

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA
MEDIULUI**

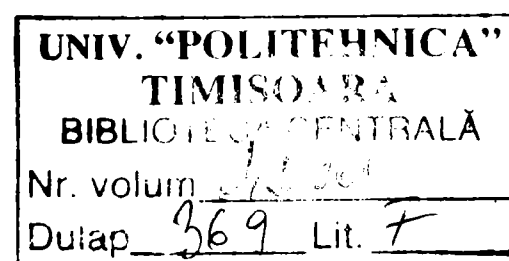
Ing. Gabriela - Magdalena BEL

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL
METODELOR PRIVIND PURIFICAREA
APELOR DE COMPUȘI ANORGANICI
AI AZOTULUI**

TEZĂ DE DOCTORAT

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. Dr. Ing. Aurel IOVI**

TIMIȘOARA
2006



INTRODUCERE

Apa reprezintă un element de o covârșitoare importanță în existența vieții și dezvoltarea colectivităților umane [1]. Faptul că primele forme de viață au luat naștere în mediu acvatic, că primele așezări omenești s-au stabilit în apropierea râurilor și fluviilor, pentru a avea apa necesară pentru băut și nevoile gospodărești, că apa reprezintă mediul în care se desfășoară toate procesele metabolice, că țesuturile și organele tuturor viețuitoarelor conțin apă într-o mare proporție, dovedește rolul de primordială importanță al apei în apariția și menținerea vieții ca și în dezvoltarea colectivităților omenești de-a lungul timpurilor.

Obiectivul general al prezentei teze este protecția sănătății publice, obiectiv care este inclus și în directivele CE privind calitatea apei destinate consumului uman și de îmbăiere. În cadrul tezei se acordă prioritate domeniului consumului uman și a riscurilor pentru sănătate.

Cercetările întreprinse în această teză au avut ca punct de pornire interesul manifestat pe plan mondial în asigurarea unor ape pentru consum de bună calitate.

Resursele totale de apă ale României sunt de circa 40 miliarde m³/an, din care în stadiul actual de amenajare a bazinelor hidrografice sunt exploatabile circa 13 miliarde m³/an. Resursele de apă utilizate din râurile interioare sunt de numai 5 miliarde m³/an în regim natural și de aproape dublu în regim amenajat, la care se mai adaugă 3 miliarde m³/an apă subterană și aproximativ 10 miliarde m³/an apă din Dunăre.

Apa potabilă, în zilele noastre, are ca surse apele de suprafață și apele subterane.

Apele de suprafață au compoziții foarte variate și variabile în timp [2 - 9]. Parametrii care influențează compoziția acestora sunt: natura rocilor care alcătuiesc albia, afluenții și precipitațiile, deversările curente sau accidentale de ape reziduale, fenomenele fizice, chimice și biologice care au loc [10, 11].

Apele subterane prezintă parametri relativ constanți. Ele se caracterizează prin mineralizare ridicată, conținut bogat de bioxid de carbon și concentrație scăzută a oxigenului.

Porozitatea și structura solului determină tipul de strat acvifer precum și circulația subterană a apei [1, 11].

Pânza freatică poate fi considerată liberă dacă este alimentată direct prin infiltrare. Nivelul acestui tip de strat fluctuează în funcție de precipitații precum și de condițiile date și textura solului.

Pânzele freactice captive sunt separate de suprafața solului prin straturi impermeabile și se află, în general, situate la adâncimi mult mai mari.

Un caz particular îl constituie straturile de tip aluvial, care sunt situate în terenuri aluvionare amplasate sub albiile permanente sau majore ale râurilor.

Din punct de vedere calitativ, apele freactice sunt considerate curate și se înscriu în normele de potabilitate sau pentru utilizări industriale puțin pretențioase.

Straturile libere, fiind alimentate prin toată suprafața situată deasupra lor, sunt mult mai susceptibile la impurificări decât straturile captive. Aceeași caracteristică o prezintă și straturile aluviale, a căror compoziție depinde, în plus, de gradul de impurificare a emisarului natural.

Poluarea apei reprezintă, după o definiție generală, modificarea în mod direct sau indirect a compoziției normale a acesteia, ca urmare a activității omului, într-o astfel de măsură, încât afectează toate celelalte folosințe la care apa ar putea servi în starea sa naturală. Poluarea apei implică poluare biologică, fizică și chimică și determină, în ultimă instanță, modificarea echilibrului ecologic.

Apele subterane pot conține și elemente a căror concentrație depășește normele admise utilizării în scop potabil sau industrial. Acestea depind, după cum s-a arătat, de compoziția terenului și se referă de obicei la conținutul de fier, mangan, calciu, magneziu, hidrogen sulfurat, fluor, carbonat, bicarbonat, amoniu, azotit și azotat, etc. În acest caz se impune abordarea unor sisteme de tratare, mai ales dacă apa este destinată consumului uman.

Organizația Mondială a Sănătății, consiliile de sănătate și cercetare medicală și agențiile de protecție a mediului, promovează o abordare preventivă, în vederea protejării apei potabile utilizate de către consumatori.

Calitatea apei destinate consumului uman este un obiectiv important inclus în directivele CE, obiectiv ce vizează protecția sănătății publice.

Ținând seama de importanța acestui obiectiv în prezenta teză se prezintă o problemă complexă referitoare la compușii anorganici ai azotului (amoniac, nitriți și nitrați) prezenți în ape: surse de poluare, influența asupra sănătății, procese de eliminare din ape, studii asupra concentrației și distribuției acestora în apa de profunzime din zona de sud – vest a țării, aspecte teoretice și practice referitoare la procesul de separare a ionului amoniu din ape prin schimb ionic, în vederea obținerii unei ape curate care să poată fi utilizată în scop potabil.

CAPITOLUL I. SURSE DE POLUARE

I.1. CIRCUITUL COMPUȘILOR CU AZOT ÎN NATURĂ

Azotul este unul din elementele principale pentru susținerea vieții, intervenind în diferite faze de existență a plantelor și animalelor.

Amoniacul, nitriții și nitrații constituie etape importante ale prezenței azotului anorganic în ciclul sau complex din natură și deci și din apă (figura 1) [1].

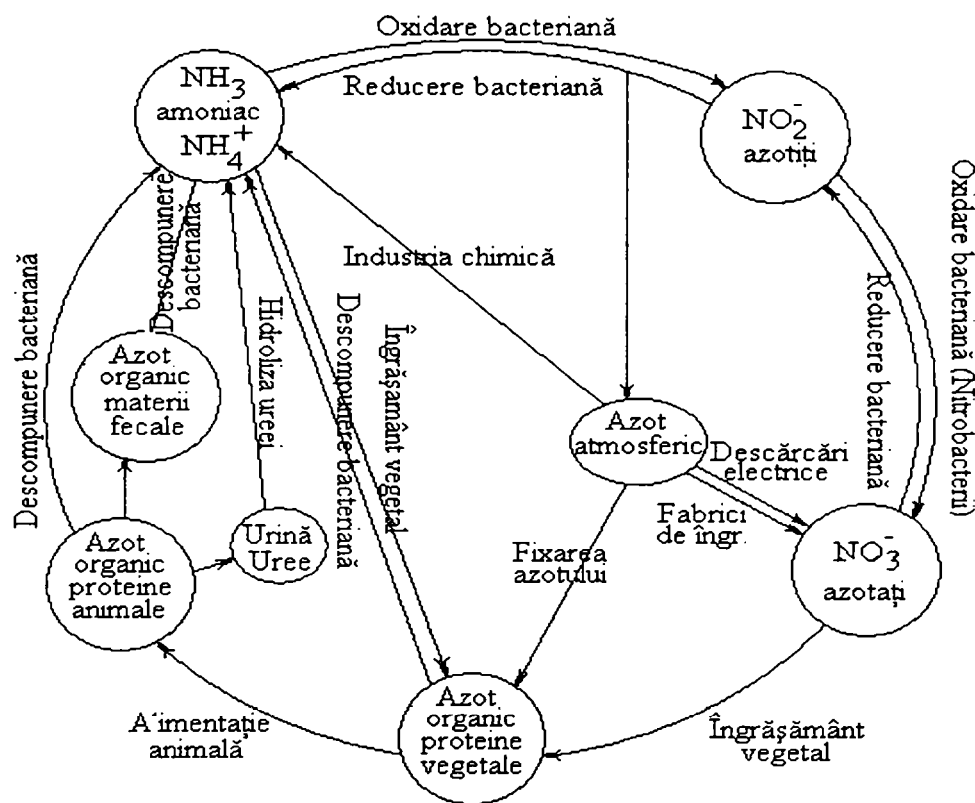


Figura 1. Ciclul azotului în natură

Formele sub care apare azotul în care apare azotul în apă sunt: azot molecular – N_2 , azot legat în diferite combinații organice, amoniac – NH_3 , amoniu – NH_4^+ , azotiți – NO_2^- , azotați – NO_3^- .

Amoniacul constituie o fază intermediară în ciclul complex al azotului. În stadiul său inițial amoniacul este un gaz solubil, dar în anumite condiții ale pH-ului el se transformă fie într-un compus necombinat, fie sub formă ionizată.

Azotul amoniacal, decelat în cursurile de apă, poate proveni dintr-un mare număr de surse:

- din ploaie și zăpadă care poate conține urme de amoniac ce pot varia între 0,1 – 2 mg/l;

- se poate constata prezența azotului amoniacal în apele de profunzime, curate din punct de vedere biologic și organic. Originea acestui tip de azot poate fi reducerea nitriților în bacterii autotrofe sau din nisipuri conținând ioni feroși ce pot reduce nitrații;
- deșeurile vegetale și animale conținute în sol sunt originea unei producții mari de azot amoniacal, după degradarea proteinelor și materiilor organice azotoase. Totuși, această cantitate este în cea mai mare parte complexată de elementele aflate în sol. Numai o mică cantitate de azot ajunge în râuri. Cea mai mare parte din azotul aflat în apele de suprafață provine din descompunerea materiei organice azotoase conținute în alge, plante sau patul vegetal de pe fundul râurilor;
- prezența azotului amoniacal în cantitate relativ importantă poate indica o contaminare cu dejecții de origine umană sau industrială. Urina umană sau animală conține o mare cantitate de uree. Această indicație trebuie verificată prin compararea cu alte forme de azot aflate în apă și cu o analiză bacteriologică corespunzătoare;
- un număr mare de industrii sunt la originea alimentării cu azot amoniacal a cursurilor de apă (industria chimică, cocserie, fabrici de gheață, industrie textilă etc.)

Prezența acestuia în apele de alimentare este limitată de norme la cantități foarte mici (sub 0,5 mg/l) – recomandarea Organizației Mondiale a Sănătății – pentru efectele nocive pe care le poate avea asupra consumatorilor.

Nitriții constituie o etapă importantă în metabolismul compușilor azotului. Ei intervin în ciclul azotului (figura 1) ca fază intermediară între amoniac și nitrați. Prezența lor se datorează fie oxidării bacteriene a amoniacului, fie reducerii nitraților.

Este de semnalat că prezența nitriților de origine naturală în apă este rară și s-a remarcat aceasta în apele provenite din topirea zăpezilor sau în straturile acvifere profunde.

În cazul unei ape de foarte bună calitate, dar conținând nitriți este necesar a se efectua și analiza bacteriologică și chimică pentru a stabili cauzele prezenței nitriților în apă.

Normele sanitare pentru apa potabilă limitează la 0,5 mg/l conținutul de azotit în apa de alimentare.

Nitrații constituie stadiul final de oxidare a azotului organic.

Azotul din nitrați, la fel ca și cel din nitriți sau amoniac, constituie un element nutritiv pentru plante și alături de fosfor este folosit la cultura intensivă în agricultură.

Prezența nitraților în apele naturale se explică prin contactul apei cu solul bazinului hidrografic bogat în săruri de azot. Acest tip de proveniență se consideră naturală [1].

Activitatea umană din bazin joacă un rol de accelerare în îmbogățirea conținutului în azotați a surselor de apă, considerată poluare apei:

- descărcarea de ape uzate domestice;

- practica folosirii îngrășămintelor pe terenurile agricole;
- deșeurilor provenite de la industria de îngrășămintă etc.

Directivele Europene consideră ca limită maximă acceptabilă o concentrație de 50 mg/l nitrați [12].

Prezența acestor compuși în apele de suprafață este normată conform STAS 4706/1988 [13] pe categorii de calitatea apei astfel:

	I	II	III
Amoniu (NH_4^+), mg/l maxim	1	3	10
Amoniac (NH_3), mg/l maxim	0,1	0,3	0,5
Azotați (NO_3^-), mg/l, maxim	10	30	nu se normează
Azotiți (NO_2^-), mg/l, maxim	1	3	nu se normează
Lacuri naturale și de acumulare			
	Oligotrofe	Mezotrofe	Eutrofe
Azot total (N), mg/l,	maxim 0,3	maxim 1	minim 1,5

Pentru apa potabilă concentrația maximă a acestor compuși este admisă conform Directivei Europene 98/83/EC [12], transpusă în legislația românească prin Legea 458/2002 [14], amendată de Legea 311/2004 [15]:

Amoniu (NH_4^+), mg/l maxim	0,5
Azotați (NO_3^-), mg/l, maxim	50
Azotiți (NO_2^-), mg/l, maxim	0,5

I.2. SURSE DE POLUARE A APELOR CU COMPUȘI ANORGANICI AI AZOTULUI [16, 17]

Poluarea apei este un fenomen prin care se produc modificari calitative negative ale proprietăților naturale.

Poluarea apei poate fi naturală și artificială. Poluarea naturală constă în pătrunderea în apă a unor substanțe străine naturale, precum sărurile solubile, particule solide, vegetație subacvatică etc. Poluarea artificială este cauzată de introducerea prin activități umane a unor substanțe poluante, ca urmare a deversării apelor din rețeaua de canalizare direct în ape.

Factorii care duc la poluarea apei sunt variabili și numeroși. Ei pot fi grupați în factori demografici, urbanistici, industriali etc.

Poluarea poate fi diferențiată în mai multe tipuri: biologică, chimică, menajeră, etc. Principalii poluatori ai apelor cu compuși anorganici ai azotului ar putea fi grupați astfel:

- **Îngrășămintele**

Agricultura intensivă necesită tratarea solului cu materiale care să înlocuiască pierderile de substanțe nutritive datorită preluării lor de către plantele cultivate. Dintre acestea, îngrășămintele și în special cele anorganice și anume compușii asimilabili ai azotului, fosforului și potasiului, au condus la dezvoltarea industrială a producerii lor. Apele uzate rezultate la fabricarea acestor produse se încadrează, în general, în categoria apelor cu impurități mari.

Din procesele tehnologice de la fabricarea îngrășămintelor cu azot rezultă ape uzate de la [16]:

- sinteza amoniacului: la purificarea gazelor, la răcirea acestora (apele de răcire reprezintă 80 – 90 % din totalul apelor uzate; ele vin în contact direct cu gazele din proces), la spălarea instalațiilor și încăperilor. Poluanții existenți în ape sunt 1 – 4 g/l bicarbonat de amoniu (NH_4HCO_3); 0,2 – 1 g/l metanol.
- la producerea acidului azotic (apele de răcire)
- la producerea azotatului de amoniu și a ureei: condens la evaporarea și ape de spălare a instalațiilor și încăperilor. La sinteza NH_4NO_3 poluanți din ape pot fi 2 – 3 g/l NH_4NO_3 ; 0,2 – 0,8 g/l NH_4OH . La fabricarea ureei poluanții din ape pot fi 0,1 – 0,5 g/l NH_3 , 0,5 – 2 g/l uree ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

În urma reciclărilor care se fac la fabricarea amoniacului, debitul specific de ape uzate este de 40 – 50 m³/l de NH_3 (fără reciclări se ajunge la un debit de 400 – 500 m³/l). Reciclarea apelor prin turnuri de răcire cu circuit închis a redus evacuarea apelor uzate dintr-o instalație de obținere a îngrășămintelor cu azotat

Condensul evacuat la producerea azotatului de amoniu și a ureei (împreună cu apele de spălare) are un debit specific de 5 – 15 m³ ape uzate, în funcție de condițiile de lucru și de tipul condensatoarelor folosite.

Apele uzate de la fabricarea îngrășămintelor cu azot au caracteristici în funcție de substanța produsă, de modul de lucru și de recirculările aplicate. De la fabricarea amoniacului, apele uzate (de răcire și spălare) conțin amoniac, alcalii de la spălarea alcalină a gazelor cu CO_2 , săruri de cupru de la adsorbția CO din gaze; dacă apele de la spălarea CO_2 cu apă sub presiune nu sunt recirculate, în acestea se regăsește CO_2 ceea ce imprimă apelor uzate un pH acid.

Condensul evacuat la fabricarea azotatului de amoniu poate să conțină NH_4^+ , NO_2^- și NO_3^- .

Efluentul total al unei fabrici care produce azotat de amoniu, uree și amoniac prin sinteză din elemente poate avea în compoziție și N din NH_4^+ , precum și N din NO_3^- .

Influența apelor uzate de la fabricarea îngrășămintelor anorganice cu azotat asupra receptorilor se manifestă în principal, prin conținutul în amoniac și azotat [18].

- Apele uzate din industria anorganică de bază

Leșiile evacuate din procesul de producere a sodei calcinate și sodei caustice au următoarea compoziție: CaCl_2 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; NaCl ; CaSO_4 ; CaCO_3 , nisip. De asemenea, leșiile conțin săruri de amoniu: NH_4Cl ; NH_4HCO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Apele uzate de la cocserii conțin amoniac în concentrații mari. Apele de la atelierele de cocserie pot fi împărțite în două grupe mari:

- pentru apele amoniacale slabe (cu conținut mic de săruri și de sare NaCl) conținutul de NH_4^+ liber este de 2 – 6 g/l și conținutul de NH_4^+ fix este de 0,5 – 4 g/l;
- pentru apele amoniacale dure conținutul de NH_4^+ liber este de 8 – 14 g/l.

Apele de la spălarea gazelor conțin 0 – 500 mg/l amoniac.

- Apele uzate de la complexe de creștere a porcinelor

Tradițional, reziduurile de la porci s-au reintegrat în sol, ajungând numai accidental în cursurile de apă. Creșterea intensiva a porcilor a slăbit legătura tradițională între producția vegetală și cea animală, potrivit căreia cerealele se folosesc în hrana animalelor, iar bălegarul la fertilizarea terenurilor.

Apele reziduale datorate creșterii porcinelor pot conține: materii totale în suspensie, substanțe organice, azot amoniacal 3 – 4 g/l, fosfor, potasiu.

Apele reziduale de la complexe de creșterea bovinelor, ovinelor și păsărilor pot conține: substanțe organice, azot amoniacal 0,12 – 1,5 g/l, fosfor, P_2O_5 , potasiu, oxid de calciu, oxid de magneziu.

- Apele uzate de la prelucrarea gogoșilor produse de viermii de mătase, a inului și a cânepii.

Apele uzate de la secția de filat – devidat au o culoare gălbuie, miros fetidic, încărcare mijlocie în substanțe organice exprimată în CBO_5 și un pH practic neutru; conțin suspensii puține, caracteristice fiind concentrațiile ridicate de azot amoniacal, grăsimi și acizi grași.

- Apele uzate menajere

Concentrațiile ionilor anorganici ai azotului în apa uzată menajeră:

N-NH ₄ ⁺	20 – 80 mg/l
N-NO ₂ ⁻	< 1 mg/l
N-NO ₃ ⁻	< 1 mg/l
N – azot total	30 – 100 mg/l

- Ape provenite din industria alimentară

Apele reziduale provenite din industria de fabricare a rachiurilor și spirtoaselor pot avea până la 2 g/l azot total.

- Ape provenite din industria pielăriei

Din industria pielăriei de la argăsitorii, apele reziduale pot conține între 45 – 100 mg/l amoniac.

- Ape provenite din industrializarea lemnului.

Din industria de prelucrarea lemnului rezultă ape reziduale care conțin până la 50 mg/l azot total.

**CAPITOLUL II. CONSIDERAȚII PRIVIND INFLUENȚELE ASUPRA
SĂNĂȚĂȚII A COMPUȘILOR ANORGANICI AI AZOTULUI
PREZENȚI ÎN APE**

II.1. ROLUL APEI ÎN ORGANISM

Folosirea apei pentru băut constituie o necesitate fiziologică a organismului uman, ca de altfel a oricărui organism viu. Aprovizionarea cu apă a unei colectivități omenești, din punct de vedere igienic, depășește limitele satisfacerii acestei necesități. Aprovizionarea cu apă în cantitate suficientă și de bună calitate asigură menținerea unui nivel crescut de sănătate și salubritate a colectivității.

Se cunosc două tipuri de afecțiuni hidrice: bolile transmisibile și bolile determinate de compoziția chimică a apei. Pentru ultimul caz se pot semnală cazuri de intoxicație cu substanțe chimice vehiculate de apă, ca urmare a poluării ei, ceea ce reduce rezistența generală a organismului, făcându-l susceptibil diverselor agresiuni din afară, sau poate acționa lent ducând la manifestări de intoxicație cronică sau favorizând unele fenomene mutagene și cancerigene.

II.2. CADRU INSTITUȚIONAL

Supravegherea aprovizionării cu apă potabilă este în responsabilitatea Ministerului Sănătății, pentru gestionarea resurselor de apă responsabilitatea revine Regiei Autonome Apele Române. Serviciile care asigură tratarea și distribuția apei potabile sunt servicii publice dependente unele de R.A. Apele Române iar altele de Administrația Locală.

Modul de supraveghere și control al apei de băut a populației este reglementat prin Directiva europeană nr. 98/83/EC [12] privind calitatea apei destinată consumului uman, transpusă în legislația românească de Legea 458/2002 [14], amendată de Legea 311/2004 [15].

Aprovizionarea cu apă a populației în sistem centralizat prin servicii publice este asigurată pentru aproximativ 62 % din populație, respectiv 90 % din populația urbană și aproximativ 15 % din populația rurală. Nu sunt date disponibile privind sistemele centralizate de aprovizionare cu apă private.

Calitatea și cantitatea apei distribuite populației influențează incidența unor boli asupra populației.

Poluarea surselor de apă, deficiențele de tratare ale apei și din rețeaua de distribuție au condus la înregistrarea a 72 episoade de epidemii hidrice în perioada 1985 – 1995, cele mai numeroase înregistrându-se în anul 1993.

În anul 1995 s-au înregistrat un număr de 5 epidemii hidrice, care au avut ca rezultat 2221 cazuri de îmbolnăviri.

Referitor la centralizarea informațiilor privind epidemiile hidrice, există disfuncționalități în raportarea datelor din perioada 1990-2000, episoadele epidemice nefiind în totalitate comunicate.

Principalii responsabili de aceste cazuri au fost poluările cu pesticide: insecticide organoclorurate, ierbicide triazinice. Poluarea cu nitrați a secondat cauzele enumerate mai sus.

În mediu rural aprovizionarea cu apă se face din fântâni individuale sau publice cu o adâncime de 5 -100 m. Fântânile publice deservesc mai multe familii și se află în administrarea primăriei.

46,8 % din populația totală a țării locuiește în mediu rural, iar din aceasta aproximativ 16% este aprovizionată cu apă în sistem centralizat public sau privat. Din evidențele existente numărul fântânilor existente la nivel de țară este de peste 900 000.

II.3. INTOXICAȚIA CU AMONIAAC

Amoniacul din apă este transformat în mod normal în nitriți și nitrați de către bacteriile numite nitrosoma și nitrobacter conform reacțiilor:



Nitrosoma și nitrobacteriile sunt bacterii aerobice, ceea ce înseamnă că au nevoie de oxigen.

În plus tot pentru prevenirea acumulării lui în apă, el este utilizat de către plantele acvatice ca sursă de azot, este adsorbit pe particulele acvatice sau se transformă în amoniac molecular și trece în aer la suprafața apelor.

În cazul unor poluări masive cu amoniac a apelor aceste mecanisme de transformare sunt depășite prin înhierea activității acestor bacterii cu rol în transformare, ducând la acumularea NH_3 în apă și apariția unor efecte toxice importante asupra organismelor acvatice.

Pentru activitatea toxică este responsabilă forma moleculară, respectiv NH_3 și nu ionul de amoniu care nu poate penetra țesuturile [19].

Dacă concentrațiile de amoniac sunt mari în apa poluată pot apărea efecte cronice prin afectarea reproducerii și a creșterii normale a peștilor însoțite de modificări patologice la unele organe interne (ficat, rinichi) și a branhiilor [20].

Amoniacul are efect toxic și asupra plantelor care nu îl pot excreta. În mod normal amoniacul este detoxificat de plante prin combinarea cu caronul, iar excesul poate forța metabolismul carbohidraților cu efecte importante asupra creșterii lor. Anumite plante însă se pot adapta prin tolerarea sau utilizarea preferențială a amoniacului.

Indiferent care speciei dominante sunt afectate inițial (peștii sau plantele) ulterior întreg ecosistemul va fi afectat.

Anumiți factori pot influența (crește sau descrește) toxicitatea amoniacului în apă: pH-ul, temperatura, concentrația oxigenului dizolvat, concentrația bioxidului de carbon, salinitatea, prezența altor substanțe toxice. De exemplu toxicitatea crește pe măsură ce scade pH-ul, scade concentrația oxigenului dizolvat și scade temperatura (sub 10°C) [19, 21].

La om amoniacul este deosebit de toxic în caz de accidentări acute prin inhalare sau ingerare cu apariția unor simptome respiratorii, digestive sau necroze la nivelul zonei de contact.

În apa de băut nu este necesară stabilirea unei concentrații maxime acceptabile de amoniac pentru că el este oricum produs endogen și fiind toxic suferă un proces de transformare în uree la nivelul ficatului, care ulterior va fi eliminat renal. Ingestia unei cantități crescute de NH_3 în apa de băut și efectele toxice consecutive nu au fost descrise în literatură. Ne se poate evalua capacitatea unei ființe umane de a detoxifia amoniacul adus în exces prin apa de băut. Problema ar putea apărea eventual la cei care nu pot metaboliza amoniacul la nivel hepatic: insuficiență hepatică, deficite enzimatic.

Studiile pe termen scurt privind ingestia clorurii de amoniu (10 g/l în apa de băut echivalentul a 1 g/kg corp și pe zi) și a suflatului de amoniu (5g/kgc/zi timp de 6 zile pe săptămână) nu au evidențiat apariția unor efecte toxice semnificative [19].

Prezența amoniacului în cantitate mare în apă trebuie însă considerată o potențială sursă de nitrați și nitriți, cu efecte toxice importante.

II.4. INTOXICAȚIA CU NITRIȚI ȘI NITRAȚI

II.4.1. EFECTUL ASUPRA SISTEMULUI ACVATIC

Nitriții pot avea efect toxic și asupra peștilor, gradul de toxicitate fiind determinat de factori cum ar fi vârsta și specia, calitatea apei.

Expunerea peștilor la o concentrație crescută de nitriți duce la apariția methemoglobinemiei. Dacă methemoglobinemia nu depășește 50 % din totalul hemoglobinei sangvine peștele supraviețuiește, datorită intervenției sistemelor reducătoare care reconvertesc methemoglobinei în hemoglobină. Dacă methemoglobina reprezintă 70 – 80 % din total peștele mai poate supraviețui doar prin schimbarea mediului cu apă fără conținut în nitriți cu normalizarea valorilor hemoglobinei în 24 – 48 ore.

Nitrații au efecte toxice pentru pești numai la concentrații 1000 mg/l [20, 22].

II.4.2. EFECTUL ASUPRA OMULUI

Nitrații ca atare nu sunt toxici, iar pentru a-și câștiga această calitate ei trebuie să sufere un proces de reducere și să fie transformați în nitriți. Transformarea poate avea loc exogen (în apă) dar numai în perioadele calde ale anului și în prezența unei flore reducătoare. De cele mai multe ori transformarea are loc endogen (în organism), tot sub acțiunea florei reducătoare. Flora reducătoare se ascensionează din porțiunea distală a tubul digestiv la nivelul porțiunii proximale a intestinului subțire (zona de absorbție a nitriților) în prezența unor tulburări gastro – intestinale (în cazul germenilor coliformi), fie coboară de la nivelul unui focar infecțios faringian, amigdalian, sinusal, otic (în cazul streptococilor și stafilococilor).

Prezența în apa potabilă a unui exces de nitriți poate provoca hipotensiune la adulți, iar la copiii noi – născuți methemoglobinemie [23].

Iată de ce normele sanitare care conțin prevederi pentru apa potabilă limitează la 0,5 mg/l conținutul de azotit în apa de alimentare.

Prezența nitraților nu prezintă pericol pentru adulți sau copii. Pentru noi – născuții la care absorbția se face direct sau indirect prin alimentele preparate, prezența nitraților în apă este periculoasă, deoarece pe tractul digestiv are loc o reducere a acestora la starea de nitriți,

care provoacă methemoglobinemie. Această tulburare are loc la un conținut de nitrați ce depășește 46 mg/l [23].

Nitriții o dată pătrunși în sânge intră în combinație cu hemoglobina formând methemoglobină, creind astfel un deficit de oxigen. Gravitatea bolii este legată de cantitatea de hemoglobină blocată: între 10 și 25 % apare o formă ușoară, între 25 – 45 % o formă mijlocie, iar peste 50 % forma gravă.

Maladia este întâlnită aproape în exclusivitate la copii mici în primul an de viață care sunt alimentați artificial, fapt explicat astfel: prin aceea că în primele luni copilul mai păstrează hemoglobină fetală mult mai labilă iar nevoia de apă fiind mai mare ca la adult, cantitatea de nitrați pe unitatea de greutate corporală este de asemenea mai mare, iar sistemele enzimatice reducătoare sun incomplet dezvoltate și nu pot inactiva methemoglobina pe măsura formării sale. În fine, unele defecte enzimatice (deficit de glucozo-6-fosfat-dehidrogenază) pot de asemenea interveni în producerea bolii.

În fine, unii autori acordă nitraților din apă un rol important în favorizarea neoplaziilor ca urmare a combinării cu unele amine și formării de nitrozamine cunoscute ca fiind cancerigene [19, 23].

Ținta secundară a toxicității nitraților anorganici este sistemul cardiovascular. Consumul de nitrați poate de asemenea avea ca rezultat efecte vasodilatatoare, care pot complica anoxia (lipsa cantității necesare de oxigen la nivelul țesuturilor prin blocarea formării hemoglobinei normale și astfel a capacității de transport a oxigenului) provocată de methemoglobinemie.

Studii epidemiologice în corelație între numărul de malformații congenitale ale sistemului nervos central și musculo-scheletar al copiilor și cantitățile de nitrat anorganic ingerate de mame prin apa de băut.

Posibilitatea ca nitrații să fie carcinogeni depinde de conversia nitraților în nitriți și a reacției nitriților cu amine secundare, amide și carbamați pentru a forma N-nitroso componenți care sunt carcinogenetici [23].

În concluzie prezența nitriților sau nitraților în apa de băut are în plan medical o importanță deosebită. Intoxicația acută la sugari este o urgență medicală majoră care în lipsa unor măsuri de terapie și/sau a întreruperii consumului de apă poate evolua spre deces. Intoxicația cronică are consecințe importante dovedite în dezvoltarea normală a copiilor. La adulți consumul cronic de nitrați poate favoriza carcinogeneza, în special a neoplasmului gastric. De aceea depășirea concentrației maxime admise de nitrați în apa cercetată trebuie să atragă după sine încercarea evidențierii sursei poluante și întreruperea ei.

Concentrațiile de nitrați (ca NO_3^-) mai mari de 45 mg/l (sau mai mari de 10 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$) pot cauza aerosoli și particule fine, care pot fi transportate de vânt și depozitate direct în corp sau purtate de atmosferă în apă prin precipitații [24]. Studiile au arătat că ploile sunt principalele responsabile prin care azotul biologic disponibil (nitratul, nitritul, amoniacul, și unele combinații organice ale azotului) este transportat în sistemul acvatic din atmosferă [25].

**CAPITOLUL III. PROCEDEE DE ELIMINARE A COMPUȘILOR CU
AZOT DIN APE**

III.1. INTRODUCERE

Între metodele prin care se realizează tratarea apei (potabilă sau industrială) și cele de epurarea a apelor uzate nu există deosebiri majore. Diferența constă, mai degrabă, în natura apei supuse transformării și în calitatea efluentului obținut. Astfel, în ambele cazuri, substanțele nedorite sunt eliminate sau transformate în substanțe acceptabile. Cu toate acestea există unele procese unitare care, din considerente economice sau tehnologice își găsesc aplicare curentă doar în tratarea apei sau doar în epurarea apei.

Din aceste considerente metodele pe care le voi prezenta în continuare vor fi structurare în funcție de natura apei care se supune tratării și de scopul pentru care aceasta se tratează. Astfel, apele se pot clasifica în:

- ape tratate în scop potabil,
- ape tratate în scop industrial și
- ape tratate în scopul epurării.

Concentrațiile în cele trei cazuri sunt foarte diferite, atât concentrația inițială, cât și concentrația finală sau la care se propune să se ajungă.

În cazul apelor potabile apa brută trebuie să fie de calitate I, iar concentrațiile maxime admise la apa de băut sunt riguros stabilite de Directivele 98/83/EC [12] și 80/923/EEC [26], transpusă în legislația românească prin Legea nr. 458/2002 [14] și Legea 311/2004 [15] și sunt următoarele:

- ❖ pentru cationi: la amoniac maxim 0,5 mg/l; la duritate (calciu + magneziu) minim 5 grade Germane; la calciu maxim 100 mg/l; la magneziu maxim 50 mg/l; la fier maxim 200 μg/l; la mangan maxim 50 μg/l; la aluminiu maxim 200 μg/l; la sodiu maxim 200 μg/l; potasiu nu este normat.
- ❖ pentru anioni: azotit 0 mg/l; azotat maxim 50 mg/l; cloruri maxim 250 mg/l; sulfati maxim 250 mg/l; fosfați maxim 0,1 mg/l.

În cazul apelor tratate în scop industrial concentrațiile finale ale ionilor considerați depind de tehnologia în care urmează a se utiliza apa tratată.

În cazul apelor reziduale concentrațiile maxime admise pentru eliminarea polanților în rețelele de canalizare orășenești sau în receptorii naturali sunt normate de Hotărârea 730 [13]. Astfel, în Normativul care stabilește limitele de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în resursele de apă NTPA 001 [27] sunt prezentate următoarele limite pentru indicatorii urmăriți în cazul apelor care sunt evacuate în resursele de apă:

- ❖ pentru cationi: la amoniac 2 mg/l; la calciu 300 mg/l; la magneziu 100 mg/l; la fier total 5,0 mg/l; la mangan 1,0 mg/l; la aluminiu 8,0 mg/l;

❖ pentru anioni: azotit 1,0 mg/l; azotat 25 mg/l; cloruri 500 mg/l; fosfați 4,0 mg/l.

În cazul apelor uzate evacuate în rețelele de canalizare ale localităților Ordinul 645 prin normativul NTPA 002 [28] prezintă valorile maxime admise pentru indicatorii: azot amoniacal 30 mg/l; mangan 1,0 mg/l; fosfor total 5,0 mg/l; sulfatați 400 mg/l.

Datorită diferențelor mari dintre concentrațiile celor două categorii de ape metodele de tratare a acestora sunt specifice. Cu toate acestea unele procedee se pretează, atât la traterea apei în scop potabil, industrial, cât și la epurarea apelor industriale.

În cele ce urmează vom prezenta procese unitare pentru eliminarea ionilor studiați în prezenta lucrare: schimbul ionic, clorinarea, tratarea cu ozon, procese biologice și striparea.

III.2. SCHIMBUL IONIC

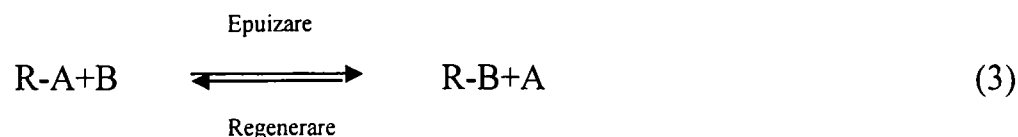
III.2.1. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA SCHIMBATORILOR DE IONI. GENERALITĂȚI

Schimbătorii de ioni, ionizii sau rășinile schimbatoare de ioni sunt substanțe cu caracter de polielectroliți, insolubile în mediul de reacție și capabili să-și schimbe ionii mobili, cu ioni de același semn din soluție în cantități echivalente [29-31].

Schimbul ionic are loc, în condiții de modificare continuă a concentrației și repartiției contraionilor între mediul de reacție și schimbatorul de ioni.

Această permutare-schimb de ioni-modifică compoziția ionică a soluției, fără a modifica însă și cantitatea echivalentă totală de ioni aflați inițial în cele două faze.

Reacția de schimb ionic este în general reversibilă și poate fi reprezentată prin ecuația:

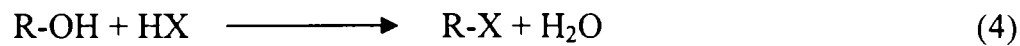


unde: R - radicalul (matricea) schimbatorului de ioni;

A - ionul mobil al schimbatorului de ioni;

B - ionul schimbat din mediul de reacție de același semn cu A.

În cazul când din reacția de schimb rezulta apă, reacția se consideră ireversibilă, dată fiind disocierea slabă a apei, de exemplu



Obținerea schimbătorilor de ioni organici și anorganici sintetici a condus la diversificarea gamei de schimbători de ioni atât în ceea ce privește proprietățile acestora cât și a domeniilor de utilizare.

Cel mai important domeniu de utilizare a schimbătorilor de ioni rămâne însă tehnologia apei, cu multiplele ei aspecte, constând în primul rând în procesele de potabilizare, dedurizare și demineralizare și apoi în procesele de epurare sau epurare recuperativă a unor ape reziduale.

III.2.1.1. Clasificarea schimbătorilor de ioni [29]

În funcție de tipul ionului pe care-l pot schimba schimbătorii de ioni se clasifică în [29, 32 - 34]:

- schimbători de ioni cationici sau cationiți;
- schimbători de ioni anionici sau anioniți;
- schimbători de ioni amfoteri.

În funcție de natura lor schimbătorii de ioni se clasifică în:

- schimbători de ioni anorganici;
- schimbători de ioni organici.

Schimbătorii de ioni anorganici pot fi:

- schimbători de ioni naturali [29, 35 - 49]
- schimbători de ioni sintetici [29, 50 - 52].

Schimbătorii de ioni organici pot fi [29]:

- schimbători de ioni naturali sau naturali modificați;
- schimbători de ioni sintetici .

Schimbătorii de ioni organici sintetici la rândul lor se clasifică în:

- schimbători de ioni de policondensare;
- schimbători de ioni de polimerizare.

Schimbătorii de ioni organici de policondensare se împart în:

- schimbători de ioni cationici [29, 53];
- schimbători de ioni anionici [29, 54].

Schimbătorii de ioni organici de polimerizare sunt:

- schimbători de ioni cationici [29, 54];
- schimbători de ioni anionici [29];
- schimbători de ioni amfoteri [29, 32];
- schimbători de ioni specifici [29, 55];
- schimbători de ioni chelatici [56, 57].

În funcție de tăria grupei active schimbătorii de ioni cationici se clasifică în:

- schimbători de ioni cationici puternic acizi, cei care contin grupe active sulfonice(-SO₃H);
- schimbători de ioni cationici mediu acizi, cei care contin grupe active fosforice(-PO(OH)₂) sau arsenice (-As(OH)₂);
- schimbători de ioni slab acizi, cei care conțin grupe active fenolice (-OH), fosforoase (-OH)₂) sau carboxilice (-COOH).

Schimbătorii de ioni anionici se pot clasifica in:

- schimbători de ioni anionici puternic bazici, cei care conțin grupări active de amoniu cuaternar;
- schimbători de ioni anionici mediu bazici, cei care contin grupe active de amine secundare și amine terțiare;
- schimbători de ioni anionici slab bazici, cei care conțin grupe active de amine primare.

După starea de agregare schimbătorii de ioni se clasifică în:

- schimbători de ioni solizi [58];
- schimbători de ioni lichizi [56 - 60].

III.2.1.2. Proprietățile schimbătorilor de ioni

III.2.1.2.1. Forma fizică

Schimbătorii de ioni cei mai des utilizați sunt cei sub formă de granule, cu suprafața neregulată sau sferică, cu diametrul cuprins între 0,3 și 1,8 mm.

Cei mai recenți se prezintă sub formă de granule sferice "perle" care asigură o rezistență hidraulică mult mai mică.

Granulele de schimbători de ioni sunt elastice pentru a rezista la forțele ce apar în timpul funcționării, cum ar fi: tasarea în coloană, schimbarea de volum ca urmare a modificării formei ionice, șocuri mecanice, presiune osmotică, etc.

III.2.1.2.2. Structura granulei

Proprietățile schimbătorilor de ioni sunt influențate semnificativ de structura suportului, respectiv de gradul de reticulare [32].

Gradul de reticulare poate fi definit ca raportul între numărul de molecule de divinilbenzen (X) și a celor de stiren (N):

$$n(\%) = \frac{X}{N} \times 100 \quad (5)$$

De gradul de reticulare depind o serie de proprietăți ale schimbătorilor de ioni: solubilitatea, capacitatea de schimb, selectivitatea, etc.

Proprietățile elastice ale granulei [29] depind de:

- structura lanțului polistirenice;
- distanțele medii dintre punctele de reticulare;
- poziția și structura locului de reticulare;
- aranjarea spațială a lanțurilor de polistiren reticulat;
- diametrul mediu al microporilor.

Până în prezent nu s-a putut stabili o relație de interdependență între structura granulei și unele proprietăți ale schimbătorilor de ioni (coeficient de umflare, capacitate totală de schimb, etc.).

III.2.1.2.3. Porozitatea granulei

Microporozitatea și dimensiunile porilor sunt determinate de gradul de reticulare al polimerului.

Rețeaua tridimensională a copolimerului trebuie să fie permeabilă pentru ionii de schimb și să asigure o viteză suficient de mare pentru a permite finalizarea procesului.

Coeficienții de difuzie în granula pentru ionii de dimensiuni mici, pe schimbători de ioni sulfonici de tip gel sunt de ordinul 10^{-6} - 10^{-7} $\text{cm}^2 \times \text{sec}^{-1}$, iar echilibrul se instalează într-un timp cuprins de la câteva secunde la câteva minute [29].

III.2.1.2.4. Adsorbția apei în granulă (umflarea)

Cantitatea de apă conținută în granulă influențează proprietățile fizice și funcționale ale schimbătorilor de ioni și depinde de [29, 61]:

- tipul scheletului macromolecular (natura chimică și felul reticulării);
- încărcarea electrică (natura și concentrația grupelor polare);
- natura ionilor mobili.

Umflarea depinde de gradul de reticulare (figura 2).

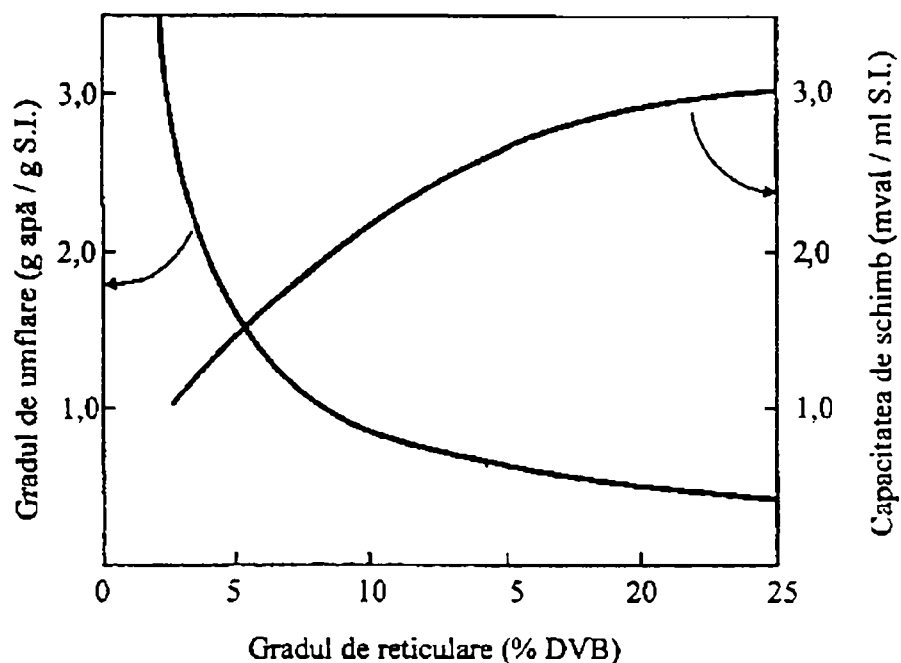


Figura 2. Influența gradului de reticulare a schimbătorilor de ioni sulfonici asupra gradului de umflare și asupra capacității volumetrice de schimb [29].

Schimbătorii de ioni cu grad redus de reticulare prezintă un grad de umflare mare și cu cât proporția de agent de reticulare crește, umflarea este mai puțin pronunțată. Odată cu creșterea conținutului de divinilbenzen crește și capacitatea de schimb.

Creșterea concentrației grupelor funcționale duce la mărirea gradului de umflare în apă, fără a prezenta o importanță practică deosebită [29].

Cantitatea de apă adsorbită în granulă depinde de gradul de hidratare al ionilor mobili. Cu cât gradul de hidratare al ionilor mobili este mai mare, cu atât cantitatea de apă adsorbită va fi mai mare [29, 62]. Acest lucru este deosebit de important în cazurile practice de proiectare și utilizare a coloanelor de schimb, pentru a cunoaște variația de volum ce intervine la schimbarea formei ionice a stratului.

Umflarea granulei se poate datora și presiunii osmotice care tinde să micșoreze concentrația contraionilor prin introducerea moleculelor de solvent în spațiile intergranulare ale schimbătorilor de ioni.

III.2.1.2.5. Stabilitatea fizică a schimbătorilor de ioni este determinată de rezistența lor mecanică

Prin încălzirea peste o anumită temperatură sau sub acțiunea unor oxidanți schimbătorul de ioni suferă unele procese de degradare ireversibilă [29] cum ar fi:

- ruperea și degradarea grupelor funcționale;
- formarea de legături transversale suplimentare în rețeaua tridimensională și distrugerea granulei;
- depolimerizarea și ruperea lanțurilor macromoleculare, cu degradarea structurii și a grupelor funcționare ale granulei de schimbător.

Stabilitatea fizică și chimică a schimbătorilor de ioni este un factor determinant la utilizarea lor în anumite procese [29, 30].

III.2.1.2.6. Selectivitate – specificitate

Selectivitatea reprezintă proprietatea unui schimbător de ioni de a avea o acțiune selectivă, față de anumiți ioni.

Coeficientul de selectivitate depinde de natura ionilor (mărimea și încărcarea electrică), de granulație, de capacitatea de schimb, de compoziția soluției și de timpul de schimb ionic [32].

Specificitatea unui schimbător de ioni depinde numai de structura chimică a acestuia, respectiv a grupei active.

III.2.1.2.7. Capacitatea de schimb

Capacitatea de schimb este una din mărimile fundamentale pentru caracterizarea unui schimbător de ioni și reprezintă cantitatea de ioni schimbată în timpul procesului, egală cu numărul de grupe funcționale capabile de schimb. Ea se exprimă în echivalenți pe unitatea de produs uscat sau pe unitatea de volum de produs umed.

În practică se utilizează două noțiuni: capacitate totală și capacitate utilă de schimb.

Capacitate totală de schimb reprezintă cantitatea de ioni schimbați până la epuzarea totală a schimbătorului de ioni, raportată la unitatea de masă substanță uscată (C_T , mval/g) sau la unitatea de volum de masă umedă (C_{TV} , mval/ml).

Capacitatea totală de schimb nu depinde de dimensiunea granulelor. Ea este funcție de forma ionică a schimbătorului și de gradul de reticulare a rețelei tridimensionale a suportului [29].

Capacitatea utilă de schimb (CUV , mval/ml) este determinată de nivelul de regenerare a schimbătorului și de concentrația ionului impus în efluent.

Factorii care influențează capacitatea de schimb sunt de natură constructivă, funcțională și chimică.

Factorii constructivi: raportul între înălțimea și diametrul coloanei trebuie să fie:

$$H/d \geq 1$$

Factorii funcționali: capacitatea de schimb depinde de: viteza de percolare, sarcina specifică și nivelul de regenerare.

Viteza de percolare reprezintă raportul între debitul trecut prin filtru ionic și secțiunea de filtrare:

$$W = \frac{D}{S} \quad (\text{m/h}) \quad (6)$$

unde: D - debitul apei care trece prin coloană, m³/h;

S – secțiunea coloanei, m²;

W – viteza de percolare, m/h.

Valorile practice ale vitezei de percolare variază între 10 și 40 m/h.

Sarcina specifică sau încărcarea specifică – reprezintă raportul între debitul orar și volumul de schimbător aflat în coloană:

$$Y(I.S.) = \frac{D}{V} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}) \text{ sau } \text{h}^{-1} \quad (7)$$

unde: Y (I.S.) – sarcina specifică sau încărcarea specifică, m³/m³ h sau h⁻¹;

D – debitul orar al influentului, m³/h;

V – volumul de schimbător de ioni din coloană, m³.

Această valoare reprezintă de fapt timpul de contact dintre influent și stratul de schimbător de ioni. Valorile practice ale sarcinei specifice variază între 6 – 30 h⁻¹.

Nivelul de regenerare – reprezintă cantitatea de agent de regenerare folosită pentru unitatea de volum de schimbător. Ea se exprima în grame reactiv puritate 100 % pentru un litru de schimbător de ioni sau în kg reactiv 100 % pentru m³ de schimbător de ioni.

Factori chimici. Compoziția chimică a influentului intrevine asupra capacității utile de schimb, atât prin valorile absolute ale concentrațiilor diferiților ioni, cât mai ales, prin raportul concentrațiilor diferiților ioni.

Capacitatea utilă de schimb a cationiților slab acizi este influențată de raportul dintre duritatea totală și conținutul în bicarbonați:

$$\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{[HCO_3^-]} \quad (8)$$

Dacă acest raport este subunitar, capacitatea de schimb a cationului se diminuează progresiv. Aceasta se datorează faptului că o parte din ionii bicarbonat sunt legați de ioni Na^+ , care scapă primii.

O influență deosebită asupra capacității de schimb a anioniților slab bazici a are raportul:

$$\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}} \quad (9)$$

Cu cât acest raport este mai mare decât unitatea, cu atât capacitatea de schimb este mai mică.

Un alt factor care influențează în mare măsură capacitatea utilă de schimb îl reprezintă pH-ul soluției de electrolit, care influențează gradul de ionizare a grupelor active.

III.2.1.3 Considerații privind modelele procesului de schimb ionic

Modelele procesului de schimb ionic introduc proprietăți particulare ale schimbătorilor pentru a determina ecuațiile care redau influența diferitelor forțe fizice asupra acestuia. Cu cât modelul este mai complex, cu atât se pot obține mai multe informații asupra comportării sistemului. Fiecare adaptare a unui model, în concordanță cu unele proprietăți particulare ale schimbătorului de ioni, conduce la o abatere față de termodinamica procesului de schimb.

Primul model care reflectă una din proprietățile particulare ale unui schimbator de ioni a fost introdus de Gregor [29]. Corespunzător acestui model, matricea schimbătorului de ioni este considerată o rețea de resorturi elastice. Atunci cand schimbătorul de ioni se umflă, rețeaua este întinsă și exercită o presiune asupra lichidului din pori. Modelul lui Gregor este pur mecanic, presiunea de umflare fiind unica proprietate luată în considerare.

În tratarea termodinamică a acestui model, componentele sistemului sunt de obicei considerate ca fiind matricea cu grupele ionice fixe, ionii mobili și solventul. Învelișul de solvatare sau hidratare a fost considerat un tot unitar cu ionii, pe când alți autori presupun că acesta aparține solventului.

Considerația lui Gregor nu este suficient definită din punct de vedere termodinamic, dar evidențiază mai clar acțiunea fizică a presiunii de umflare.

Modelul lui Gregor poate explica cel puțin calitativ secvența de selectivitate a ionilor alcalini și alte reguli în care efectul presiunii de umflare nu este estompat de acțiunea altor forțe. Totuși acest model nu poate explica modificările de selectivitate ce apar foarte frecvent și care sunt atribuite interacțiilor specifice ca de exemplu, formarea perechilor de ioni între grupele ionice fixe și contraionul preferat.

Lazare și Gregor [29] au sugerat un model mai rafinat în care apar și forțe electrostatice (figura 3).

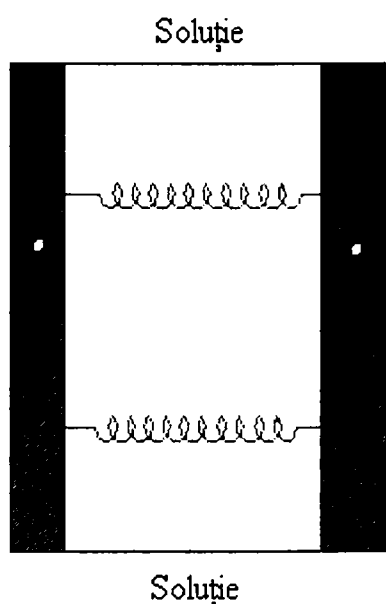


Figura 3. Modelul lui Lazare și Gregor.

Acest model descrie rășina schimbătoare de ioni ca și o serie de plăci planparalele interconectate prin resorturi elastice. Plăcile posedă o sarcină electrică de suprafață respingându-se electrostatic una pe cealaltă, întinzând astfel resorturile elastice.

Cele două modele ale lui Gregor pot fi denumite „macroscopice”. Ele nu implică ionul singular ca o particulă discretă, iar elasticitatea resorturilor, care reprezintă matricea, este pur mecanică.

Modele propuse de Katchalsky și de către Harris și Rice se bazează pe considerații la scară moleculară [29]. Aceste două modele similare din multe puncte de vedere, au fost dezvoltate pentru polielectroliti liniari, fiind ulterior extinse pentru geluri reticulate.

O altă interpretare a procesului de schimb ionic a fost făcută de Einsemman [29], care a arătat că din punct de vedere energetic, procesul de schimb ionic poate fi explicat ținând seama de două tipuri de fenomene:

- procesul de schimb poate fi total sau parțial, în funcție de hidratarea ionului liber din soluția diluată;
- interacțiunile electrostatice dintre ionii liberi și grupele fixe ale schimbătorului de ioni.

Efectul termenului hidrostatic sau electrostatic depinde în procesul de schimb ionic de razele ionice sau altfel spus de tăria câmpului electric ionic [29, 63].

Efectul interacțiunilor hidrostactice, calculabil cu relația lui Born's [64], este determinat, pe de-o parte, de presiunea osmotică mare care există în interiorul schimbătorului, iar pe de altă parte de necesitatea unui contact intim dintre sarcinile mobile și fixe din schimbător. Cu toate acestea se consideră că este suficient un grad de hidratare de aproximativ 56 %, fiind necesară o cantitate de apă suficient de mare pentru a asigura umflarea schimbătorului de ioni [65].

Interacțiunile electrostatice din interiorul schimbătorului de ioni, neglijând interacțiunile cu apa, pot fi exprimate printr-o serie Taylor, ținând seama de rețeaua de puncte încărcate (atracția coulombiană), momentul de dipol (inclusiv polarizația), momentele de multipoli etc. [66].

O abordare originală a proceselor de schimb ionic folosește teoria modelării macrocinetice [66]. Procesele se încadrează într-un proces chimic de tipul: adsorbție – reacție chimică – desorbție (necatalitic).

III.2.1.4. Considerații termodinamice asupra proceselor de schimb ionic

Echilibrul de schimb ionic este atins atunci când schimbătorul este plasat într-o soluție de electrolit, care conține contraioni diferiți de cei proprii schimbătorului de ioni [29].

III.2.1.4.1. Izoterma de schimb ionic

Echilibrul de schimb ionic poate fi caracterizat prin izoterma de schimb ionic. Izoterma de schimb ionic redă compoziția ionică a schimbătorilor de ioni în condiții experimentale date.

Pentru reprezentarea izotermei de schimb se pot utiliza diferite mărimi. De regulă se reprezintă fracția ionică echivalentă, a contraionului în schimbător în funcție de fracția echivalentă a aceluiaș ion în soluție (figura 4).

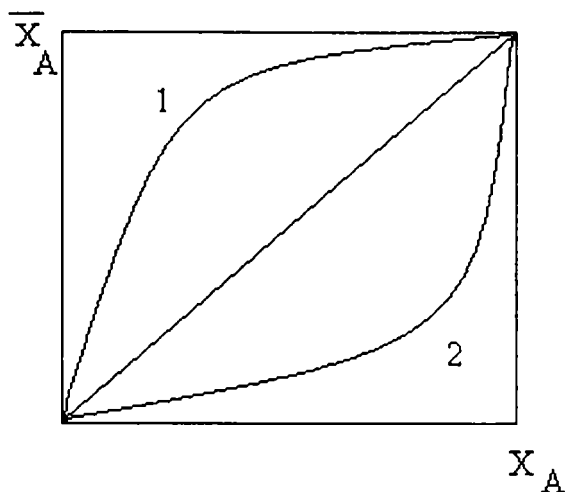


Figura 4. Izoterma de schimb ionic.

Dacă ionul A este preferat, atunci izoterma de schimb este o curbă negativă și se situează deasupra diagonalei (curba 1), iar dacă ionul B este preferat izoterma este pozitivă și se situează sub diagonală (curba 2).

III.2.1.4.2. Factorul de separare

Selectivitatea schimbătorului de ioni pentru unul din contraioni se poate exprima și prin factorul de separare. Acest mod de exprimare este convenabil mai ales în cazuri practice, cum ar fi de exemplu calculul performanțelor coloanelor de schimb ionic.

Factorul de separare, r_B^A , este definit de relația (10) [29, 67]:

$$r_B^A = \frac{K_d(A)}{K_d(B)} = \frac{\overline{m}_A \cdot m_B}{m_B \cdot \overline{m}_A} = \frac{\overline{C}_A \cdot C_B}{C_B \cdot \overline{C}_A} = \frac{\overline{X}_A \cdot X_B}{X_B \cdot \overline{X}_A} \quad (10)$$

unde: $K_d(A)$, $K_d(B)$ reprezintă rapoartele de repartiție a ionilor A și B, date de relația (11) [67]:

$$K_d(A) = \frac{\overline{m}_A}{m_A} \quad \text{și} \quad K_d(B) = \frac{\overline{m}_B}{m_B} \quad (11)$$

unde: m_A , m_B , \overline{m}_A , \overline{m}_B - concentrația molală a ionilor A și B în soluție, respectiv schimbător;

C_A , C_B , \overline{C}_A , \overline{C}_B - concentrația molală a ionilor A și B în soluție, respectiv în schimbător;

$X_A, X_B, \bar{X}_A, \bar{X}_B$ - fracția echivalentă a ionilor A și B în soluție, respectiv în schimbător.

Factorul de separare depinde de concentrația totală a soluției, de temperatură și de fracția echivalentă a ionului schimbabil.

III.2.1.4.3. Coeficientul de selectivitate

Descrierea echilibrului de schimb ionic prin coeficientul de selectivitate este convenabil mai ales în cazul unor studii teoretice.

Coeficientul molal de selectivitate este definit de relația 12 [29]:

$$K_B^A = \frac{\bar{m}_A^{|z_B|} \cdot m_B^{|z_A|}}{\bar{m}_B^{|z_A|} \cdot m_A^{|z_B|}} \quad (12)$$

unde: z_A, z_B – valența ionilor A și B.

Coeficientul de selectivitate mai poate fi exprimat și prin molaritățile și fracțiile ionice echivalente ale componenților sistemului [29].

Într-o tratare mai riguroasă a echilibrului de schimb ionic se recomandă utilizarea coeficientului molal de selectivitate corectat, care conține în expresia de definiție, corecția pentru coeficienții de activitate în soluție.

Coeficientul molal de selectivitate corectat este definit de [29]:

$$K_{aB}^A = \frac{\bar{m}_A^{|z_B|} \cdot a_B^{|z_A|}}{\bar{m}_B^{|z_A|} \cdot a_A^{|z_B|}} = K_{aB}^A \cdot \frac{\gamma_B^{|z_A|}}{\gamma_A^{|z_B|}} \quad (13)$$

unde: a_A, a_B - activitatea ionilor A și B;

γ_A, γ_B - coeficientul molal de activitate a ionilor A și B.

Utilizând metoda dezvoltată de Gaines și Thomas, există posibilitatea de a calcula energia standard de schimb $(\Delta G_{sch}^0)_{A/B}$, prin integrarea grafică a relației [63]:

$$(\Delta G_{sch}^0)_{A/B} = \frac{RT}{2} \left(1 - \int_0^1 \ln K_{aB}^A \cdot d\bar{X}_B \right) \quad (14)$$

unde: R - constanta gazelor;

T - temperatura absolută a sistemului.

Coeficienții de selectivitate pot fi stabiliți de asemenea prin analogie cu constantele termodinamice de echilibru, folosind concentrațiile analitice în locul activităților ionilor [67].

Pentru reacția de schimb:



coeficientul de selectivitate poate fi scris astfel:

$$K_{(AB)} = \frac{[\bar{B}]' [A]^m}{[B]' [\bar{A}]^n} \quad (16)$$

unde: [A] și [B] - reprezintă concentrațiile analitice ale ionilor A și B în faza soluției;

$[\bar{A}]$ și $[\bar{B}]$ - reprezintă concentrațiile ionilor A și B în faza schimbător de ioni

l și m - valența ionilor A și B.

Diferențele de afinitate ale schimbătorului de ioni pentru diferiți ioni se pot evalua prin utilizarea factorului de separare dat de relația:

$$r_B^A = \frac{[\bar{B}][A]}{[B][\bar{A}]} \quad (17)$$

După cum se observă din relația (17), pentru definirea factorului de separare nu s-a luat în considerare valența ionilor. Astfel, valorile minime ale celor doi parametri, coeficientul de selectivitate și factorul de separare, sunt identice numai pentru ionii A și B de același tip.

Dacă se pune problema aprecierii comportării la schimb a altor combinații de doi ioni, se apelează la coeficienții de selectivitate ai reacțiilor de schimb cunoscute, în care intră ionii luați în considerare față de cel de al treilea ion comun .

Aceasta înseamnă că în cazul cunoașterii reacției de schimb R – A/B (15) cu coeficientul de selectivitate $K_{(AB)}$ (16), luând în considerare reacția de schimb R- A/C (18):



cu coeficientul de selectivitate:

$$K_{(AC)} = \frac{[\bar{C}]^1 [A]^n}{[C]^1 [\bar{A}]^n} \quad (19)$$

rezultă că pentru reacția de schimb ionic, R – B/C:



coeficientul de selectivitate este:

$$K_{(BC)} = \frac{[\bar{C}]^m [B]^n}{[C]^m [\bar{B}]^n} \quad (21)$$

sau altfel scris:

$$K_{(BC)} = \sqrt[m]{\frac{K_{(AC)}^m}{K_{AB}^n}} \quad (22)$$

Avantajul de a folosi coeficienții de selectivitate în loc de factorii de separare constă în aceea că rezultatul este general valabil și nu depinde de condițiile concrete de concentrație a contraionilor și de valența lor.

Din relația (22) se observă că în condiția $1 = m = n$, regula este valabilă și pentru factorii de separare, chiar dacă la stabilirea acestora s-a plecat de la concentrații diferite ale contraionilor.

Cunoașterea coeficienților de selectivitate permite calculul rapoartelor de repartiție și a factorilor de disociere pentru condiții oarecare.

Pentru reacția de schimb R-B/C, rezultă de exemplu:

$$(K_{d(C)})^m = \frac{K_{(BC)} \cdot [\bar{B}]^n}{[B]^n} \quad (23)$$

Pentru o concentrație mică a ionului C este valabilă aproximația:

$$[B] = CTS \quad (24)$$

unde: CTS = capacitatea totală de schimb.

În aceste condiții relația $K_{d(C)}$, devine:

$$K_{d(C)} = \sqrt[m]{\frac{K_{(BC)} \cdot (CTS)^n}{[B]^n}} \quad (25)$$

sau sub formă logaritmică:

$$\log K_{d(C)} = \frac{1}{m} \log K_{(BC)} + \frac{n}{m} \log CTS - \frac{n}{m} \cdot \log[B] \quad (26)$$

Astfel, rezultă o dependență tipică, pentru reacțiile de schimb ionic, între raportul de repartiție și concentrația contraionilor, dependență care este liniară în cazul reprezentării dublu logaritmice.

La concentrații mai mari ale ionului C, nu mai este valabilă relația (24) și în acest caz trebuie să se țină seama de influența gradului de epuizare a schimbătorului asupra valorii raportului de repartiție.

III.2.1.4.4. Tratarea termodinamică a schimbului ionic

În prezent s-au impus două abordări ale proceselor de schimb ionic [29]:

- procesul de schimb ionic considerat ca și un echilibru de membrană;
- procesul de schimb ionic considerat ca și un proces osmotic.

III.2.1.4.4.1. Procesul de schimb ionic considerat ca și un echilibru de membrană Donnan

Faptul că pe de o parte schimbătorii de ioni conțin o cantitate apreciabilă de apă, iar pe de altă parte ei pot fi considerați (datorită reticulării lor) ca fiind niște soluții lichide de lanțuri de polielectroliți, a căror concentrație este de ordinul 1 - 10 mval/1000 g apă, le-a sugerat lui Bauman și Eichhorn ideea de a considera schimbătorii de ioni ca și soluții concentrate de electroliți polimoleculari, închiși într-o membrană semipermeabilă [29]. Membrana este considerată însăși suprafața granulei, care lasă să treacă ionii de dimensiuni mici și rămâne impermeabilă pentru radicalii de dimensiuni mari ai schimbătorului de ioni. Având în vedere considerațiile de mai sus, ecuația lui Donnan poate fi extinsă pentru echilibrului de schimb ionic.

Dacă se notează schimbătorul sub forma ionică RNa^+ și soluția total disociată cu care este în contact, cu Na^+Cl^- , un număr x de ioni Na^+ și Cl^- din soluția externă va trece în faza solidă.

Exprimând variația concentrației ionului Na^+ în cele două stadii ale reacției, se va putea scrie:

inițial: faza solidă: $[Na]_1$; soluție $[Na]_2$, $[Cl]_2$

final: faza solidă: $[Na]_1 + (X)_{Na}$; soluție $[Na]_2 - (X)_{Na}$; $[Cl]_2 - [X]_{Cl}$

Se consideră numărul ionilor de Na^+ care difuzează din soluție în schimbătorul de ioni egal cu numărul ionilor Cl^- , pentru păstrarea electroneutralității sistemului.

Deoarece procesul de schimb ionic la echilibru este reversibil și izoterm, lucrul total maxim nul și:

$$[Na]_1 + [X]_{Na} = [Na]_{S.I.} \text{ și } [Na]_2 - [X]_{Na} = [Na]_{sol.} \quad (27)$$

ceea ce reprezintă concentrația ionilor de Na în schimbătorul de ioni, respectiv în soluție, $[X]_{Cl}$, și $[Cl]_2 - [X]_{Cl}$ concentrațiile ionilor Cl^- în schimbătorul de ioni $[Cl]_{S.I.}$, respectiv în soluție $[Cl]_{sol.}$, de unde rezultă:

$$\frac{[Na]_{S.I.}}{[Na]_{sol.}} = \frac{[Cl]_{sol.}}{[Cl]_{S.I.}} \quad (28)$$

care este tocmai ecuația lui Donnan.

O relație similară se poate scrie pentru cazul când în reacția de schimb intervin și ionii de K^+ :

$$\frac{[Na]_{S.I.}}{[K]_{S.I.}} = \frac{[Na]_{sol.}}{[K]_{sol.}} \quad (29)$$

Prin urmare rezultă, că la echilibru, raportul concentrației a doi ioni competitivi este același cu raportul concentrației lor în soluție.

Ecuația lui Donnan se verifică experimental satisfăcător în cazul schimbului ionilor H^+ cu K^+ , Na^+ și NH_4^+ pe schimbători de ioni cu capacitate de adsorbție mică și grad de umflare mare la care concentrația fazei interne este mică și coeficienții de activitate sunt aproximativ egali cu unitatea [29].

III.2.1.4.4.1. Procesul de schimb ionic considerat ca și un proces osmotic

În cazul în care la procesul de schimb ionic participă ioni cu valențe diferite, aplicabilitatea ecuației lui Donnan pentru descrierea echilibrului de schimb, este limitată, din cauza influenței exercitate de hidratarea ionilor.

Gregor dezvoltă teoria lui Donnan, luând în considerare proprietățile elastice ale matricii schimbătorilor de ioni, determinate de gradul de reticulare - modelul matricii elastice [29].

Conform acestui model care include și proprietățile matricii elastice prin presiunea osmotică [28], distribuția ionilor în faza solidă și faza soluției, la echilibru, este afectată de o diferență de potențial între cele două faze.

Potențialul Donnan este dat de relația:

$$E_{Donnan} = \frac{1}{z_i \cdot F} (RT \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} - \pi \nu_i) \quad (30)$$

unde: a_i, \bar{a}_i = activitatea speciei (i) în soluție, respectiv în schimbător;

z_i = valența electrochimică a speciei i;

π = presiune osmotică;

F = numărul lui Faraday;

ν_i = volumul parțial molar al speciei i.

Aplicând ecuația potențialului Donnan pentru doi contraioni competitivi A și B, avem:

$$RT \ln \left[\left(\frac{\bar{a}_A}{a_A} \right)^{z_B} \cdot \left(\frac{a_B}{\bar{a}_B} \right)^{z_A} \right] = \pi (z_A \cdot \nu_B - z_B \cdot \nu_A) \quad (31)$$

Substituind activitățile prin molalități, m_i , conform cu:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i \quad (32)$$

unde: γ_i = coeficientul molal de activitate a speciei i.

și utilizând relația care definește coeficientul molal de selectivitate (12) obținem următoarea relație pentru coeficientul molal de selectivitate [29]:

$$\ln K_B^A = \ln \frac{\gamma_B^{|z_A|}}{\gamma_A^{|z_B|}} + \ln \frac{\gamma_A^{|z_B|}}{\gamma_B^{|z_A|}} + \frac{\pi}{RT} (z_A \nu_B - z_B \nu_A) \quad (33)$$

Ecuatia (33) descrie echilibrul de schimb ionic în funcție de coeficientul de selectivitate, din care se poate calcula concentrația contraionilor în schimbătorul de ioni, pentru o concentrație dată în soluție. Pentru majoritatea scopurilor practice cunoașterea acestei concentrații în schimbătorul de ioni este suficientă.

III.2.1.5. Considerații asupra cineticii de schimb ionic

Orice problemă de cinetică presupune cunoașterea mecanismului procesului, care este treapta determinată de viteză, legile de viteză, cum poate fi viteza prevăzută teoretic [29].

III.2.1.5.1. Mecanismul schimbului ionic

În primele studii sistematice asupra cineticii schimbului ionic, s-a considerat că procesul de schimb ionic este o reacție chimică, a cărei viteză poate fi exprimată prin relația [29]:

$$d(\bar{C}_1)/dt = kC_1^{\nu_1} \cdot (\bar{C})_2^{\nu_2} - (k/\alpha_{1,2}) \cdot C_2^{\nu_2} \cdot (\bar{C})_1^{\nu_1} \quad (34)$$

în care: C_i - concentrația contraionilor;
 ν_i - coeficienții stoechiometrici;
 k - constanta de viteză;
 α - coeficientul de separare;
 t - timpul.

Ulterior, pe baza datelor experimentale s-a stabilit modelul de transfer de masă, respectiv că viteza procesului de schimb ionic este controlată de procesul de difuzie [28]. În acest caz viteza procesului de schimb ionic poate fi exprimat prin relația:

$$d(\bar{C}_1)/dt = k_{lichid} \cdot (C_1 - C_1^*) = k_{solid} \cdot [(\bar{C}_1^*) - (\bar{C}_1)] \quad (35)$$

unde: * se referă la interfața lichid-particulă.

Literatura de specialitate indică mai multe modele pentru rezolvarea problemelor de cinetică de schimb ionic, precum și pentru corelarea diferiților parametri care intervin în procesul de schimb ionic [67 - 73].

III.2.1.5.2. Treapta determinantă de viteză

Așa cum s-a arătat mai înainte viteza de schimb ionic este controlată de procesul de difuzie contraionilor.

În cursul procesului de schimb ionic un contraion A poate migra din schimbătorul de ioni în soluție concomitent cu migrarea unui contraion B din soluție în schimbătorul de ioni. În volumul soluției diferența de concentrație este menținută la un nivel minim prin agitare continuă. În soluție transferul este realizat prin convecție. Agitarea influențează puțin transferul în interiorul granulei de schimbător de ioni. În interiorul granulei și prin filmul care înconjoară granula, transferul de masă se realizează prin difuzie [28]. Prin urmare, treptele determinante de viteză pot fi:

- interdifuzia contraionilor în granula de schimbător de ioni (**difuzia în particulă**);
- interdifuzia contraionilor prin film (**difuzia prin film**).

În practică, oricare din aceste două trepte pot fi determinate de viteză. În cazuri intermediare viteza poate fi afectată de ambele trepte.

Pentru determinarea treptei limitative de viteză, din considerații calitative și pentru a clarifica condițiile de operare, se aleg două cazuri limită și anume viteza de schimb este controlată de difuzia în particula ideală și viteza de schimb ionic este controlată de difuzia prin filmul ideal [29].

În cazul în care viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în granulă, viteza de difuzie prin film este mai mare, decât viteza de difuzie în granulă și în consecință gradientii de concentrație există numai în granulă.

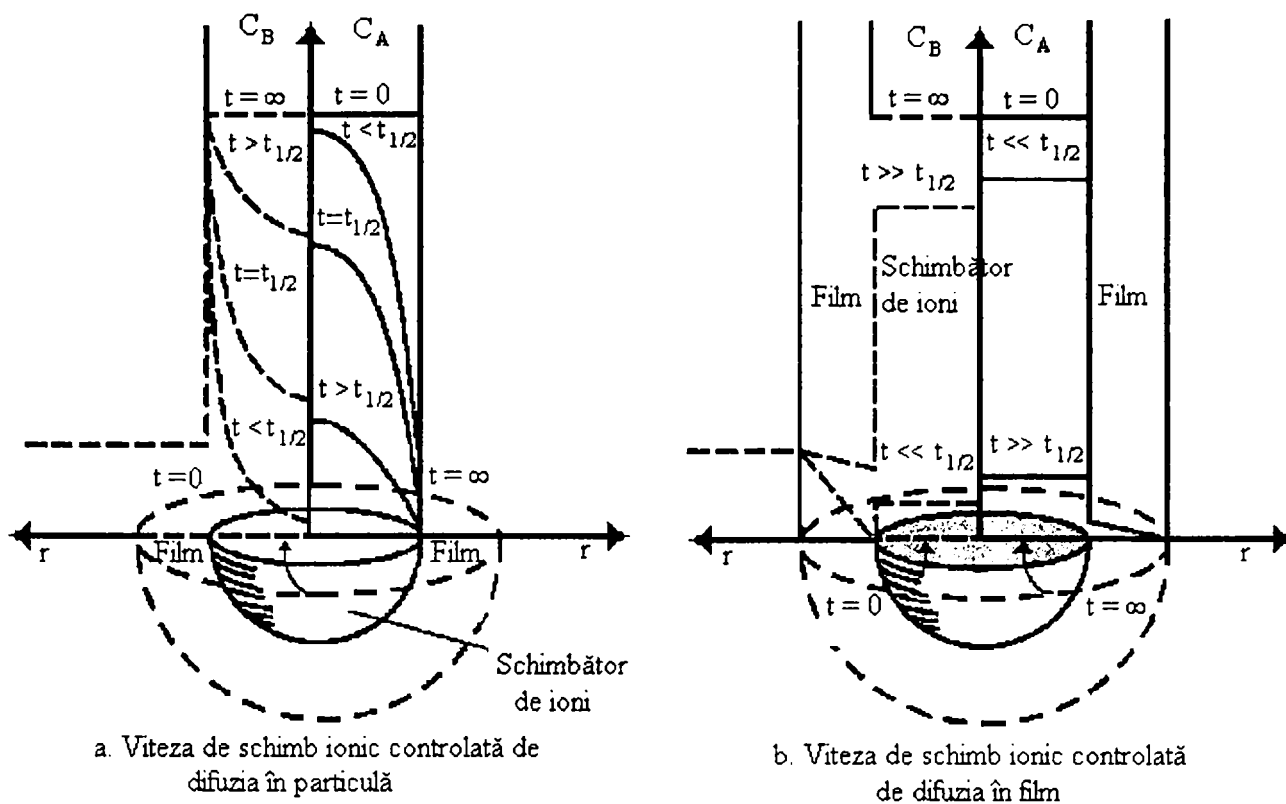


Figura 5. Profilele radiale de concentrație pentru difuzia în particula ideală (a) și pentru difuzia prin filmul ideal (b) [29].

În figura 5(a) sunt redată profilele de concentrație ale speciilor de ioni schimbabili, când viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în particula ideală. La un moment dat fluxul de interdifuziune este proporțional cu panta acestui profil, cu coeficientul de interdifuzie, cu concentrația grupelor fixe și invers proporțional cu raza particulei. Mai mult, acest flux este independent de grosimea filmului, de concentrația soluției și de coeficientul de difuzie în film.

În figura 5(b) sunt redată profilele radiale de concentrație pentru cazul în care viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în film. În acest caz viteza de difuzie în particula este mult mai mare decât viteza de difuzie prin și astfel există gradient de concentrație numai în film. În acest caz, fluxul este proporțional cu concentrația soluției și cu coeficientul de interdifuzie în film, și în același timp invers proporțional cu grosimea filmului și independent de concentrația grupelor fixe, de coeficientul de interdifuzie în granula și de raza granulei. Controlul difuziei prin film va fi predominant în sisteme de schimbători de ioni cu concentrație mare a grupelor fixe, cu grad de reticulare scăzut și particule de dimensiuni mici, soluții diluate și agitare redusă.

Treapta determinată de viteză poate fi estimată utilizând un criteriu simplu [29]:

$$\frac{\bar{X}D\delta}{CDr_0}(5+2r_B^A) \ll 1 \quad - \text{ viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în}$$

particulă.

$$\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_0}(5+2r_B^A)\gg 1 \quad \text{viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în film.}$$

unde: X - concentrația grupelor active;

C - concentrație soluției;

D, \bar{D} - coeficientul de interdifuzie în film, respectiv în granulă;

r₀ - raza granulei;

δ - grosimea filmului;

$$r_B^A = \frac{\bar{C}_A \cdot C_B}{C_B \cdot C_A} \quad \text{- factor de separare;}$$

C_i, \bar{C}_i - concentrația contraionilor în soluție, respectiv în schimbător.

În domeniul intermediar, $\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_0}(5+2r_B^A) = 1$ respectiv, interdifuzia în granulă este

aproximativ egală cu interdifuzia în film și astfel, amândouă mecanismele determină viteza de schimb ionic.

Coeficienții efectivi de intrerdifuzie D și \bar{D} în lichid (film), respectiv în schimbătorul de ioni, pot fi considerați ca și niște mărimi empirice, care pot fi determinate experimental. Coeficientul de interdifuzie în lichid (D) poate fi determinat ca și media coeficienților de difuzie a ionilor schimbabili în lichid, de obicei apa. Pentru estimarea valorii coeficientului de interdifuzie în schimbător, (\bar{D}) s-a adoptat o relație originală pentru membrane schimbătoare de ioni [28]:

$$\bar{D} = D[\varepsilon/(2-\varepsilon)]^2 \quad (36)$$

unde: ε - fracția golurilor.

Rezolvarea problemelor de difuzie pentru diferite geometrii a condus în unele cazuri la determinarea grosimii filmului, a coeficientului de interdifuzie și a altor parametrii [75].

Treapta determinată de viteză, difuzia în particulă sau difuzia în film, poate fi pusă în evidență experimental prin așa numitul "**test de întrerupere**" [28].

III.2.1.5.3. Legile de viteză în procesul de schimb ionic

Tratarea cantitativă a schimbului ionic este mult mai complicată decât schimbul izotopic pentru sisteme în echilibru. În procesul de schimb ionic fluxurile pentru cel puțin două specii ionice sunt cuplate. În plus, apar complicații datorită selectivității schimbătorului de ioni, interacțiunilor specifice, sorbției electrolitului, desorbției, umflării și presiunii osmotice.

Tratarea cantitativă a schimbului ionic este mult mai complicată decât schimbul izotopic pentru sisteme în echilibru. În procesul de schimb ionic fluxurile pentru cel puțin două specii ionice sunt cuplate. În plus, apar complicații datorită selectivității schimbătorului de ioni, interacțiunilor specifice, sorbției electrolitului, desorbției, umflării și presiunii osmotice.

Cinetica schimbului ionic este în general considerată a fi controlată de transferul de masă în particulele solide sau în faza lichidă de contact, un concept introdus, pentru prima dată de către Boyd [29]. Teoriile curent acceptate pentru transferul de masă în particulă se bazează pe ecuațiile Nernst-Planck [29, 76 - 87], ecuații care iau în considerare efectul câmpului electric generat de difuzia ionică, dar exclud convenția [29, 77, 88]. Pentru transferul de masă în faza lichidă, conceptul filmului lui Nernst este frecvent folosit, fie împreună cu ecuațiile Nernst-Planck [29], fie împreună cu o aproximație mai simplă, a unei forțe motrice liniare [29].

Au fost propuse modele mai realiste pentru transferul masic în fază lichidă, bazate pe reînnoirea suprafeței sau pe teoriile penetrației, dar, datorită complexității lor, nu și-au găsit încă o acceptare generală. Acest lucru este valabil și pentru perfecționări mai recente ale ecuației difuziei, ca de exemplu: utilizarea termodinamicii proceselor ireversibile [89] sau ecuațiile Stefan- Maxwell [90, 91].

Ideea controlului cineticii (vitezei) schimbului ionic, de către o reacție chimică de schimb, în locul sau alături de difuzie, a fost deseori dezbătută. "Controlul chimic al reacției" a fost postulat mai târziu pentru schimbul cationic pe rășini chelatice, dar a fost retractat ulterior, o teorie matematică mai detaliată a cineticii schimbului ionic însoțit de reacții ionice rapide (ca de pildă echilibrul de disociere al grupelor slab acide) a fost apoi dezvoltată și confirmată pentru o întreagă varietate de sisteme [29, 92 - 101]. În aceste situații, viteza este controlată de difuzie, care constituie procesul lent, dar este puternic afectată de echilibrul de reacție, care controlează concentrațiile speciilor ce difuzează [102 - 104].

Recent, controlul cineticii schimbului ionic de către o reacție chimică a fost postulat pentru un sistem de schimb anionic cu selectivitate ridicată, ideea fiind aceea că selectivitatea

crește datorită interacției chimice puternice a anionului preferat cu grupa ionică fixă a schimbătorului [105 - 109].

Au fost identificate cinci modele cinetice de schimb ionic și s-a examinat, pentru fiecare dintre ele, dependența vitezei de schimb de diverși parametri: mărimea particulei, concentrația particulei, factorul de separare, capacitatea de schimb ionic, agitarea soluției etc. [110]. Aceste cinci modele reprezintă situații posibile, în sisteme în care transferul de masă în fază lichidă, transferul de masă în fază solidă și reacția chimică la nivelul grupei de schimb, reprezintă trepte determinante ale vitezei de schimb ionic global. Modelele menționate sunt [110]:

Modelul 1: Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza lichidă cu forță motrice liniară.

Modelul 2: Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza solidă, în acord cu ecuațiile Nernst-Planck.

Modelul 3: Viteza de schimb ionic este controlată de reacția chimică cu o ecuație de viteză de tip SN_2 .

Modelul 4: Viteza de schimb ionic este controlată de reacția chimică cu mecanism cu miez nereacționat.

Modelul 5: Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza solidă cu reacție ireversibilă rapidă.

Modelele 1 și 2 sunt modele standard ale cineticii schimbului ionic [29, 76]. Modelul 3 exemplifică cazul în care reacția chimică este determinantă de viteză în cel mai strict sens și este ocazional invocat pentru sisteme cu interacțiuni chimice puternice [29, 105 - 108]. Modelele 4 și 5 postulează un mecanism cu miez nereacționat [29].

Premisele comune pentru toate cele cinci modele sunt [110]:

- factor de separare constant;
- coeficienți de difuzie individuali constanti;
- volum constant de schimbător de ioni;
- nici o reținere sau eliberare de solvent;
- excluziune Donnan completă a contraionilor din schimbătorul de ioni.

Toate modelele, cu excepția primului, presupun că schimbătorul de ioni poate ca o fază cvasi-omogenă și izotropică.

Discuția ce va urma se va limita la schimbul între un schimbător de ioni, conținând inițial ionul A ca singur contraion, și o soluție de concentrație constantă, conținând ionul B ca singur contraion [29]:

$$\begin{array}{ccc}
 \bar{C}_A = \bar{C} & & C_A = 0 \\
 t = 0 & \text{și} & t \geq 0 \\
 \bar{C}_B = 0 & & C_B = C
 \end{array} \quad (37)$$

Aceste considerații corespund "**soluției de diluție infinită**".

Modelul 1 - *Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza lichidă*

În acest model, treapta determinantă de viteză este transferul de masă în faza lichidă.

Modelul presupune:

- lipsa gradientului de concentrație în particulă;
- starea cvasi-stationară a transferului masic în faza lichidă;
- forță motrice liniară;
- factor de separare (r_B^A) constant la o concentrație dată a soluției.

În termenii conceptului filmului Nemst, ecuația fluxului pentru acest model este [29]:

$$J = D \cdot \Delta C / \delta \quad (38)$$

- unde: J - fluxul de contraioni;
 ΔC - diferența de concentrație a contraionului pe grosimea filmului;
 δ - grosimea filmului.

Ecuația (38), integrată în condițiile (37) devine [29]:

$$\ln(1-U) + (1-r_B^A)U = -3DCr_B^A t / r_0 \bar{C} \quad (39)$$

- unde: U - fracția atinsă din echilibru;
 r_0 - raza granulei.

De un interes special, este cazul limită în care r_B^A are o valoare foarte mare, corespunzător reținerii contraionului preferat. Pentru $r_B^A \gg 1$ și valori nu prea mici ale factorului (1-U), partea stângă a ecuației (39) este dominată de termenul al doilea, ecuația (39) reducându-se la:

$$U \approx 3DCt/r_0\delta\bar{C}$$

(40)

Aceasta reflectă o dependență liniară a gradului de atingere a echilibrului (U) de timp, ceea ce înseamnă o viteză constantă de schimb. Explicația fizică este simplă. Datorită preferinței foarte mari pentru contraionul reținut (B), concentrația acestui ion la interfața soluției - schimbător rămâne neglijabilă, până când conversia este aproape completă. În consecință, gradientul maxim de concentrații și forța motrice liniară în film, sunt menținute în tot acest timp.

Este remarcabil că viteza de schimb, în cazul limită descris de ecuația (40), este independentă de factorul de separare. În termeni fizici, aceasta se întâmplă deoarece o preferință și mai mare a schimbătorului pentru ionul reținut (un r_B^A mai mare) va reduce și mai mult o concentrație (cea de la interfață), care este deja neglijabilă. Un factor de separare mai mare, influențează procesul de schimb prin aceea că mărește perioada de timp a validității ecuației (40), lăsând la o parte faptul că factorul de separare își recâștigă influența, conform ecuației (39), odată ce această perioadă de timp a fost depășită.

Conform ecuațiilor (39) și (40), timpul necesar pentru realizarea unei conversii date este proporțional cu raza particulei și cu capacitatea de schimb. Dependența de mărimea particulei reflectă că aria suprafeței pe unitatea de volum a particulei este invers proporțională cu raza particulei.

În cazul limită opus: $r_B^A \ll 1$, corespunzător eliberării contraionului preferat, ecuația (39) se reduce la:

$$\ln(1-U) + U = -3DCr_B^A t / r_0\delta\bar{C} \quad (41)$$

Exceptând cazul unui grad extrem de mic de atingere a echilibrului, ($\ln(1-U) \approx -U$ pentru $U \ll 1$), viteza de schimb este foarte scăzută, din cauza valorii mici a lui r_B^A din partea dreaptă a ecuației (41) și este puternic dependentă de această valoare. În termeni fizici, gradientul concentrației în film scade repede dacă schimbătorul acceptă cu greu ionul de reținut și diferența remanentă de concentrație pe grosimea filmului, depinde puternic de condițiile limită la interfață.

De interes este și cazul special: $r_B^A = 1$, cu aplicație la schimbul izotopic. Ecuația (39) se reduce în acest caz la [29]:

$$\ln(1-U) = -3DCt/r_0\delta\bar{C} \quad (42)$$

Modelul 2 - Viteza de schimb controlată de difuzia în faza solidă

În acest model, treapta determinată de viteză este difuzia în interiorul particulei de schimbător. Modelul presupune:

- lipsa gradientului de concentrație în faza lichidă;
- lipsa convecției (de exemplu prin reținerea sau eliberarea de solvent) în fază solidă.

În acest model, difuzia este descrisă de ecuațiile Nernst-Planck [29]:

$$J_i = -D_i(\text{grad}C_i + z_iC_i(F/RT)\text{grad}\varphi) \quad (i=A,B) \quad (43)$$

unde: F - constanta lui Faraday;

φ - potențialul electric.

care iau în considerare gradientul de potențial electric ($\text{grad } \varphi$) generat de difuzia ionică. Nu se cunosc soluții integrale pentru: $\bar{D}_A \neq \bar{D}_B$. Pentru conversie completă și concentrația constantă a soluției (condiția (37)) soluțiile numerice au fost approximate prin ecuații empirice. De interes sunt cele pentru schimbul uni-divalent [29]:

$$U(\tau) = (1 - \exp(\pi^2(f_1(a)\tau + f_2(a)\tau^2 + f_3(a)\tau^3)))^{1/2} \quad (44)$$

unde: $a = \bar{D}_A / \bar{D}_B$;

$\tau = \bar{D}_A t / r_0^2$;

f_1, f_2, f_3 - coeficienți care pentru $1 \leq a \leq 20$ se calculează cu relația:

$$f_1 = -1/(0,64 + 0,36 \cdot a^{0,668});$$

$$f_2 = -1/(0,94 - 2 \cdot a^{0,4635});$$

$$f_3 = -1/(0,27 + 0,09 \cdot a^{1,14}).$$

În acest caz factorul de selectivitate (separare) nu afectează direct viteza de schimb. În termeni fizici, acest fapt are loc deoarece suprafața particulei este complet în forma B, la orice timp $t > 0$, indiferent de selectivitate, concentrația ionului A (care este eliberat), rămânând neglijabilă tot timpul, așa cum prevede condiția (37).

Totuși este posibil un efect indirect al selectivității asupra vitezei de schimb chiar dacă este îndeplinită condiția amintită mai sus. Acest efect constă în faptul că selectivitatea crește,

cel puțin în parte, datorită interacțiunii puternice dintre grupele schimbătorului și contraionul preferat; o asemenea interacție micșorează mobilitatea ionului, reducând astfel viteza de difuzie în particulă.

Tipic pentru acest model este faptul că timpul necesar pentru atingerea unei conversii date este invers proporțional cu pătratul razei particulei și este independent de concentrația soluției.

Pentru $\bar{D}_A = \bar{D}_B$, termenul potențialului electric din ecuația (43) dispare și fluxul ecuației poate fi integrat, obținându-se ecuația [75, 110]:

$$U = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} ((1/n^2) \exp(-n^2 \pi^2 \tau)) \quad (45)$$

O aproximație utilă, valabilă până la $U=0,3$, este:

$$U \approx 6(\tau/\pi)^{1/2} \quad (46)$$

În particular, ecuațiile (45) și (46) sunt aplicabile schimbului izotopic.

Modelul 3 – Viteza de schimb este controlată de reacția chimică cu un mecanism de tip SN_2

În acest model, treapta determinată de viteză este reacția de schimb la nivelul grupelor ionice fixe, cu o lege de viteză postulată de:

$$dQ_B / dt = kC_B \bar{C}_A - k' C_A \bar{C}_B \quad (47)$$

unde: Q_B - cantitatea de ioni B în unitatea de schimbător de ioni.

care, pentru o soluție de concentrație constantă ($C_B=C$ și $C_A=0$), se reduce la:

$$dU / dt = kC(1-U) \quad (48)$$

Modelul implică lipsa gradientului de concentrație atât în particulă, cât și în soluție, aceasta deoarece viteza mică a reacției chimice permite transferul masic și stabilirea și menținerea echilibrului.

Integrarea legii de viteză (48) conduce la [29]:

$$\ln(1-U) = -kCt$$

(49)

Caracteristică acestui model este independența vitezei de schimb de oricare parametri, cu excepția concentrației soluției și a constantei de viteză.

Modelul 4 – *Viteza de schimb este controlată de reacția chimică cu mecanism de miez nereacționat*

În acest model, ca și în modelul 3, reacția chimică este lentă, iar transferul de masă este rapid, fiind propusă aceeași lege a vitezei de reacție. Totuși, modelul 4 nu permite concentrațiilor B din soluție să pătrundă dincolo de porțiunea din particulă deja convertită în forma B. Această porțiune constituie un înveliș sferic exterior (figura 6)

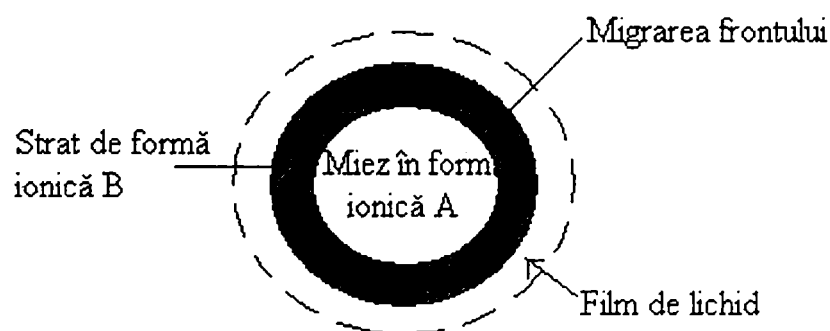


Figura 6. Vizualizarea schematică a mecanismului cu miez nereacționat

Transferul de masă prin acest înveliș fiind rapid, reacția rămâne limitată la periferia miezului interior al particulei, care este încă în forma A. Acest fapt este în contrast cu modelul 3, în care reacția are loc uniform în întregul volum al particulei.

Integrarea relației (48), pentru conversie completă și concentrație constantă a soluției (condiția 37), conduce la [104]:

$$1 - (1-U)^{1/3} = kCt/r_0 \quad (50)$$

Acest model arată aceeași dependență a timpului necesar pentru atingerea unei conversii date de constanta de viteză și de concentrația soluției, la fel ca în modelul 3. În plus, acest timp este proporțional cu raza particulei. În termeni fizici, această dependență există deoarece reacția este limitată la aria unei suprafețe și aria suprafeței particulei pe unitatea de volum este proporțională cu raza particulei.

O altă diferență distinctă între cele două modele cu reacție chimică lentă este aceea că, modelul 4 presupune o suprafață sferică de separare între schimbătorul convertit și cel neconvertit, suprafață care avansează spre centrul particulei, în timp ce modelul 3 nu are gradient sau trepte de concentrație în interiorul particulei la nici un timp.

Modelul 5 - *Viteza de schimb este controlată de difuzia în faza solidă cu reacție ireversibilă rapidă*

În acest model, grupele de schimb suferă o reacție rapidă și practic ireversibilă cu ionii B din soluție. Astfel, orice ion B care vine în contact cu o grupă de schimb, încă nereacționată, este fixat pe această grupă. Ca rezultat, asemănător cu modelul 4, dar din alte motive, ia naștere o suprafață sferică mobilă de separare între schimbătorul deja convertit și cel neconvertit. Treapta determinată de viteză este difuzia ionului B prin stratul de schimbător convertit (de la suprafața particulei), reacția afectează puternic viteza de schimb prin imobilizarea unui număr mare de ioni care difuzează din soluție, modificând geometria zonei de difuzie.

Legea presupusă pentru viteza de difuzie este:

$$J_B = -\bar{D}_B \text{grad} \bar{C}_B \quad (51)$$

unde: \bar{D}_B și \bar{C}_B - se referă exclusiv la ionul B, fără legătură cu grupele de schimb.

Integrarea ecuației (51) pentru mecanismul cu miez nereacționat și cu soluție de concentrație constantă (condiția 37) conduce la [29]:

$$1 - 3(1 - U)^{2/3} + 2(1 - U) = 6\bar{D}_B C b t / r_0^2 \bar{C} \quad (52)$$

unde: $b = \bar{C}_B^* / C_B$ este coeficientul de repartiție la echilibru al ionului determinant de viteză (B).

III.2.1.5.4. Considerații asupra cineticii de schimb ionic pe coloană

Principalele aplicații practice ale schimbătorilor de ioni sunt dedurizarea și demineralizarea apei în strat fix [29, 111].

Problemele de cinetică de schimb pe coloană sunt mult mai complicate decât în regim staționar, deoarece intervin mult mai mulți factori și în special de ordin hidrodinamic.

Viteza de schimb ionic depinde de:

- viteza de transport a ionului care se schimbă din soluție către particula de schimbător de ioni;
- viteza de trecere a acestuia prin filmul care înconjoară particula de schimbător de ioni către suprafața particulei;
- viteza de transport al ionului prin pori înspre zona activă de schimb;
- viteza de schimb a procesului respectiv;
- viteza de excludere a ionului schimbat din zona activă de schimb;
- viteza de transport a acestuia prin film;
- viteza de transport a ionului schimbat în soluție.

Viteza procesului de schimb pentru un strat diferențial, dD , poate fi redată de relația [29]:

$$S \frac{dC}{dD} = \frac{K^0 \cdot S^0}{V} (C - C_e) = K^0 \cdot \alpha (C - C_e) \quad (53)$$

- unde: S - suprafața de schimb;
C - concentrația ionului de schimb;
C_e - concentrația ionului de schimb în soluție la echilibru;
S⁰ - aria efectivă pentru transferul de masă;
K⁰ · α - termen de transfer de masă.

Pentru majoritatea aplicațiilor este convenabil să se exprime debitul de volum ca volum pe unitatea de timp și concentrația C, ca mval/unitatea de volum și astfel ecuația (53) devine:

$$Q \frac{dC}{dm} = \frac{K^0 \alpha}{\rho_p \cdot \rho_s} (C - C_e) \quad (54)$$

- unde: Q - debitul, l/h;
C_e - concentrația ionilor în soluție la echilibru, mval/l;
m - masa de schimbător de ioni în coloană, g;
K⁰ - coeficientul total de transfer, mval/l;
α - aria suprafeței schimbătorului de ioni pe unitatea de volum de strat, dm⁻¹;
ρ_p - greutatea specifică a schimbătorului de ioni, g/cm³;

ρ_s - densitatea soluției, g/cm³.

Rearanjând ecuația (54) pentru două concentrații C_1 și C_2 se obține o expresie pentru masa de schimbător de ioni:

$$m = \frac{\rho_p \rho_s Q}{K^0 \alpha} \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C - C_e} \quad (55)$$

Proiectarea unei instalații de schimb ionic necesită cunoașterea capacității schimbătorului de ioni în strat și eficiența procesului.

Zona activă de schimb într-o coloană este prezentată schematic în figura 7 [29, 111, 112].

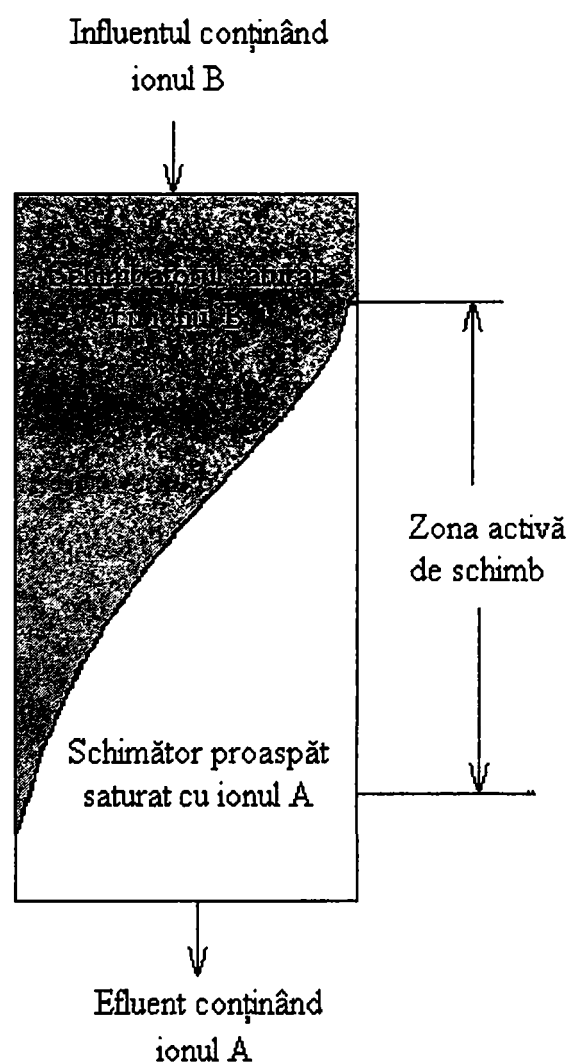


Figura 7. Profilul longitudinal al zonei de schimb activ într-o coloană.

Zona activă se deplasează progresiv în jos, pe măsură ce procesul avansează. La intrarea influentului în zona de schimb, schimbătorul de ioni a atins echilibrul cu soluția și

ionii eliberați din schimbător migrează înspre partea inferioară a stratului fără a avea loc vreun schimb. În partea superioară a stratului acesta este aproape complet epuizat. Partea de mijloc a zonei conține o cantitate relativ mare de schimbător neepuizat, existând concomitent o concentrație relativ ridicată în ioni de schimb și astfel în această zonă a stratului procesul de schimb este foarte rapid. În apropierea stratului inferior al zonei active soluția conține o cantitate redusă de ioni care trebuie îndepărtați, dar în această zonă schimbătorul de ioni este bogat în contraioni schimbabili. Când zona de schimb atinge partea inferioară a coloanei în efluent apar ionii inițiali în soluție și schimbătorul de ioni se supune regenerării.

III.2.2. TIPURI DE PROCESE DE SCHIMB IONIC

Funcție de calitatea apei cerute la consumator și de procedeul de schimb ionic aplicat, tehnologiile de modificare a compoziției apelor naturale pot fi clasificate astfel:

- eliminarea ionului amoniu
- denitrificare

III.2.2.1. Eliminarea ionului amoniu

Unele categorii de schimbători de ioni, regenerate atât H^+ , cât și Na^+ - cationic, prezintă capacități utile acceptabile la reținerea ionului NH_4^+ , remarcabilă fiind selectivitatea lor pentru acest ion în procesul potabilizării apelor de suprafață sau de adâncime [111, 113 - 118].

Regenerarea termică la temperaturi cuprinse între 200 - 600°C, efectuată după o prealabilă spălare a materialului, este capabilă de a recupera integral capacitatea materialului zeolitic, după reținerea ionului amoniu din ape de piscicultură [119, 120].

Capacități totale de schimb mult mai ridicate, de până la 4 mval/cm³ realizează însă cationiții puternic acizi de sinteză, pentru care schimbul ionic $NH_4^+ - H^+$, sau $NH_4^+ - Na^+$ decurge în aceleași condiții ca și pentru ionii conținuți în mod curent în apele naturale. De aceea, atât la dedurizare cât și la demineralizare eliminarea acestui ion se realizează simultan cu ionii durtății, respectiv cu conținutul cationic al apei.

Costurile de achiziție ale ioniților mult mai ridicate decât cele ale tufurilor le mențin pe acestea din urmă în competiție, mai ales în cazul tratării unor ape impurificate cu ionul amoniu la concentrații de până la 20 mg/l, dacă utilizările ulterioare necesită doar eliminarea NH_4^+ .

Instalații de potabilizare de acest tip funcționează în Statele Unite ale Americii la Resemount (2270 m³/zi), Upper Occoquan (22500 m³/zi), respectiv Rosemont (57000 m³/zi).

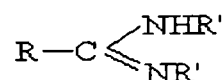
Alte aplicații industriale de anvenzură au drept scop eliminarea simultană a ionilor NH₄⁺ și PO₄³⁻ fie prin trecerea apei pe filtre echipate cu clinoptilolit, urmate de filtre cu alumina, fie pe mase cationice și anionice, tot în vederea potabilizării, dar și a eliminării nutrienților din efluenții secundari ai instalațiilor orașenești de epurare cu scopul de a împiedica eutrofizarea vegetației acvatice din emisarii receptori [121 – 129].

III.2.2.2. Eliminarea azotiților și azotaților prin procedee de schimb ionic

Eliminarea azotaților și azotiților din apele supuse tratamentelor de potabilizare decurge cu bune rezultate pe mase anionice puternic bazice, regenerate Cl⁻, sau HO⁻ anionic [188–208]. Aceste mase anionice prezintă capacități utile de schimb situate 1 – 1,3 mval/cm³, unele produse comerciale utilizate pe scară largă prezentând selectivitate remarcabilă pentru NO₃⁻, în raport cu încărcarea anionică totală a apei, formată în principal din SO₄²⁻, Cl⁻ și HCO₃⁻ (PUROLITE A 400 E, respective A 520 E) [130, 131].

Specificități ridicate la eliminarea NO₂⁻ și NO₃⁻ în cazul unor rapoarte saline defavorabile s-au obținut pe rășini anionice speciale de tipul naftilmetil-aminometil (1-NMA rășină) grefat pe schelet polistirenice [132].

Alte studii relevă încercări de grefare pe suport polistirenice a unor amine alchilate de tipul:



unde: R' reprezintă un radical alchil cu 8 – 12 atomi de carbon.

Pentru astfel de produse comerciale, selectivitatea față de ionii azotit și azotat se menține ridicată chiar și la rapoarte saline Cl⁻/NO_x⁻ de 20:1, la concentrații ale influentului de 50 – 60 mg/l NO_x⁻, respectiv 350 mg/l Cl⁻, pentru o cantitate de apă echivalentă tratată de 70 volume ale stratului de ionit, la o scăpare curentă nedetectabilă.

Regenerarea schimbătorului de anioni poate fi efectuată cu soluții diluate de NaOH sau NH₃ [133].

Numeroase alte studii au fost consacrate de-a lungul timpului în condiții specifice a diferitelor alte tipuri de anioniți pentru tratarea apelor de suprafață sau de adâncime în scop potabil, vizând îndepărtarea azotiților și azotaților [134 - 136].

III.3. CLORINAREA

Clorul reacționează cu viteze mari și stoechiometric cu substanțele anorganice [137]. În cazul prezenței în apă doar a substanțelor anorganice, reprezentarea grafică a clorului rezidual în funcție de doza de clor aplicată, este redată în figura 8.

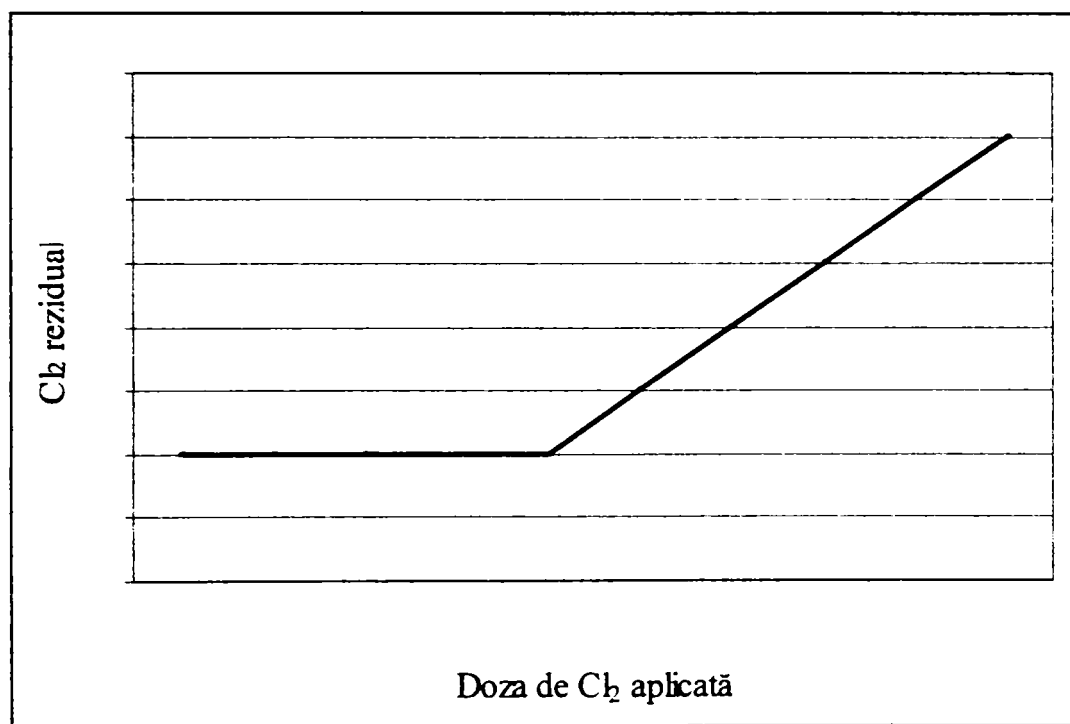


Figura 8. Dependența clorului rezidual de doza de clor aplicată apei, în cazul prezenței în apă doar a substanțelor anorganice.

Se observă că la început Cl_2 este consumat pentru oxidarea substanțelor anorganice și apoi are loc o creștere proporțională a clorului rezidual cu doza de clor aplicată. Mai jos sunt redate câteva elemente, mai frecvent prezente în apă și susceptibile la acțiunea oxidantă a Cl_2 , precum și pH-ul la care are loc acest proces:



III.3.1. ACȚIUNEA CLORULUI ASUPRA AMONIACULUI

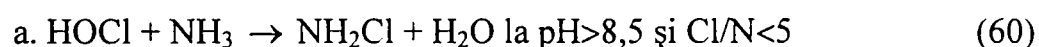
În prezența amoniacului și a unor compuși organici în apă, comportarea Cl₂ ca sterilizant se schimbă total, conducând la modificarea procesului de clorinare [137 - 139].

Reacțiile clorului cu azot amoniacal și azot legat organic duc la formarea unor compuși intermediari, care se caracterizează prin următoarele proprietăți: 1. stabilitate mai mare sau mai puțin pronunțată; 2. caracter saporigen (generator de gust și miros); 3. proprietăți bactericide mai mult sau mai puțin intense.

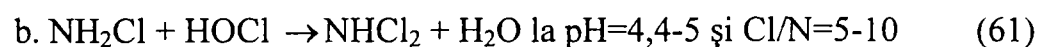
Aceștii produși sunt denumiți obișnuit sub numele de clor legat sau clor combinat.

Dintre compușii cu azot, cel mai important poluant al apelor de suprafață este amoniacul. Reacțiile acestuia cu clorul sunt bine cunoscute, rezultând cloraminele.

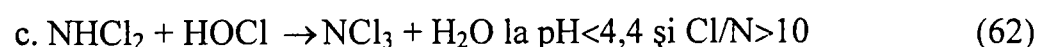
În funcție de pH, de raportul Cl/N amoniacal, de timpul de contact și de temperatură se formează mono, di și triamminele:



Formarea monocloraminei are loc conform mecanismului reacțiilor de ordinul II.



Reacția de formare a dicloraminei este tot de ordinul II, are loc însă de 10⁴ ori mai lent, decât reacția de formare a monocloraminei.



NCl₃ este compusul cel mai stabil, în special la pH-uri scăzute. Datele cinetice arată că și cloraminele au un caracter bactericid însă mai redus comparativ cu al clorului. Astfel clorul este de 20 – 30 de ori mai activ decât dicloramina, iar aceasta de 3-5 ori mai activă decât monocloramina. Rezultă deci că trebuie urmărită formarea produșilor cu substituție ridicată. În acest caz sunt necesare doze de clor, în care raportului Cl/N amoniac > 5. După unii autori acest raport trebuie să fie egal cu 10.

Acțiunea clorului asupra azotului legat organic este mult mai complicată și mai puțin cunoscută, dar este posibil să se desfășoare asemănător. Formarea unor compuși intermediari a condus la noțiunea de break-point.

Pentru obținerea unei ape cu calități corespunzătoare și economic avantajoasă, indiferent de variațiile de calitate a apei brute, se recomandă să se adauge o doză de clor la nivelul break-point-ului. Concepția break-point-ului a fost dezvoltată încă din 1939 de către Farber și Griffin [140].

În cazul unei ape care conține NH_3 și materii organice, curba care redă variația clorului rezidual în funcție de doza de clor adăugată apei, are o formă tipică.

Procesele care au loc la clorinarea apelor conținând NH_3 și compuși organici sunt redată în figura 9.

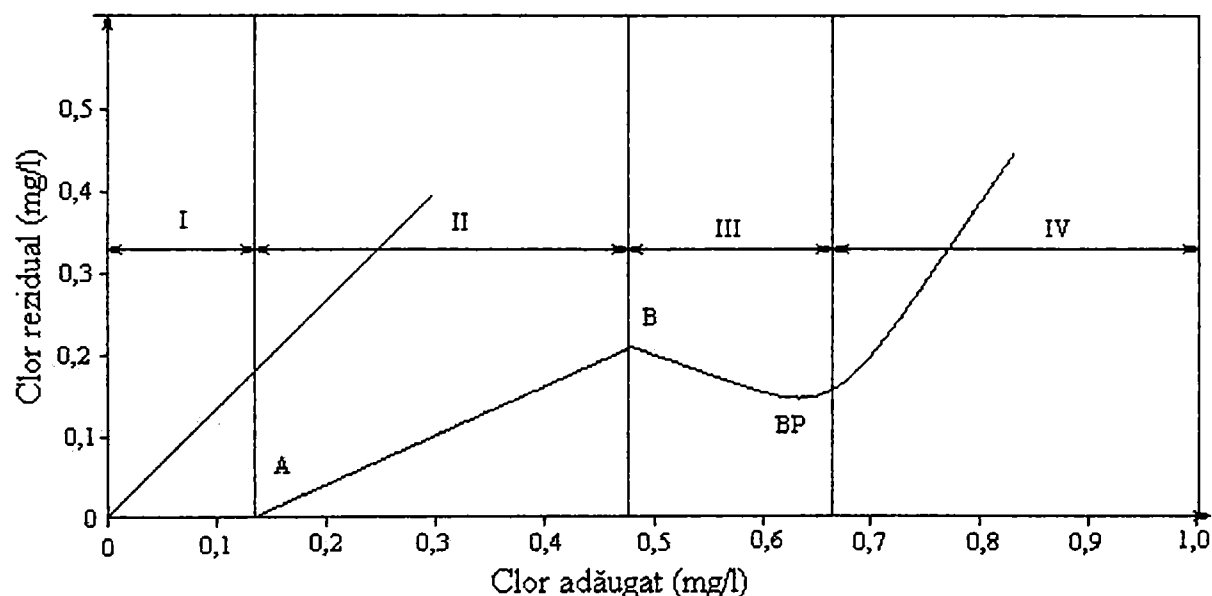


Figura 9. Clorinarea apelor cu conținut de amoniac și compuși organici.

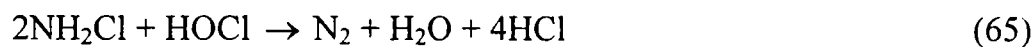
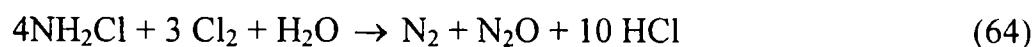
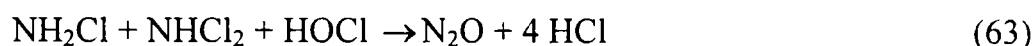
La adăugarea clorului are loc oxidarea rapidă a substanțelor reducătoare de către clor, care este redus la ionul clorură (zona I). Prin mărirea dozei de clor, clorul reacționează cu amoniacul formând în funcție de raportul Cl/N, mono și dicloramina (zona II).

Formarea acestor cloramine este determinată de vitezele de formare, dependente de pH și de temperatură. De asemenea se formează, compuși organoclorurați, prin reacția clorului cu compușii organici din apă. În această zonă clorul rezidual crește odată cu creșterea dozei de clor aplicată (curba AB) atingându-se un maxim în punctul B. După această creștere liniară a clorului rezidual, în zona III are loc o scădere, mai mult sau mai puțin bruscă a acestuia, trecând printr-un minim, denumit **break – point** (punct de ruptură, de inflexiune), reprezentat prin punctul B.P. Break – point-ul corespunde dozei de clor, care trebuie administrată, pentru obținerea unei ape cu calități corespunzătoare. El depinde de cantitatea și de natura speciilor

chimice prezente în apa de tratat. Teoretic la break – point raportul în greutate Cl/N amoniacal este de 7,6/1.

În zona III unii compuși organoclorurați sunt distruși, iar unele cloramine sunt transformate în NCl_3 . Cloramina reziduală este oxidată la N_2O și N_2 , în timp ce clorul este redus la ionul de clor. Prin adăugare în continuare de clor cele mai multe cloramine vor fi oxidate la break-point.

Reacțiile care au loc la distrugerea cloraminelor sunt următoarele:



Mărirea dozei de clor peste break – point, are drept consecință o creștere direct proporțională în clor liber rezidual (zona IV), ca și în cazul unei ape fără NH_3 .

Cantitatea de clor care trebuie adăugată în apă pentru a ajunge la nivelul de clor dorit, se numește **necesar** sau **doză de clor**.

La clorinarea la break – point pot apare temporar unele probleme privitoare la proprietățile organoleptice ale apei, datorită cloraminelor și a unor compuși organoclorurați, care totodată determină scăderea pH-ului, prin acțiunea lor asupra alcalinității apei. Compușii intermediari formați au proprietăți saporigene foarte puternice, explicând „gustul” de clor, care apare în anumite cazuri, chiar pentru doze de tratare insuficiente.

III.4. TRATAREA APEI CU OZON

Ozonul este reactivul oxidant utilizat destul de des în practică pentru tratarea apei în scop potabil. Este un gaz instabil, obținut prin activarea electronică a oxigenului [111, 113].

III.4.1. MECANISMUL DE REACȚIE AL OZONULUI CU COMPUȘI ANORGANICI

Literatura de specialitate [111, 141 - 143] prezintă aspecte privind interacțiunea ozonului cu substanțe anorganice legate în general de aspect aplicative. Sunt prezentate cercetări efectuate pentru elaborarea metodei de oxidare a nitriților la nitrați.

Azotii sunt oxidați foarte rapid prin ozonizare, la azotați:



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

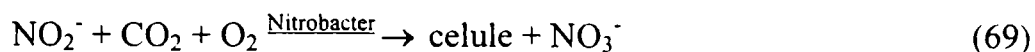
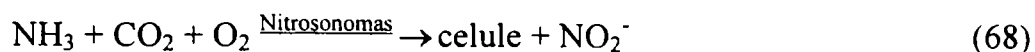
Haag, ș.a. [144] susțin că ozonul nu oxidează ionii NH_4^+ , ci doar amoniacul liber. Viteza de reacție crește considerabil la pH mai mare de 9, creștere ce poate fi pusă pe seama mecanismului de oxidare prin intermediul radicalilor hidroxil. Se știe că substanțele solubile din apă acționează diferit cu O_3 , unele accelerând formarea radicalilor OH^\cdot , iar altele (de exemplu ionii carbonat și bicarbonat) inhibă reacția radicalică, protejând astfel amoniacul față de acțiunea oxidantă a radicalilor OH^\cdot , favorizând în schimb reacțiile O_3 -ului molecular cu NH_3 .

III.5. PROCESE BIOLOGICE

În principiu, epurarea biologică aerobă utilizează colonii dense de microorganisme, denumite **nămol activ** [113]. Apa uzată, preepurată mecanic, este amestecată cu nămol activ recirculat, iar amestecul este aerat în bazinul de aerare, astfel încât O_2 dizolvat să satisfacă condițiile de mediu ale microorganismelor aerobe aglomerate în flocoane de nămol activ. Din aeratoarele apa împreună cu nămolul activ este condusă în decantoarele secundare unde nămolul activ este separat. Nămolul activ excedentar față de rația de recirculare este condus la instalația de condiționare (fermentare sau digestie anaerobă în metatancuri), iar apa decantată este deversată în receptor, dacă se încadrează în limitele de deversare, iar dacă nu, aceasta este condusă spre etapa de epurare avansată [145].

Epurarea biologică a apelor reziduale se poate face aerob (oxidare biochimică) sau anaerob (procedeu mai rar aplicat, propriu în general condiționării nămolurilor). În cele ce urmează se va trata pe larg epurarea biologică aerobă, utilizată la o scară foarte largă.

Acest procedeu se poate aplica la concentrații mari de amoniac din ape. Azotul amoniacal poate fi utilizat ca sursă de energie pentru bacteriile nitrificatoare. Există două grupe de astfel de bacterii: Nitrosomonas, care oxidează azotul amoniacal în nitrit și Nitrobacter, care oxidează nitritul în nitrat. Ambele grupuri sunt chemototrofe și se pot scrie reacțiile [146]:

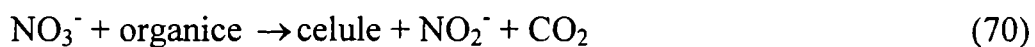


III.5.1. PROCEDEUL BIOLOGIC DE DENITRIFICARE

Această metodă se utilizează în cazul concentrațiilor mari de azotat. Există două tipuri de reducere a cantității de nitrați [147 - 150]:

- asimilare, în care nitratul este redus la valența amoniacului și încorporat în molecule organice
- dezasimilare, în care produsul final este molecula de azot.

Pentru că nu toate populațiile de bacterii prezente în culturile de denitrificare îndeplinesc și reducerea nitratului și reducerea nitritului, procesele trebuie considerate separat:



În majoritatea cazurilor, cantități semnificative de nitrit nu se observă și procesul poate fi descris efectiv cu o expresie totală.

O diferență majoră între procesul de denitrificare și sistemele biologice convenționale este aceea că producția de celule nu scade cu timpul în tot cuprinsul regiunii de operare. Când cantitatea de azot din sistem devine insuficientă, bacteriile încep să producă polizaharide.

Condițiile necesare de denitrificare sunt:

- să se obțină în prealabil o nitrificare bună
- să se dispună de o sursă de carbon organic asimilabil.

Acest procedeu asigură eliminarea de până la 95 % a azotului.

III.5.2. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESUL DE EPURARE BIOLOGICĂ

Conducerea optimă a proceselor de epurare biologică presupune asigurarea unor condiții în care activitatea microorganismelor să fie favorizată în sensul dezideratului de degradare a poluanților existenți în apa reziduală. Pentru cuantificarea sistemului de epurare biologică este necesară definirea unor parametri care, prin valorile lor, indică funcționarea

sistemului. Într-un modul de epurare biologică aerobă, pentru caracterizarea procesului, sunt necesare date care să furnizeze informații. Aceste date se constituie ca și parametri de urmărire ai procesului, iar cantitatea de informație furnizată de aceștia se definește prin următorii indici:

- indicele Mohlman, care reprezintă volumul de nămol decantat într-o perioadă de timp (30 min.) raportat la cantitatea de substanță uscată (s.u.) existentă în sistem;
- viteza de respirație, care se constituie ca și o viteză de consum a oxigenului dizolvat și care este dependentă de concentrația biomasei exprimată în substanță uscată;
- randamentul de epurare, care reprezintă randamentul cu care cantitatea de substanță organică dizolvată este eliminată prin procesul de degradare biologică.

Asupra acestor indicatori, din punct de vedere tehnologic, se poate interveni numai după înțelegerea factorilor care influențează desfășurarea procesului și, mai ales, prin interpretarea valorilor parametrilor prezentați anterior.

Ca urmare, se definesc câțiva factori importanți care trebuie reglați de asemenea manieră încât microorganismele să își desfășoare activitatea în condiții optime. Acești factori sunt:

a) Concentrația oxigenului dizolvat

Concentrația oxigenului dizolvat este dependentă atât de viteza de consum a acestuia în procese metabolice, cât și de viteza de transfer a oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă (apa reziduală). În funcție de sistemul utilizat, concentrația optimă a oxigenului dizolvat va trebui să fie mai mare în cazul sistemelor de epurare biologică intensivă (sistemele discontinue „batch” în care concentrația oxigenului dizolvat se menține la nivelul concentrației de saturație) sau la valori de aproximativ 2 mg/l în cazul sistemelor de epurare biologică aerobă continuă.

Având în vedere că pe platformele industriale există posibilitatea existenței unui excedent de oxigen pur (sistemele industriale de cracare a gazului metan, industria siderurgică, etc.), utilizarea acestui excedent duce la diminuarea consumului energetic necesar procesului, precum și la micșorarea volumului instalațiilor, datorită faptului că presiunea parțială a oxigenului este egală cu presiunea atmosferică în cazul bazinelor de aerare cu turbină sau este mai mare decât presiunea atmosferică în cazul bazinelor de aerare dotate cu rețele de aerare de adâncime. Utilizarea oxigenului sau mărirea vitezei de transfer a oxigenului în mediul apos considerat se impune în anumite în anumite situații, când apare

fenomenul de „umflare” a biomasei, fenomen care se datorează dezvoltării unor culturi filamentoase (alge) cu o viteză mai mare decât a microorganismelor inferioare. În acest context, pe lângă modificarea raportului nutrițional, sistemul aqua – biologic luat în considerare se poate regla nu numai prin intensificarea transferului de oxigen, ci și prin introducerea unor oxidanți chimici care au rolul de inhibare a creșterii acestor alge și de modificare a bilanțului final microorganismele inferioare/microorganismele superioare.

Fenomenul de umflare se manifestă prin faptul că indicele Mohlman are tendință de creștere la valori mai mari decât $150 \text{ cm}^3/\text{g s.u.}$

Viteza de consum a oxigenului de către biomasa existentă în sistemul de epurare, care se poate situa la o valoare de sub $6 \text{ mg O}_2/\text{l.h.}$, indică fenomene de degradare biologică anaerobă, care își au proveniența în faptul indicele Mohlman sa poate afla la o valoare de sub $50 \text{ cm}^3/\text{g s.u.}$, indicație care denotă decantarea biomasei în sistemul de aerare.

b) Temperatura

Dependența proceselor de degradare biologică de temperatură este dată de o relație similară cu cea a lui Arhenius:

$$K_T = K_{T_1}^{\theta(T-T_1)} \quad (72)$$

unde: K_{T,T_1} – constanta de viteză de degradare a substratului la temperatura T , respectiv T_1

θ - coeficientul de activitate al temperaturii (valabil pentru o temperatură cuprinsă între 0 și 35°C).

Creșterea temperaturii peste valoarea de 50°C duce la denaturarea proteinelor celulare și, în consecință, la inactivarea microorganismelor.

În ultimul timp se tinde spre construcții de instalații de epurare biologică a apei închise, care au calitatea de a apăstra o temperatură constantă și de a menține procesul de epurare biologică în condiții optime.

c) Nutriția

Raportul dintre elementele de bază afectate dezvoltării biomasei este $\text{CCO-Cr/N/P}=100/6/1,5$. Pe lângă acest raport nutrițional care trebuie asigurat în funcție de o analiză pertinentă a apelor reziduale care vin în incidența unui sistem de epurare biologic, este neapărat necesară contribuția la aportul nutrițional a oligoelementelor, respectiv a microorganismelor. Astfel, introducerea fierului, în anumite situații, împiedică dezvoltarea microorganismelor filamentoase. Zincul activează o serie întreagă de procese care duc la dezvoltarea biomasei și la intensificarea procesului de epurare biologică.

Reglarea balanței nutriționale se va face întotdeauna după o analiză coerentă a factorilor de mediu, precum și a intrării (apa reziduală), astfel încât valorile nutrienților să fie optime.

d) Toxicitatea mediului

Substanțele poluante din ape pot să fie toxice pentru microorganisme, atât prin structura lor, cât și prin concentrația lor prea mare.

În cazul în care substanțele poluante, prin concentrația lor, prezintă un pericol de toxicitate vis-a-vis de cultura biologică utilizată, se va proceda la diminuarea concentrației acestora prin procedee, între care ultimul va fi diluarea.

În cazul în care poluantul este toxic, faza de epurare biologică va fi adaptată poluantului prin introducerea unor inocului care, din punct de vedere genetic, au capacitatea de degradare a substanței poluante toxice.

e) pH-ul

Datorită faptului că enzimele sunt sensibile la schimbările de pH, variația acestuia poate influența serios viteza de degradare a substanțelor poluante. Diferite microorganisme au pH-uri de activitate optime diferite. Un pH relativ scăzut (5,5 – 6) provoacă o dezvoltare anacronică a microorganismelor filamentoase, a căror dezvoltare creează probleme în faza de decantare.

În general, este indicat un pH cuprins între 6,5 – 8 pentru o dezvoltare biologică aerobă în cazul majorității apelor reziduale.

III.6. STRIPAREA

La concentrații mari amoniacul se poate îndepărta din apă prin stripare [111, 151, 152]. Striparea se poate realiza în două moduri:

- stripare cu abur,
- stripare cu aer.

pH-ul apei trebuie adus în domeniul bazic pentru ca cele două faze apă și amoniacul să se comporte independent.

III.6.1.1. Striparea cu abur (vapori)

Această metodă de distilare se utilizează atunci când amestecul de separat are punctul de fierbere foarte ridicat sau când, prin distilare obișnuită, la temperatura de fierbere a amestecului, acesta se degradează termic [111]. Separarea se bazează pe scăderea temperaturii de fierbere, prin creșterea presiunii parțiale cu ajutorul unui antrenant – vaporii saturați sau supraîncălziți (gaze). De obicei se utilizează vaporii de apă, nemiscibili cu amestecul de separat, care formează amestecuri azeotropice eterogene pozitive care distilă la temperaturi și compoziție constante. Sunt posibile două cazuri:

1. Vaporii sunt supraîncălziți, căldura sensibilă de supraîncălzire fiind suficientă pentru vaporizarea amestecului fără condensarea vaporilor de antrenat (o singură fază lichidă). Pentru un amestec binar $L = 2$, astfel încât pot fi specificate atât presiunea totală cât și temperatura de operare.
2. Vaporii condensează parțial, cedând căldura latentă necesară fierberii azeotropului eterogen format. În acest caz, conform legii fazelor, $L = 1$, deci se poate specifica independent un singur parametru, presiunea sau temperatura.

Dacă se fixează presiunea, sistemului va fierbe la acea temperatură pentru care se realizează condiția: $p = P_A + P_B$ unde P_A și P_B sunt presiunile de vaporii ale antrenatului (A) și, respectiv, antrenantului (B).

Presiunile parțiale ale celor doi componenți sunt: $P_A = y_A \cdot p$; $P_B = y_B \cdot p$; iar raportul constant între compozițiile lor în faza de vaporii:

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A}{P_B} = ct \quad (73)$$

Exprimând, în ultima relație, fracțiile molare funcție de masele antrenatului m_A și antrenantului m_B , și de masele lor moleculare M_A , M_B , aceasta ia forma:

$$\frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_B}{M_B}} = \frac{P_A}{p - P_A} \quad (74)$$

de unde se obține relația pentru consumul specific de antrenant:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{P_A}{p - P_A} \times \frac{M_A}{M_B} \quad (75)$$

Amoniacul poate fi antrenat utilizând vapori de apă ca antrenant, temperatura de fierbere fiind sub 100°C. Reducerea presiunii conduce la scăderea temperaturii de fierbere și deci, la o economie de vapori.

Când gazul este foarte solubil (NH₃), degazarea efectuată la temperaturi mici este o soluție ordinară. Cum solubilitatea gazului scade când crește temperatura, eliminarea este mai ușoară la temperaturi mari.

Această operație se realizează în coloane de stripare cu vapori sau distilatoare (cu reflux), în care vaporii au rol dublu: de reîncălzire a fazei lichide și de antrenare a gazului dizolvat la extragere.

Principala aplicație în tratarea apei este la eliminarea amoniacului din apele reziduale provenite de la obținerea îngrășămintelor cu azot și din efluentul de gazeificare sau cocserie. Apa pentru tratat se introduce în vârful unei coloane, vaporii (aburul) se introduc în contracurent la baza coloanei. Contactul între faza lichidă și gazoasă poate fi asigurat fie printr-o succesiune de platouri, fie printr-o masă de contact repartizată în mai multe etaje [153, 154].

Reținerea amoniacului din apa de tratat, necesită adesea ajutorul prin intrarea inferioară a unei ape concentrate de spălare a amoniacului. Concentrația acesteia permite alegerea destinației apei de spălare (recuperare sau distrugere).

În toate cazurile, realizarea oricărei instalații necesită precauții particulare, atât pentru alegerea echipamentului (coroziunea, depunerea de gudroane), cât și pentru funcționarea lor și exploatare (gaze nocive, producerea accidentelor).

III.6.1.2. Striparea amoniacului cu aer

Striparea amoniacului cu aer din apele reziduale reprezintă o variantă a procesului de aerare, utilizat pentru îndepărtarea gazelor dizolvate în apă. Ionii de amoniu în apă există în echilibru cu amoniacul conform ecuației:



Dacă pH-ul apei este ridicat, peste 7, echilibrul de mai sus este deplasat spre stânga și ionii de amoniu sunt convertiți în amoniac care poate fi îndepărtat ca și gaz prin agitarea apei în prezența aerului.

Deoarece echilibrul este dependent de pH, procentul distribuției amoniacului și a ionilor de amoniu poate fi calculat cu relația:

$$NH_3 \% = \frac{NH_3 \cdot 100}{NH_3 + NH_4} = \frac{100}{1 + \frac{NH_4}{NH_3}} = \frac{100}{1 + \frac{K_b(dH)}{K_w}} \quad (77)$$

De exemplu, la 25°C și un pH = 10 procentul distribuției NH₃ este:

$$\frac{100}{1 + \frac{1,8 \times 10^{-5} \times 10^{-10}}{10^{-14}}} = 85\% \quad (78)$$

Acest procent de distribuție al amoniacului, la 25°C și un pH = 11, este de aproximativ 98 %.

Striparea cu aer se realizează la pH mare. Debitul de aer depinde de temperatura sistemului gaz/lichid, de produșii eliminați (concentrația inițială și finală), de tipul și de înălțimea coloanelor.

Necesarul de aer, care depinde de coeficientul de solubilitate al amoniacului (cca. $1,1 \times 10^6$ mg/l), are un raport teoretic minim aer/lichid de 1400, pentru îndepărtarea a 90% amoniac. Îndepărtarea amoniacului se realizează într-un turn de stripare în care apa tratată este în contracurent cu aerul. Scăderea temperaturii exterioare de la 25 °C la 6 °C (în timpul perioadelor reci) reduce eficiența de stripare cu 30 % și produce formarea gheții în turn.

**CAPITOLUL IV. STUDII ASUPRA DISTRIBUȚIEI COMPUȘILOR
ANORGANICI AI AZOTULUI ÎN ZONA DE SUD – VEST A ȚĂRII ÎN
APELE DE PROFUNZIME**

IV. 1. INTRODUCERE

Suprafața pământului este acoperită în proporție de 78% de apă, inclusiv 4% de către ghețari. Nu toată apa de pe suprafața Terrei este potabilă, rezervele de apă potabilă sunt localizate în ghețari, fluvii, lacuri, atmosferă și în subteran.

Apa este indispensabilă existenței umane. Dacă se încearcă o comparație între conținutul chimic al apei din mări și oceane (89% cloruri, 10% sulfatați, 0,2% carbonați, etc.) și cel al lichidului fiziologic uman, se ajunge la constatarea că proporțiile elementelor naturale sunt aproape aceleași.

Apa dulce disponibilă suferă an de an procese de pierdere a calităților naturale prin intense procese de poluare.

Colectivitățile umane sau constituit și dezvoltat de-a lungul râurilor și marilor lacuri.

Apa potabilă pe Terra se distribuie inegal, astfel în SUA consumul zilnic este de circa 1000 l de apă pe cap locuitor, iar în țările din lumea a treia trei persoane din cinci nu au acces la apă potabilă, iar trei din patru nu beneficiază de condiții sanitar-igienice [155, 156].

Maladiile cauzate de consumul de apă decimează anual circa 15 milioane de copii sub 5 ani, iar jumătate din paturile de spital de pe planetă în 1980 erau ocupate de bolnavii suferind de boli provocate de apă [155, 156].

Pentru consumul potabil, menajer, industrial, agricol producerea energiei se scot anual din circuit circa 2 200 miliarde tone de apă, din care circa 50% se întorc în circuit ca ape uzate, nocive, pentru a caror neutralizare sunt necesare aceeași cantitate de ape curate [157, 158]. Ce se va întâmpla cu rezervele existente în perspectiva extinderii proceselor de poluare?

Cantitatea minimă de apă necesară organismului uman este de 5 l în 24 ore, din care circa 2 l o reprezintă apa consumată ca atare. Cantitatea de apă consumată crește în condițiile unui mediu cald sau al unei activități fizice mai intense.

Apa nu este utilizată doar ca necesar strict fiziologic ci și pentru alte scopuri necesare activității zilnice. Astfel pentru curățenia corporală omul folosește zilnic circa 40 l de apă, la care se adaugă apa necesară pregătirii alimentelor, a întreținerii hainelor, locuinței, etc. Conform datelor Organizației Mondiale a Sănătății pentru acoperirea nevoilor directe ale populației sunt necesare minimum 100 l de apă pe zi pentru fiecare locuitor [159, 160].

Dar aici nu este inclusă apa utilizată pentru nevoile industriale, fie ca materie primă fie la întreținerea diverselor aparate, fie ca transportator al unor produse, fie ca apă de răcire. Astfel pentru producerea unei tone de fontă sunt necesare circa 15 000 l de apă, al unei tone de hârtie 250 000 l, a unei tone de carne de circa 10 000 l, al unei tone de zahăr de 100 000 l

de apă, pentru producerea unui litru de bere se pierd 30 de litri de apă [158]. Apa este utilizată și pentru nevoi agrozootehnice, pentru îngrijirea animalelor și adăposturilor acestora.

Să nu uităm și de folosirea bazinelor de apă pentru odihnă, sport precum și pentru formarea microclimatului.

Statisticile Organizației Mondiale a Sănătății arată creșterea încontinuu a necesităților de apă, fapt ce duce la resimțirea acută a lipsei de apă de către zone întregi ale pământului [161].

În funcție de spectrul conținutului de săruri și poluanți în apa utilizată de către om un timp îndelungat, poate condiționa unele stări premorbide a organismului și asociindu-se cu particularități genetice și biologice a individului contribuie la declanșarea patologiilor chimice de natură hidrică.

În marea majoritate, afecțiunile pot fi evitate prin distribuirea unei ape de bună calitate populației din mediul urban și rural. Consumul de apă salubră (apă lipsită de impurități, proprie sănătății, obținută prin metode tehnologice moderne), fiind considerat ca unul dintre indicatorii de bază a civilizației [161].

În acest context în cele ce urmează sunt prezentate date referitoare la conținutul de compuși anorganici ai azotului în ape utilizate de către oameni, atât în mediul urban, cât și în mediul rural.

IV. 2. MOD DE LUCRU

Cele 844 de probe de ape din fântâni, foraje, puțuri au fost analizate pe parcursul a cinci ani, 2001 – 2005, din județele din sud – vestul României.

Metoda de determinare a compușilor anorganici ai azotului din apă se face conform STAS pentru amoniac [161 - 166], STAS 3048/1-77 pentru azotați [164 - 167] și SR 3048/2-96 pentru azotit [164 – 166, 168, 169]. Principiul metodelor sunt:

- Amoniacul în mediu alcalin formează cu reactivul Nessler (tetraiodomercuriatul de potasiu) iodura amido-oxi-dimercurică de culoare galbenă, portocalie sau roșie a cărei intensitate se măsoară fotometric și este proporțională cu concentrația de amoniac. Cu absorbanta obținută se calculează cantitatea corespunzătoare de amoniac folosind curba de etalonare [162].
- Ionii de azotat (NO_3^-) reacționează cu acidul fenoldisulfonic formând derivatul nitrofenosulfonic de culoare galbenă. Intensitatea culorii se măsoară fotometric, la lungimea de undă de 410 nm pentru conținuturi până la 10 mg NO_3^-/l și la lungimea de

undă de 480 nm, pentru conținuturi între 10-100 mg NO₃⁻/l. Pentru concentrații mai mari de 100 mg NO₃⁻/l se fac diluții.[167]

- Ioni nitrit în mediu puternic acid, reacționează cu acidul sulfanilic formând o sare de diazoniu, care la pH 2 - 2,5 dă o reacție de culoare cu α -naftalamină și formează un compus azoic, de culoare roșie, a cărui absorbantă se măsoară la lungimea de undă de 520 nm [168, 169].

În interpretarea datelor obținute s-au luat în considerare limitele maxime admise de normele sanitare în vigoare la nivel internațional [12] și național [14, 15].

Datele experimentale au fost prelucrate cu programul Windows – Excel.

IV.3. REZULTATE EXPERIMENTALE

Datele referitoare la monitorizarea compoziției apelor studiate sunt prezentate în anexa 1, repartizate pe județe: Arad, Caraș Severin, Hunedoara și Timiș.

IV.4. STUDIUL DISTRIBUȚIEI IONULUI AMONIU ÎN APELE DE PROFUNZIME LUATE ÎN STUDIU

Din datele prezentate în anexa 1 s-a stabilit intervalul valoric în care se găsește concentrația ionului de amoniu în apele studiate, precum și proporția în care se depășește concentrația maximă admisă (tabel 1) [170 - 172].

Tabelul 1. Intervalul de concentrație a ionilor de amoniu din probele de apă (mg/l) și % probe cu valori mai mari decât concentrația maximă admisă.

Nr. crt.	Denumirea localității	Nr. probe analizate	Interval de concentrație (mg/l)	Concentrație medie (mg/l)	Probe cu $c_{NH_4^+} > 0,5$ mg/l (%)
1	2	3	4	5	6
	<i>Arad</i>	71			
1	Apateu	1	0,0	0,0	0
2	Arad	5	0,0-0,20	0,05	0
3	Chișinău Criș	1	0,00	0,00	0
4	Cintei	1	0	0	0
5	Covăsânț	31	0,00-0,50	0,04	0
6	Curtici	1	0,0	0,0	0
7	Dorobanți	1	0,0	0,0	0
8	Fiscuț	1	0,10	0,10	0

Tabelul 1. Continuare

1	2	3	4	5	6
9	Ghioroc	7	0,00-0,10	0,05	0
10	Grăniceri	2	0,00-0,20	0,10	0
11	Gura Hont	1	0,00	0,00	0
12	Ineu	2	0,00	0,00	0
13	Lipova	1	0,20	0,20	0
14	Mișca	1	0,00	0,00	0
15	Pâncota	2	0,00	0,00	0
16	Pecica	1	0,00	0,00	0
17	Pilu	2	3,5-4,0	3,75	100
18	Sântana	1	0,00	0,00	0
19	Satu Nou	1	0,00	0,00	0
20	Sepreuş	1	0,00	0,00	0
21	Șiclău	1	0,00	0,00	0
22	Socodor	1	0,00	0,00	0
23	Țipari	1	0,04	0,04	0
24	Vânători	1	0,00	0,00	0
25	Vârșand	1	0,00	0,00	0
26	Zărand	1	0,00	0,00	0
27	Zerind	1	0,00	0,00	0
	<i>Caraș Severin</i>	15	0,00	0,00	0
1	Bocșa	1	0,00	0,00	0
2	Caransebeș	3	0,08-0,12	0,10	0
3	Păltiniș	1	2,80	2,80	100
4	Poiana Mărului	2	0,06-0,07	0,07	0
5	Pojejena	1	0,94	0,94	100
6	Reșița	3	0,00-2,00	0,67	33.3
7	Teregova	1	0,10	0,10	0
8	Zervești	3	0,00-0,15	0,09	0
	<i>Hunedoara</i>	18			
1	Bârsău	1	0,00	0,00	0
2	Dobra	2	0,00	0,00	0
3	Folorât	1	0,00	0,00	0
4	Geoagiu	4	0,00	0,00	0
5	Hațeg	1	0,02	0,02	0
6	Hunedoara	1	0,09	0,09	0
7	Ilia	2	0,00	0,00	0
8	Mintia	6	0,00-3,64	1,48	50
	<i>Timiș</i>	740			
1	Albina	5	0,46-1,98	1,56	80
2	Alioș	24	0,00-0,36	0,03	0
3	Beregsău Mare	2	0,00	0,00	0
4	Beregsău Mic	2	0,20-1,80	1,00	50
5	Biled	1	0,00	0,00	0
6	Birda	1	0,00	0,00	0
7	Bogda	1	0,00	0,00	0
8	Bucovăț	2	0,00-0,09	0,05	0
9	Buziaș	1	4,24	4,24	100
10	Calacea	1	0,78	0,78	100

Tabelul 1. Continuare

1	2	3	4	5	6
11	Cărpiniș	1	1,40	1,40	100
12	Cenei	4	1,15-1,41	1,28	100
13	Chevereșul Mare	1	1,89	1,89	100
14	Chizătău	3	0,05-1,19	0,44	33.3
15	Ciacova	30	0,23-0,93	0,58	66.7
16	Ciarda Roșie	20	0,00-9,81	0,65	10
17	Crai Nou	3	0,40-1,76	0,92	66.7
18	Cruceni	3	1,05-1,10	1,10	100
19	Denta	2	0,89-0,96	0,92	100
20	Diniaș	2	1,23-1,71	1,47	100
21	Dracșina	2	0,40-0,49	0,44	0
22	Dumbrăvița	26	0,00-0,71	0,26	7.7
23	Fibiș	12	0,00-0,60	0,12	16.7
24	Gătaia	4	0,00-1,50	0,36	75
25	Giarmata Vii	39	0,00-0,39	0,30	0
26	Giulvăz	3	0,23-1,57	1,00	100
27	Hitiaș	1	0,00	0,00	0
28	Ionel	28	0,01-9,40	1,40	92.9
29	Ivanda	8	0,21-0,86	0,58	62.5
30	Izvin	1	0,09	0,09	0
31	Jimbolia	1	0,20	0,20	0
32	Lățunaș	13	0,00-1,06	0,13	7.69
33	Lugoj	5	0,00-0,95	0,55	60
34	Mașloc	35	0,00-0,55	0,06	2.85
35	Moșnița Nouă	31	0,00-4,24	0,41	19.4
36	Moșnița Veche	20	0,03-2,37	0,36	25
37	Orțișoara	4	0,00	0,00	0
38	Otelec	24	0,29-1,88	1,08	87.5
39	Pădureni	1	0,00	0,00	0
40	Peciu Nou	3	0,80-1,10	0,96	100
41	Pustiniș	19	0,61-1,55	0,93	100
42	Răuți	2	0,95-1,78	1,36	100
43	Recaș	3	0,00-4,7	1,57	33.3
44	Remetea Mică	1	0,65	0,65	100
45	Rovinița Mare	3	0,36-0,42	0,38	0
46	Sânicolau Mare	3	0,00-0,15	0,06	0
47	Sânmartinu Maghiar	2	0,91-0,95	0,93	100
48	Sânmartinu Sârbesc	2	0,75-0,88	0,81	100
49	Sânmihaiu German	28	0,00-1,94	0,48	37.1
50	Sânmihaiu Român	63	0,00-9,25	0,54	36,5
51	Șandra	1	0,10	0,10	0
52	Timișoara	135	0,00-1,05	0,35	13.3
53	Topolovățu Mare	2	0,00-0,02	0,01	0
54	Uivar	8	0,31-1,58	0,99	87.5
55	Urseni	41	0,00-2,96	0,35	22
56	Utvin	58	0,00-10,76	0,81	50

Repartizarea concentrației ionului de amoniu în funcție de adâncimea fântânilor se prezintă ca în tabelul 2 și în figura 10:

Tabelul 2. Valorile ionului de amoniu repartizate pe adâncimea fântânilor studiate.

Nr. crt.	Adâncimea fântânilor (m)	Nr. probe analizate	Interval de concentrație (mg/l)	Concentrație medie (mg/l)	Probe cu $c_{NH_4^+} > 0,5$ mg/l (%)
1	0 – 10	299	0,00-9,25	0,30	14.4
2	11 – 30	153	0,00-9,81	0,36	17.0
3	31 – 50	37	0,00-2,31	0,72	51.4
4	51 – 70	59	0,00-1,94	0,62	49.2
5	71 – 90	92	0,00-10,76	0,90	69.6
6	91 – 110	147	0,00-1,59	0,44	29.3
7	111 – 150	34	0,00-9,40	0,92	52.94
8	151 – 200	23	0,05-1,57	0,81	73.91

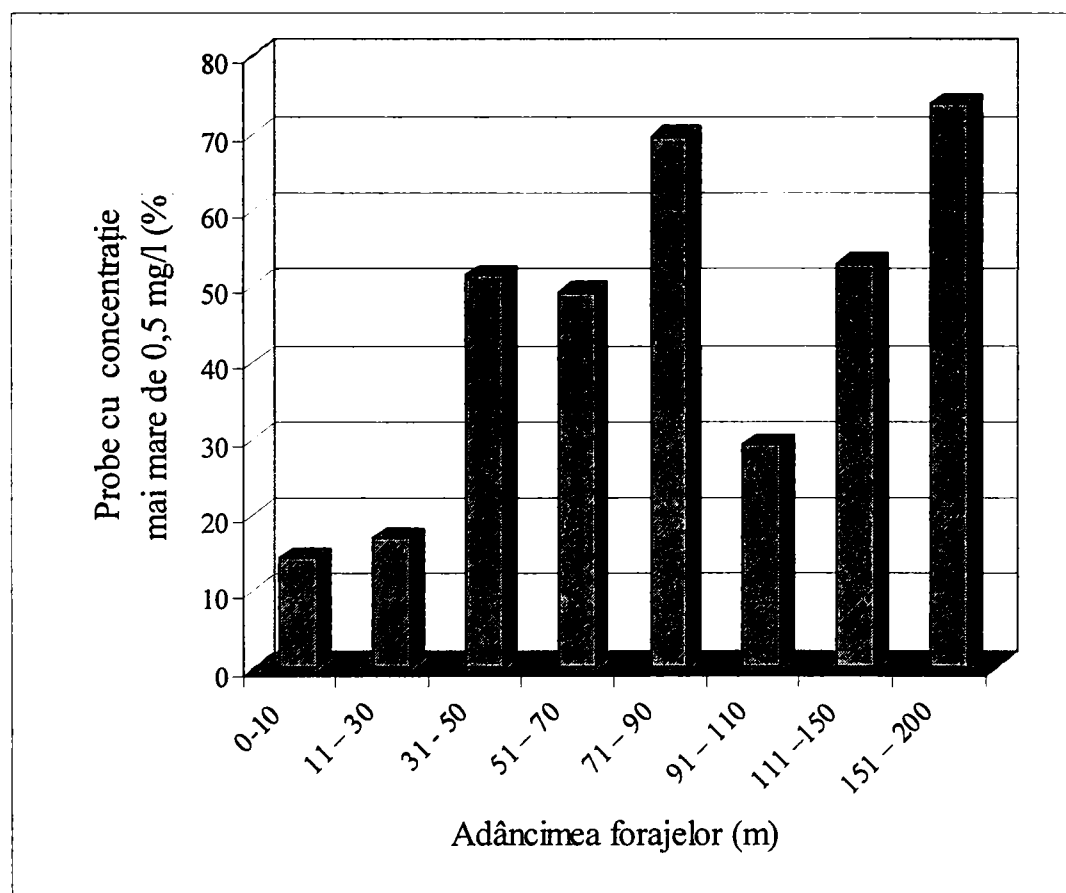


Figura 10. Probe care prezintă concentrația ionului de amoniu mai mare decât 0,5 mg/l (%) în corelație cu adâncimea forajelor studiate.

Din tabelul de mai sus și din figura rezultă foarte elocvent faptul că straturile freatice din zona de sud – vest a țării prezintă o concentrație mai mică sau mai mare de ioni de amoniu ceea ce face necesară studierea unor metode fiabile pentru îndepărtarea acestuia.

Zonele cu concentrații mai mari a ionului amoniu decât valoarea înscrisă în normele sanitate [12, 14, 15], în apele utilizate în scop potabil sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3. Repartiția concentrației ionului amoniu pe zonele studiate

Zone cu ioni de amoniu sub valoarea de 0,5 mg/l	Zone cu ioni de amoniu între valoarea de 0,5 -1 mg/l	Zone cu ioni de amoniu peste valoarea de 1 mg/l
1	2	3
<i>Arad</i> Apateu Arad Chișinău Criș Cintei Covăsânt Curtici Dorobanți Fiscuț Ghioroc Grăniceri Gura Honț Ineu Lipova Mișca Pâncota Pecica Sântana Satu Nou Sepreuş Șiclău Socodor Țipari Vânători Vârșand Zărand Zerind	<i>Arad</i>	<i>Arad</i> Pilu
<i>Caraș Severin</i> Bocșa Caransebeș Poiana Mărului Teregova Zervești	<i>Caraș Severin</i> Pojejena	<i>Caraș Severin</i> Păltiniș Reșița
<i>Hunedoara</i> Bârsău Dobra Folorât Geoagiu Hațeg Hunedoara Ilia	<i>Hunedoara</i>	<i>Hunedoara</i> Mintia
<i>Timiș</i> Alioș	<i>Timiș</i> Calacea	<i>Timiș</i> Albina

Tabelul 3. Continuare

1	2	3
Beregsău Mare	Ciacova	Beregsău Mic
Biled	Ciarda Roșie	Buziaș
Birda	Denta	Cărpiniș
Bogda Bucovăț	Dumbrăvița Fibiș	Cenei Chevereșul Mare
Dracșina	Lugoj	Chizătău
Giarmata Vii	Mașloc	Crai Nou
Hitiaș	Remetea Mică	Cruceni
Ivanda	Sânmartinu Maghiar	Diniaș
Izvin	Sânmartinu Sârbesc	Gătaia
Jimbolia		Giulvăz
Orțișoara		Ionel
Pădureni		Lățunaș
Rovinița Mare		Moșnița Nouă
Sânicolau Mare		Moșnița Veche
Topolovățu Mare		Otelec
		Peciu Nou
		Pustiniș
		Răuți
		Recaș
		Sânmihaiu Român
		Sânmihaiu German
		Timișoara
		Uivar
		Urseni
		Utvin

Studiul arată că mai există zone în care apa prezintă caracteristicile unei ape potabile direct de la sursă nefiind necesară intervenția omului pentru a o potabiliza din punctul de vedere al parametrilor studiați. De asemenea se observă o creștere accentuată a zonelor în care apa prezintă o concentrație depășind concentrația normată de legislația sanitară, ape care pot fi utilizate în scopuri menajere.

În coloana a treia a acestui tabel se observă zone în care unele ape nu pot fi utilizate fără riscuri în scop potabil sau menajer și se impune utilizarea unei tratări prelabile în vederea îndepărtării acestui poluant.

Se observă o îmbogățire a apelor cu ioni de amoniu între anii 2001 și 2005 principala cauză fiind ploile abundente din ultimi ani, care au influențat în mod direct conținutul de amoniac din ape, prin spălarea solurilor și infiltrarea acestei ape în straturile freatice subterane.

**IV.5. STUDIUL DISTRIBUȚIEI IONULUI AZOTIT ÎN APELE DE PROFUNZIME
LUATE ÎN STUDIU**

Ionul de azotit se regăsește în ape foarte rar din cauza reacțiilor care au loc, transformarea acestuia în azotat sau amoniac fiind un proces rapid [170 - 173].

Datele referitoare la concentrația ionului de azotit în apele de adâncime studiate sunt prezentate în tabelul 4:

Tabelul 4 . Valoriile ioni de azotit din probele de apă (mg/l) și % probe cu valori mai mari decât concentrația maximă admisă.

Nr. crt.	Denumirea localității	Nr.probe analizate	Interval de concentrație (mg/l)	Concentrație medie (mg/l)	Probe cu $c_{NO_2^-} > 0,5$ mg/l (%)
1	2	3	4	5	6
	<i>Arad</i>	71			
1	Apateu	1	0,00	0,00	0
2	Arad	5	0,000-0,090	0,019	0
3	Chișinău Criș	1	0,002	0,002	0
4	Cintei	1	0,003	0,003	0
5	Covăsânț	31	0,000-0,100	0,017	0
6	Curtici	1	0,000	0,000	0
7	Dorobanți	1	0,000	0,000	0
8	Fiscuț	1	0,610	0,610	100
9	Ghioroc	7	0,000-0,010	0,000	0
10	Grăniceri	2	0,000	0,000	0
11	Gura Honț	1	0,002	0,002	0
12	Ineu	2	0,000	0,000	0
13	Lipova	1	0,000	0,000	0
14	Mișca	1	0,000	0,000	0
15	Pâncota	2	0,001-0,002	0,002	0
16	Pecica	1	0,000	0,000	0
17	Pilu	2	0,000	0,000	0
18	Sântana	1	0,003	0,003	0
19	Satu Nou	1	0,000	0,000	0
20	Sepreuș	1	0,000	0,000	0
21	Șiclău	1	0,001	0,001	0
22	Socodor	1	0,000	0,000	0
23	Țipari	1	0,007	0,007	0
24	Vânători	1	0,000	0,000	0
25	Vârșand	1	0,000	0,000	0
26	Zărand	1	0,001	0,001	0
27	Zerind	1	0,000	0,000	0
	<i>Caraș Severin</i>	15			
1	Bocșa	1	0,000	0,000	0
2	Caransebeș	3	0,000-0,001	0,000	0
3	Păltiniș	1	0,000	0,000	0

Tabelul 4. Continuare

1	2	3	4	5	6
4	Poiana Mărului	2	0,000	0,000	0
5	Pojejena	1	0,042	0,042	0
6	Reșița	3	0,000	0,000	0
7	Teregova	1	0,000	0,000	0
8	Zervești	3	0,000-0,016	0,010	0
	<i>Hunedoara</i>	18			
1	Bârsău	1	0.920	0.920	100
2	Dobra	2	0,003-0,009	0,006	0
3	Folorât	1	0,007	0,007	0
4	Geoagiu	4	0,003-0,010	0,008	0
5	Hațeg	1	0,007	0,007	0
6	Hunedoara	1	0,021	0,021	0
7	Ilia	2	0,001-0,980	0,500	50
8	Mintia	6	0,000-0,590	0,190	33.3
	<i>Timiș</i>	740			
1	Albina	5	0,010-0,43	0,29	0
2	Alioș	24	0,000-0,170	0,030	0
3	Beregsău Mare	2	0,000-0,050	0,030	0
4	Beregsău Mic	2	0,000-0,300	0,150	0
5	Biled	1	0,000	0,000	0
6	Birda	1	0,001	0,001	0
7	Bogda	1	0,003	0,003	0
8	Bucovăț	2	0,000-0,060	0,030	0
9	Buziaș	1	0,000	0,000	0
10	Calacea	1	0,000	0,000	0
11	Cărpiniș	1	0,000	0,000	0
12	Cenei	4	0,000	0,000	0
13	Chevereșul Mare	1	0,009	0,009	0
14	Chizătău	3	0,020-0,500	0,190	0
15	Ciacova	30	0,000-0,040	0,010	0
16	Ciarda Roșie	20	0,010-0,380	0,140	0
17	Crai Nou	3	0,000-0,020	0,010	0
18	Cruceni	3	0,020-0,030	0,025	0
19	Denta	2	0,000-1,200	0,600	50
20	Diniaș	2	0,040-0,080	0,060	0
21	Dracșina	2	0,170-0,60	0,390	50
22	Dumbrăvița	26	0,000-0,090	0,020	0
23	Fibiș	12	0,000-0,210	0,030	0
24	Gătaia	4	0,000-0,020	0,010	0
25	Giarmata Vii	39	0,000-0,510	0,070	2,6
26	Giulvăz	3	0,006-0,012	0,009	0
27	Hitiaș	1	0,010	0,010	0
28	Ionel	28	0,010-2,390	0,17	10,7
29	Ivanda	8	0,010-3,110	0,490	25
30	Izvin	1	0,009	0,009	0
31	Jimbolia	1	0,000	0,000	0
32	Lățunaș	13	0,020-0,150	0,040	0
33	Lugoj	5	0,010-0,040	0,020	0
34	Mașloc	35	0,000-0,170	0,050	0

Tabelul 4. Continuare

1	2	3	4	5	6
35	Moșnița Nouă	31	0,010-0,400	0,070	0
36	Moșnița Veche	20	0,007-0,607	0,116	5
37	Orțișoara	4	0,000-0,300	0,085	0
38	Otelec	24	0,009-2,412	0,138	4,2
39	Pădureni	1	0,000	0,000	0
40	Peciu Nou	3	0,000-0,20	0,088	0
41	Pustiniș	19	0,010-0,134	0,029	0
42	Răuți	2	0,019-0,037	0,028	0
43	Recaș	3	0,000-0,070	0,024	0
44	Remetea Mică	1	0,000	0,000	0
45	Rovinița Mare	3	0,000-0,002	0,001	0
46	Sânicolau Mare	3	0,000	0,000	0
47	Sânmartinu Maghiar	2	0,019	0,019	0
48	Sânmartinu Sârbesc	2	0,033	0,033	0
49	Sânmihaiu German	28	0,000-0,750	0,161	7,1
50	Sânmihaiu Român	61	0,000-0,480	0,081	0
51	Șandra	1	0,020	0,020	0
52	Timișoara	135	0,000-0,167	0,009	0
53	Topolovățu Mare	2	0,000	0,000	0
54	Uivar	8	0,011-0,270	0,051	0
55	Urseni	41	0,000-1,240	0,170	4,8
56	Utvin	58	0,000-0,960	0,063	1,7

Repartizarea concentrației ionului de azotit în funcție de adâncimea fântânilor se prezintă ca în tabelul 5 și în figura 11 [171 - 173]:

Tabelul 5. Valorile ionului de azotit repartizate pe adâncimea fântânilor studiate

Nr. crt.	Adâncimea fântânilor (m)	Nr. probe analizate	Interval de concentrație (mg/l)	Concentrație medie (mg/l)	Probe cu $c_{NO_2^-} > 0,5$ mg/l (%)
1	0-10	299	0,000-1,240	0,104	2,7
2	11 – 30	153	0,000-3,110	0,074	2,7
3	31 - 50	37	0,000-1,200	0,077	5,4
4	51 – 70	59	0,000-2,412	0,068	1,7
5	71 – 90	91	0,000-0,850	0,040	1,1
6	91 – 110	146	0,000-0,110	0,011	0
7	111 –150	34	0,000-2,385	0,115	5,9
8	151 – 200	23	0,000-0,500	0,043	0

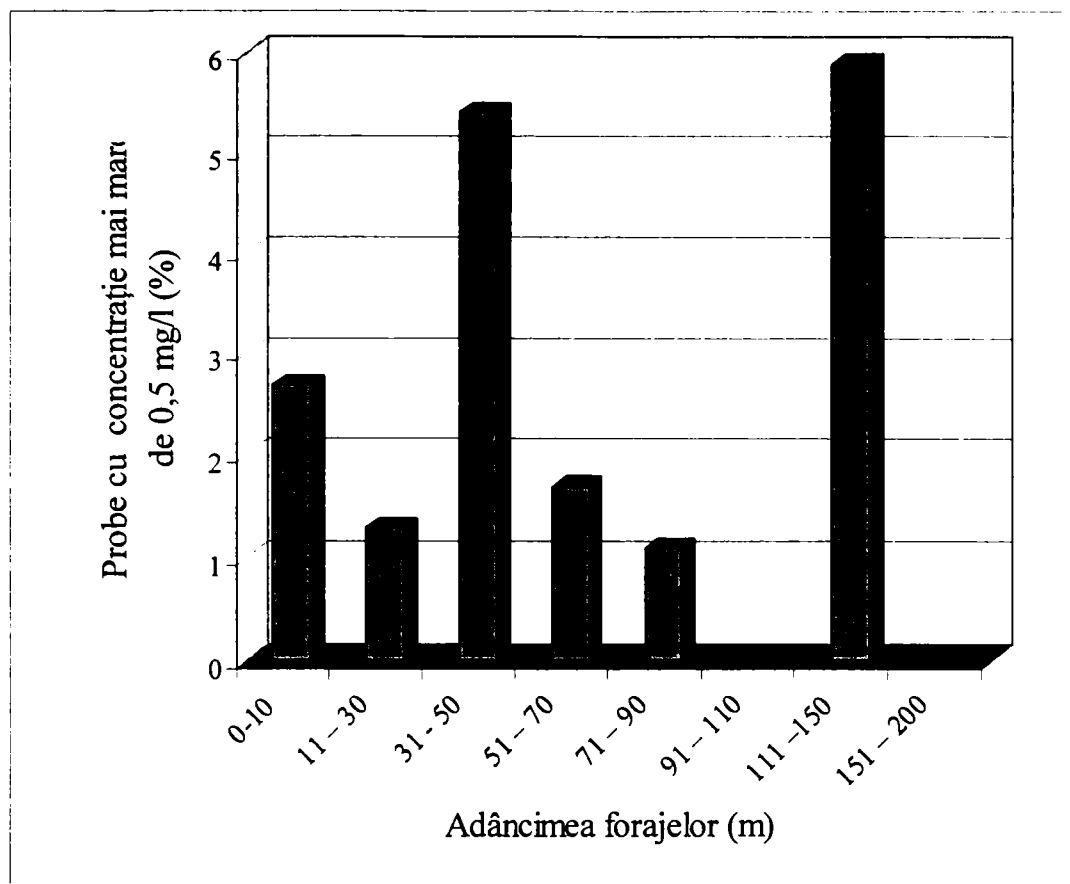


Figura 11. Probe care prezintă concentrația ionului de azotit mai mare decât 0,5 mg/l (%) în corelație cu adâncimea forajelor studiate.

Se observă că numărul de probe care prezintă concentrație mărită de azotit sunt în număr mult mai redus decât probele care prezintă depășiri la ionul de amoniu.

Zonele cu concentrații depășite de ioni de azotit în apele utilizate în scop potabil față de valoare înscrisă în normele sanitate [12, 14, 15] sunt redată în tabelul 6.

Tabelul 6. Zone cu concentrații depășite la ionul azotit.

Zone cu ioni de azotit sub valoarea de 0,5 mg/l	Zone cu ioni de azotit peste valoarea de 0,5 mg/l
1	2
Arad Apateu Arad Chișinău Criș Cintei Covăsânț Curtici Dorobanți Ghioroc Grâniceri Gura Hont Ineu	Arad Fescuț

Tabelul 6. Continuare

1	2
Lipova Mișca Pâncota Pecica Pilu Sântana Satu Nou Sepreuş Șiclău Socodor Țipari Vânători Vârșand Zărand Zerind	
<i>Caraș Severin</i> Bocșa Caransebeș Păltiniș Poiana Mărului Pojejena Reșița Teregova Zervești	<i>Caraș Severin</i>
<i>Hunedoara</i> Dobra Folorât Geoagiu Hațeg Hunedoara	<i>Hunedoara</i> Bârsău Ilia Mintia
<i>Timiș</i> Albina Alioș Beregsău Mare Beregsău Mic Biled Birda Bogda Bucovăț Buziaș Calacea Cărpiniș Cenei Chevereșul Mare Chizătău Ciacova Ciarda Roșie Crai Nou Cruceni	<i>Timiș</i> Denta Drașina Giarmata Vii Ionel Moșnița Veche Otelec Sânmihaiu German Urseni Utvin

Tabelul 6. Continuare

1	2
Dinaș Dumbrăvița Fibiș Gătaia Giulvăz Hitiaș Ivanda Izvin Jimbolia Lățunaș Lugoj Mașloc Moșnița Nouă Orțișoara Pădureni Peciu Nou Pustiniș Răuți Recaș Remetea Mică Rovinița Mare Sânicolau Mare Sânmartinu Maghiar Sânmartinu Sârbesc Sânmihaiu Român Șandra Timișoara Topolovățu Mare Uivar	

Numărul de zone în care concentrația în apele de profunzime depășește concentrația maximă admisă în normele sanitare este simțitor mai scăzut decât în cazul ionului de amoniu.

IV.6. STUDIUL DISTRIBUȚIEI IONULUI AZOTAT ÎN APELE DE PROFUNZIME LUATE ÎN STUDIU

Datele referitoare la concentrația ionului de azotit în apele de adâncime studiate sunt prezentate în tabelul 7 [170 - 175]:

Tabelul 7. Valoriile ionilor de azotat din probele de apă (mg/l) și % probe cu valori mai mari decât concentrația maximă admisă.

Nr. crt.	Denumirea localității	Nr. probe analizate	Interval de concentrație (mg/l)	Concentrație medie (mg/l)	Probe cu $c_{NO_3^-} > 50$ mg/l (%)
1	2	3	4	5	6
	<i>Arad</i>	71			
1	Apateu	1	4,5	4,5	0
2	Arad	5	0,0-3,7	1,1	0
3	Chișinău Criș	1	2,0	2,0	0
4	Cintei	1	0,0	0,0	0
5	Covăsânț	31	7,3-160,0	46,4	35,5
6	Curtici	1	0,3	0,3	0
7	Dorobanți	1	20,2	20,2	0
8	Fiscuț	1	45,5	45,5	0
9	Ghioroc	7	12,0-69,0	37,1	28,6
10	Grăniceri	2	0,0	0,0	0
11	Gura Honț	1	0,0	0,0	0
12	Ineu	2	29,3	29,3	0
13	Lipova	1	0,0	0,0	0
14	Mișca	1	0,0	0,0	0
15	Pâncota	2	2,8-16,5	9,7	0
16	Pecica	1	0,1	0,1	0
17	Pilu	2	0,0-2,0	1,0	0
18	Sântana	1	5,0	5,0	0
19	Satu Nou	1	0,0	0,0	0
20	Sepreș	1	0,0	0,0	0
21	Șiclău	1	0,0	0,0	0
22	Socodor	1	0,0	0,0	0
23	Țipari	1	60,5	60,5	100
24	Vânători	1	0,0	0,0	0
25	Vârșand	1	7,5	7,5	0
26	Zărand	1	5,0	5,0	0
27	Zerind	1	0,0	0,0	0
	<i>Caraș Severin</i>	15			
1	Bocșa	1	74,3	74,3	100
2	Caransebeș	3	2,0-8,0	4,3	0
3	Păltiniș	1	6,7	6,7	0
4	Poiana Mărului	2	4,8-6,1	5,5	0
5	Pojejena	1	51,4	51,4	100
6	Reșița	3	0,0-46,2	15,4	0
7	Teregova	1	0,1	0,1	0
8	Zervești	3	8,6-63,9	27,4	33,3
	<i>Hunedoara</i>	18			
1	Bârsău	1	12,2	12,2	0
2	Dobra	2	1,6-1,8	1,7	0
3	Folorât	1	3,9	3,9	0
4	Geoagiu	4	1,2-3,2	2,6	0
5	Hațeg	1	25,2	25,2	0
6	Hunedoara	1	3,1	3,1	0

Tabel 7. Continuare.

1	2	3	4	5	6
7	Ilia	2	0,8-12,2	6,5	0
8	Mintia	6	24,1-42,3	32,6	0
	<i>Timiș</i>	740			
1	Albina	5	0,65-18,1	10,33	0
2	Alioș	24	5,7-169,4	77,6	66,7
3	Beregsău Mare	2	70,0-91,1	80,6	100
4	Beregsău Mic	2	4,8-140,0	72,4	100
5	Biled	1	0,0	0,0	0
6	Birda	1	15,8	15,8	0
7	Bogda	1	110,0	110,0	100
8	Bucovăț	2	0,0-3,8	1,9	0
9	Buziaș	1	7,0	7,0	0
10	Calacea	1	2,8	2,8	0
11	Cărpiniș	1	1,3	1,3	0
12	Cenei	4	0,9-12,4	9,1	0
13	Chevereșul Mare	1	0,2	0,2	0
14	Chizătău	3	0,1-2,0	1,3	0
15	Ciacova	30	0,1-3055,0	360,0	16,7
16	Ciarda Roșie	20	2,3-73,4	21,6	10
17	Crai Nou	3	0,0-5,6	3,7	0
18	Cruceni	3	0,0-0,2	0,1	0
19	Denta	2	1,1-1,5	1,3	0
20	Diniaș	2	0,0-1,3	0,7	0
21	Dracșina	2	147,0-170,0	158,4	100
22	Dumbrăvița	26	1,1-53,61	12,7	3,8
23	Fibiș	12	4,0-381,3	107,1	66,6
24	Gătaia	4	0,0-4,6	1,1	0
25	Giarmata Vii	39	0,0-228,8	48,7	35,9
26	Giulvăz	3	1,7-13,0	5,9	0
27	Hitiaș	1	3,1	3,1	0
28	Ionel	28	0,0-110,0	7,94	3,6
29	Ivanda	8	0,0-823,0	141,5	37,5
30	Izvin	1	0,0	0,0	0
31	Jimbolia	1	3,1	3,1	0
32	Lățunaș	13	2,4-214,4	59,5	46,2
33	Lugoj	5	1,7-125,0	29,1	20
34	Mașloc	35	0,21-392,4	120,5	82,9
35	Moșnița Nouă	31	2,6-88,0	37,7	22,6
36	Moșnița Veche	20	2,7-158,6	34,4	10
37	Orțișoara	4	17,9-140,3	95,6	75
38	Otelec	24	0,0-410,0	31,8	8,3
39	Pădureni	1	1,0	1,0	0
40	Peciu Nou	3	0,0-2,4	1,2	0
41	Pustiniș	19	0,0-7,8	1,0	0
42	Răuți	2	0,0	0,0	0
43	Recaș	3	0,0-41,7	13,9	0
44	Remetea Mică	1	0,4	0,4	0
45	Rovinița Mare	3	0,7-1,3	0,9	0
46	Sânicolau Mare	3	0,0-7,0	3,2	0
47	Sânmartinu Maghiar	2	1,3-2,4	1,8	0

Tabel 7. Continuare.

1	2	3	4	5	6
48	Sânmartinu Sârbesc	2	0,0	0,0	0
49	Sânmihaiu German	28	0,1-187,5	57,5	46,4
50	Sânmihaiu Român	63	0,0-87,8	32,9	27,0
51	Șandra	1	25,0	25,0	0
52	Timișoara	135	0,0-65,6	4,3	2,2
53	Topolovățu Mare	2	1,3-2,3	1,8	0
54	Uivar	8	0,0-2,2	0,5	0
55	Urseni	41	2,7-338,1	122,4	70,7
56	Utvin	58	0,0-380,3	21,8	10,34

Repartizarea concentrației ionului de azotat în funcție de adâncimea fântânilor se prezintă ca în tabelul 8 și în figura 12 [172 - 175]:

Tabel 8. Valorile ionului de azotat repartizate pe adâncimea fântânilor studiate.

Nr. crt.	Adâncimea fântânilor (m)	Nr. probe analizate	Interval de concentrație (mg/l)	Concentrație medie (mg/l)	Probe cu $c_{NO_3^-} > 50$ mg/l (%)
1	0-10	299	0,0-392,4	54,6	47,6
2	11 - 30	153	0,0-823,0	60,3	39,9
3	31 - 50	37	0,0-160,0	15,7	5,4
4	51 - 70	59	0,0-2642,0	66,1	11,9
5	71 - 90	92	0,0-2638,0	63,8	9,9
6	91 - 110	147	0,0-3055,0	24,3	2,7
7	111 - 150	34	0,0-110,0	15,2	5,9
8	151 - 200	23	0,0-21,4	2,5	0

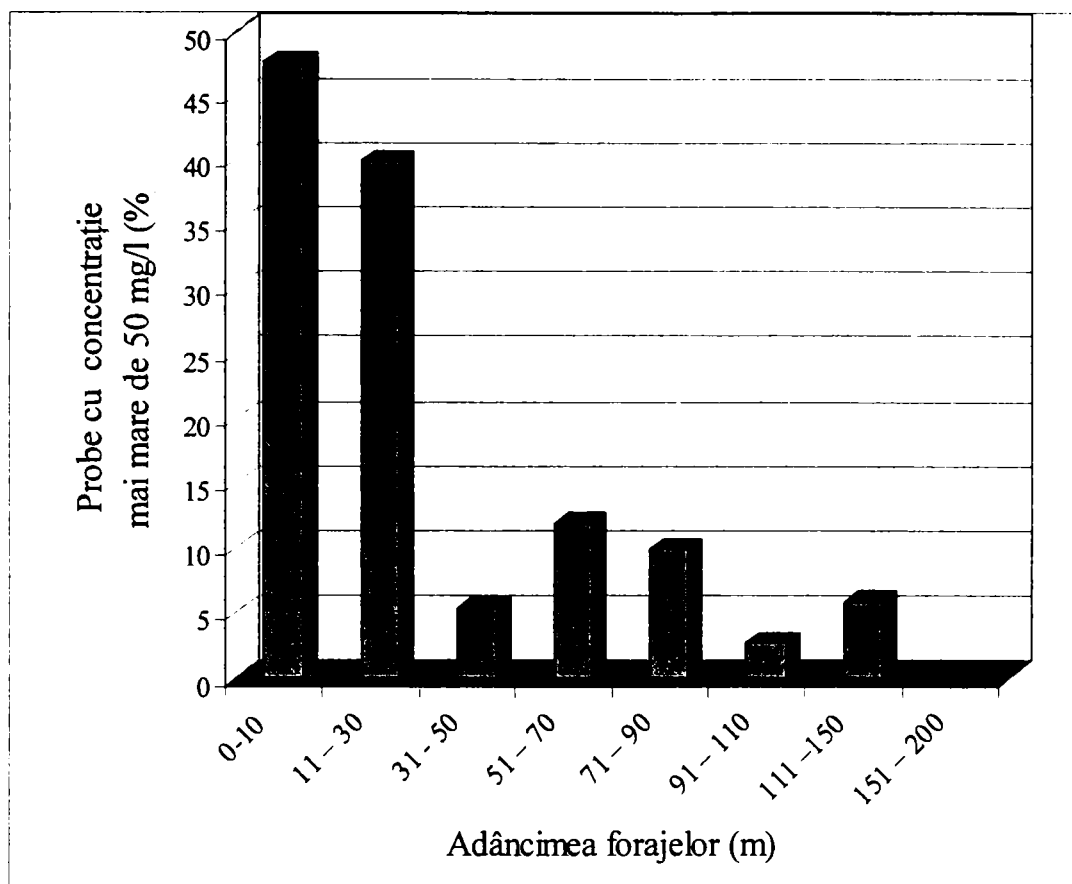


Figura 12. Repartizarea concentrației ionului de azotat în funcție de adâncimea fântânilor.

Zonele cu concentrații depășite de ioni de azotat în apele utilizate în scop potabil față de valoare înscrisă în normele sanitare [12, 14, 15] sunt prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9. Zone cu concentrații depășite la ionul azotat.

Zone cu ioni de azotat sub valoarea de 50 mg/l	Zone cu ioni de azotat între valoarea de 50 mg/l
1	2
<p>Arad Apateu Arad Chișinău Criș Cintei Curtici Dorobanți Fiscuț Grăniceri Gura Honț Ineu Lipova Mișca Pâncota Pecica Pilu Sântana</p>	<p>Arad Covăsânț Ghioroc Țipari</p>

Tabelul 9. Continuare.

1	2
Satu Nou Sepreuş Şiclău Socodor Vânători Vârşand Zărand Zerind	
<i>Caraş Severin</i> Caransebeş Păltiniş Poiana Mărului Reşiţa Teregova Zerveşti	<i>Caraş Severin</i> Bocşa Pojejena
<i>Hunedoara</i> Bârsău Dobra Folorât Geoagiu Haţeg Hunedoara Ilia Mintia	<i>Hunedoara</i>
<i>Timiş</i> Albina Biled Birda Bucovăţ Buziaş Calacea Cărpiniş Cenei Chevereşul Mare Chizătău Crai Nou Cruceni Denta Diniaş Gătaia Giulvăz Hitiaş Izvin Jimbolia Pădureni Peciu Nou Pustiniş Răuţi Recaş Remetea Mică	<i>Timiş</i> Alioş Beregsău Mare Beregsău Mic Bogda Ciacova Ciarda Roşie Dracşina Dumbrăviţa Fibiş Giarmata Vii Ionel Ivanda Lăţunaş Lugoj Maşloc Moşniţa Nouă Moşniţa Veche Orţişoara Otelec Sânmihaiu Român Sânmihaiu German Timişoara Urseni Utvin

Tabelul 9. Continuare.

1	2
Rovinița Mare Sânicolau Mare Sânmartinu Maghiar Sânmartinu Sârbesc Șandra Topolovățu Mare Uivar	

Zonele în care concentrația ionului de azotat depășește concentrația maximă admisă sunt dispersate în județe. Concentrațiile cele mai mari se înregistrează în localitățile Ciacova, Fibiș, Ivanda, Mașloc și Urseni.

IV.7. STUDIUL EVOLUȚIEI CONCENTRAȚIILOR IONILOR ANORGANICI AI AZOTULUI, ÎN TIMP

IV.7.1. STUDIUL EVOLUTIEI CONCENTRAȚIEI IONULUI AMONIU

În tabelul 10 și în figura 13 sunt prezentate valorile concentrațiilor ionului amoniu, determinate pentru forajele care au fost urmărite din 2001 – 2005.

Tabelul 10 . Valorile concentrațiilor ionului amoniu determinate în foraje, în perioada de timp studiată.

Nr. crt.	Localitate	Ani				
		2001	2002	2003	2004	2005.0
		Concentratia ionului amoniu (mg/l)				
1	2	3				
1	AR, Covăsânț, F19	0.02	0.00			
2	AR, Covăsânț, F20	0.03	0.07			
3	TM, Albina, F2		1.85		1.93	
4	TM, Ciacova, F18		0.40	0.54	0.92	
5	TM, Crai Nou, F1				0.6	1.76
6	TM, Dumbrăvița, F13			0.32	0.31	
7	TM, Fibiș, F4	0.00	0.53			

Tabelul 10. Continuare

1	2	3			
8	TM, Ionel, F20		1.45		1.59
9	TM, Lugoj, F1	0.95			0.81
10	TM, Sânmihaiu German, F30	0.01	0.47		
11	TM, Sânmihaiu Român, F8		0.60	0.65	
12	TM, Timișoara, F11		0.30		0.53
13	TM, Timișoara, F12				0.52
14	TM, Timișoara, F14		0.19		0.65
15	TM, Timișoara, F17				0.17
16	TM, Timișoara, F21		0.29		0.46
17	TM, Timișoara, F22		0.34		0.34
18	TM, Timișoara, F24			0.19	0.35
19	TM, Timișoara, F26		0.28	0.16	
20	TM, Timișoara, F27		0.31		0.96
21	TM, Timișoara, F28		0.37		0.45
22	TM, Timișoara, F36		0.43		0.40
23	TM, Timișoara, F37		0.45		0.40
24	TM, Timișoara, F39		0.18		0.30
25	TM, Timișoara, F41		0.38		0.40
26	TM, Timișoara, F42		0.42		0.40
27	TM, Timișoara, F43				0.30
28	TM, Timișoara, F50		0.24	0.19	0.30
29	TM, Timișoara, F51			0.20	0.29
30	TM, Timișoara, F53				0.09
31	TM, Timișoara, F58				0.24
32	TM, Timișoara, F6				0.50
33	TM, Timișoara, F60				0.15
34	TM, Timișoara, F66		0.14		0.27
35	TM, Urseni, F32			0.09	0.87
36	TM, Urseni, F40			1.08	1.12
37	TM, Utvin, F60	0.40	0.89		

Se observa că în 28 din cele 37 foraje studiate, concentrația ionului amoniu a crescut, în unele cazuri depășind limita maxima admisă.

Figura următoare exemplifică evoluția concentrației amoniului în forajele studiate și implicit în straturile freactice. Se observă că în cele mai multe cazuri concentrația ionului de amoniu a crescut în timp, ceea ce înseamnă că acest ion se acumulează în straturile freactice.

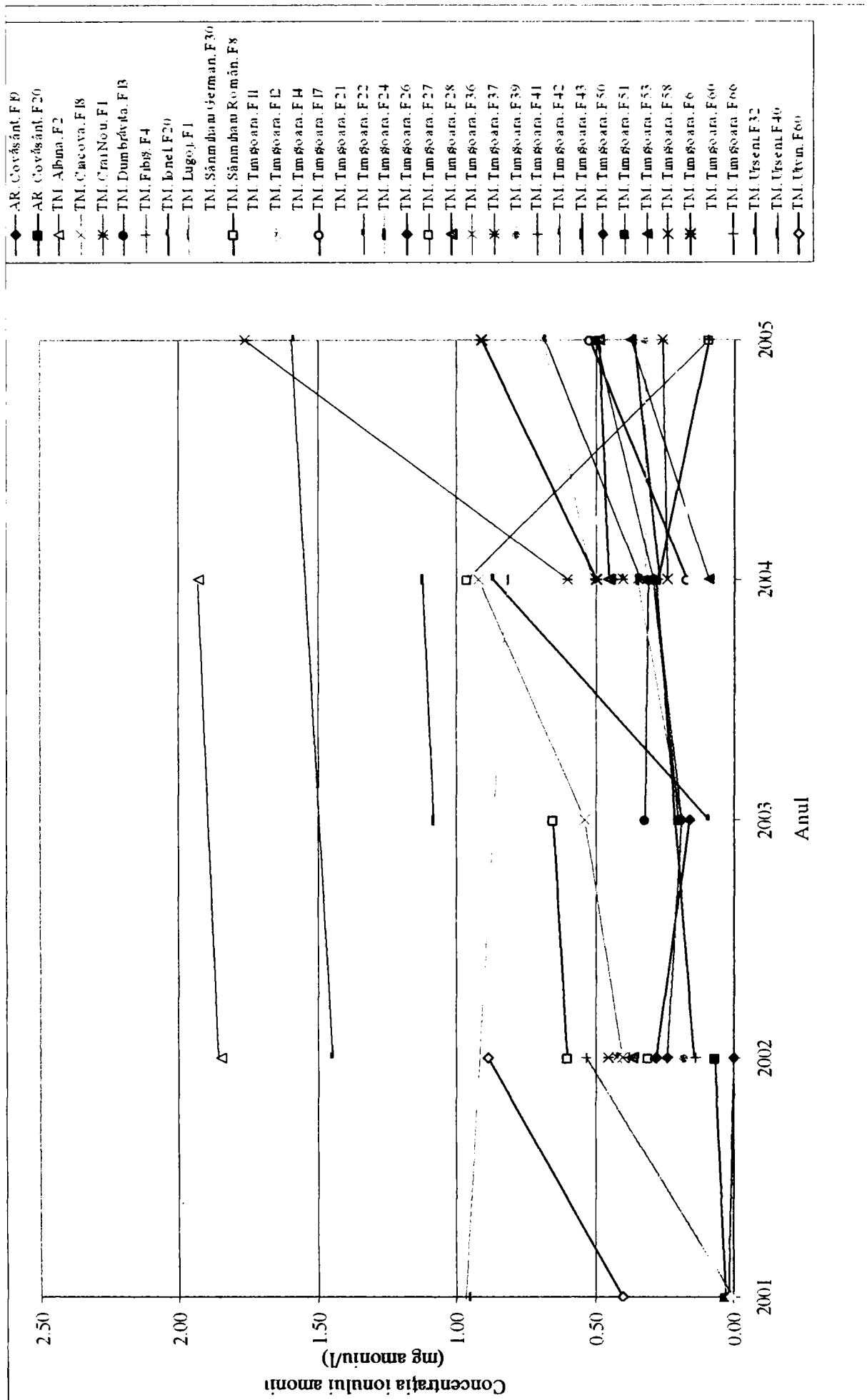


Figura 13. Valorile concentrațiilor ionului amoniu, determinate pentru forajele care au fost urmărite din 2001 – 2005.

IV.7.2. STUDIUL EVOLUTIEI CONCENTRATIEI IONULUI AZOTIT

În tabelul 11 și în figura 14 sunt prezentate valorile concentrațiilor ionului azotit, determinate pentru foraje, care au fost urmărite din 2001 – 2005.

Tabelul 11. Valorile concentrațiilor ionului azotit găsite în foraje, în perioada studiată.

Nr. crt.	Localitate	Ani				
		2001	2002	2003	2004	2005
		Concentratia azotitului (mg/l)				
1	AR, Covăsânț, F19	0.062	0.010			
2	AR, Covăsânț, F20	0.010	0.007			
3	AR, Ineu, F1		0.380		0.400	
4	TM, Ciacova, F18		0.032	0.000	0.000	
5	TM, Crai Nou, F1				0.000	0.015
6	TM, Dumbrăvița, F13			0.007	0.000	
7	TM, Fibiș, F4	0.000	0.210			
8	TM, Ionel, F20		0.040			0.028
9	TM, Lugoj, F1	0.014			0.008	
10	TM, Sânmihaiu German, F30	0.000	0.048			
11	TM, Sânmihaiu Român, F8		0.000	0.020		
12	TM, Timișoara, F11		0.004		0.030	
13	TM, Timișoara, F12				0.009	0.002
14	TM, Timișoara, F14		0.000			0.000
15	TM, Timișoara, F17				0.000	0.000
16	TM, Timișoara, F21		0.002		0.000	0.000
17	TM, Timișoara, F22		0.008		0.000	0.002
18	TM, Timișoara, F23			0.000	0.012	
19	TM, Timișoara, F26		0.019	0.000		
20	TM, Timișoara, F27		0.028		0.010	0.034
21	TM, Timișoara, F28		0.003		0.000	
22	TM, Timișoara, F36		0.014		0.000	
23	TM, Timișoara, F37		0.004		0.000	
24	TM, Timișoara, F39		0.000		0.012	0.000
25	TM, Timișoara, F41		0.007		0.011	
26	TM, Timișoara, F42		0.008		0.010	
27	TM, Timișoara, F43				0.012	0.000
28	TM, Timișoara, F50		0.017	0.000	0.020	
29	TM, Timișoara, F51			0.000	0.015	0.009
30	TM, Timișoara, F53				0.098	0.002
31	TM, Timișoara, F58				0.002	0.004
32	TM, Timișoara, F6				0.100	0.003
33	TM, Timișoara, F60				0.010	0.000
34	TM, Timișoara, F66		0.000		0.007	0.034
35	TM, Urseni, F32			0.110	0.085	
36	TM, Urseni, F40			0.035	0.062	
37	TM, Utvin, F60	0.210	0.011			

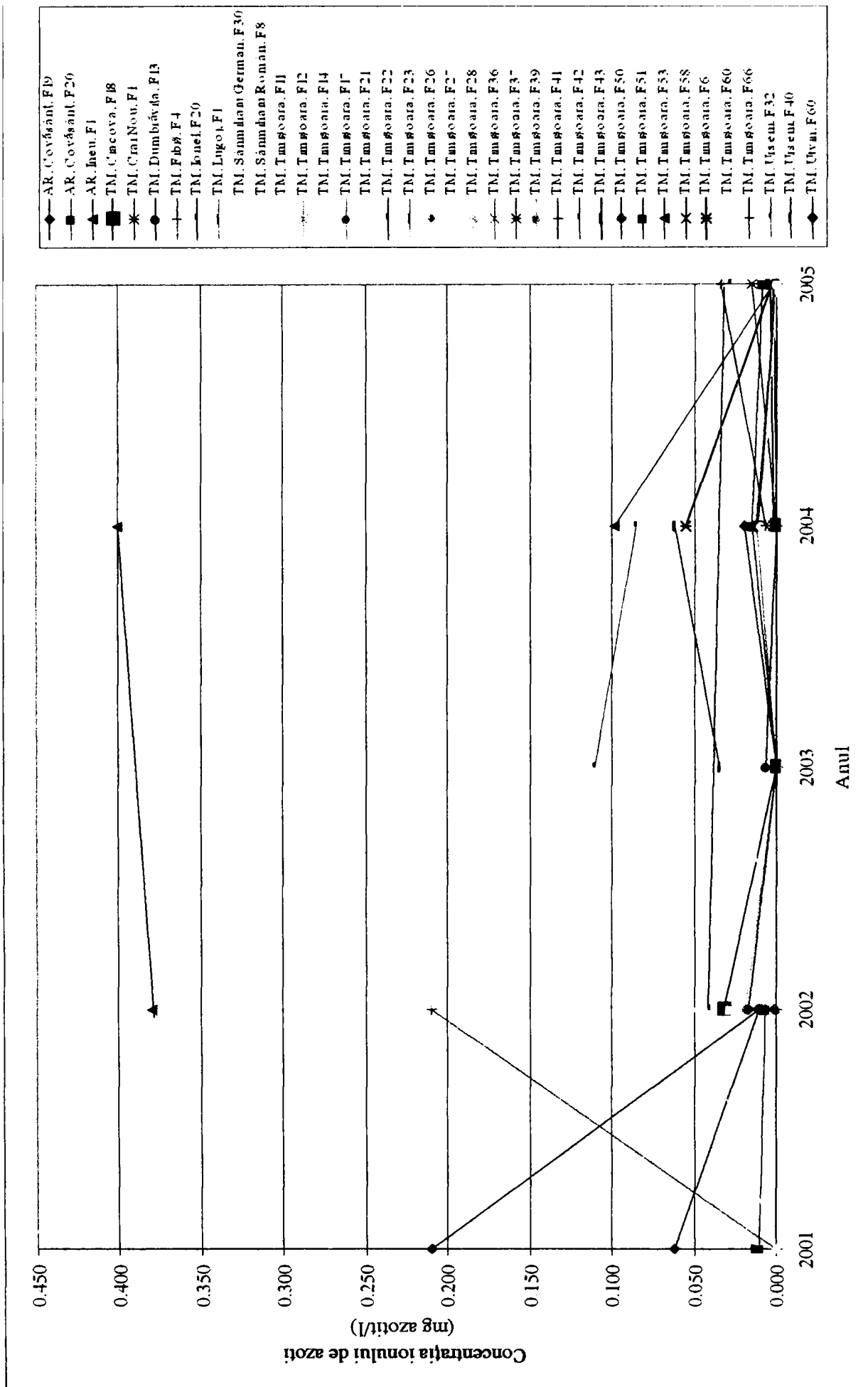


Figura 14. Valorile concentrațiilor ionului azotit, determinate pentru forajele care au fost urmărite din 2001 – 2005.

Se constată scăderea concentrației ionului azotit într-un număr de 22 de cazuri. Acest fapt se datorează instabilității acestui ion în apă.

IV.7.3. STUDIUL EVOLUTIEI CONCENTRATIEI IONULUI AZOTAT

În tabelul 12 și în figura 15 sunt prezentate valorile concentrațiilor ionului azotat, determinate pentru foraje, care au fost urmărite din 2001 – 2005.

Tabelul 12. Valorile concentrației de azotați găsite în foraje, pe perioada investigată.

Nr. crt.	Localitate	Ani				
		2001	2002	2003	2004	2005
		Concentratia azotatului (mg/l)				
1	2	3				
1	AR, Covăsânț, F19	120.8	55.1			
2	AR, Covăsânț, F20	17.6	13.8			
3	TM, Albina, F2		18.1		10.5	
4	TM, Ciacova, F18		1.3	0.8	1.0	
5	TM, Crai Nou, F1				5.4	0.0
6	TM, Dumbrăvița, F13			1.1	9.7	
7	TM, Fibiș, F4	60.4	381.3			
8	TM, Ionel, F20		3.4			0.2
9	TM, Lugoj, F1	2.6			1.7	
10	TM, Sânmihaiu German, F30	28.0	2.9			
11	TM, Sânmihaiu Român, F8		2.3	5.4		
12	TM, Timișoara, F11		1.03		1.6	
13	TM, Timișoara, F12				1.4	42.0
14	TM, Timișoara, F14		0.3		40.6	
15	TM, Timișoara, F17				2.1	0.0
16	TM, Timișoara, F21		0.6		2.5	56.6
17	TM, Timișoara, F22		0.3		2.4	65.6
18	TM, Timișoara, F24			24.9	5.0	
19	TM, Timișoara, F26		1.4	12.0		
20	TM, Timișoara, F27		1.9		1.9	0.0
21	TM, Timișoara, F28		1.0		1.2	1.6
22	TM, Timișoara, F36		2.2		2.1	
23	TM, Timișoara, F37		1.2		0.6	
24	TM, Timișoara, F39		0.5		0.8	3.2
25	TM, Timișoara, F41		0.4		1.6	
26	TM, Timișoara, F42		0.8		0.0	
27	TM, Timișoara, F43				0.0	1.3
28	TM, Timișoara, F50		1	15.9	3.2	
29	TM, Timișoara, F51			14.9	2.9	0.0

Tabelul 12. Continuare.

1	2	3				
30	TM, Timișoara, F53				2.8	0.0
31	TM, Timișoara, F54				1.1	0.0
32	TM, Timișoara, F6				1.1	0.2
33	TM, Timișoara, F60				0.0	0.0
34	TM, Timișoara, F66		1.3		1.1	0.0
35	TM, Urseni, F32			41.9	188.9	
36	TM, Urseni, F40			9.5	34.2	
37	TM, Utvin, F60	22.0	1.3			

Se constată scăderea concentrației ionului azotat într-un număr de 21 de cazuri. Acest fapt poate fi pus pe seama capacității de autoepurare biologică a apei.

Într-un număr de 2 cazuri se observă diferențe majore de la un an la altul, ceea ce presupune intervenția necontrolată și neatență a omului, lucru care duce la contaminarea stratului freatic, fără posibilitatea ca lucrurile să revină la normal prin capacitatea de autoepurare a apei.

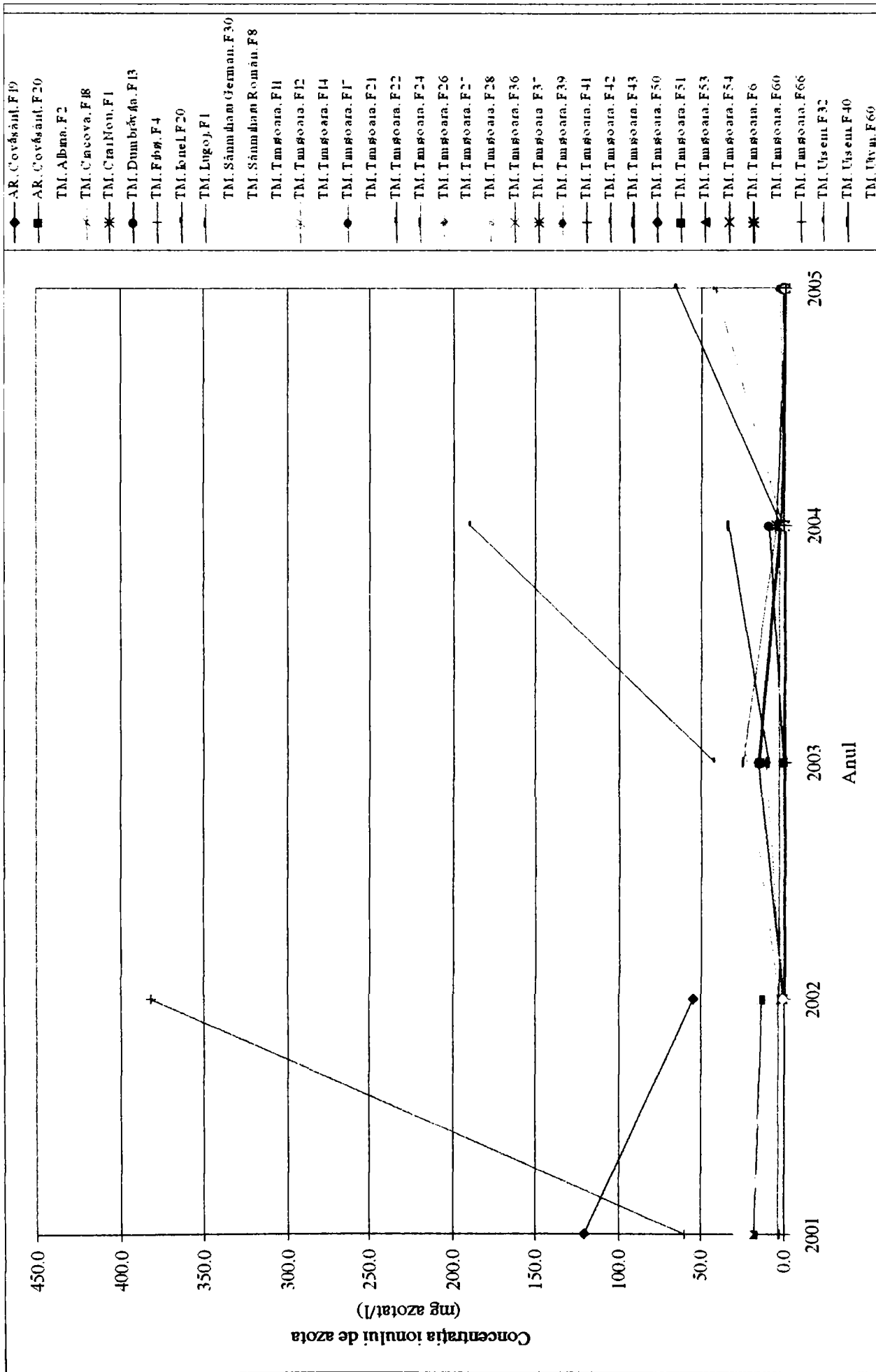


Figura 15. Valorile concentrațiilor ionului azotat, determinate pentru forajele care au fost urmărite din 2001 – 2005.

IV.7.4. STUDIUL EVOLUTIEI CANTITATILOR DE IONI ANORGANICI AI AZOTULUI DIN APELE STUDIASTE IN PERIOADA 2001-2005.

Dacă se compara numărul fântânilor care prezintă modificări ale concentrațiilor ionilor studiați se observă diferențe semnificative de la un ion la altul, datele fiind prezentate în tabelul 13 și în figura 16.

Tabelul 13. Distribuția numărului de foraje studiate în funcție de variația concentrației ionilor studiați.

Nr. crt.	Ionul studiat	Nr. total de foraje studiate pe ani	Nr. de foraje la care concentrația ionului rămâne constantă	Nr. de foraje la care concentrația ionului crește	Nr. de foraje la care concentrația ionului scade
1	Amoniu	37	0	28	9
2	Azotit		2	13	22
3	Azotat		1	15	21

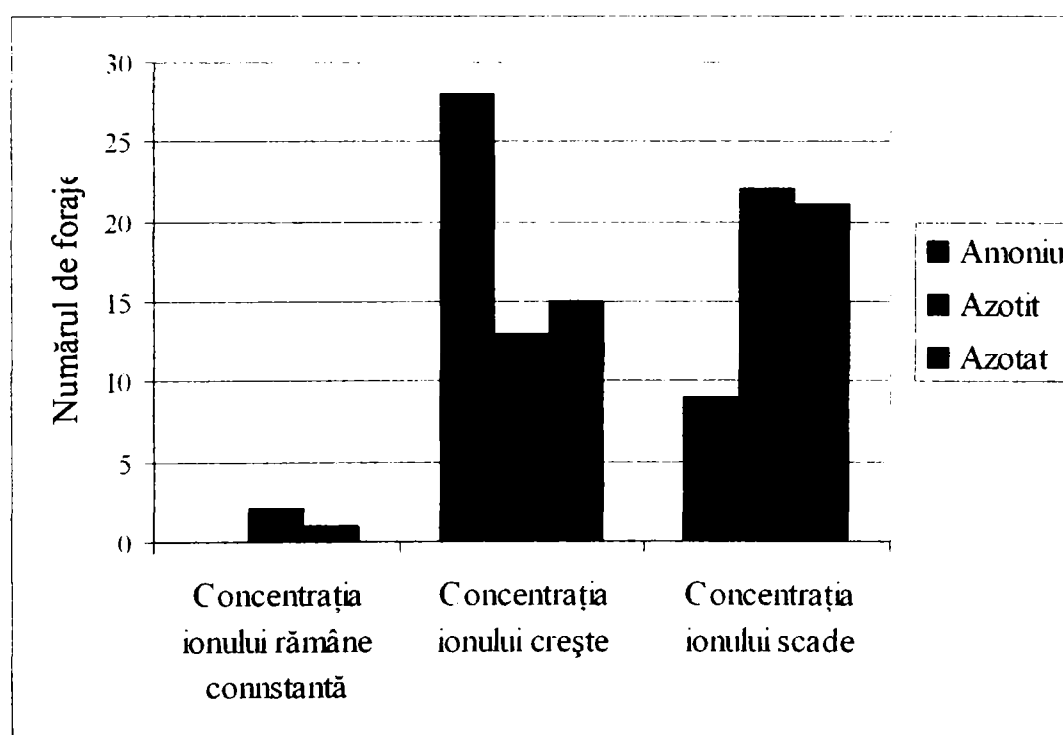


Figura 16. Distribuția numărului de foraje studiate în funcție de variația concentrației ionilor studiați.

Se observă din figura de mai sus că în cazul ionul de amoniu creșterea este considerabilă, la mai mult de jumătate din forajele investigate concentrația ionului de amoniu a crescut.

IV.8. STUDII ASUPRA FORAJELOR CE PREZINTĂ CONCENTRAȚII A IONILOR STUDIAȚI MAI MARI DECÂT CELE ADMINSE

O comparație între numărul de foraje care prezintă depășiri la parametri studiați este prezentată în tabelul 14 și în figura 17.

Tabel 14. Numărul total de foraje care prezintă depășiri față de limita din normele sanitare la parametrii studiați.

Ionii studiați	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
Foraje analizate - studiate	844		
Foraje depășite	254	20	193
Probe cu concentrații depășite față de concentrația limită din normele sanitare (%)	30,1	2,4	22,9

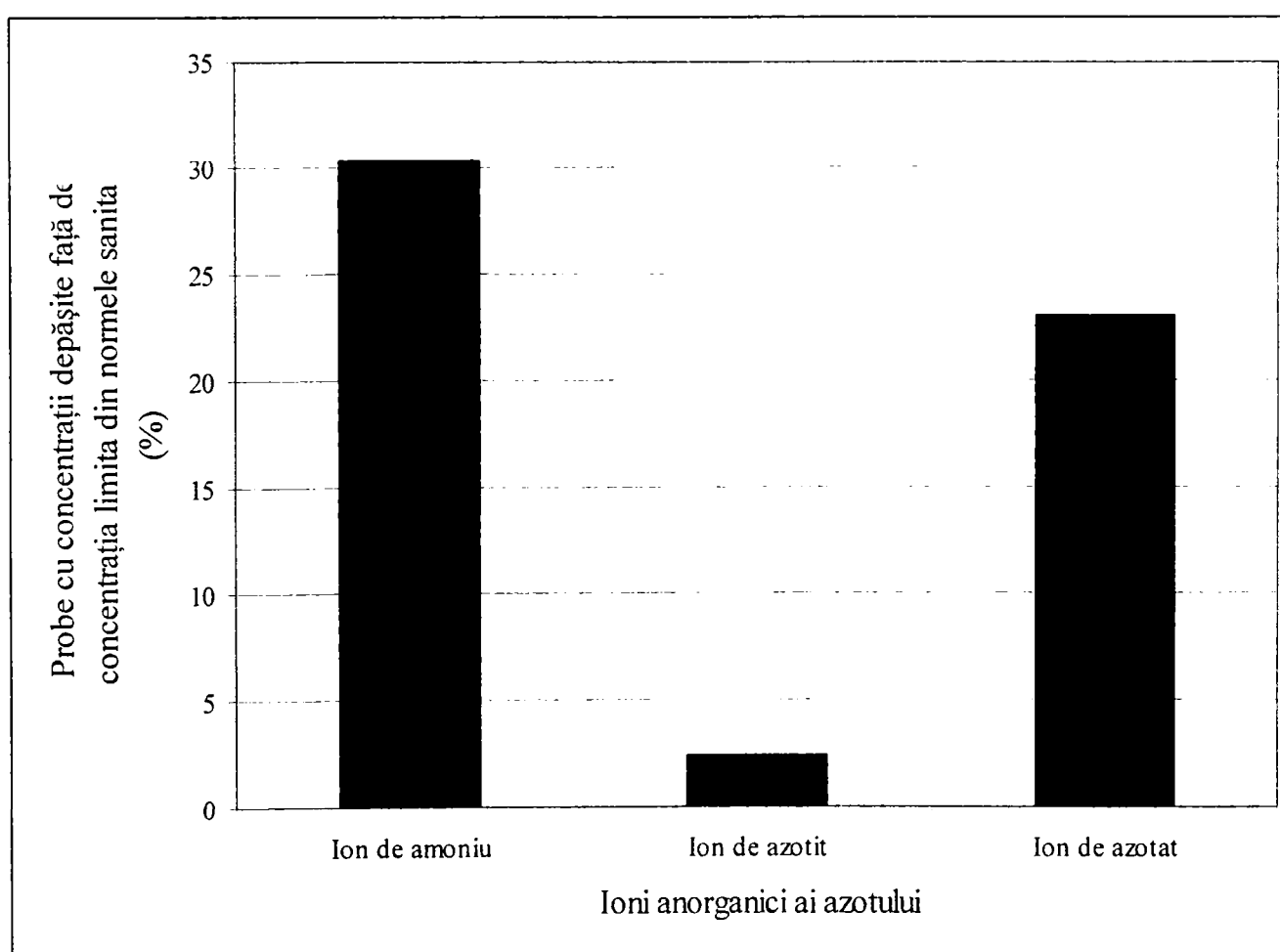


Figura 17. Numărul de foraje (%) care prezintă concentrații depășite față de legislația în vigoare.

Se observă că predomină numărul forajelor care prezintă depășiri la ionul de amoniu în comparație cu ceilalți doi ioni studiați. Urmează ionul de azotat cu depășiri la peste 20 % din numărul de foraje.

În figura nr. 18 este prezentată variația pe parcursul celor 5 ani, a numărului de foraje care prezintă concentrații depășite la ionul de amoniu.

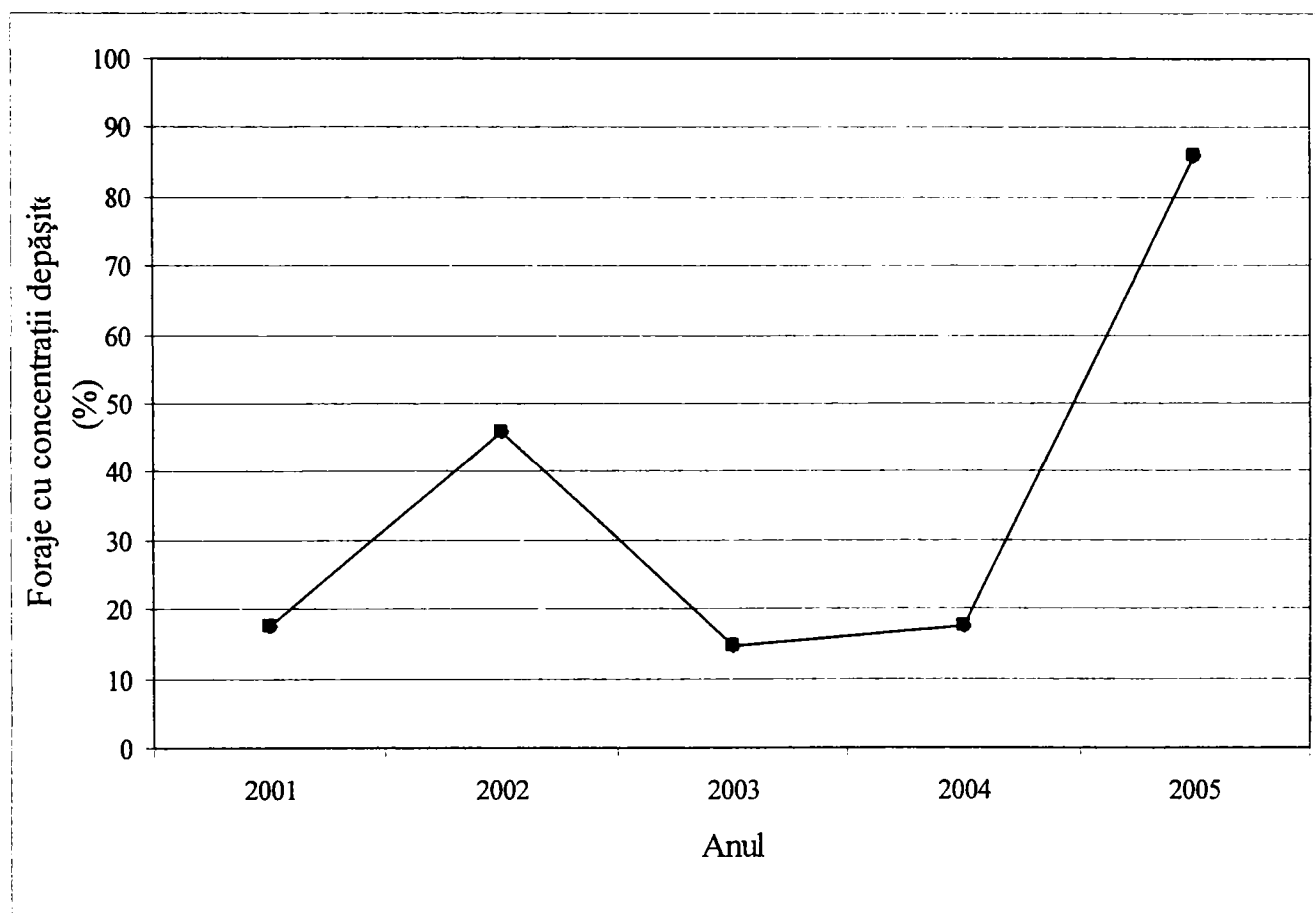


Figura 18. Numărul de foraje (%) care prezintă depășiri la parametrul amoniu pe parcursul celor 5 ani.

Este evidentă creșterea concentrației ionului de amoniu din straturile freatice, proces care a luat o amploare deosebită.

IV.9. CONCLUZII

1. Rezultatele cercetării conținutului de ioni de amoniu, azotit și azotați la probele de ape din fântâni și foraje din zona rurală și urbană a zonei de sud – vest a României arată că există zone în care acești parametri depășesc valorile admise de normele sanitare în vigoare.

2. Pentru ionul de amoniu se remarcă faptul că în funcție de adâncimea forajelor straturile de la nivelul 31-50 m, 51-70 m și 71-90 m prezintă valori depășite față de normele sanitare. De asemenea se observă că la adâncimi de 111-150 m se găsesc staturi freatice care conțin cantități mari de ioni de amoniu, explicația posibilă fiind textura solului Banatului.

Zonele studiate în care concentrația ionului de amoniu depășește concentrația maximă admisă sunt în număr de 40 în județul Timiș, 2 în județul Arad, 3 în județul Caraș-Severin și una în județul Hunedoara. Dacă în unele cazuri apa poate fi utilizată în scopuri casnice fără probleme deosebite (spălat, pregătirea hranei, animale, irigații), în alte cazuri apa nu este utilizabilă decât după o tratare prealabilă. În figurile 19 – 22 sunt repartizate pe județe localitățile în care concentrația ionului de amoniu depășește concentrația maximă admisă, numărul de probe depășite fiind de 260.

De asemenea, din studiul efectuat se observă o creștere a concentrației ionului de amoniu în perioada 2004 – 2005, o explicație posibilă fiind inundațiile produse în această perioadă, fapt ce a dus la spălarea solurilor și infiltrații masive în sol.

3. În cazul ionul azotit numărul fântânilor contaminate este mic (21), dar important.

Numărul de probe analizate prezintă două maxime, primul la nivelul de adâncime 31-50 m (5,4 %) și cel de-al doilea la nivelul de adâncime de 111-150 m (5,9 %). Dacă pentru prima valoare se poate acuza proasta gospodărire a oamenilor, pentru cea de-a doua mai degrabă se poate considera solul din zonă responsabil. Poluarea cu acest ion se diminuează natural, prin transformarea lui în azotat, în cazul unui aport minim de oxigen. Se impune utilizarea acestor ape cu precauție numai în cazuri absolut necesare, când alte surse de ape nu sunt accesibile, cel puțin, aerarea apei care conține azotit înainte de utilizare. În figurile 19 – 22 se regăsesc și localitățile în care concentrația ionului de azotit depășește concentrația maximă admisă.

4. În cazul ionului azotat numărul probelor contaminate este de 194.

Rezultatele cercetării conținutului de azotați la probele de ape prelevate din județele studiate evidențiază o diversitate de valori în limite foarte largi.

Raportat la adâncimea forajelor se observă că primele două straturi, respectiv 0-10 m și 11-30 m, prezintă majoritatea apelor contaminate procentul fiind 47,6 % respectiv 40,0 %. Acest fapt se poate presupune că are la bază utilizarea abuzivă a îngrășămintelor chimice pentru terenurile agricole, combinată cu ploile abundente din ultima perioadă care au favorizat pătrunderea acestui ion în ape. În următoarele figuri se regăsesc și localitățile în care se găsesc foraje la care concentrația ionului de azotat depășește limita impusă de normele sanitare.

5. În concluzie se impune continuarea studiilor, lărgirea arealului, găsirea unor metode de tratare a acestor ape.

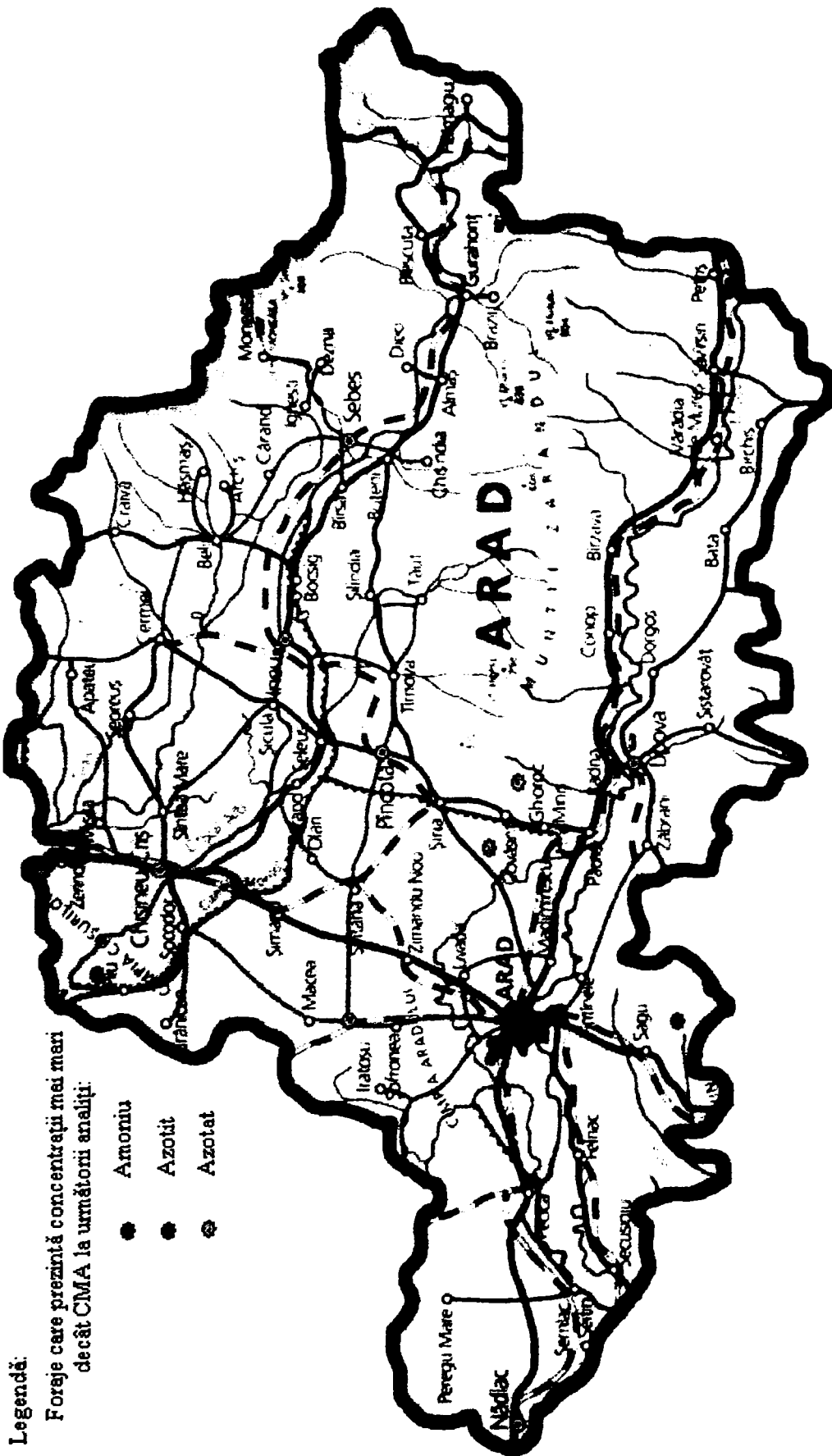


Figura 19. Harta județului Arad.

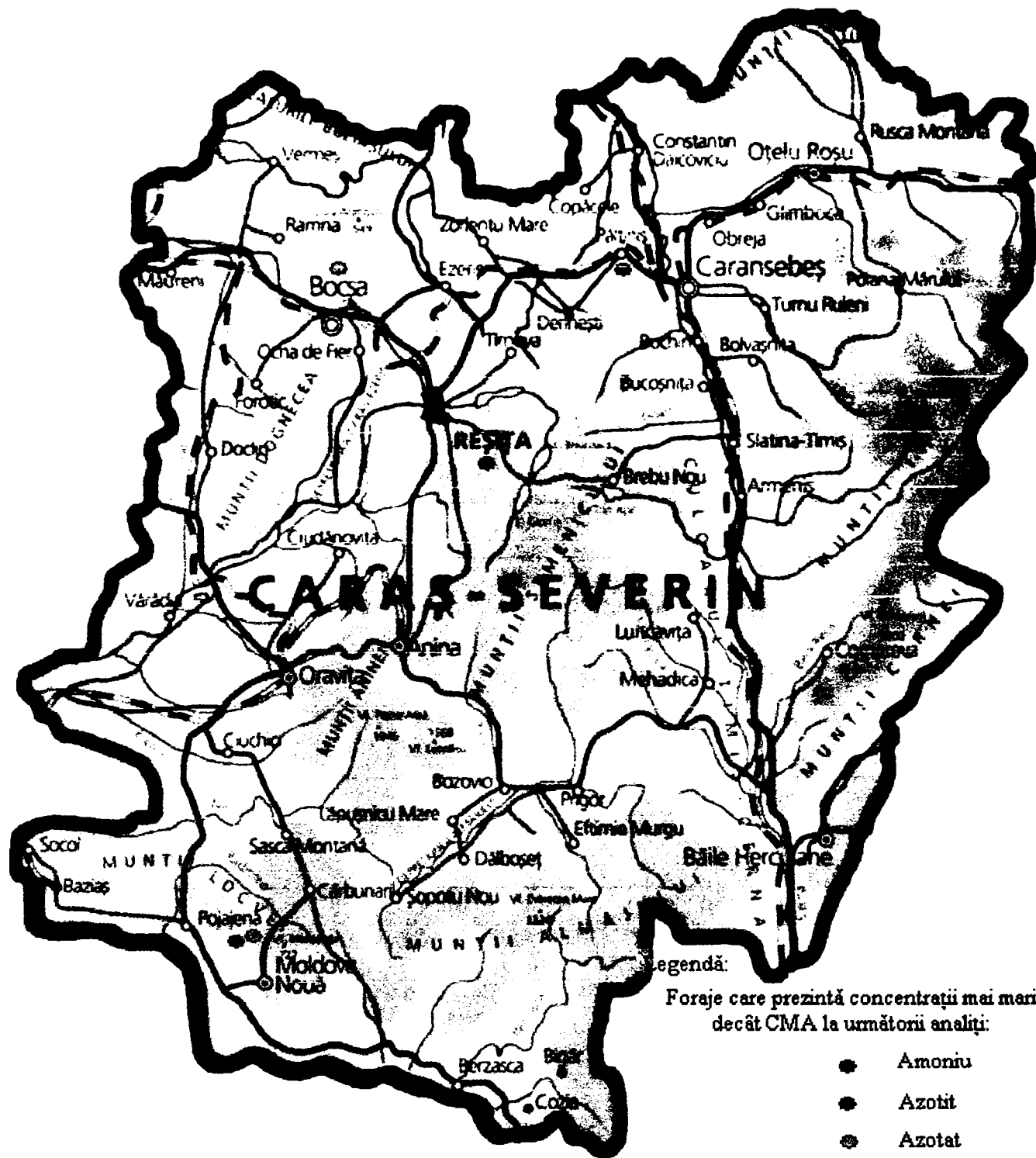


Figura 20. Harta județului Caras - Severin.

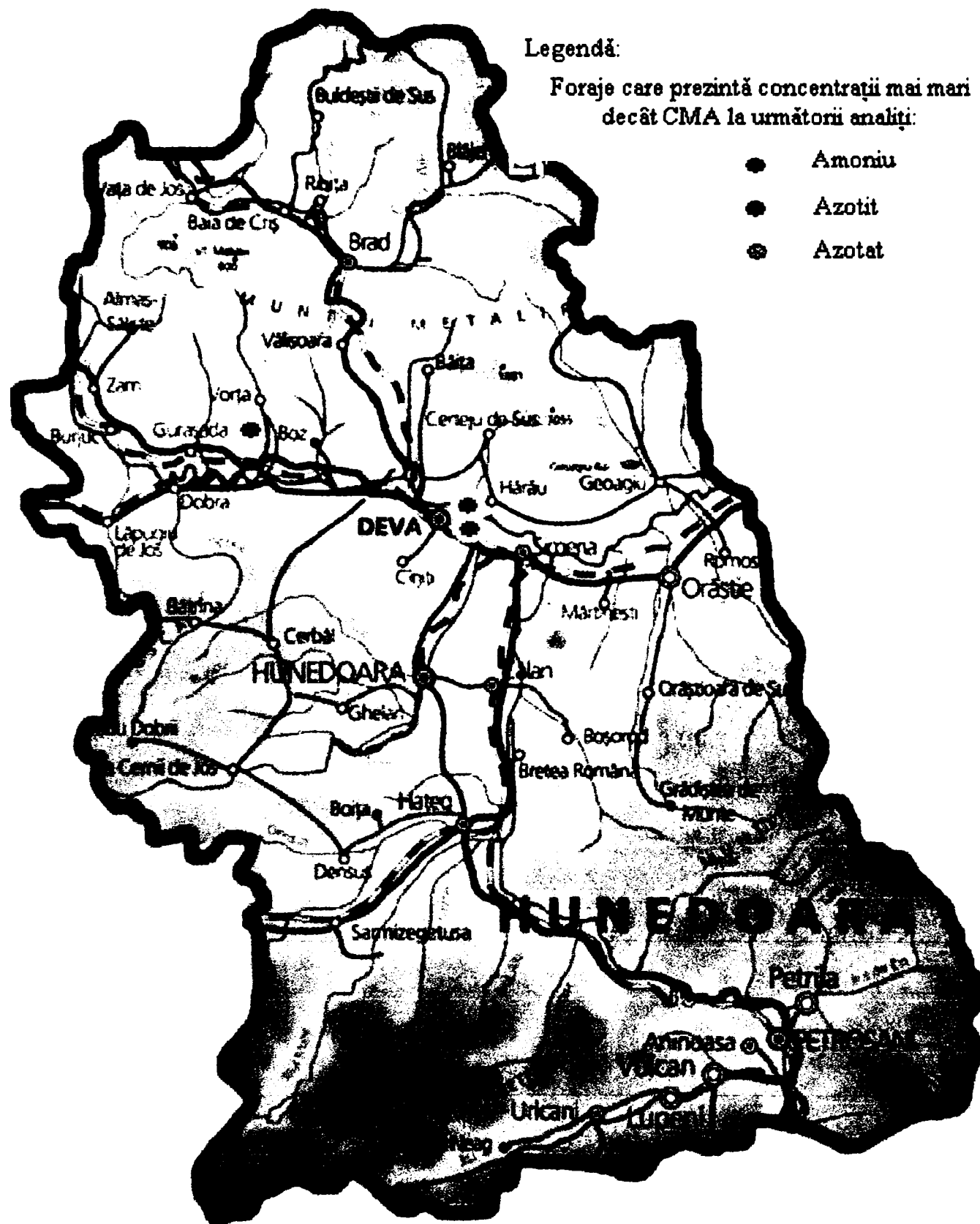


Figura 21. Harta județului Hunedoara.

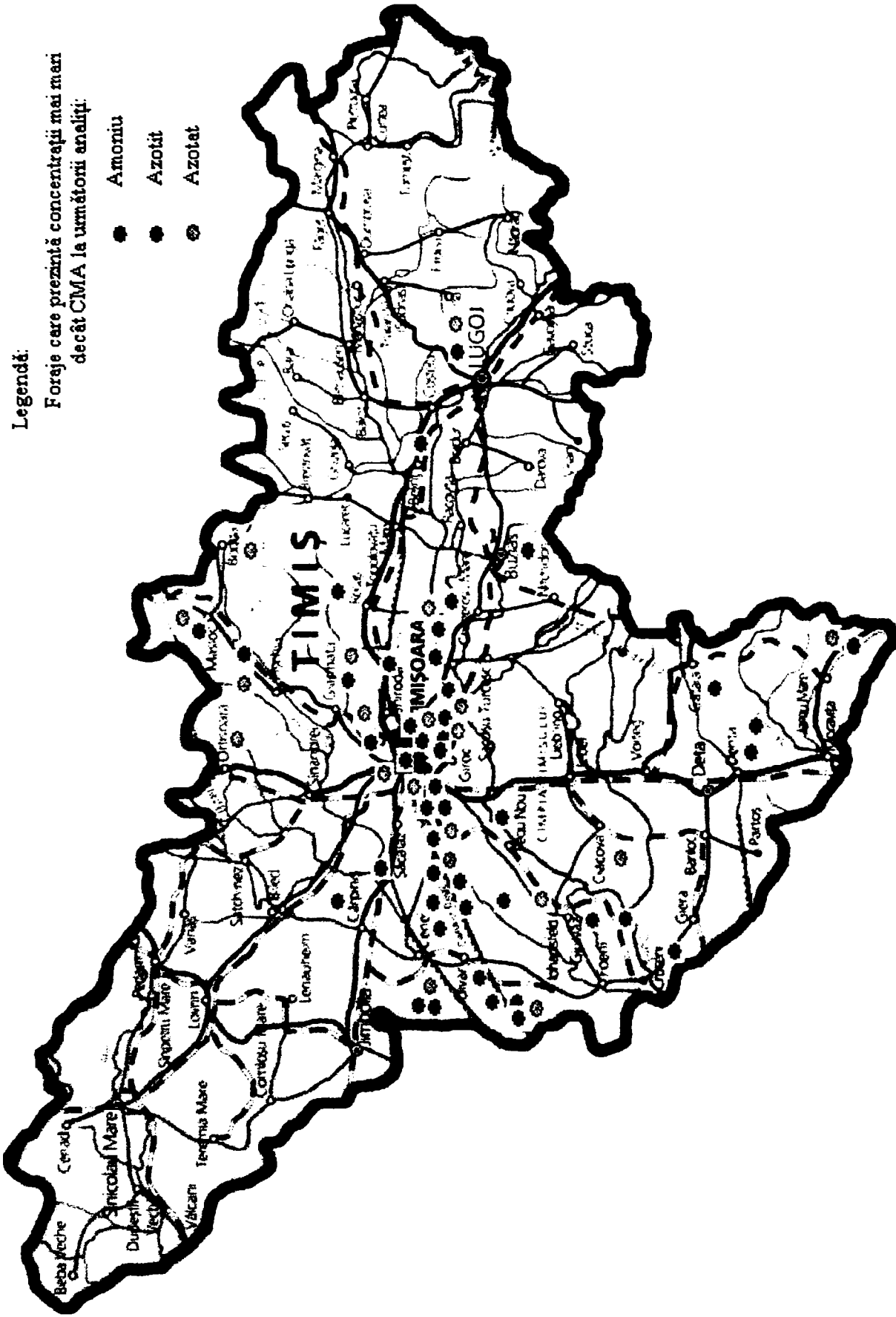


Figura 22. Harta județului Timiș.

**CAPITOLUL V. STUDII PRIVIND PROCESUL DE SEPARARE A
IONULUI AMONIU DIN APE
PRIN SCHIMB IONIC**

V. 1. INTRODUCERE

Amoniacul este un indicator de poluare al apelor potabile [157].

Prezența amoniacului în apele de suprafață și de adâncime este cauzată de degradarea incompletă a substanțelor cu conținut de azot sau de migrarea acestuia din sol. El reprezintă primul stadiu de descompunere al substanțelor organice cu conținut de azot.

Prezența amoniacului indică o poluare recentă (ore – zile) și în consecință foarte periculoasă.

Procedeele de eliminare a amoniacului din ape sunt: schimbul ionic, procese biologice, clorinare, ozonizare, stripare [111, 113, 118, 176 - 179].

Procedeele de schimb ionic se utilizează cu succes pentru concentrații mici de ioni de amoniu și este recomandat pentru tratarea apelor în scop potabil [118].

În lucrarea de față s-a urmărit variația concentrației ionului amoniu în cazul separării avansate prin acest procedeu.

Studiile efectuate au urmărit cinetica de reținere a ionului NH_4^+ din ape cu concentrații variabile, prin schimb ionic pe rășini de tip DOWEX tip 50 WX 4 [180].

Studiile s-au realizat pe ape cu concentrații cuprinse între 2 – 10 mg NH_4^+ și la un raport bine determinat solid/lichid (1g:250 ml) și au permis trasarea curbelor cinetice și determinarea capacității de schimb după un timp de 30 min [180, 181].

În continuare ne-am propus efectuarea de studii cinetice în condiții de variere a raportului de solid/lichid pentru o concentrație inițială dată de ion amoniu în apă [181].

V. 2. STUDIILE CINETICE

V.2.1. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

În prima parte studiile experimentale s-au efectuat pe ape sintetice cu concentrații cuprinse între 2 – 10 mg NH_4^+ /l, raportul solid/lichid fiind 1g/250 ml.

În doua parte a acestui studiu, concentrațiile inițiale ale apelor utilizate au fost 2, 4 și 10 mg NH_4^+ /l, pentru fiecare concentrație inițială s-a lucrat cu un volum de apă de 250 ml, raportul solid/lichid variind între 1 g/1000 ml → 1 g/250 ml.

Schimbătorul de ioni DOWEX 50 WX 4 este un schimbător cationic care se comercializează sub formă Na^+ sau H^+ . În studiile de față s-a utilizat rășină schimbătoare

DOWEX în forma Na⁺. În prima etapă schimbătorul de ioni DOWEX a fost supus fenomenului de gonflare, prin contactare cu apă bidistilată.

Studiile experimentale au fost realizate în regim static. Un volum de 250 ml apă cu concentrație bine determinată în ioni amoniu a fost pus în contact cu o cantitate bine determinată de schimbător (cca.1 g). Contactul intim între schimbător și apă s-a realizat prin agitare continuă cu un agitator magnetic, cu număr de rotații de 100 rot/min.

Studiile experimentale s-au realizat la temperatura ambiantă, 25°C±1°C.

La durate de timp bine determinate au fost prelevate probe de apă care au fost supuse analizei în vederea determinării concentrației ionului amoniu.

Pentru analiza ionului NH₄⁺ s-a folosit metoda spectrofotometrică (reactiv Nessler) [162], utilizându-se un spectrofotometru UV-Vis de tip Varrian Carry 50.

Pentru interpretarea datelor s-au utilizat programele Windows – Excel și Table Curve.

V. 2.2. REZULTATE EXPERIMENTALE

V.2.2.1. Studii privind variația în timp a concentrației ionului amoniu

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 15 și în figurile 23 - 27.

Tabelul 15. Variația concentrației ionului amoniu în timp la un raport S:L=1g:250 ml (I: c_i=10 mg/l; II: c_i=8 mg/l, III: c_i=6 mg/l, IV: c_i=4 mg/l, V: c_i=2 mg/l) .

timp (min)	Concentrație în apa tratată (mg NH ₄ ⁺ /l)				
	I	II	III	IV	V
0.5	7.63	7.89	5.11	2.9	1.34
1	7.24	6.32	4.36	2.33	1.24
2	5.93	4.93	3.22	1.96	1.04
3	4.84	2.99	2.54	1.63	0.85
4	3.82	2.71	1.92	1.35	0.71
5	2.87	2.03	1.57	1.14	0.64
10	1.13	0.97	0.77	0.64	0.51
15	0.74	0.72	0.6	0.54	0
20	0.71	0.66	0.57	0.47	0
25	0.68	0.64	0.57	0.45	0
30	0.66	0.64	0.57	0.44	0

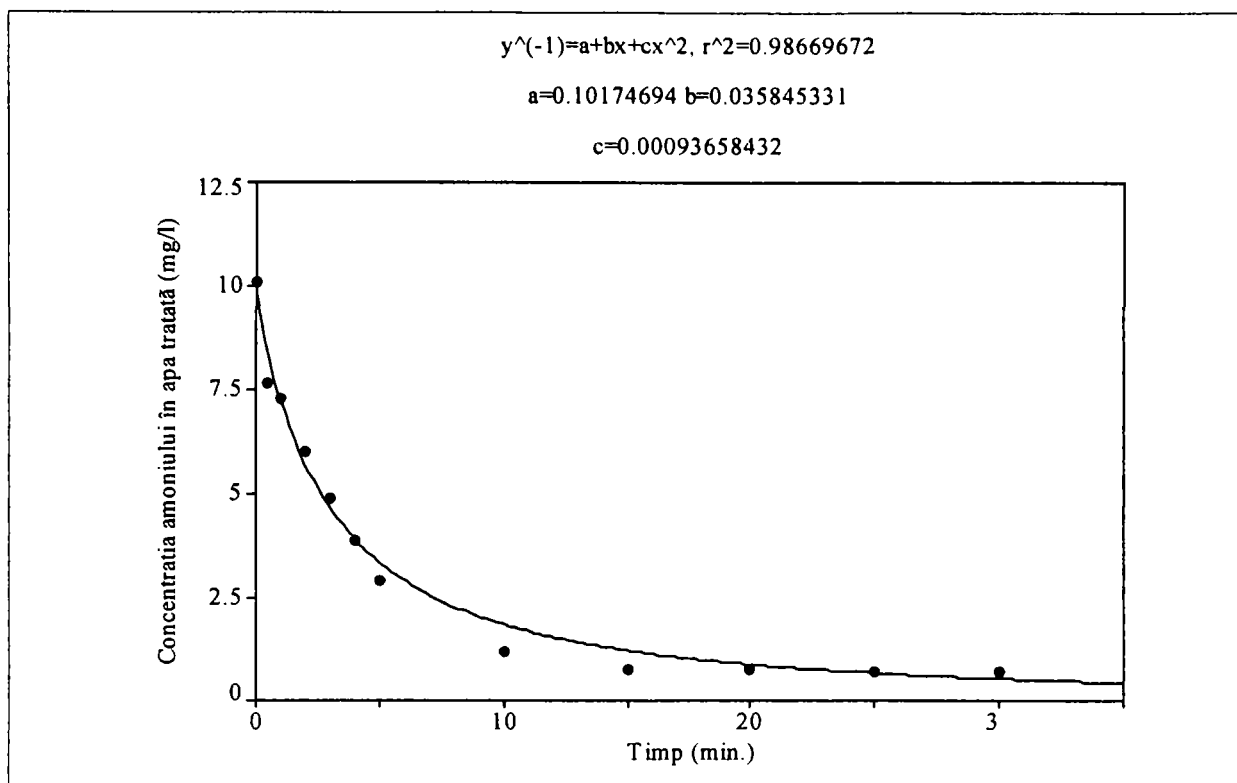


Figura 23. Variația în timp a concentrației NH_4^+ în apa tratată.

$c_i = 10 \text{ mg/l}$, raportul de $S:L=1:250$.

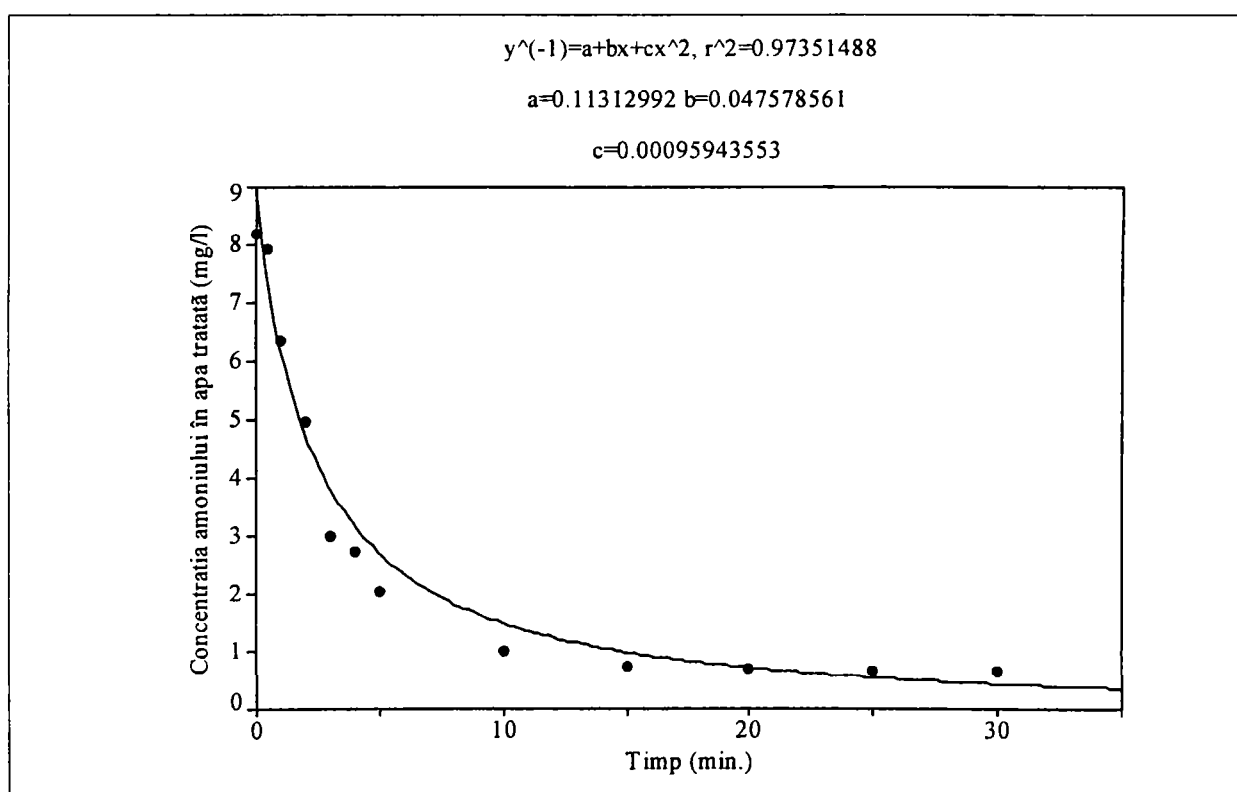


Figura 24. Variația în timp a concentrației NH_4^+ în apa tratată.

$c_i = 8 \text{ mg/l}$, raportul de $S:L=1:250$.

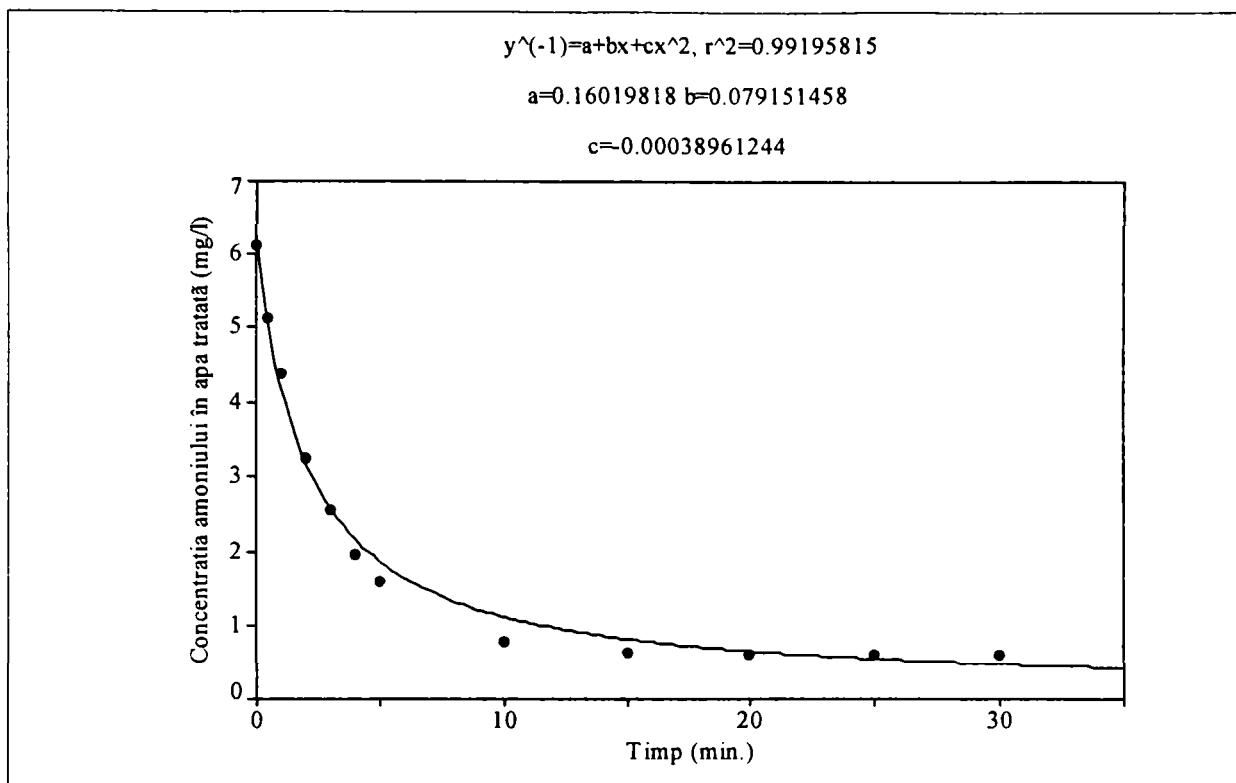


Figura 25. Variația în timp a concentrației NH_4^+ în apa tratată.

$c_i = 6 \text{ mg/l}$, raportul de $S:L=1 : 250$.

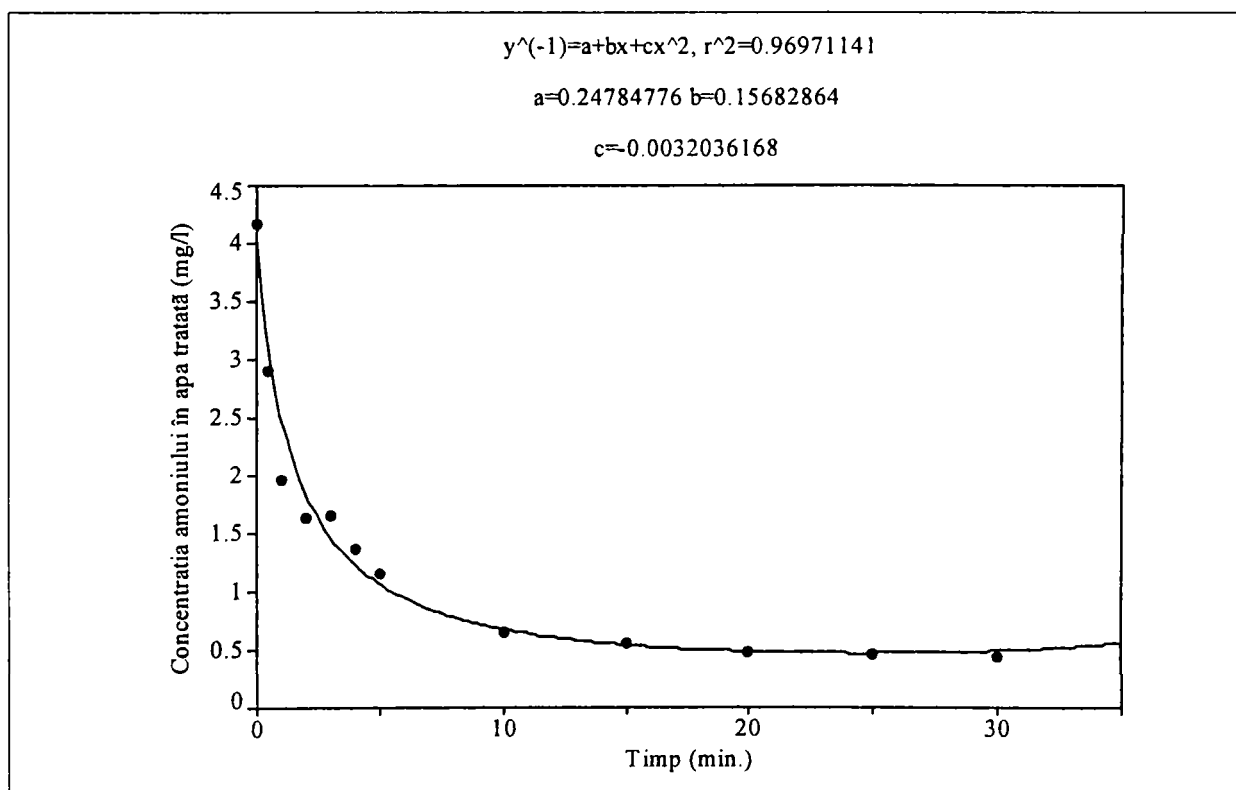


Figura 26. Variația în timp a concentrației NH_4^+ în apa tratată.

$c_i = 4 \text{ mg/l}$, raportul de $S:L=1:250$.

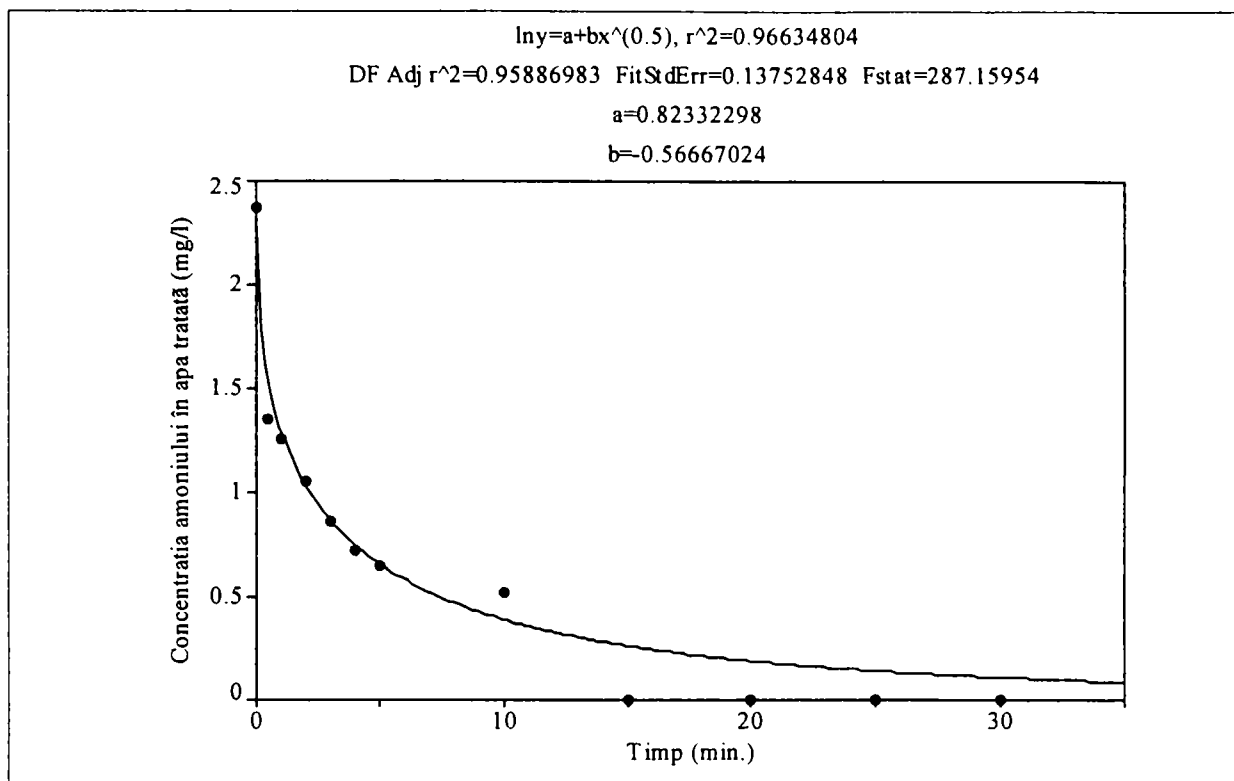


Figura 27. Variația în timp a concentrației NH_4^+ în apa tratată.

$$c_i = 2 \text{ mg/l, raportul de } S:L = 1:250.$$

Se observă că în toate cazurile studiate schimbul ionic are loc intens în primele 10 minute, după acest interval de timp curbele cinetice se aplatizează.

Ecuția care caracterizează aceste curbe este de forma:

$$y^{-1} = a + bx + cx^2 \quad (79)$$

unde: a , b și c sunt în funcție de concentrația inițială precum în tabelul 16.

Tabelul 16. Valorile coeficienților ecuației cinetice

Concentrația inițială (mg/l)	Coeficienți		
	a	b	c
10	0,10174694	0,035845331	0,00093658431
8	0,11312992	0,047578561	0,00095943553
6	0,16019818	0,079151458	-0,00038961244
4	0,24984776	0,15682864	-0,0032036168

Pentru concentrația inițială 2 mg amoniu/l ecuația curbei este de forma:

$$\ln y = a + bx^{0.5} \quad (115)$$

unde: a =0,82332298
b =-0,56667024

V.2.2.2. Studii privind variația în timp a capacității de schimb ionic

Pe baza datelor obținute s-a calculat capacitatea de schimb ionic a rășinii DOWEX. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 17 și figurile 28 - 32.

Tabelul 17. Variația capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX 50 WX 4 pentru ionului amoniu (I: $c_i=10$ mg/l; II: $c_i=8$ mg/, III: $c_i=6$ mg/l, IV: $c_i=4$ mg/l, V: $c_i=2$ mg/l).

timp (min)	Capacitate de reținere [mg/g]				
	V	IV	III	II	I
0.5	2.42	0.29	0.97	1.27	1.02
1	2.81	1.79	1.70	1.84	1.12
2	4.12	3.23	2.83	2.21	1.32
3	5.20	5.15	3.50	2.54	1.51
4	6.22	5.43	4.11	2.82	1.65
5	7.17	6.10	4.45	3.03	1.72
10	8.90	7.16	5.24	3.53	2.36
15	9.29	7.40	5.41	3.56	2.36
20	9.32	7.46	5.44	3.70	2.36
25	9.35	7.48	5.44	3.72	2.36
30	9.37	7.48	5.44	7.48	9.37

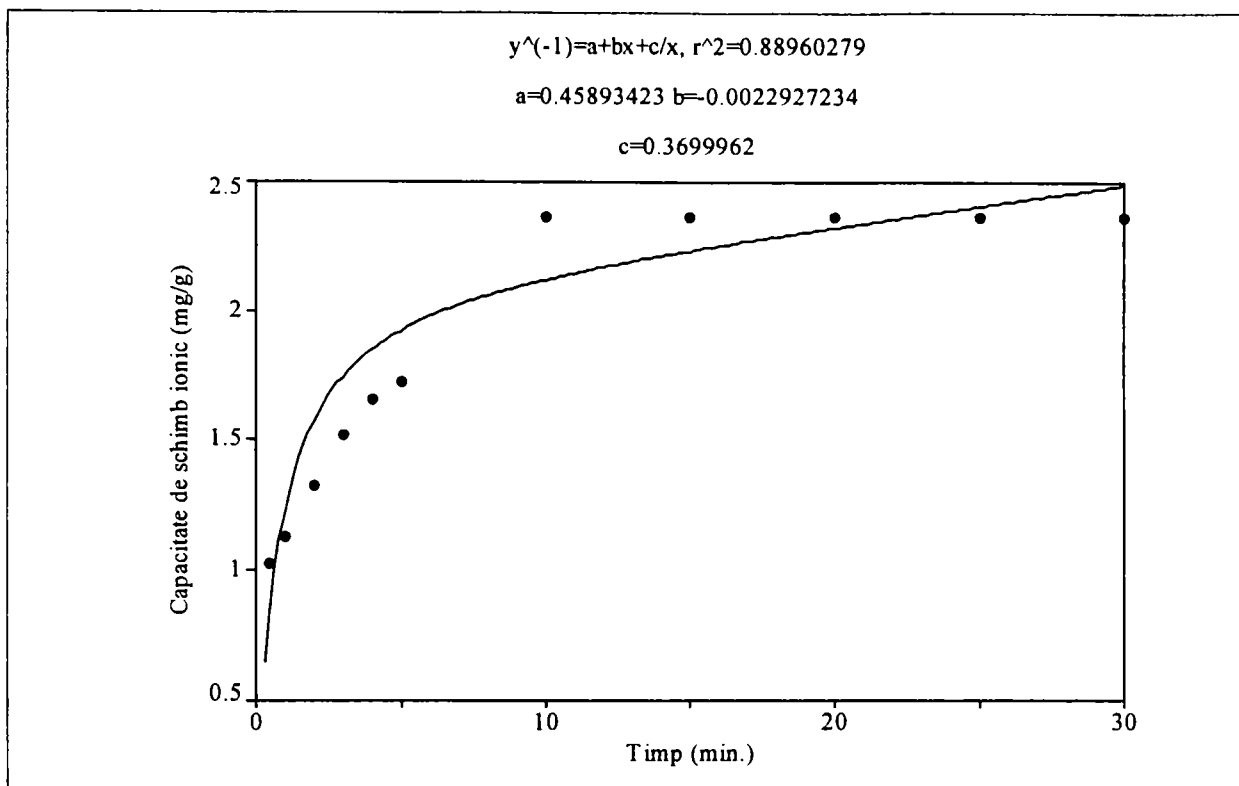


Figura 28. Variația în timp a capacității de schimb ionic pentru ionul NH_4^+ .

$c_i = \text{de } 2 \text{ mg } NH_4^+ / l.$

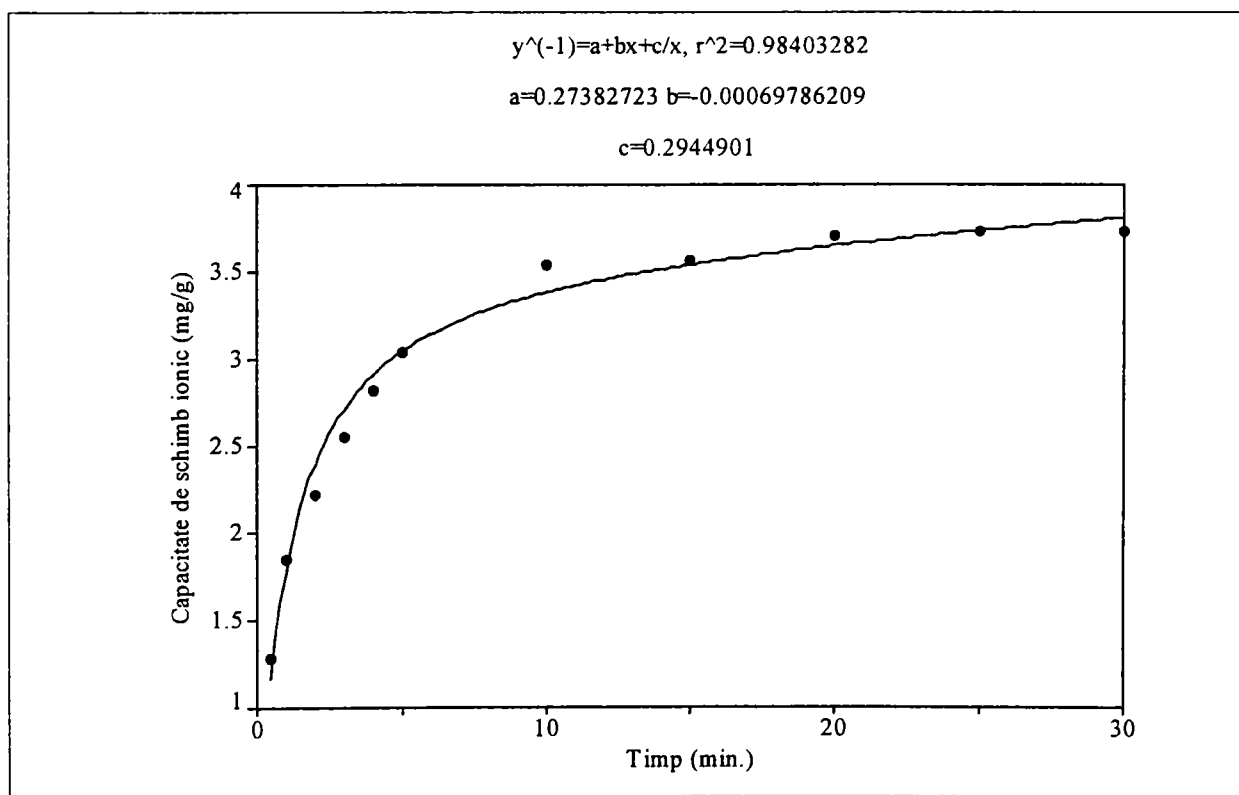


Figura 29. Variația în timp a capacității de schimb ionic pentru ionul NH_4^+ .

$c_i = 4 \text{ mg } NH_4^+ / l.$

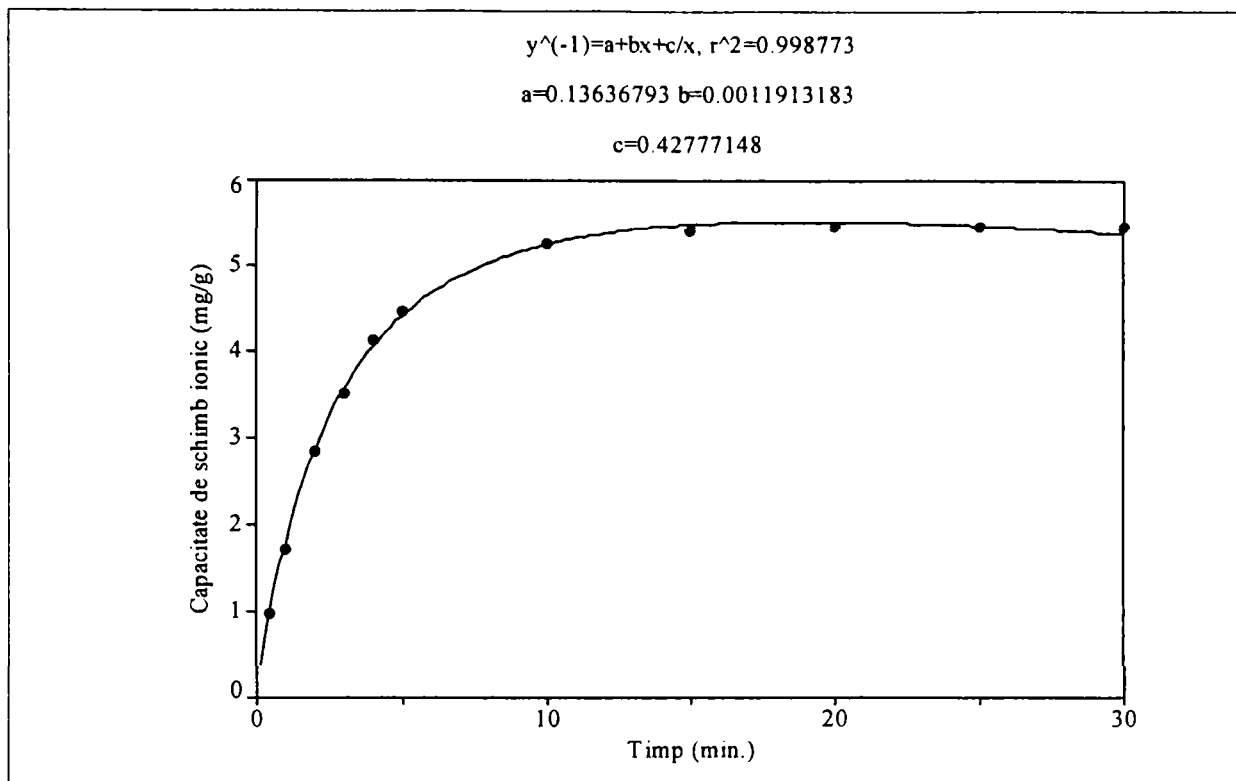


Figura 30. Variația în timp a capacității de schimb ionic pentru ionul NH_4^+ .

$$c_i = 6 \text{ mg } NH_4^+ / l.$$

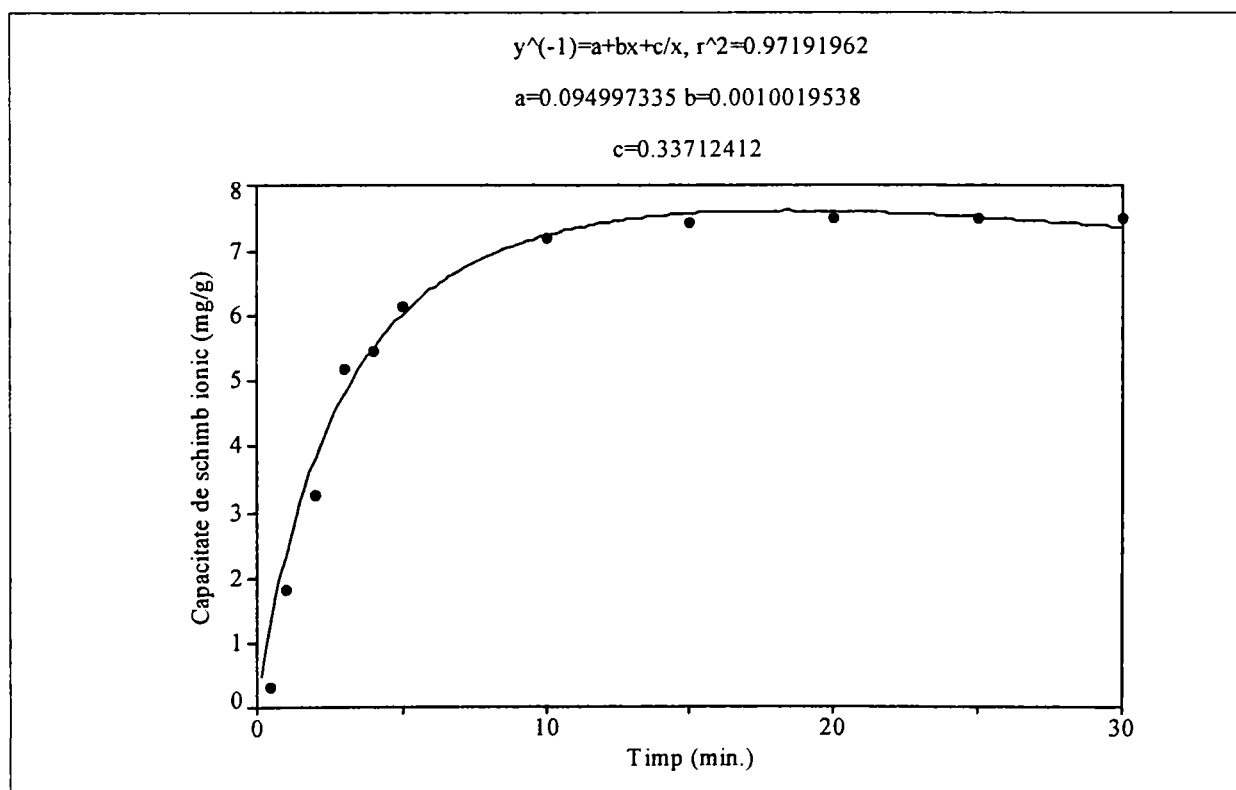
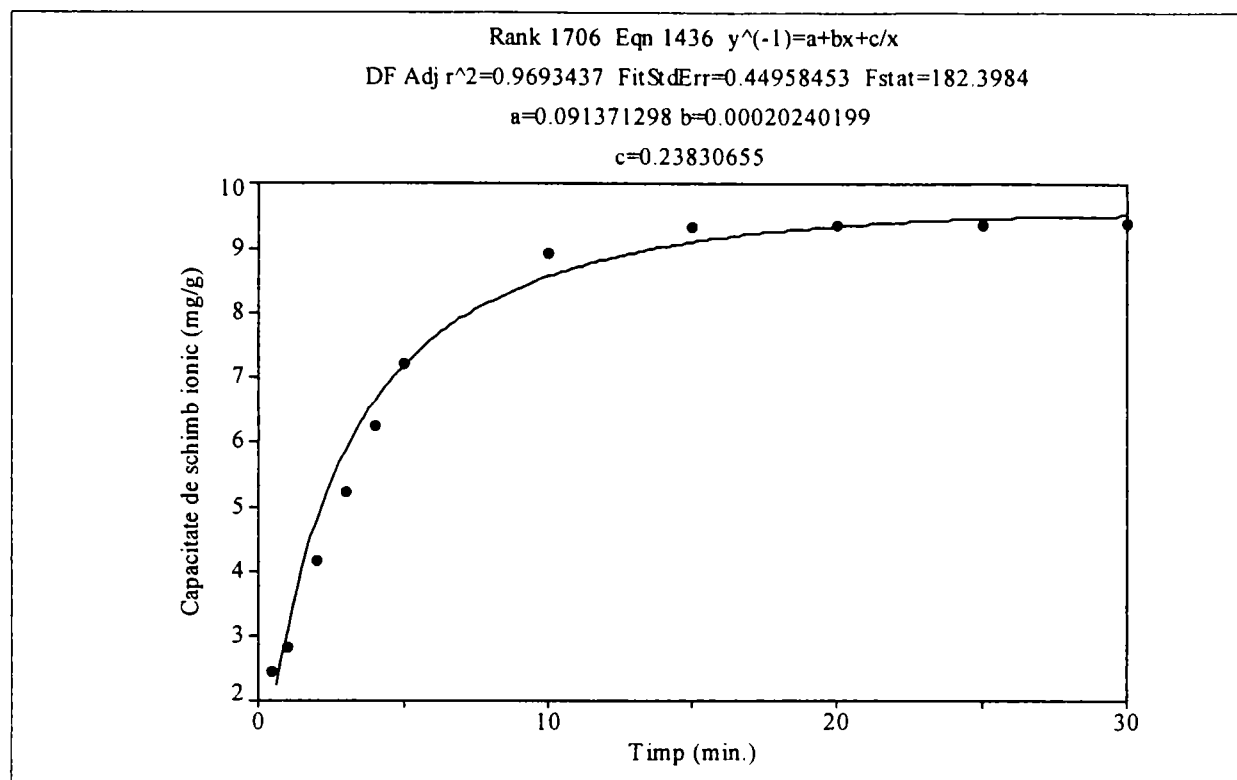


Figura 31. Variația în timp a capacității de schimb ionic pentru ionul NH_4^+ .

$$c_i = 8 \text{ mg } NH_4^+ / l.$$



*Figura 32. Variația în timp a capacității de schimb ionic pentru ionul NH_4^+ .
 $c_i = 10 \text{ mg } NH_4^+ / l.$*

Ecuția care caracterizează aceste curbe este de forma:

$$y^{-1} = a + bx + \frac{c}{x} \quad (81)$$

unde a, b și c sunt în funcție de concentrația inițială precum în tabelul 18.

Tabelul 18. Valorile coeficienților ecuației cinetice

Concentrația inițială (mg/l)	Coeficienți		
	a	b	c
10	0,091371298	0,00020240199	0,23830655
8	0,094997335	0,0010019538	0,33712412
6	0,13636793	0,0011913183	0,42777148
4	0,27382723	-0,00069786209	0,2944901
2	0,45893423	-0,0022927234	0,3699962

V.2.2.3 Studii privind variația gradului de separare a ionului amoniu în timp

Pe baza datelor obținute s-a calculat gradul de separare a ionului NH_4^+ pe rășina DOWEX.

Datele obținute sunt prezentate în tabelul 19 și în figurile 33-37.

Tabelul 19. Variația gradului de separare a ionului NH_4^+ (I: $c_i=10 \text{ mg/l}$; II: $c_i=8 \text{ mg/l}$; III: $c_i=6 \text{ mg/l}$; IV: $c_i=4 \text{ mg/l}$; V: $c_i=2 \text{ mg/l}$).

Timp (min)	Grad de separare (%)				
	I	II	III	IV	V
0,5	24,16	3,55	16,09	30,46	43,5
1	28,03	22,00	28,41	44,12	47,7
2	41,05	39,73	47,13	53,00	56,1
3	51,89	63,45	58,29	60,91	64,1
4	62,03	66,87	68,47	67,63	70,0
5	71,47	75,18	74,22	72,66	73,0
10	88,8	88,1	87,4	84,7	100
15	92,6	91,2	90,1	87,1	100
20	92,9	91,9	90,6	88,7	100
25	93,2	92,2	90,6	89,2	100
30	93,4	92,2	90,6	89,5	100

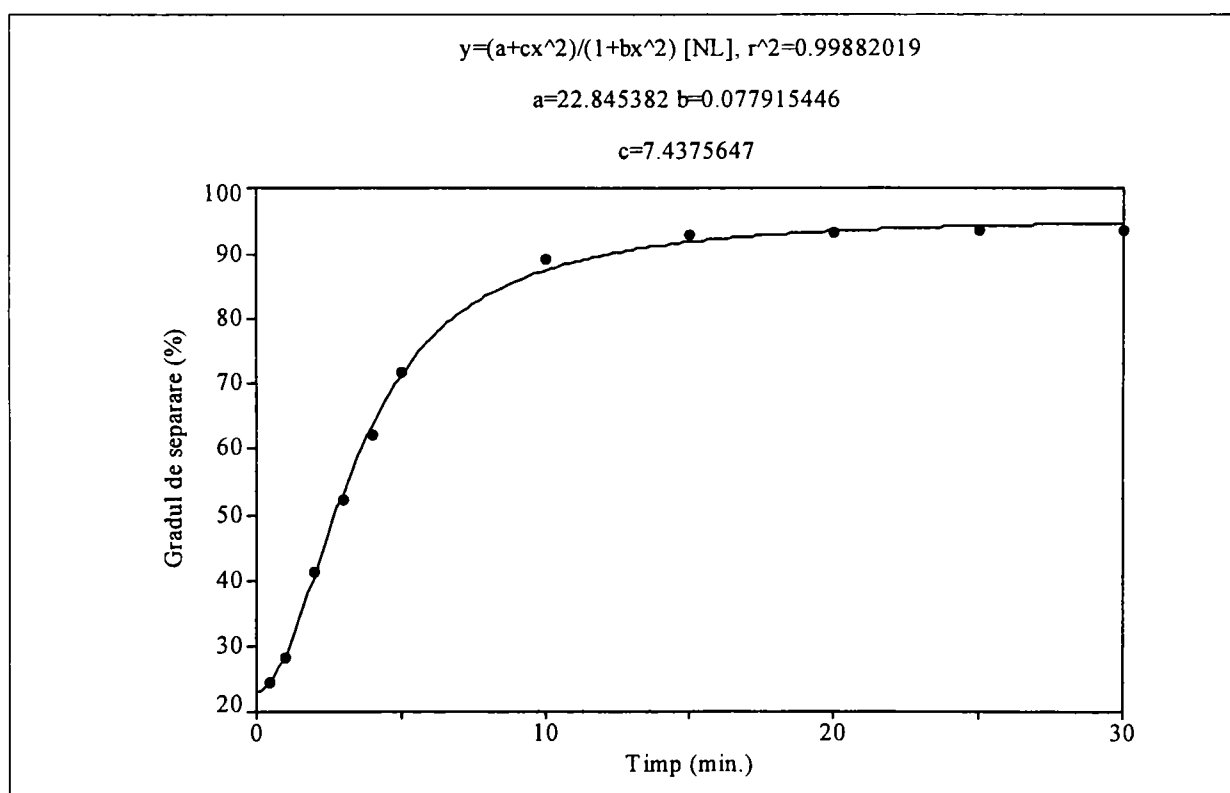


Figura 33. Variația în timp a gradului de separare a ionului NH_4^+ .
 $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

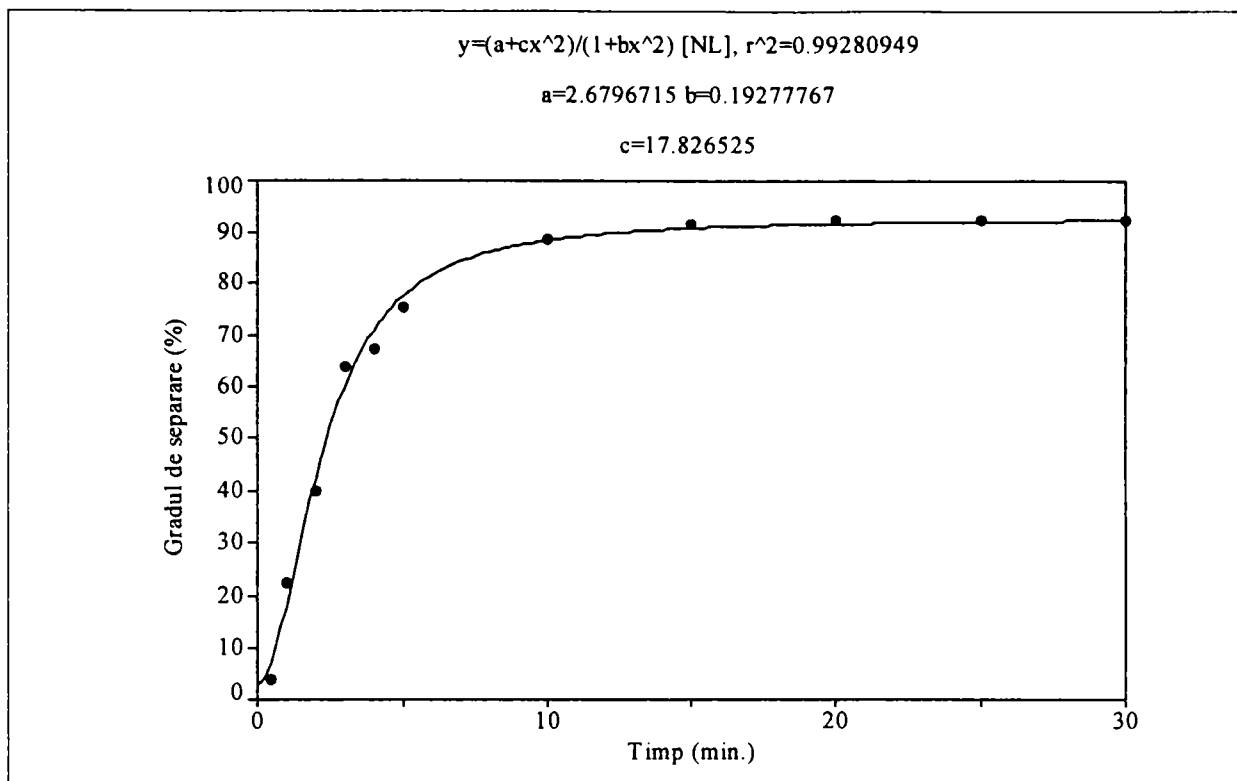


Figura 34. Variația în timp a gradului de separare a ionului NH_4^+ .

$c_i = 8 \text{ mg } NH_4^+ / l.$

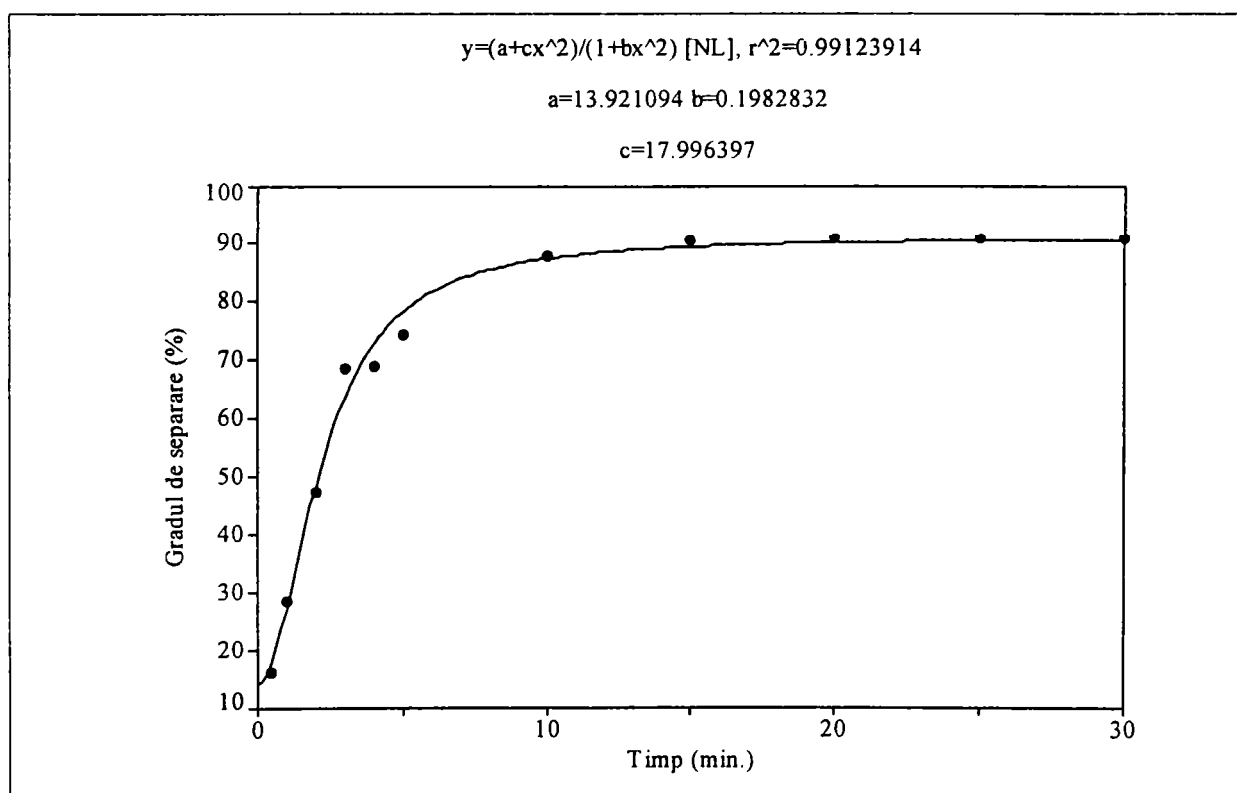


Figura 35. Variația în timp a gradului de separare a ionului NH_4^+ .

$c_i = 6 \text{ mg } NH_4^+ / l.$

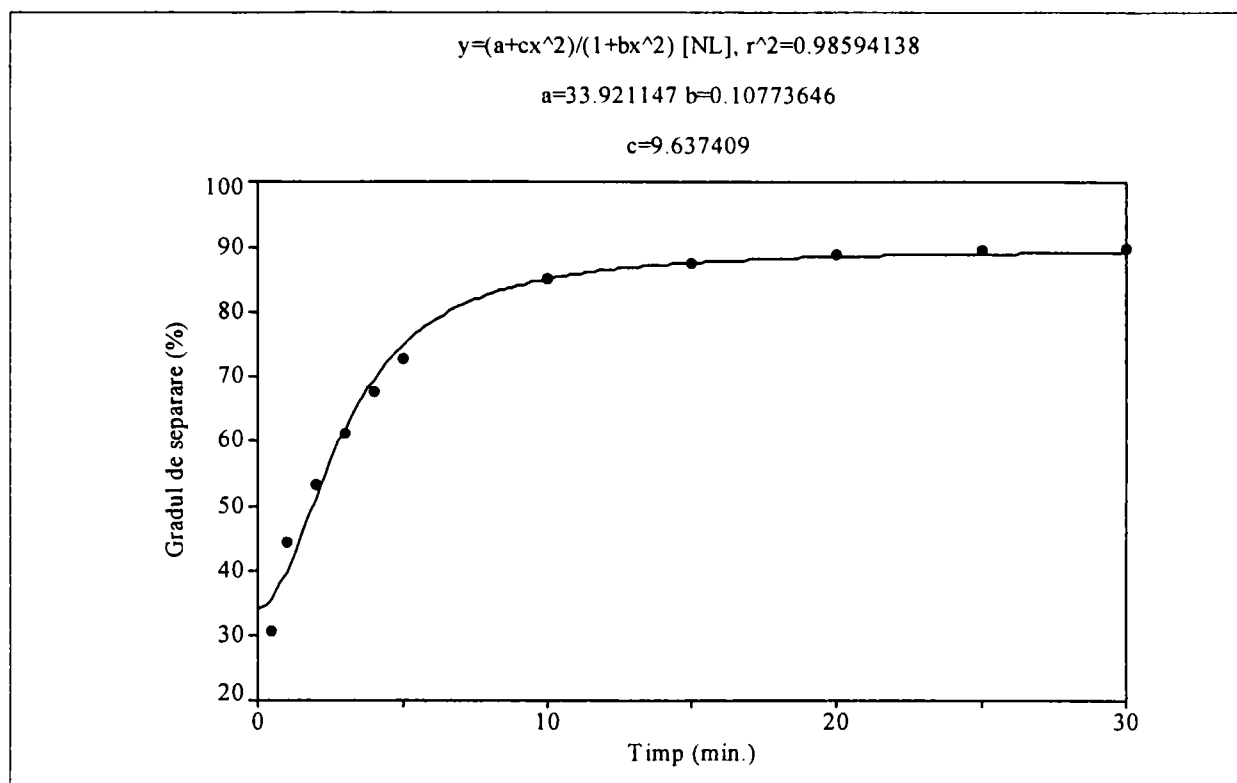


Figura 36. Variația în timp a gradului de separare a ionului NH_4^+ .

$$c_i = 4 \text{ mg } NH_4^+ / l.$$

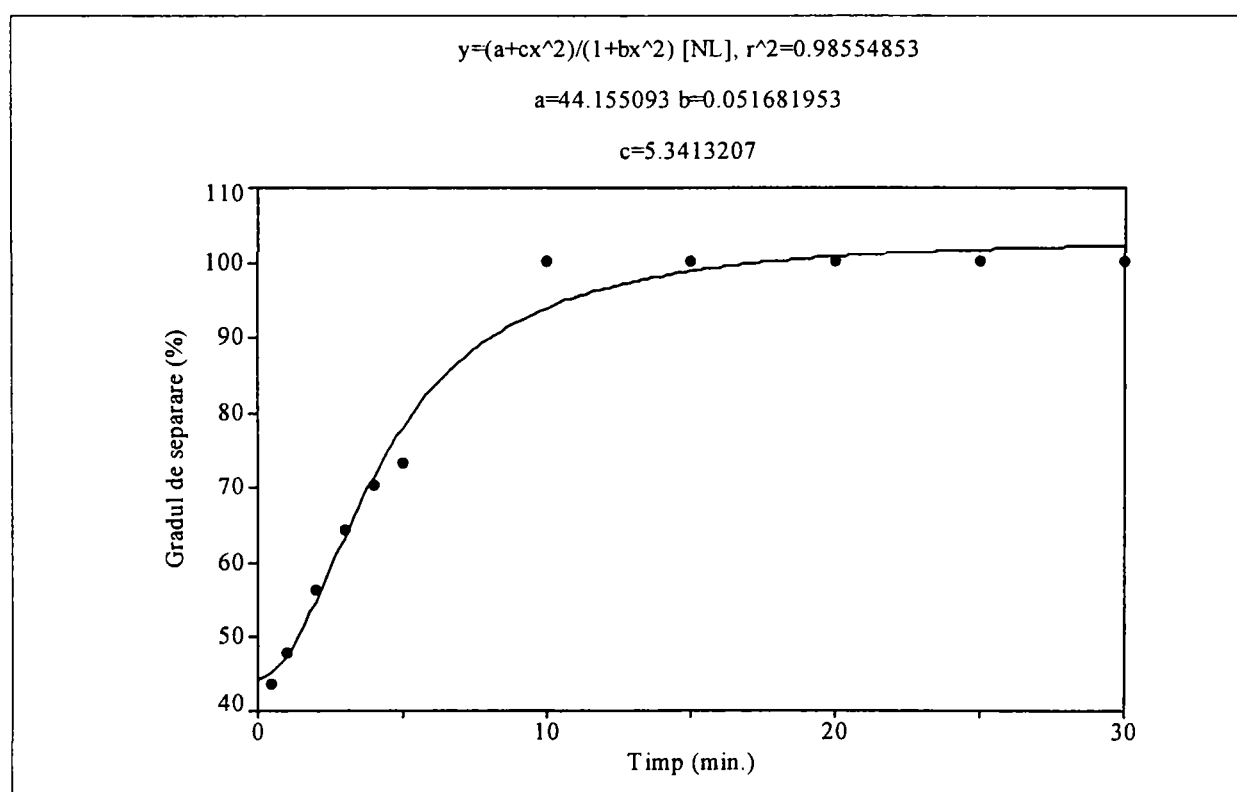


Figura 37. Variația în timp a gradului de separare a ionului NH_4^+ .

$$c_i = 2 \text{ mg } NH_4^+ / l.$$

Ecuția care caracterizează aceste curbe este de forma:

$$y = \frac{a + cx^2}{1 + bx^2} \quad (82)$$

unde: a, b și c sunt în funcție de concentrația inițială precum în tabelul 20.

Tabelul 20. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru gradul de separare a ionului amoniu din soluție.

Concentrația inițială (mg/l)	Coeficienți		
	a	b	c
10	22,845382	0,077915446	7,4375647
8	2,6796715	0,19277767	17,826525
6	13,921094	0,1982832	17,996397
4	33,921147	0,10773646	9,637409
2	44,155093	0,051681953	5,3413207

V.2.2.4. Studii privind variația cantității de schimbător de ioni DOWEX 50 WX 4

Variația în timp a concentrației ionului NH_4^+ pentru concentrația inițială de 2 mg/l, la diferitele raporturi solid/lichid sunt redată în tabelul 21 și în figurile 38-41.

Tabelul 21. Variația în timp a concentrației ionului amoniu în apa tratată, la diferite cantități de schimbător DOWEX 50 WX 4 (m), $c_i = 2 \text{ mgNH}_4^+ / \text{l}$.

m (g) \ timp (min.)	0.25	0.50	0.75	1.01
0	2.0	2.0	2.0	2.0
0.5	2.0	1.85	1.79	1.34
1	1.95	1.68	1.63	1.24
2	1.86	1.38	1.38	1.04
3	1.72	1.20	0.13	0.85
4	1.49	1.00	0.98	0.71
5	1.41	0.85	0.84	0.64
10	1.07	0.64	0.55	0.51
15	0.93	0.46	0.22	0
20	0.75	0.35	0.17	0
25	0.73	0.28	0.12	0
30	0.68	0	0.0	0

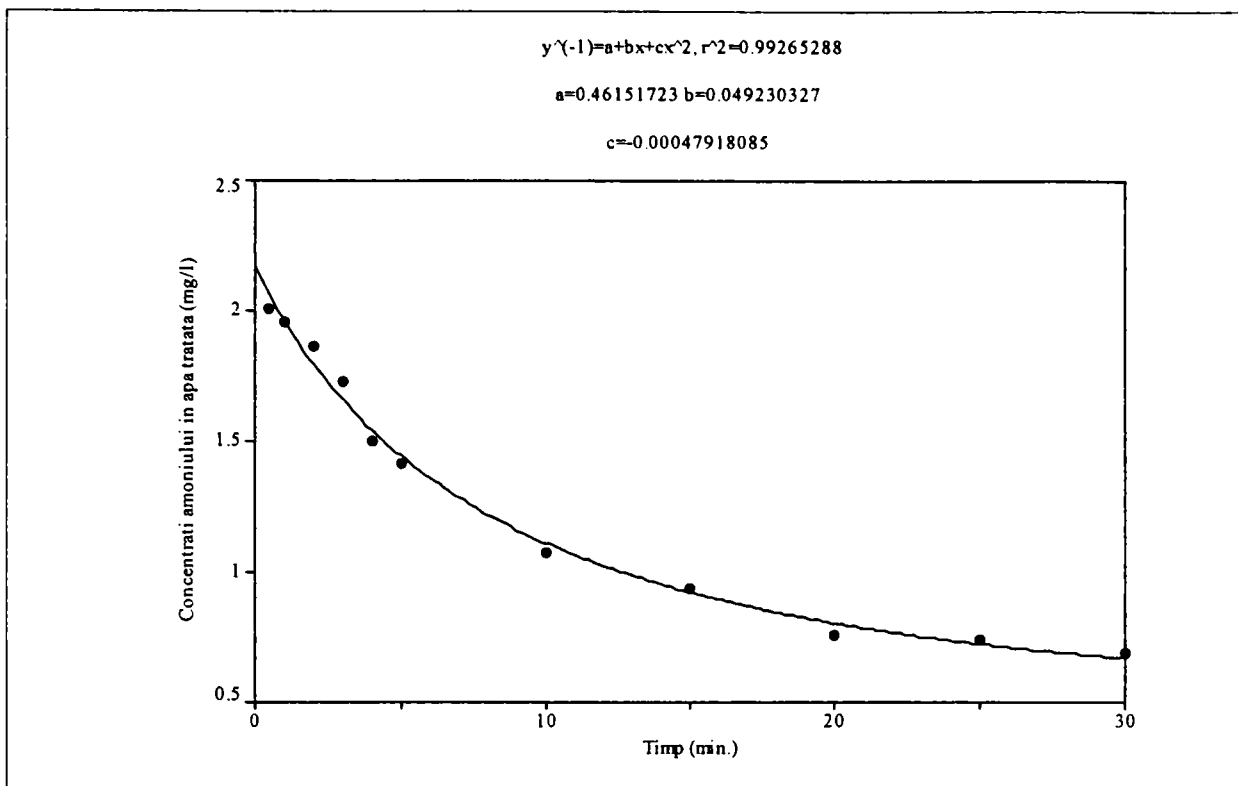


Figura 38. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .
 $S:L=1:1000. c_i = 2 \text{ mg } NH_4^+ / l.$

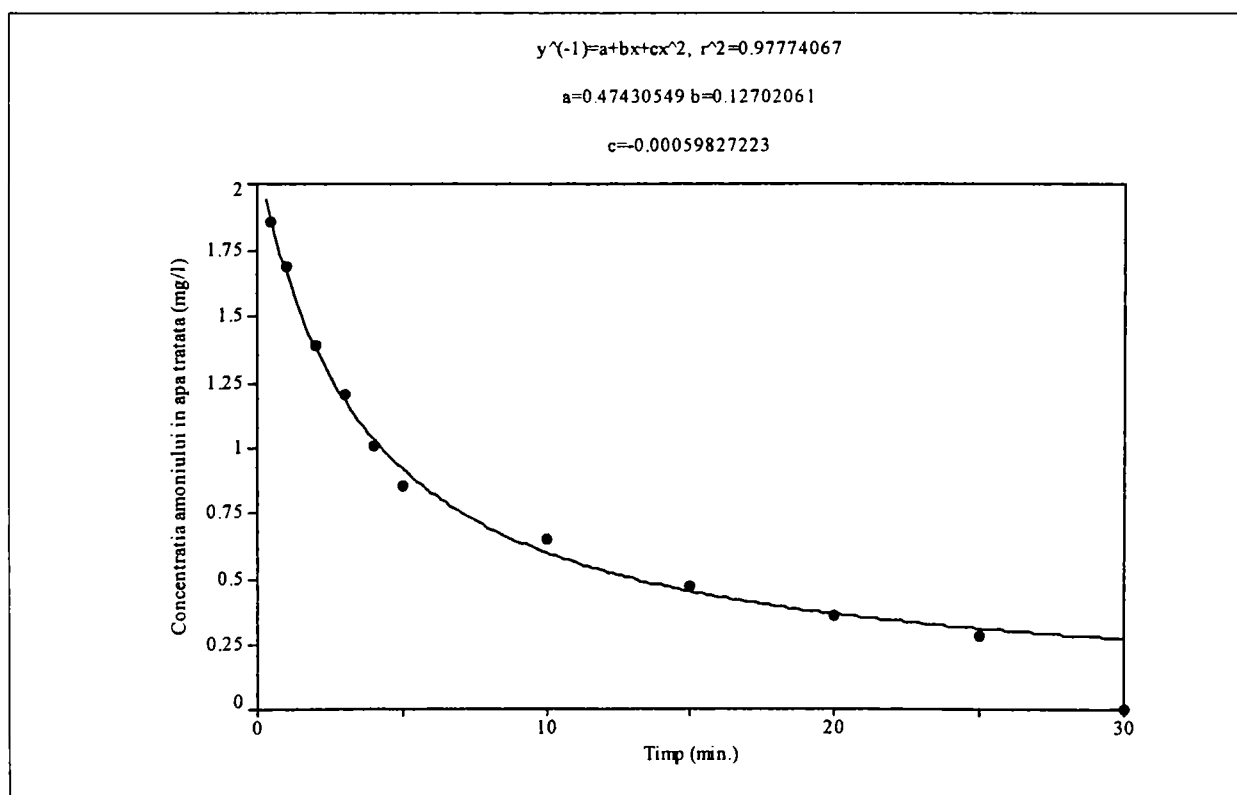


Figura 39. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .
 $S:L=1:500. c_i = 2 \text{ mg } NH_4^+ / l.$

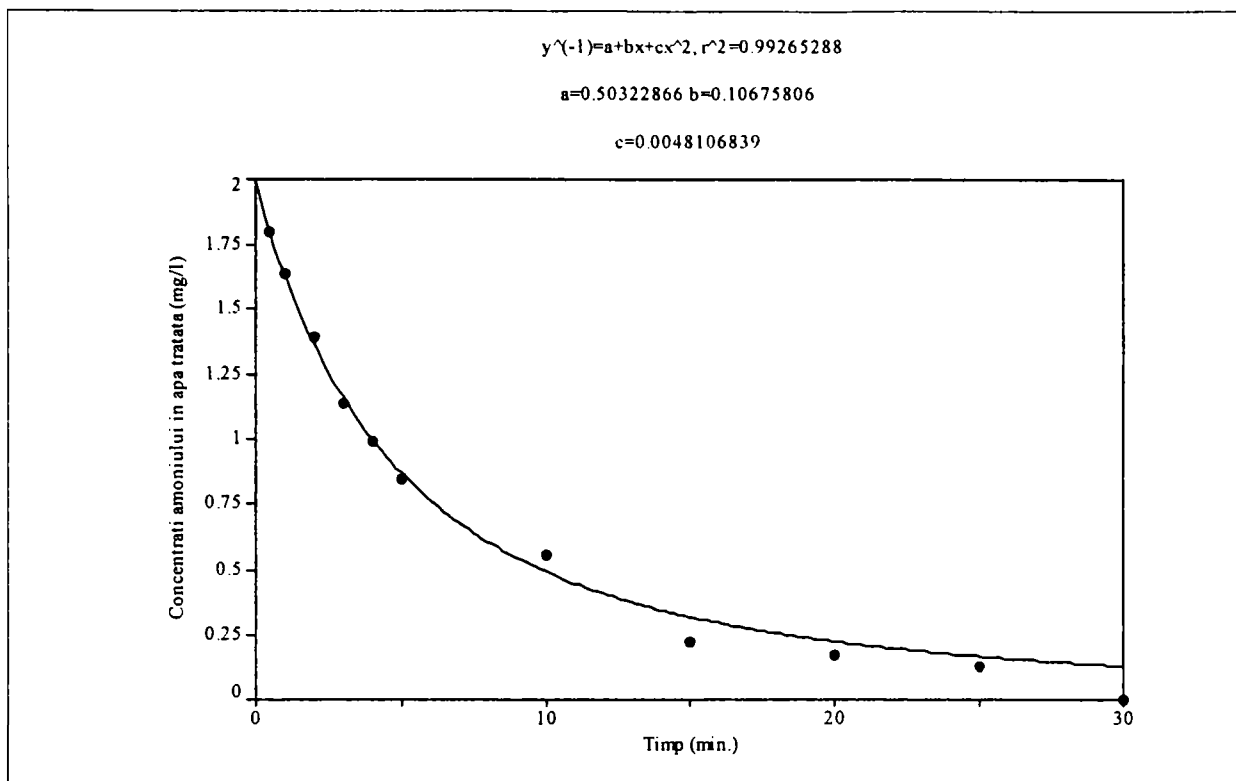


Figura 40. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .

$S:L=1:333. c_i = 2 \text{ mg } NH_4^+ /l.$

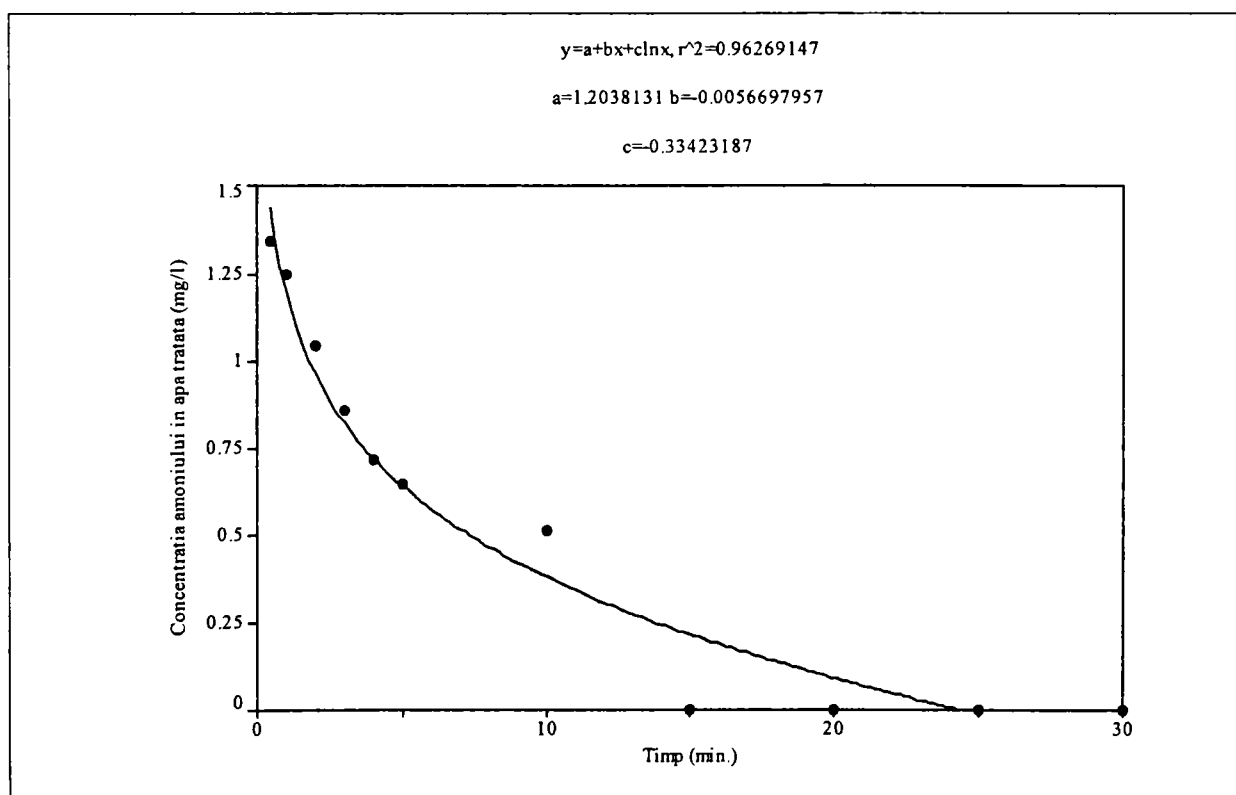


Figura 41. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .

$S:L=1:250. c_i = 2 \text{ mg } NH_4^+ /l.$

Ecuția care caracterizează curbe din figurile 38-40 este de forma:

$$y^{-1} = a + bx + cx^2 \quad (83)$$

unde: a, b și c prezintă, în funcție de concentrația inițială, valorile din tabelul 22.

Tabelul 22. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru concentrațiile finale ale ionului amoniu din soluție, la diferite raporturi S:L.

S:L	Coeficienți		
	a	b	c
1:1000	0,46151723	0,049230327	0,00047918085
1:500	0,47430549	0,12702061	0,00059827223
1:333	0,50322866	0,10675806	0,0048106839
1:250	1,2038131	0,0056697957	0,33423187

Ecuația curbei pentru figura 41 este de forma:

$$y = a + bx + c \ln x \quad (84)$$

unde: a, b și c au valorile din tabelul 22.

Variația în timp a concentrației ionului NH_4^+ pentru concentrația inițială de 4 mg/l, la diferitele raporturi solid/lichid sunt redate în tabelul 23 și în figurile 42-45

Tabelul 23. Variația concentrației în apa tratată a ionului amoniu, în timp, la diferite cantități de schimbător DOWEX 50 WX 4 (m), $c_i = 4 \text{ mgNH}_4^+ / \text{l}$.

m (g) \ timp (min.)	0.25	0.50	0.75	1.0
0	4.0	4.0	4.0	4.0
0.5	3.3	3.35	3.06	2.9
1	3.3	2.93	3.03	2.33
2	3.19	2.55	2.28	1.96
3	2.7	2.24	1.9	1.63
4	2.4	2.01	1.58	1.35
5	2.32	1.72	1.34	1.14
10	1.68	1	0.78	0.64
15	1.53	0.73	0.57	0.54
20	1.18	0.66	0.55	0.47
25	1.14	0.65	0.54	0.45
30	1.12	0.63	0.45	0.44

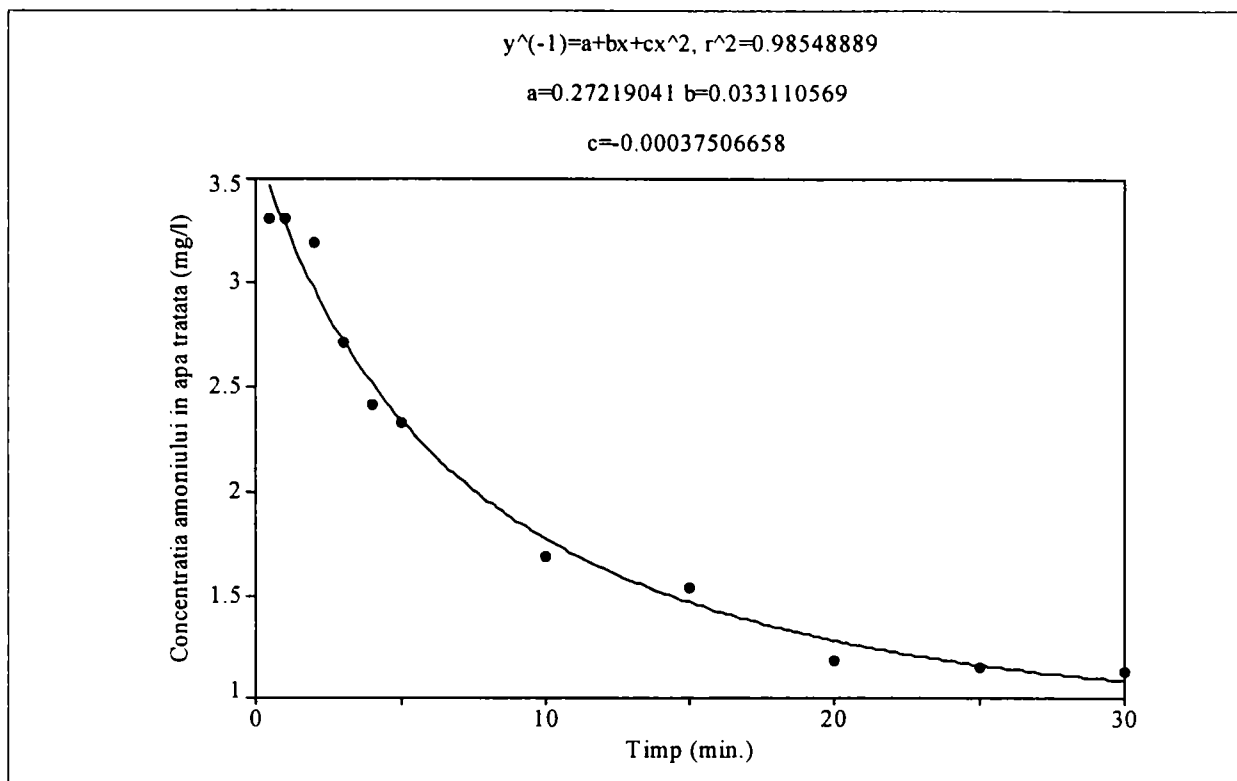


Figura 42. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .

$S:L=1:1000. c_i = 4 \text{ mg } NH_4^+ /l.$

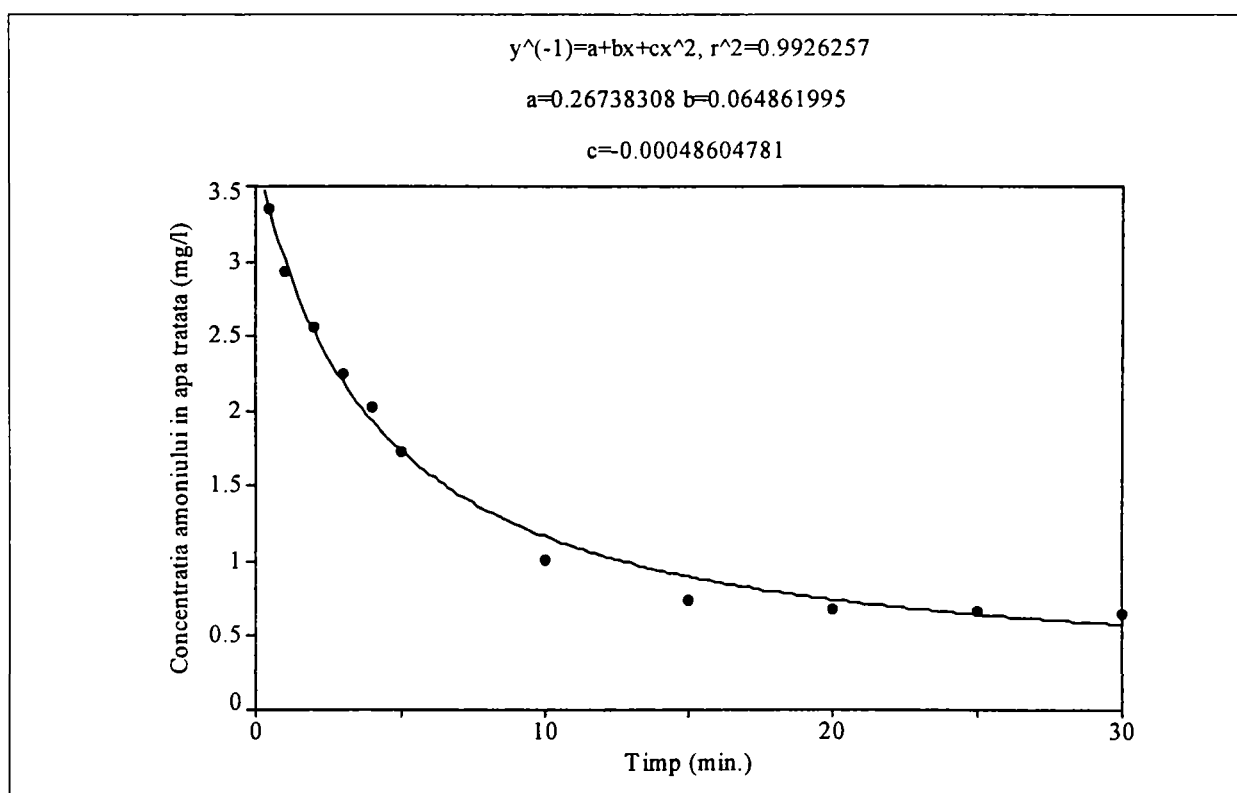


Figura 43. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .

$S:L=1:500. c_i = 4 \text{ mg } NH_4^+ /l.$

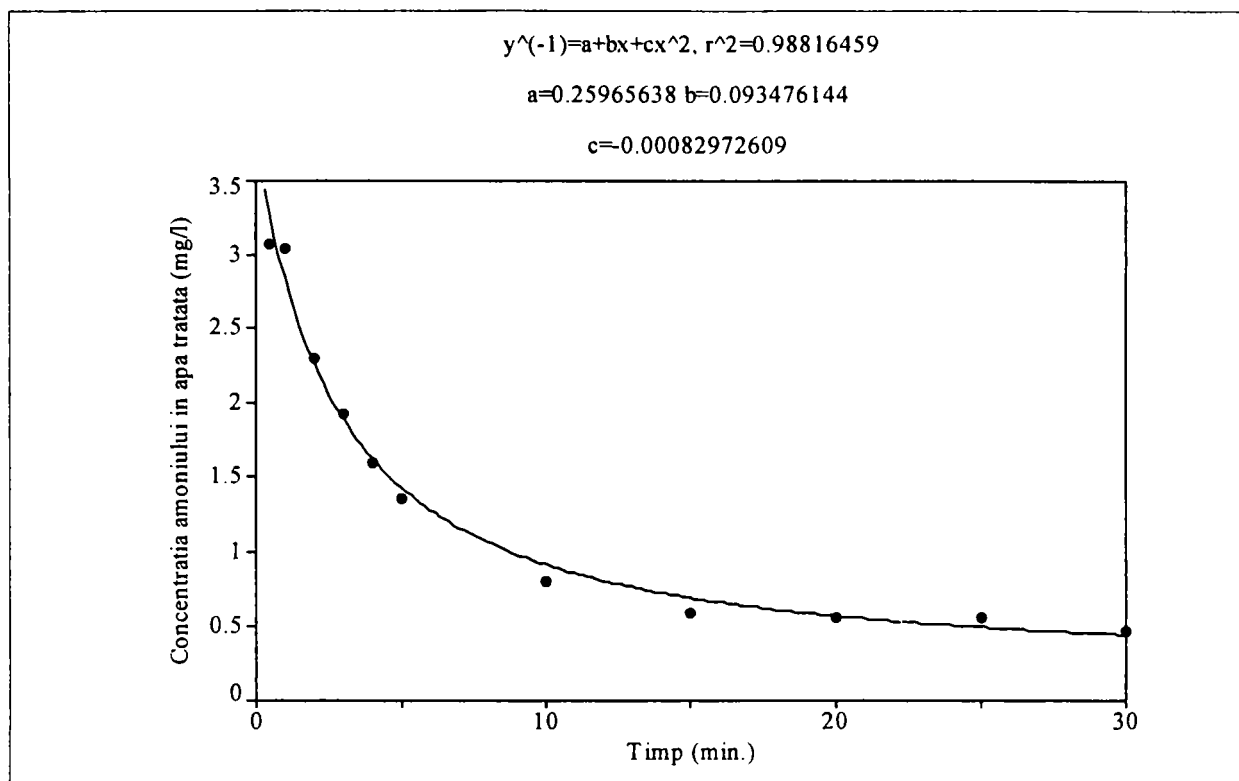


Figura 44. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .

$S:L=1:333$. $c_i = 4 \text{ mg } NH_4^+ / l$.

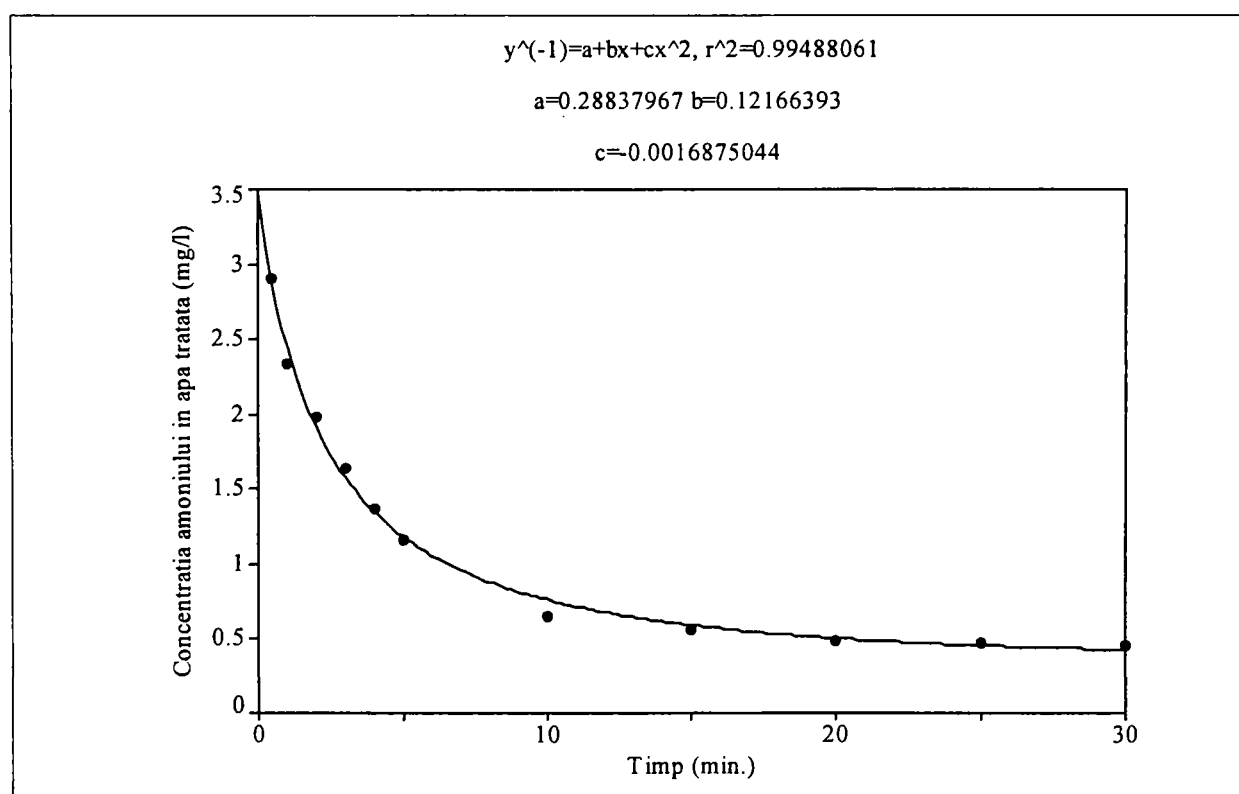


Figura 45. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului NH_4^+ .

$S:L=1:250$. $c_i = 4 \text{ mg } NH_4^+ / l$.

Ecuția care caracterizează curbe din figurile 42-45 este de forma:

$$y^{-1} = a + bx + cx^2 \quad (85)$$

unde a, b și c sunt în funcție de concentrația inițială, și au valorile prezentate în tabelul 24.

Tabelul 24. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru concentrațiile finale ale ionului amoniu din soluție, la diferite raporturi S:L.

S:L	Coeficienți		
	a	b	c
1:1000	0,27219041	0,033110569	-0,00037506658
1:500	0,26738308	0,064861995	-0,00048604781
1:333	0,25965638	0,093476144	-0,00082972609
1:250	0,28837967	0,12166393	-0,0016875044

Variația în timp a concentrației ionului NH_4^+ pentru concentrația inițială de 10 mg/l, la diferitele raporturi solid/lichid sunt redate în tabelul 25 și în figurile 46-49.

Tabelul 25. Variația concentrației în apa tratată a ionului amoniu, în timp, la diferite cantități de schimbător DOWEX 50 WX 4 (m), $c_i = 10 \text{ mgNH}_4^+ / \text{l}$.

m (g) \ timp (min.)	0.25	0.50	0.75	1.0
0	10.0	10.0	10.0	10.0
0.5	9.09	7.14	8.12	7.63
1	7.14	6.07	8.12	7.24
2	6.41	5.3	6.32	5.93
3	5.44	4.71	5.93	4.84
4	5.44	3.57	5.05	3.82
5	3.35	3.06	3.99	2.87
10	2.43	1.77	1.6	1.13
15	1.92	1.26	0.9	0.74
20	1.65	0.99	0.83	0.71
25	1.45	0.92	0.88	0.68
30	1.28	0.87	0.76	0.66

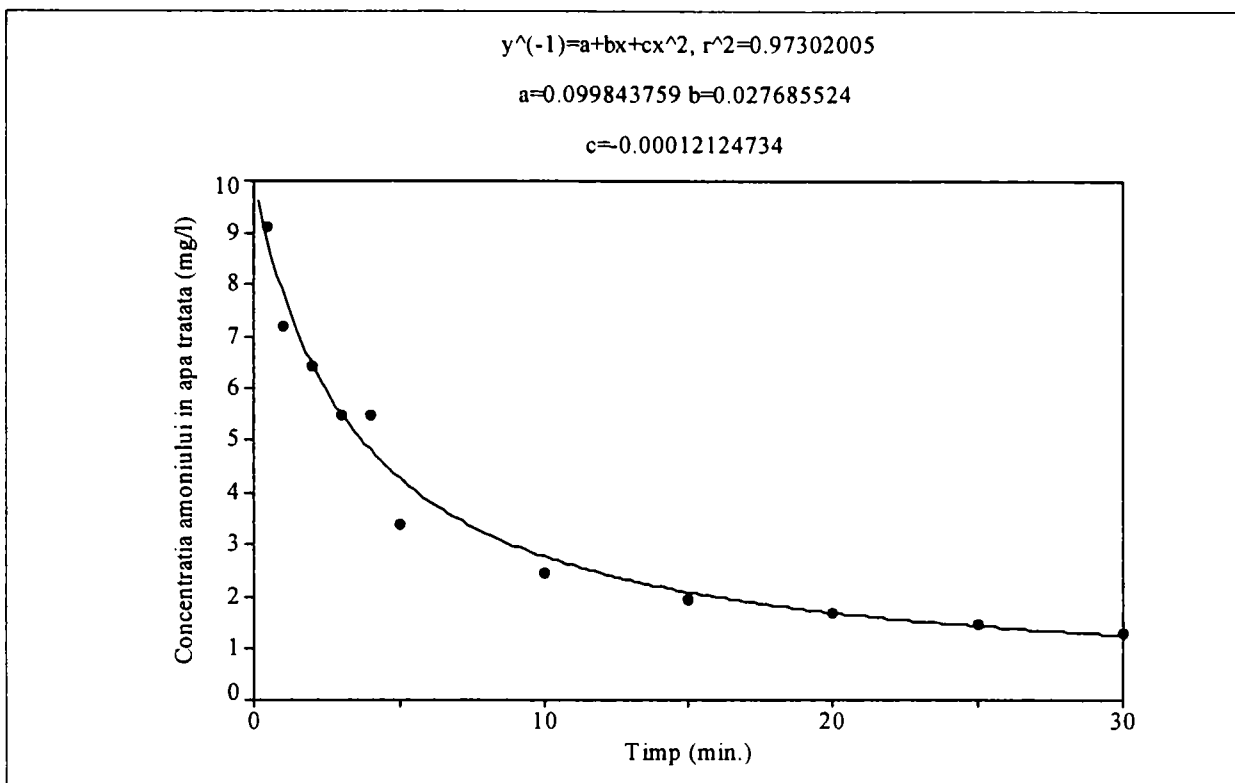


Figura 46. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului amoniu, $S:L=1:1000$,

$$c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}.$$

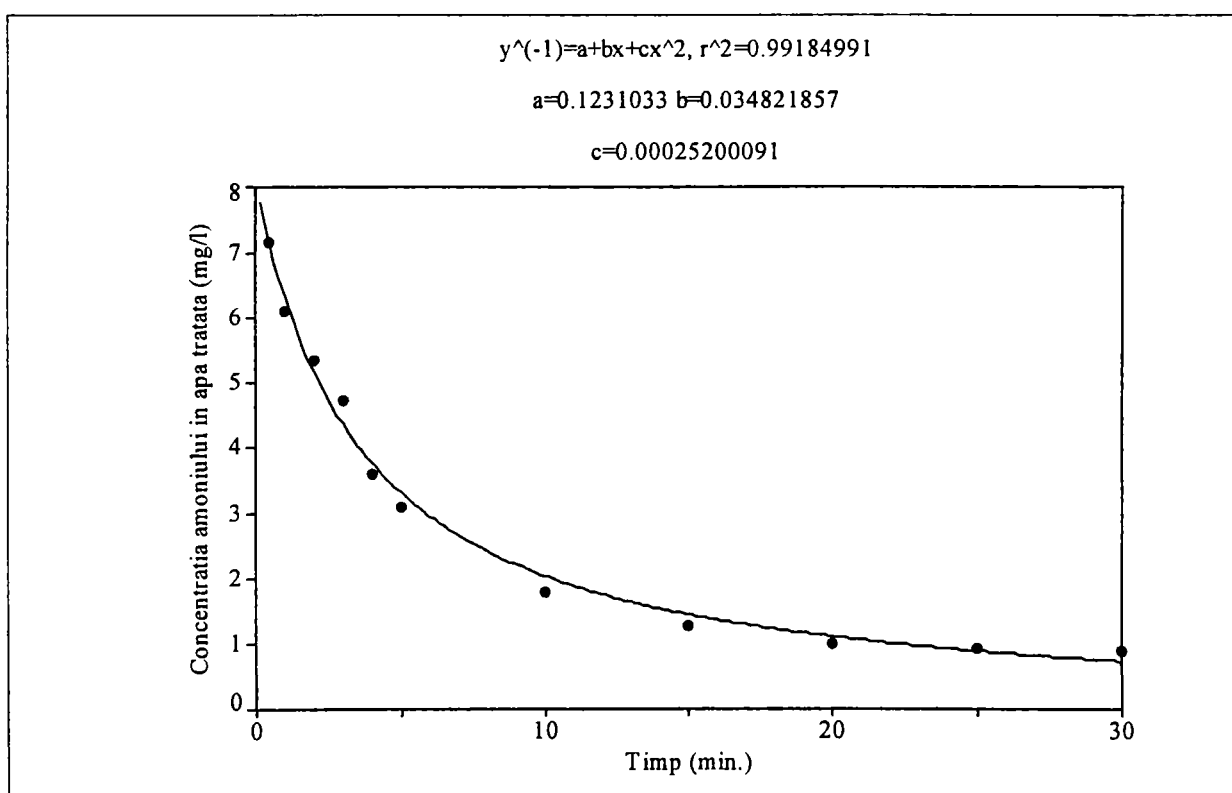


Figura 47. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului amoniu, $S:L=1:500$,

$$c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}.$$

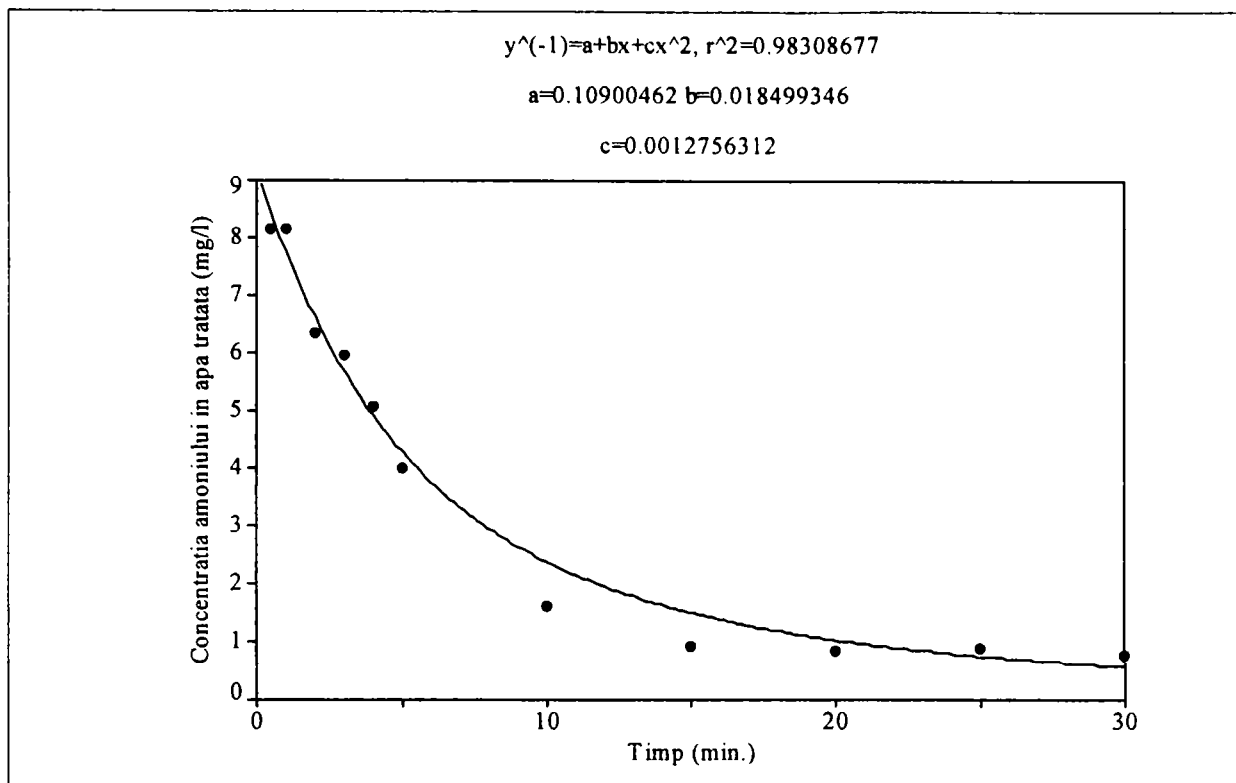


Figura 48. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului amoniu $S:L=1:333$,
 $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

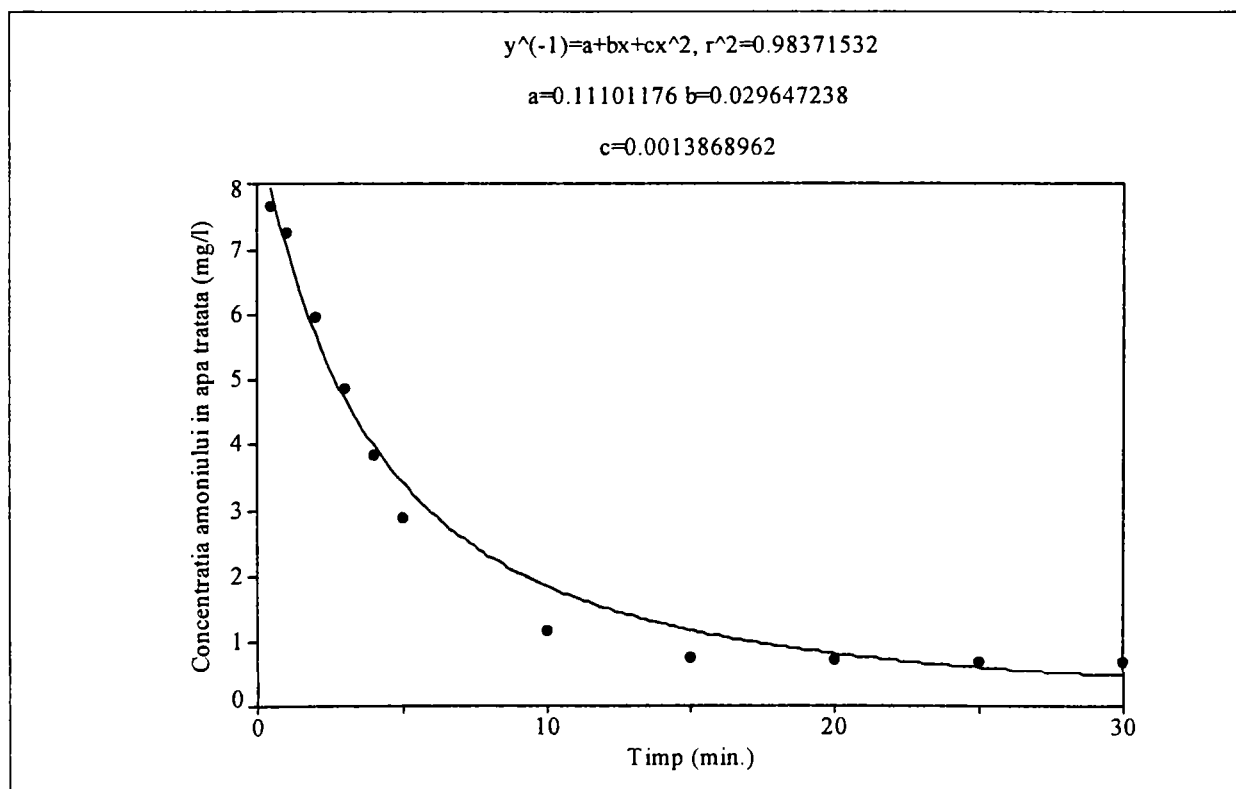


Figura 49. Variația în timp a concentrației în apa tratată a ionului amoniu, $S:L=1:250$,
 $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

Ecuția care caracterizează curbe din figurile 46-49 este de forma:

$$y^{-1} = a + bx + cx^2 \quad (86)$$

unde: a, b și c sunt în funcție de concentrația inițială și au valorile prezentate în tabelul 26.

Tabelul 26. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru concentrațiile finale ale ionului amoniu din soluție funcție de timp, la diferite raporturi S:L, $c_i=10$ mg/l.

S:L	Coeficienți		
	a	b	c
1:1000	0,099843759	0,027685524	-0,00012124734
1:500	0,1231033	0,034821857	0,00025200091
1:333	0,10900462	0,018499346	0,0012756312
1:250	0,11101176	0,029647238	0,0013868962

În toate situațiile concentrația reziduală a ionului amoniu crește cu creșterea raportului solid/lichid (1g/250ml→1g/1000ml).

După 30 minute concentrația reziduală a ionului NH_4^+ a atins valoarea impusă de lege [12, 14, 15] pentru concentrația inițială de 2 mg/l (raportul solid/lichid de la 1g/250ml, 0,75g/250ml și 0,5g/250ml), pentru concentrația inițială de 4 mg/l (raportul solid/lichid de 1g/250ml și 0,75g/250ml).

Pentru cazul concentrației inițiale de 10 mg NH_4^+ /l după timpul de 30 minute nu s-a atins concentrația maximă admisă de normele în vigoare indiferent de raportul solid/lichid cu care s-a lucrat.

V.2.2.5. Studii privind capacitatea de schimb a schimbătorului de ioni

DOWEX 50 WX 4 la diferite raporturi S:L

Datele cinetice obținute au permis calculul capacității de reținere a rășinii DOWEX pentru ionul NH_4^+ . Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 27, respectiv în figurile 50-53.

Tabelul 27. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX 50 WX 4 (m) pentru ionul amoniu, $c_i = 2 \text{ mg/l}$.

m (g) \ timp (min.)	0.25	0.50	0.75	1.0
0,5	0	0.3	0.28	0.65
1	0	0.64	0.48	1.00
2	0.56	1.24	0.83	1.26
3	1.12	1.60	1.16	1.51
4	2.04	2.00	1.36	1.70
5	2.36	2.30	1.55	1.79
10	3.72	2.72	1.93	1.96
15	4.28	3.08	2.37	2.63
20	5.00	3.30	2.44	2.63
25	5.08	3.44	2.51	2.63
30	5.28	4.00	2.67	2.63

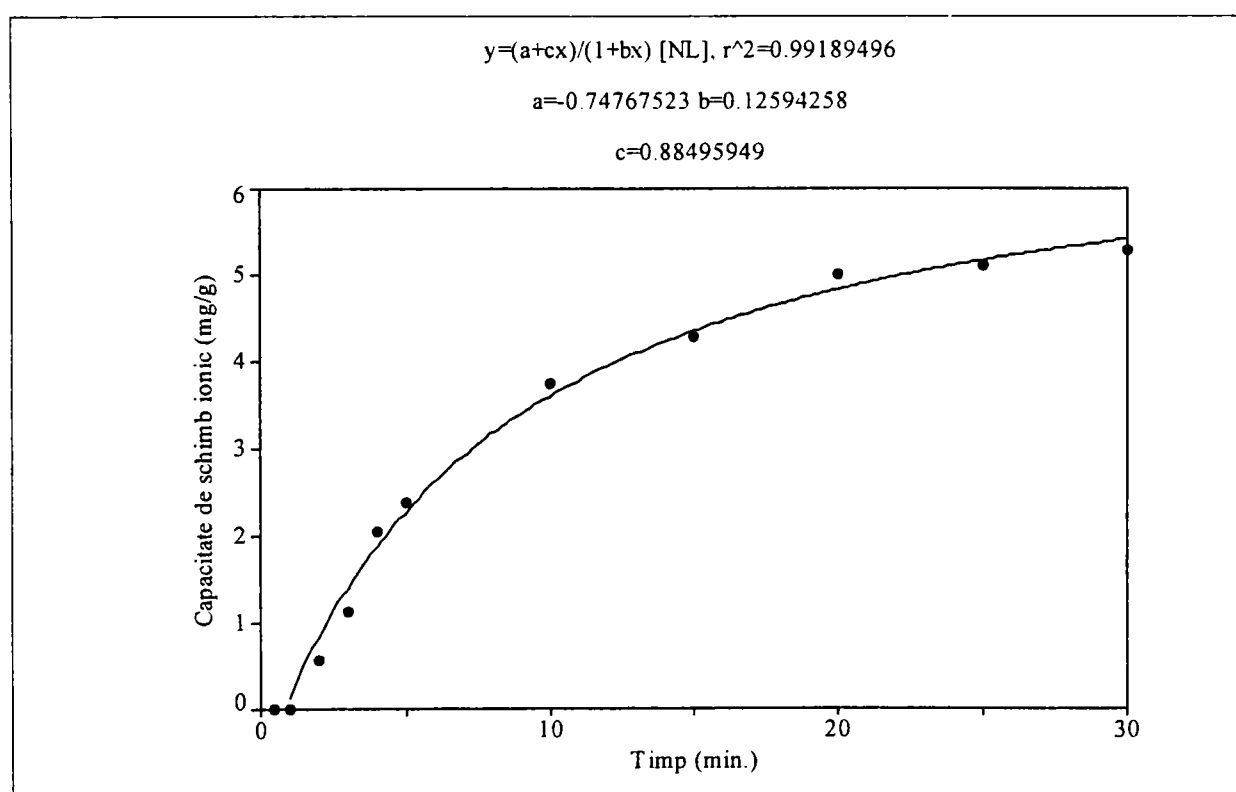


Figura 50. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX, $S:L=1:1000$, $c_i = 2 \text{ mg NH}_4^+ /l$.

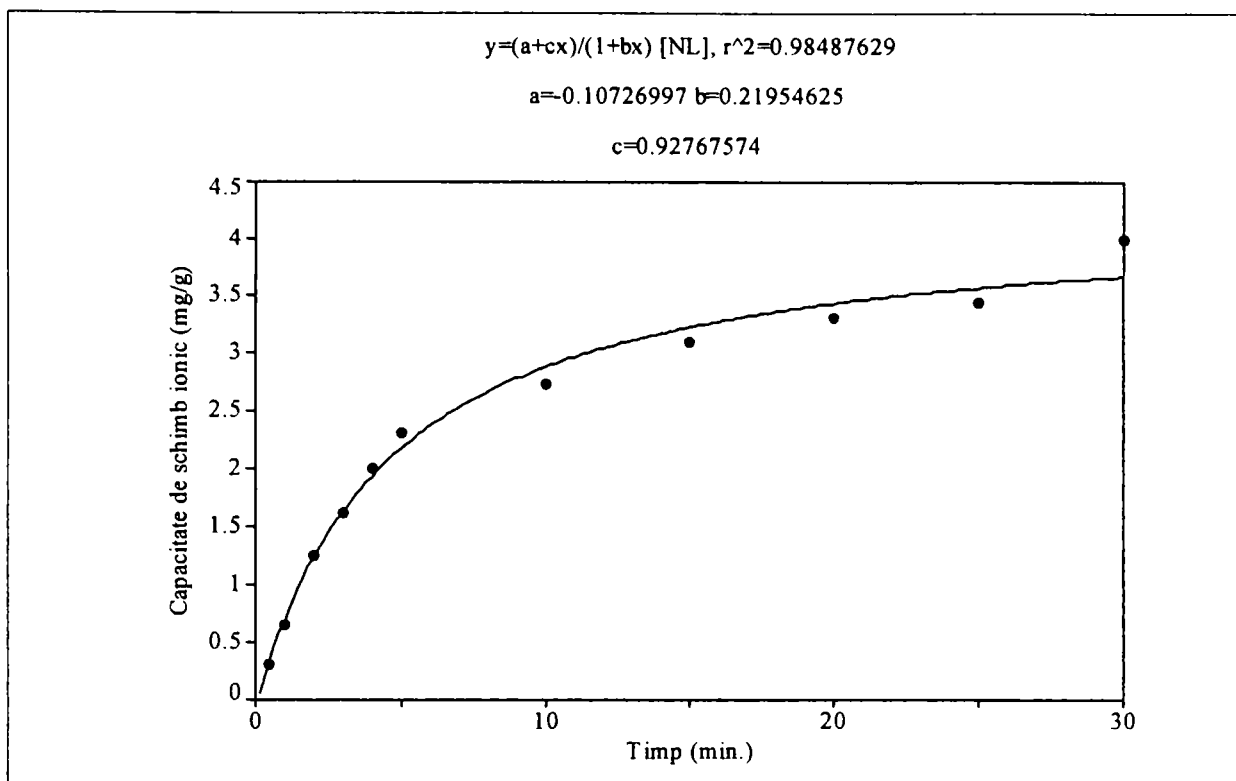


Figura 51. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,

$S:L=1:500$, $c_i = 2 \text{ mg NH}_4^+ /l$.

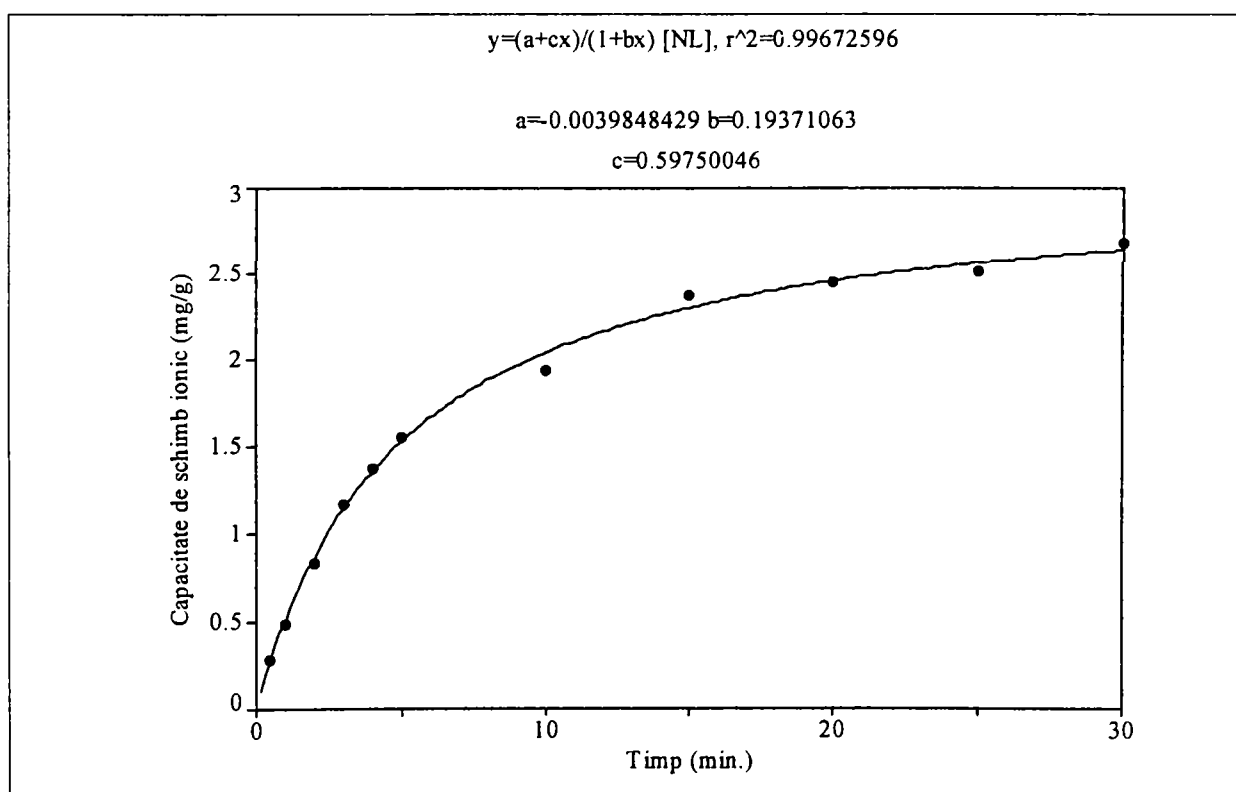


Figura 52. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,

$S:L=1:333$, $c_i = 2 \text{ mg NH}_4^+ /l$.

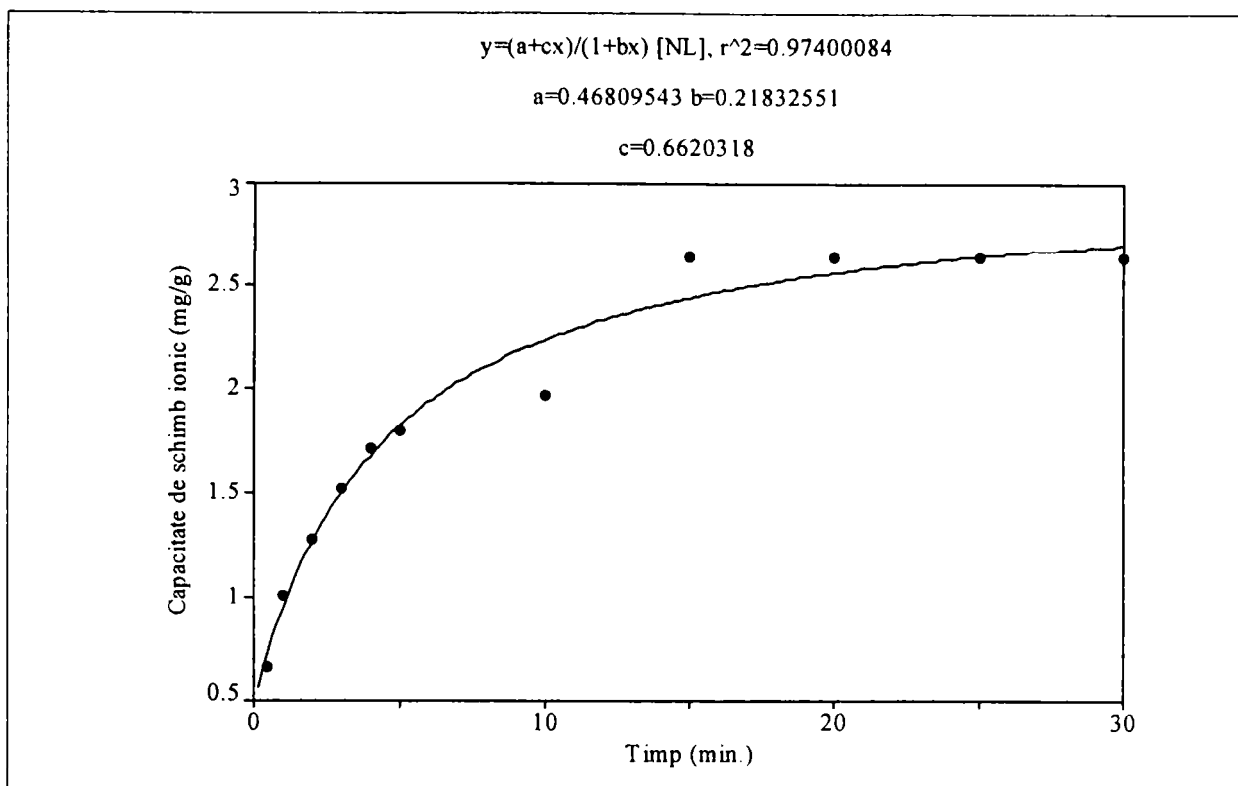


Figura 53. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,
 $S:L=1:250$, $c_i = 2 \text{ mg NH}_4^+ /l$.

Ecuția care caracterizează curbe din figurile 50-53 este de forma:

$$y = (a + cx)/(1 + bx) \quad (87)$$

unde: a, b și c sunt în funcție de concentrația inițială și au valorile prezentate în tabelul 28.

Tabelul 28. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru capacitatea de schimb funcție de timp, la diferite raporturi S:L, $c_i=2 \text{ mg/l}$.

S:L	Coeficienți		
	a	b	c
1:1000	-0.74767523	0.12594258	0.88495949
1:500	-0,10726997	0,21954625	0,92767574
1:333	-0,0039848429	0,19371063	0,59750046
1:250	0,46809543	0,21832551	0,6620318

Variația în timp a capacității de schimb a rășinii DOWEX, pentru concentrația inițială de 4 mg/l, la diferitele raporturi solid/lichid sunt redată în tabelul 29 și în figurile 54-57.

Tabelul 54. Variația capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX 50 WX 4 (m) pentru ionul amoniu, $c_i = 4 \text{ mg/l}$.

m (g) \ timp (min.)	0.25	0.50	0.75	1.0
0,5	2.2	0.58	0.81	1.27
1	2.2	1.42	0.85	1.84
2	2.64	2.18	1.85	2.21
3	4.6	2.8	2.36	2.54
4	5.8	3.26	2.79	2.82
5	6.12	3.84	3.11	3.03
10	8.68	5.28	3.85	3.53
15	9.28	5.82	4.13	3.63
20	10.68	5.96	4.16	3.7
25	10.84	5.98	4.17	3.72
30	10.92	6.02	4.29	3.73

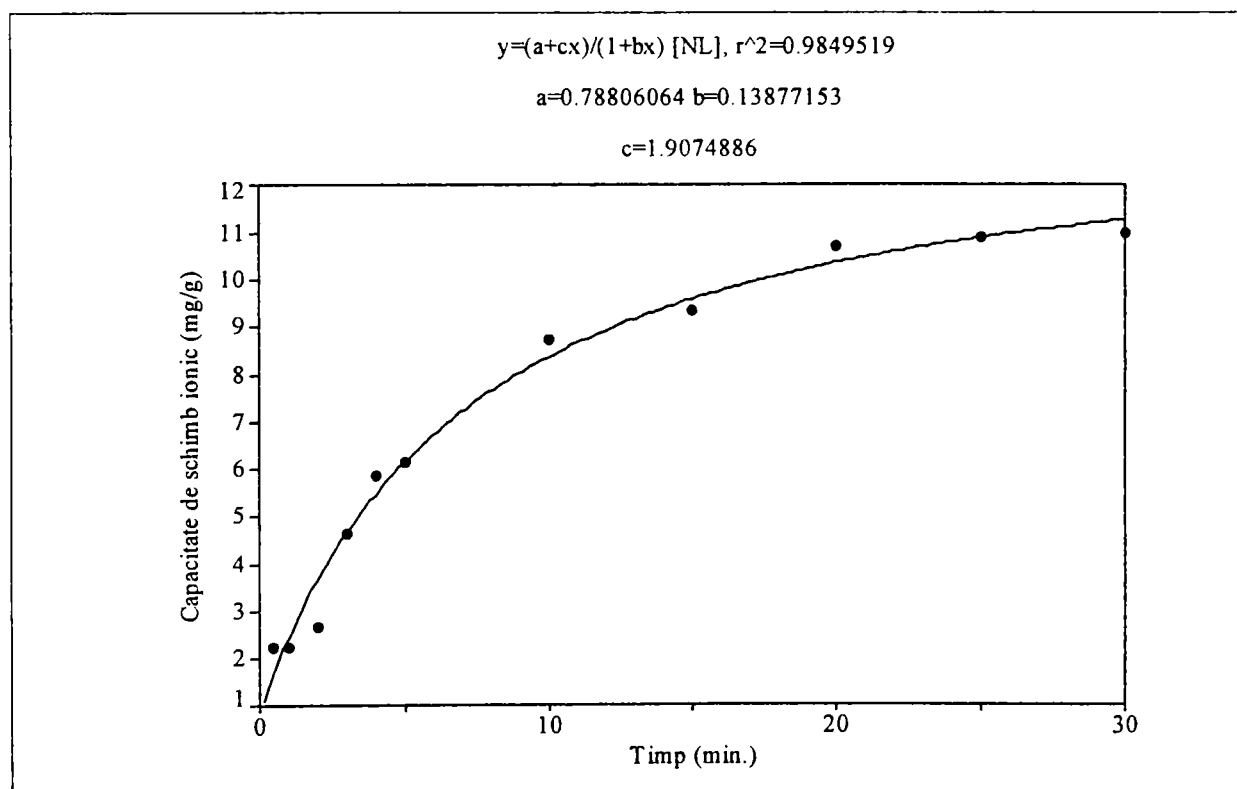


Figura 54. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX, $S:L=1:1000$, $c_i = 4 \text{ mg NH}_4^+ /l$.

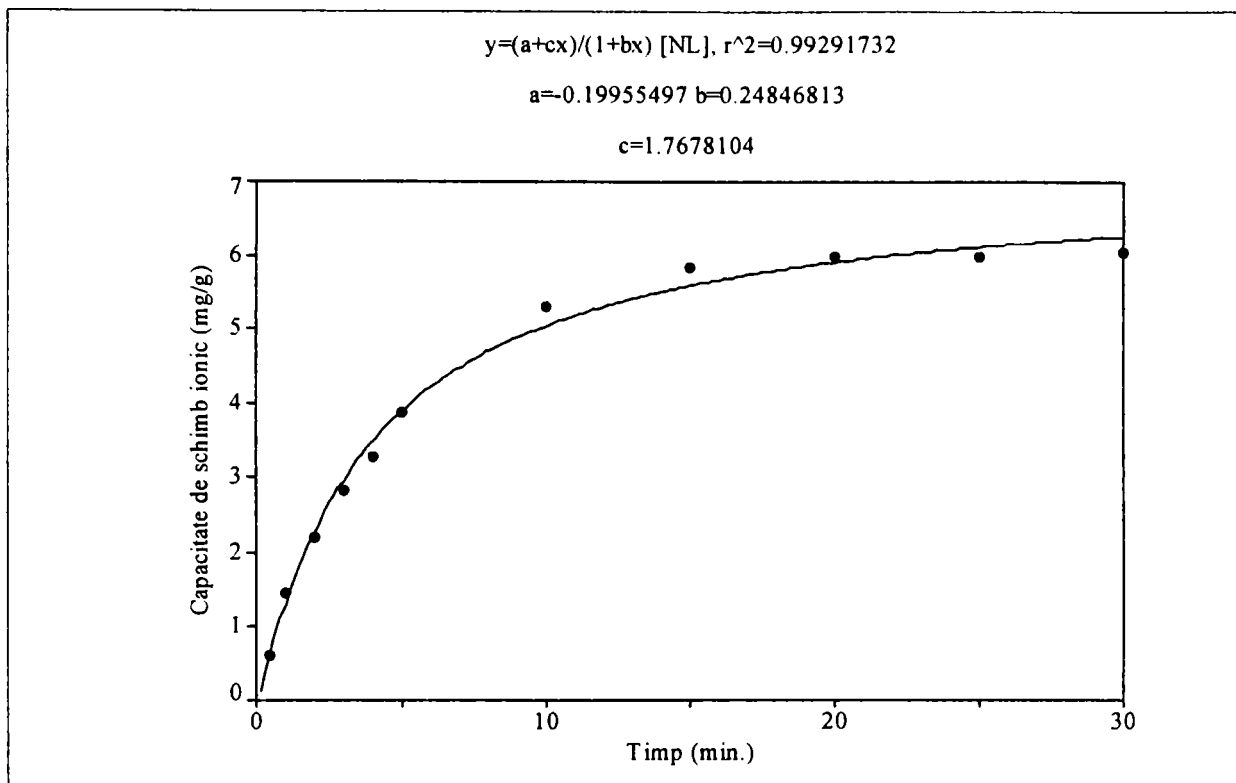


Figura 55. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,

$S:L=1:500$, $c_i = 4 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

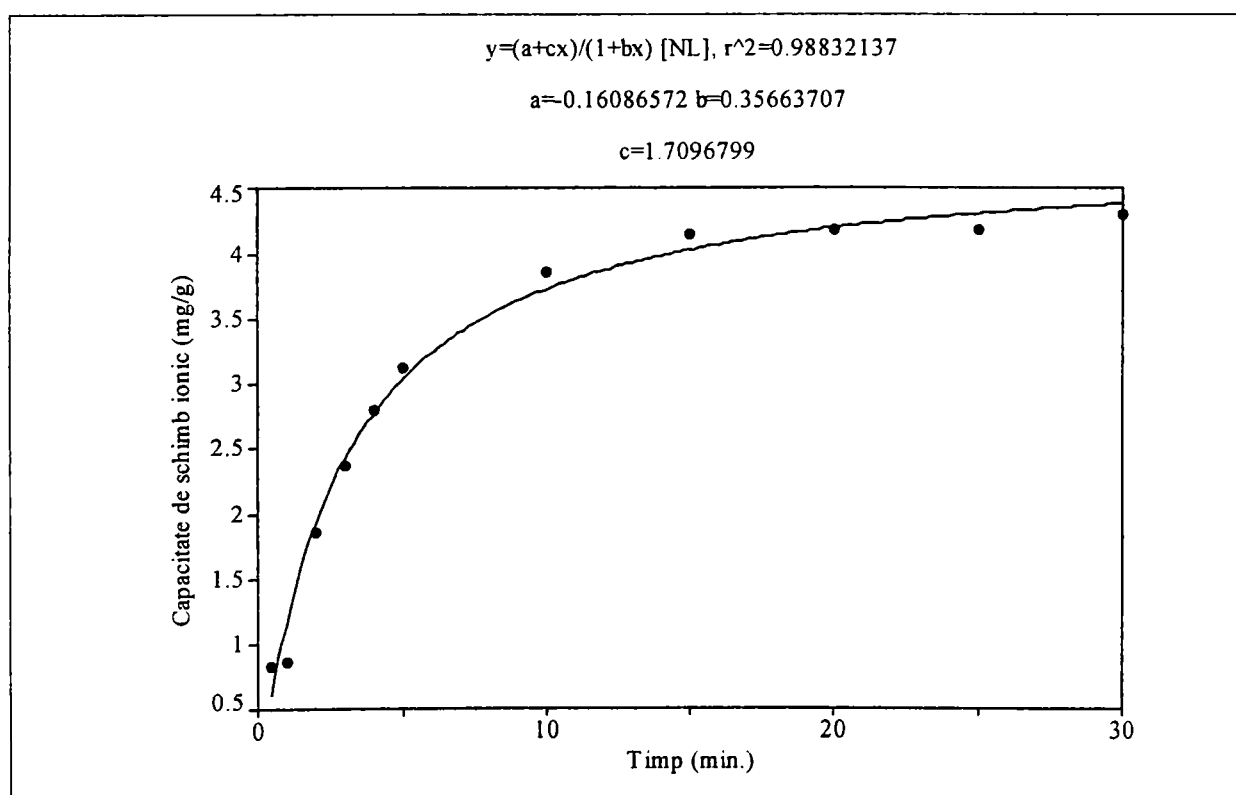


Figura 56. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,

$S:L=1:333$, $c_i = 4 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

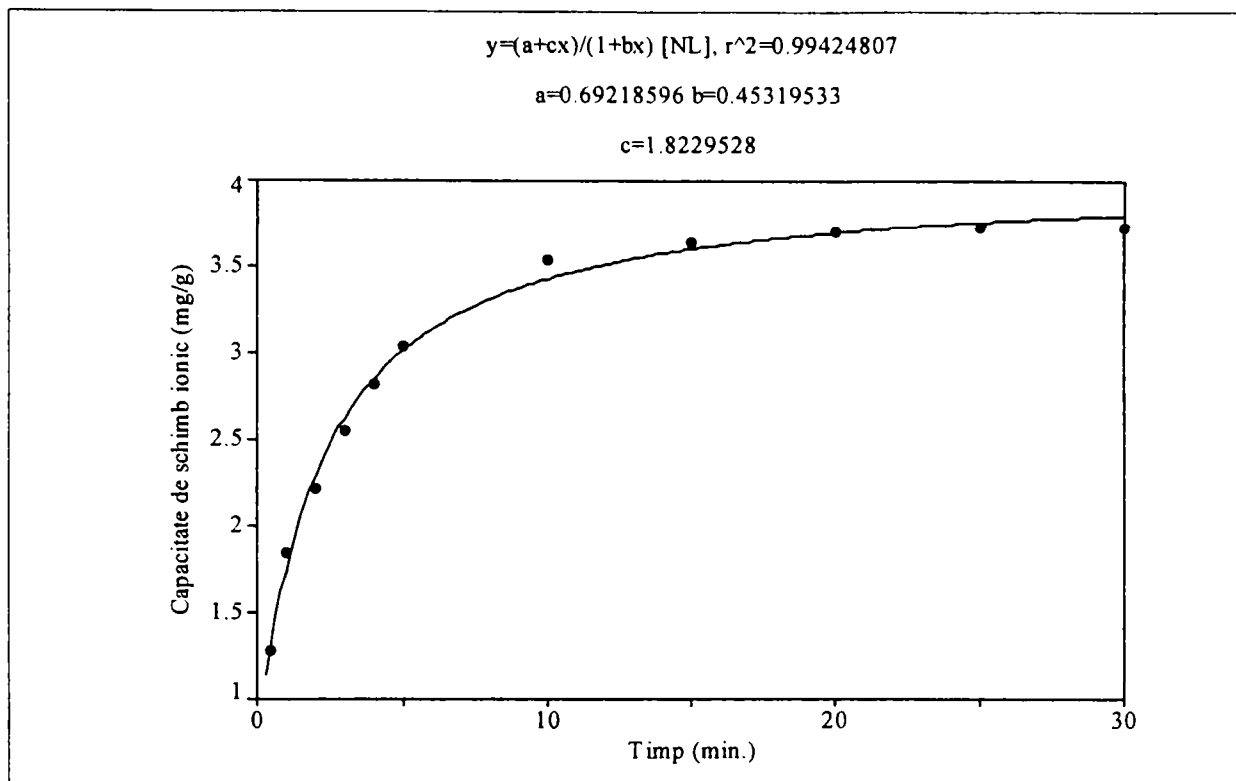


Figura 57. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,
 $S:L=1:250$, $c_i = 4 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

Ecuția care caracterizează curbe din figurile 54-57 este de forma:

$$y = (a + cx)/(1 + bx) \quad (88)$$

unde: a , b și c sunt în funcție de concentrația inițială, și au valorile prezentate în tabelul 30.

Tabelul 30. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru capacitatea de schimb funcție de timp, la diferite raporturi $S:L$, $c_i=4 \text{ mg/l}$.

S:L	Coeficienți		
	a	b	c
1:1000	0,78806064	0,13877153	1,9074886
1:500	-0,19955497	0,24846813	1,7678104
1:333	-0,16086572	0,35663707	1,7096799
1:250	0,69218596	0,45319533	1,8229528

Variația în timp a capacității de schimb a rășinii DOWEX, pentru concentrația inițială de 10 mg/l , la diferitele raporturi solid/lichid sunt redate în tabelul 31 și în figurile 58-61.

Tabelul 31. Variația capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX 50 WX 4 (m) pentru ionul amoniu, $c_i = 10 \text{ mg/l}$.

m (g) \ timp (min.)	0.25	0.50	0.75	1.0
0.5	3.88	5.84	2.59	2.43
1	11.68	7.98	2.59	2.82
2	14.60	9.52	4.99	4.13
3	18.48	10.70	5.51	5.22
4	18.48	12.98	6.68	6.24
5	26.84	14.00	8.09	7.19
10	30.52	16.58	11.28	8.93
15	32.56	17.60	12.21	9.32
20	33.64	18.14	12.31	9.35
25	34.44	18.28	12.24	9.38
30	35.12	18.38	12.40	9.40

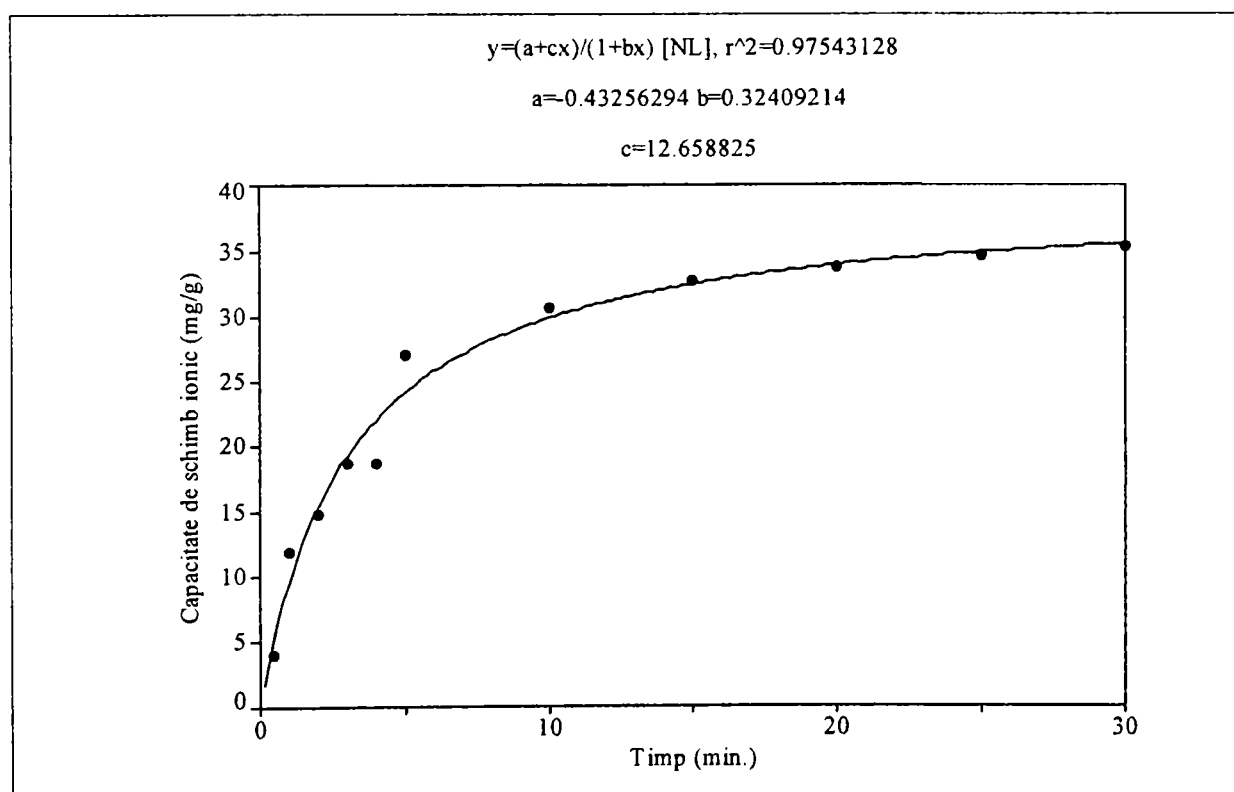


Figura 58. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX, $S:L=1:1000$, $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

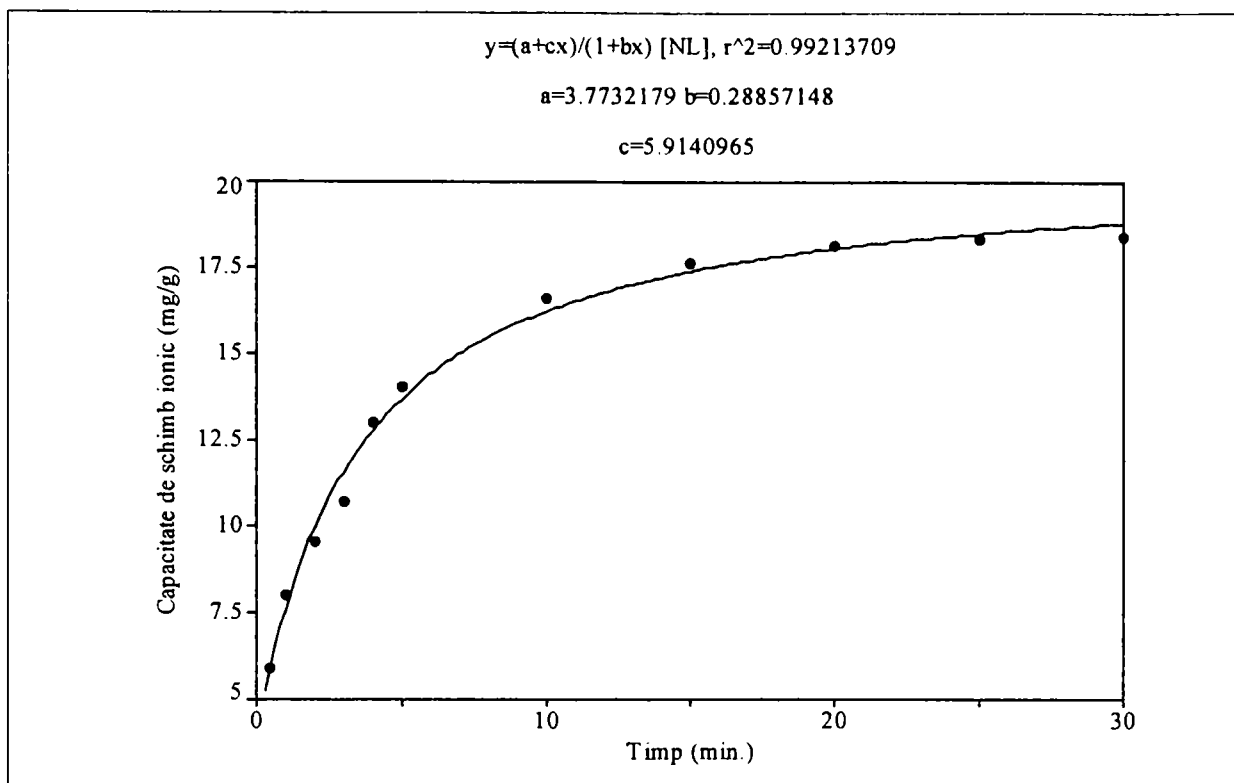


Figura 59. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,
 $S:L=1:500$, $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / l$.

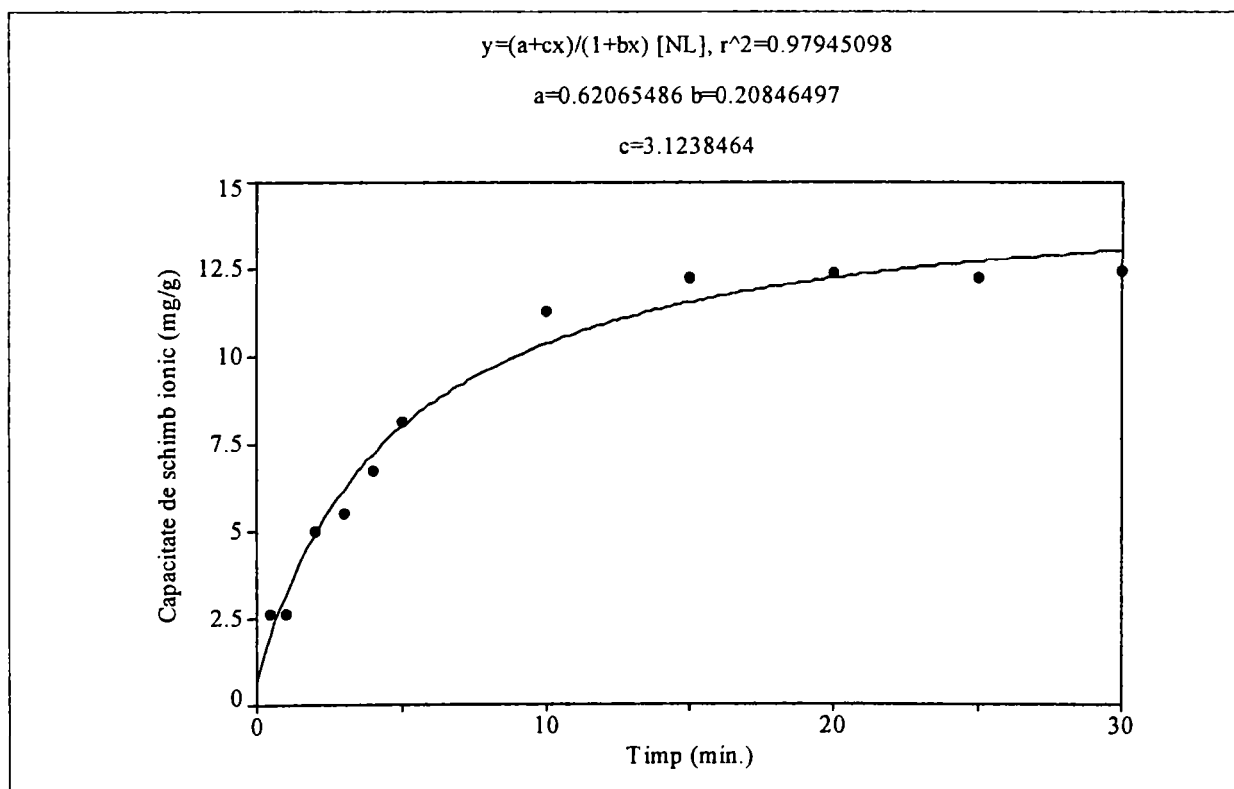


Figura 60. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,
 $S:L=1:333$, $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / l$.

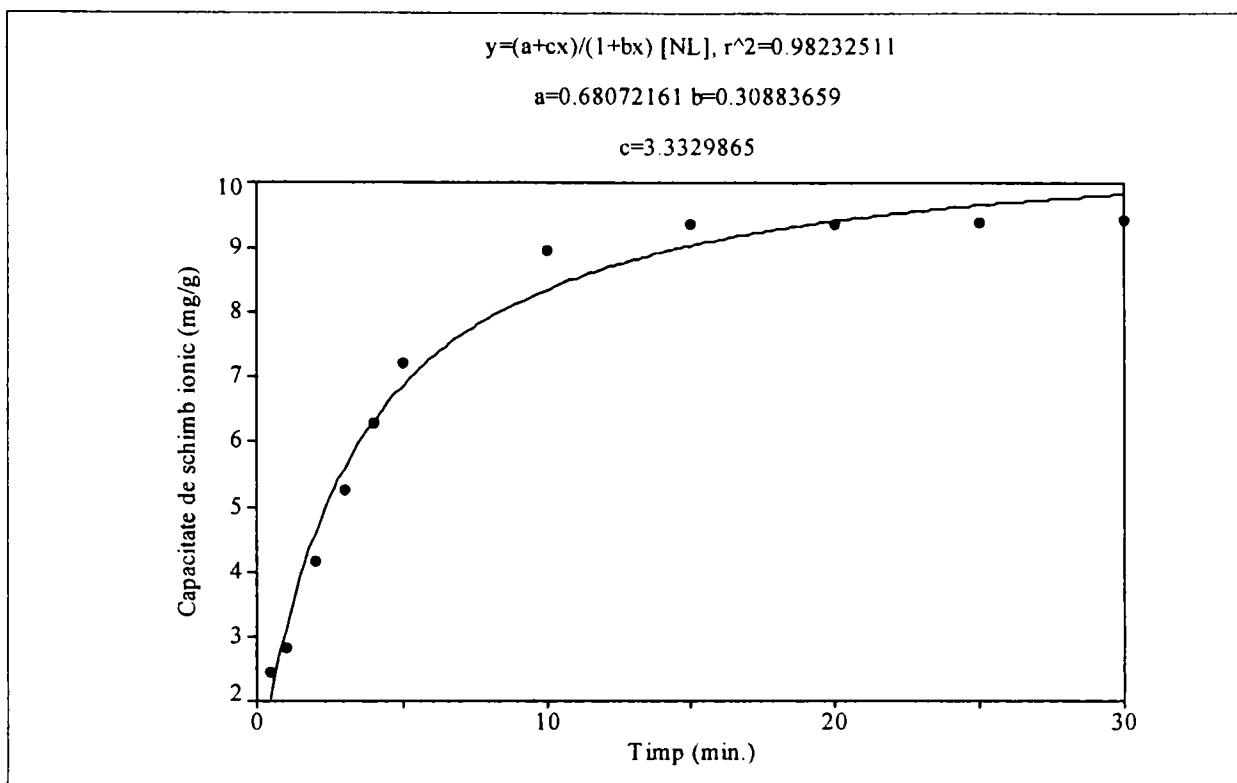


Figura 61. Variația în timp a capacității de schimb ionic a rășinii DOWEX,
 $S:L=1:250$, $c_i = 10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$.

Ecuția care caracterizează curbe din figurile 58-61 este de forma:

$$y = (a + cx)/(1 + bx) \quad (89)$$

unde: a, b și c sunt în funcție de concentrația inițială și au valorile prezentate în tabelul 32.

Tabelul 32. Valorile coeficienților ecuației cinetice pentru capacitatea de schimb funcție de timp, la diferite raporturi S:L, $c_i=10 \text{ mg/l}$.

S:L	Coeficienți		
	a	b	c
1:1000	-0,43256294	0,32409214	12,658825
1:500	3,7732179	0,28857148	5,9140965
1:333	0,62065486	0,20846497	3,1238464
1:250	0,680721161	0,30883659	3,3329865

Se observă în toate situațiile creșterea capacității de reținere cu creșterea raportului solid/lichid. Cea mai mare capacitate de reținere s-a atins pentru concentrația inițială de $10 \text{ mg NH}_4^+ / \text{l}$ la un raport solid/lichid de $1\text{g}/1000 \text{ ml}$.

V.2.3 CONCLUZII

În lucrare s-au efectuat studii cinetice de reținere a ionului amoniu din ape cu concentrații variabile prin schimb ionic. Studiile s-au efectuat pe ape cu concentrații cuprinse între 2 – 10 mg/l în condiții de variație a concentrației ionului amoniu și variație a raportului solid/lichid.

Studiile cinetice au indicat că procesul de schimb ionic are loc cu viteză mare în primele 10 minute, când, funcție de concentrația inițială, se ating grade de separare cuprinse între 100 și 84 %.

Studiile cinetice au fost realizate pe o durată de 30 minute, considerată ca optimă din punct de vedere economic.

Concentrația finală a ionului NH_4^+ a corespuns reglementărilor în vigoare [12, 14, 15], numai în cazul concentrațiilor inițiale de 4 respectiv 2 mg NH_4^+ /l

Capacitatea de schimb a ionului amoniu pe rășină de tip DOWEX, calculată după 30 minute, s-a situat în intervalul 2 – 9 mg/g.

La concentrațiile inițiale de NH_4^+ de 2 mg/l și 4 mg/l la rapoartele solid/lichid cuprinse între 1/250, 1/333, 1/500 s-a obținut o concentrație în apa tratată de NH_4^+ conformă cu normativele în vigoare.

Așa cum e de așteptat, creșterea raportului solid/lichid, indiferent de concentrația inițială, conduce la creșterea capacității de schimb ionic.

La concentrații mai mari se va utiliza o cantitate mai mare de schimbător de ioni, echivalente concentrațiilor respective.

V.3. STUDII TERMODINAMICE

V.3.1. INTRODUCERE

În această parte a lucrării s-a studiat termodinamica procesului de reținere pe schimbătorului de ioni DOWEX tip 50 WX 4 a ionul amoniu prezent în apă [181].

V.3.2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

În studiile efectuate asupra acestui proces s-a utilizat o soluție de NH_4Cl , cu concentrație $c_1 = 6,5 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$.

Reacția care are loc în timpul procesului de schimb este de forma:



Pentru determinarea mărimilor termodinamice caracteristice procesului, s-au efectuat teste de adsorbție la cinci temperaturi constante, respectiv 15°C , 20°C , 25°C , 30°C și 35°C . Soluțiile conținând mase de schimbător diferite au fost agitate 20 minute, timp considerat optim.

Probele au fost supuse agitării timpilor diferiți (5 min., 10 min., 15 min., 20 min.). Agitarea s-a efectuat utilizând un Shaker Bath, tipul 609/A. După agitare s-a determinat concentrația în apa tratată a ionilor de amoniu prin metoda spectrofotometrică, la o lungime de undă de 440 nm cu reactiv Nessler [162, 181, 182].

Pentru efectuarea analizelor s-a utilizat un spectrofotometru UV-Vis Varrian Carry 50.

Schimbătorul de ioni DOWEX 50 WX 4 este un schimbător cationic care se găsește sub formă Na^+ sau H^+ . În studiile de față s-a utilizat rășină schimbătoare DOWEX în forma Na^+ . În prima etapă schimbătorul de ioni DOWEX a fost supus fenomenului de gonflare, fiind pus în contact cu apă bidistilată pentru umflarea granulelor de schimbători de ioni.

Datele experimentale au fost interpretate utilizând programul Windows – Excel.

V.3.3. DETERMINARI EXPERIMENTALE

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 33.

Tabelul 33. Date experimentale și de calcul privind procesul de schimb al ionului amoniu.

Nr. crt.	Cantitate de schimbător, g	Concentrație ionului amoniu după 20 minute (mg/l)	Cantitate reținută, mval NH ₄ ⁺ /g
15°C			
1	0.09	5.98	0.33
2	0.48	5.18	0.15
3	0.79	4.88	0.11
4	1.38	4.42	0.08
5	3.20	3.64	0.05
20°C			
1	0.10	5,76	0.41
2	0.19	5.40	0.31
3	0,36	4.97	0.21
4	0.81	4.29	0.15
5	3.02	3.02	0.06
25°C			
1	0.05	5.59	0.50
2	0.31	4.49	0.27
3	0.51	4.03	0.22
4	1.25	2.93	0.14
5	2.18	2.23	0.10
30°C			
1	0.04	5.54	0.65
2	0.31	4.14	0.33
3	0.48	3.69	0.27
4	1.08	2.73	0.17
5	2.97	1.51	0.08
35°C			
1	0.03	5.52	0.80*
2	0.26	3.96	0.44
3	0.55	3.00	0.30
4	0.92	2.34	0.22
5	3.24	1.11	0.08

Capacitatea maximă de schimb a schimbătorului de ioni (CTS) determinată experimental și admisă în calcul este de 0,8 mval/g schimbător (*).

Pe baza datelor din tabelul 33, cu ajutorul relațiilor [183, 184]:

$$NH_4^+{}_s = \frac{c_{ech}}{c_i} \quad (91)$$

în care: c_{ech} - concentrația ionului de amoniu la 20 min, mg/l;
 c_i - concentrația inițială a soluției, mg/l.

$$NH_4^+{}_{schimbător} = \frac{\text{nr. echiv. cationi de schimb (mvali } NH_4^+ \text{/g schimbător)}}{CTS} \quad (92)$$

în care: CTS - capacitatea maximă de schimb a schimbătorului de ioni, mval/g schimbător.

s-au calculat fracțiile echivalente ale ionului amoniu în soluție și în schimbător și valorile sunt redată în tabelul 34. În același tabel sunt redată și valorile Na_s^+ și $Na^+_{schimbător}$, calculate pe baza relațiilor:

$$NH_4^+_{schimbător} + Na^+_{schimbător} = 1 \quad (93)$$

$$NH_4^+_{soluție} + Na^+_{soluție} = 1 \quad (94)$$

Tabelul 34. Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor participanți la procesul de schimb NH_4^+ și Na^+ .

Nr. probă	$NH_4^+_{schimbător}$	$NH_4^+_{soluție}$	$Na^+_{schimbător}$	$Na^+_{soluție}$
15°C				
1	0.41	0.92	0.59	0.08
2	0.19	0.80	0.81	0.20
3	0.14	0.75	0.86	0.25
4	0.11	0.68	0.90	0.32
5	0.06	0.56	0.94	0.44
20°C				
1	0.51	0.89	0.49	0.11
2	0.38	0.83	0.62	0.17
3	0.27	0.76	0.73	0.24
4	0.19	0.66	0.81	0.34
5	0.08	0.47	0.92	0.54
25°C				
1	0.62	0.86	0.38	0.14
2	0.34	0.69	0.66	0.31
3	0.27	0.62	0.73	0.38
4	0.17	0.45	0.83	0.55
5	0.12	0.34	0.88	0.66
30°C				
1	0.81	0.85	0.19	0.15
2	0.41	0.64	0.59	0.36
3	0.33	0.57	0.67	0.43
4	0.21	0.42	0.79	0.58
5	0.11	0.23	0.90	0.77
35°C				
1	1.00	0.85	0.00	0.15
2	0.55	0.61	0.45	0.39
3	0.38	0.46	0.62	0.54
4	0.28	0.36	0.72	0.64
5	0.11	0.17	0.90	0.83

Pe baza datelor din tabelul 34 s-au construit izotermele de schimb (figura 62).

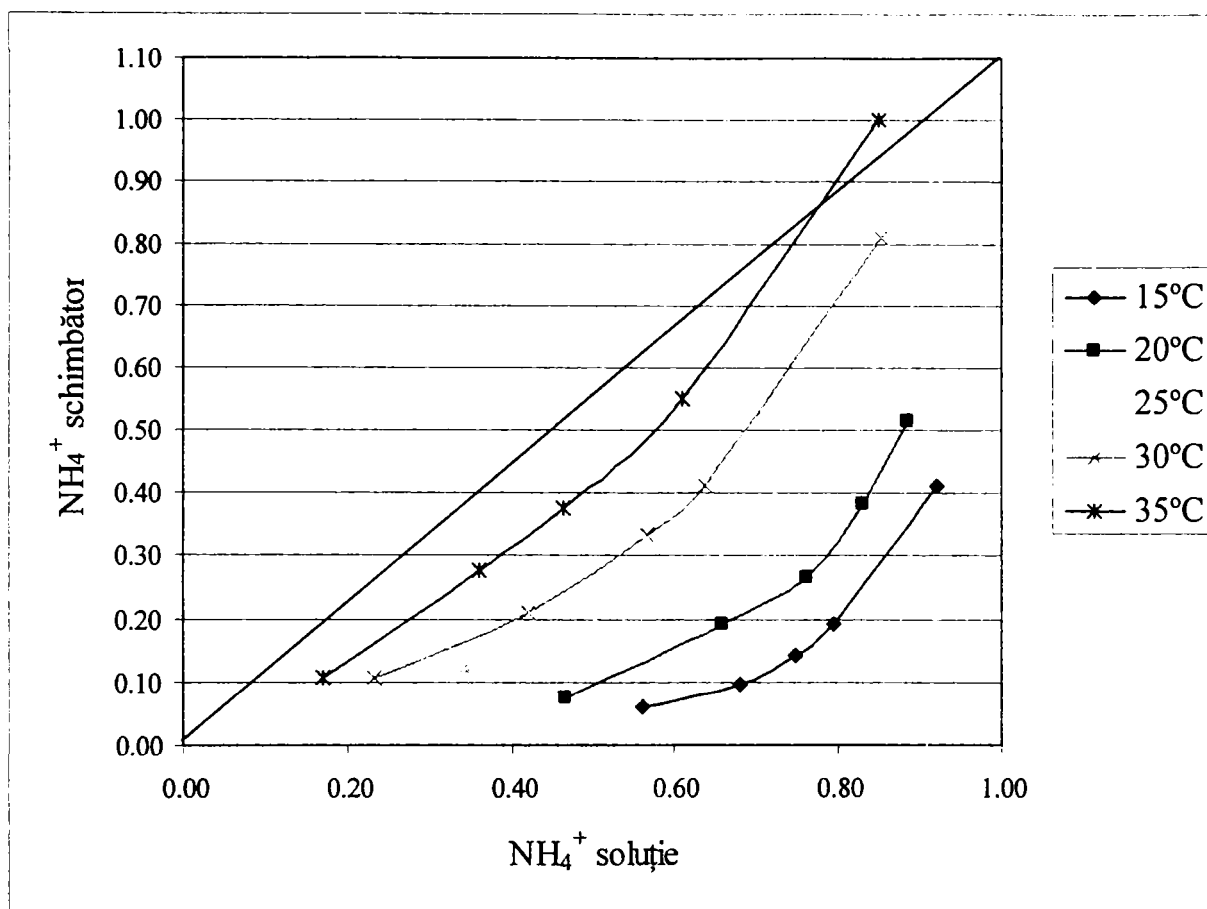


Figura 62. Izotermele de schimb pentru procesul $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$, la diferite temperaturi.

Calculul coeficienților raționali de selectivitate $K_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$, respectiv coeficientului de selectivitate corectat $K'_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$, s-a făcut conform relațiilor următoare:

$$K_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{NH}_4^+_{\text{schimbator}} \cdot \text{Na}^+_{\text{solutie}}}{\text{NH}_4^+_{\text{solutie}} \cdot \text{Na}^+_{\text{schimbator}}} \quad (95)$$

$$K'_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = K_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{\gamma_{\pm \text{NaCl}}^2}{\gamma_{\pm \text{NH}_4\text{Cl}}^2} \quad (96)$$

în care: $\text{Na}^+_{\text{soluție}}$, $\text{Na}^+_{\text{schimbător}}$ – fracțiile echivalente ale cationului Na^+ , în soluție respectiv în faza solidă;

$\gamma_{\pm \text{NaCl}}$, $\gamma_{\pm \text{NH}_4\text{Cl}}$ - coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție, la echilibru.

Coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție, s-au determinat cu relația:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.505 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{u} \quad (97)$$

în care: z_+, z_- - sunt sarcinile ionilor;
 u - reprezintă tăria ionică a sării, calculată cu relația:

$$u = 1/2 \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (98)$$

în care: c_i - concentrația componentului i , mol/l.

Pe baza acestor calcule se obține dependența dintre $\ln K'$ și cantitatea de amoniu reținută de schimbător.

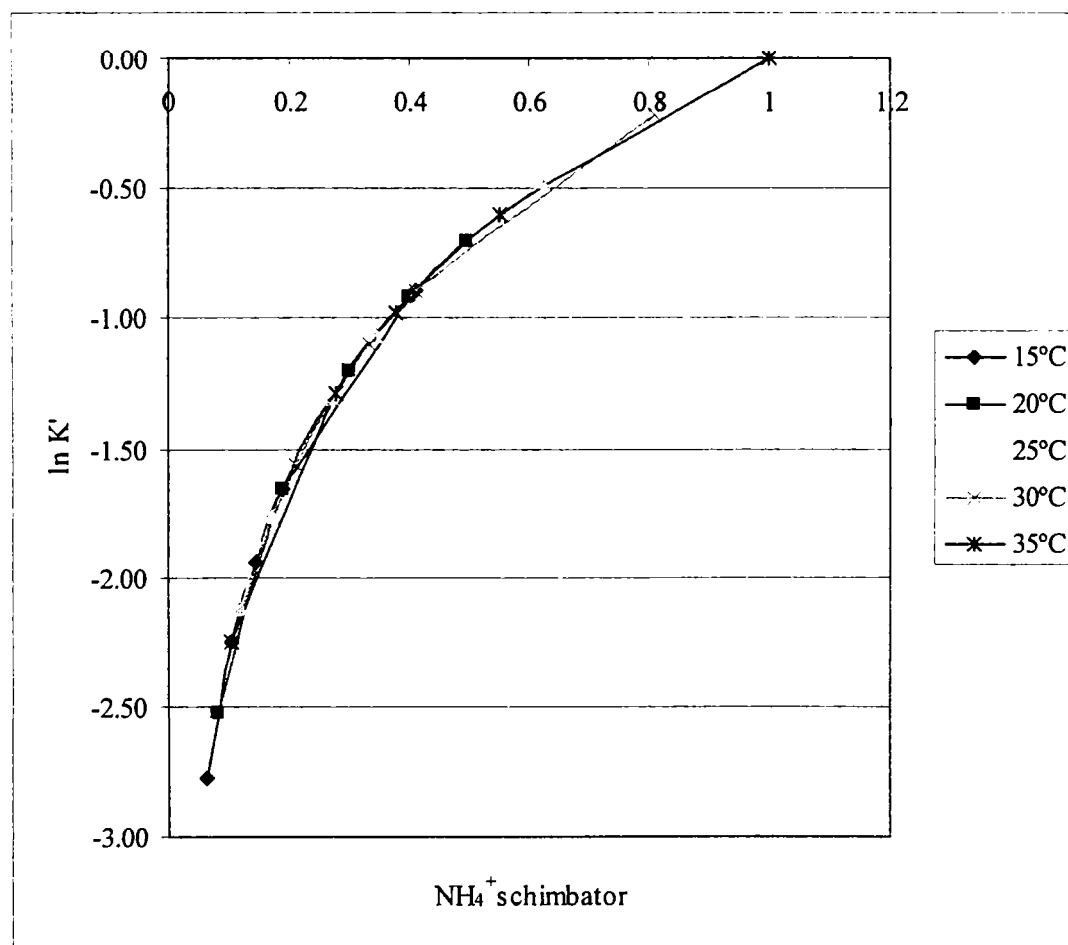


Figura 63 . Dependența $\ln K'$ de fracția echivalentă NH_4^+ schimbător la diferite temperaturi.

Pentru calculul constantei termodinamice de echilibru K_a , se utilizează relația [185]:

$$\ln K_a = (z_{Na} - z_{NH_4}) + \int_0^1 \ln K'_{Na^+}^{NH_4^+} \cdot dNH_4^+ \quad (99)$$

iar valoarea integralei din membrul drept se determină din figura 63.

Datele obținute pentru constanta de echilibru sunt prezentate în tabelul 35.

Tabelul 35. Valorile $\ln K_a$ la diferite temperaturi, pentru procesul de schimb ionic $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$.

Temperatura, °K	288	293	298	303	308
$\ln K_a$	1.963	1.563	1.331	1.150	0.933

Pe baza datelor din tabelul 35, cu ajutorul relației termodinamice:

$$\Delta G_T^0 = -\frac{RT}{z_{Na^+} \cdot z_{NH_4^+}} \cdot \ln K_a \quad (100)$$

s-a calculat entalpia liberă a procesului. Datele obținute sunt redate în tabelul 36.

Tabelul 36. Valorile entalpiei libere la diferite temperaturi pentru sistemul $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$.

Temperatura, °K	288	293	298	303	308
ΔG_T^0 , J/mol	- 4690.8	- 3481.8	-3169.8	- 2895.6	- 2303.5

Pe baza datelor din tabelul 35, grafic ($\ln K_a - 1/T$), s-a calculat entalpia procesului de schimb (figura 64).

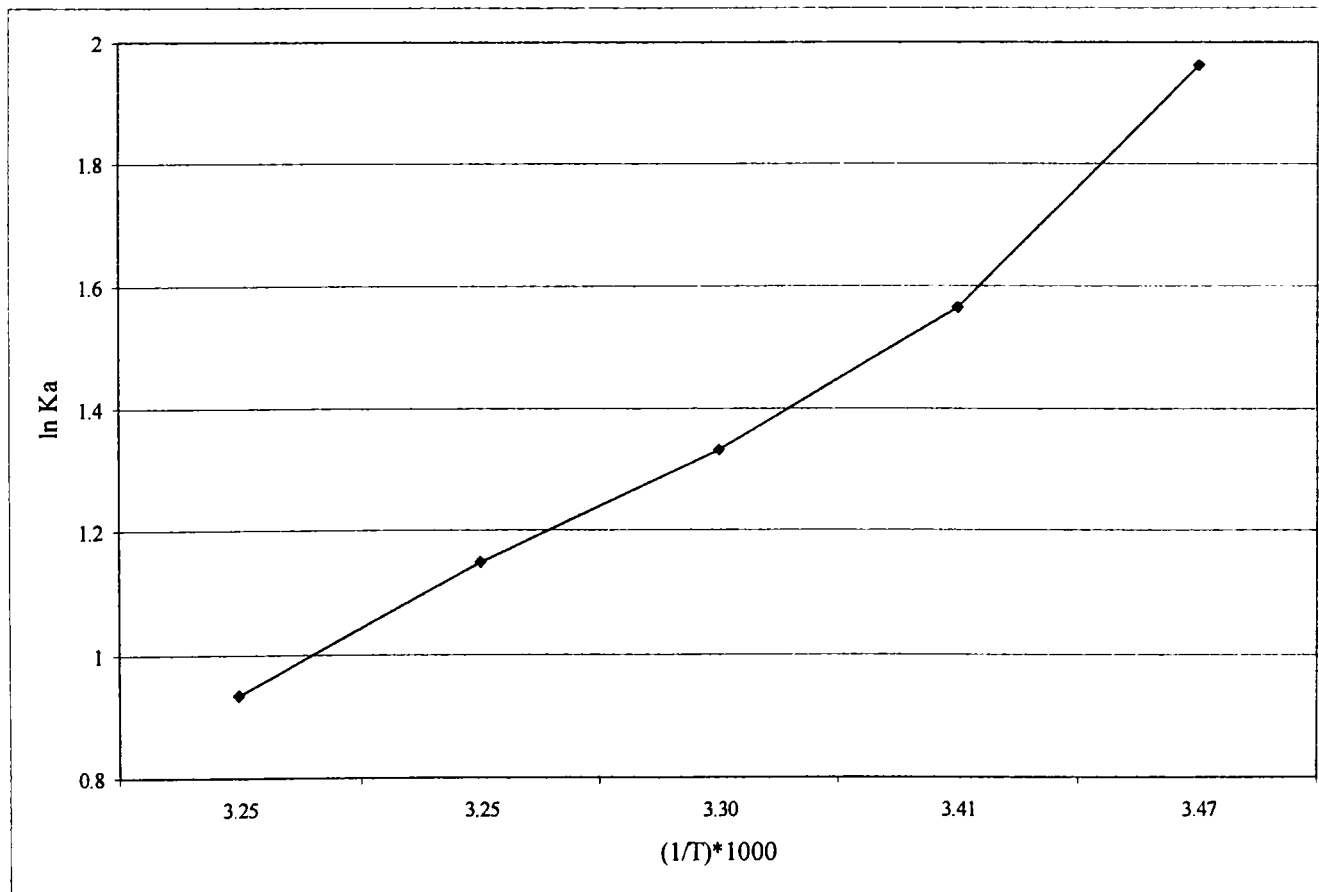


Figura 64. Dependența $\ln K_a$ de $1/T$.

Valoarea entalpiei procesului de schimb este $\Delta H^0 = -3,53$ kJ/mol.

În continuare, pe baza izotermelor de schimb, figura 62, pentru o valoare bine definită a fracției echivalente ($NH_4^+_s = 0.6$), s-a determinat factorul de separare cu relația:

$$\alpha_{Na^+}^{NH_4^+} = \frac{NH_{4z}^+ \cdot Na_s^+}{NH_{4s}^+ \cdot Na_z^+} \quad (101)$$

Valorile obținute sunt redată în tabelul 37.

Tabelul 37. Valorile factorului de separare $\alpha_{Na^+}^{NH_4^+}$, pentru $NH_4^+_s = 0.6$, la diferite temperaturi.

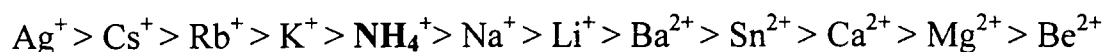
Temperatura, °K	288	293	298	303	308
Factor de separare, $\alpha_{Na^+}^{NH_4^+}$	0.075	0.15	0.26	0.37	0.54

Poziția izotermelor de schimb ionic sub diagonală (figura 62) precum și valorile subunitare ale factorului de separare (tabelul 37) indică o selectivitate destul de redusă a schimbătorului pentru ionul de amoniu.

Valorile negative ale entalpiei libere standard indică o oarecare afinitate a schimbătorului de ioni pentru ionul de amoniu, fapt susținut și de caracteristicile tehnice ale schimbătorului.

Prin urmare schimbătorul de ioni DOWEX poate fi utilizat în procesele de purificare avansată a apelor de ioni de amoniu.

Din datele tehnice ale acestui schimbător se observă ordinea selectivităților:



Capacitatea totală de schimb teoretică este de 1.9 (eq/l).

Stabilitate termică: în forma Na^+ este max. 120 °C (248 °F).

V.3.4 CONCLUZII

În urma acestor studii s-au observat următoarele:

1. Concentrația în apa tratată a ionului amoniu scade cu creșterea cantității de schimbător de ioni utilizată;
2. Concentrația în apa tratată a ionului amoniu scade cu mărirea timpului de agitare;
3. Concentrația în apa tratată a ionului amoniu scade cu creșterea temperaturii de lucru;
4. Gradul de reținere a ionului amoniu pe schimbător de ioni crește cu creșterea cantității de schimbător de ioni utilizată;

5. Gradul de reținere a ionului amoniu pe schimbător de ioni crește cu creșterea timpului de agitare;
6. Gradul de reținere a ionului amoniu pe schimbător de ioni crește cu creșterea temperaturii.
7. Poziția izotermelor de schimb ionic sub diagonală (figura 62) precum și valorile subunitare ale factorului de separare (tabelul 37) indică o selectivitate destul de redusă a schimbătorului pentru ionul de amoniu.
8. Valorile negative ale entalpiei libere standard indică o oarecare afinitate a schimbătorului de ioni pentru ionul de amoniu.
9. Prin urmare schimbătorul de ioni DOWEX poate fi utilizat în procesele de purificare avansată a apelor de ioni de amoniu.

V.4. STUDII DINAMICE

PRIVIND ELIMINAREA IONULUI AMONIU DIN APE PRIN SCHIMB IONIC

V.4.1. PREMISE EXPERIMENTALE

În această parte a studiului se urmărește eliminarea ionului amoniu din ape prin schimb ionic în regim dinamic.

Pentru determinarea parametrilor modelului privind purificarea ionului amoniu din ape prin schimb ionic s-au efectuat teste pe coloane cu schimbător de ioni DOWEX 50 WX4 în regim dinamic. Pentru aceasta s-au utilizat ape sintetice cu un conținut de ion amoniu bine stabilit (50 mg/l și 10 mg/l).

S-au utilizat două tipuri de coloane :

- o coloană în care înălțimea stratului de schimbător de ioni este de 71 mm (coloana I)

și

- o coloană în care înălțimea stratului de schimbător este de 12 mm (coloana II).

Ambele coloane au diametrul de 6 mm.

Debitul de curgere prin coloane a fost variabil.este:

- prin coloana I : 4,5 ml/min.

- prin coloana II : 3,6 ml/min.

Regenerarea coloanelor s-a realizat cu soluție de clorură de sodiu 5%.

Pentru interpretarea datelor s-a utilizat cu programul Windos – Excel.

V.4.2. EPUIZAREA COLOANEI

În vederea stabilirii condițiilor de purificare a apelor de ionului de amoniu, s-au utilizat ape sintetice cu concentrații inițiale diferite de amoniu și s-a urmărit timpul și volumul de soluție trecută peste schimbător până în momentul epuizării coloanelor de dimensiuni diferite.

Pentru trasarea curbei de epuizare în efluent s-au urmărit scăpările de ioni de amoniu determinate spectrofotometric [162].

a. Ape cu concentrație inițială de amoniu de 50 mg/l

- epuizarea coloanei I

Datele privind concentrația finală a ionului de amoniu funcție de timp și volumul soluției trecute peste schimbător sunt prezentate în tabelul 38. și figurile 65. și 66. Debitul de curgere a fost de 4,5 ml/min.

Tabelul 38. Epuizarea coloanei I

Timp (min)	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l)	Volumul soluției (ml)
1	2	3,0
15	0,00	67,5
30	0,00	135
45	0,00	202,5
60	0,90	270,0
66	1,10	297,0
72	1,20	324,0
78	1,30	351,0
89	2,20	400,5
100	2,60	450
111	4,00	499,5
122	4,90	549
133	5,30	598,5
144	6,30	648
155	8,60	697,5
166	10,13	747
177	13,70	796,5
188	15,50	846
199	17,90	895,5
210	20,00	945
221	23,80	994,5
232	25,70	1044
243	28,90	1093,5
254	31,70	1143
265	34,00	1192,5
276	34,00	1242

Tabelul 37. Continuare.

1	2	3
287	37,30	1291,5
298	39,10	1341
309	40,40	1390,5
320	43,30	1440
331	45,40	1489,5
342	45,80	1539
353	50,0	1588,5
364	50,0	1638
375	50,0	1687,5

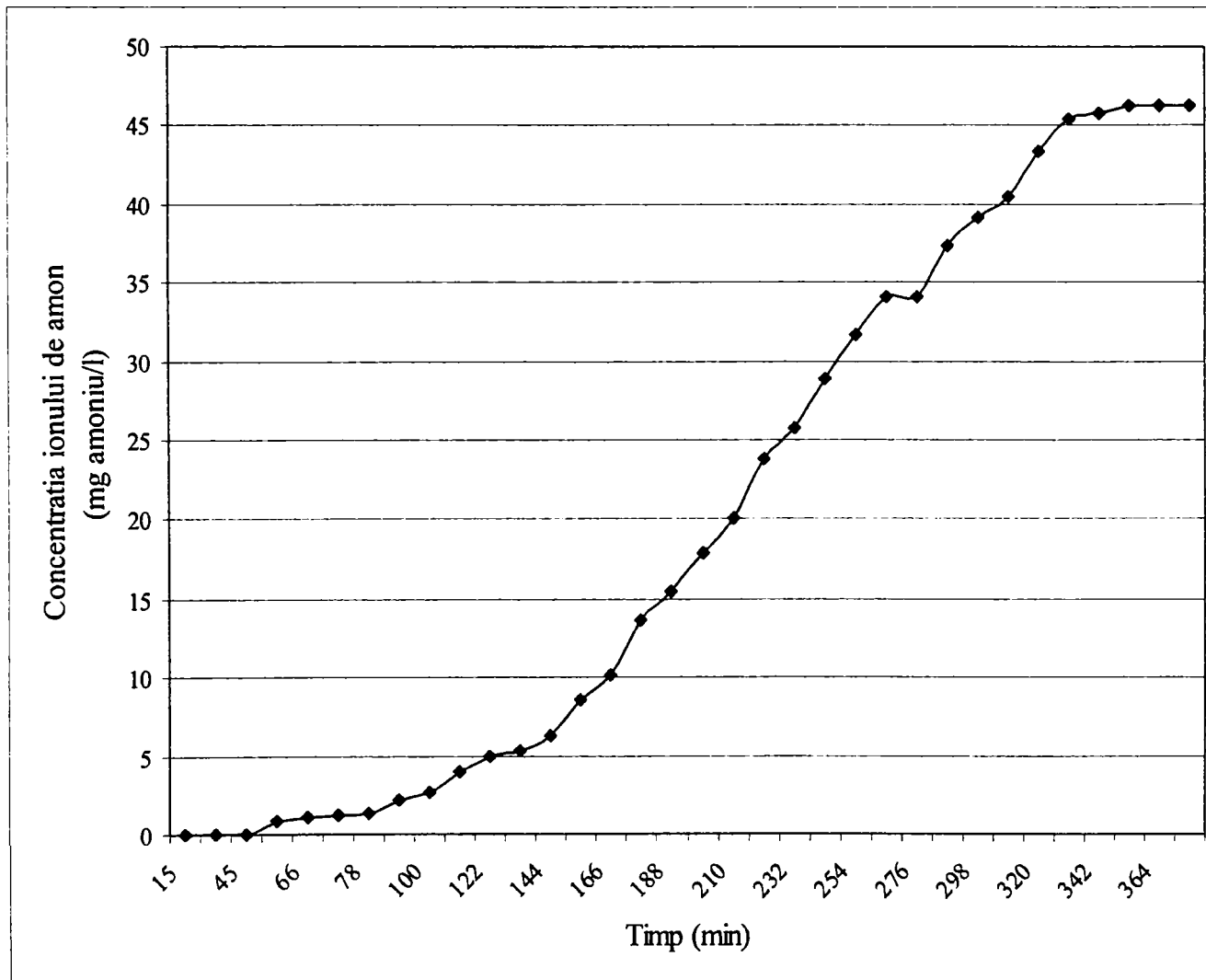


Figura 65. Variația concentrației ionului amoniu în funcție de timp

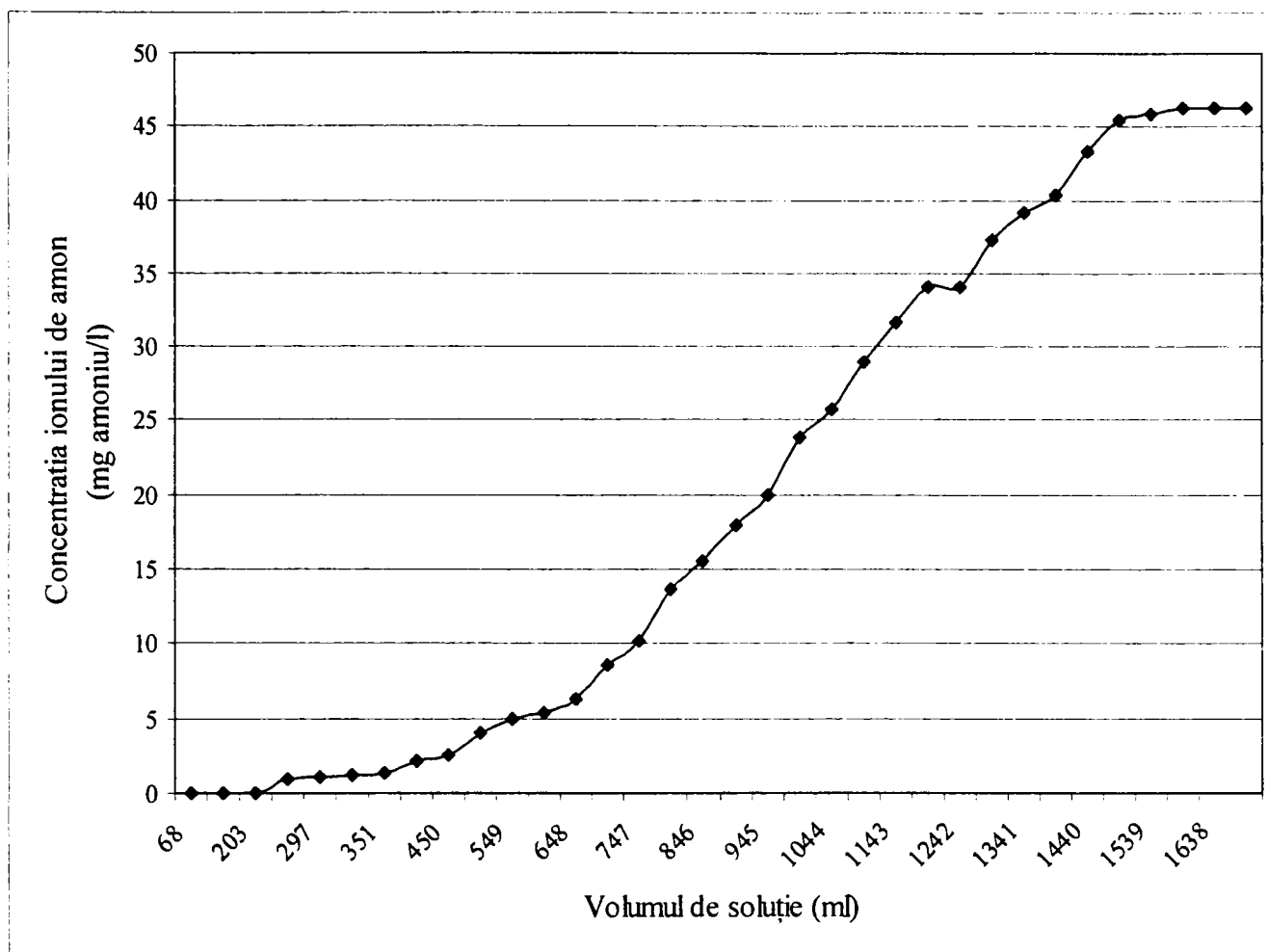


Figura 66. Variația concentrației ionului amoniu funcție de volumul soluției

Se observă că după 340 minute și un volum de soluție de aproximativ 1500 ml coloana I a fost străpunsă.

- epuizarea coloanei II

Datele privind concentrația finală a ionului de amoniu funcție de timp și volumul soluției trecute peste schimbător sunt prezentate în tabelul 39 și figurile 67 și 68. Debitul de curgere prin această coloană a fost de 3,6 ml/min.

Tabelul 39. Epuizare coloana II

Timp (min)	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l)	Volumul soluției (ml)
1	2	3
0.5	3,9	1,8
2	8,5	7,2
5	10,3	18
7	11,4	25,2
9	12,9	32,4
15	15,0	54
20	17,0	72
25	20,3	90
31	22,7	111,6

Tabelul 38. Continuare.

1	2	3
36	24,4	129,6
41	27,4	147,6
47	28,2	169,2
57	30,4	205,2
67	33,0	241,2
78	38,2	280,8
88	39,6	316,8
98	41,0	352,8
109	42,3	392,4
119	42,9	428,4
129	45,6	464,4
139	50,0	500,4
150	50,0	540

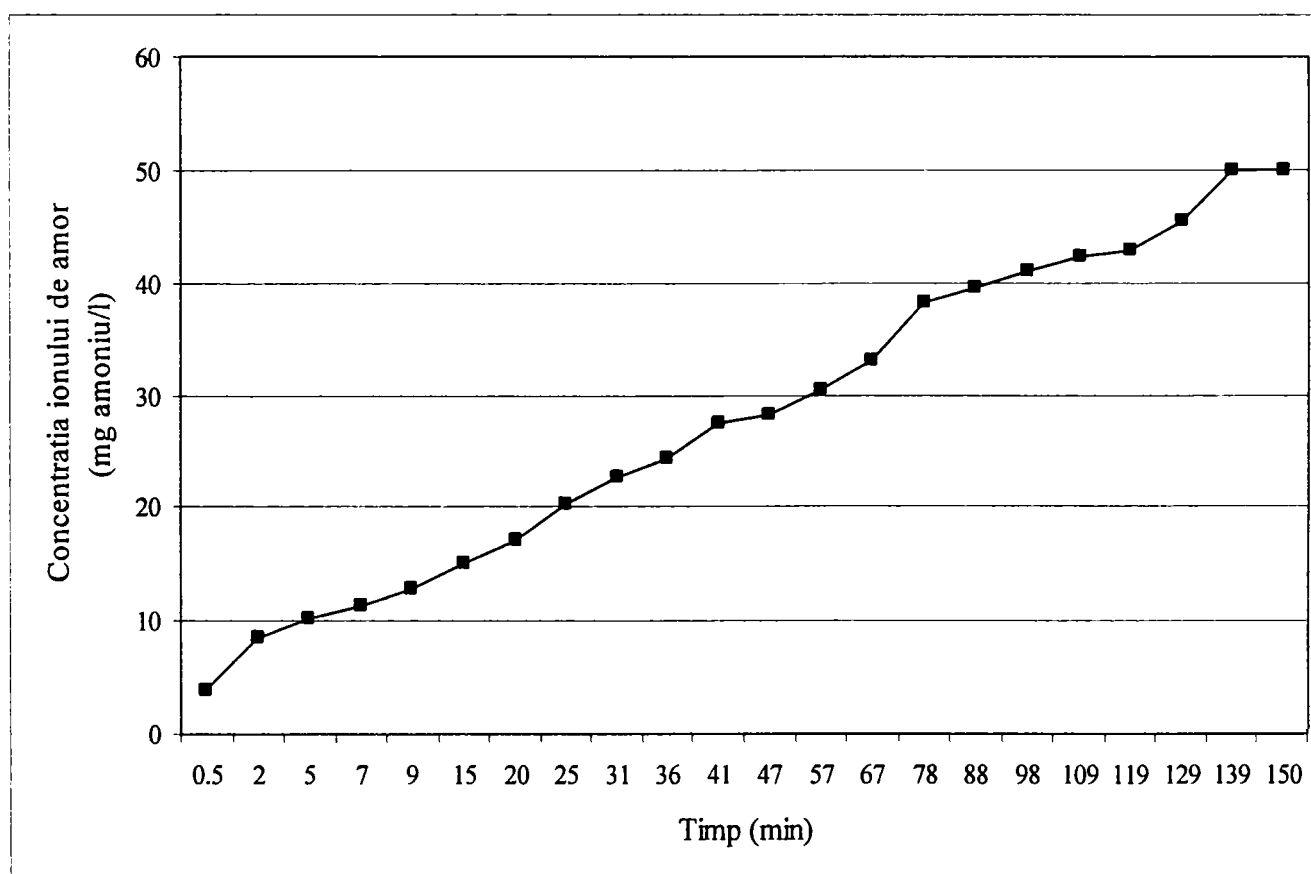


Figura 67. Variația concentrației ionului amoniu funcție de timp

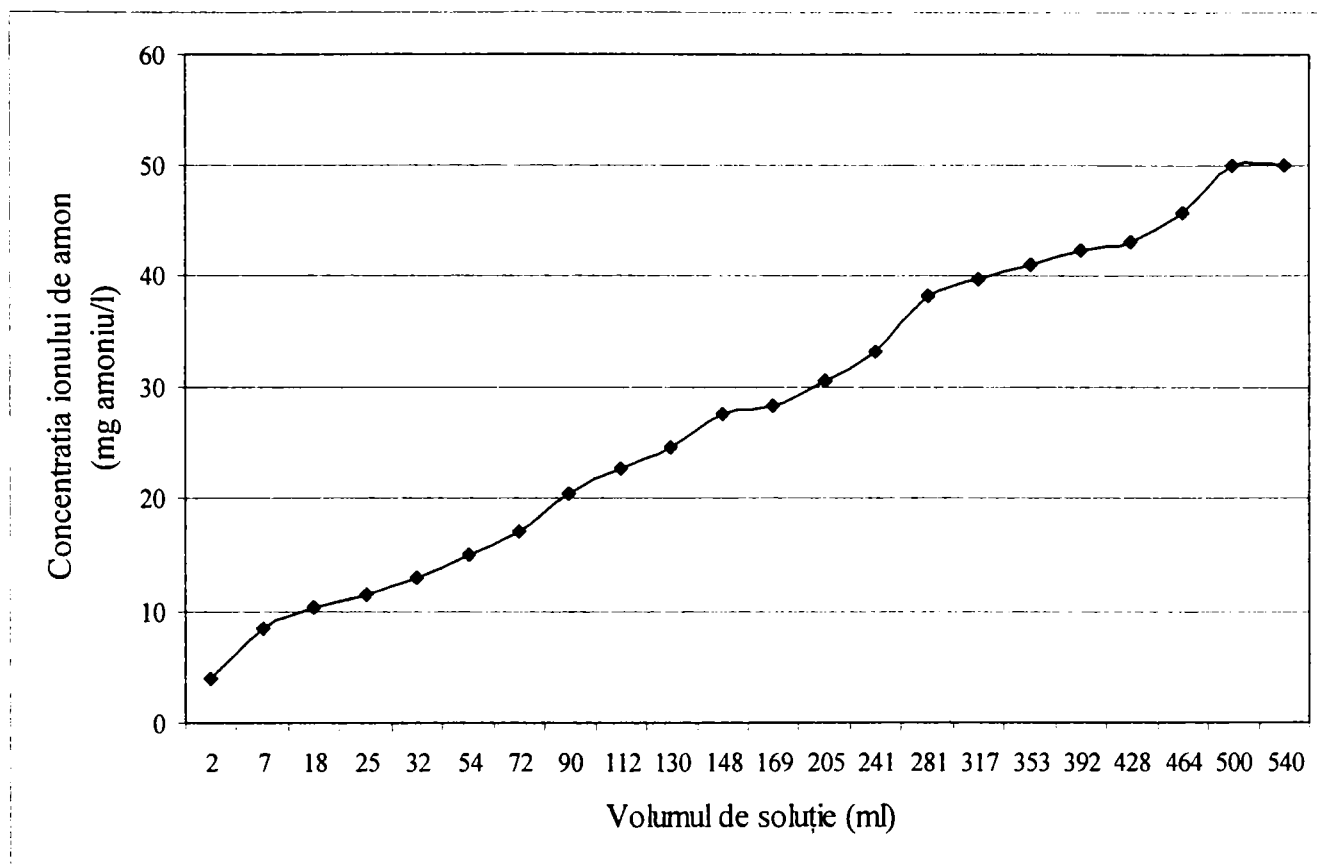


Figura 68. Variația concentrației ionului amoniu funcție de volumul soluției

Se observă că după 130 minute și un volum de soluție de aproximativ 465 ml coloana II a fost străpunsă.

Dacă în cazul coloanei I alura curbei de epuizare este tipică pentru răspunsul la un semnal treaptă, în cazul coloanei II, alura curbei de epuizare corespunde mai degrabă ecuației de gradul I.

b. Ape cu concentrație inițială de amoniu de 10 mg/l

- epuizarea coloanei I

Datele privind concentrația finală a ionului de amoniu funcție de timp și volumul soluției trecute peste schimbător sunt prezentate în tabelul 40. și figurile 69 și 70. Debitul de curgere a soluției a fost de 2.75 ml/min.

Tabelul 40. Epuizarea coloanei I, $c_i=10$ mg/l.

Timp (min)	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l)	Volumul soluției, ml
1	2	3
30	0	83
60	0	165
94	0	259
128	0	352
162	0	446
196	0	539

Tabelul 40 . Continuare.

1	2	3
230	0,2	633
264	0,23	726
298	0,36	820
332	0,38	913
366	0,41	1007
400	0,43	1100
434	0,56	1194
468	0,76	1287
502	0,93	1381
536	1,08	1474
570	1,46	1568
604	2,16	1661
638	2,51	1755
672	2,76	1848
706	2,92	1942
740	3,24	2035
774	3,46	2129
808	4,09	2222
842	4,25	2316
876	4,67	2409
910	4,77	2503
944	5	2596
978	5,25	2690
1012	5,43	2783
1046	5,75	2877
1080	5,87	2970
1114	6	3064
1148	6,6	3157
1182	6,67	3251
1216	6,83	3344
1250	7	3438
1284	7,16	3531
1318	7,33	3625
1352	7,5	3718
1386	7,72	3812
1420	7,94	3905
1454	8,1	3999
1488	8,35	4092
1522	8,6	4186
1556	8,74	4279
1590	8,91	4373
1624	9,2	4466
1658	9,46	4560
1692	9,7	4653
1726	9,86	4747
1760	9,88	4840
1794	9,88	4934
1828	9,88	5027

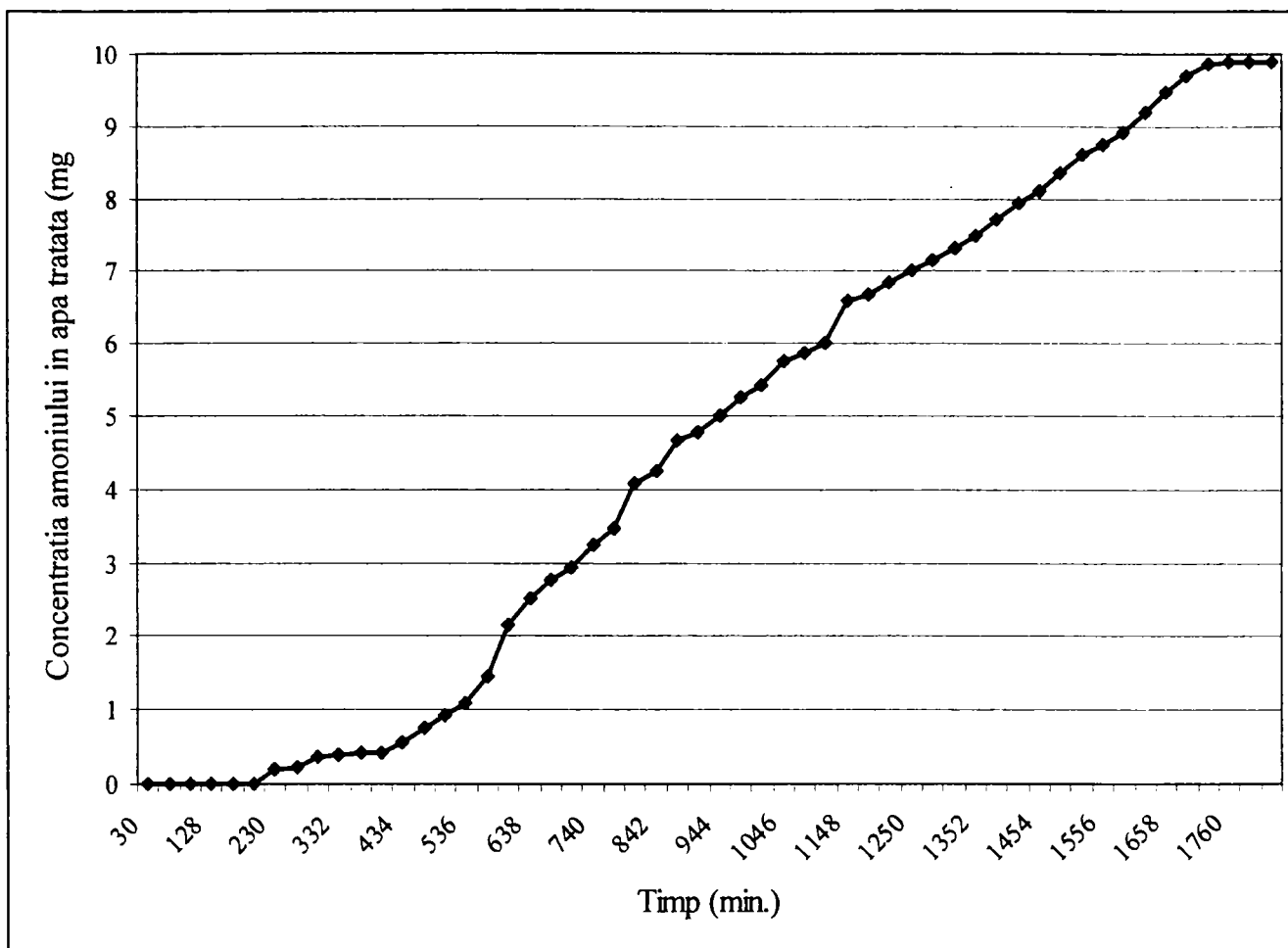


Figura 69. Variația concentrației ionului amoniu funcție de timp

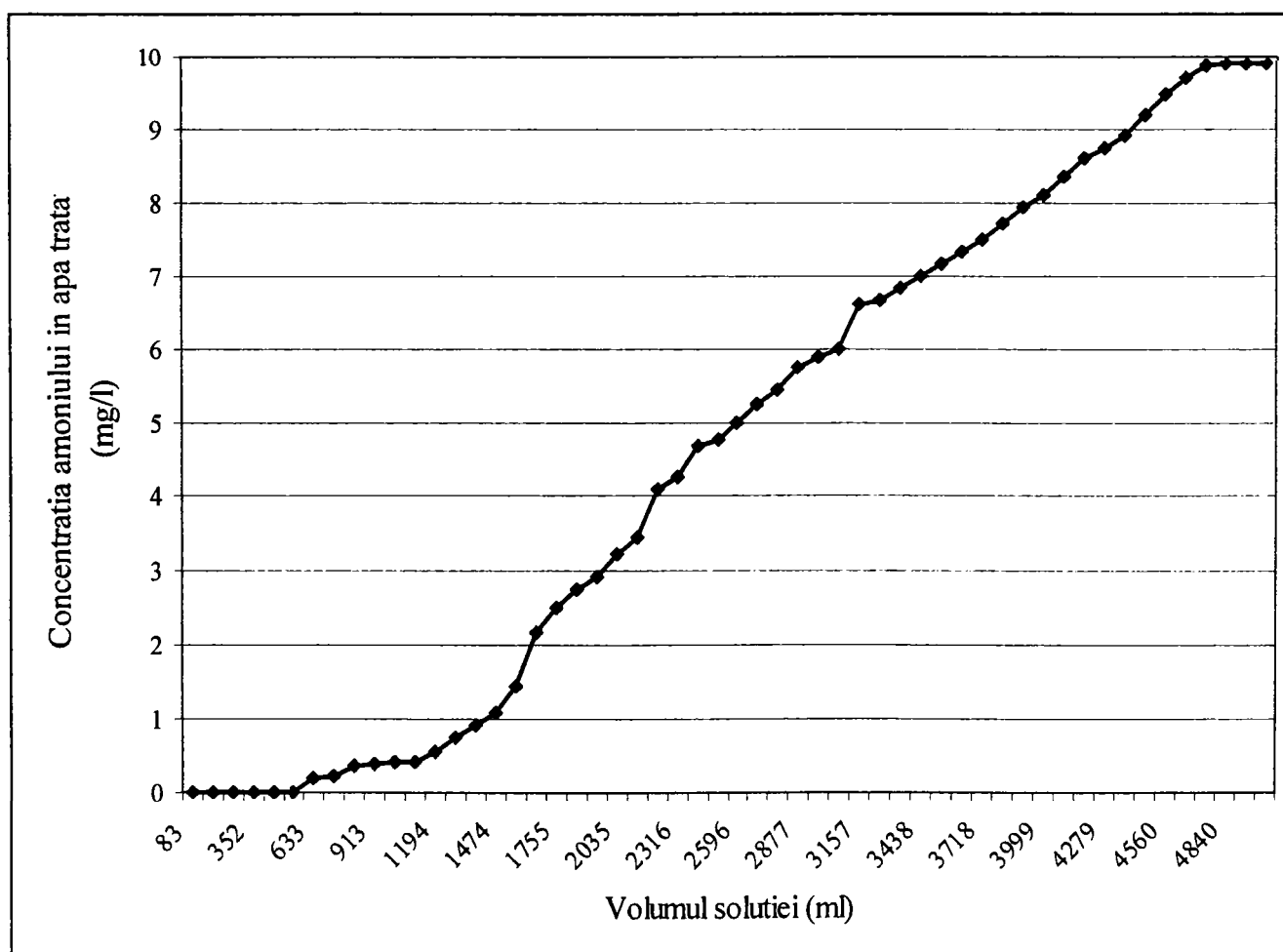


Figura 70. Variația concentrației ionului amoniu funcție de volum.

Se observă că după aproximativ 1700 minute și un volum de soluție de 4700 ml coloana I a fost străpunsă.

- epuizarea coloanei II

Datele privind concentrația finală a ionului de amoniu funcție de timp și volumul soluției trecute peste schimbător sunt prezentate în tabelul 41 și figurile 71 și 72. Debitul de curgere a fost de 3,6 ml/min.

Tabelul 41. Epuizare coloana II

Timp (min)	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l)	Volumul soluției(ml)
16	0,9	57,6
32	1,4	115,2
49	1,8	176,4
65	2,5	234
81	2,9	291,6
98	4,6	352,8
114	6,2	410,4
130	6,6	468
147	6,9	529,2
163	7,1	586,8
179	7,4	644,4
196	7,6	705,6
212	7,1	763,2
228	7,8	820,8
245	8,1	882
254	8,6	914,4
265	9,0	954
275	9,4	990
287	9,8	1033,2
298	10,0	1072,8
309	10,0	1112,4
320	10,0	1152
331	10,0	1191,6
342	10,0	1231,2
353	10,0	1270,8

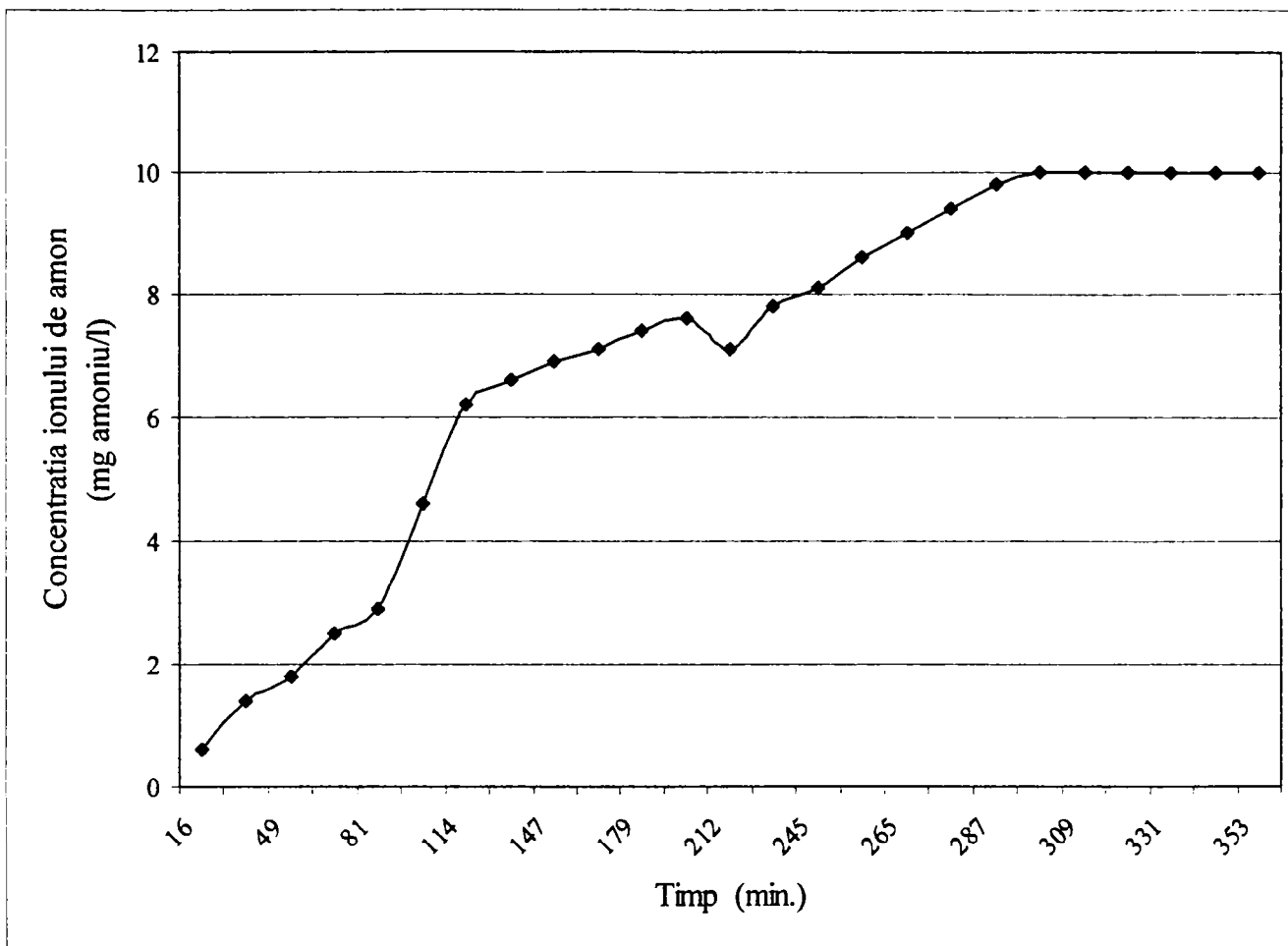


Figura 71. Variația concentrației ionului amoniu funcție de timp

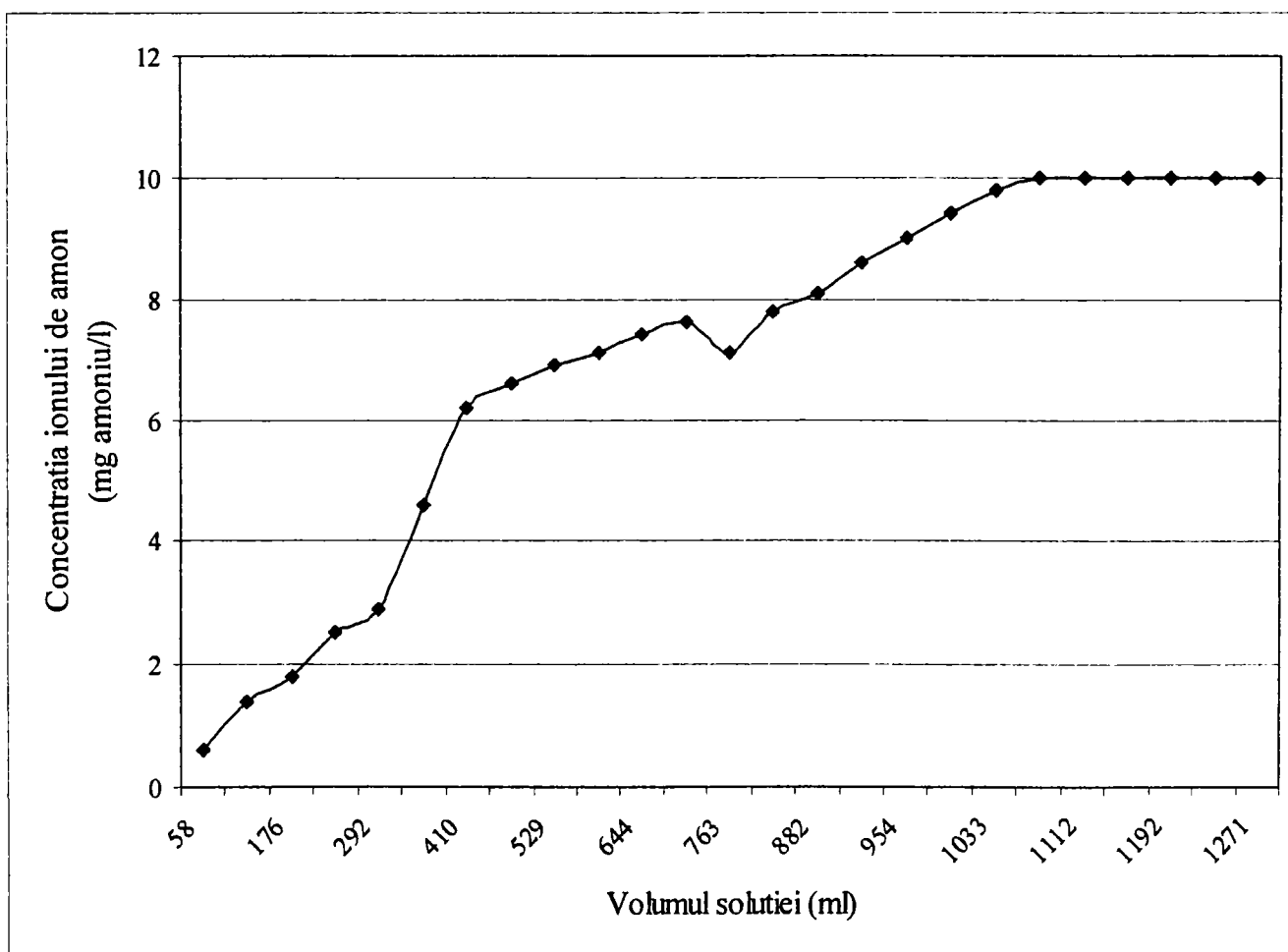


Figura 72. Variația concentrației ionului amoniu funcție de volum.

Se observă că după 290 minute și un volum de soluție de aproximativ 1000 ml coloana II a fost străpunsă.

Ca și în cazul concentrației inițiale de 50 mg amoniu/l și în cazul concentrației inițiale de 10 mg/l, alura curbei de epuizare pentru coloana I corespunde răspunsului la un semnal treaptă, foarte diferit fiind pentru coloana II.

V.4.3. Regenerarea coloanei cu schimbător de ioni

În vederea stabilirii condițiilor de eliminare a ionului amoniu din apele, cu concentrații inițiale diferite de amoniu, cu schimbător de ioni în regim dinamic s-a urmărit variația concentrației ionilor de amoniu funcție de timpul necesar regenerării coloanelor de dimensiuni diferite, prin care apa trece cu debite diferite.

a. Ape cu concentrație inițială de amoniu de 50 mg/l

- regenerarea coloanei I

Datele privind concentrația finală a ionului de amoniu funcție de timp sunt prezentate în tabelul 42 și figura 73.

Tabelul 42. Regenerarea coloanei I

Timp(sec)	$c_{NH_4^+}$ după regenerare (mg/l)
23	588,6
46	344,9
138	175,1
230	98
670	8,64
876	3,07
1199	1,74
1522	1,32
1845	0,91
2168	0
2491	0

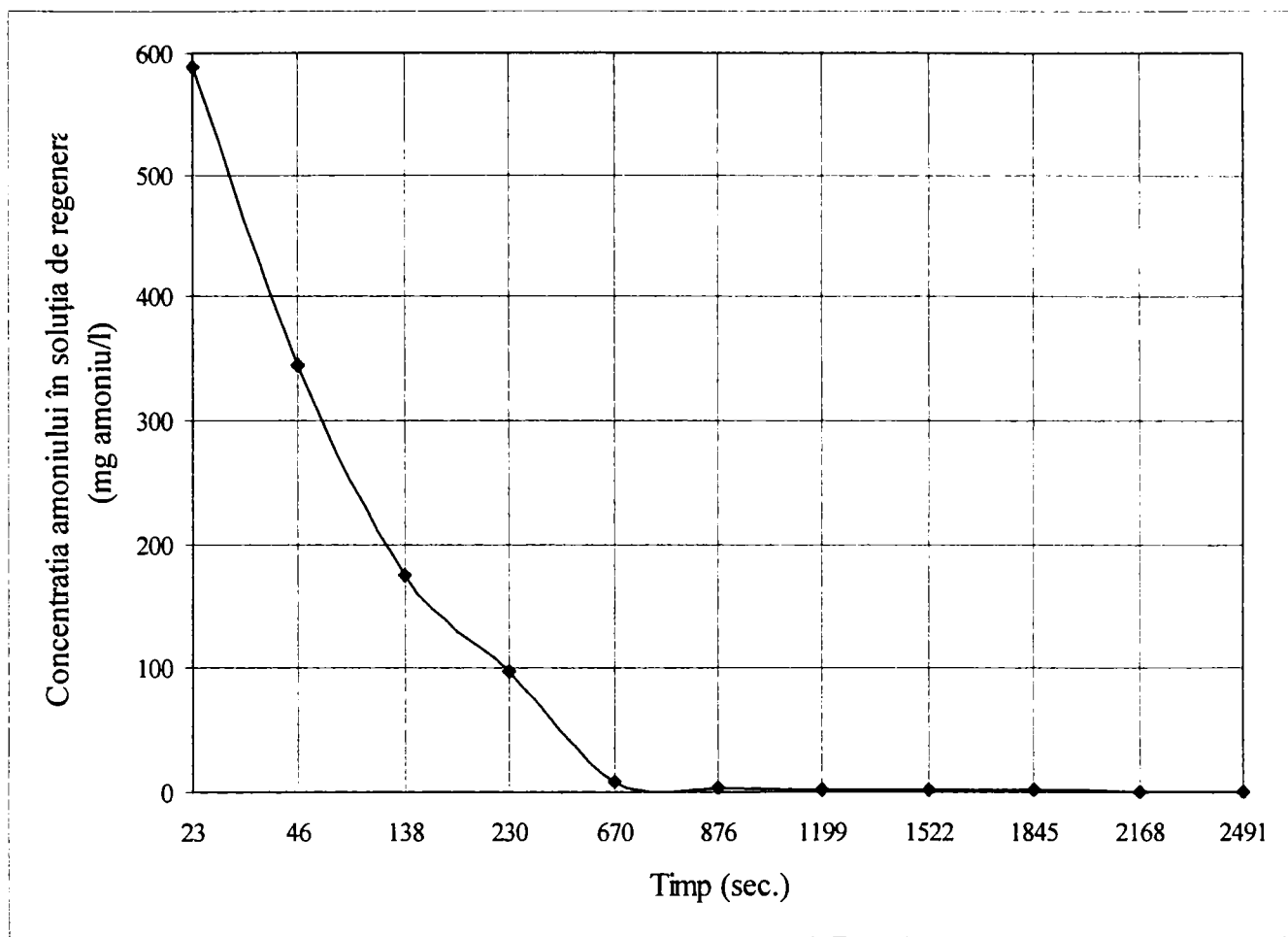


Figura 73. Variația concentrației ionilor de amoniu funcție de timp, la regenerarea coloanei I.

Se observă regenerarea schimbătorului din coloana I se face în aproximativ 1800 sec.

După această perioadă este necesară spălarea coloanei cu apă distilată până la eliminarea completă a ionilor de clorură.

- regenerarea coloanei II

Datele privind concentrația finală a ionului de amoniu funcție de timp sunt prezentate în tabelul 43 și figura 74.

Tabelul 43. Regenerarea coloanei II.

Timp (sec)	$c_{NH_4^+}$ după regenerare(mg/l)
1	2
16	163,90
32	122,80
48	114,80
64	81,90
112	18,50
128	13,90
144	10,70

Tabelul 43. Continuare.

1	2
160	7,97
176	2,96
252	1,62
328	0,21
404	0,09
480	0,09
556	0,09
872	0,00

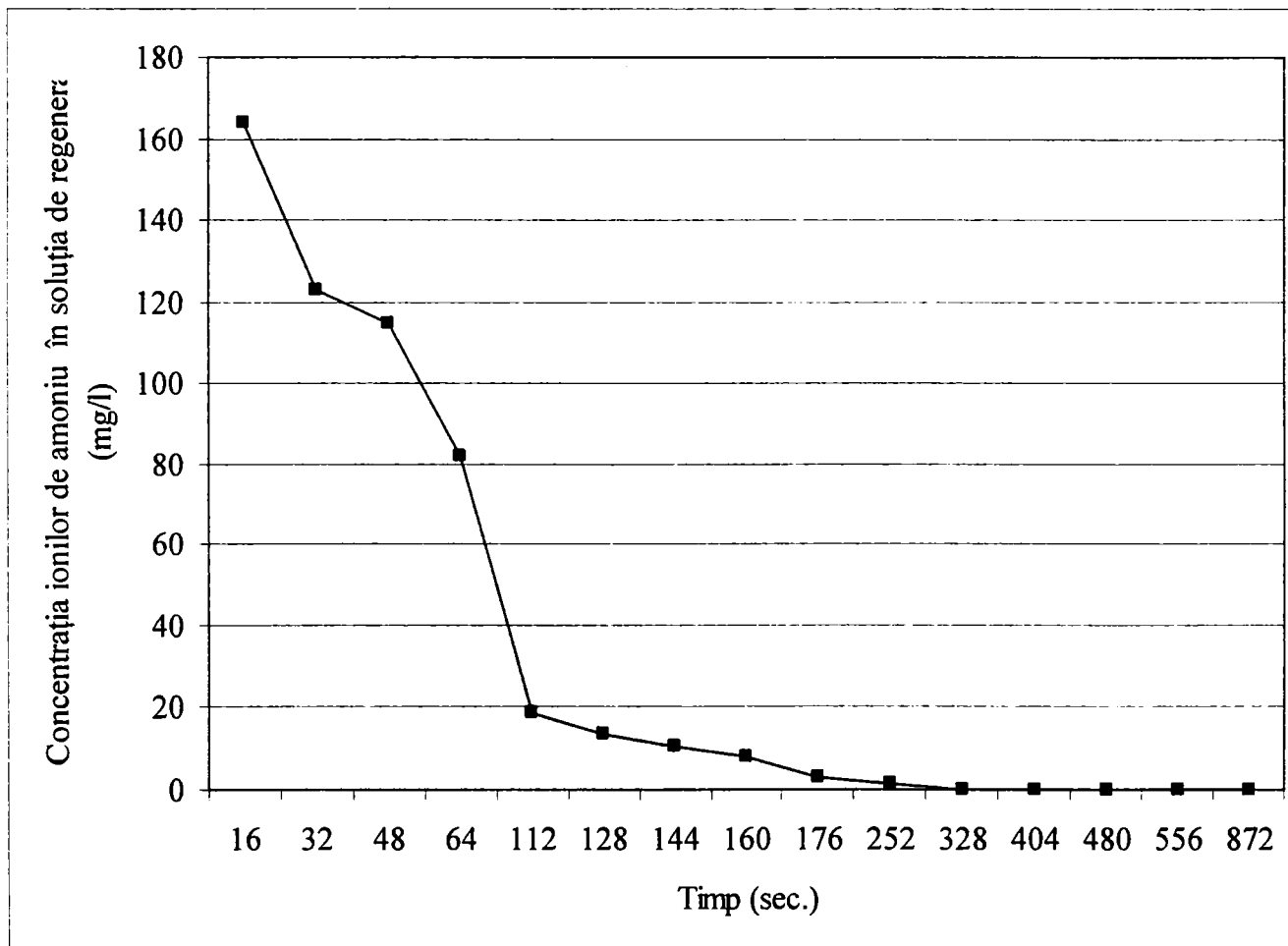


Figura 74. Variația concentrației ionilor de amoniu funcție de timp, în cazul regenerării coloanei II.

Se observă regenerarea schimbătorului din coloana II se face în aproximativ 300 sec., după care, bineînțeles, urmează operația de spălare a coloanei cu schimbător de ioni de ioni de clorură.

V.4.4. STUDIUL COLOANEI I PENTRU DIFERITE CICLURI DE FUNCȚIONARE

Deoarece senmalul obținut pentru coloana I, indiferent de concentrația inițială a apei care necesită purificarea, este corespunzător cu datele existente în literatură, în continuare s-au efectuat studii asupra variației scăpărilor ionilor de amoniu, la diferite cicluri de funcționare.

În tabelul 44 și în figura 75 sunt prezentate datele experimentale obținute pentru trei cicluri de funcționare a coloanei I, $c_i = 50 \text{ mg/l}$.

Tabelul 44. Epuizarea coloanei I

Timp (min)	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l) după primul ciclu	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l) după al doilea ciclu	Concentrația NH_4^+ în apa tratată (mg/l) după al treilea ciclu
15	0.00	0.00	0.00
30	0.00	0.00	0.00
45	0.00	0.35	0.55
60	0.90	1.00	1.39
66	1.10	1.39	2.00
72	1.20	1.78	2.73
78	1.30	2.63	3.52
89	2.20	3.47	4.56
100	2.60	4.16	5.45
111	4.00	5.10	6.29
122	4.90	6.00	7.43
133	5.30	6.84	8.47
144	6.20	8.37	9.81
155	8.60	10.00	11.10
166	10.13	11.74	12.83
177	13.70	14.07	15.71
188	15.50	16.50	17.69
199	17.90	18.93	20.00
210	20.00	20.96	22.84
221	23.80	24.08	26.00
232	25.70	26.11	28.19
243	28.90	29.08	30.62
254	31.70	32.06	33.29
265	34.00	34.24	35.13
276	34.00	35.52	37.21
287	37.30	37.46	39.24
298	39.10	39.83	41.37
309	40.40	41.57	43.25
320	43.30	43.30	45.09
331	45.40	45.40	47.46
342	45.80	48.06	49.00
353	50.00	50.00	50.00
364	50.00	50.00	50.00
375	50.00	50.00	50.00

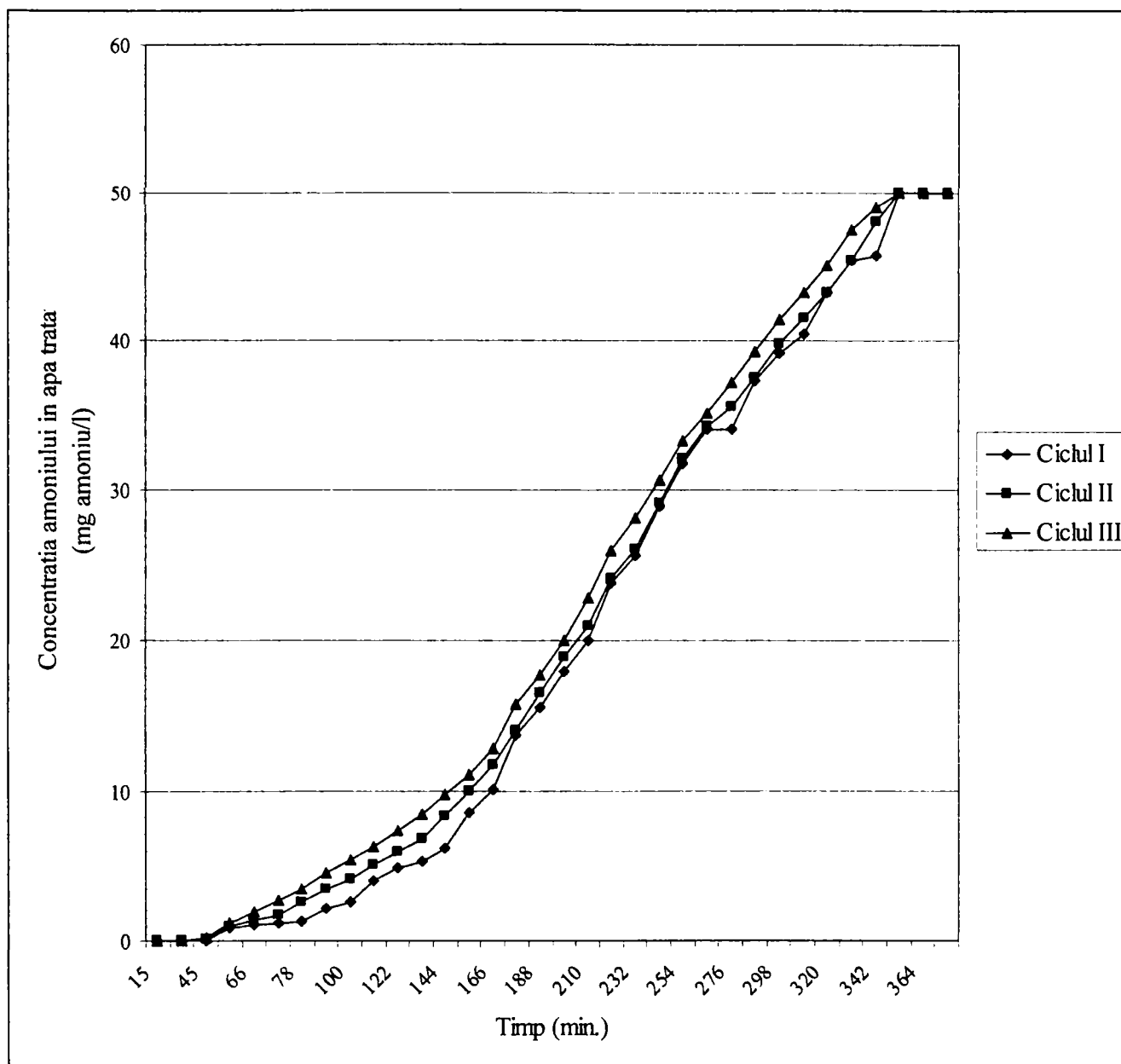


Figura 75. Graficul de epuizare a coloanei I, pentru trei cicluri, $c_i = 50$ mg amoniu/l.

Interes, din punct de vedere sanitar prezintă prima parte a curbelor de epuizare, până la o concentrație maximă de 0,5 mg amoniu/l și din acest motiv în figura 76 este prezentată mai în detaliu această porțiune.

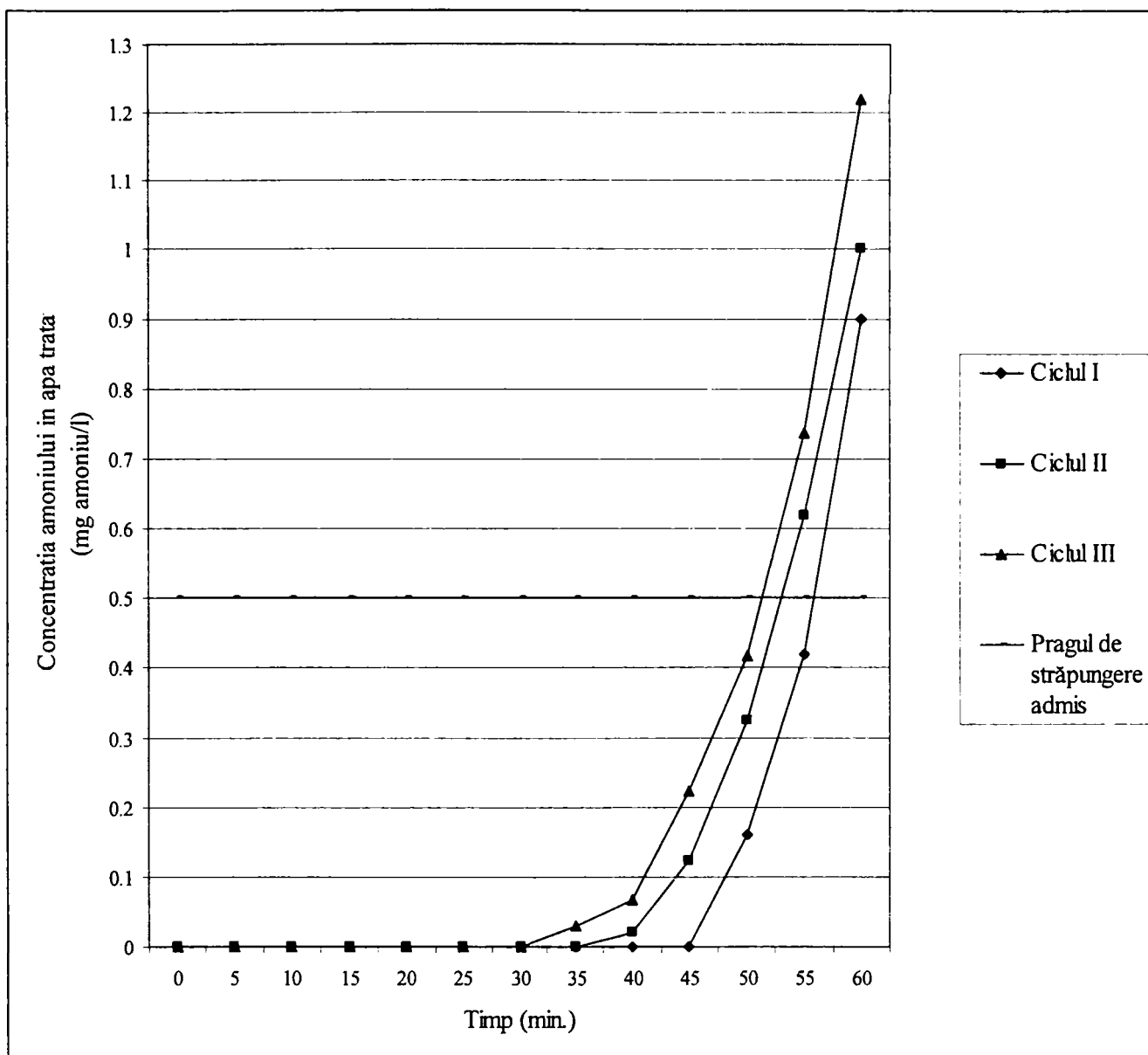


Figura 76. Graficul de epuizare a coloanei I, pentru trei cicluri, $c_i = 50 \text{ mg amoniu/l}$, perioada de timp între minutul 0 și 60.

Din această figură se pot afla timpi la care concentrația în apa tratată atinge pragul impus de normele sanitare. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 45.

Tabelul 45. Timpi la care concentrația amoniului în apa tratată atinge pragul impus de normele sanitare.

Ciclu	I	II	III
Timp de străpungere (min.)	57	54	52

Acest lucru conduce la calculul randamentului, considerând primul ciclul ca referință, adică 100 %, se poate determina ca la ciclul al doilea randamentul a fost de 95 %, iar la al treilea 92 %.

Dacă se impune un randament minim de schimb de 75 % rezultă că numărul de cicluri de funcționare are schimbătorul de ioni teoretice posibile este de 8.

De asemenea, se poate calcula necesarul de schimbător de ioni, în funcție de concentrația inițială de amoniu a apei, numărul de cicluri posibile.

Dacă considerăm concentrația inițială de ioni de amoniu 10 mg/l, se poate determina numărul de cicluri teoretice ca fiind 24, utilizând aceeași coloană de schimbător de ioni.

V.4.5. CONCLUZII

În această parte a lucrării se urmărește stabilirea parametrilor în vederea eliminării ionului amoniu din ape prin schimb ionic în regim dinamic.

Pentru aceasta s-au efectuat studii pe coloane cu schimbător de ioni DOWEX 50 WX4 peste care s-au trecut ape sintetice cu un conținut de ioni amoniu bine stabilit (50 mg/l și 10 mg/l). S-au utilizat două tipuri de coloane și anume: o coloană lungă de 71 mm (coloana I) și o coloană scurtă de 12 mm (coloana II), ambele având diametrul de 6 mm.

Debitul de curgere prin coloane a fost variabil.

Regenerarea coloanelor s-a realizat cu soluție de clorură de sodiu 5%.

Se observă că la aceeași coloană utilizată, cu cât concentrația ionului de amoniu a fost mai mare cu atât timpul de străpungere a fost mai scurt.

Pentru coloana I alura curbei de epuizare este tipică pentru răspunsul la un semnal treaptă, indiferent de concentrația inițială a ionilor de amoniu în apa tratată. În cazul coloanei II pentru concentrația de 50 mg amoniu/l alura curbei de epuizare corespunde ecuației de gradul I, iar în cazul concentrației de 10 mg/l se poate asimila tot cu aceeași ecuație, explicația posibilă fiind faptul că stratul de schimbător este mic și posibilitatea formării canalelor preferențiale conduce la efectuarea defectuoasă a schimbului ionic.

Studiul ciclurilor de funcționare a coloanei de schimbător de ioni a fost efectuat pe coloana I, conținutul inițial de ioni de amoniu fiind de 50 mg/l. Pragul de străpungere a coloanei a fost stabilit, conform recomandărilor sanitare, la 0,5 mg amoniu/l.

Se constată că la randamentul coloanei scade ușor, iar dacă se impune un randament maxim admis de 75 %, numărul ciclurilor poate fi de 8.

În cazul concentrației inițiale de 10 mg amoniu/l, utilizând coloana I, numărul de cicluri teoretice de schimb ionic este de 24, iar dacă concentrația inițială a ionului amoniu este mai scăzută, cum este cazul apelor reale investigate în această lucrare, numărul de cicluri este

corespunzător din punct de vedere de economic, ceea ce recomandă acest procedeu în procesele de purificare a apei.

V.5. PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale obținute, se propun procese tehnologice (figura 77 și 78) de purificare a apelor de ionul amoniu, cu ajutorul schimbătorilor de ioni specifici.

Schimbătorul de ioni se supune procesului de gonflare inițială.

După fiecare ciclu de funcționare schimbătorul de ioni trebuie regenerat.

În cazul în care schimbătorul de ioni este în forma Na^+ , apa purificată rezultată în urma tratării prin schimb ionic se poate utiliza în scop potabil. Apele din zona studiată prezintă concentrații naturale de ioni de Na^+ între 17 și 120 mg/l, limita maximă admisă fiind de 200 mg/l.

În cazul în care se utilizează schimbător în forma H^+ , în procesul tehnologic trebuie introdusă o treaptă de neutralizare.

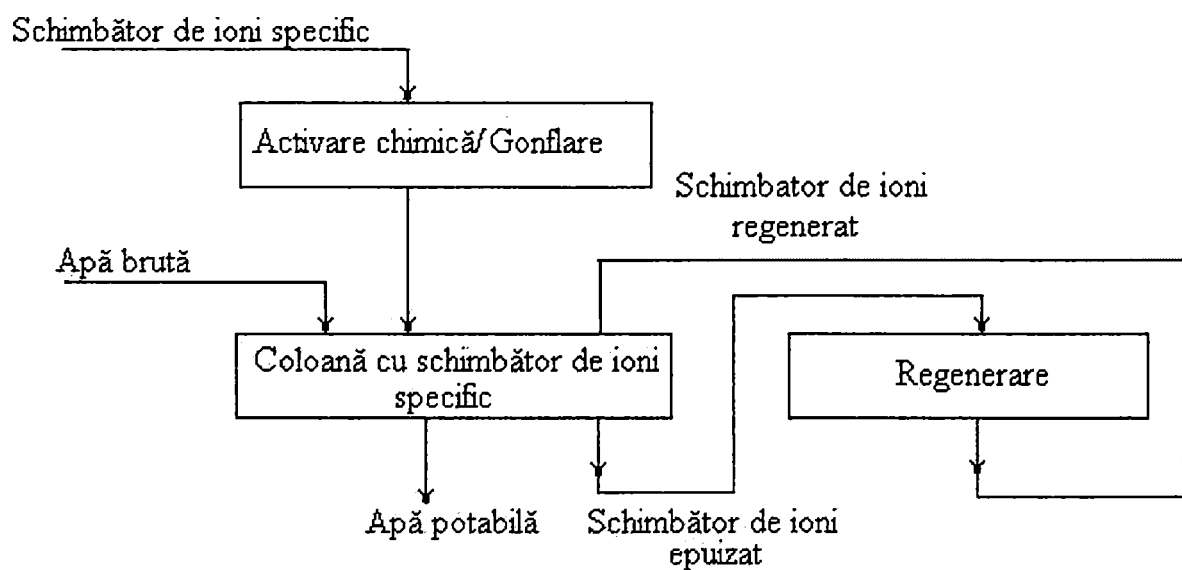


Figura 77. Fluxul tehnologic al procesului de purificare a apelor de ioni de amoniu, în cazul utilizării unui schimbător de ioni în forma Na^+ .

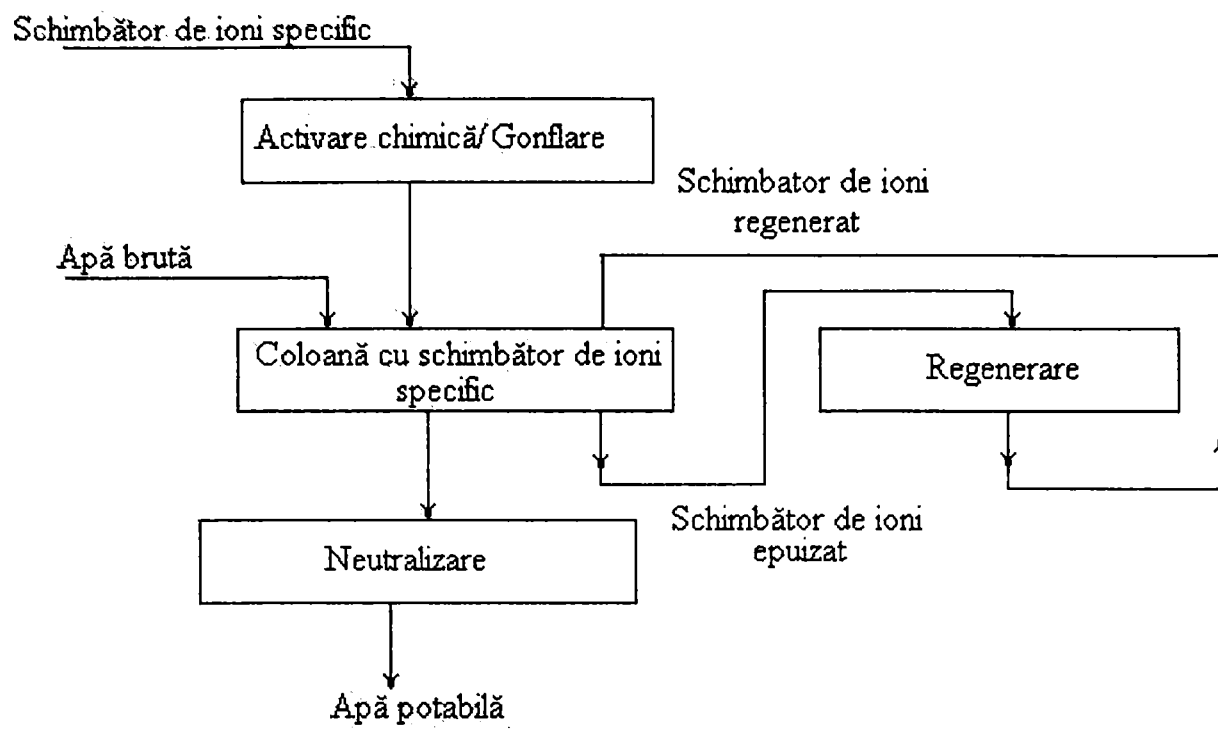


Figura 78. Fluxul tehnologic al procesului de purificare a apelor de ioni de amoniu, în cazul utilizării unui schimbător de ioni în forma H⁺.

CAPITOLUL VI. CONCLUZII

Lucrările de cercetare care fac obiectul prezentei teze prezintă un caracter *multidisciplinar*. Pentru rezolvarea problematicii și interpretarea rezultatelor experimentale au fost utilizate cunoștințe din domeniile: chimie, fizică, inginerie, igienă și sănătate publică, informatică, matematică.

În cadrul lucrărilor de cercetare, pentru realizarea obiectivelor propuse, s-a pornit de la studierea *specificului zonei* în care locuim din punct de vedere al configurației apelor de profunzime prin prisma concentrațiilor *ionilor anorganici ai azotului*.

Pornind de la situații reale, găsite pe teren, a fost studiat procedeul de *eliminare* a ionilor din ape prin *schimb ionic*, concluziile etapelor intermediare de lucru au condus la ridicarea unor întrebări și probleme, impunându-se adaptarea următorilor pași necesității de a elucida unele aspecte sau de a optimiza unele rezultate deja obținute.

În final se pot constitui procese de schimb ionic specifice fiecărui tip de apă, iar *transferul tehnologic* se poate realiza prin eforturi minime.

Caracterul aplicativ al tezei rezida în preocuparea de a crea o *baza de date* utilă pentru propunerea unui proces tehnologic pentru potabilizarea apelor de adâncime, pornind de la un interval de concentrație 0,5-10 mg/l amoniu, cu posibilitatea extinderii eficacității procesului la concentrații din afara intervalului propus și la alți compuși anorganici ai azotului.

Teza este structurată pe două părți. Prima parte cuprinde *materialul documentar* al problematicii abordate (Capitolele I-III), în partea a II-a prezentându-se rezultatele studiilor experimentale întreprinse pentru rezolvarea obiectivelor propuse în teza (Capitolele IV-VI).

Capitolul I prezintă ciclul azotului în mediu și principalele surse de poluare a apelor cu compuși anorganici ai azotului.

În **capitolul al II-lea** sunt prezentate problemele pe care le ridică prezența *compușilor anorganici ai azotului în ape*, pe de o parte asupra mediului acvatic și pe de altă parte asupra consumatorilor umani.

În **capitolul al treilea** sunt prezentate o serie de *metode* prin care se poate reduce concentrația ionilor studiați în ape: schimb ionic, clorinare, ozonizare, procese biologice, stripare.

Capitolul al IV-lea.

Pentru crearea unei imagini relevante privind distribuția compușilor anorganici ai azotului în zona de sud-vest a României, respectiv județele Arad, Caraș - Severin, Hunedoara

și Timiș, în apele de profunzime s-au luat în lucru 844 de probe de pe teren, care au rezultat din prelevări din fântâni, foraje, puțuri, în perioada 2001 – 2005.

Probele au fost analizate unitar, utilizând metode prevăzute în STAS, pentru amoniac, azotați și azotiți, rezultatele fiind prezentate în Anexa 1.

S-a realizat interpretarea datelor experimentale pentru amoniu, azotit și azotat, pe surse, determinându-se intervalul de concentrație delimitat de proba cu concentrația cea mai mică și proba cu concentrația cea mai mare, raportat la sursă, s-a calculat concentrația medie raportată la numărul de surse dintr-un anumit perimetru (localitate), s-a comparat această valoare obținută cu concentrația maximă admisă de normele sanitare.

S-au realizat grafice reprezentând repartizarea concentrației ionilor de amoniu, azotit, azotat în raport cu adâncimea fântânilor.

S-a realizat evaluarea concentrațiilor ionilor anorganici ai azotului în timp pe o perioadă de cinci ani, pentru 37 de surse situate în Arad și Timiș, cu accent pe județul Timiș.

Analiza globală a rezultatelor obținute din studiul distribuției ionilor studiați, pe perioada 2001 – 2005 a condus la studiul tendințelor de variație a concentrațiilor amoniului, azotiților și azotaților probelor prelevate din surse selectate.

S-au reprezentat raportul procentual al probelor cu concentrații depășite față de totalul cazurilor analizate pentru ionul amoniu, azotit și azotat.

Concluziile acestor studii sunt:

1. Rezultatele obținute în urma cartării, conform anexei 1, conținutului de ioni de amoniu, azotiți și azotați la probele de ape din fântâni și foraje din zona rurală și urbană a sud-vestului României arată că există zone în care acești parametri depășesc valorile admise de normele sanitare în vigoare.
2. Pentru ionul de amoniu se remarcă existența unui număr de 260 probe a căror concentrație depășește concentrația maximă admisă de normele sanitare. În funcție de adâncimea forajelor, se observă că straturile de la nivelul 31-50 m, 51-70 m și 71-90 m prezintă valori depășite față de normele sanitare. De asemenea, se observă că la adâncimi de 151-200 m se găsesc straturi freatice care conțin cantități mari de ioni de amoniu, explicația posibilă fiind textura solului Banatului.
De asemenea, din studiul efectuat se observă o creștere a concentrației ionului de amoniu în perioada 2004 – 2005, o explicație posibilă fiind inundațiile produse în această perioadă, fapt ce a dus la spălarea solurilor și infiltrații masive în sol.
3. În cazul ionului azotit numărul probelor contaminate este mic, 21 de foraje, dar important.

Numărul de probe analizate prezintă două maxime, primul la nivelul de adâncime 31-50 m (5,4 %) și cel de-al doilea la nivelul de adâncime de 111-150 m (5,9 %). Dacă pentru prima valoare se poate acuza proasta gospodărire a oamenilor, pentru cea de-a doua mai degrabă se poate considera solul din zonă responsabil. Poluarea cu acest ion se diminuează natural, prin transformarea lui în azotat. Se impune utilizarea acestor ape cu mare precauție, și numai în cazuri absolut necesare când alte surse de ape nu sunt accesibile. Tratatamentul minim necesar este aerarea apei care conține azotiți înainte de utilizare.

4. În cazul ionului azotat numărul probelor depășite față de normele sanitare este de peste 20 % din totalul probelor analizate.

Rezultatele cercetării conținutului de azotați la probele de ape prelevate din județele studiate evidențiază o diversitate de valori în limite foarte largi.

Raportat la adâncimea forajelor se observă că primele două straturi, respectiv 0-10 m și 11-30 m, prezintă majoritatea apelor contaminate procentul fiind 47,6 %, respectiv 40,0 %. Acest fapt se poate presupune că are la bază utilizarea abuzivă a îngrășămintelor chimice pentru terenurile agricole, combinată cu ploile care au favorizat pătrunderea acestui ion în ape.

5. Dacă comparăm statistic concentrația ionului de amoniu din analiza globală a rezultatelor obținute din studiul distribuției ionilor studiați, pe perioada 2001 – 2005 se observă că acesta se comportă net diferit față de ceilalți doi ioni studiați. În timp ce pentru azotit și azotat concentrațiile ionilor scad, pentru amoniu concentrația în apă crește.
6. Din raportul procentual al probelor cu concentrații depășite față de totalul cazurilor analizate pentru ionii amoniu, azotit și azotat se observă că și în acest caz dinamica numărului de surse la care concentrația ionul de amoniu depășește limita prevăzută de lege este superioară celorlalte două cazuri.
7. Din punctul de vedere al zonelor repartizate pe județe în care concentrațiile ionilor studiați depășesc normele sanitare se constată că:

→ Există o zonă în județul Arad, 3 zone în județul Caraș Severin, o zonă în județul Hunedoara și 40 de zone în județul Timiș în care concentrația amoniului în sursele de profunzime depășește concentrația maximă admisă de normele sanitare. Dacă în unele cazuri apa poate fi utilizată în scopuri casnice fără probleme deosebite (spălat, pregătirea hranei, animale, irigații), în alte cazuri apa nu este utilizabilă decât după o tratare prealabilă.

- Pentru ionul azotit se constată existența unei zone în județul Arad, 3 zone în județul Hunedoara și 9 zone în județul Timiș în care concentrația acestuia în sursele de profunzime de ape depășește limita impusă legislativ.
- Zonele studiate în care concentrația ionului de azotat depășește concentrația maximă admisă sunt în număr de: 3 în județul Arad, 2 în județul Caraș-Severin și 24 în județul Timiș.
- Se constată că județul Timiș prezintă cele mai multe zone în care apa nu corespunde normelor sanitare din punctul de vedere studiat, explicația fiind geografia locului și dezvoltarea haotică a activităților economice în județ.

Contribuții originale:

- analiza probelor de ape în proporție de 40%;
- colectarea, selecția, prelucrarea și interpretarea datelor experimentale;
- analiza statistică a probelor și gruparea lor pe categorii;
- găsirea unor corelații elocvente între rezultatele experimentale și alte tipuri de informații existente care să conducă la identificarea punctelor critice;
- prezentarea sub o formă ușor de intuit și găsirea unor explicații posibile pentru evenimentele care au rezultat în urma cercetărilor;
- căutarea unor explicații și identificarea pârghiilor prin care situația ar putea fi remediată pe viitor.

Din evaluările efectuate rezultă faptul că frecvența conținutului apelor de profunzime cu ioni de amoniu care depășesc limitele admise este superioară raportată la conținutul de azotiti sau azotați, numărul de probe depășite fiind de peste 30 %. De aceea s-au realizat studii privind procesul de separare al ionului de amoniu prin schimb ionic prezentate în capitolul V.

Pentru caracterizarea procesului s-au efectuat:

- studii cinetice;
- studii termodinamice;
- studii dinamice;

Subcapitolul V.1 Studii cinetice.

S-au utilizat:

- ape sintetice cu concentrații situate în intervalul stabilit al apelor reale din zonă;
- schimbător de ioni DOWEX 50 WX4.

S-a urmărit:

- variația concentrației în apa tratată a ionului amoniu;
- variația capacității de schimb ionic;
- variația gradului de separare;

în cazul unui raport solid/lichid fix și în cazul unui raport solid/lichid variabil.

Studiile cinetice s-au efectuat în regim static.

Concluziile evidențiate sunt:

- Se constată că o dată cu creșterea concentrației ionului amoniu și scăderea raportului solid/lichid, capacitatea de schimb ionic crește.
- Studiile cinetice au indicat că procesul de schimb ionic are loc cu viteză mare în primele 10 minute, când, funcție de concentrația inițială, se ating grade de separare cuprinse între 100 și 84 %.
- Concentrația finală a ionului NH_4^+ a corespuns reglementărilor în vigoare [12, 14, 15], numai în cazul concentrațiilor inițiale de 4, respectiv 2 mg NH_4^+ /l
- Capacitatea de schimb a ionului amoniu pe rășină de tip DOWEX, calculată după 30 minute, s-a situat în intervalul 2 – 9 mg/g.
- La concentrațiile inițiale de NH_4^+ de 2 mg/l și 4 mg/l la rapoartele solid/lichid cuprinse între 1/250, 1/333, 1/500 s-a obținut o concentrație în apa tratată de NH_4^+ conformă cu normativele în vigoare.
- Așa cum era de așteptat, creșterea raportului solid/lichid, indiferent de concentrația inițială, conduce la creșterea capacității de schimb ionic.

La concentrații mai mari decât cele din intervalul studiat, se va utiliza o cantitate mai mare de schimbător de ioni, echivalente concentrațiilor respective, cu investigarea prealabilă a performanțelor procesului.

⇒ Ecuația curbelor de variație a concentrației ionului de amoniu în apa tratată este de forma:

$$y^{-1} = a + bx + cx^2$$

coeficienții a, b și c variind în funcție de concentrația inițială a ionului în ape și de cantitatea de schimbător utilizată.

⇒ Ecuațiile curbelor de variație a capacității de schimb ionic sunt de forma:

$$y^{-1} = a + bx + \frac{c}{x}$$

coeficienții a, b și c variind în funcție de concentrația inițială a ionului în ape.

⇒ În cazul în care s-a variat raportul solid/lichid ecuația curbelor de variație a capacității de schimb este:

$$y = (a + cx)/(1 + bx)$$

coeficienții a, b și c variind în funcție de concentrația inițială a ionului în ape și de cantitatea de schimbător utilizată.

⇒ Ecuația care caracterizează variația gradului de separare a ionului de amoniu din ape este de forma:

$$y = \frac{a + cx^2}{1 + bx^2}$$

coeficienții a, b și c variind în funcție de concentrația inițială a ionului în ape și de cantitatea de schimbător utilizată.

Contribuții originale:

- am efectuat experimentele necesare determinării curbelor cinetice;
- am calculat, interpretat rezultatele obținute;
- am determinat coeficienții aferenți curbelor cinetice.

Daca studiile cinetice au arătat ca procesul decurge cu viteze mari în primele minute ale procesului, în continuare s-au realizat studiile termodinamice pentru se stabili eficiența schimbătorului de ioni utilizat pentru scopul propus.

Subcapitolul V.1 Studii termodinamice

Studiile termodinamice s-au efectuat cu ape sintetice cu conținut de ioni de amoniu de 6,5 mg/l. S-au efectuat studii de adsorbție în intervalul de temperatură 15 - 35°C la cinci temperaturi diferite. Procesul de schimb s-a realizat cu agitare continuă, fiind urmărită concentrația în apa tratată a ionului de amoniu.

Au fost calculate fracțiile echivalente ale cationilor participanți la procesul de schimb, s-au construit izotermele de schimb ionic, s-a calculat entalpia liberă la diferitele temperaturi studiate, și entalpia procesului de schimb ionic.

În urma studiilor termodinamice s-au observat următoarele:

1. Concentrația în apa tratată a ionului amoniu scade cu creșterea cantității de schimbător de ioni utilizată, cu mărirea timpului de agitare și cu creșterea temperaturii de lucru.
2. Gradul de reținere a ionului amoniu pe schimbător de ioni crește cu creșterea cantității de schimbător de ioni utilizată, cu creșterea timpului de agitare și creșterea temperaturii.

3. Izotermele de schimb obținute pentru procesul $\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{NH}_4^+$ indică o selectivitate mai mică a schimbătorului de ioni DOWEX 50WX 4 pentru ionul de amoniu, evidențiată și de valoarea factorului de separare:

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = 0,23 \text{ pentru concentrația ionului } \text{NH}_4^+ = 0,6 \text{ mval/l, la temperatura de } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4. Datele asupra entalpiei procesului de schimb $\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{NH}_4^+$ pe schimbător de ioni DOWEX WX4, indică totuși afinitatea acestuia pentru ionul de amoniu, fapt susținut și de datele tehnice ale acestui schimbător.

În șirul afinităților ionilor pentru schimbătorul de ioni DOWEX amoniul ocupă locul al patrulea, înaintea lui găsindu-se: argintul, cesiu, rubidiu și potasiu, ioni care se găsesc în cantități insignifiante în apele de profunzime din Banat (cazurile luate în studiu), ceea ce conduce la concluzia că acest schimbător se pretează a fi utilizat cu rezultate mulțumitoare în scopul propus.

Contribuțiile personale se concretizează în:

- efectuarea experimentelor în proporție de 70 %
- prelucrarea datelor experimentale
- calcularea parametrilor termodinamici ai procesului, corelarea acestora cu datele tehnice ale schimbătorului utilizat
- am emis judecați și interpretări coroborând datele tehnice ale schimbătorului, cu cele existente în literatură și cu datele obținute pe cale experimentală.

În continuare au fost efectuate studii de purificare a ionului amoniu din ape prin schimb ionic în regim dinamic pe coloane de schimbători.

Subcapitolul V.1 Studii dinamice.

S-a utilizat:

- ⇒ schimbător de ion DOWEX 50 WX4;
- ⇒ coloane de diferite dimensiuni: o coloană de 17 mm (coloana I) și o coloană de 12 mm (coloana II), ambele au diametrul de 6 mm;
- ⇒ ape sintetice cu un conținut de ion amoniu bine stabilit (50 mg/l și 10 mg/l);
- ⇒ soluție de regenerare a schimbătorului de ioni: clorură de sodiu 5%.

Debitul de curgere prin coloane a fost de 4,5 ml/min prin coloana I și 3,6 ml/min prin coloana II.

Concluziile desprinse în urma acestui studiu sunt:

1. Se observă că la aceeași coloană utilizată, cu cât concentrația ionului de amoniu a fost mai mare cu atât timpul de străpungere a fost mai scurt.
2. Pentru coloana I alura curbei de epuizare este tipică pentru răspunsul la un semnal treaptă, indiferent de concentrația inițială a ionilor de amoniu în apă.
3. În cazul coloanei II pentru concentrația de 50 mg amoniu/l alura curbei de epuizare corespunde ecuației de gradul I, iar în cazul concentrației de 10 mg/l se poate asimila tot cu aceeași ecuație, explicația posibilă fiind faptul că stratul de schimbător este mic și posibilitatea formării canalelor preferențiale conduce la efectuarea defectuoasă a schimbului ionic.
4. Se poate constata că utilizarea unei coloane mai înalte este mai eficientă, fapt susținut și de literatura de specialitate care menționează că înălțimea coloanei trebuie să fie mai mare decât dublul diametrului.

Studiul ciclurilor de funcționare a coloanei de schimbător de ioni a fost efectuat pe coloana I, conținutul inițial de ioni de amoniu fiind de 50 mg/l. Pragul de străpungere a coloanei a fost stabilit, conform recomandărilor sanitare, la 0,5 mg amoniu/l.

Se constată că:

1. În cazul concentrației inițiale de 50 mg amoniu/l randamentul coloanei scade ușor după fiecare ciclu de utilizare, iar dacă se impune un randament maxim admis de 75 % față de primul ciclu, numărul ciclurilor posibile teoretic este de 8.

2. În cazul concentrației inițiale de 10 mg amoniu/l, utilizând aceeași coloană de schimbător, numărul de cicluri teoretice de schimb ionic este de 24, iar dacă concentrația inițială a ionului amoniu este mai scăzută, cum este cazul apelor reale investigate în această lucrare, numărul de cicluri ar fi corespunzător din punct de vedere de economic, ceea ce recomandă acest procedeu în procesele de purificare a apei.

Contribuții originale:

- am realizat instalațiile necesare desfășurării experimentelor
- am pregătit, obținut și interpretat rezultatele experimentale
- am calculat valorile concentrațiilor ionului de amoniu în apa tratată, am întocmit diagramele de variație a procesului de schimb ionic
- am emis judecați și interpretări pe baza rezultatelor obținute.

Faptele experimentale acumulate, prin coroborarea lor cu datele din literatura de specialitate au permis proiectarea unei instalații menite să îmbunătățească calitatea apei.

Subcapitolul V.5. Procesul tehnologic.

S-a optat pentru schimbul ionic deoarece este cel mai optim procedeu care se poate aplica în cazul surselor, care sunt foarte răspândite în tot arealul Banatului. Indiferent de modul în care se va propune distribuția apei, adică centralizat sau individual, aceasta lucrare își găsește utilitatea în ambele situații. În cazul distribuției centralizate procesul ar putea fi condus organizat, iar în cazul distribuției individuale ar avea avantajul unor costuri mai scăzute, date fiind debitele necesare mult mai mici.

Procesul tehnologic cuprinde: activarea chimică/gonflarea schimbătorului și purificarea apelor cu conținut de ioni de amoniu până la valoarea impusă de normele sanitare, pentru un schimbător de ioni în forma sodiu. În cazul unui schimbător de ioni în forma hidrogen se impune după etapa de tratarea apei, etapa de neutralizare a acesteia pentru evitarea furnizării unei ape acidulate. După epuizarea schimbătorului de ioni, în ambele cazuri, se impune etapa de regenerare, pentru pregătirea schimbătorului pentru un nou ciclu.

Contribuție personală:

- proiectarea unei instalații de schimb ionic capabile să asigure obținerea unei ape de calitate corespunzătoare consumului uman.

Pentru ca transferul tehnologic să se poată realiza în condiții optime, în cadrul tezei se propune un *program de calcul*, în anexa 2, cu ajutorul căruia se pot calcula dimensiunile unei coloane de schimb, precum și un model de raport generat de acest program. Date inițiale care trebuie introduse sunt caracteristicile schimbătorului de ioni utilizat, concentrația ionului de amoniu în apa brută, numărul de cicluri posibile și debitul de apă care trebuie tratată, obținându-se prin algoritmi matematici prestabiliți cantitatea de schimbători de ioni necesară și suficientă, înălțimea și diametrul coloanei de schimbători de ioni, numărul de cicluri de utilizare la care se poate supune coloana pentru a obține rezultatele dorite.

Contribuție personală:

- programul de calcul al unei coloane de schimbători de ioni.

Tema de cercetare abordată în prezenta teză de doctorat este de actualitate, în sprijinul acestei afirmații stând nenumăratele programe aflate în derulare la nivel european și mondial.

Aplicabilitatea tehologiilor propuse este imediată, rezultatele obținute fiind adânc ancorate în realitatea zilelor noastre.

Rezultatele cercetărilor întreprinse a fost în mare parte prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale și a făcut obiectul unui număr de douăsprezece lucrări publicate și nouă lucrări comunicate.

Anexa 1. Conținutul ionilor amoniac, azotit și azotat în apele de adâncime din Banat.

Nr. Crt.	Județ / Localitate	An	H (m)	Amoniac (mg/l)	Azotați (mg/l)	Azotiți (mg/l)
1	2	3	4	5	6	7
ARAD						
1	Apateu, F1	2004	30	0.00	4.5	0.000
2	Arad, F12	2004	70	0.00	0.0	0.000
3	Arad, F13	2004	75	0.04	0.0	0.004
4	Arad, F2	2004	65	0.20	3.7	0.000
5	Arad, F3	2004	70	0.00	0.0	0.000
6	Arad, F5	2004	20	0.00	1.7	0.090
7	Chișinău Criș, F1	2004	30	0.00	2.0	0.002
8	Cintei, F1	2004	15	0.00	0.0	0.003
9	Covăsânț, F1	2002	20	0.00	48.2	0.100
10	Covăsânț, F10	2002	9	0.00	35.9	0.000
11	Covăsânț, F11	2001	10	0.01	22.2	0.010
12	Covăsânț, F12	2002	16	0.00	25.6	0.000
13	Covăsânț, F13	2001	7	0.03	48.2	0.007
14	Covăsânț, F14	2001	10	0.06	37.9	0.037
15	Covăsânț, F15	2002	18	0.00	40.6	0.000
16	Covăsânț, F16	2001	14	0.18	66.0	0.016
17	Covăsânț, F17	2002	18	0.00	10.4	0.000
18	Covăsânț, F18	2001	5	0.00	13.1	0.000
19	Covăsânț, F19	2001	18	0.02	120.8	0.062
20	Covăsânț, F19	2002	18	0.00	55.1	0.010
21	Covăsânț, F2	2001	5	0.00	22.6	0.014
22	Covăsânț, F20	2002	15	0.07	13.8	0.007
23	Covăsânț, F20	2001	15	0.03	17.6	0.010
24	Covăsânț, F21	2002	15	0.00	20.6	0.000
25	Covăsânț, F22	2001	10	0.01	20.4	0.034
26	Covăsânț, F23	2001	18	0.08	17.9	0.059
27	Covăsânț, F24	2002	11	0.00	50.2	0.050
28	Covăsânț, F25	2001	20	0.00	31.0	0.000
29	Covăsânț, F26	2001	8	0.00	55.4	0.019
30	Covăsânț, F27	2001	4	0.00	21.9	0.000
31	Covăsânț, F28	2001	16	0.00	66.8	0.015
32	Covăsânț, F29	2001	18	0.01	59.7	0.008
33	Covăsânț, F3	2001	5	0.50	12.3	0.000
34	Covăsânț, F4	2001	12	0.03	117.6	0.015
35	Covăsânț, F5	2001	9	0.10	160.0	0.023
36	Covăsânț, F6	2002	10	0.00	7.3	0.000
37	Covăsânț, F7	2001	10	0.15	74.2	0.008
38	Covăsânț, F8	2001	7	0.00	63.4	0.008
39	Covăsânț, F9	2002	12	0.00	80.6	0.000
40	Curtici, F2	2004	15	0.00	0.3	0.000
41	Dorobanți, F1	2004	12	0.00	20.2	0.000
42	Fiscuț, F1	2004	10	0.10	45.5	0.610
43	Ghioroc, F1	2001	10	0.06	38.0	0.005
44	Ghioroc, F2	2001	22	0.04	14.5	0.004

1	2	3	4	5	6	7
45	Ghioroc, F3	2001	14	0.08	35.4	0.007
46	Ghioroc, F4	2001	22	0.10	68.9	0.001
47	Ghioroc, F5	2001	10	0.00	50.2	0.000
48	Ghioroc, F6	2001	14	0.00	40.6	0.000
49	Ghioroc, F7	2001	40	0.04	12.0	0.000
50	Grăniceri, F1	2004	8	0.00	0.0	0.001
51	Grăniceri, F2	2004	12	0.20	0.0	0.000
52	Gura Hont, F1	2004	12	0.00	0.0	0.002
53	Ineu, F1	2004	7	0.00	29.3	0.000
54	Ineu, F1	2004	5	0.00	29.3	0.000
55	Lipova, F1	2004	20	0.20	0.0	0.000
56	Mișca, F1	2004	10	0.00	0.0	0.000
57	Pâncota, F1	2004	12	0.00	2.8	0.001
58	Pâncota, F2	2004	15	0.00	16.5	0.002
59	Pecica, F1	2004	8	0.00	0.1	0.000
60	Peciu Nou, F1	2004	7	0.80	0.8	0.200
61	Pilu, F1	2004	8	4.00	2.0	0.000
62	Pilu, F2	2004	6	3.50	0.0	0.000
63	Sântana, F1	2004	7	0.00	5.0	0.003
64	Satu Nou, F1	2004	10	0.00	0.0	0.000
65	Sepreuş, F1	2004	12	0.00	2.3	0.000
66	Șiclău, F1	2004	10	0.00	0.0	0.001
67	Socodor, F1	2004	6	0.00	0.0	0.000
68	Țipari, F1	2004	7	0.04	60.5	0.007
69	Vânători, F1	2004	10	0.00	0.0	0.000
70	Vârșand, F1	2004	8	0.00	7.5	0.000
71	Zărand, F1	2004	11	0.00	5.0	0.001
72	Zerind, F1	2004	12	0.00	0.0	0.000
CARAȘ SEVERIN						
73	Bocșa, F1	2004	12	0.00	74.3	0.000
74	Caransebeș, F1	2004	100	0.08	3.0	0.000
75	Caransebeș, F2	2004	100	0.12	2.0	0.001
76	Caransebeș, F3	2004	5	0.09	8.0	0.000
77	Păltiniș, F1	2004	8	2.80	6.7	0.000
78	Poiana Mărului, F1	2004	8	0.07	6.1	0.000
79	Poiana Mărului, F2	2004	10	0.06	4.8	0.000
80	Pojejena, F1	2004	7	0.94	51.4	0.042
81	Reșița, F1	2004	15	2.00	46.2	0.000
82	Reșița, F2	2004	30	0.00	0.0	0.000
83	Reșița, F3	2004	35	0.00	0.0	0.000
84	Teregova, F1	2004	20	0.10	0.1	0.000
85	Zervești, F1	2004	7	0.00	63.9	0.000
86	Zervești, F2	2004	8	0.15	9.7	0.016
87	Zervești, F3	2004	8	0.13	8.6	0.015
HUNEDOARA						
88	Bârsău, F1	2001	3	0.00	12.2	0.920
89	Dobra, F1	2001	30	0.00	1.6	0.003
90	Dobra, F2	2001	30	0.00	1.8	0.009

1	2	3	4	5	6	7
91	Folorât, F1	2001	10	0.00	3.9	0.007
92	Geoagiu Băi, F1	2001	25	0.00	3.0	0.007
93	Geoagiu, F2	2001	30	0.00	1.2	0.010
94	Geoagiu, F3	2001	50	0.00	3.2	0.010
95	Geoagiu, F4	2001	60	0.00	3.0	0.003
96	Hăteș, F1	2003	19	0.02	25.2	0.007
97	Hunedoara, F1	2003	200	0.09	3.1	0.021
98	Ilia, F1	2001	50	0.00	0.8	0.001
99	Ilia, F2	2001	50	0.00	12.2	0.980
100	Mintia, F6	2004	12	0.24	36.2	0.590
101	Mintia, F1	2004	24	3.64	32.1	0.003
102	Mintia, F3	2004	31	2.63	24.3	0.002
103	Mintia, F4	2004	21	2.31	24.1	0.020
104	Mintia, F5	2004	25	0.08	36.9	0.510
105	Mintia, F7	2004	10	0.00	42.3	0.000
TIMIȘ						
106	Albina, F1	2005	12	0.46	0.7	0.007
107	Albina, F2	2002	18	1.85	18.1	0.380
108	Albina, F2	2004	18	1.93	10.5	0.400
109	Albina, F2	2005	18	1.98	14.1	0.430
110	Albina, F3	2005	10	1.57	8.3	0.210
111	Alioș, F10	2001	70	0.00	53.0	0.000
112	Alioș, F12	2002	8	0.00	98.9	0.048
113	Alioș, F13	2002	8	0.00	49.4	0.008
114	Alioș, F14	2002	14	0.00	88.3	0.012
115	Alioș, F15	2002	15	0.00	97.2	0.000
116	Alioș, F16	2001	9	0.06	85.0	0.174
117	Alioș, F17	2002	7	0.00	75.0	0.012
118	Alioș, F18	2002	80	0.00	5.7	0.000
119	Alioș, F19	2001	20	0.00	49.2	0.020
120	Alioș, F2	2002	9	0.00	169.4	0.000
121	Alioș, F20	2001	25	0.00	30.5	0.010
122	Alioș, F20	2001	25	0.00	43.2	0.040
123	Alioș, F21	2001	20	0.00	45.6	0.030
124	Alioș, F4	2001	7	0.00	80.1	0.000
125	Alioș, F5	2001	7	0.00	55.1	0.020
126	Alioș, F6	2001	70	0.00	74.0	0.070
127	Alioș, F7	2001	10	0.36	87.9	0.045
128	Alioș, F8	2002	20	0.00	120.8	0.117
129	Alioș, F9	2001	8	0.17	63.6	0.000
130	Alioș, F1	2002	10	0.00	136.1	0.025
131	Alioș, F11	2001	12	0.00	72.0	0.097
132	Alioș, F3	2002	10	0.00	127.5	0.007
133	Beregsău Mare, F1	2004	8	0.00	91.1	0.050
134	Beregsău Mare, F2	2004	7	0.00	70.0	0.002
135	Beregsău Mic, F1	2004	50	1.80	4.8	0.000
136	Beregsău Mic, F2	2004	7	0.20	140.0	0.300
137	Biled, F1	2004	50	0.00	0.0	0.000

1	2	3	4	5	6	7
138	Birda, F1	2004	14	0.00	15.8	0.001
139	Bogda, F1	2004	7	0.00	110.0	0.003
140	Bucovăț, F18	2004	6	0.00	3.8	0.060
141	Bucovăț, F19	2004	8	0.09	0.0	0.000
142	Buziaș, F1	2001	84	4.24	7.0	0.000
143	Calacea, F1	2004	25	0.78	2.8	0.000
144	Carpinis, F1	2005	40	1.40	1.3	0.000
145	Cenei, F1	2001	45	1.25	11.2	0.000
146	Cenei, F2	2001	40	1.30	12.4	0.000
147	Cenei, F3	2001	40	1.41	11.9	0.000
148	Cenei, F4	2005	50	1.15	0.9	0.002
149	Cheveresul Mare, F1	2005	120	1.89	0.2	0.009
150	Chizătău, F1	2004	200	1.19	2.0	0.036
151	Chizătău, F2	2003	250	0.06	1.7	0.500
152	Chizătău, F3	2003	250	0.05	0.1	0.019
153	Ciacova, F1	2002	80	0.73	1.1	0.020
154	Ciacova, F10	2002	169	0.51	0.1	0.000
155	Ciacova, F11	2002	65	0.65	2642.0	0.016
156	Ciacova, F11	2002	65	0.65	1.7	0.030
157	Ciacova, F12	2002	85	0.63	3.5	0.037
158	Ciacova, F12	2002	85	0.66	0.8	0.040
159	Ciacova, F13	2002	70	0.40	0.1	0.000
160	Ciacova, F14	2002	160	0.65	0.7	0.011
161	Ciacova, F14	2002	160	0.65	0.6	0.042
162	Ciacova, F15	2002	160	0.23	1.0	0.000
163	Ciacova, F15	2002	160	0.42	0.7	0.000
164	Ciacova, F16	2002	70	0.93	0.5	0.000
165	Ciacova, F17	2002	90	0.65	2.6	0.025
166	Ciacova, F18	2002	90	0.40	1.3	0.032
167	Ciacova, F18	2003	90	0.54	0.8	0.000
168	Ciacova, F18	2004	90	0.92	1.0	0.000
169	Ciacova, F19	2002	65	0.41	0.9	0.000
170	Ciacova, F2	2002	80	0.33	1.3	0.025
171	Ciacova, F20	2002	70	0.42	0.1	0.000
172	Ciacova, F21	2002	90	0.84	0.4	0.000
173	Ciacova, F3	2002	80	0.93	0.1	0.000
174	Ciacova, F4	2002	80	0.80	2638	0.042
175	Ciacova, F4	2002	80	0.42	1056	0.000
176	Ciacova, F5	2002	80	0.53	1388	0.028
177	Ciacova, F6	2002	80	0.52	0.2	0.000
178	Ciacova, F7	2002	100	0.64	3055	0.019
179	Ciacova, F7	2002	100	0.37	0.8	0.020
180	Ciacova, F8	2002	110	0.64	2.5	0.013
181	Ciacova, F8	2002	110	0.60	1.3	0.025
182	Ciacova, F9	2002	60	0.48	0.1	0.000
183	Ciarda Roșie, F1	2003	7	0.13	7.3	0.023
184	Ciarda Roșie, F10	2003	6	0.12	23.4	0.048
185	Ciarda Roșie, F11	2003	9	0.11	10.6	0.200

1	2	3	4	5	6	7
186	Ciarda Roşie, F12	2003	6	0.07	45.2	0.300
187	Ciarda Roşie, F13	2003	8	0.07	24.3	0.350
188	Ciarda Roşie, F14	2003	8	0.05	20.1	0.210
189	Ciarda Roşie, F15	2003	10	0.06	2.5	0.260
190	Ciarda Roşie, F16	2003	9	0.13	5.8	0.010
191	Ciarda Roşie, F17	2003	5	0.13	8.6	0.100
192	Ciarda Roşie, F18	2003	12	0.00	14.3	0.150
193	Ciarda Roşie, F19	2003	104	0.79	50.2	0.020
194	Ciarda Roşie, F2	2003	8	0.47	2.3	0.016
195	Ciarda Roşie, F20	2003	16	9.81	40.6	0.080
196	Ciarda Roşie, F3	2003	8	0.21	9.3	0.376
197	Ciarda Roşie, F4	2003	8	0.16	73.4	0.111
198	Ciarda Roşie, F5	2003	7	0.12	23.5	0.252
199	Ciarda Roşie, F6	2003	6	0.17	23.5	0.021
200	Ciarda Roşie, F7	2003	7	0.16	2.9	0.062
201	Ciarda Roşie, F8	2003	7	0.15	36.8	0.092
202	Ciarda Roşie, F9	2003	7	0.11	7.6	0.185
203	Crai Nou, F1	2004	6	0.60	5.4	0.000
204	Crai Nou, F1	2005	40	1.76	0.0	0.015
205	Crai Nou, F2	2004	12	0.40	5.6	0.000
206	Cruceni, F1	2005	120	1.19	0.0	0.020
207	Cruceni, F2	2005	80	1.05	0.2	0.027
208	Cruceni, F3	2005	120	1.06	0.0	0.018
209	Denta, F1	2005	40	0.96	1.1	1.200
210	Denta, F2	2005	40	0.89	1.5	0.000
211	Diniaş, F1	2005	240	1.23	0.0	0.037
212	Diniaş, F2	2005	80	1.71	1.3	0.079
213	Dracsina, F1	2005	10	0.49	169.8	0.167
214	Dracsina, F2	2005	10	0.40	147.0	0.604
215	Dumbrăviţa, F1	2004	120	0.43	11.0	0.000
216	Dumbrăviţa, F10	2004	85	0.39	1.4	0.008
217	Dumbrăviţa, F11	2001	110	0.00	1.3	0.002
218	Dumbrăviţa, F12	2004	85	0.42	1.6	0.005
219	Dumbrăviţa, F13	2003	120	0.32	1.1	0.007
220	Dumbrăviţa, F13	2004	100	0.31	9.7	0.000
221	Dumbrăviţa, F14	2004	120	0.03	31.4	0.087
222	Dumbrăviţa, F15	2004	120	0.03	39.2	0.028
223	Dumbrăviţa, F16	2003	100	0.33	1.1	0.010
224	Dumbrăviţa, F17	2003	95	0.00	18.9	0.016
225	Dumbrăviţa, F18	2003	120	0.08	21.0	0.044
226	Dumbrăviţa, F19	2004	120	0.04	53.6	0.026
227	Dumbrăviţa, F20	2004	120	0.51	10.8	0.000
228	Dumbrăviţa, F21	2004	120	0.03	37.8	0.000
229	Dumbrăviţa, F22	2004	120	0.37	2.3	0.003
230	Dumbrăviţa, F23	2004	120	0.00	32.0	0.064
231	Dumbrăviţa, F24	2004	120	0.39	1.4	0.000
232	Dumbrăviţa, F3	2003	160	0.71	21.4	0.055
233	Dumbrăviţa, F5	2004	90	0.38	1.8	0.055

1	2	3	4	5	6	7
234	Dumbrăvița, F6	2004	75	0.44	1.6	0.007
235	Dumbrăvița, F7	2003	120	0.44	3.8	0.005
236	Dumbrăvița, F8	2004	80	0.32	9.4	0.000
237	Dumbrăvița, F8	2004	80	0.40	2.1	0.020
238	Dumbrăvița, F9	2003	100	0.02	9.9	0.012
239	Dumbrăvița, F2	2003	120	0.39	2.7	0.007
240	Dumbrăvița, F4	2003	120	0.06	1.5	0.033
241	Fibiș, F1	2005	25	0.18	377.4	0.010
242	Fibiș, F10	2001	12	0.07	85.8	0.023
243	Fibiș, F12	2001	15	0.00	20.3	0.000
244	Fibiș, F2	2001	80	0.60	4.0	0.000
245	Fibiș, F3	2001	22	0.03	81.1	0.079
246	Fibiș, F4	2001	15	0.00	60.4	0.000
247	Fibiș, F4	2002	15	0.53	381.3	0.210
248	Fibiș, F5	2001	15	0.00	42.3	0.010
249	Fibiș, F6	2001	14	0.00	80.6	0.032
250	Fibiș, F7	2001	16	0.04	79.5	0.000
251	Fibiș, F8	2001	15	0.00	55.0	0.030
252	Fibiș, F9	2001	15	0.00	18.0	0.000
253	Gătaia, F1	2005	200	1.50	0.0	0.017
254	Gătaia, F2	2005	200	1.50	0.0	0.017
255	Gătaia, F3	2005	170	1.50	0.0	0.010
256	Gătaia, F4	2005	200	0.26	4.6	0.003
257	Giarmata Vii, F1	2003	7	0.01	25.2	0.004
258	Giarmata Vii, F10	2003	8	0.00	5.7	0.084
259	Giarmata Vii, F11	2003	8	0.06	75.4	0.028
260	Giarmata Vii, F12	2003	8	0.00	135.4	0.026
261	Giarmata Vii, F13	2003	92	0.39	1.7	0.000
262	Giarmata Vii, F14	2003	9	0.00	89.1	0.064
263	Giarmata Vii, F15	2003	7	0.06	41.7	0.011
264	Giarmata Vii, F16	2003	9	0.06	77.5	0.028
265	Giarmata Vii, F17	2003	9	0.00	19.5	0.200
266	Giarmata Vii, F18	2003	6	0.00	27.3	0.037
267	Giarmata Vii, F19	2003	8	0.04	26.2	0.067
268	Giarmata Vii, F2	2003	6	0.00	15.6	0.019
269	Giarmata Vii, F20	2003	8	0.00	42.7	0.064
270	Giarmata Vii, F21	2003	7	0.00	34.1	0.028
271	Giarmata Vii, F22	2003	7	0.00	28.8	0.019
272	Giarmata Vii, F23	2003	10	0.00	21.9	0.048
273	Giarmata Vii, F24	2003	7	0.09	42.7	0.084
274	Giarmata Vii, F25	2003	8	0.00	68.3	0.474
275	Giarmata Vii, F26	2003	8	0.24	120.0	0.003
276	Giarmata Vii, F27	2003	6	0.02	56.2	0.035
277	Giarmata Vii, F28	2003	99	0.04	2.2	0.026
278	Giarmata Vii, F29	2003	7	0.06	57.6	0.050
279	Giarmata Vii, F3	2003	7	0.00	24.4	0.006
280	Giarmata Vii, F30	2003	9	0.00	71.9	0.064
281	Giarmata Vii, F31	2003	12	0.09	22.1	0.264

1	2	3	4	5	6	7
282	Giarmata Vii, F32	2003	11	0.09	228.8	0.137
283	Giarmata Vii, F33	2003	9	0.14	51.5	0.030
284	Giarmata Vii, F34	2003	7	0.11	43.3	0.078
285	Giarmata Vii, F35	2003	10	0.02	32.1	0.005
286	Giarmata Vii, F36	2003	8	0.09	26.0	0.039
287	Giarmata Vii, F37	2003	7	0.26	0.0	0.017
288	Giarmata Vii, F38	2003	7	0.00	46.3	0.000
289	Giarmata Vii, F4	2003	54	0.00	18.4	0.028
290	Giarmata Vii, F4	2003	30	0.01	14.1	0.008
291	Giarmata Vii, F5	2003	7	0.14	48.3	0.026
292	Giarmata Vii, F6	2003	7	0.00	111.4	0.510
293	Giarmata Vii, F7	2003	9	0.19	58.7	0.103
294	Giarmata Vii, F8	2003	12	0.09	69.5	0.037
295	Giarmata Vii, F9	2003	6	0.00	19.1	0.004
296	Giulvaz, F1	2005	170	0.90	13.0	0.008
297	Giulvaz, F2	2005	120	1.30	1.7	0.006
298	Giulvaz, F3	2005	170	1.57	3.0	0.012
299	Hitiaş, F1	2004	8	0.00	3.1	0.010
300	Ionel, F1	2005	130	0.63	5.7	0.021
301	Ionel, F10	2005	125	1.89	40.4	2.385
302	Ionel, F11	2005	125	2.09	22.0	0.728
303	Ionel, F12	2005	120	1.09	1.3	0.026
304	Ionel, F13	2005	80	0.34	0.0	0.010
305	Ionel, F14	2005	80	1.23	0.0	0.110
306	Ionel, F15	2005	126	1.59	110.0	0.165
307	Ionel, F16	2005	115	0.89	6.7	0.040
308	Ionel, F17	2005	115	1.25	0.0	0.028
309	Ionel, F18	2005	90	1.53	0.0	0.036
310	Ionel, F19	2005	154	1.27	0.9	0.040
311	Ionel, F2	2005	65	0.76	6.7	0.033
312	Ionel, F20	2002	110	1.45	3.4	0.040
313	Ionel, F20	2005	110	1.59	0.2	0.028
314	Ionel, F21	2005	103	1.55	0.0	0.018
315	Ionel, F22	2005	100	0.84	11.1	0.022
316	Ionel, F23	2005	105	1.27	0.0	0.013
317	Ionel, F24	2005	105	0.91	2.4	0.018
318	Ionel, F25	2005	80	0.57	0.0	0.030
319	Ionel, F26	2005	80	1.10	0.0	0.010
320	Ionel, F27	2005	124	9.40	0.0	0.009
321	Ionel, F3	2005	200	1.13	0.0	0.026
322	Ionel, F4	2005	120	0.79	3.5	0.019
323	Ionel, F5	2005	100	1.17	2.8	0.026
324	Ionel, F6	2005	120	1.09	0.0	0.013
325	Ionel, F7	2005	110	1.24	1.1	0.028
326	Ionel, F8	2005	100	0.68	0.0	0.019
327	Ionel, F9	2005	80	0.01	4.0	0.850
328	Ivanda, F1	2005	25	0.23	118.7	0.088
329	Ivanda, F2	2005	25	0.21	188.3	0.055

1	2	3	4	5	6	7
330	Ivanda, F3	2005	80	0.80	0.0	0.031
331	Ivanda, F4	2005	20	0.68	1.3	3.110
332	Ivanda, F5	2005	15	0.51	0.2	0.009
333	Ivanda, F6	2005	14	0.30	823.0	0.530
334	Ivanda, F7	2005	70	0.71	0.0	0.028
335	Ivanda, F8	2005	130	0.86	0.9	0.046
336	Izvin, F9	2005	80	0.09	0.0	0.009
337	Jimbolia, F1	2004	24	0.20	3.1	0.000
338	Lățunaș, F1	2005	11	0.00	7.8	0.028
339	Lățunaș, F10	2005	6	0.00	105.7	0.043
340	Lățunaș, F11	2005	8	0.09	15.4	0.027
341	Lățunaș, F12	2005	6	0.00	2.4	0.025
342	Lățunaș, F13	2005	13	0.12	138.3	0.151
343	Lățunaș, F2	2005	7	0.09	52.4	0.016
344	Lățunaș, F3	2005	15	0.00	105.7	0.016
345	Lățunaș, F4	2005	15	0.09	52.4	0.016
346	Lățunaș, F5	2005	9	0.09	28.5	0.017
347	Lățunaș, F6	2005	9	0.09	16.5	0.023
348	Lățunaș, F7	2005	15	1.06	6.7	0.114
349	Lățunaș, F8	2005	9	0.00	214.4	0.051
350	Lățunaș, F9	2005	10	0.00	27.4	0.023
351	Lugoj, F1	2001	80	0.95	2.6	0.014
352	Lugoj, F1	2003	10	0.20	14.3	0.010
353	Lugoj, F1	2004	80	0.81	1.7	0.008
354	Lugoj, F2	2004	80	0.81	1.7	0.008
355	Lugoj, F3	2004	22	0.00	125.0	0.040
356	Mașloc, F1	2002	80	0.00	1.0	0.025
357	Mașloc, F10	2001	15	0.40	56.8	0.000
358	Mașloc, F11	2001	23	0.00	80.2	0.040
359	Mașloc, F12	2001	23	0.00	82.3	0.000
360	Mașloc, F13	2002	14	0.02	119.4	0.041
361	Mașloc, F14	2002	16	0.01	67.4	0.030
362	Mașloc, F15	2002	7	0.20	175.7	0.041
363	Mașloc, F16	2001	22	0.20	52.3	0.039
364	Mașloc, F17	2002	11	0.05	94.4	0.069
365	Mașloc, F18	2002	9	0.02	392.4	0.128
366	Mașloc, F19	2001	9	0.04	274.0	0.052
367	Mașloc, F2	2002	18	0.01	32.5	0.126
368	Mașloc, F20	2002	12	0.27	293.1	0.082
369	Mașloc, F21	2002	8	0.04	130.6	0.000
370	Mașloc, F22	2002	11	0.04	244.4	0.009
371	Mașloc, F23	2001	25	0.00	124.0	0.034
372	Mașloc, F24	2001	19	0.00	185.0	0.000
373	Mașloc, F25	2001	19	0.00	140.0	0.040
374	Mașloc, F26	2001	48	0.00	78.2	0.000
375	Mașloc, F27	2001	48	0.00	160.0	0.020
376	Mașloc, F28	2001	20	0.00	59.6	0.010
377	Mașloc, F29	2001	20	0.00	122.0	0.010

1	2	3	4	5	6	7
378	Maşloc, F3	2002	15	0.08	155.6	0.091
379	Maşloc, F30	2002	12	0.01	177.8	0.089
380	Maşloc, F31	2002	18	0.00	163.9	0.152
381	Maşloc, F32	2001	10	0.55	56.2	0.000
382	Maşloc, F33	2001	60	0.00	45.6	0.030
383	Maşloc, F34	2001	60	0.00	50.6	0.000
384	Maşloc, F35	2001	150	0.00	25.0	0.035
385	Maşloc, F4	2002	20	0.00	222.2	0.017
386	Maşloc, F5	2002	30	0.00	136.1	0.125
387	Maşloc, F6	2002	30	0.02	63.9	0.016
388	Maşloc, F7	2002	15	0.00	33.3	0.098
389	Maşloc, F8	2002	15	0.00	122.2	0.169
390	Maşloc, F9	2002	80	0.11	0.2	0.007
391	Moşnița nouă, F1	2005	24	0.61	43.7	0.100
392	Moşnița Nouă, F10	2003	7	0.80	20.8	0.010
393	Moşnița Nouă, F11	2003	9	0.13	2.6	0.060
394	Moşnița Nouă, F12	2003	9	0.20	41.0	0.040
395	Moşnița Nouă, F13	2003	7	0.21	15.3	0.020
396	Moşnița Nouă, F14	2003	9	0.04	18.6	0.070
397	Moşnița Nouă, F15	2003	6	0.14	64.7	0.020
398	Moşnița Nouă, F16	2003	10	0.46	88.0	0.010
399	Moşnița Nouă, F17	2003	8	0.06	46.5	0.010
400	Moşnița Nouă, F18	2003	9	0.08	55.4	0.010
401	Moşnița Nouă, F19	2003	8	0.01	14.9	0.050
402	Moşnița Nouă, F2	2003	90	1.44	60.0	0.010
403	Moşnița Nouă, F20	2003	7	0.06	16.7	0.040
404	Moşnița Nouă, F21	2003	9	0.06	84.2	0.100
405	Moşnița Nouă, F22	2003	10	0.53	8.3	0.200
406	Moşnița Nouă, F23	2003	8	0.24	62.0	0.400
407	Moşnița Nouă, F24	2003	7	0.24	48.0	0.100
408	Moşnița Nouă, F25	2003	8	0.70	27.0	0.010
409	Moşnița Nouă, F26	2003	8	0.08	76.0	0.050
410	Moşnița Nouă, F27	2003	8	0.05	31.0	0.010
411	Moşnița Nouă, F28	2003	7	0.35	41.0	0.050
412	Moşnița Nouă, F29	2003	8	0.22	40.0	0.060
413	Moşnița Nouă, F3	2003	15	4.24	34.0	0.040
414	Moşnița Nouă, F30	2003	12	0.32	28.0	0.070
415	Moşnița Nouă, F31	2003	12	0.03	20.0	0.030
416	Moşnița Nouă, F4	2003	8	0.00	18.0	0.200
417	Moşnița Nouă, F5	2003	8	0.44	6.0	0.300
418	Moşnița Nouă, F6	2003	11	0.18	52.3	0.010
419	Moşnița Nouă, F7	2003	10	0.38	17.4	0.010
420	Moşnița Nouă, F8	2003	7	0.30	42.3	0.020
421	Moşnița Nouă, F9	2003	10	0.00	45.1	0.100
422	Moşnița Veche, F1	2003	24	0.41	47.9	0.098
423	Moşnița Veche, F10	2003	7	0.05	14.6	0.157
424	Moşnița Veche, F11	2003	7	0.03	33.9	0.091
425	Moşnița Veche, F12	2003	8	0.29	17.2	0.114

1	2	3	4	5	6	7
426	Moşnița Veche, F13	2003	7	0.66	10.9	0.178
427	Moşnița Veche, F14	2003	9	0.32	4.9	0.043
428	Moşnița Veche, F15	2003	9	0.14	31.4	0.191
429	Moşnița Veche, F16	2003	8	1.25	45.0	0.607
430	Moşnița Veche, F17	2003	7	2.37	2.7	0.034
431	Moşnița Veche, F18	2003	7	0.59	158.6	0.058
432	Moşnița Veche, F19	2003	7	0.57	16.4	0.141
433	Moşnița Veche, F2	2003	5	0.06	41.1	0.046
434	Moşnița Veche, F20	2003	8	0.05	38.2	0.082
435	Moşnița Veche, F3	2003	8	0.05	47.8	0.028
436	Moşnița Veche, F4	2003	9	0.03	27.8	0.007
437	Moşnița Veche, F5	2003	7	0.04	27.4	0.023
438	Moşnița Veche, F6	2003	10	0.06	96.7	0.246
439	Moşnița Veche, F7	2003	7	0.05	12.2	0.048
440	Moşnița Veche, F8	2003	6	0.11	8.9	0.102
441	Moşnița Veche, F9	2003	7	0.16	4.3	0.032
442	Orțișoara, F1	2004	21	0.00	17.9	0.000
443	Orțișoara, F2	2004	6	0.00	126.2	0.040
444	Orțișoara, F3	2004	15	0.00	140.3	0.000
445	Orțișoara, F4	2004	8	0.00	98.1	0.300
446	Otelec, F1	2005	90	0.91	0.0	0.037
447	Otelec, F10	2005	56	1.42	0.2	0.018
448	Otelec, F11	2005	91	1.01	0.0	0.011
449	Otelec, F12	2005	68	1.24	3.5	0.017
450	Otelec, F13	2005	78	0.29	332.0	0.187
451	Otelec, F14	2005	56	1.17	2.4	0.101
452	Otelec, F15	2005	50	0.90	6.7	0.119
453	Otelec, F16	2005	56	0.57	1.3	0.027
454	Otelec, F17	2005	60	1.88	0.0	0.010
455	Otelec, F18	2005	59	1.13	0.0	0.024
456	Otelec, F19	2005	62	1.25	0.0	0.021
457	Otelec, F2	2005	85	0.29	0.0	0.010
458	Otelec, F20	2005	65	1.06	0.0	0.024
459	Otelec, F20	2005	54	1.38	0.0	0.062
460	Otelec, F21	2005	72	1.25	0.0	0.019
461	Otelec, F22	2005	54	0.31	410.0	2.412
462	Otelec, F23	2005	85	1.34	0.0	0.110
463	Otelec, F3	2005	56	1.45	0.0	0.010
464	Otelec, F4	2005	60	1.12	1.3	0.020
465	Otelec, F5	2005	65	1.17	0.0	0.009
466	Otelec, F6	2005	100	1.19	0.0	0.011
467	Otelec, F7	2005	58	1.49	5.0	0.020
468	Otelec, F8	2005	72	1.49	0.0	0.013
469	Otelec, F9	2005	99	0.74	0.0	0.011
470	Pădureni, F1	2004	18	0.00	1.0	0.000
471	Peciu Nou, F1	2005	102	1.10	0.0	0.065
472	Peciu Nou, F2	2005	90	0.82	2.4	0.000
473	Puștiniș, F10	2005	100	0.84	0.0	0.017

1	2	3	4	5	6	7
474	Puștiniș, F11	2005	80	0.71	0.0	0.027
475	Puștiniș, F12	2005	15	0.75	4.4	0.043
476	Puștiniș, F13	2005	25	0.84	0.0	0.031
477	Puștiniș, F14	2005	10	1.04	0.0	0.010
478	Puștiniș, F15	2005	12	0.77	0.0	0.017
479	Puștiniș, F16	2005	80	0.74	0.0	0.019
480	Puștiniș, F17	2005	86	0.98	0.1	0.027
481	Puștiniș, F18	2005	87	1.55	0.0	0.010
482	Puștiniș, F19	2005	45	1.07	2.4	0.027
483	Puștiniș, F20	2005	97	1.03	0.4	0.018
484	Puștiniș, F21	2005	48	1.55	0.0	0.011
485	Puștiniș, F3	2005	45	0.73	7.8	0.134
486	Puștiniș, F4	2005	80	0.61	0.2	0.020
487	Puștiniș, F5	2005	210	0.71	3.5	0.039
488	Puștiniș, F6	2005	210	0.76	0.9	0.058
489	Puștiniș, F7	2005	200	0.84	0.0	0.014
490	Puștiniș, F8	2005	97	1.12	0.0	0.017
491	Puștiniș, F9	2005	180	0.96	0.2	0.017
492	Răuți, F1	2005	80	0.95	0.0	0.019
493	Răuți, F2	2005	50	1.78	0.0	0.037
494	Recaș, F1	2004	18	4.70	41.7	0.070
495	Recaș, F2	2004	10	0.00	0.0	0.000
496	Recaș, F3	2004	12	0.00	0.0	0.001
497	Remetea Mică, F1	2001	10	0.65	0.4	0.000
498	Rovinița Mare, F1	2005	20	0.36	0.9	0.002
499	Rovinița Mare, F2	2005	35	0.42	0.7	0.000
500	Rovinița Mare, F3	2005	18	0.37	1.3	0.000
501	Șandra, F1	2003	45	0.10	25.0	0.020
502	Sânicolau Mare, F1	2004	23	0.00	2.7	0.000
503	Sânicolau Mare, F2	2004	12	0.04	0.0	0.000
504	Sânicolau Mare, F3	2004	7	0.15	7.0	0.000
505	Sânmartinu Maghiar, F1	2005	90	0.91	2.4	0.019
506	Sânmartinu Maghiar, F2	2005	90	0.95	1.3	0.019
507	Sânmartinu Sârbesc, F1	2005	98	0.88	0.0	0.033
508	Sânmartinu Sârbesc, F2	2005	96	0.75	0.0	0.033
509	Sânmihaiu German, F1	2002	60	1.94	0.1	0.332
510	Sânmihaiu German, F10	2001	9	0.00	116.9	0.050
511	Sânmihaiu German, F11	2002	9	0.14	0.3	0.023
512	Sânmihaiu German, F12	2001	9	0.00	124.3	0.086
513	Sânmihaiu German, F13	2001	8	0.05	41.0	0.000
514	Sânmihaiu German, F14	2002	8	0.78	3.1	0.133
515	Sânmihaiu German, F15	2002	6	0.11	48.9	0.020
516	Sânmihaiu German, F16	2002	87	1.16	1.1	0.011
517	Sânmihaiu German, F17	2002	8	0.00	89.6	0.491
518	Sânmihaiu German, F18	2002	5	0.00	85.0	0.321
519	Sânmihaiu German, F19	2002	85	1.09	0.2	0.112
520	Sânmihaiu German, F20	2001	5	0.10	15.0	0.010
521	Sânmihaiu German, F21	2001	5	0.30	12.0	0.200

1	2	3	4	5	6	7
522	Sânmihaiu German, F22	2002	85	0.46	0.8	0.080
523	Sânmihaiu German, F23	2002	9	0.22	109.7	0.153
524	Sânmihaiu German, F24	2002	85	1.30	0.8	0.100
525	Sânmihaiu German, F25	2002	10	0.00	23.9	0.132
526	Sânmihaiu German, F26	2002	82	0.00	70.1	0.389
527	Sânmihaiu German, F27	2002	83	1.62	0.8	0.157
528	Sânmihaiu German, F28	2002	8	0.00	105.6	0.750
529	Sânmihaiu German, F29	2001	70	0.19	1.3	0.032
530	Sânmihaiu German, F3	2002	12	1.21	187.5	0.025
531	Sânmihaiu German, F30	2001	60	0.01	28.0	0.000
532	Sânmihaiu German, F30	2002	85	0.47	2.9	0.048
533	Sânmihaiu German, F4	2002	5	1.40	52.2	0.557
534	Sânmihaiu German, F5	2002	10	0.52	181.9	0.234
535	Sânmihaiu German, F6	2001	7	0.43	87.3	0.170
536	Sânmihaiu German, F7	2001	7	0.43	108.4	0.039
537	Sânmihaiu German, F9	2002	7	0.14	168.1	0.023
538	Sânmihaiu Român, F1	2001	60	0.01	0.3	0.000
539	Sânmihaiu Român, F10	2002	10	0.47	2.0	0.350
540	Sânmihaiu Român, F11	2002	50	0.55	5.0	0.000
541	Sânmihaiu Român, F12	2002	10	0.00	8.0	0.156
542	Sânmihaiu Român, F13	2002	65	0.80	0.3	0.000
543	Sânmihaiu Român, F14	2001	8	0.46	64.0	0.096
544	Sânmihaiu Român, F15	2001	7	0.85	62.0	0.014
545	Sânmihaiu Român, F16	2001	9	0.76	3.4	0.040
546	Sânmihaiu Român, F17	2001	7	0.74	43.0	0.067
547	Sânmihaiu Român, F18	2001	9	0.60	48.0	0.082
548	Sânmihaiu Român, F19	2002	9	0.00	32.7	0.425
549	Sânmihaiu Român, F2	2001	65	0.10	0.3	0.030
550	Sânmihaiu Român, F20	2001	12	0.75	55.0	0.086
551	Sânmihaiu Român, F21	2002	15	0.00	20.3	0.266
552	Sânmihaiu Român, F22	2001	7	0.45	46.5	0.032
553	Sânmihaiu Român, F23	2002	8	0.40	23.8	0.070
554	Sânmihaiu Român, F24	2002	10	0.06	14.4	0.030
555	Sânmihaiu Român, F25	2002	10	0.00	10.8	0.063
556	Sânmihaiu Român, F26	2002	7	0.00	38.4	0.190
557	Sânmihaiu Român, F27	2002	10	0.00	1.3	0.043
558	Sânmihaiu Român, F28	2002	82	0.07	0.8	0.014
559	Sânmihaiu Român, F29	2002	15	0.60	49.3	0.120
560	Sânmihaiu Român, F3	2001	60	0.28	0.0	0.000
561	Sânmihaiu Român, F30	2002	18	0.00	31.2	0.386
562	Sânmihaiu Român, F31	2002	10	0.36	1.0	0.020
563	Sânmihaiu Român, F32	2002	7	0.45	31.6	0.040
564	Sânmihaiu Român, F33	2001	8	0.63	64.0	0.010
565	Sânmihaiu Român, F34	2001	8	0.05	56.0	0.010
566	Sânmihaiu Român, F35	2001	6	0.42	83.8	0.091
567	Sânmihaiu Român, F36	2001	12	0.81	72.0	0.066
568	Sânmihaiu Român, F37	2001	9	0.21	62.0	0.090
569	Sânmihaiu Român, F38	2001	12	0.84	73.0	0.075

1	2	3	4	5	6	7
570	Sânmihaiu Român, F39	2002	8	0.40	43.0	0.050
571	Sânmihaiu Român, F4	2002	80	0.83	28.3	0.010
572	Sânmihaiu Român, F40	2001	9	0.28	48.0	0.480
573	Sânmihaiu Român, F41	2001	8	0.74	42.3	0.057
574	Sânmihaiu Român, F42	2002	6	0.00	55.0	0.177
575	Sânmihaiu Român, F43	2002	10	0.00	46.5	0.072
576	Sânmihaiu Român, F44	2002	6	0.17	8.6	0.096
577	Sânmihaiu Român, F45	2001	8	0.00	24.0	0.040
578	Sânmihaiu Român, F46	2002	5	0.05	1.9	0.014
579	Sânmihaiu Român, F47	2002	7	1.88	1.5	0.067
580	Sânmihaiu Român, F48	2002	10	0.20	87.8	0.082
581	Sânmihaiu Român, F49	2001	6	0.00	10.0	0.010
582	Sânmihaiu Român, F5	2001	40	0.10	25.0	0.000
583	Sânmihaiu Român, F50	2002	7	9.25	1.8	0.086
584	Sânmihaiu Român, F51	2002	7	0.52	1.7	0.032
585	Sânmihaiu Român, F52	2002	6	0.43	32.8	0.091
586	Sânmihaiu Român, F53	2002	8	0.00	83.8	0.280
587	Sânmihaiu Român, F54	2001	8	0.00	18.0	0.020
588	Sânmihaiu Român, F55	2002	10	1.17	54.4	0.066
589	Sânmihaiu Român, F56	2002	5	0.80	26.7	0.075
590	Sânmihaiu Român, F57	2001	85	0.84	72.0	0.000
591	Sânmihaiu Român, F58	2002	5	0.14	3.8	0.057
592	Sânmihaiu Român, F59	2001	7	0.11	73.0	0.000
593	Sânmihaiu Român, F6	2001	9	1.34	42.0	0.000
594	Sânmihaiu Român, F60	2001	50	0.30	41.0	0.000
595	Sânmihaiu Român, F61	2001	50	0.40	30.0	0.030
596	Sânmihaiu Român, F62	2001	60	0.75	84.0	0.036
597	Sânmihaiu Român, F7	2002	10	0.50	3.7	0.030
598	Sânmihaiu Român, F8	2002	12	0.00	70.4	0.143
599	Sânmihaiu Român, F8	2002	70	0.60	2.3	0.000
600	Sânmihaiu Român, F8	2003	70	0.65	5.4	0.020
601	Timișoara, F1	2002	24	0.28	0.9	0.000
602	Timișoara, F10	2004	102	0.94	1.9	0.012
603	Timișoara, F11	2002	68	0.28	1.6	0.000
604	Timișoara, F11	2002	68	0.30	0.6	0.011
605	Timișoara, F11	2002	68	0.31	1.0	0.000
606	Timișoara, F11	2004	68	0.53	1.6	0.030
607	Timișoara, F12	2004	105	0.52	1.4	0.009
608	Timișoara, F12	2005	105	0.69	42.0	0.002
609	Timișoara, F13	2004	105	0.50	2.7	0.024
610	Timișoara, F13	2004	105	0.37	1.7	0.000
611	Timișoara, F14	2002	65	0.19	0.3	0.000
612	Timișoara, F14	2005	95	0.65	40.6	0.000
613	Timișoara, F15	2002	70	0.30	4.2	0.000
614	Timișoara, F16	2002	50	0.25	2.1	0.017
615	Timișoara, F17	2004	104	0.08	1.7	0.015
616	Timișoara, F17	2004	104	0.09	1.7	0.000
617	Timișoara, F17	2004	104	0.27	2.5	0.011

1	2	3	4	5	6	7
618	Timișoara, F17	2004	104	0.25	2.7	0.017
619	Timișoara, F17	2005	104	0.52	0.0	0.000
620	Timișoara, F18	2005	104	0.57	0.0	0.000
621	Timișoara, F19	2004	101	0.28	1.4	0.003
622	Timișoara, F2	2001	100	0.00	3.4	0.000
623	Timișoara, F20	2002	100	0.28	1.3	0.000
624	Timișoara, F21	2002	100	0.29	0.7	0.005
625	Timișoara, F21	2002	100	0.32	1.0	0.000
626	Timișoara, F21	2002	100	0.25	0.0	0.000
627	Timișoara, F21	2004	100	0.48	1.7	0.002
628	Timișoara, F21	2004	100	0.44	3.2	0.018
629	Timișoara, F21	2005	100	0.62	56.6	0.000
630	Timișoara, F22	2002	102	0.34	0.3	0.008
631	Timișoara, F22	2004	102	0.26	3.2	0.020
632	Timișoara, F22	2004	102	0.41	1.7	0.006
633	Timișoara, F22	2005	102	0.68	65.6	0.002
634	Timișoara, F23	2004	100	0.14	2.1	0.000
635	Timișoara, F23	2004	100	0.28	1.1	0.011
636	Timișoara, F24	2003	32	0.19	24.9	0.000
637	Timișoara, F24	2004	100	0.35	5.0	0.012
638	Timișoara, F25	2002	90	0.28	0.8	0.005
639	Timișoara, F26	2002	103	0.28	1.4	0.019
640	Timișoara, F26	2003	21	0.16	12.0	0.000
641	Timișoara, F27	2002	100	0.31	1.9	0.028
642	Timișoara, F27	2004	100	0.96	1.9	0.010
643	Timișoara, F27	2005	100	0.09	0.0	0.034
644	Timișoara, F28	2002	102	0.37	1.0	0.003
645	Timișoara, F28	2004	102	0.49	1.6	0.014
646	Timișoara, F28	2004	102	0.45	1.2	0.019
647	Timișoara, F29	2004	104	0.48	1.1	0.003
648	Timișoara, F3	2005	102	0.49	0.0	0.002
649	Timișoara, F30	2002	110	0.17	2.5	0.000
650	Timișoara, F30	2002	110	0.40	3.1	0.000
651	Timișoara, F30	2002	110	0.36	1.5	0.000
652	Timișoara, F31	2002	110	0.16	1.8	0.000
653	Timișoara, F32	2004	110	0.33	1.6	0.000
654	Timișoara, F33	2004	110	0.47	1.8	0.004
655	Timișoara, F33	2004	110	0.33	1.6	0.000
656	Timișoara, F34	2004	101	0.42	14.4	0.005
657	Timișoara, F35	2004	101	0.41	3.5	0.017
658	Timișoara, F36	2002	102	0.43	2.2	0.014
659	Timișoara, F36	2004	102	0.30	1.4	0.006
660	Timișoara, F36	2004	102	0.39	2.8	0.008
661	Timișoara, F37	2002	102	0.44	1.1	0.010
662	Timișoara, F37	2002	102	0.44	1.9	0.000
663	Timișoara, F37	2002	102	0.48	0.7	0.001
664	Timișoara, F37	2004	102	0.33	0.0	0.008
665	Timișoara, F37	2004	102	0.46	1.1	0.005

1	2	3	4	5	6	7
666	Timișoara, F38	2004	106	0.52	1.3	0.000
667	Timișoara, F39	2002	110	0.23	0.9	0.000
668	Timișoara, F39	2002	110	0.13	0.0	0.000
669	Timișoara, F39	2004	110	0.32	3.2	0.000
670	Timișoara, F39	2005	110	0.32	0.8	0.012
671	Timișoara, F4	2005	70	0.09	0.0	0.000
672	Timișoara, F40	2005	101	0.61	0.0	0.000
673	Timișoara, F41	2002	101	0.42	0.1	0.000
674	Timișoara, F41	2002	101	0.34	0.7	0.014
675	Timișoara, F41	2004	101	0.43	1.6	0.011
676	Timișoara, F42	2002	104	0.44	1.0	0.000
677	Timișoara, F42	2002	104	0.40	0.7	0.016
678	Timișoara, F42	2004	104	0.40	0.0	0.010
679	Timișoara, F43	2004	101	0.27	0.0	0.012
680	Timișoara, F43	2005	102	0.36	1.3	0.000
681	Timișoara, F44	2005	104	0.35	0.2	0.000
682	Timișoara, F44	2005	104	0.35	0.2	0.000
683	Timișoara, F44	2005	104	0.41	0.0	0.012
684	Timișoara, F45	2002	105	0.21	1.1	0.000
685	Timișoara, F45	2002	105	0.08	0.3	0.000
686	Timișoara, F46	2004	101	0.31	1.6	0.024
687	Timișoara, F47	2004	104	0.48	1.1	0.001
688	Timișoara, F48	2004	106	0.35	1.3	0.000
689	Timișoara, F49	2005	101	0.55	0.0	0.030
690	Timișoara, F5	2002	102	0.02	0.2	0.000
691	Timișoara, F50	2002	112	0.28	1.8	0.019
692	Timișoara, F50	2002	106	0.21	0.1	0.014
693	Timișoara, F50	2003	106	0.19	15.9	0.000
694	Timișoara, F50	2004	106	0.29	3.2	0.020
695	Timișoara, F51	2003	106	0.20	14.9	0.000
696	Timișoara, F51	2004	112	0.29	2.9	0.015
697	Timișoara, F51	2005	106	0.50	0.0	0.009
698	Timișoara, F52	2004	106	0.44	1.1	0.008
699	Timișoara, F53	2004	102	0.09	2.8	0.098
700	Timișoara, F53	2005	106	0.37	0.0	0.002
701	Timișoara, F54	2004	104	0.14	2.5	0.000
702	Timișoara, F54	2004	104	0.09	2.1	0.024
703	Timișoara, F55	2002	68	0.10	6.2	0.006
704	Timișoara, F56	2002	68	0.10	4.8	0.004
705	Timișoara, F57	2002	25	0.00	65.3	0.167
706	Timișoara, F58	2004	110	0.24	1.1	0.002
707	Timișoara, F58	2005	110	0.26	0.0	0.004
708	Timișoara, F58	2005	110	0.26	0.0	0.004
709	Timișoara, F59	2004	110	0.09	1.1	0.000
710	Timișoara, F6	2004	102	0.44	1.1	0.000
711	Timișoara, F6	2004	102	0.55	1.1	0.110
712	Timișoara, F6	2005	102	1.05	0.2	0.003
713	Timișoara, F6	2005	102	1.05	0.2	0.003

1	2	3	4	5	6	7
714	Timișoara, F6	2005	102	0.63	0.2	0.003
715	Timișoara, F60	2004	102	0.15	0.0	0.010
716	Timișoara, F60	2005	102	0.22	0.0	0.000
717	Timișoara, F61	2005	102	0.22	0.0	0.000
718	Timișoara, F62	2004	102	0.44	2.3	0.009
719	Timișoara, F63	2005	122	0.66	46.9	0.000
720	Timișoara, F64	2005	102	0.47	0.0	0.000
721	Timișoara, F65	2004	102	0.76	1.3	0.008
722	Timișoara, F66	2002	104	0.14	1.3	0.000
723	Timișoara, F66	2004	104	0.27	1.1	0.007
724	Timișoara, F66	2005	104	0.09	0.0	0.034
725	Timișoara, F67	2002	104	0.18	1.8	0.000
726	Timișoara, F68	2002	104	0.18	0.8	0.000
727	Timișoara, F69	2005	105	0.09	12.2	0.030
728	Timișoara, F7	2003	100	0.01	0.1	0.005
729	Timișoara, F70	2002	24	0.35	2.3	0.000
730	Timișoara, F71	2002	24	0.00	0.1	0.000
731	Timișoara, F72	2002	110	0.03	1.0	0.000
732	Timișoara, F73	2002	102	0.47	1.5	0.000
733	Timișoara, F74	2001	50	0.94	9.6	0.000
734	Timișoara, F8	2005	102	0.54	0.0	0.009
735	Timișoara, F9	2004	102	0.62	1.3	0.013
736	Topolovățu Mare, F1	2004	7	0.00	1.3	0.000
737	Topolovățu Mare, F2	2004	25	0.02	2.3	0.000
738	Uivar, F1	2005	69	1.01	0.2	0.011
739	Uivar, F2	2005	80	0.84	2.2	0.013
740	Uivar, F3	2005	80	0.76	0.0	0.011
741	Uivar, F4	2005	80	0.31	1.3	0.027
742	Uivar, F5	2005	90	1.45	0.0	0.270
743	Uivar, F6	2005	105	1.13	0.0	0.029
744	Uivar, F8	2005	90	1.58	0.0	0.029
745	Uivar, F9	2005	120	0.84	0.0	0.020
746	Urseni, F1	2003	8	0.29	252.8	0.073
747	Urseni, F10	2003	9	0.00	243.1	0.182
748	Urseni, F11	2003	8	0.97	305.6	0.117
749	Urseni, F12	2003	5	2.96	79.2	0.014
750	Urseni, F13	2003	8	0.98	206.6	0.544
751	Urseni, F14	2003	6	0.57	177.1	0.082
752	Urseni, F15	2003	10	0.00	105.3	0.117
753	Urseni, F16	2003	9	0.93	48.3	0.050
754	Urseni, F17	2003	8	0.00	119.1	0.307
755	Urseni, F18	2003	9	0.00	8.0	0.011
756	Urseni, F2	2003	8	0.32	3.3	0.030
757	Urseni, F20	2003	7	0.00	114.9	0.135
758	Urseni, F21	2003	8	0.11	6.7	0.088
759	Urseni, F22	2003	6	0.09	128.8	0.221
760	Urseni, F23	2003	8	0.00	143.9	0.178
761	Urseni, F24	2003	9	0.33	81.4	0.046

1	2	3	4	5	6	7
762	Urseni, F25	2003	8	0.00	133.9	0.000
763	Urseni, F26	2003	8	0.00	9.1	0.030
764	Urseni, F27	2003	8	0.00	93.1	0.296
765	Urseni, F28	2003	8	0.00	77.3	0.269
766	Urseni, F29	2003	8	0.42	223.6	0.055
767	Urseni, F3	2003	12	0.06	15.7	0.107
768	Urseni, F30	2003	10	0.16	185.7	1.240
769	Urseni, F31	2003	8	0.19	41.7	0.478
770	Urseni, F32	2003	7	0.09	41.9	0.110
771	Urseni, F32	2004	9	0.87	188.9	0.085
772	Urseni, F33	2003	6	0.21	140.8	0.064
773	Urseni, F34	2003	10	0.29	325.0	0.153
774	Urseni, F35	2003	8	0.09	91.7	0.053
775	Urseni, F36	2003	7	0.26	162.5	0.198
776	Urseni, F37	2003	9	0.61	196.4	0.044
777	Urseni, F38	2003	9	0.21	183.3	0.092
778	Urseni, F39	2003	7	0.09	43.6	0.048
779	Urseni, F4	2003	8	0.00	338.1	0.235
780	Urseni, F40	2003	14	1.08	9.5	0.035
781	Urseni, F40	2004	14	1.12	34.2	0.062
782	Urseni, F5	2003	7	0.00	100.3	0.221
783	Urseni, F6	2003	7	0.47	2.7	0.083
784	Urseni, F7	2003	9	0.00	69.4	0.392
785	Urseni, F8	2003	7	0.39	169.4	0.366
786	Urseni, F9	2003	7	0.00	117.7	0.069
787	Utvini, F1	2002	11	0.59	0.8	0.000
788	Utvini, F10	2001	20	0.02	64.0	0.300
789	Utvini, F11	2001	8	0.02	32.0	0.040
790	Utvini, F12	2001	80	0.73	0.1	0.070
791	Utvini, F13	2001	80	1.28	1.0	0.048
792	Utvini, F14	2002	80	0.46	0.9	0.000
793	Utvini, F15	2002	9	0.11	14.8	0.028
794	Utvini, F16	2002	10	0.15	5.9	0.020
795	Utvini, F17	2002	7	0.00	7.2	0.139
796	Utvini, F18	2002	9	0.05	1.3	0.007
797	Utvini, F19	2002	8	0.09	19.0	0.046
798	Utvini, F2	2002	9	0.13	32.6	0.018
799	Utvini, F20	2002	8	0.09	22.3	0.030
800	Utvini, F21	2001	7	0.50	18.0	0.010
801	Utvini, F22	2002	9	1.42	2.4	0.043
802	Utvini, F23	2002	57	0.84	6.1	0.010
803	Utvini, F24	2001	9	0.10	81.0	0.100
804	Utvini, F25	2001	9	3.44	67.2	0.064
805	Utvini, F26	2002	85	0.68	0.3	0.005
806	Utvini, F27	2002	80	0.49	1.7	0.000
807	Utvini, F28	2002	80	0.60	1.8	0.000
808	Utvini, F29	2002	60	1.28	0.6	0.011
809	Utvini, F3	2002	73	0.99	1.1	0.017

1	2	3	4	5	6	7
810	Utvin, F30	2002	71	0.96	0.1	0.000
811	Utvin, F31	2001	80	1.03	1.6	0.025
812	Utvin, F32	2002	90	0.74	0.8	0.000
813	Utvin, F33	2002	8	0.00	29.4	0.960
814	Utvin, F34	2002	8	0.25	17.3	0.286
815	Utvin, F35	2002	80	0.80	0.8	0.014
816	Utvin, F36	2002	6	0.08	19.2	0.040
817	Utvin, F37	2002	80	0.45	0.4	0.003
818	Utvin, F38	2002	80	1.56	0.6	0.026
819	Utvin, F39	2001	60	0.04	20.0	0.000
820	Utvin, F4	2002	74	1.31	0.3	0.026
821	Utvin, F40	2001	82	1.05	48.0	0.000
822	Utvin, F41	2001	50	0.50	35.0	0.000
823	Utvin, F42	2002	5	0.36	1.3	0.225
824	Utvin, F43	2002	7	0.89	40.0	0.058
825	Utvin, F44	2002	73	1.12	0.0	0.000
826	Utvin, F5	2002	73	0.84	4.2	0.000
827	Utvin, F50	2002	9	0.36	0.0	0.034
828	Utvin, F51	2002	5	0.46	100.2	0.027
829	Utvin, F52	2002	12	0.42	0.0	0.002
830	Utvin, F53	2002	80	0.95	0.0	0.000
831	Utvin, F54	2002	80	10.76	0.1	0.000
832	Utvin, F55	2002	42	1.16	0.2	0.000
833	Utvin, F56	2002	60	0.97	380.3	0.340
834	Utvin, F57	2002	5	0.57	13.9	0.232
835	Utvin, F58	2001	80	0.27	87.0	0.000
836	Utvin, F59	2001	55	0.10	25.0	0.020
837	Utvin, F6	2002	60	1.41	0.8	0.028
838	Utvin, F60	2001	50	0.40	22.0	0.210
839	Utvin, F60	2002	50	0.89	1.3	0.011
840	Utvin, F61	2001	50	0.08	5.0	0.000
841	Utvin, F62	2002	60	1.41	0.7	0.032
842	Utvin, F7	2002	6	0.44	27.5	0.057
843	Utvin, F8	2002	74	0.58	0.3	0.000
844	Utvin, F9	2001	7	0.00	1.6	0.017

Anexa 2

Programul de calcul al unei coloane de schimbători de ioni efectuat în QBASIC:

```
1 CLS
PRINT "          CALCULUL UNEI COLOANE DE SCHIMBATORI DE IONI"
PRINT "          *****"
PRINT ""
PRINT " Introduceți concentrația de amoniu în mg/l:"
INPUT a:
PRINT " Introduceți timpul minim de utilizare al schimbătorului în ore/ciclul I:"
INPUT b:
PRINT " Introduceți debitul de intrare al coloanei în ml/min:"
INPUT c:
PRINT " Introduceți capacitatea utilă de schimb în mg/g:"
INPUT d:
PRINT " Introduceți capacitatea de afinare a schimbătorului ionic în g/l:"
INPUT x:
LET g = c / 1000
LET e = a * g
LET h = b * 60
LET i = e * h
LET j = i / d
PRINT ""
PRINT " Cantitatea necesară de schimbător ionic este (în g):", : PRINT INT(j):
LET y = j / x
LET w = (2 * y / 3.1415) ^ (1 / 3)
LET q = 2 * w
LET z = w / 10
LET p = q / 10
PRINT ""
PRINT " Diametrul coloanei este (în m):", : PRINT INT(z):
PRINT " Înălțimea coloanei este (în m):", : PRINT INT(p):
PRINT ""
FOR t = d TO (d * .75) STEP -.03
LET u = u + 1
NEXT t
PRINT " Numărul de cicluri de utilizare a coloanei respective este:"
PRINT ABS(u):
LPRINT ""
LPRINT ""
LPRINT ""
LPRINT "          RAPORT:"
LPRINT "          *****"
LPRINT " Date introduse:"
LPRINT ""
LPRINT ""
LPRINT " Concentrația de amoniu din probă (mg/l):", : LPRINT a:
LPRINT " Timpul minim de utilizare a coloanei/ciclu I:", : LPRINT b:
LPRINT " Debitul de intrare al coloanei (ml/min):", : LPRINT c:
LPRINT " Capacitatea utilă de schimb (mg/g):", : LPRINT d:
LPRINT " Capacitatea de afinare a schimbătorului (g/l):", : LPRINT x:
```

```

LPRINT ""
LPRINT ""
LPRINT "    Date calculate:"
LPRINT ""
LPRINT ""
LPRINT "    Cantitatea necesara de schimbator este (g):", : LPRINT INT(j):
LPRINT "    Diametrul coloanei este (m):", : LPRINT INT(z):
LPRINT "    Inaltimea coloanei este (m):", : LPRINT INT(p):
LPRINT "    Numarul de cicluri de utilizare a coloanei:", : LPRINT u:
PRINT "    Daca doriti sa continuati tastati 1, daca nu, tastati 0"
INPUT k:
IF k = 1 THEN GOTO 1
100 GOTO 110
RETURN
110 END

```

Raportul generat de programul "CALCULUL UNEI COLOANE DE SCHIMBATORI DE IONI" :

Date introduse :

Concentrația de amoniu din probă (mg/l):

Timpul minim de utilizare a coloanei /ciclu I:

Debitul de intrare al coloanei (ml/min):

Capacitatea utilă de schimb (mg/g):

Capacitatea de afânare a schimbătorului (g/l):

Date calculate:

Cantitatea necesară de schimbător este (g):

Diametrul coloanei este (m):

Înălțimea coloanei este (m):

Numărul de cicluri de utilizare a coloanei:

Exemplul 1

CALCULUL UNEI COLOANE DE SCHIMBATORI DE IONI

Introduceti concentratia de amoniu in mg/l:	50
Introduceti timpul minim de utilizare al schimbatorului in ore/ciclul I:	1000
Introduceti debitul de intrare al coloanei in ml/min:	50
Introduceti capacitatea utila de schimb in mg/g:	9
Introduceti capacitatea de afinare a schimbatorului ionic in g/l:	1

Cantitatea necesara de schimbator ionic este (in g): 16666

Diametrul coloanei este (in m): 2

Inaltimea coloanei este (in m): 4

Numarul de cicluri de utilizare a coloanei respective este: 76

Daca doriti sa continuati tastati 1, daca nu, tastati 0

Exemplul 2

CALCULUL UNEI COLOANE DE SCHIMBATORI DE IONI

Introduceti concentratia de amoniu in mg/l:	10
Introduceti timpul minim de utilizare al schimbatorului in ore/ciclul I:	1000
Introduceti debitul de intrare al coloanei in ml/min:	80
Introduceti capacitatea utila de schimb in mg/g:	10
Introduceti capacitatea de afinare a schimbatorului ionic in g/l:	1.2

Cantitatea necesara de schimbator ionic este (in g): 4799

Diametrul coloanei este (in m): 1

Inaltimea coloanei este (in m): 2

Numarul de cicluri de utilizare a coloanei respective este: 84

Daca doriti sa continuati tastati 1, daca nu, tastati 0

BIBLIOGRAFIE

1. Rojanschi, V. - Din tainele unui pahar cu apă, Ed. Ceres, București, 1985.
2. Kardos, T., Neda, Gh., Marin, Z., **Bel, G.**, Retezan, M. - Analele Centrului Medical de Servicii de Sănătate și Conducere, Timișoara, nr.3(12), p.111, 1995.
3. Kardos, T., Szucisik, E., Cătănescu, O., Tulhină, D., Neda, Gh., **Brânzei, G.**, Muntean Z. – A XXXI - a Sesiune Științifică Anuală a Institutul de Sănătate Publică, Timișoara, p.5, 1998.
4. **Brânzei, G.**, Kardos, T., Iovi, A., Neda, Gh., Brânzei, E., Marin, Z., Lungu E. – Simpozionul “Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară”, Timișoara, ACMV, p.280, 1999.
5. Kardos, T., Cătănescu, O., Tulhină, D., Popescu, D., Neda, Gh., Fazekas Todea, I., **Brânzei, G.**, Schmidt, M. - Simpozion Ecologic „ECOTIM” 2000, Timișoara, vol.2, p.53, 2000.
6. Kardos, T., Neda, Gh., Cătănescu, O., Tulhină, D., **Brânzei, G.**, Munteanu Z. - A XXXIII - a Sesiune Științifică Anuală a Institutul de Sănătate Publică “Prof. Dr. Leonida Georgescu”, Timișoara, p.9, 2000.
7. Lungu, E., Kardos, T., Gherman, C., Luca, I., Vermeșan, M., **Brânzei, G.**, Marin, Z., Duda L. – Analalele Institutul de Sănătate Publică “Prof. Dr. Leonida Georgescu”, Timișoara, nr. 7(16), p.183, 2000.
8. Tulhina, D., Kardos, T., Cătănescu, O., Bordic, C., Muntean, Z., **Brânzei, G.** – A XXXIII - a Sesiune Științifică Anuală a Institutul de Sănătate Publică “Prof. Dr. Leonida Georgescu”, Timișoara, p.10, 2000.
9. Kardos, T., Szucsik, E., Cătănescu, O., Popescu, D., Neda, Gh., Fazekas-Todea, I., **Brânzei, G.**, Schmidt, M. - A XXXII - a Sesiune Științifică Anuală a Institutului de Sănătate Publică “Prof. Dr. Leonida Georgescu”, Timișoara, p. 24, 1999.
10. Lungu, E., **Brânzei, G.**, Kardos, T. - A XXXI - a Sesiune Științifică Anuală a Institutului de Sănătate Publică, Timișoara, p.5, 1998.
11. Kardos, T., Szucsik, E., Cătănescu, O., Popescu, D., Neda, Gh., Fazekas Todea, I., **Brânzei, G.**, Schmidt, M. – Al VIII-lea Congres National de Igienă, Focșani, p.47, 1999.
12. *** Directiva Europeană 98/83/EC privind calitatea apei destinate consumului uman, 1998.
13. *** STAS 4706 Ape de suprafață. Categoriile și condiții tehnice de calitate, 1988.
14. *** Legea 458 Legea privind calitatea apei potabile, 2002.
15. *** Legea 311 amendarea Legii 458/2002 privind calitatea apei potabile, 2004.

16. Negulescu, M., ș.a. - Epurarea apelor uzate industriale, Ed. Tehnică, vol I, București, 1989.
17. *** Memento technique de l'eau, Ed. Degremont, vol I, Paris, France, 1989.
18. Hansen, M.N. - Biosystems Engineering, vol. 87, Issue 1, p. 99-107, 2004.
19. *** Environmental Health Criteria 54, Ammonia, World Health Organization, Geneva, 1986.
20. *** Research institute of fish culture and hydrobiology VODNANY CZECHOSLOVAKIA, Manual for International Training Course on Fresh-Water Fish Diseases and Intoxications: Diagnostics, Prophylaxis and therapy, cap. III Intoxications of fish, valabil p. de internet 3w.fav.org/docrep/field/003/AC1603/AC160E05.htm, 1991.
21. Sinkjér, O., Břgebjerg, P., Grüttner, H., Harremoës, P., Jensen, K.F., Winther-Nielsen, M. – Water Science&Technology, 33(6), 57, 1996.
22. ***Health hazards from nitrates in drinking-water: report on a WHO meeting, (Environmental health; 1), Publisher: World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, Location: IRC Archive, 203.3 85HE; Barcode: 993, <http://www.irc.nl/docsearch/title/107777>, 1985.
23. Mănescu, S., Tănăsescu, G., Dumitrache, S., Cucu, M. – Igiena, Ed. Medicală, București, 1994.
24. ***Assessment of the international water decade in Europe and health aspects of drinking-water supplies: report on a WHO consultation, Publisher: World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, Location: IRC Archive, 71 WHO87; Barcode: 6739, <http://www.irc.nl/docsearch/title/110256>, 1988.
25. Paerl, H., Pinckney, J.J., Fear, B., Peierls, S. - Marine Ecology Progress Series, 186, 307, 1999.
26. *** Directiva 80/923/EEC privind calitatea apei destinate consumului uman, 1980.
27. *** Hotărârea 730 pentru aprobarea Normativului privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în resursele de apă „NTPA – 001”, MO, partea I, nr. 327, 1997.
28. *** Ordinul 645 pentru aprobarea Normativului privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețele de canalizare ale localităților, MO, partea I, nr. 303 bis, 1997.
29. Ursoiu, I. - Teză de doctorat, Univ. Politehnica, Timișoara, 1999.
30. Strîmbeanu, N. - Teză de doctorat, Univ. Politehnica, Timișoara, 1998.
31. Harujla, R., Lehto, J. - Reactive&Functional Polimers, 27(2), 147, 1995.
32. Cocheci, V., ș.a. - Bazele tehnologiei chimice, vol.2, Lit.I.P.T., 1984.

33. Kemmer, F.N.- Manual de l'eau, Ed. Techique & Documentation Lavoisier, Paris, France, 1984.
34. Serper, A., -Water & SW, Reference Number, R 170, 1979.
35. Burtică, G., Pode, R., Pode, V., Chiriac, A. - Analele Univ.Vest, Timișoara, 1(1), 1, 1991.
36. Pode, R., Burtică, G., Pode, V., Iovi, A. – Rev. Chim., 42(10-12), 111, 1991.
37. Burtică, G., Pode, R., Pode, V. – Chem. Bull. Tech. Univ., Timișoara, 36(50), 173, 1991.
38. Burtica, G., Pode, R., Pode, V., Iovi, A. – Rev. Chim., 44(1-2), 1, 1992.
39. Iovi, A., Burtică, G., Pode, R. - Chem. Bull. Tech. Univ., Timișoara, 38(52), 29, 1993.
40. Pode, R., Burtică, G., Iovi, A. -Analele Științifice ale Universității "Al.I.Cuza", Iași, 1, 167, 1993.
41. Pode, R. - Chem. Bull. Tech. Univ., Timișoara, 41(55), 1-2, 190, 1966.
42. Pode, R. – Science Tech. Environmental Protection, 3(2), 85, 1996.
43. Burtică, G., Pode, R., Popovici, E., Pode, V. - Zeolite'97 5th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Naples, Italy, p.90, 1997.
44. Bărbat, I., Marton, A. - Zeoliți naturali, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1987.
45. Tolmachev, A.M. - Modern Problems of Physical Chemistry, Univ. Press, Moscow, URSS, 1978.
46. Shibue, Y. - Separation Science&Technic, 33(3), 333, 1998.
47. Sylvester, P., Clearfield, A. - Separation Science&Technic, 33(11), 1605, 1998
48. Lungu, E., **Bel, G.**, Stîmbeanu, N., Vlaicu I. – 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novisad, Yugoslavia, vol.3, p.84, 1998.
49. **Bel, G.**, Lungu E. - A XXIX-a Sesiune de Comunicări a Centrului Medical de Servicii de Sănătate și Conducere, Timișoara, p.12, 1996.
50. Borțun, A.I., ș.a. - Solvent Extraction & Ion Exchange, 16(2), 651, 1998.
51. Mishra, T., ș.a. - Separation Science& Technic, 33(7), 1057, 1998.
52. Borțun, A.I., ș.a. - Solvent Extraction & Ion Exchange, 16(2), 669, 1998.
53. Seniavin, M.M. - Ionii obmen v tehnologii i analize neorganiceskih vescestv, Ed. Himia, Moscow, URSS, 1980.
54. *** Memento technique de l'eau, Ed. Degrémont, Paris, France, 1990.
55. Crăciun, V. – Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR", Timișoara, p.245, 1984.
56. Drogerys, J.C. - La Tribune du Cebedeau, Liège, Franța, 424, 71, 1979.

57. Hokura, A., ş.a. - *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 16(2), 619, 1998.
58. Coheci, V., Lungu, E., Strâmbeanu, N., **Bel, G.**, Gheju, M., Brînzei E., - *Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" Univ., Arad, ed. III, vol 11, p. 68, 1996.*
59. Thakur, N.V., Mishra, S.L. - *Hydrometallurgy*, 48(3), 227, 1998.
60. Chirică, M., Fodor, C. - *Simpozion "PUROLITE/VIROLITE, Victoria, L.2, 1998.*
61. Selke, A.G. - *Ion Exchange Technology*, ed. 3, Academic Press, London, Anglia, 1984.
62. Vlăduţescu, R. - *Rev. de Chim.*, 6, 558, 1982.
63. Liberti, L., Passino, R. - *Ion Exchange & Solvent Extraction*, 9, 175, 1985.
64. Powell, R.E. - *J. Phys.*, 58, 528, 1954.
65. Marinsky, J.A. - *Ion Exchange*, M. Dekker Inc., vol. I, New-York, USA, 1966.
66. Buckingham, A.D. - *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 151, 1975.
67. Ender, V., Boshom, J. - *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 13, 413, 1985.
68. Hasnat, A., Juvekar, V.A. - *J.AICHE*, 42(1), 161, 1996.
69. Ikkai, F., Shibayama, M. - *J.Polym.Sci., (B) Polym. Sci.*, 34 (9), 1637, 1996.
70. Takeda, K., Morita, K. - *Sep. Sci & Techn.*, 31 (19), 2655, 1996.
71. Nestle, N., Kimmich, R. - *Heat & Mass Transfer*, 32(1-2), 9, 1996.
72. De Lucas, A., Canizares, P., Rodriques, J. F. - *Sep. Sci., & Techn.*, 32 (11), 1805, 1997.
73. Rendueles, M., Femandez, A., Diaz, M. - *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 15(4), 665, 1997.
74. Gu, D., ş.a. - *Ind. & Eng. Chem. Research*, 36(12), 5377, 1997.
75. Crank, J. - *The Mathematics of Diffusion*, Univ. Press, Oxford, Anglia, 1975.
76. Helfferich, F. - *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*, Nijhoff, The Hague, 1983.
77. Patzay, G. - *Reactive & Funct. Polym.*, 27(1), 83, 1995.
78. Dolgonosov, A.M., ş.a. - *Reactive & Funct. Polym.*, 28 (1), 13, 1995.
79. Vega, M.R. de la, Loureiro, J.M., Rodriques, A.E. - *Chem.Eng.J.*, 62(2), 123, 1996.
80. Dolgonosov, A.M. - *Doklady Akademii Nauk.*, 346 (1), 56, 1996.
81. Natureev, S.V., Fedosov, S.V., Blinichev, V.N. - *Theoretical Found. Chem. Eng.*, 30(3), 242, 1996.
82. Natureev, S.V., Fedosov, S.V., Blinichev, V.N. - *Theoretical Found. Chem. Eng.*, 30(4), 378, 1996.
83. Gupta, A.P., Varshney, P.K. - *Reactive & Funct. Polym.*, 32(1), 67, 1997.
84. Varshney, G.K., Gupta, U., Maheshwari, S.M. - *React. Kinetics & Catalys. Lett.*, 61(1), 127, 1997.
85. Kuzminykh, V.A., Selemenenev, V.F. - *J.Fiz.Chim.*, 71(9), 1723, 1997.

86. Dolgonosov, A.M. - *Reactive & Funct. Polym.*, 34(1), 47, 1997.
87. Carta, G., Cincotti, A., Cao, G. - *Sep. Sci. & Techn.*, 34 (1), 1, 1999.
88. Emara, M.M., El-Sabbah, M. - *J.Indian Chem. Soc.*, 58(7), 679, 1981.
89. Graham, E.E., Dranoff, J.S. - *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21,360, 1982.
90. Graham, E.E., Dranoff, J.S. - *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 365, 1982.
91. Liberti, L., Helfferich, F. - *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange* Nijhoff, The Hague, cap. 5., 1983.
92. Nativ, M., Goldstein, S., Schmuckler, G. - *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 1951, 1975.
93. Efendiev, A.A., Shahtahtinskaja, A.T., Meares, P. - *Proc. Int. Conf. on Theory and Practice of Ion Exchange*, (18.1), Soc.Chem.Ind. London, Cambridge, 1976.
94. Marinsky, J.A., Marcus, Y. - *Ion exchange & Solvent Extraction*, vol. 1, cap. 1, M. Dekker, New York, USA, 1977.
95. Rao, G., Gupta, A.K. - *AIChE Symp. Ser.*, 219, 78, 1982.
96. Hall, W., Sontheimer, H. - *Chem.Eng.Tech.*, 47, 615, 1975.
97. Hall, W., Kirch, R. - *Desalination*, 26, 153, 1976.
98. Hall, W., Geiselhart, G. - *Desalination*, 25, 217, 1978.
99. Hall, W. - *React. Polymers*, 2, 93, 1984.
100. Hasnat, A., Juvekar, V.A.- *AICh J.*, 43(10), 2605, 1997.
101. Ledencheko, L.A., Perlov, A.V. - *Zh. Prikl. Khim.*, 60(9), 2129, 1987.
102. Song, Y.J., Zhao, A.M. - *Indian J. of Chem. (Sect. A), Inorg. Bioinorg. Phys. Theoret. & Anal.Chem.*, 35(11), 964, 1996.
103. Zhao, A.M., Song Y. J. - *Indian J. of Chem. (Sect. A), Inorg. Bioinorg. Phys. Theoret. & Anal.Chem.*, 35(12), 1068, 1996.
104. Krongauz, V.V., Kocher, C.W. - *J. of Appl. Polym. Sci.*, 65(7), 1271, 1997.
105. Liberti, L., Schmuckler, G. - *Desalination*, 27, 253, 1978.
106. Liberti, L., Madi, L., Passino, R., Walis, L. - *J.Chromatogr.*, 201, 43, 1980.
107. Liberti, L., Passino, R., Petruzzelli, D. - *Desalination*, 48, 55, 1983.
108. Liberti, L., Passino, R. - *Gazz. Chim. Ital.*, 113, 627, 1983.
109. Helfferich, F., Liberti, L., Petruzzelli, D.- *Israel J. of Chem.*, 26, 8, 1985.
110. Helfferich, F., Liberti, L., Petruzzelli, D. - *Israel J of Chem.*, 26, 3, 1985.
111. *** *Memento technique de l'eau, Degrémont – Traiter d'eau, protéger l'environnement*, Editio du Cinquantenaire, Neuvième édition, tome 1, 1989.
112. Kalinitcher, I. - *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16(1), 345, 1998.
113. *** *Memento technique de l'eau, Degrémont – Traiter d'eau, protéger l'environnement*, Editio du Cinquantenaire, Neuvième édition, tome 2, 1989.

114. Burtică, G., ș.a. – Analele Univ. de Vest, Timișoara, 1, 1991.
115. Pode, R., ș.a. – Rev. Chim., 111, 10, 1991.
116. Burtică, G. - Chem. Bull. Techic Univ., Timișoara, 50, 173, 1991.
117. Coheci, V., ș.a. – Simpozion „Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR”, Timișoara, 6, 5, 1984.
118. Strâmbeanu, N., Rus, V., Ursoiu, I. - Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă, Ed. Eurostampa, vol I, Timișoara, 1999.
119. *** Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása, MTA Veszprémi Akadémiai Bizottsága, Veszprém, Hungary, 1982.
120. Sand, L.B., Mumpton, F.A., - Natural Zeolites: Ocurrence, Properties, Use, Pergamon Press, New York, USA, 1978.
121. Higgins, I.R. - U.S.Pat. Nr. 3984313, 1976.
122. Lance, J.C. – J.Envir.Qual., 6, 279, 1977.
123. Liberti, L., ș.a. – J.Water Res., 10, 421, 1976.
124. Liberti, L., ș.a. – J.Water Res., 11, 517, 1977.
125. Liberti, L., ș.a. – J.Water Res., 6, 331, 1979.
126. Liberti, L., ș.a. – J.Water Res., 13, 65, 1979.
127. Liberti, L., ș.a. – Phys. Chem. Met. Water & Wastewater Treatment, 73, Oxford, Anglia, 1981.
128. Suhr, L.G., Kepple, L.G. - Water Waste Eng., 3, 29, 1975.
129. Yoshikawa, T., Hirai, M. - Treatment of Wastewaters containing phosphates, 78, 58, Kokai, Japan, 1978.
130. Bayer, L. - Ion Exchange Tehnology, Leverkusen, Germania, 1998.
131. ***PUROLITE Internațional Ltd. Cat., Paris, Milano, Cardiff, 1993.
132. Walitt, A.L., Jones, H.L. - Basic Salinogen Ion-echange Resines for Selective Nitrate Removal from Potable and Effluent Waters, Waltham, Massachusetts 02154, USA, 1989.
133. Rus, V., Strâmbeanu, N. - Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă, Ed. Eurostampa, vol II, Timișoara, 1999.
134. Negulescu, L., ș.a. - Proc. of PUROLITE Internațional Meet., 32, Timișoara, 1996.
135. *** Nitrate Removal from Wastewaters by Ion Exchange, Dow Chem. Comp., Walnut Creek, California 94598, USA, 1991.
136. Coheci, V., ș.a. - Simpozion Echipamente și instalații pentru epurarea și valorificarea substanțelor utile din apele reziduale, București, 338, 1986.
137. Coheci, V., ș.a. – Bazele Tehnologiei Chimice, Lit. IPT, Timișoara, 1984.

138. Negulescu, L., Fodor, C. - Regimul chimic în centralele electrice, Lit. IPB, București, 1980.
139. Nițescu, S., - Deferizarea și demanganizarea apei, Ed. Tehnică, București, 1977.
140. Nenițescu, C.D. - Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 619, 1980.
141. Xuo, C.H., ș.a. - Aiche Symposium Series, vol. 73, nr. 166, I, Physical Chem. Wastewater Treatment, 230, 1990
142. Harta, K., Takeyme, T. - J.Phys.Chem., 85, 16, 2383, 1981.
143. Hoigné, J., Bader, H. - J.Water Res., 19, 993, 1985.
144. Haag, W.R., Hoigné, J. - J.Water Res., 17, 10, 1397, 1983.
145. Negulescu, M., ș.a. - Epurarea apelor uzate industriale, Ed. Tehnică, vol II, București, 1987.
146. Grady, L.jr., Lim, H.C. - Biological Wastewater Treatment, Theory and Application, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1980.
147. Rusu, G., Rojanschi, V. - Filtrarea în tehnica tratării și epurării apelor, Ed. Tehnică, București, 1984.
148. Sinkjér, O., Thirsing, C., Harremoës, Jensen, K.F. –Water Quality International '96. IAWQ 18th Biennial International Conference, Singapore, Republica Singapore, 8, 1995.
149. Kasia, J.M., Duncan, J.R., Burgess, J.E. – Water Research , vol.31, no.3, ref. No. 1809, website@wrc.org.za, 2005.
150. Henze, M. –Tech. Paperes, Volume III. Indian Association for Environmental Management Technologies for Developing Countries, Nagpur, India, p.1089, 1995.
151. Liberti, L., Ciambelli, P.- Inquinamento, 7/8, 57, 1984.
152. Whipple, S.S., Ebach, E.A., Beardsley, S.S. - Ultrapure Water, 4(7), 28, 1987.
153. Vișoțkîi, S.P., Kostincenko, N.P. - Him. i Tehn. vodî, 5(6), 535, 1983.
154. Kuzimitkaia, A.D., Stepanovici, V.A., Kirikova, N.V., Sviataia, A.S. - Vodosp. i sanit. tehnika, 7, 5, 1982.
155. Hallberg GR, Riley DR, Kantamneni JR, Kelley R, Weyer PJ. - Assessment of Iowa Safe Drinking Water Act monitoring data: 1988-95. The Univ. of Iowa Hygienic Laboratory, Research Report No. 97-1. Iowa City, IA, 1996.
156. ***National Academy of Sciences, National Research Council Academy of Life Sciences. The Health Effects of Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds. Washington DC: National Academy Press, 1981.
157. Mănescu, S. - Tratat de igienă, Ed. Medicală, vol. 1, București, 1986.
158. Vlaicu, B. - Sănătatea mediului ambiant, Ed. Brumar, Timișoara, 1996.

159. ***Center for Health Effects of Environmental Contamination, The Univ. of Iowa, 2001.
160. ***National Center for Environmental Health, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency. Health effects of Chem. contaminants in drinking water; Science to Achieve Results (STAR) Program, <http://es.epa.gov/ncercq/rfa/02drinkccl.html>.
161. *** Directives de qualité pour l'eau de boisson, vol. 2. Critères d'hygiène et Documentation à l'appui, Organisation mondiale de la Santé, Genève, 1986.
162. *** STAS 6328, Apă potabilă. Determinarea amoniacului, Standard de stat, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Institutul Român de Standardizare, 1985.
163. Macarovici, C. Gh. - Analiza chimică cantitativă anorganică, Ed. Academiei R.S.R., București, 1979.
164. *** L'analyse de l'eau, E. Merck, Darmstadt, Allemagne.
165. *** Standard Methods for the examination of Water and Waste Water, Thirteenth Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, USA, 2005.
166. *** Eaux - methodes d'essais. Recueil de normes francaises, 4^e edition, ANFOR, Paris, France, 1990.
167. *** STAS 3048/1, Apă potabilă. Determinarea azotaților, Standard de stat, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Institutul Român de Standardizare, 1977.
168. *** SR 3048/2, Apă potabilă. Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară, Standard de stat, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, Institutul Român de Standardizare, 1996.
169. Neguț, G. ș.a. – Metode de dozare a azotului nitric. Caiet selectiv T12/40, 1979.
170. Kardos, T., Neda, Gh., Munteanu, Z., Lungu, E., **Bel, G.**, Retezan, M. - A XXVIII-a Sesiune de Comunicări a Centrului Medical de Servicii de Sănătate și Conducere, p.14, Timișoara, 1995.
171. Kardos, T., Buțiu, I., Pavkov, L., Popescu, D., Cătănescu, O., Neda, Gh., **Bel, G.**, Muntean, Z. - Analele Centrului Medical de Servicii de Sănătate și Conducere, Timișoara, nr.4, p. 37, 1996.
172. **Brânzei, G.**, Negrea, P., Iovi, A., Negrea, A. – Buletin Științific, Timișoara, 50(64), 1-2, 143, 2005.
173. **Brânzei, G.**, ș.a. - Zilele Academice Timișene, Timișoara, ed. a VIII-a, p.115, 2003.
174. **Brânzei, G.**, ș.a. - Zilele Academice Timișene, Timișoara, ed. a VIII-a, p.115, 2003.

175. Cucu, M., Ursu, L., Iacob, I., Petre, I. – Caiet metodologic, Institutul de Igienă și Sănătate Publică, București, 1990.
176. Roques, H., Fondements Theoriques du traitement chimique des eaux, vol. II, Ed. Technique et Documentation - Lavoisierii, Paris, 1990.
177. Lungu, E., Duda, L. - Poluarea mediului și tehnologii de combatere, Ed. Mirton, Timișoara, 1999.
178. Widman, B. - Lockheed Martin Corporation, Schenectady, New York, 12301 (US), 2003.
179. **Brînzei, G.**, Iovi, A., Negrea P. - Al VIII-lea Simpozion Internațional „Tinerii și cercetarea multidisciplinară”, Timișoara, ACMV, p.47, 2006.
180. **Brînzei, G.**, Iovi, A., Negrea P., Marin, Z. - Al VIII-lea Simpozion Internațional „Tinerii și cercetarea multidisciplinară”, Timișoara, ACMV, p.48, 2006.
181. **Brînzei G.**, Negrea, P., Iovi, A., Negrea, A. – Chem. Bull. “Politehnica” Univ., Timișoara, 50(64), 1-2, 137, 2005.
182. Cruceanu M. – Site moleculare zeolitice. Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
183. Pode, R. – Teză de doctorat, Univ. Tehnică, Timișoara, 1995
184. Davidescu, C.M. – Introducere în termodinamica chimică, Ed. Politehnica, Timișoara, 2002.

	Pag.
Introducere	2
CAPITOLUL I. Surse de poluare	5
I.1. Circuitul compușilor cu azot în natură.....	6
I.2. Surse de poluare a apelor cu compuși anorganici ai azotului.....	8
CAPITOLUL II. Considerații privind influențele asupra sănătății a compușilor anorganici ai azotului prezenți în ape	12
II.1. Rolul apei în organism.....	13
II.2. Cadru instituțional.....	13
II.3. Intoxicația cu amoniac.....	14
II.4. Intoxicația cu nitriți și nitrați.....	16
<i>II.4.1. Efectul asupra sistemului acvatic</i>	16
<i>II.4.2. Efectul asupra omului</i>	16
CAPITOLUL III. Procese de eliminare a compușilor cu azot din ape	19
III.1. Introducere.....	20
III.2. Schimbul ionic.....	21
<i>III.2.1. Considerații teoretice asupra schimbătorilor de ioni. Generalități</i>	21
III.2.1.1 Clasificarea schimbătorilor de ioni.....	22
III.2.1.2. Proprietățile schimbătorilor de ioni.....	23
III.2.1.2.1. Forma fizică.....	23
III.2.1.2.2. Structura granulei.....	24
III.2.1.2.3. Porozitatea granulei.....	24
III.2.1.2.4. Adsorbția apei în granulă (umflarea)	24
III.2.1.2.5. Stabilitatea fizică a schimbătorilor de ioni este determinată de rezistența lor mecanică.....	26
III.2.1.2.6. Selectivitate – specificitate.....	26
III.2.1.2.7. Capacitatea de schimb.....	26
III.2.1.3. Considerații privind modelele procesului de schimb ionic.....	28
III.2.1.4. Considerații termodinamice asupra proceselor de schimb ionic.....	30
III.2.1.4.1. Izoterma de schimb ionic.....	30

III.2.1.4.2. Factorul de separare.....	31
III.2.1.4.3. Coeficientul de selectivitate.....	32
III.2.1.4.4. Tratarea termodinamică a schimbului ionic.....	35
<i>III.2.1.4.4.1. Procesul de schimb ionic considerat ca și un echilibru de membrană Donnan.....</i>	<i>35</i>
<i>III.2.1.4.4.1. Procesul de schimb ionic considerat ca și un proces osmotic.....</i>	<i>37</i>
III.2.1.5. Considerații asupra cineticii de schimb ionic.....	38
III.2.1.5.1. Mecanismul schimbului ionic.....	38
III.2.1.5.2. Treapta determinantă de viteză.....	39
III.2.1.5.3. Legile de viteză în procesul de schimb ionic.....	42
III.2.1.5.4. Considerații asupra cineticii de schimb ionic pe coloană.....	49
<i>III.2.2. Tipuri de procese de schimb ionic.....</i>	<i>52</i>
III.2.2.1. Eliminarea ionului amoniu.....	52
III.2.2.2. Eliminarea azoților și azotaților prin procedee de schimb ionic.....	53
III.3. Clorinarea.....	54
<i>III.3.1. Acțiunea clorului asupra amoniacului.....</i>	<i>55</i>
III.4. Tratarea apei cu ozon.....	57
<i>III.4.1. Mecanismul de reacție al ozonului cu compușii anorganici.....</i>	<i>57</i>
III.5. Procese biologice.....	58
<i>III.5.1. Procedeele biologice de denitrificare.....</i>	<i>59</i>
<i>III.5.2. Factori care influențează procesul de epurare biologică.....</i>	<i>59</i>
III.6. Striparea.....	62
<i>III.6.1. Striparea amoniacului.....</i>	<i>63</i>
III.6.1.1. Striparea cu abur (vapori)	63
III.6.1.2. Striparea amoniacului cu aer.....	64

Capitolul IV. Studii asupra distribuției compușilor anorganici ai azotului în

zona de sud - vest a țării în apele de profunzime.....	66
IV.1. Introducere.....	67
IV.2. Mod de lucru.....	68
IV.3. Rezultate experimentale.....	69
IV.4. Studiul distribuției ionului amoniu în apele de profunzime luate în studiu.....	69
IV.5. Studiul distribuției ionului azotit în apele de profunzime luate în studiu.....	75
IV.6. Studiul distribuției ionului azotat în apele de profunzime luate în studiu.....	80

IV.7. Studiul evoluției concentrațiilor ionilor anorganici ai azotului, în timp.....	86
<i>IV.7.1. Studiul evoluției concentrației ionului amoniu.....</i>	<i>86</i>
<i>IV.7.2. Studiul evoluției concentrației ionului azotit.....</i>	<i>89</i>
<i>IV.7.3. Studiul evoluției concentrației ionului azotat.....</i>	<i>91</i>
<i>IV.7.4. Studiul evoluției cantităților de ioni anorganici ai azotului din apele studiate în perioada 2001-2005.....</i>	<i>94</i>
IV.8. Studii asupra forajelor ce prezintă concentrații a ionilor studiați mai mari decât cele admise.....	95
IV.9. Concluzii.....	96

Capitolul V. Studiul privind procesul de separare a ionului amoniu din

ape prin schimb ionic.....	102
V.1. Introducere.....	103
V.2. Studii cinetice.....	103
<i>V.2.1. Cercetări experimentale.....</i>	<i>103</i>
<i>V. 2.2. Rezultate experimentale.....</i>	<i>104</i>
V.2.2.1. Studii privind variația în timp a concentrației ionului amoniu.....	104
V.2.2.2. Studii privind variația în timp a capacității de schimb ionic.....	108
V.2.2.3. Studii privind variația gradului de separare a ionului amoniu în timp	112
V.2.2.4. Studii privind variația cantității de schimbător de ioni DOWEX 50 WX 4.....	115
V.2.2.5. Studii privind capacitatea de schimb a schimbătorului de ioni DOWEX 50 WX 4 la diferite raporturi S:L.....	124
<i>V.2.3. Concluzii.....</i>	<i>134</i>
V.3. Studii termodinamice.....	134
<i>V.3.1. Introducere.....</i>	<i>134</i>
<i>V.3.2. Cercetări experimentale.....</i>	<i>135</i>
<i>V.3.3. Determinări experimentale.....</i>	<i>135</i>
<i>V.3.4 Concluzii.....</i>	<i>141</i>
V.4. Studii dinamice privind eliminarea ionului de amoniu din ape prin schimb ionic.....	142
V.4.1. Premise experimentale.....	142
V.4.2. Epuizarea coloanei.....	143
V.4.3. Regenerarea coloanei cu schimbător de ioni.....	152
V.4.4. Studiul coloanei I pentru diferite cicluri de funcționare.....	155
<i>V.4.5. Concluzii.....</i>	<i>158</i>

V.5. Procesul tehnologic.....	159
Capitolul VI. Concluzii.....	161
Anexa 1. Conținutul ionilor de amoniac, azotiți și azotați în apele de adâncime din Banat..	172
Anexa 2. Programul de calcul al unei coloane de schimbători de ioni.....	190
Bibliografie.....	193
Cuprins.....	202