

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI  
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"  
TIMISOARA  
FACULTATEA DE TECHNOLOGIE CHIMICA

ING. GEORGETA BURTEA

"CONTRIBUTII LA REBUNCATIILE TRATARI CU CLORE  
A APELOR DE SUPRATAPE IN SCOP POTABIL"

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC:

PROF. DR. ING. VASILE COCHICI

- 1 9 8 8 -

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"	
E	
5386.50	
Volumul Nr.	17
Data	12.11.88

**Autearea își exprimă gratitudinea și profunda recunoștință față de Prof.dr.ing.Vasile Cecheș, îndrumătorul întregii activități științifice și conducătorul științific al prezentei teze de doctorat.**

**De asemenea, autearea mulțumește sincer, colegilor din colectivul de Bazele Tehnologiei Chimice, cercetătorilor de la Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Spurarea Apelor Reziduale, filiala Timișoara, precum și personalului tehnic, pentru sprijinul și colaborarea acordată în elaborarea tezei.**

# C U P R I N S

	pag.
1. Introducere - - - - -	1
2. Tratarea cu clor a apelor de suprafață în vederea potabilizării - - - - -	5
2.1. Considerații generale - - - - -	5
2.2. Considerații teoretice asupra clorării - - - - -	6
3. Poluanți organici prioritari în mediul acvatic - - -	14
3.1. Considerații generale - - - - -	14
3.2. Originea poluanților prioritari - - - - -	16
3.3. Poluanți organici în apele de suprafață și subterane - - - - -	17
4. Formarea compușilor organici halogenați în procesul de tratare cu clor a apelor de suprafață - - - - -	20
4.1. Acțiunea clorului asupra unor poluanți organici conținuți în apă - - - - -	20
4.2. Clasificarea compușilor organici halogenați - -	21
4.3. Prezența compușilor organici halogenați în apa brută și apa tratată - - - - -	22
4.4. Precursorii compușilor organici halogenați - -	26
4.5. Cinetica formării T H M - - - - -	31
4.6. Mecanismul formării compușilor organici halogenați - - - - -	34
4.7. Factori care determină cantitatea și viteza de formare a compușilor organici halogenați - - -	40
4.8. Toxicitatea compușilor organici halogenați - - - -	47
4.9. Normarea concentrației T H M din apa potabilă - -	49
4.10. Procedee pentru determinarea compușilor organici halogenați din apa potabilă - - - - -	50
4.11. Metode pentru controlul compușilor organici halogenați - - - - -	58

<b>Partea experimentală - - - - -</b>	<b>66</b>
5. Metode de investigare și aparatura folosită in studiile experimentale - - - - -	68
6. Determinarea necesarului de clor a unei ape de suprafață - - - - -	71
6.1. Curba de consum de clor - - - - -	71
6.2. Testul de conductivitate - - - - -	74
7. Studiul influenței unor factori asupra formării compușilor organici clorurați nevolatili, rezultată în procesul de desinfec- ție cu clor - - - - -	80
7.1. Studiul formării compușilor organici clorurați nevolatili la clorarea unei ape cu conținut de resorcină - - - - -	80
7.2. Studiul formării compușilor organici clorurați nevolatili la clorarea unei ape cu conținut de acizi humici - - - - -	84
7.3. Cercetări asupra formării compușilor or- ganici clorurați nevolatili la clorarea unei ape de suprafață - - - - -	85
7.4. Formarea compușilor organici clorurați în procesul de ozonizare a apelor conținând resorcină și cloruri - - - - -	87
7.5. Considerații cinetice asupra formării compușilor organici nevolatili - - - - -	92
8. Considerații asupra testului iodiform în evaluarea cantității de T H M formată în tratarea apei cu clor - - - - -	98
9. Studii cu privire la posibilitățile de utilizare ale tufului vulcanic indigen în potabilizarea apei - - - - -	105
9.1. Caracterizarea tufurilor din R.S. România - - - - -	105
9.2. Utilizarea tufului vulcanic în procesul de coagulare - - - - -	108

9.3. Eliminarea unor ioni metalici și a ionului de amoniu din apă cu ajutorul tufului vulcanic tratat chimic - - - - -	116
9.4. Eliminarea unor poluanți organici din apă cu ajutorul tufului vulcanic - - - - -	124
9.5. Utilizarea tufului vulcanic ca material filtrant în procesul de petabilizare al apei - - - - -	133
C o n c l u s i i - - - - -	151
B i b l i o g r a f i e - - - - -	153

## 1. INTRODUCERE

Apa este elementul fundamental și esențial pentru existența umană. Dar pe lângă apa "limpede ca ochii de copil" pe care o aveam în trecut, apare azi adeseori apa "neagră, brună, sufocând flora și fauna acvatică". Adică, lumină și umbră, viață și incertitudine, stare normală a oceanului planetar și poluare. Conexiunea om-natură devine din ce în ce mai violentă, periclitând natura, de fapt însăși cea mai valoroasă parte a ei "OMUL", cauze "POLUAREA".

Acțiunile poluării trebuie să stăvilite, întrucât primejduesc însăși viața planetei. Programul O.N.U. pentru mediul înconjurător (UNEP) încearcă să concentreze eforturile spre restabilirea corelației normale OM-NATURA-SOCIETATE /1,2/.

Continental albastru este uriaș. El este imperiu al superlativelor, al prezentului și mai ales al viitorului.

Continental albastru astimpără rețea planetei, potolește focurile cemenilor, ajută civilizația umană să dăinuieze în teiul furtunilor iscate de criza alimentară, energetică și de materii prime. Este un tezaur al întregii umanități și acest tezaur trebuie ocrotit. Sub presiunea acestor realități, pe baza concluziilor "Conferința Mondială a Apelor" din 1977 de la Mar-del-Plata, Organizația Națiunilor Unite a luat inițiativa de a declanșa în perioada 1981-1990, ample acțiuni de asigurare a minimumului necesar de apă potabilă tuturor locuitorilor planetei în cadrul "Deceniului Apei Potabile" (Drinking Water and Sanitation Decade).

Problema majoră care se impune este evitarea poluării și eliminarea efectelor ei. Acțiunile de prevenire a poluării apelor și combatere a efectelor acesteia sînt coordonate în general în toate țările, avînd la bază o legislație menită să protejeze resursele de apă ale țărilor respective. Problema majoră a tuturor este obținerea unei ape potabile "curate și sănătoase" /3-6/.

Prognoza demografică mondială indică o creștere rapidă a populației. Se poate afirma că dacă nu se vor lua măsurile corespunzătoare înainte ca această populație să sufere de lipsă de combustibil sau energie sau de focuri, ea va suferi de sete. Statisticile oficiale indică faptul că, 200 milioane de locuitori din 75 de țări în curs de dezvoltare sînt lipsiți de o sursă elementară a apă potabilă. OMS estimează că, pe plan mondial, cea 80% din cauzurile îmbolnăvirilor își au sursa în apa poluată.

Complexitatea metodelor de tratare a apei în vederea asigurării caracterului potabil, costul ridicat al acestor tehnici sau tehnologii, impune un moment de opțiune, de a stabili în ce direcție ar urma să se dezvolte alimentarea cu apă.

Apa destinată consumului uman trebuie să nu conțină nici un fel de substanțe chimice sau organisme care să aducă prejudicii sănătății. O apă este potabilă dacă este conformă cu normele de potabilitate. Normele de potabilitate actuale sînt structurate pe următoarele capitole de indicatori:

- organeleptici, fizico-chimici, biologici, bacteriologici, radioactivi.

Normele prezintă pentru fiecare din indicatorii de calitate valori limită, pentru două categorii de concentrație: concentrație admisibilă și concentrație admisibilă excepțională. Celer 65-70 de indicatori de calitate limitați de norme li se adaugă periodic în diferite țări lista de substanțe posibil a fi prezente în sursele de apă și a căror prezență este interzisă în apa potabilă. Exigențele cu privire la calitatea apei potabile sînt în continuă creștere, actele normative care reglementează calitatea apei potabile au cuprins un număr de parametri de calitate din ce în ce mai numeroși. Astfel, chiar în țara noastră, dacă în 1950 STAS 1342 (calitatea apei potabile) cuprindea 19 indicatori chimici pentru controlul calității, STAS-ul din 1977 a aceluiași standard conținea 33 indicatori chimici, iar cel din 1984, 58 indicatori. În alte țări (de ex. țările din apusul Europei) standardele de calitate cuprind 45 indicatori chimici pentru controlul apei potabile, iar normele C.E.E. din 1980 cea. 62 indicatori obligatorii de urmărit. /7/ Ca o tendință a acestor norme de calitate a apei potabile se remarcă importanța de prim ordin, a factorilor microbiologici (lipsa coliformilor totali sau coliformilor fecali), a micropoluantilor organici precum și a conținutului de substanțe organice ca factor global. Faptul că aceste substanțe, prezente în apă, sînt periculoase și în cantități foarte mici, a determinat dezvoltarea unor tehnici de laborator superioare: cromatografie, absorbție atomică, spectroscopie etc., mărind astfel complexitatea actuală a problemelor legale de calitatea apei potabile /7, 8, 9/.

Obținerea apei potabile din apele de suprafață este condiționată de compoziția fizico-chimică a acestora, compoziție care determină metodele și costul potabilizării apei.

Apele de suprafață constituie principala sursă pentru obținerea apei potabile, dar totodată în ele sînt deversate majoritatea apelor reziduale. Apa de suprafață nu trebuie să conțină poluanți care dăunează sănătății și care nu pot fi eliminați în stațiile de potabilizare a apei. Este necesară o analiză amănunțită a tuturor poluanților din apă pentru a se stabili metodele optime de eliminare din punct de vedere tehnologic și economic. Cunoașterea locului de apariție al poluanților permite alegerea variantei optime de îndepărtare a acestora, fie prin eliminarea din apa reziduală respectivă, fie în decursul procesului de potabilizare /10,11,12/.

În apele de suprafață îndeosebi în ultimele decenii, datorită dezvoltării industriei și a diversificării produselor mai ales a celor chimice pe lângă substanțele organice biodegradabile sînt prezente numeroase substanțe organice greu biodegradabile sau nebiodegradabile rezultînd pe cursul inferior o acumulare ridicată în compuși greu biodegradabili. Chiar dacă procesele de autodepurare decurg fără influențe perturbatoare, sau dacă epurarea biologică are loc în mod avansat în stația de epurare, aceste substanțe deranjează potabilizarea și nu trebuie să depășească valori limită bine determinate. În unele țări de exemplu în R.F. Germania, apa de riu este folosită rar direct la potabilizare, și numai după o acumulare în straturile subterane. Aceasta se realizează cel mai ușor printr-o filtrare prin mal, cînd apa de riu se extrage dintr-o fîntină săpată în apropierea malului. În sol, pe lângă procesele biologice de degradare a substanțelor organice dezvoltate, apar și procese nedorite. Astfel poate avea loc solubilizarea fierului și manganului ceea ce îngreunează procesul de potabilizare. În multe uzine de apă se folosește o acumulare subterană artificială prin bazine de infiltrare. Suprafața acestora poate fi curățată din timp în timp, ca și în cazul unui filtru lent. Controlul riguros al calității apelor de suprafață este o problemă de importanță vitală pentru viitor. În cuvîntarea tovarăgului Nicolae Ceaușescu la Plenara lărgită a Consiliului Național al agriculturii, industriei alimentare, silviculturii și gospodăririi apelor se menționează "calitatea apelor constituie una din cerințele de importanță deosebită pentru întreaga noastră națiune, și pentru populație, și pentru animale, și pentru mediul general înconjurător"/13/.



In țara noastră,impurificarea apelor, respectiv protecția acestora a devenit o problemă foarte importantă, datorită dezvoltării impetuoase a economiei naționale.

Legea Apelor nr.8/1974 este legea de bază în protecția calității apei. Decretul Consiliului de Stat nr.414/1979 cuprinde și o serie de substanțe poluante cu grad ridicat de pericolozitate ca de exemplu pesticide,organo-halogenate,pesticide organo-fosforice, compuși ai mercurului,deșeurii radioactive etc.,a căror evacuare în receptori este total interzisă, cu excepția cazurilor în care nu prezintă pericol pentru viața oamenilor, animalelor, faunei acvatice și pentru economie și numai dacă evacuarea a fost autorizată de C.N.A.

Evoluția actuală a alimentărilor cu apă este determinată de trei tendințe :

- debitele din ce în ce mai mari solicitate de consumatori;
- cerințele de calitate din ce în ce mai severe impuse de beneficiarii apei;
- gradul de impurificare ridicată a surselor de apă.

Tehnica tratării apei a fost necesar să țină pasul în aceste condiții. În general prin compararea calității apei naturale, care este aleasă ca sursă de alimentare și cerințele beneficiarului, privind calitatea apei tratate, rezultă procesul tehnologic de tratare. Până acum, în marea majoritate a cazurilor la corectarea calității apei provenite din surse de suprafață, se urmărește limpezirea și sterilizarea sau dezinfecția apei. Dezinfecția apei este necesară, atât pentru distrugerea eventualelor bacterii prezente, în special a celor patogene, cât și pentru evitarea unei contaminări pe rețeaua de distribuție. Pentru obținerea acestui efect la noi în țară practic la toate unitățile se utilizează clorul. Dar în anumite condiții clorul reacționează cu substanțele organice impurificatoare din apă formând produși periculoși pentru sănătatea omului /14/. Problemele pe care le pune existența unor asemenea compuși în apa potabilă sînt departe de a fi rezolvate, studiile realizate pînă în prezent, constituind doar premise pentru clarificarea tuturor aspectelor legate de prezența acestor compuși în apa pe care o consumăm zilnic.

Dat fiind nouțatea și amploarea acestei problematice cercetările întreprinse și expuse în această teză de doctorat, aduc o serie de contribuții la îmbunătățirea tratării cu clor a apelor de suprafață în scop potabil.

## 2. TRATAREA CU CLORE A APALOR DE SUPRAFATA IN VEDEREA POTABILIZARII.

### 2.1. Considerații generale.

Scopul urmărit de tratarea apei în vederea potabilizării ei, este obținerea unei "ape naturale pure". După cum a stabilit "American Water Works Association's Water Quality Division, Reinfection Committee", obținerea unei ape potabile presupune "cercetarea unor tehnologii noi pentru a se realiza o dezinfecție necesară obținerii unei ape potabile de înaltă calitate care să nu conțină organisme patogene, să fie lipsită de forme biologice care pot fi dăunătoare sănătății umane și să posede calități estetice /15-19/.

În ultimii 60-80 de ani, clorarea a fost cel mai răspândit procedeu de oxidare și de dezinfecție pe plan mondial, datorită avantajelor sale. Procedeu de tratare a apei cu clor prezintă o serie de avantaje: -dezinfecție bacteriană sigură la un cost scăzut; -instalații relativ simple și ieftine; -oxidarea  $\text{NH}_4^+$  până la  $\text{N}_2$  pentru o doză a clorului la break-point; -în apă se menține o doză reziduală de clor care asigură securitatea apei potabile. Dar prezintă și unele dezavantaje: -formarea compușilor organo-clorurați prin reacția clorului cu substanțele organice din apa brută; -efect virucid puțin eficient; -probleme legate de securitatea muncii /20,21/.

Cele dintîi încercări au fost efectuate în 1894 Traube care a folosit ca agent dezinfectant clorura de var. Schema tehnologică clasică care utilizează ca agent oxidant și de dezinfecție clorul prezintă patru trepte, figura 1, schemă care este aplicată frecvent în țara noastră, unde condițiile de calitate ale apei la sursă sînt încă mai bune decît în alte țări.



Figura 1.

Această tehnologie este lipsită de cel puțin două trepte deosebit de importante și anume eliminarea excesului de clor și o fază virucidă, datorită insuficienței acțiunii clorului asupra virusilor. Această schemă prezintă o serie de neajunsuri care a) formarea compușilor organo-clorurați, care denaturează proprietățile organoleptice ale apei și care a-au dovedit extrem de dăunători pentru organismul uman; b) acțiunea tonică a excesului de clor asupra organismului uman, asupra instalațiilor și conductelor; c) clorul care este un bun bactericid are însă o slabă acțiune asupra virusilor, ceea ce impune introducerea unei trepte virucide ( $\text{ClO}_2$  sau  $\text{O}_3$ ) în fluxul tehnologic.

Sînt rare schemele care utilizează un singur reactiv de oxidare și dezinfectie și acestea au devenit foarte complexe, cum este cazul schemei de tratare (figura 2) a apei de Rin la Wiesbaden (RG) care utilizează clorul.

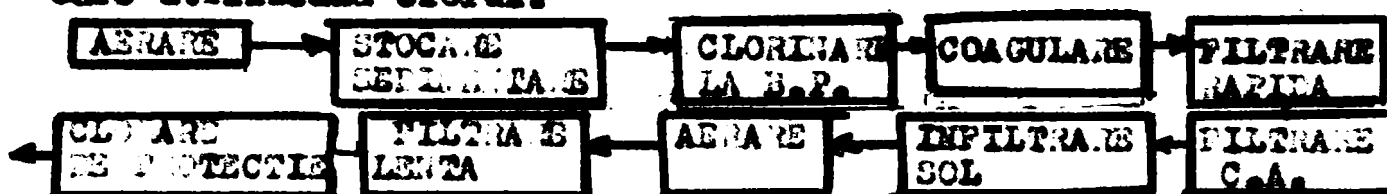


Fig.2. Tratarea apei de Rin la Wiesbaden.

Unul din dezavantajele care a început să preocupe tot mai mult pe cei care au sarcina de a asigura o apă potabilă cu calitate corespunzătoare se referă la formarea compuşilor organici halogenați în procesul tratării cu clor, compuşii potențiali cancerigeni.

## 2.2. Considerații teoretice asupra clorării.

### 2.2.1. Acțiunea clorului asupra microorganismelor din apă.

Acțiunea biochimică principală a clorului în tratarea apei se exercită asupra microorganismelor patogene din apă, proces cunoscut sub numele de dezinfectie sau sterilizarea apei.

Clorul acționează în primul rînd asupra poluanților organici și anorganici și doar apoi asupra microorganismelor din apă. Dosele de clor, necesare pentru asigurarea reacțiilor biochimice sînt relativ mici, comparativ cu consumul mare de clor reclamat de impuritățile organice și anorganice din apă [20, 21].

Clorul gazos dizolvat în apă reacționează conform reacției de hidroliză (1) [22].



Constanta de echilibru pentru aceeași reacție este:

$$K = \frac{[\text{HOCl}] [\text{Cl}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}_2]} = 4,66 \cdot 10^{-4}$$

Reacția (1) este însoțită și de reacția secundară (2) de ionizare:



Constanta de aciditate pentru această reacție este:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2,58 \cdot 10^{-8} \quad (\text{p}K_a = -\log K_a = 7,53)$$

Direcția de deplasare a echilibrului reacției (2) depinde de valoarea pH-ului. Cantitatea de HOCl și ClO<sup>-</sup> prezentă în apă este cunoscută sub numele de clor liber activ. Distribuția relativă a acestor două specii în funcție de pH este reprezentată în figura 3. Se remarcă puterea oxidantă a HOCl care este de aproximativ 40-80 ori mai mare decât a ClO<sup>-</sup>.

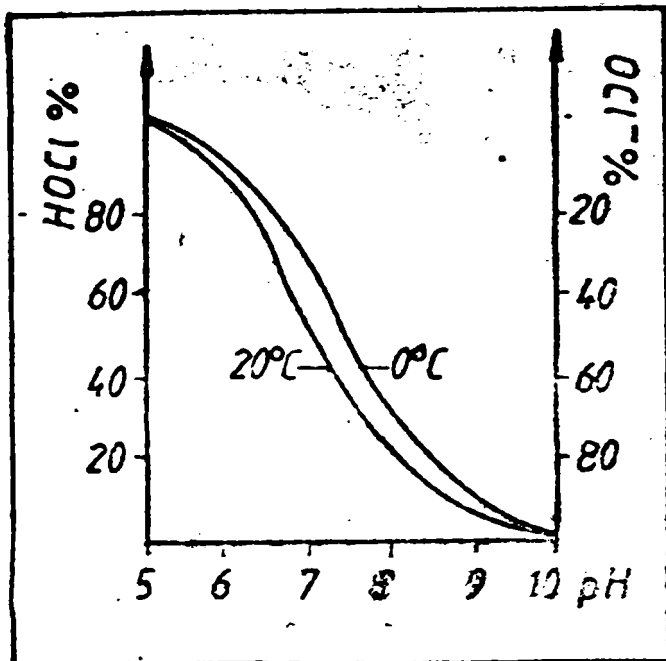


Fig. 3. Distribuția HOCl și ClO<sup>-</sup> în funcție de pH.

Dacă pH-ul este în jur de 2 până la 4, clorul este sub formă de clor molecular, la pH=4-5,6 există numai sub formă de acid hipocloros, mediaciat, iar în domeniul de pH cuprins între 5,6 și 10 coexistă acidul hipocloros și ioni hipocloroși. Ioni hipocloroși (OCl<sup>-</sup>) sînt mai puțin reactivi decît HOCl. Valoarea pK<sub>a</sub> a acidului hipocloros este 7,53 la 25°C. De aceea la un pH mai mare decît 7,53 forma predominantă a clorului activ este ioni OCl<sup>-</sup>, iar la un pH sub 7,53

predomină HOCl. Existența monoxidului de clor (Cl<sub>2</sub>O), ca o specie foarte reactivă a fost sugerată de unii cercetători [23], în timp ce ionul Cl<sup>+</sup>, nu este considerat a fi suficient de stabil pentru a fi implicat în mod semnificativ. Formarea Cl<sub>2</sub>O poate avea loc după reacția (3):



Constanta de echilibru a acestei reacții este  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dependența diferitelor specii considerate a fi importante: Cl<sub>2</sub>, HOCl, OCl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup> și OH<sup>-</sup> este prezentată în funcție de pH în figura 4.

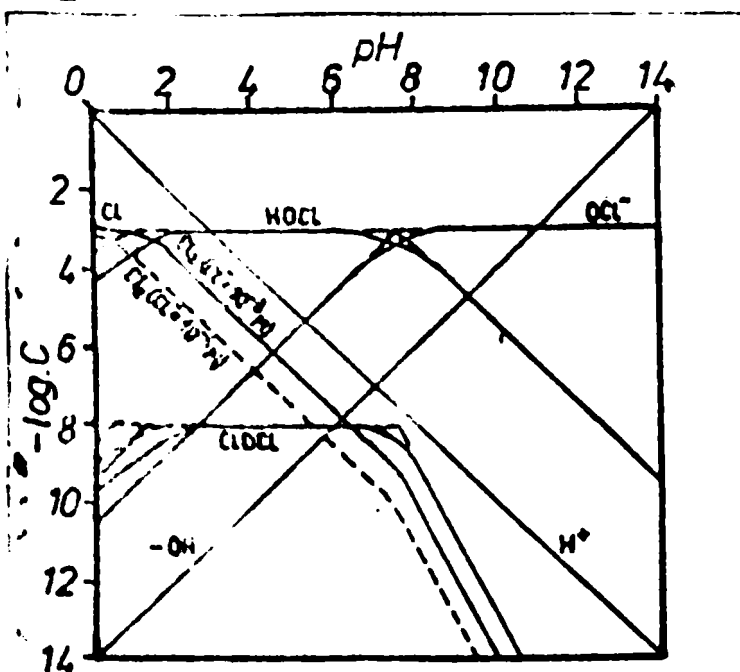


Fig. 4. Distribuția diferitelor combinații ale clorului în funcție de pH.

Diagrama a fost construită pentru o concentrație de clor liber sub formă de HOCl total de  $10^{-3}$  și activități ale ionului Cl<sup>-</sup> de la  $10^{-3}$  și  $10^{-4}$ . Linile pline prezintă situația pentru Cl<sup>-</sup>= $10^{-3}$ , iar liniile punctate pentru Cl<sup>-</sup>= $10^{-4}$ .

Soluțiile apoase de clor au proprietăți de clorinare și oxidare. În funcție de conținutul de clor, pH și structura sistematice, și gradul de oxidare poate avea loc paralel sau succesiv cu reacțiile de substituție ale clorului.

Dacă se ține seama de potențialul de oxidare al clorului, precum și de faptul că poate da reacții de oxidare și de substituție,

este evident că reacțiile clorului sub formă de HOCl cu substanțele organice și anorganice existente în apă să fie numeroase și variate/24/

În seria acizilor hipohalogenati, potențialul de oxidare variază:  
 $E_{HOCl} > E_{HOBr} > E_{HOI}$ . În aceste condiții HOCl are  $E_{HOCl} = 1,49$  V și va oxida bromurile și iodurile cu formare de HOBr ( $E_{HOBr} = 1,33$  V) respectiv HOI ( $E_{HOI} = 0,99$  V).

În ceea ce privește reacțiile de substituție electrofilă, halogenii au o reactivitate care variază în următoarea ordine:



Reactivitatea față de amoniac descrește în ordinea  $HOCl > HOBr > HOI$  (practic nu se formează iodamine).

Majoritatea cercetătorilor consideră că efectul bactericid al clorului se datorează inhibării enzimatică, provocate de difuziunea moleculelor nedisociate de acid hipocloros în celulele microorganismelor și distrugerea lor/20/.

În cadrul unui proces biologic reacțiile biochimice sunt în mare măsură influențate de procesele de oxido-reducere. Microorganismele sunt viabile numai într-un anumit domeniu de valori ale potențialului redox și ale pH-ului. La un pH dat, potențialul redox este diferit, ca potențialul chimic al reacțiilor de oxidare, fiind o mărime măsurabilă pentru intensitatea cu care oxidantul reacționează chimic. Din această cauză, între potențialul redox și posibilitatea de viață a microorganismelor există o relație nemijlocită/26/. Corelația dintre potențialul redox și acțiunea de distrugere a microbililor, se poate stabili experimental dacă microbii se supun acțiunii unui potențial redox constant.

Carlson și Hasselberth au stabilit viteza de dezinfectare în ape de diferite proveniențe, în timp ce apele clorinate i s-au adăugat suspensii mari de microbi, la potențial redox constant. În aceste studii rezultă că distrugerea microbililor este funcție liniară de mărimea corespunzătoare a potențialului redox constant.

Se-a stabilit că clorul acționează prin proprietățile sale inhibitoare la nivelul fracțiilor enzimatice ale celulelor. Cinetica sterilizării cu clor este guvernată pe de o parte de viteza de difuziune a moleculelor HOCl nedisociate prin membrana celulară și pe de altă parte prin modificarea vitezelor de reacție în metabolismul celular din cauza inhibiției enzimelor din interiorul celulei. Prima reacție este funcție de formele sub care se găsește clorul în apă, de timpul de contact și de doza de sterilizant. Doar HOCl nedisociat pătrunde prin membrana celulară, penetrarea prin celulă depinzând de speciile bacteriene.

Efectul clorului va fi cu atât mai eficient cu cât pH-ul este mai scăzut, la pH=7,36 din HOCl este nedisociat, suficient pentru a realiza dezinfecția dar pH-ul nu trebuie să depășească 7,5 când concentrația HOCl nedisociat este doar 50%, insuficientă pentru o dezinfecție corectă. Durate de contact de 10-20 minute sînt suficiente pentru a obține un efect sterilizant cu conținut în clor liber 0,1-0,2 mg/l la pH=7 /25-31/.

Microorganismele lipsite de echipament enzimatic (virușii) au sînt atacate de clor, fiind necesară o fază suplimentară de dezinfecție pentru distrugerea acestor viruși. Clark și Nobler au demonstrat că pentru cantități mari de clor 7-45 ori a fost inactivat virusul "coxsachie". Cercetătorii Kelly și Sandersen au reușit să inactiveze virușii "coxsachie" și "polio" utilizînd compuși ai clorului. Aceștia menționează că pentru condițiile obișnuite de tratare a apei (0,2mg/l clor rezidual la un timp de contact de 10 minute și pH=7) cînd bacteriile patogene au fost distruse, enterovirușii nu au fost complet inactivați /22,34,37,38/.

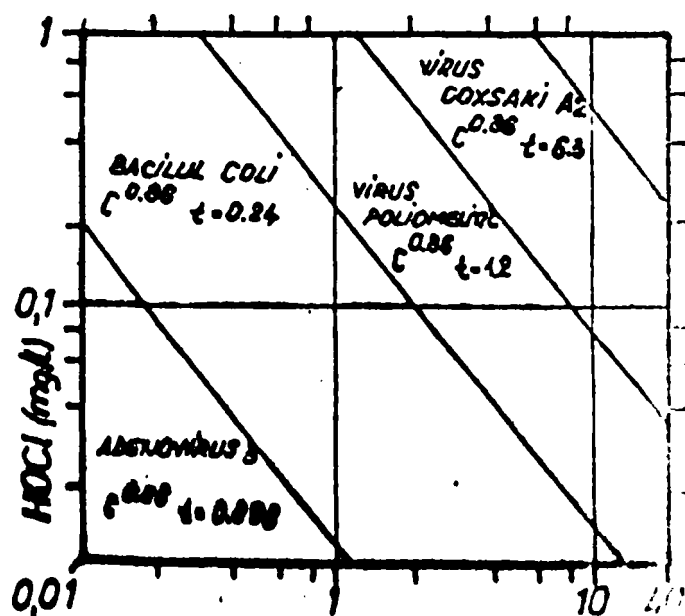


Figura 5.

În figura 5 este prezentă relația dintre concentrația clorului sub formă de HOCl și timpul de contact, pentru *Bacillus coli* și trei viruși anteriori la 0-5°C. Se observă că pentru anumite concentrații de clor, unii viruși sînt rezistenți.

Viteza sterilizării cu clor este accelerată de următorii factori: a) temperatura; b) durata de contact; c) concentrația compusului clorigen; d) creșterea cantității de molecule de HOCl nedisociate față de ClO<sup>-</sup>,

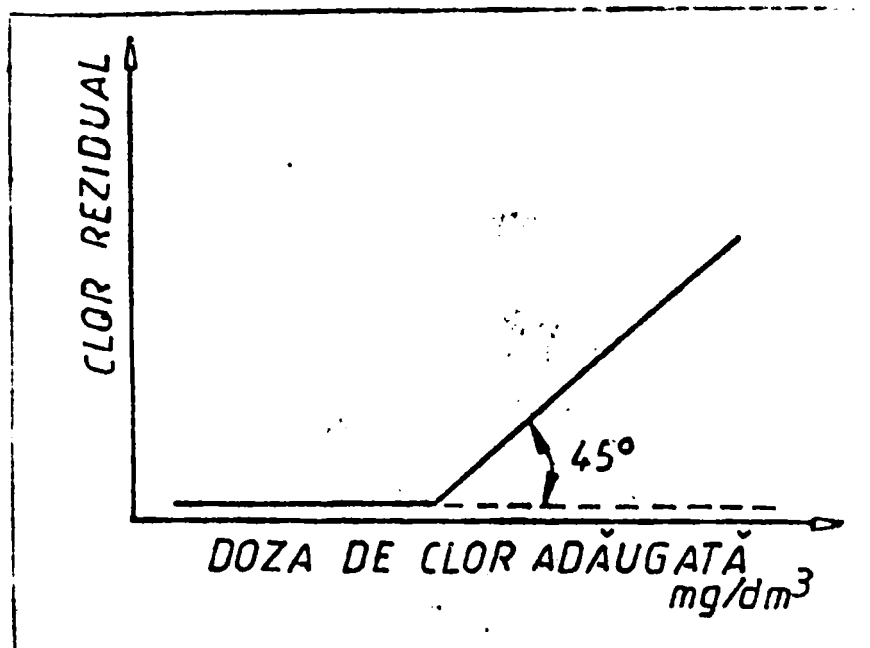
deoarece aceștia din urmă traversează mai greu membrana celulară. Utilizarea unor cantități prea mici de clor prezintă pericolul rezistenței bacteriilor. Utilizarea unui exces mare de clor nu este recomandabil dintr-o serie de motive cum sînt: a) formarea compuşilor organoclorurați toxici; b) excesul de clor este greu tolerat de organismul uman; c) denaturarea proprietăților organoleptice ale apei; d) atacarea conductelor de plumb și solubilizarea plumbului în apă; e) consum inutil de clor care cuprinde procesul etc /20/.

### 2.2.2. Acțiunea clorului asupra substanțelor anorganice din apă.

Clorul reacționează cu substanțele anorganice conținute în apă

stoichiometric, cu viteză mare/28/. Totodată, are loc precipitarea fierului și manganului, eliminarea  $H_2S$  și  $CN^-$ ,  $NO_2^-$  etc. Unele elemente trec la stări de oxidare stabile și pot rămâne în apă, de exemplu seleniul.

Clorul introdus în apă reacționează inițial cu substanțele anorganice reducătoare, este consumat în întregime și nu avem clor rezidual. După oxidarea substanțelor anorganice prin creșterea cantității de clor crește și cantitatea de clor rezidual. Dependența dintre clorul rezidual și doza de clor aplicată este prezentată în figura 6.

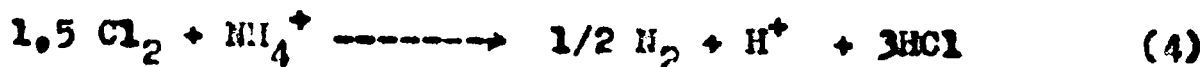


### 2.2.3. Acțiunea clorului asupra amoniacului și a substanțelor organice. Concepția break-point-ului.

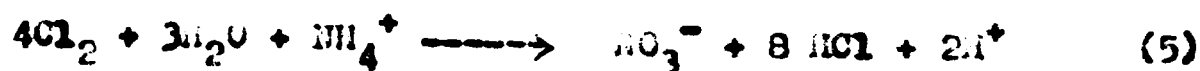
Reacția clorului cu amoniacul și ionii de amoniu este foarte importantă în procesul de tratare al apei. Pe de o parte, reacția amoniacului cu clorul conduce la azot elementar și pe de altă parte, reacția amoniacului cu clorul poate conduce la for-

Fig. 6. Consumul de clor, marea cloraminelor care prezintă un efect germicid de durată în sistemele de distribuție cu apă potabilă. Cloraminele sunt de preferat și atunci când există anumite substanțe organice în apă, de exemplu fenol, care formează cu clorul substanțe care generează miros și gust (clorfenoli). Formarea lor în prezența  $NH_3$  în apă nu are loc.

Oxidarea azotului amoniacal la azot elementar cu clorul decurge conform ecuației (4)/29/.



Rezultă că este necesar pentru oxidare un raport molar egal cu 1,5, iar dacă clorul oxidentă azotul amoniacal la nitrat este necesar un raport stoichiometric egal cu 4, conform ecuației (5):

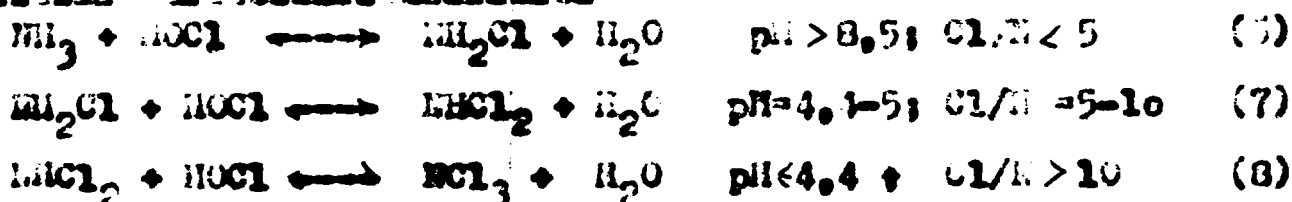


În tabelul 1 sunt prezentate valorile raportului stoichiometric notat cu P, pentru diversele producții de oxidare posibile în reacția clorului cu azotul amoniacal. Raportul P variază de la minimum 0,5 pentru producerea hidrazinei, până la maximum 4 pentru formarea  $NO_3^-$ . În prezent o serie de cercetători au ajuns la concluzia că atunci când

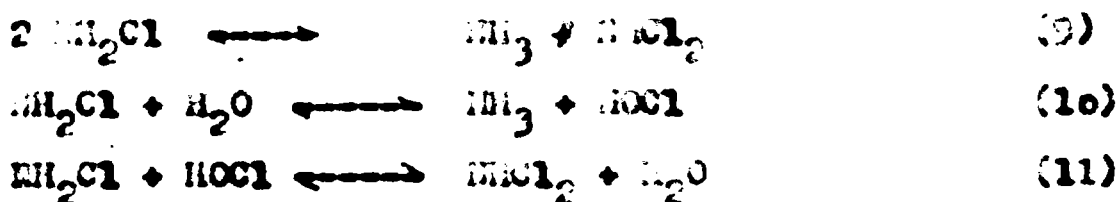
Tabelul 1. Valorile raportului stoichiometric P.

PRODUSUL	P
$N_2H_4$	0,5
$NH_2OH$	1,0
$N_2$	1,5
$N_2O$	2,0
$NO$	2,5
$NO_2$	3,0
$N_2O_4$	3,5
$NO_2^+$	4,0

clorul este adăugat în exces,  $N_2$  și  $NO_2^+$  sînt principalii produși ai reacției/30/. La dozul de clor în apă, care echivalează cu aceeași doză de  $HOCl$ , care în funcție de pH și de capacitatea tampon a apei disociază în ion hipoclorit. Cu amoniacul se formează apoi mono, di și tricloramina, reacțiile: (5, 7, 8)



Monocloramina se formează printr-o reacție de ordinul doi. La baza studiului cinetic, se admite un mecanism molecular pentru această reacție, reacție care depinde de pH și de echilibrul de disociere al amoniacului și acidului hipocloros. Constanta de viteză pentru clorinare la dicloramină, ca și reacția necatalitică de ordinul doi, este de  $10^4$  ori mai mică, decât cea corespunzătoare formării monocloraminei, deoarece  $NH_2Cl$  în raport cu  $NH_3$  posedă o capacitate nucleofilă mai redusă. Dicloramina apare și în reacția de disproporționare a monocloraminei, reacțiile 9, 10 și 11:



Despre cinetica formării tricloraminei sînt doar puține informații. Este de acceptat că, clorinarea necatalitică la a treia treaptă decurge foarte încet. Pentru reacția dintre amoniac și clor se presupune următorul mecanism de reacție/28/:

În figura 7 sînt prezentate cîmpurile de stabilitate pentru  $HOCl/OCl^-$  și cloramine în domeniul de pH=4-9.

Dependența mono și dicloraminei este dată de pH, ducînd la o înlocuire a disocierii mono și dicloraminei. Cel mai rapid se desfășoară decompunerea compuşilor cu azot în jurul pH-ului 7. Monocloramina, relativ stabilă în prezența de  $NH_3$ , se descompune la un exces de clor, reacția (12):



Decompunerea dicloraminei duce în acest drept produs principal



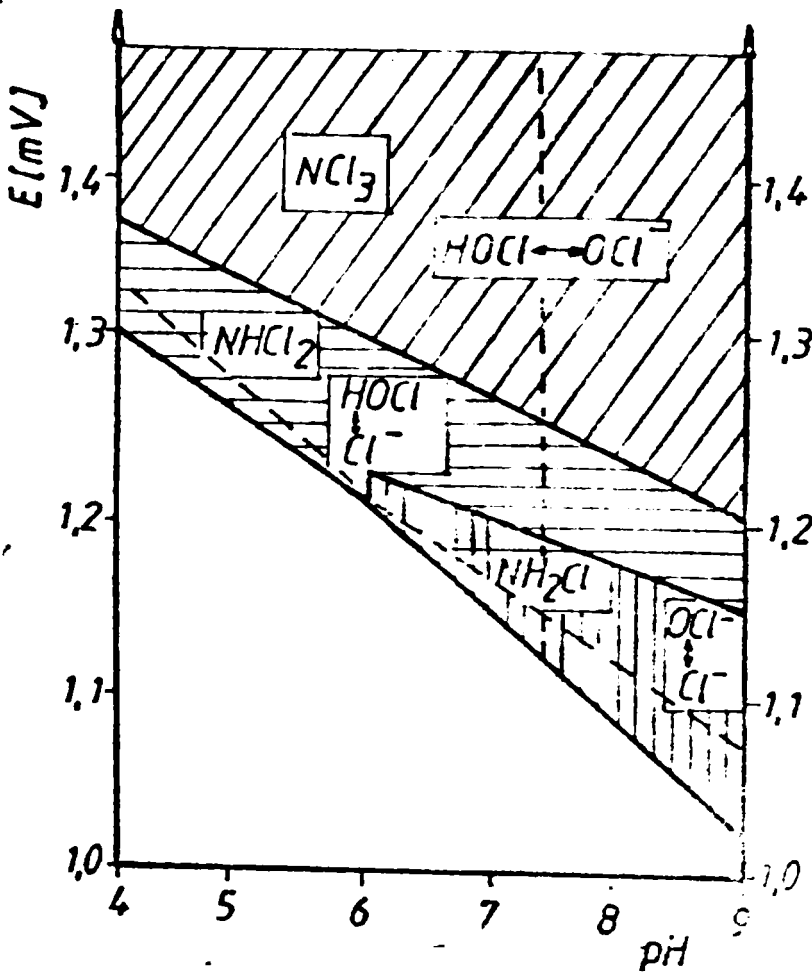
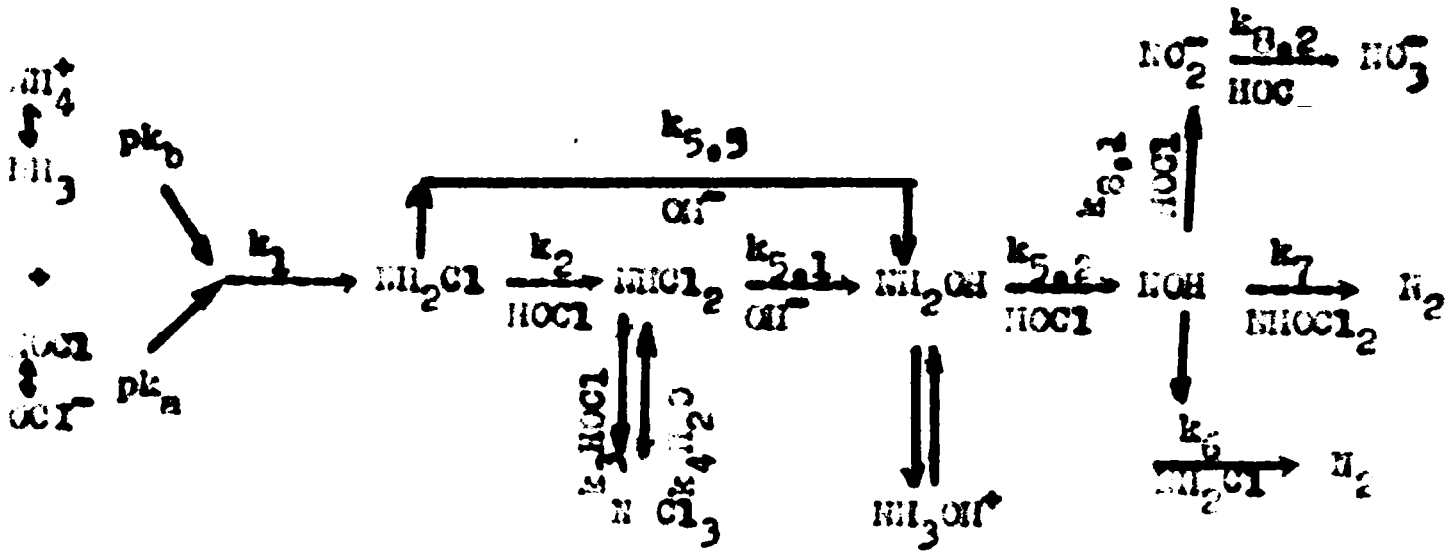
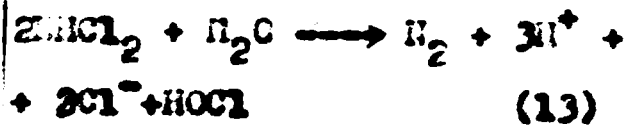


Fig. 7

de reacția (13)



raportul clor-azot (P) este cel mai favorabil în domeniul de pH=7. Raportul se modifică la creșterea sau scăderea pH-ului, în direcția clorului, adică se consumă mai mult clor. 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 clorarea apelor conținând  $NH_3$  și compuși organici sunt prezentate în figura 8. La adăugarea clorului are loc acidarea

varietăți a substanțelor reducătoare de către clor, care este redus la ionicul clor (zona I). Prin mărirea dozei de clor, clorul reacționează cu amoniacul formând în funcție de raportul Cl/N și de factorii amintiți anterior, mono și dicloramina (zona II). 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. Break-point-ul corespunde dozei de clor, care

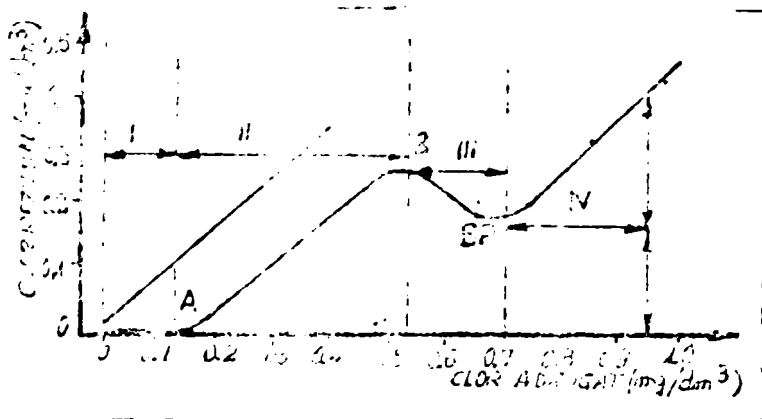


Fig. 8

in apă și controlul în timp al clorului residual. Se reprezintă în funcție de timp fie cantitatea de clor residual fie cantitatea de clor consumată (absorbită). Aceste curbe redau cinetica reacției clorului cu substanțele conținute în apa brută. Ea corespunde evoluției valorii Cl în funcție de timp.

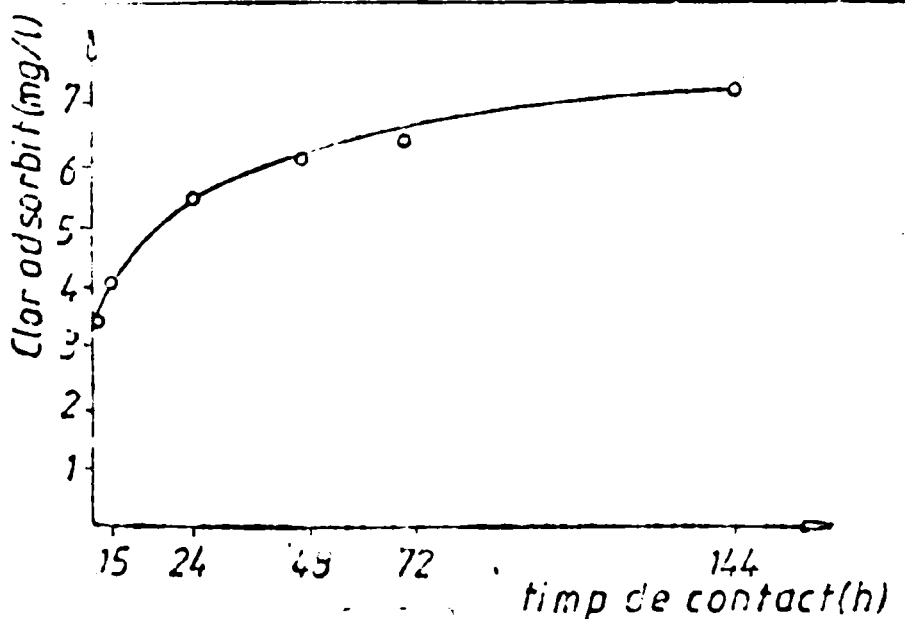


Fig. 9

este de 3,5 mg/l. După 24 ore de contact, clorul absorbit este de 5,3 mg/l și de 7,0 mg/l după 144 ore.

În consecință este important, pentru tratarea apei, de a găsi soluția care să permită obținerea unei ape corespunzătoare /33-41/.

Dacă ne situăm în prima parte a curbei consumului de clor, în care consumul de clor este foarte rapid, realizăm apa numită tehnică de preclorare. Clorul este introdus în apa brută la intrarea în stația de tratare. În aceste condiții, clorul reacționează rapid cu substanțele dizolvate și în suspensie existente în apa brută și cu microorganismele. Practica preclorării prezintă o serie de avantaje cum sînt: intensificarea procesului de eliminare a suspensiilor; împiedicarea formării și dezvoltării microorganismelor pe filtre. Dar prezintă și o serie de inconveniente cum ar fi: favorizarea formării TOCl și THM, necesită o cantitate mare de clor,

trebuie administrată pentru obținerea unei ape cu calități corespunzătoare. El depinde de cantitatea și de natura speciilor chimice prezente în apa de tratat /20,31/.

Test de comportare /32/.

Acest test constă în introducerea unei anumite cantități de clor

în funcție de timp.

În fig.9 este prezentat un exemplu de test de comportare efectuat asupra unei ape brute de Sena. Se constată că pentru un timp de 2 ore de contact (timpul de trecere prin instalație) cantitatea de clor absorbită

mărinđ pericoulul de corosiune.

In postclorare, operațiunea de dezinfectie se execută după filtrarea apei. Dosarea cantității de clor se face mai exact, fiind mai redusă, dar nu prezintă însă avantajele preclorării. Utilizarea duolei clorări, care constă dintr-o preclorare făcută cu cantități mici de clor, care asigură avantajele preclorării, iar completarea pînă la doza exactă se face după filtrare printr-o postclorare. Este metoda cea mai sigură în exploatare.

O serie de factori influențează curba de absorbție a clorului aceștia determinind condițiile practice de aplicare a clorului ca de exemplu compoziția apei. Reacția clorului cu substanțele minerale precum și cu substanțele organice prezente în apă necesită un studiu detaliat. Pentru realizarea unei clorări la punctul de rupere este necesară introducerea pentru o parte de azot sub formă de azot anionic al a 7,6 părți de clor. Acest raport nu este constant și anume în cazul apelor puternic încărcate cu substanțe organice raportul poate crește pînă la 15. Ar fi ideal de a găsi o formulă care să permită calculul valorii cantității de clor la punctul critic, în funcție de concentrația în diverse elemente X, Y și Z... prezente în apă, în acest caz doza de clor ar fi de forma:

- doza de clor pentru break-point =  $x f(x) + y f(y) + z f(z) + \dots$

Un asemenea calcul este evident dificil.

În marea majoritate a instalațiilor de tratare a apei potabile, clorul este utilizat în toate etapele de tratare și în special la transportul apei brute, tratarea chimică, în dezinfectie și în rețeaua de distribuție.

### 3. POLUANȚI ORGANICI PRIORITARI ÎN MEDIUL ACVATIC.

#### 3.1. Considerații generale.

În urmă cu cca. 13 ani, în iunie 1976 Decretul emis de NRDC (National Resources Defence Council) din cadrul U.S.E.P.A (Environmental Protection Agency) a identificat 65 de clase de substanțe toxice. Lista de poluanți toxici cuprinde poluanții de virf, pentru care standardele de pretratare au fost stabilite prin Clear Water Act din 1977. EPA la cererea decretului a identificat o listă de 129 de compuși din cadrul a 65 de clase de poluanți. Acești compuși sînt cunoscuți în mod frecvent ca "poluanți prioritari". Cei 129 compuși includ 13 metale grele, azbest, cianuri și 114 compuși organici. Împărțirea acestor poluanți prioritari în 10 grupe generale este dată în tabelul 2 /42,43/.

Compușii organici volatili (CsVO) care se află printre cei 129 de poluanți prioritari desemnați de EPA, sînt prezentați în tabelul 3.

**Tabelul 2. Poluanți prioritari E.P.A.**  
**COMPUȘI** **Nr. al com-  
 pușilor.**

<b>Organici</b>	
Pesticide și metaboliți	21
Difenilpoliclorurați	7
Halogenuri alifatic	26
Eteri	7
Aromatice monociclice	12
Fenoli și cronoli	11
Eteri italați	6
Aromatice policiclice	16
Nitroso-amine și alți compuși cu azot	7
<b>Anorganici</b>	
Metale	13
Asbest	
Cianuri	

Poluanții intră în clasificarea largă a compușilor xenobiotici, adică a compușilor care sînt generați în mediul înconjurător prin acțiunea omului și apar în concentrații mai ridicate decît "natural", fie în cadrul mediului înconjurător, fie în alte domenii. Chemical Abstract's Service Registry se anualează peste 5 milioane de substanțe chimice "cunoscute", acestea neocuprînd în mod nece-

car toate substanțele ce apar pe cale naturală și nici pe cale rezultate de la degradarea chimicalelor sintetice, degajate în mediul înconjurător. În 1984 NAS (National Academy of Sciences) a

**Tabelul 3**

Nr. Denumire	Nr. Denumire	Nr. Denumire
Ort.	Ort.	Ort.
1. Acroleină	11. Cloroforn	21. Clorură de metil
2. Acilonitril	12. Diclora-brom metan	22. Clorură de metilen
3. Bensen	13. Diclora-difluor metan.	23. 1,1,2,2-Tetraclor etană.
4. Clorometil eter	14. 1,1-diclora etan	24. Tetraclor etană
5. Bromoforn	15. 1,2-diclora etan	25. Toluen.
6. Tetraclorură de carbon.	16. 1,1-diclora etană	26. 1,2-Trans diclora etilen.
7. Clorbensen.	17. 1,2-diclora propan	27. 1,1,1-Tricloroetan
8. Clordibrom metan	18. 1,3-diclora propan	28. 1,1,2-Tricloroetan
9. Clor-etan	19. Etilbenzen	29. Triclor fluor metan
10. 2-clora etil vinil eter.	20. Bromură de metil	30. Tricloroetană
		31. Clorură de vinil.

tras concluzia că 66.000 de substanțe chimice sînt folosite comercial în SUA ca medicamente, pesticide, aditive la alimente, substanțe cosmetice și pentru alte scopuri chimice. Pe scară internațională, o mare gamă de amestecuri, fie individuale, 45.000 de substanțe sînt negociate internațional. Se estimează de ase amea, că 1000 de noi substanțe chimice intră în producția comercială anuală. Producția mondială totală a substanțelor chimice organice antropogenice este estimată la 100 milioane de tone/an cu 150 substanțe chimice produse în cantități mai mari de 50.000 t/an. Cu toate acestea da-

tele ecotoxicologice sînt estimate pentru mai puţin de 10.000 din aceste substanţe /43/.

### 3.2. Originea poluanţilor prioritari.

Decretul de permisiune a enunţat noi standarde privitoare la performanţele sursei şi pretratarea pentru diferite industrii/44, 45/.

Probe de reziduri industriale au arătat că aproximativ jumătate din compuşi de pe lista poluanţilor prioritari apar în scurgerile industriale, cu o frecvenţă care motivează măsuri de control pe scară largă. Pe lângă compuşi care rezultă pe parcursul proceselor de tratare, cum ar fi de exemplu clorurarea apelor reziduale, unde se generează clorform, majoritatea poluanţilor organici sînt originali din 5 categorii industriale majore: rafinarea petrolului, compuşi organici şi industria de substanţe sintetice, oţelării şi prelucrarea cărbunelui, procese textile şi prelucrarea hîrtiei/46, 47, 48/.

Probe de la 40 de locuri de prelucrare a fibrelor sintetice şi produselor chimice organice, au confirmat că poluanţii prioritari sînt în principal asociaţi cu apele produse, sau procese care implică anumiţi precursori, sau combinaţii de procese generice şi sînt în general asociaţi. Industria însă nu constituie singura sursă de poluanţi, sau singura răspunzătoare pentru expunerea mediului înconjurător la compuşi chimici, şi consumatorii au partea lor de vină. Folosirea gasolinei, spray-urilor canceroseli, pesticidelor şi îngrăşămintelor duc la poluanţi ce se elixină direct în mediul înconjurător de către consumatori. Reziduri de la fabricile de prelucrare a hîrtiei uzate, constituie o altă sursă de xenobiotice. Pierderile accidentale prin scurgere, deversări ilegale de depozitare a rezidurilor necontrolate şi întimplătoare, constituie alte căi prin care mediul înconjurător este contaminat. De fapt tehnici inadecvate de deversare au fost cotate ca o cauză principală de contaminare a apelor de suprafaţă şi subterane/49-52/.

Rezenenarea substanţelor ca poluanţi prioritari se bazează pe mutagenitate, carcinogenitate şi teratogenitate. Agenţii potenţial teratogeni, perturbă creşterea celulelor, induc moartea celulelor şi dereglează procesele morfogenetice (malformaţii). Contaminarea mediului înconjurător duce adesea la contaminarea lanţului alimentar şi expunerea la aceşti poluanţi, fie ca medii de lucru, fie accidental prin catastrofe (cum este cazul de la Bhopal) sau poate cauza epidemii de boli infecţioase/53-57/.

Un rezumat al originii şi al evoluţiei poluanţilor este ilustrat în figura 10. În mediul înconjurător scarta poluanţilor depinde

de diferite procese chimice cum ar fi: oxidarea, reducerea, hidrolize și fotoliza, procese fizico-chimice (cum ar fi: adsorbție etc) și procese biologice (biodegradarea, transformarea, bioacumularea și biopolimerizarea).

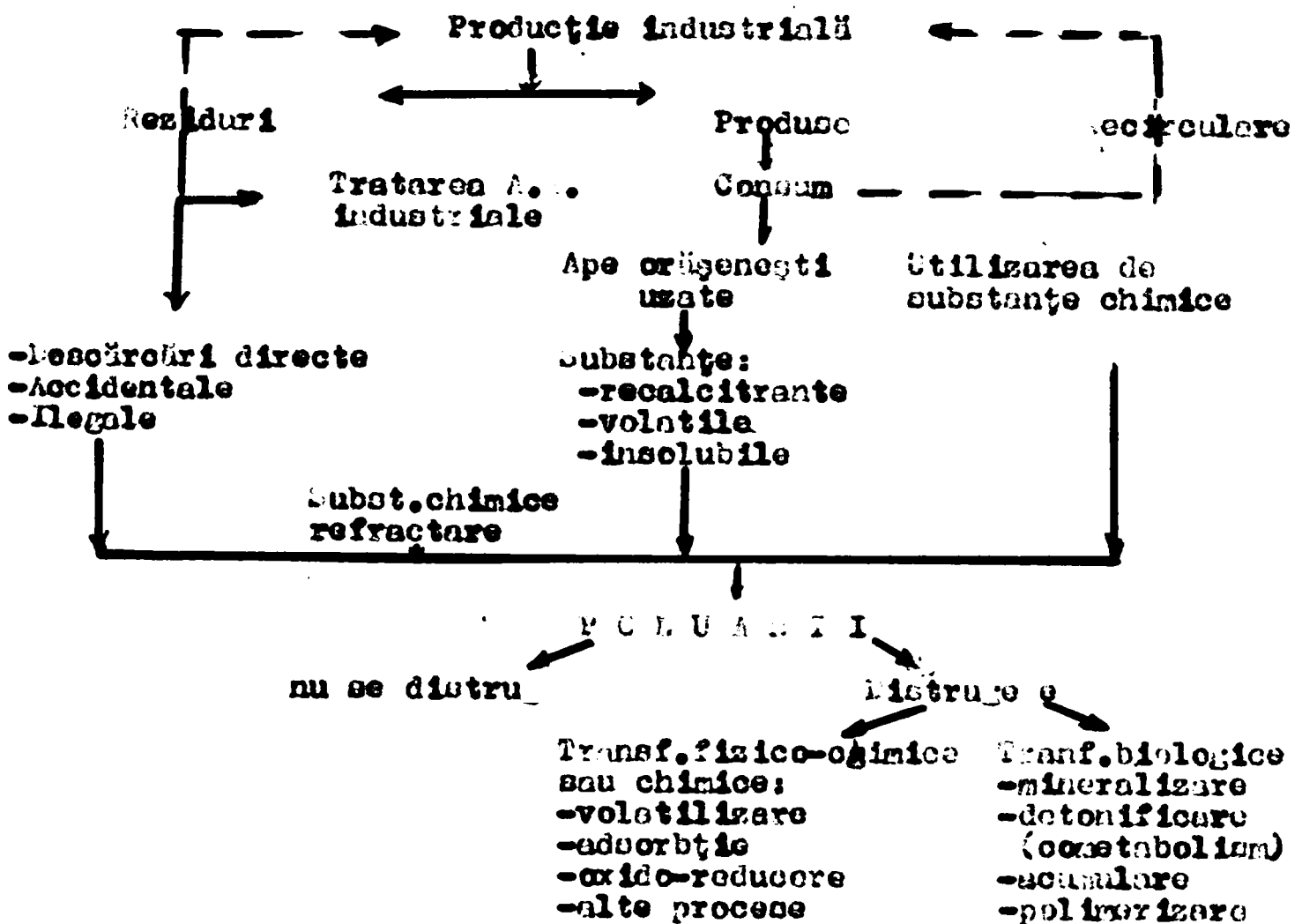


Fig.10 - Originea și evoluția poluanților prioritari.

### 3.3. Poluanți organici în apele de suprafață și subterane.

Poluanții organici din apele de suprafață, precum și cei detectați în apele de adâncime sunt introduși prin efluenții apelor reziduale tratate/53/. Astfel, în apele de suprafață a râului Clott s-au determinat cantitativ pentaclorfenolul, 2,3,4,5-tetraclorfenol, 4-nonilfenol, tetracloretilenă și 1,4-diclorbenzen. S-au colectat probe lunar, timp de 1 an, din patru localități de-a lungul râului Clott, din două râuri mici și din afluenții a două uzine de tratare a apelor reziduale municipale. Concentrațiile și natura încărcării, stabilită pentru râul Clott, au arătat că toți acești micropoluanți sunt introduși în principal în riu prin efluenții apelor reziduale tratate. Fenolii superiori clorurați, rămân neschimbați în riu, în timp ce alți poluanți sunt afectați de diferite procese biologice și fizico-chimice/54/.

Apele de adâncime conțin și ele cantități importante de poluanți prioritari. În experiențele efectuate în Elveția, s-au instalat rețele

538656  
56 D

de observație pentru ape de adâncime, provenită din riul Glatt, lângă Glattfelden și din riul Aare lângă Kleindettingen. Din aceste două puncte de observație a fost posibil să se urmărească infiltrarea apei din riu în ape de adâncime. Măsurătorile, realizate timp de 1 an au arătat persistența 1,1,1-triclorretanului și cloroformului care s-au deplasat rapid în orice condiții. 1,4-Diclorbenzenul a fost eliminat în condiții aerobe de-a lungul primilor 10 m și traseului de infiltrare. Compuși solubili în apă, proveniți din combustibili petrolieri și gazolină au fost eliminați pe o distanță de 2 m de la fundul rului. Aceste eliminări pot fi atribuite transformărilor biologice.

În experimentele de laborator s-a studiat comportarea în procesul de sorbție a compușilor organici nepolari și a fenolilor clorurați pe diferite materiale solide. S-a stabilit că sorbția unui compus depinde în primul rând de conținutul în carbon organic al "aquiferului" și de caracteristicile lipofilice ale părților chimice. Modele de calcul simple permit estimarea deplasării compușilor individuali, în funcție de deplasarea apei/55-59/. În apele de adâncime se găsesc cantități apreciabile de hidrocarburi halogenate. Cauza majoră a contaminării apelor subterane, cu aceste substanțe chimice organice, e constituie deversările apelor reziduale industriale și utilizarea pesticidelor.

Un interesant studiu efectuat în trei țări: USA, Cehoslovacia și Ungaria, a urmărit concentrația unor poluanți organici prioritari în decursul a trei ani (1980-1983), concomitent în apele de suprafață, vegetație și sol, în anumite zone de referință (rezervații biosferice). Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 4./70/.

Recent toate eforturile pentru evitarea poluării, au fost îndreptate asupra reducerii poluării, rezultate din surse principale cum ar fi apele menajere și apele reziduale industriale: 71-75/.

În lupta contra poluanților prioritari este indicată utilizarea unei strategii cu multe bariere. Aceste bariere sînt de diferite domenii: tehnice, economice și de gestiune. Aceste bariere multiple constau de exemplu: dintr-un control sever al sursei (control asupra producțiilor și utilizărilor lor), tehnologiei propriu-zise, recirculării și final al instalației de tratare/72/.

În apele brute de suprafață, care sînt utilizate în procesul de potabilizare se află o serie de compuși organohalogenati (fig. 11). Originea lor constă în produsele și subprodusele industriale.

Compuși organohalogenati nevolatili constituie proporția cea mai mare a poluanților din apele brute de suprafață. Aceiași poluanți se află și în apele subterane.

Tabelul 4. Valorile concentrațiilor unor poluanți organici în apele, vegetația și solul zonelor de rezidență.

Locul și perioada

observațiilor

3,4-benzopiren DIT Lirdan 3,4B-piren DIT Lirdan 3,4B-piren DIT Lirdan

Continentalul european

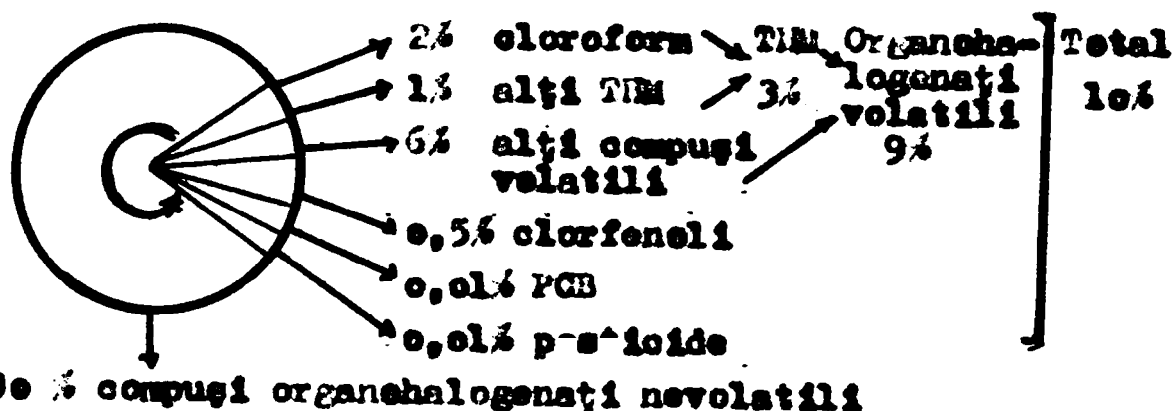
Metite Cehalova la 1980	1	25	23	15,3	45	59	-	47	38
Poptamo, Ungaria 1980	4	2,7	1	4,2-26	12-61	5,5-82	1,6	20	3,0
Morozinski, URSS 1970-1983	1,3-4,0	10-70	5-11	2,5-4,8	4,3-24	0,3-5,3	1,3-4,3	28-40	4,0-5
Kavkazokii, URSS 1982-1983	0,7-3,4	30-153	54	12,4	54	34	0,84	21,3	5,6

Continentalul asiatic

Morovo, URSS 1980-1983	3	45	44	7,3-10,8	23-57	9,4-14	0,6-7,4	2,8-27	41-
Clotkhalokii, URSS 1983	-	-	-	-	5,3-40	1,7-28	3,4	5,4	1,3
Meri-Celekokii 1983	-	60	34	-	42-90	8,0-72	-	50	12
Margineinokii 1983	-	23	12	7-8,2	12-45	3,9-7,8	3,5	14	7,8



Fig.11-Relația compuşilor organohalogenati în apele de suprafață din zonele industriale.



În cazul cînd aceste surse de apă sînt utilizate pentru potabilizare sînt necesare luarea unor decizii cu privire la reducerea concentrației poluanților din apă sau eliminarea lor prin procedee combinate fizico-chimice și biologice.

#### 4. FORMAREA COMPUȘILOR HALOGENAȚI ÎN PROCESUL DE TRATARE CU CIO. A APELOR DE SUPRAFAȚĂ.

##### 4.1. Acțiunea clorului asupra unor poluanți organici conținuți în apă.

Cercetările mai vechi și cele foarte recente, efectuate în special în SUA, Elveția, FRG, Franța au incriminat tehnicile de clorare, socotindu-le responsabile de formarea compuşilor organoclorurați, care înrăutățesc proprietățile organoleptice ale apei și prezintă anumite pericole pentru sănătatea consumatorilor/20/.

Compușii organici toxici care au fost identificați în apa potabilă se împart în două grupe mari. Primul grup este format din substanțele chimice organice prezente în apele de suprafață. Peste 700 de astfel de compuși au fost identificați în apa potabilă, ei reprezintă doar 10% din carbonul organic total măsurat în apă/77,78/. Sistemul de tratare a apei convențional nu reușește să îndepărteze acești compuși organici. În cea mai mare parte, aceste substanțe sînt compuși organici sintetici prezenți în apele de suprafață ca rezultat al deversării apelor industriale reziduale sau din operațiile agricole/79-82/. O parte din acești compuși sînt degradați lent în procesele naturale care se petrec în apă. Se găsesc cantități variabile de pesticide clorurate care au efecte toxice și sînt greu de îndepărtat din apă/83/.

organici  
Cel de al doilea grup de compuși/toxici care sînt prezenți în apa potabilă rezultă din reacțiile chimice ce se petrec în timpul tratării apei. Clorul care este adăugat pentru tratarea apei reac-

ționează cu compuși organici sintetici și naturali existenți în apă producând compuși organici clorurați/84-90/. O serie de lucrări recente arată că acești compuși organici halogenați formați au proprietăți toxice, mutagenice și cancerigene/90-94/.

#### 4.2. Clasificarea compușilor organohalogenati.

Lărea varietate a compușilor organici halogenați prezenți în apă, face dificilă determinarea gradului de poluare cu fiecare dintre aceștia.

Compușii organici halogenați au fost clasificați ca substanțe toxice, persistente, biocumulabile și neacumulabile. Substanțele biocumulabile se clasifică în funcție de proprietățile fizice și chimice. Unii cercetători fac o distincție între substanțele hidrofile și liofile, fiecare din ele divizându-se în alte două clase, prezentate în figura 12/95/.

Compuși organici halogenați toxici, persistenti, biocumulabili.

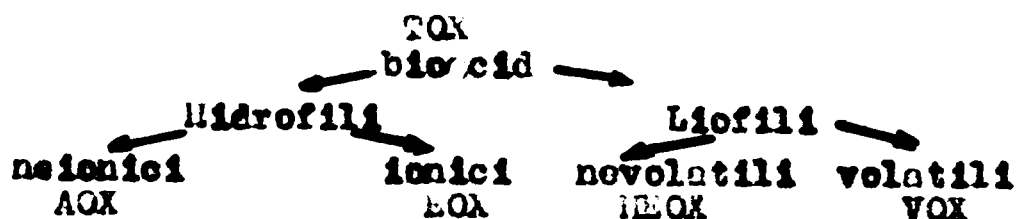


Fig.12. Clasificarea compușilor organici halogenați.

în care:

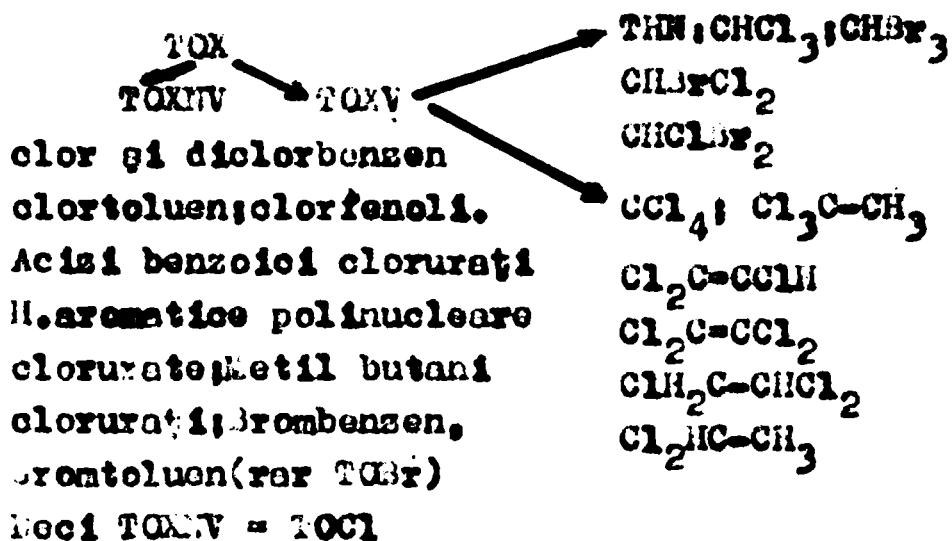
- TOX - compuși organici halogenați totali; VOX - compuși organici halogenați volatili; EOX - compuși organici halogenați extractibili în hexan; AOX - compuși organici halogenați adsorbabili; IOX - compuși organici halogenați extractibili.

Clasificarea propusă de V. Cocheci și alții/20/, ținea seama de totalitatea compușilor organici halogenați, existenți în apele tratate cu clor.

Compușii organici halogenați notați prin TOX (totalitatea compușilor organici halogenați), care se formează în urma reacțiilor clorului, respectiv al celorlalți halogenați cu substanțele organice din apă (numite și precursori) se clasifică după alți cercetători, în funcție de volatilitatea și masa lor moleculară în: a) compuși organici halogenați cu masă moleculară mare și cu mai mult de 2 atomi de carbon în moleculă, notați TOXIV (totalitatea compușilor organici halogenați nevolatili); b) compuși organici halogenați cu masă moleculară mică, conținând 1 sau 2 atomi de carbon în moleculă, ușor volatili notați TOXV, prezentați în figura 13.

În general compușii organohalogenati sînt compuși a căror moleculă conține unul sau mai mulți atomi de halogen (clor, brom, iod) denumiți TOX. Ei se împart în: compuși organici halogenați volatili sau

Fig. 13. Clasificarea TOX propusă de V. Coșeci.



purjabili(TOXV) conțin mai puțin de 4 atomi de carbon în moleculă și compuși organici halogenați nevolatili nepurjabili(TOXIV) conțin de la 4 atomi de carbon în moleculă. Compușii organici volatili(TOXV) conțin și grupa TH, formată din:cloroform,diolor brom-metan,clordibrom-metan,diolor-iod-metan și compuși de forma: 1,1,1-tricloroetan, tridibrometan,tetraclor etenă și 1,1,2,2,tetracloroetan.Aceștia reprezintă în medie 5-10% din totalul compușilor organohalogenati în apele naturale și 15-20% din total în apele tratate.

Compușii organici halogenați nevolatili sînt formați din hidrocarburi clorurate,polifenoli clorurați etc.Au greutate moleculară mare și reprezintă în medie 90-95% din totalul compușilor halogenați din apele naturale și 75-85% din total în apele tratate.Fracțiunea identificată reprezintă pînă la 1% din compușii nevolatili cuprinde pesticide,bifenilpoli-clorurați(PCP)clorfenoli/72/ iar fracțiunea neidentificată reprezintă în general 99% TOCLIV și mai mult de 75% din compușii prezenți în apele potabile brute.

#### 4.3. Prezența compușilor organici clorurați în apa brută și apa tratată.

Înainte de 1970,considerațiile cu privire la reacțiile secundare ce se petrec în timpul tratării cu clor se limitau doar la formarea compușilor cu clor legat(cloramino)și clorfenoli care provocau gust și miros apei potabile.Lista cu produșii secundari rezultați în procesul de clorurare s-a mărit în momentul utilizării unor procedee de analiză modernă a apei potabile/96,97/.

În 1972 EPA sonda leasă identificarea unor substanțe organice, potențial toxice în apa potabilă prelevată din riul Mississippi-Louisiana.Acest raport a fost urmat de un alt studiu al lui EPA care a stabilit o listă de 82 compuși organici în apa potabilă din New Orleans.Au fost identificați câțiva compuși în apele studiate,suspectați de a se forma prin acțiunea clorului.

În 1974 Hook publică rezultatele investigațiilor conduse la Netherland care arată că se formează cantități de compuși organici halogenați la tratarea apei cu clor. În același an, dar puțin mai târziu, în SUA, Bellar, Lichtenberg și Kroner informează despre formarea unor cantități de compuși organo-clorurați în rețelele de apă potabilă din SUA. Cercetătorii amintiți ajung la concluzia că acești compuși organici halogenați găsiți în apa potabilă sînt formați ca rezultat al acțiunii clorului asupra substanțelor organice din apă/90-103/.

NORS(National Organics Reconnaissance Survey)demonstrează că prezența THM în apa potabilă tratată este foarte răspîndită și este consecință a tratării cu clor. Programul NORS a avut trei obiective majore:a) determinarea gradului în care sînt prezenți în apă potabilă următorii 6 compuși:cloroform, bromdihlorometan, dibromclorometan, bromoform, 1,2-dihloroetan și tetraclorură de carbon; b) determinarea influenței metodelor de tratare a apei asupra formării acestor compuși;c)determinarea conținutului organic al apei potabile.

S-au investigat următoarele categorii de surse exprimate în tabelul 5.

**Tabelul 5- Categorii de surse investigate.**

NR. crt	SURSA	PERCENTE
1.	Apă subterană	20
2.	Apă lacuri	33
3.	Apă riu	47

**Tabelul 6- Procedee de tratare**

NR. crt	PROCEDUR	PERCENTE
1.	Dezinfectie.	100
2.	Clorinare	99(placate în unele locuri din sistemul de tratare).
3.	Ozonizare	1(e singură tratare).
4.	Clorinarea apei brute.	75
5.	Ozonizarea apei brute.	1
6.	Poliectrolit utilizat.	22
7.	Carbon activ pulbere utilizat.	25
8.	Cărbune activ granulat(GAC).	10

În tabelul 6 sînt prezentate procedeele de tratare aplicate la probele luate în studiu. Ca 86% din aceste uzine utilizează pentru tratarea cu clor a apei brute, doze cuprinse între 1-6 mgCl<sub>2</sub>/l, clorul rezidual în apele finale fiind la 60% sub 0,8 mg/l. Din rezultatele analizelor din cele 80 de localități, la 30 nu au fost detectați compuși urmăriți în apele brute testate. Cloroformul a fost prezent în 40 de localități, în concentrații mai mici de 1 μg/l, cu excepția unei localități Whiling, care primea apă brută clorată. Bromdihlorometanul a fost prezent în 7 localități în concentrații mai mici de 0,8 μg/l.

1	2	3
9. Dedurizare		25
10. Precipitare		22
11. Zeolit		3
12. Control gust-miros		38

Dibromoclorometan s-a găsit doar în apa brută din Whilling. Bromoformul nu s-a găsit în nici una din apele brute din localitățile testate. Prezența acestor compuși în apa potabilă s-a datorat procesului de tratare cu clor. Pentru tratare s-a

utilizat la toate clorul, doar la unul singur s-a folosit ozonul. În figura 14 este prezentată distribuția frecvenței trihalometanilor în apele potabile testate. Analiza de 1,2-dicloroetan și tetraclorură de carbon s-a efectuat deoarece aceste substanțe s-au găsit și anterior în alte ape potabile și posedă o semnificație potențială în ceea ce privește sănătatea. Au fost detectați în unele ape brute și respectiv în apele potabile obținute din acestea, ceea ce confirmă că au fost contaminate de apele brute și nu s-au format în procesul tratării.

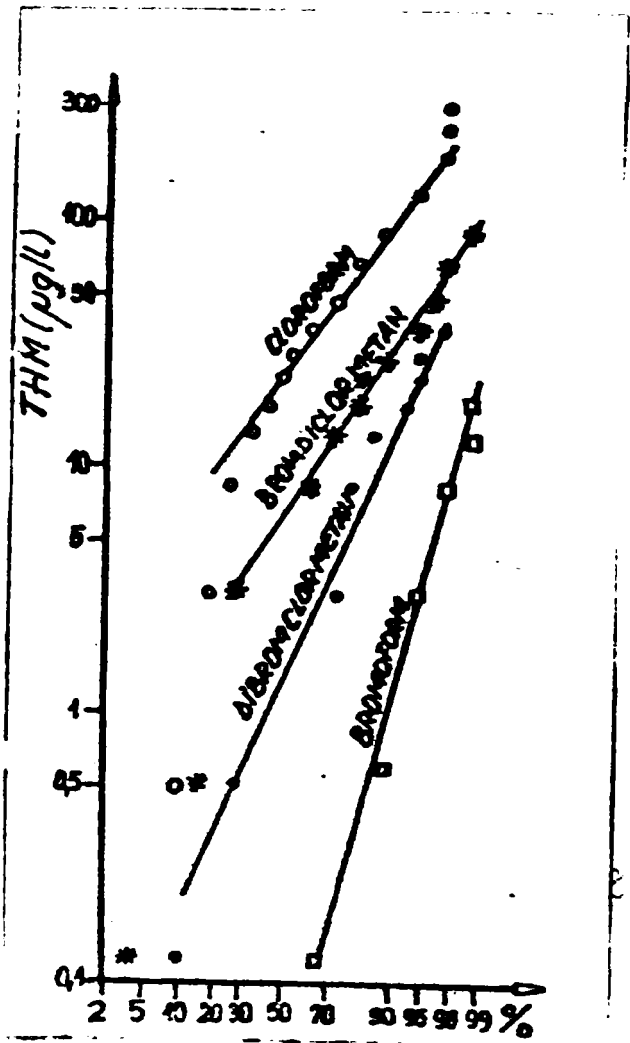


Fig. 14 - Distribuția frecvenței THM.

a indicat că factorul dominant ce influențează formarea produselor secundare la clorare a fost nivelul organic general al apei (TOC) cu condiția adăugării unui exces de clor pentru a avea cantitatea necesară de clor rezidual. În figura 15 este prezentată corelația între concentrația THM și încălcarea organică a apei exprimată prin TOC nevolatili (NVTOC) coeficientul de corelație este 0,98. Corelația între THM (concentrația totală de THM) și necesarul de clor este prezentată în figura 16. Necesarul de clor s-a calculat ca fiind diferența dintre doza aplicată de clor și clorul rezidual. Coeficientul de corelație este 0,85. Deci concentrația TOC NV a apei brute a fost aleasă ca o variabilă dominantă. S-au format 6 clase de ape brute în funcție de concentrația TOC NV. Sursele de apă subterană au avut o concentrație în THM medie mai scăzută decât apele de suprafață.

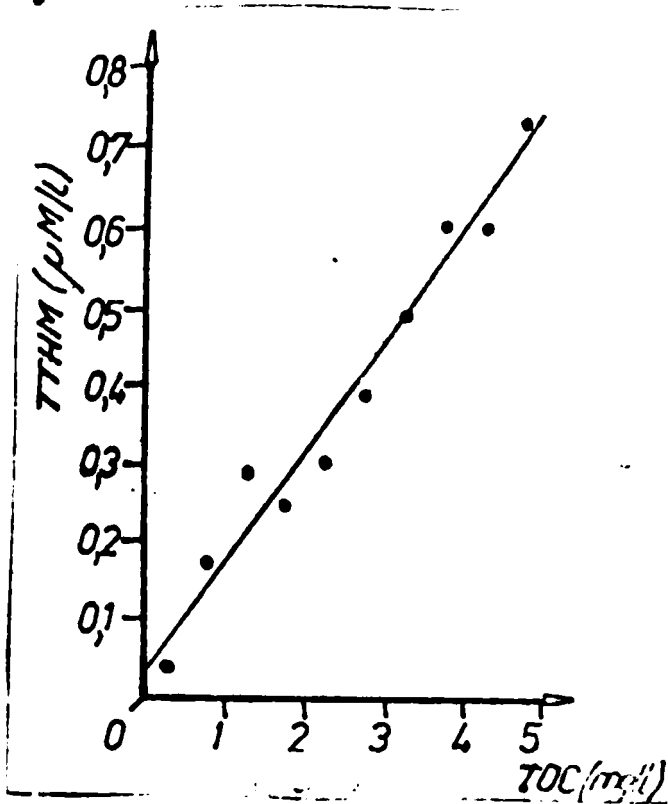


Fig. 15 - Correlația între THM și HVTOC

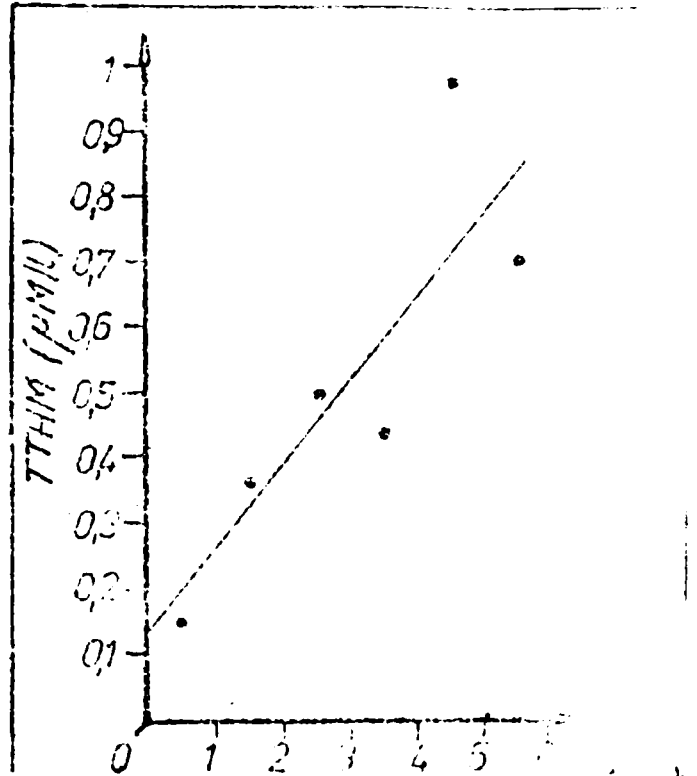


Fig. 16 - Corelația între THM și necesarul de clor

Concentrații de THM mai ridicate s-au observat la localitățile unde s-a practicat clorarea apei brute cu doze mari de clor, care au determinat formarea unor cantități mari de THM. Se remarcă că apele potabile care aveau un conținut scăzut de clor rezidual (0,4 mg/l) au avut concentrația de THM mai scăzută.

Tabloul 7 - Influența sursei asupra for.ării THM

CATEGORIA	TOC în V. apei brute mg/l											
	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5						
	n <sup>x</sup>	THM <sup>xx</sup>	n	THM	n	THM	n	THM	n	THM	n	THM
Toate localit.	14	0,09	16	0,27	13	0,34	15	0,52	9	0,67	13	1,23
Ape subterane	10	0,06	2	0,21	1	0,11	1	0,19	0	-	2	1,63
Ape suprafață	3	0,19	6	0,27	6	0,46	12	0,55	5	0,66	7	1,35
Celelalte tipuri	1	0,13	8	0,29	6	0,27	2	0,50	4	0,68	4	0,82

n<sup>x</sup> - nr. de localități; THM<sup>xx</sup> - concentrația THM exprimată în mg/l

Folosirea apei de suprafață ca sursă de apă brută și clorarea ei cu concentrații mari de clor, în prezența unui clor rezidual de 0,4 mg/l intensifică for.area de THM/10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup>/.

Deoarece concentrații or. anici variază în ceea ce privește toxicitatea, compușii or. anici specifici trebuie să fie reglementați în apele potabile/10<sup>6</sup>, 10<sup>7</sup>/.

În efortul de a stabili un procedeu analitic mai facil de a controla nivelul organic în apă, s-au efectuat măsurători de absorbție în UV, emisia de fluorescență (EAF) și metoda fluorometrică

rapidă(102). S-a încercat corelarea acestor parametri, deși substanțele organice absorb în UV la diferite lungimi de undă și prezintă fluorescențe la diferite grade. Diagramele de corelare a concentrației TOCIV în funcție de fiecare parametru pentru apa finală arată un bolaj larg al datelor. Corelația totală nu este bună. Cele două tehnici de fluorescență se corelează rezonabil de bine una cu cealaltă dar nu cu concentrația TOCIV.

Majoritatea uzinelor de tratare a apei nu pot să îndepărteze compușii organici solubili din apa brută, iar dezinfecția și oxidarea creează compuși, care nu au fost prezenți în apa brută.

Prezența unui compus organic în apa potabilă finală nu este semnificativă, cu condiția ca concentrația să nu poată avea un factor de risc asupra sănătății.

Cei patru trihalometani: cloroformul, bromoclorometan, dibromometan și bromoformul sunt răspândiți în apele potabile clorate și sunt un rezultat al clorinării.

În general, concentrațiile totale de trihalometani sunt legate de conținutul organic al apei, măsurat prin testul de carbon organic total nevolatil, atunci când în probele de apă potabilă s-a adăugat doza de clor, pentru a crea un clor rezidual. Concentrații mai ridicate de trihalometani s-au stabilit în următoarele condiții: sursa de apă fiind apa de suprafață, practicarea clorării apei brute și în cazul unei concentrații mai mari de 0,6 mg/l clor rezidual. În studiile efectuate în diferite țări rezultă că trihalometanii formați la preclorarea apei nu sunt reduși prin coagulare și ozonizare. Este interesant de notat că postclorinarea cu o doză de 0,8 mg/l<sub>2</sub>/l duce la creșterea THM de la 69 la 102 μg/l. Rezultatele prezentate dovedesc că preclorarea apei brute este vătămătoare pentru tratamentul ulterior modern sau clasic.

Modul exact cum se formează THM în timpul tratării cu clor a apelor naturale este foarte dificil de descris din cauza dificultăților de caracterizare a precursorilor organici(109-115/).

#### 4.4. Precursorii compușilor organici halogenați.

Precursorii compușilor organici halogenați sunt fie substanțe organice naturale(Natural Organic Matter-NOM) care se află în sistemul natural acvatic, fie substanțe organice artificiale. O serie de cercetări clasifică substanțele organice naturale după proprietățile lor fizico-chimice(116-117).

Oden propune o clasificare care îi împarte în substanțe organice solubile în alcalii care conțin trei clase: acizi fulvici, acizi humici și acid himatomelanic și substanțe organice insolubile

in alcalii care conțin carbonul humic 118-120/.

In figura 17 este redată schema fracționării substanțelor humice după Oden Page.

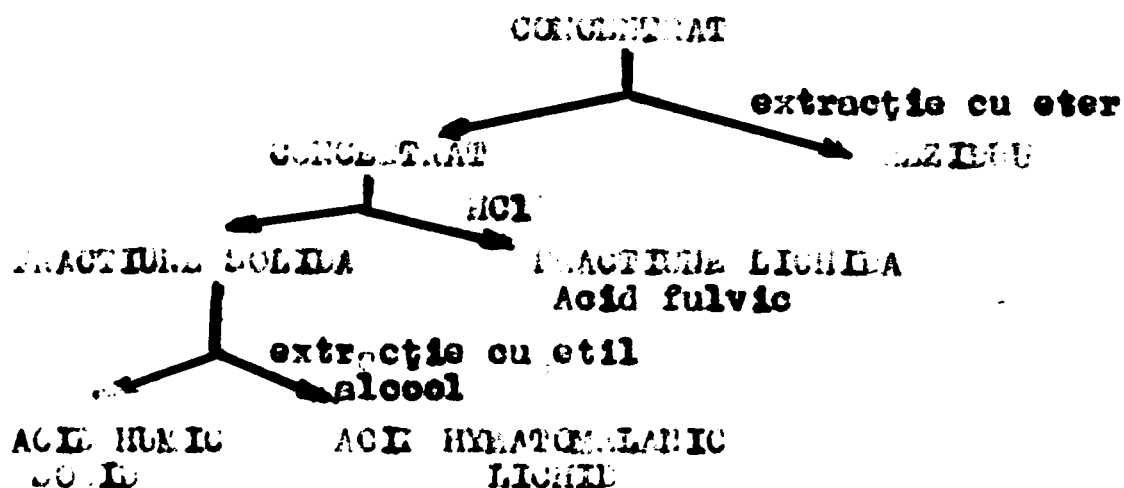


Fig.- Schema fracționării Oden-Page.

Acizii humici sînt componenți acizi ai substanțelor humice care sînt solubili în mediu bazic și precipită în mediu acid. Acizii fulvici sînt componente acide ale substanțelor humice care sînt solubile atât în mediu bazic cit și acid.

Page deosebește două fracțiuni acid humic și humine. Greutatea moleculară a acizilor humici este mai mare pînă la 100.000 sau mai mult, iar a acizilor fulvici este cuprinsă între 100 și 1000. Utilizând

Tabel 8 - Distribuția substanțelor humice în funcție de greutatea lor moleculară.

GREUTATE MOLECULARA	%
1.000	7-12
10.000	18-23
20.000	37-40

membrane speciale Gjeasing a observat următoarea distribuție a materiilor humice (tabelul 8). Lucrările lui Black și Christman cu privire la natura chimică a substanțelor humice sînt prezentate în tabelul 9.

Tabel 9 - Compoziția chimică a substanțelor humice.

Componentul humic	Compoziția în greutate				
	C	H	N	O	S
Fulvic	42,5	5,7	2,0	50,8	0,15
Hymatomelan-	49	5,1	1,2	44,4	-
Humic	29,4	5,9	1,9	62,9	0,29

Foarte interesante sînt testele conduse de Babcock și Singer/121/

care au evaluat potențialul de formare a THM din acizi humici și fulvici, prezentate în tabelul 10. Rezultă

că acidul humic reacționează mult mai rapid cu clorul producînd  $CHCl_3$ . Acestă indicație faptul că acizii humici sînt răspunzători de producerea THM. De asemenea s-a constatat că acizii humici sînt mai ușor de îndepărtat prin procedeele de tratare convenționale, decît acizii fulvici. Acizii fulvici par să fie cei mai răspîndiți în apele naturale. In general, acizii fulvici au o greutate echivalentă mică.





sunt formate dintr-o masă uriașă amorfă de condensate polietorice, prezentând anumite grupe funcționale la suprafața sa care reacționează cu clorul pentru a produce TOX. Grupele funcționale prezen-

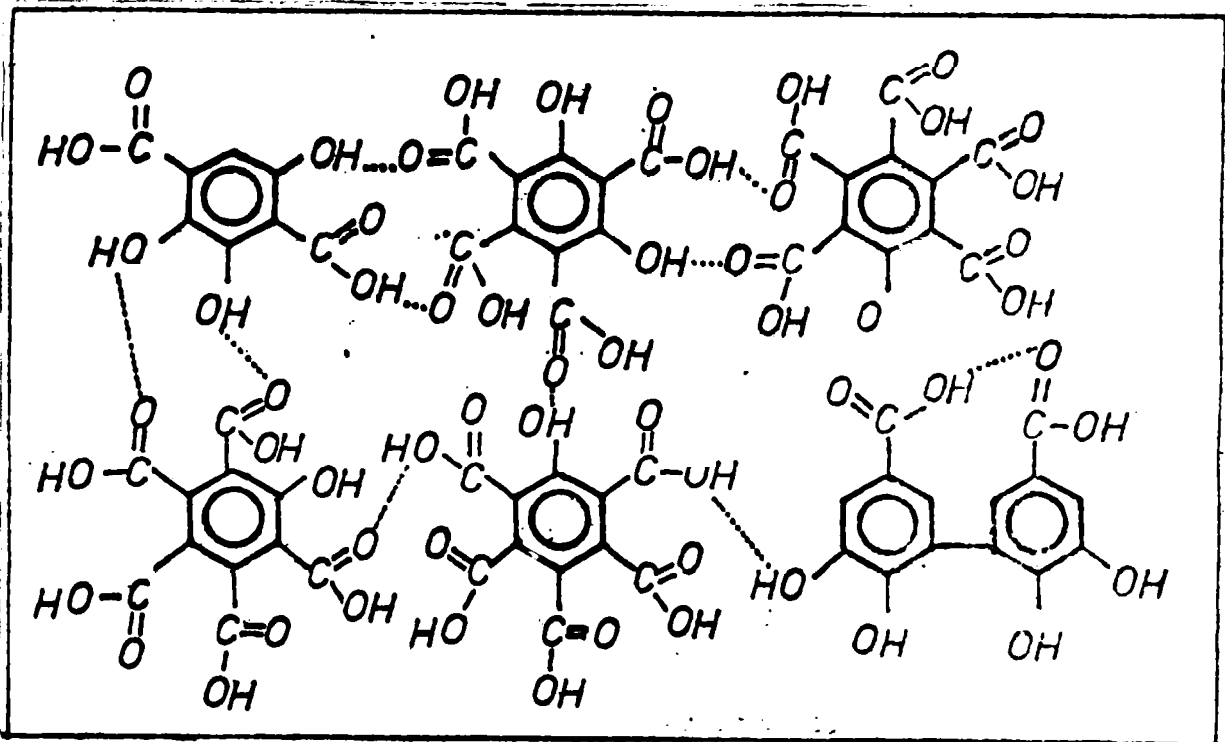


Fig.19-Structura nucleului acizilor humici propusă de Jhan. În figură sînt cîteva din cele identificate și raportate în ultimii anisimetadihidroxibenseni, metilcetone,  $\alpha$ -cetone/127-132/.

Majoritatea apelor de adîncime conțin mai puțin de 2 mgTOC/dm<sup>3</sup> deși există și excepții. Apa de mare conține 0,5-5 mgTOC/dm<sup>3</sup>. Nivelul mediu al TOC-ului pentru 62 ape de suprafață studiate de NORD a fost de 3,5 mg TOC/dm<sup>3</sup>/14/.

John Ertel de la Universitatea din Washington (Seattle) consideră că structura substanțelor humice este puternic dependentă de componentele biologice din care ele provin. Cele mai mari diferențe sînt între componentele care provin din mediul terestru și cel marin. Astfel, acizii humici terestri care derivă în general din lignină, sînt mai aromatici decît acizii humici marini, în timp ce substanțele humice marine au un conținut mai mare de proteine și hidrați de carbon, care sînt componentele principale ale algelor marine/133-144/.

În tabelul 14 sînt prezentate sursele de precursori ai TOX /96/.

O serie de cercetări indică ca precursori ai formării TH și alte substanțe organice/145/. Astfel, compușii organici conținînd grupe cetonice  $-COCH_2CO$  și alchidice  $-COCH_2-CHO-$  produc cloroform în cantități remarcabile. Din clasa cetonelor, de exemplu metilcetona produce cloroform. Spre deosebire de substanțele humice care sînt prezente în concentrație de 1-2 mg/l în apa naturală, metil-

estonole se găesc în concentrații de 10-90 ug/l. Ele reacționează

**Tabelul 11 - Sursele de precursori ai TOX.**

.....

SURSA	COMPONENTII
Plante	Acid fulvic și humic și produși de degradare (resorcină, acid vanilic, acid syringic, acid 3-5-tridioxibensoic).
Alge	Biomasa algelor; aminoacizi și pirimidină (triptoforprolină, uracid); exudați extracelulari proteici.
Industria	Efluenți (fenoli).

.....  
 cu clorul pentru a da maximum 4-6%  $CHCl_3$ , deci ele nu sînt precursori importanți ai haloformilor.

Rezultatele unor studii recente au demonstrat că pot fi precursori ai  $CHCl_3$  atât fenolii cît și anilina. Din datele obținute se constată că fenolii produc  $CHCl_3$ , chiar cînd sînt total substituiți (pentaclorfenol). Compușii conținînd grupe o-dihidroxi au condus prin clorinare la o cantitate mică de  $CHCl_3$  (catecolul, pirogalolul) spre deosebire de compuşii m și p-dihidroxi (resorcină) și hidrochinonă care produc o cantitate mai mare de  $CHCl_3$  (146/148). În tabelul 12 sînt prezentate vitezele de formare a THM pentru diferiți precursori.

**Tabelul 12 - Viteza de formare a THM**

Viteză nulă (0)	Viteză mică (0,01-0,09)	Viteză medie (0,1-0,9)	Viteză mare (0,2-0,3)
Acid oxalic	1- alanină	acid p-hidroxi-benzoic	resorcină
Acid picric	2-etil, 1-3-hexandiol	4-clorfenol	acid humic
Acid benzoic	4-nitrofenol	anilină	2-6-dimetilfenol.
1-pentanol	2-4-dimetilanilină.	parachinonă	pentaclorfenol.
alcool benilic.	4-nitroanilină	m-dimetilanilină.	hidrochinonă.
2-propanol	difenilcetone	4-aminofenol	m,m-di-etilanilină.
etanol	pirocatehină	3-5-dimetilfenol.	4-metoxifenol

.....  
 În afară de categoriile de substanțe organice prezentate mai sus ca precursori ai THM, studii de laborator au demonstrat că metabolizii anumitor alge au capacitatea de formare a THM prin clorinarea apei respective. Kovris și Baum au fost primii care au prezentat date care demonstrează în mod clar faptul că clorinarea algelor (biomasa algelor și produsul lor extracelular) au drept rezultat producerea cloroformului. Astfel, după un timp de contact de 100 h, cu 40 mg  $Cl_2$ /l, clorofila solubilă în concentrație de 1,7 mg/l

produce aprox. 250 µg/l CHCl<sub>3</sub>. Astfel, s-a demonstrat că algele verzi și albastre, produc materiale extracelulare care în urma tratării cu clor formează o cantitate de CHCl<sub>3</sub> pe unitatea de carbon organic, de același ordin de mărime ca cel obținut prin tratarea cu clor a apelor cu conținut de acizi humici și fulvici. În același timp, cantitatea de CHCl<sub>3</sub> obținută prin clorinarea materialului extracelular este mai mare decât cel obținut la clorinarea bionacei de alge. Se presupune că acești precursori ai THM sunt eliberați în cantitate mult mai mare în perioada exponențială a ciclului de viață al algelor/137/.

#### 4.5. Cinetica formării THM.

Reacția obișnuită de formare a haloformilor în chimia organică este de ordinul "o" în raport cu clorul, dar în reacțiile complexe ce au loc în apele naturale este foarte greu de apreciat. Dacă se consideră împreună clorul și substratul organic, atunci se pot scrie două ecuații: una care descrie cantitatea de clor consumată și cealaltă care descrie reducerea cantității de precursor sau rata producerii THM/149/. Formarea THM poate fi descrisă de expresia stoichiometrică:



în care A=HOCl; B=TOC; C=THM, iar  $k_n$  este constanta de ordinul n al reacției. Această expresie stabilește că 3 moli de HOCl reacționează cu 1 mol de carbon a precursorilor organici pentru a forma 1 mol de THM. Expresia vitezei, pentru formarea de THM este dată de relația:

$$\frac{dq}{dt} = k_n [A]^m [B]$$

presupunând că viteza de formare este de ordinul 1 în raport cu TOC și ordinul "n" în raport cu HOCl. Concentrația clorului A poate fi corelată stoichiometric de C prin definirea unui randament "f" al THM-ilor ca moli de THM formați pe moli de Cl<sub>2</sub> consumat. Expresia vitezei devine:

$$\frac{dq}{dt} = k_n [B] \left[ A_0 - \frac{3q}{f} \right]^m$$

unde Cl<sub>2</sub> liber este exprimat ca  $f = \frac{3C}{A}$ . Astfel, randamentul f poate fi determinat prin măsurarea concentrației de THM când A=0. Ecuația de mai sus este un model cinetic, cu trei parametri:  $k_n$  - constanta de viteză, n-ordinul de reacție în raport cu clorul, f-randamentul de formare a THM-urilor, toate trebuind să fie determinate empiric, pentru sistemul particular studiat.

Pentru un set de reacții, expresia vitezei trebuie să fie

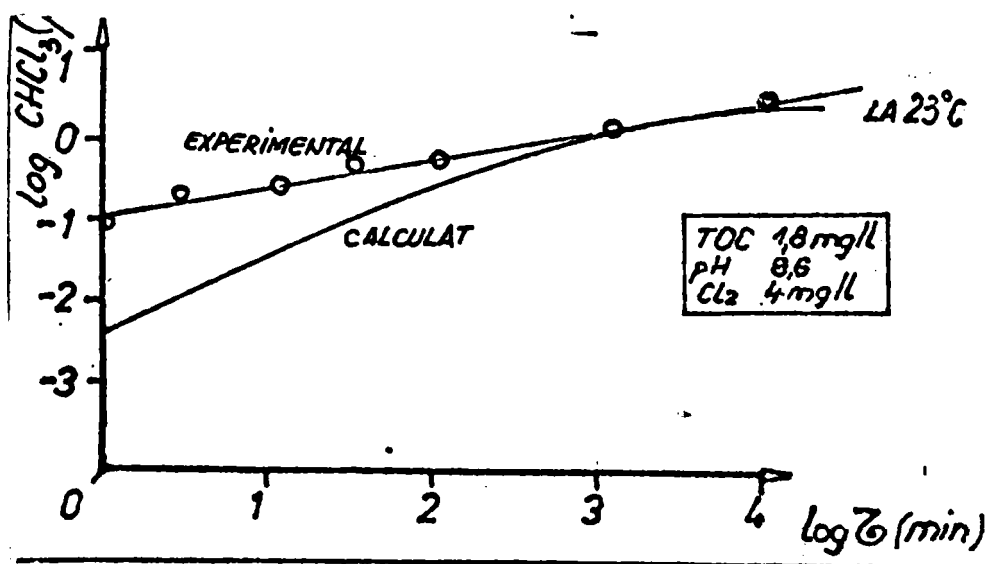
integrată pentru orice valoare a lui "n", reprezentată într-o formă liniară și apoi utilizată pentru a determina constanta de viteză prin tehnicile regresiei liniare. Pentru m=3 și nivele constante ale TOC expresia integrată devine:

$$\frac{1}{(A_0 - \frac{3A}{f})^2} = \frac{6 k_3 t}{f} + \frac{1}{A_0^2}$$

In care:  $k_3 = k_4(\text{TOC})$ ;  $A_0$  este doza inițială de clor, iar concentrațiile

sunt exprimate în unități molare. Valoarea lui "f" poate fi o funcție complexă depinzând de pH, temperatură și este necesar să fie determinată pentru condițiile particulare ale apei. Randamentul poate să depindă și de raportul  $\text{Cl}_2/\text{TOC}$ .

Modelul cinetic propus a fost evaluat utilizând rezultatele unui set de clorinări pentru câteva surse de apă, cu nivele ale TOC=1-10 mg/l. Coeficienții de corelare au fost mai mici de 0,6 pentru m=1. Pentru m=2, respectiv 3, coeficienții de corelare sînt mai mari decît 0,97. Ordinul de reacție m=3 corespunde stoichiometriei propuse. Modelul teoretic se potrivește cu datele experimentale pentru timp de reacție mai mari de 100 minute (fig. 20).



Pentru timp mai ... de 100 minute, modelul subestimează viteza de formare a THM-ului. Aceasta confirmă că cinetica de formare a THM este mai complexă, decît s-a propus existînd probabilitatea ca reacția să aibă loc în două trepte. Modelul propus poate

Fig. 20.-Compararea rezultatelor experimentale cu cele calculate, potrivit modelului.

fi considerat util îndeosebi pentru evaluarea potențialului de formare a THM (THMPP).

Cineticile de formare a THM-ului sînt foarte complexe, ordinul de reacție variînd pe parcursul desfășurării reacției. Unul din teste utilizate pe scară mare pentru a studia efectul clorării asupra sursei de apă este testul potențialului de formare a THM (THMPP). Important în acest test este corelarea între anumiți parametri determinați pentru fiecare tip de apă. Acest test este o măsură indirectă a concentrației precursorilor din sursa de apă.

În ultimul timp, o serie de cercetători au propus modele empi-

rice pentru cinetica formării THF, de exemplu: Trussell și Umphies (1978), Koore (1979), Kavansugh (1980), Khordaqui (1982), Luong (1982), Amy (1983), Egerholm și Amy (1983), Urano (1983), Linear și Morow (1985)/150-154/.

Linear și Morow/155/ au propus un model dezvoltat de regresie neliniară multiplă pentru determinarea potențialului de formare a THF. Parametrii care au fost urmăriți în cercetările experimentale au fost: NVTOC (carbon organic total nevolatil) = 6,2 mg/l; pH = 6-9; temperatura = 10-30°C, doza de clor = 2,5-10 mg/l; conc. bromurilor = 0,04-8,04 mg/l. Analizele preliminare au condus la pregătirea bazei pentru formularea modelului. Aceste analize au urmărit relația dintre THFP și fiecare din parametrii mai sus menționați. S-au determinat următoarele ecuații liniare folosind metoda regresiei liniare simple:

$$\begin{aligned} \log(\text{THFP}) &= m (\log \text{Br}^-) + b \\ \text{THFP} &= m (\log \text{Cl}_2) + b \\ \text{THFP} &= m (\text{pH}) + b \\ \log(\text{THFP}) &= m (\text{temp}) + b \\ \text{THFP} &= m (\text{NVTOC}) + b \end{aligned}$$

în care: THFP = μ mol/l; temp = °C; Br<sup>-</sup> = μg/l; Cl<sub>2</sub> = μg/l; NVTOC = μg/l; m = panta ecuației de regresie; b = ordonata la origine, valorile r<sup>2</sup> = 0,90. Cu ajutorul acestor relații individuale s-a formulat un model general neliniar de regresie multiplă de forma:

$$\text{THFP} = b_0 + (\text{Br}^-)^{b_1} + b_2 \log(\text{Cl}_2) + b_3 (\text{pH}) + 10^{-b_4 (\text{temp})} + b_5 (\text{NVTOC})$$

Utilizând o subrutină de regresie neliniară multiplă a sistemului de Analiză Statistică (SAS) modelul a fost calibrat utilizând diferite metode. Folosind metoda Gaussian s-a obținut următoarea formă:

$$\text{THFP} = -3,91 + (\text{Br}^-)^{0,15} + 0,23 \log(\text{Cl}_2) + 0,24 (\text{pH}) + 10^{0,009 (\text{temp})} + 0,26 (\text{NVTOC}) \quad (\text{timpul de reacție fiind } 96 \text{ ore}).$$

S-au efectuat o serie de verificări ale acestui model, utilizând un spectru larg de ape naturale de diferite proveniențe. În general, modelul a dat rezultate acceptabile. Peste 95% din valorile calculate s-au corelat cu cele obținute experimental prezentând o abatere de numai ± 15%. De specificat că modelul prezentat cu rezultate satisfăcătoare pentru ape care prezintă o încălzire organică moderată. Modelul general propus de Linear și Morow/156/ deși nu prezintă un grad înalt de acuratețe al a irmațiilor, prezintă un cadru pentru dezvoltarea unor modele specifice pentru fiecare tip de surse.

#### 4.6. Mecanismul formării compuşilor organici halogenați.

Reacția generală de formare a compuşilor organici halogenați este de forma /78/:

Precursori organici + Cl<sub>2</sub> → TİM + alți compuşii organici halogenați + clorură.

Clorul sau bromul care reacționează este dat de existența speciilor HOCl sau HOBr în soluții acide și neutre. Aceste specii sînt puternic electrophile, ele participă la reacții de adiție și substituție cu o mare varietate de molecule organice.

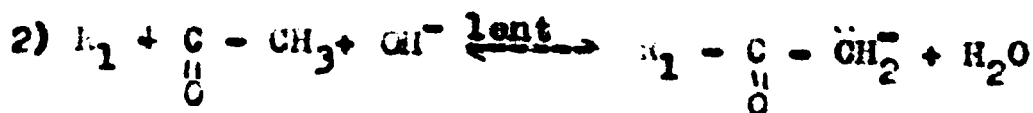
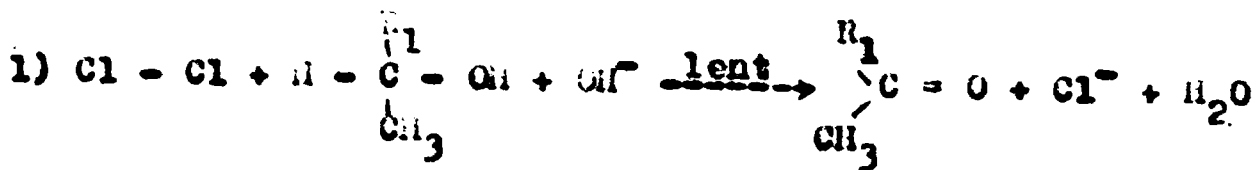
Se pot distinge două clase de precursori organici în funcție de reactivitatea lor. Din prima clasă fac parte compuşii slab reactivi care în mediu basic prezintă o reactivitate maximă cum ar fi metilcetonele. În a doua categorie intră compuşii organici care sînt foarte reactivi, prezentînd o reactivitate maximă în prezența clorului în mediu neutru, pH frecvent utilizat în tratarea apei, cum ar fi polihidroxibenzenele. Reactivitatea diferită a acestor clase de precursori în relația lor cu halogenii se bazează pe structura chimică a acestor substanțe /17,20/.

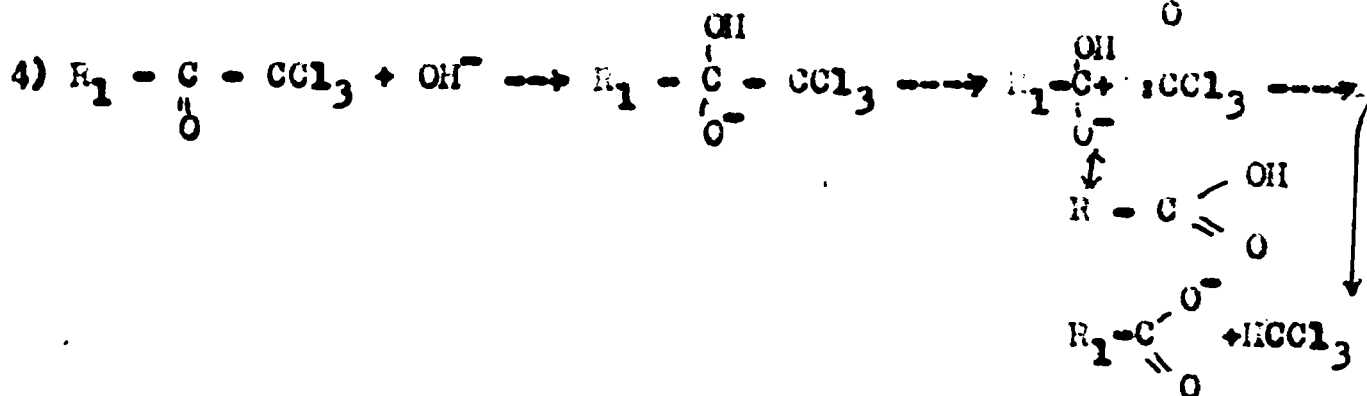
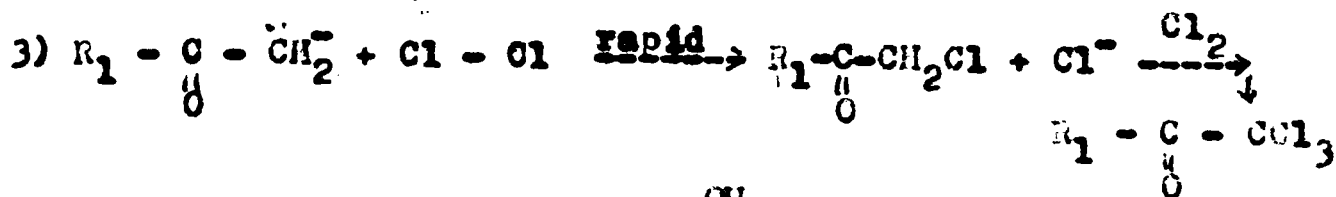
Principalele reacții ale clorului cu precursorii organici constau în adiția la dubla legătură, substituția ionică sau reacții de oxidare parțială sau totală.

Bruce M. Chow și Paul V. Roberts au arătat /158/ că doar cea. 1-5% din cantitatea de clor folosită în procesul de tratare se transformă în TİM. Este foarte probabil că clorul este consumat în reacții de oxido-reducere și mai puțin în reacții de halogenare.

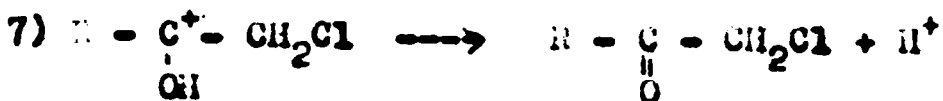
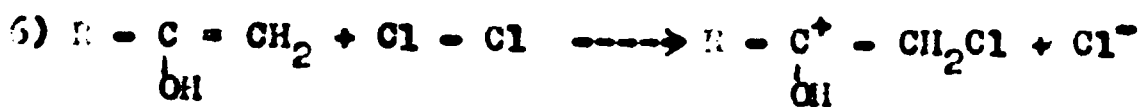
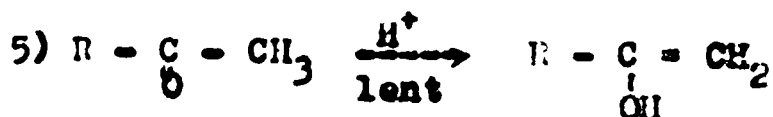
Datele experimentale acumulate au permis elucidarea mecanismului de formare a compuşilor organici halogenați. Mecanismul propus ține seama de reactivitatea chimică și de natura precursorilor din apele naturale, precum și de reactivitatea halogenilor față de acești precursori.

Formarea TİM din precursori, conținînd grupe hidroxilice are loc în medii alcaline, după un mecanism prezentat prin ecuațiile (1-4): /14,20,145/.



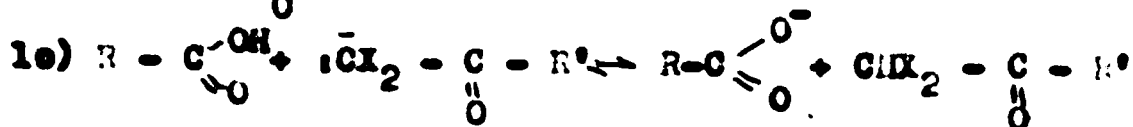
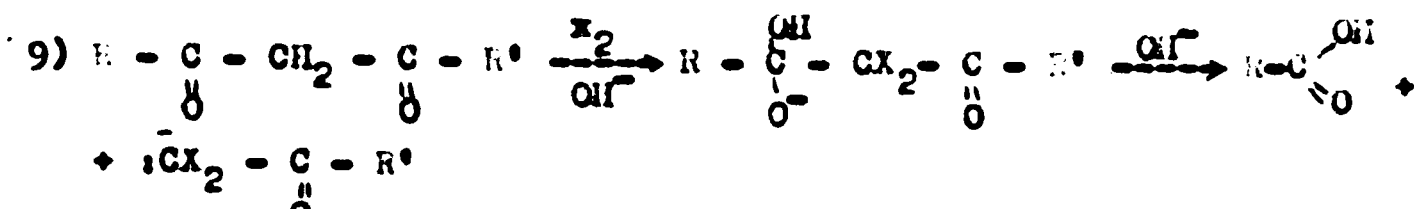
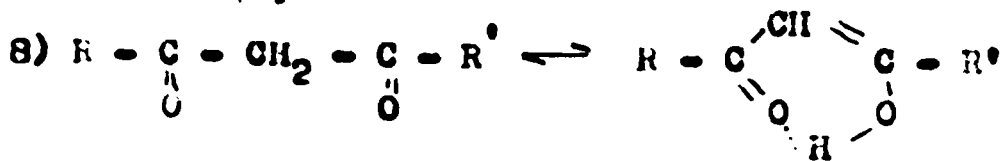


În prima fază are loc oxidarea alcoolului la cetona corespunzătoare. Aceasta se clorurează exhaustiv, în trepte în mediu bazic, până la cetona clorurată corespunzătoare ( $R_1 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CCl_3$ ) care suferă o scindare haloformă, într-un acid carboxilic și cloroform. Viteza întregului proces este determinată de reacția (1). În mediu acid halogenarea cetonelor are loc după următorul mecanism:

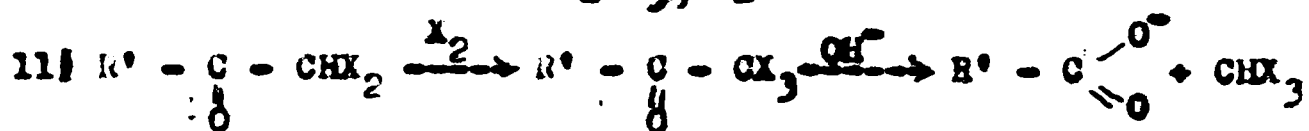


În mediu acid, halogenarea este de fapt o adădire a clorului la enolul care apare intermediar. Reacția cu halogenul (s) care formează carbocationul clorurat, este în acest caz un proces rapid. Formarea acizilor carboxilici și a haloformilor pornind de la precursorii cu structură metilcetonică este posibilă numai în mediu alcalin.

Formarea trihalometanilor din combinații  $\beta$ -dicetonice are loc conform reacțiilor:

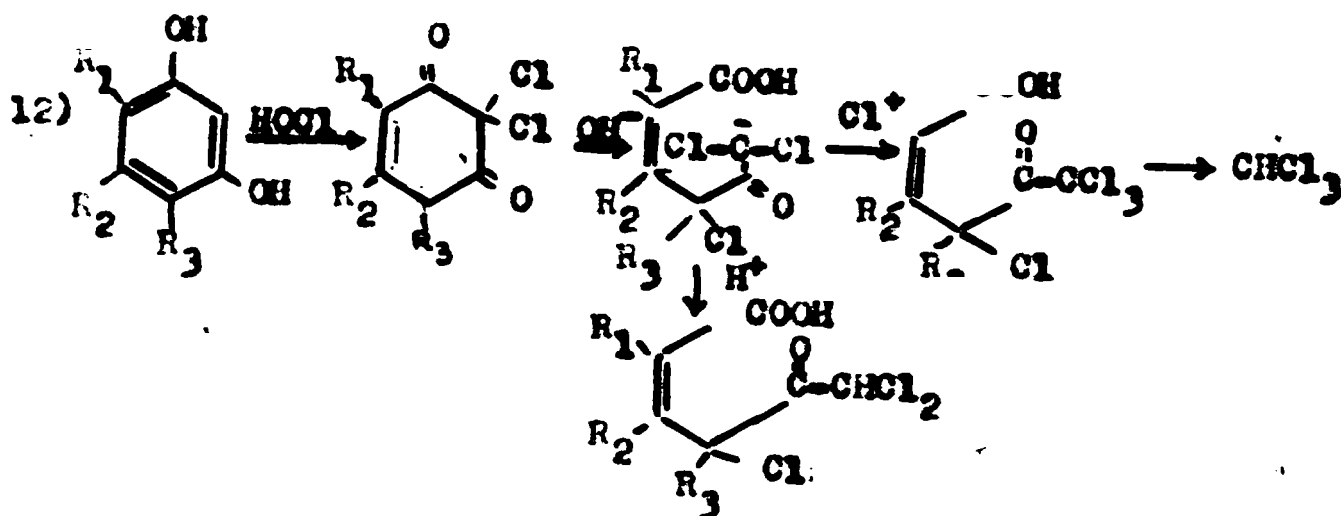






Atacul halogenului are loc asupra -dicetonei sau a formei enolice corespunzătoare. Carbonul dihalogenat, trece în cetona clorurată care suferă o halogenare ulterioară și o scindare haleformă, după mecanismul descris anterior. Se formează și în acest caz acidul carboxilic și haloformul corespunzător /14/.

În 1976, Hook, bazat pe studiile lui Zineka și a lui Meye, propune un mecanism de reacție pentru clorinarea resorcinei (conform ec. 12)



În acest mecanism, în prima treaptă, se formează forma pseudo-chinonă. Această treaptă este urmată de substituție electrofilă la carbonul situat în poziția α față de două grupe carbonil. Carbonionul astfel format devine stabil în prezența protonului sau într-o clorinare puternică se produce trichlorometilcetonă, care se descompune cu formare de cloroform. Reactivitatea halogenilor față de precursorii de acest tip variază în ordinea Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub>. Reactivitatea maximă se produce în domeniul de pH aproape neutru.

În 1978 Christman identifică un produs de reacție intermediar la clorinarea resorcinei și anume 3.5.5-triclorociclo-pent-3-ână-1.2-dionă care în mecanismul propus de Hook nu a fost menționat. Recent o serie de cercetători au confirmat producerea cloroformului la clorinarea fenolului, uracilului și din acizi aromatici hidroxilați /159/.

În continuarea studiilor lui Christman, cercetătorii Beyce și Haigne (1983) /60/ au efectuat studii ale reacțiilor de halogenare utilizând modele de compuși dihidroxiaromatici și metilcetonă. În cercetări pentru identificarea produsilor de reacție și pentru elucidarea mecanismului de reacție s-au utilizat isotopi marcați (<sup>13</sup>C) la substratul organic (resorcină-2-<sup>13</sup>C). Produsul marcat a fost caracterizat prin IR, UV, NMR și MS.

Reacția de clorinare s-a efectuat la  $\text{pH}=4,7$  și la temperatura  $10^{\circ}\text{C}$ , concentrația substratului a fost de  $10^{-2}$  respectiv pentru clor de  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$ .

Distribuția speciilor tipice este puternic dependentă de  $\text{pH}$  și de raportul  $\text{Cl}_2/\text{Substrat}$ . Cantitatea mare de acizi carboxilici cu clor la  $\text{pH}=4$  reflectă preponderanța  $\text{HOCl}$ , forma activă a clorului dizolvat în soluții acide și participarea extractivă la reacții de adiție și substituție electrofilă. La  $\text{pH}$  și  $10$ , anionul hipoclorit ( $\text{ClO}^-$ ) are un caracter mai scăzut electrofil, în aceste condiții clorul este consumat primar la formarea  $\text{CHCl}_3$  prin reacții de hidroliză care sînt favorabile în soluții slab alcaline. Mecanismul propus de Boyce și Hornig în fig. 21, confirmă prevederile lui Zincke (1890), ale lui Moye (1975) și ale lui Cook (1975). Inițial, substituția electrofilă produce tricolor 1,3-dihidroxibenzene. Apoi adiția de clor formează ciclohexen dien intermediar I și II urmat de hidroliză și scindare oxidativă a lanțului (A sau B), în poziția  $\text{C}_2(\alpha)$  din structura inelului, urmînd o serie de transformări cu formarea speciilor carboxienolate ca I A, II A, I B, II B. Acizii orto-carboxilici corespunzători (a) sînt stabili în soluții acide. De aceea nu surprinde că acești produși au fost detectați la  $\text{pH}=4$ . În soluții neutre și alcaline decarboxilarea este însoțită de incorporarea directă a clorului, care dă de exemplu <sup>pentenone</sup> clorinate (c) și (c). Aceste triclorometilcetone trec în  $\text{CHCl}_3$  prin cataliza bazică și hidroliză. Decarboxilarea și clorinarea intermediarilor IA, IIA, IB și IIB constituie faze limitative ale procesului în acest mecanism.

Pentru a verifica că  $\text{CHCl}_3$  este produsul carbonului din poziția (2) a 1,3-benzendiol s-au efectuat determinări cu rezorcină marcată isotopic. Rezultatele confirmă că  $\text{CHCl}_3$  se formează exclusiv prin reacția care implică scindere la legătura C-C (poziția 2) a inelului aromatic.

Din aceste studii rezultă că derivații rezorcinei sînt principalii precursori ai THM la halogenarea soluțiilor apoase în mediu neutru și slab alcalin.

Analiza GC/MS arată că 1,3-dioli aromatici sînt transformați în intermediari metastabili triclorometil substituiți în reacția clorului în soluții acide. Acești compuși se descompun la  $\text{CHCl}_3$ . Distribuția celorlalți produși ai reacției de halogenare variază puternic, funcție de  $\text{pH}$  și de concentrația halogenului și a substratului. Conversia precursorilor 1,3-dihidroxiaromatici se petrece în două trepte, în prima treaptă are loc incorporarea extensivă a

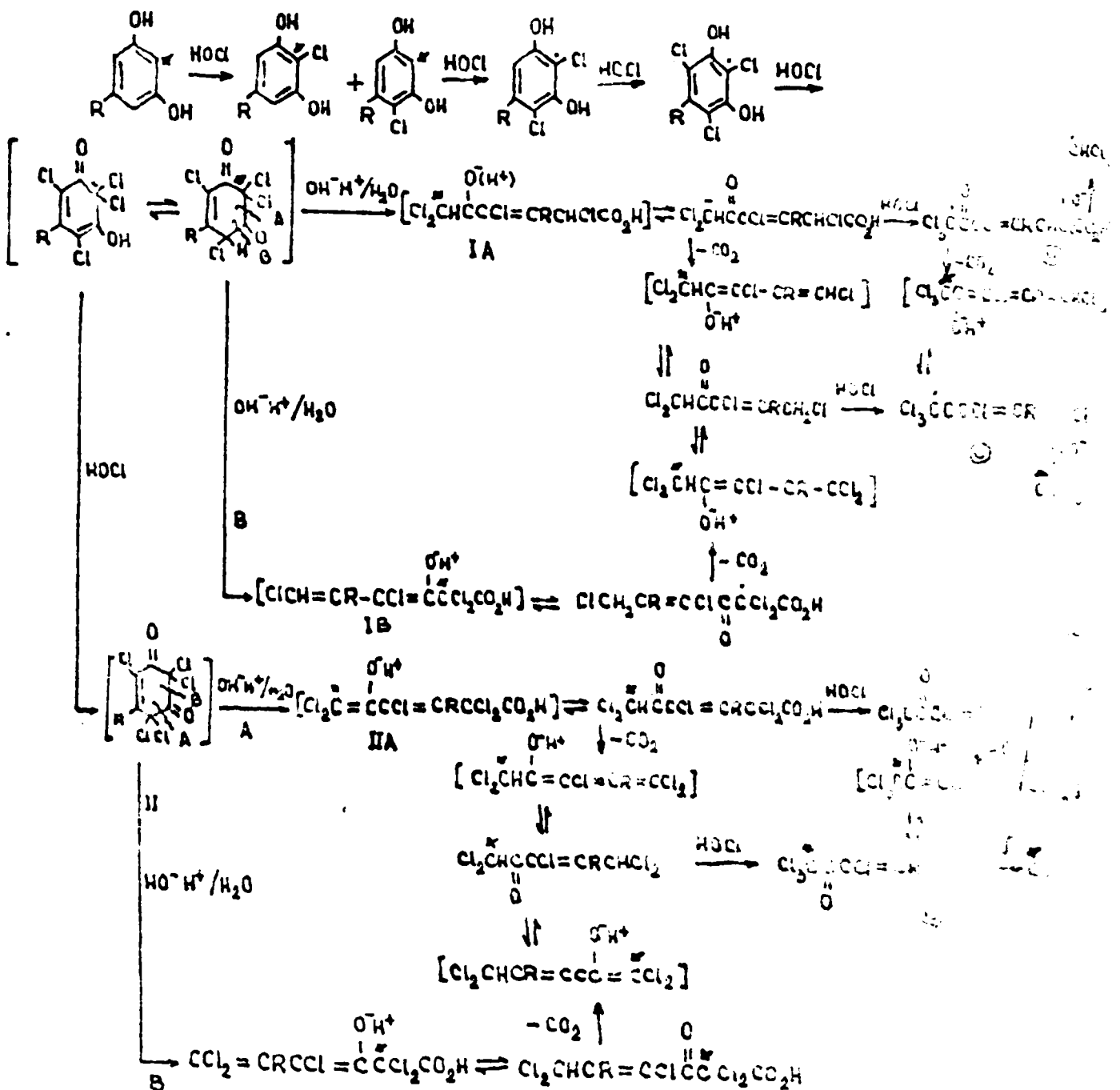
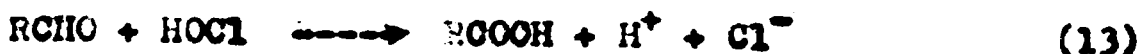


Fig.24 - Mecanismul clorinării precursorilor ca ...  
aromatici după Boyce și Merrick. (Structurile ...  
propuse ca intermediari nu au fost detectate)

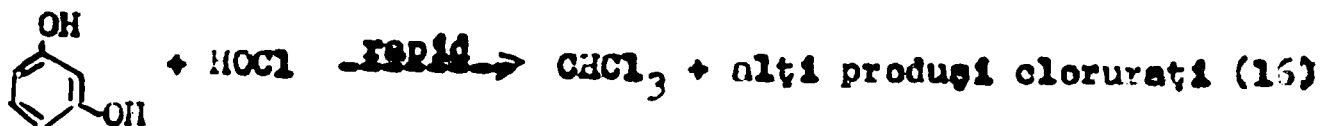
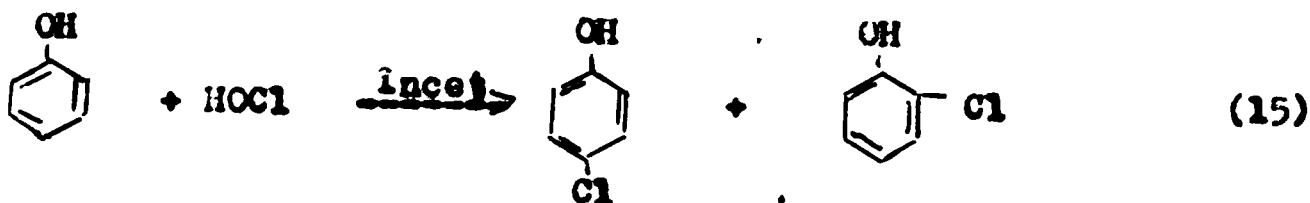
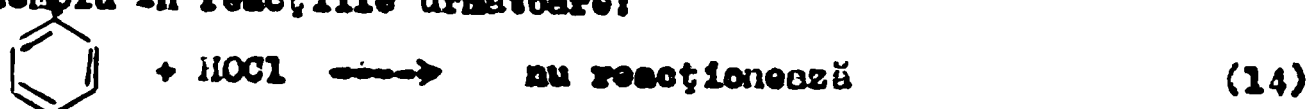
halogenului prin substituție și adiție electrofilă proces urmat de o treaptă complexă de hidroliză și decarboxilare cu formare de CHCl<sub>3</sub> prin coincizarea legăturii C-C de la poziția 2 a carbonului din inelul aromatic, fapt confirmat de identificarea produsului <sup>13</sup>CHCl<sub>3</sub>.

Recent, cercetătorii J.D. Johnson și S.M. Jensen (1986) /161/ arată că în procesul de tratare al apei, clorul reacționează cu substanțele organice prin două căi diferite. În primul rând, clorul poate oxida compușii organici prin acceptare de electroni de la substratul organic, iar în al doilea rând clorul se poate substitui în matricea organică.

În reacția (13) aldehida este oxidată la acid carboxilic concomitent cu reducerea HOCl la clorură :



Compușii organici cu azot sînt oxidați uzual la azot /162/. Doar un mic procent din doza de clor adăugată în apă, participă la reacții de substituție. Carbonul și azotul servesc ca poziții pentru substituția clorului. Substituția la carbon este în general, mai încetă, dar se petrece mai rapid atunci cînd carbonul este activat. De exemplu în reacțiile următoare:



În reacția (14) se vede că clorul nu reacționează cu benzenul pentru că nici unul din atomii de carbon din structura benzenului nu este suficient de activ pentru a permite atacul clorului în concentrațiile mici în care se află în apă. Clorul este mai activ cu fenolul datorită grupării OH (donatoare de electroni) astfel carbonul din poziția "orto" și "para" este susceptibil de atac. În cazul resorcinului, după cum se știe, carbonul (2) este dublu activat și servește drept poziție de atac pentru clor, avînd loc o reacție rapidă și completă cu formarea de cloroform.

Doi mecanisme, oxidarea și substituția sînt importante în interacțiunea dintre dezinfectant și materialul organic natural din apă. Procesul de oxidare este responsabil, pentru îndepărtarea compușilor organici și precursorilor THM și TOX. Reacțiile de substituție sînt sursa de încorporare a clorului în componentul organic. Această încorporare se manifestă însăși prin TOX, respectiv THM.

#### 4.7. Factori care determină cantitatea și viteza de formare a compuşilor organici halogenați.

Deoarece caracterul mutagenic al unor compuşii din apele tratate cu clor este în mare măsură asociat cu concentrația fracțiunilor nevolatili ale compuşilor organici clorurați și deoarece acești compuşii formează majoritatea compuşilor halogenați (TOX) este absolut necesar a se lua în considerare, în principal, potențialul de formare al TOXIV și al caracter secundar TH, în conducerea și supravegherea procesului de tratare a apei. De aceea se va urmări în paralel modul cum se formează TOXIV și TOXV în funcție de diferiți parametri.

4.7.1. Încărcarea organică a apei. Reprezintă un factor important în formarea TOX, manifestându-și influența prin natura și concentrația substanțelor organice din apă/164-166/. Natura substanțelor organice din apă prezintă o importanță majoră. Viteza de formare a TH, depinde în primul rând de natura substanțelor organice din apă și apoi de mărimea TOC-ului. Pentru a stabili efectul tipului de precursor asupra vitezei de formare a TH, s-au comparat probe cu diferite tipuri de compuşii organici fiecare având aceeași concentrație exprimată prin TOC/167/.

Cantitatea de compuşii organici halogenați volatili și nevolatili formați în funcție de natura precursorului este prezentată în tabelul 20.

Tabel. 20 - Cantitatea de TOXIV

Precursor	Concentrația $\mu\text{Cl}_2/\text{mgTOC}$		Condiții: TOC 3 mg/l pH=7 timp constant= = 100 ore Dosa de clor= = 20 mg/l
	TOXIV	CHCl <sub>3</sub>	
Acizi humici	258	85	
Acizi fulvici	228	49	
Apă subterană cu acizi fulvici	190	50	
Apă subterană	130	38	
Afluent ocundor	104	30	

Se observă că prin clorinarea acizilor humici se obțin cantități mult mai mari de  $\text{CHCl}_3$ , decât din acizii fulvici. Norman/114/arată că apa dinului, deși prezintă o încărcare organică foarte mare, cantitatea de TH care se formează este mică la fel cu cea obținută prin clorarea unei ape freatice cu încărcarea organică mult mai mică. De aici rezultă că viteza de formare și cantitatea de TH depind în primul rând de natura substanțelor organice din apă (precursori) și apoi de mărimea TOC-ului/21/.

O serie de cercetători/168-172/au arătat că există o dependență liniară, între concentrația substanțelor organice, exprimată global prin TOC și cantitatea de compuși clorurați (TOCL) formați. Studiul/149/ utilizând acizi humici și concentrații, exprimate prin TOC, cuprins între 0,6-4,8 mg/l; la un raport constant  $Cl_2/TOC=33$ , au demonstrat (fig.22) că prin creșterea concentrației în compuși organici cantitatea de  $CHCl_3$  crește.

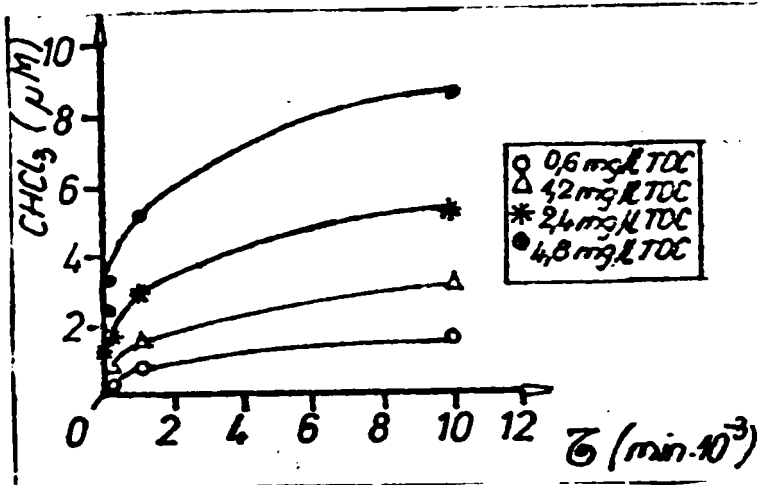


Fig.22-Efectul concentrației TOC asupra formării  $CHCl_3$

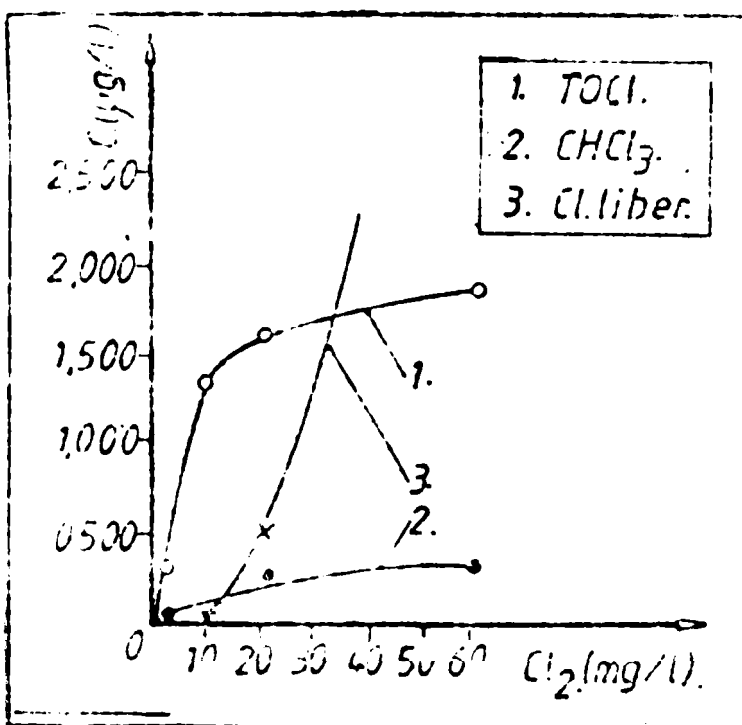


Fig.23  
Tabelul 13-Efectul concentrației precursorilor.

TOC	Cl <sub>2</sub> rezidual	mg TOCLIV/	mg TOCLIV/	mg TOCLIV/mg
	mg/l	mg TOC	mg TOC	Cl <sub>2</sub> const.
0,5	18	243	286	71,5
1	12,9	442	245	54,5
2	11,4	697	221	62,3
3	9,9	892	232	81
4	6,7	1184	223	82,3
5			233	87,5

Condiții: acid fulvic, pH=7; t=100 ore;  $Cl_2=20$  mg/l

prin  $Cl_2$ , cuprins între 0,6-4,8 mg/l; la un raport constant  $Cl_2/TOC=33$ , au demonstrat (fig.22) că prin creșterea concentrației în compuși organici cantitatea de  $CHCl_3$  crește.

Bin figura 23 se observă că, cantitatea de  $CHCl_3$  formată este mică, (cca. 1%) față de  $TOCL$ .

În ceea ce privește formarea TOCLIV se observă aceeași comportare.

Cantitatea de TOCLIV exprimată prin raportul  $\frac{TOCLIV}{TOC}$  a fost găsită relativ constantă. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 13. Se observă că formarea TOCLIV este proporțională cu concentrația TOC/167/.

4.7.2. Natura agentului de oxidare și doza de clor.

Formarea TOX are loc în cazul utilizării clorului la tratarea apei. Studii recente au demonstrat că și alți desinfecțanți cum ar fi: cloraminele,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$  și  $\text{BrCl}$  sînt capabile, în anumite condiții și în cantități mult mai mici de a genera compuși organici halogenați. Spre exemplificare, în tabelul 14 sînt prezentate rezultatele cercetărilor lui Umphres privind formarea de THM în condițiile utilizării unor oxidanți, folosind soluții de acizi humici de 10mg/l. În cazul utilizării cloraminelor, cantitatea de TOX formată este mai mică decît în cazul folosirii clorului (tabelul 15) ca oxidant. Pentru concen-

**Tabelul 14-Efectul naturii oxidantului asupra formării THM.**

Oxidant	Dosa mg/l	THM mg/l
Clor	0,043	0,283
Brom	0,043	0,319
$\text{O}_3$	10 mg/l	0,004
$\text{ClO}_2$	0,043	0,042

concentrațiilor lui Umphres privind formarea de THM în condițiile utilizării unor oxidanți, folosind soluții de acizi humici de 10mg/l. În cazul utilizării cloraminelor, cantitatea de TOX formată este mai mică decît

în cazul folosirii clorului (tabelul 15) ca oxidant. Pentru concen-

**Tabelul 15-Efectul clorului și a cloraminelor asupra formării TOX.**

Dosa de clor mg/l	C l o r			C l o r a m i n e		
	Cl resid. mg/l	$\text{NHCl}_2$ mg/l	$\text{TOClIV}$ mg/l	Cl resid. mg/l	$\text{NHCl}_2$ mg/l	$\text{TOClIV}$ mg/l
2	0	105	317	1,5	21	40
5	3	129	359	4	1	57
10	7	131	403	5	1	86
20	15	170	571	11,5	5	96
50	34	180	593	-	8	113
100	70	183	594	-	28	150

x TOC=3 mg/l; pH=7; t=100 h; apă de adîncime cu acizi fulvici.

trații mari de cloramine, se formează cantități însemnate de  $\text{TOClIV}$ . Folosind  $\text{ClO}_2$  ca oxidant, în unele cazuri se observă o creștere a cantității de TOX/173-175/. Studii ale reacțiilor  $\text{ClO}_2$  cu fenol și ciclohexenă arată că  $\text{NClO}$  poate fi un produs al reacțiilor  $\text{ClO}_2$  cu compuși organici (fig. 24),  $\text{ClO}_2$  elimină un electron din ionul

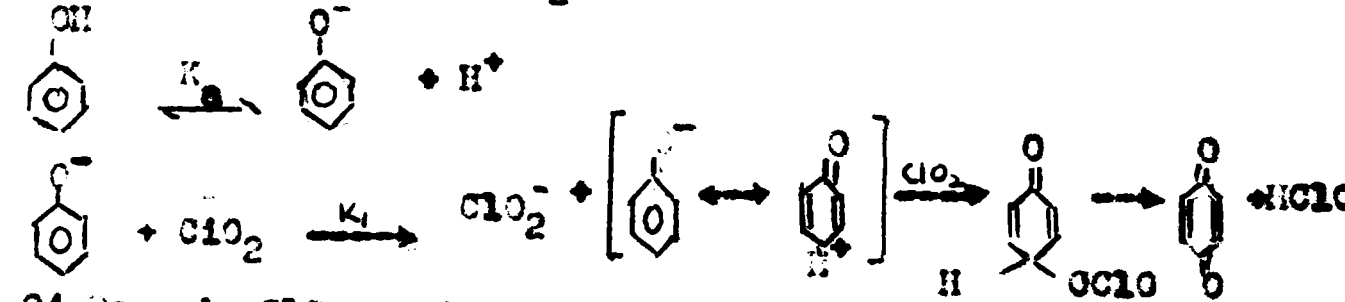


Fig. 24-Reacția  $\text{ClO}_2$  cu fenol.

fenoxid, pentru a forma radicalul fenoxid și  $\text{ClO}_2^-$ . O a doua moleculă de  $\text{ClO}_2$  reacționează apoi cu radicalul, conucind la  $\text{NCCl}$  și p-horachinoni. Dacă fenolul este în exces este posibil să reacțio-

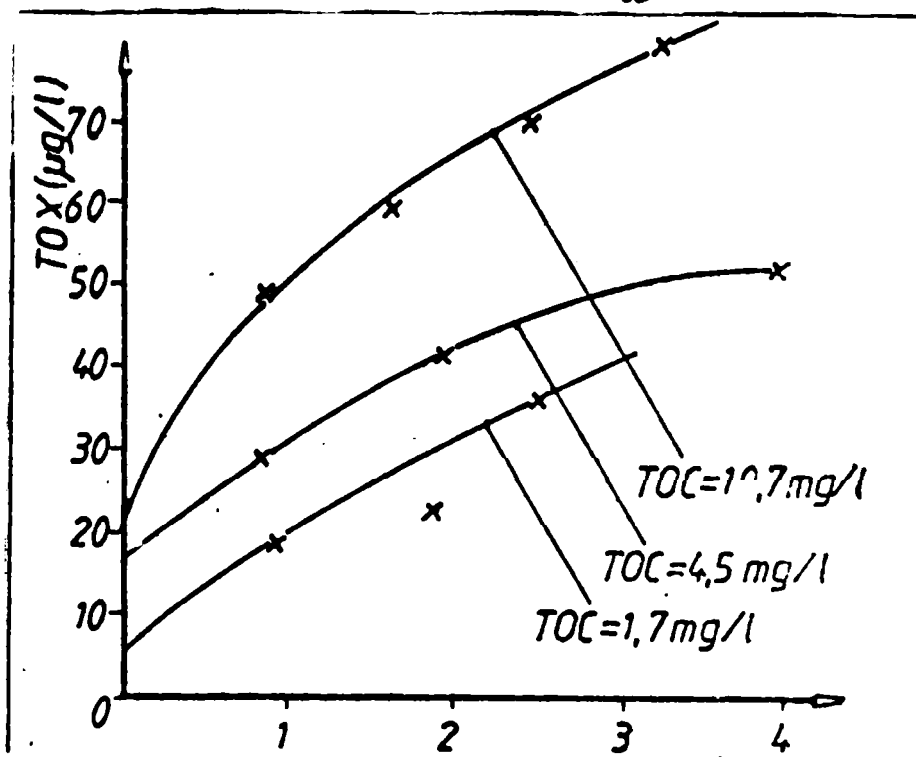


Fig. 25.- Formarea TOX la tratarea cu Cl<sub>2</sub>

nese cu HOCl producind fenoli clorurați. Dacă ClO<sub>2</sub> este în exces sînt favorizați produșii de oxidare față de produșii halogenați.

În fig. 25 se prezintă cantitatea de TOX formată la tratarea apei râului Northwest cu ClO<sub>2</sub>.

În tabelul 16 se prezintă procentul de clor care a fost încorporat ca TOX. Procentul de 4-10% pentru

Cl<sup>-</sup> încorporat concordă bine cu valorile de 3-10% stabilite de Stevens, cînd se trată apă cu clor. Astfel, datele corespund tabelul 16.

Cl <sub>2</sub> conc. (mg/l)	Cl <sub>2</sub> (mg/l)	TOX (µg/l)	% încorp. Cl <sub>2</sub> în TOX
1	0,16	11	6,9
1,8	0,28	12	4,3
2,4	0,36	29	7,7
1	0,6	15	9,4
2	0,31	27	8,7
4	0,63	39	6,2
1	0,16	28	17,5
4	0,63	65	10,3

cu ipoteza că compușii organici clorurați produși prin tratarea cu ClO<sub>2</sub> sînt rezultatul formării HOCl. Dacă această ipoteză este corectă, tratarea apei cu ClO<sub>2</sub> nu produce numai cantități mult mai mici de TOX, dar în același timp speciile de TOX formate ar fi de așteptat să fie mai

puțin toxice decît TOX produs prin tratarea directă a apei cu Cl<sub>2</sub> de renecat cu ClO<sub>2</sub> nu a produs cantități detectabile de TOX. Formarea de compuși organici halogenați fără formarea de THM poate fi explicată prin faptul că la doze mici de Cl<sub>2</sub> produșii de substituție sînt dominați, față de produșii de oxidare/175-181/.

Creșterea concentrației de haloformi prin preozonizare a fost observată de L. Stieglitz la preozonizarea apei dinului/179/ și de L. Saylor/182/ în cazul apei din locul Constance. S. Pero/183/ arată că la ozonizarea acizilor humici sînt favorizate reacțiile de rupere a legăturilor cu energie slabă, punându-se în libertate compuși mai simpli a căror reactivitate față de clor poate fi



comparabilă cu aceea a polihidroxibenzenuului. Datorită acestui fapt în unele tipuri de ape, prin tratarea cu ozon, poate să apară anumite cantități de haleformi. Pe de altă parte  $O_3$  poate reacționa cu clorurile existente în apă, producând  $HOCl$ , care este în parte responsabil de concentrația de compuși organici clorurați ce se formează la tratarea apei cu ozon/184,185/.

Viteza de formare a THM depinde puternic de doza de clor utilizată, crescând cu creșterea ei (fig.25)-utilizând doze de clor cuprinse între 2-16 mg/l  $Cl_2$  în soluții de acizi humici cu TOC-1,8

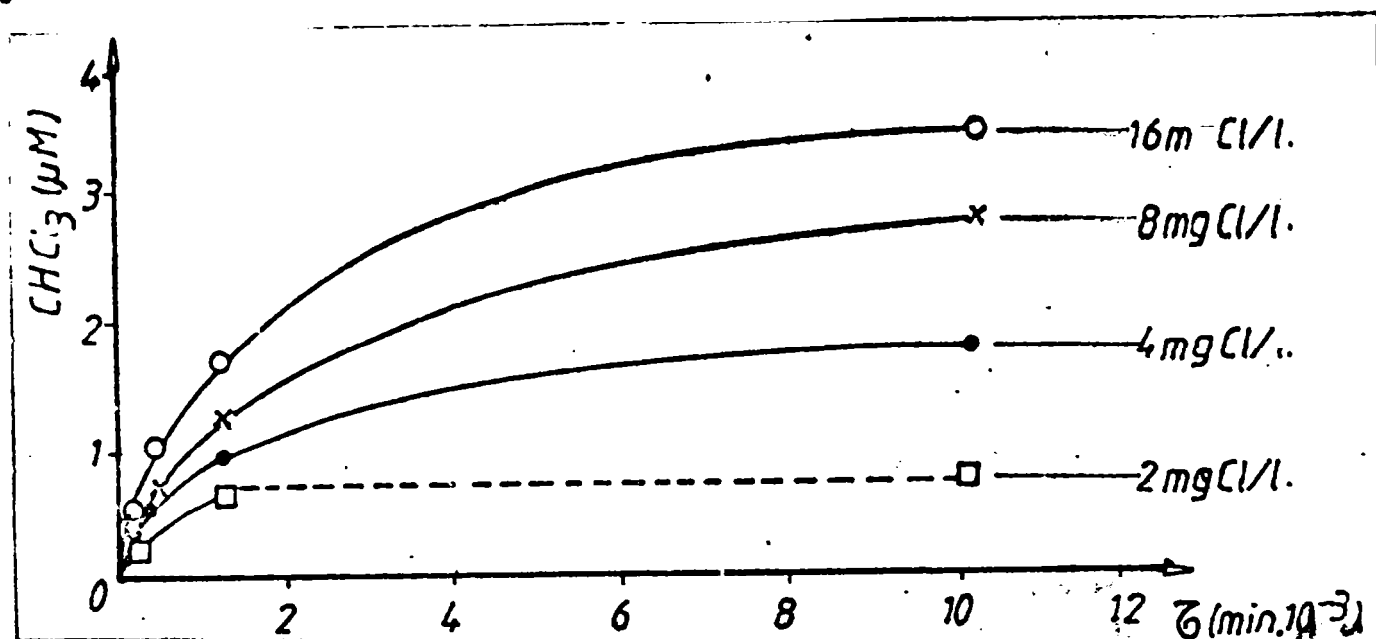


Fig.25.-Viteza de formare a THM în funcție de timp, pentru diferite doze de clor.

mg/l. Reprezentând în coordonate logaritmice viteze de formare a THM pentru diferite doze de clor se constată că, curbele de viteză sînt liniare. Această constatare sugerează că pentru doze mari de clor, nu au loc schimbări în mecanismul de reacție, panta curbelor fiind aproximativ aceeași.

Deci reducerea dozei de clor aplicată apei va determina scăderea concentrației THM din apa potabilă.

Creșterea dozei de clor favorizează formarea atât a  $TOCl$ , cât și a THM și este deci neindicată. Lucrînd cu exces de clor formarea  $CHCl_3$  continuă și peste o durată de 4 zile, pe cînd folosind doze de clor la limita inferioară, formarea  $CHCl_3$  încetează după cîteva ore. Timpul de staționare al apei în rezerveare, în rețeaua de distribuție în prezența clorului rezidual, este un alt factor favorizant formării THM/21/.

#### 4.7.3. Influența timpului de contact.

Influența timpului de contact asupra formării  $TOCl$  și a cloroformului este prezentată în tabelul 17.

**Tabloul 17.- Formarea TOCLIV și CHCl<sub>3</sub> în funcție de timp.**

Proba	Timp con- tact(ore)	Clor consumat (mg/l)	CHCl <sub>3</sub> mg/l <sup>3</sup>	TOCLIV mg/l
Acid fulvic	1,7	4	78	411
TOC=3 mg/l	5	7	94	475
pH=7	10	8,4	111	539
dosa de clor=	45	11,5	103	580
20 mg/l	100	12	108	580
Apă de adin- cino	10	1	46	150
TOC=3 mg mg/l	20	1,5	96	195
pH=7	72	2,5	118	244
dosa de clor=	100	2,5	126	241
20 mg/l				

Rezultatele prezentate permit o comparație între viteza de formare a TOCLIV și viteza de formare a CHCl<sub>3</sub>, raportată la con-  
sumul de clor. Se observă că viteza de formare a TOCLIV este mult  
mai mare, decât formarea CHCl<sub>3</sub>. Aceasta se explică prin faptul că  
reacțiile de substituție responsabile de formarea TOCLIV decurg  
mai rapid, decât oxidarea compusului organic cu clor, mult mai ra-  
pide decât hidroliza intermediarilor clorurați, care produc CHCl<sub>3</sub>.  
De asemenea, aceste rezultate confirmă afirmațiile lui Chow și  
Roberts care conclud că viteza de formare a TOCLIV și CHCl<sub>3</sub> scade  
în timp. Compararea celor două surse diferite, de exemplu, după  
10 ore de contact, demonstrează că viteza de formare este total  
diferită.

#### 4.7.4. Influența pH-ului.

Dependența vitezei de formare a TOX funcție de pH este bine  
studiată/186-190/. Efectul influenței pH-ului asupra formării  
TOCLIV și CHCl<sub>3</sub> în timpul reacției de clorinare utilizând soluții  
cu acid fulvic, este prezentată în fig.27.

Formarea TOCLIV este sensibilă la scăderea pH-ului, în timp  
ce formarea CHCl<sub>3</sub> prezintă o creștere la ridicarea pH-ului. Este  
general acceptat că HOCl este un agent de clorinare mai puternic  
decât ionul hipoclorit(OCl<sup>-</sup>), ceea ce explică creșterea pronun-  
țată a concentrației TOCLIV în mediu acid. Creșterea bruscă a  
concentrației TOCLIV în jurul pH=3 (fig.27) sugerează prezența  
altor specii ale clorului: clor molecular, HOCl protonat și menoxid  
de clor (Cl<sub>2</sub>O). Aceste specii sînt agenți puternici de clorinare  
dar în general ei sînt prezenți în cantități foarte mici. După  
unii cercetători Cl<sub>2</sub>O este agentul important în clorinare, la

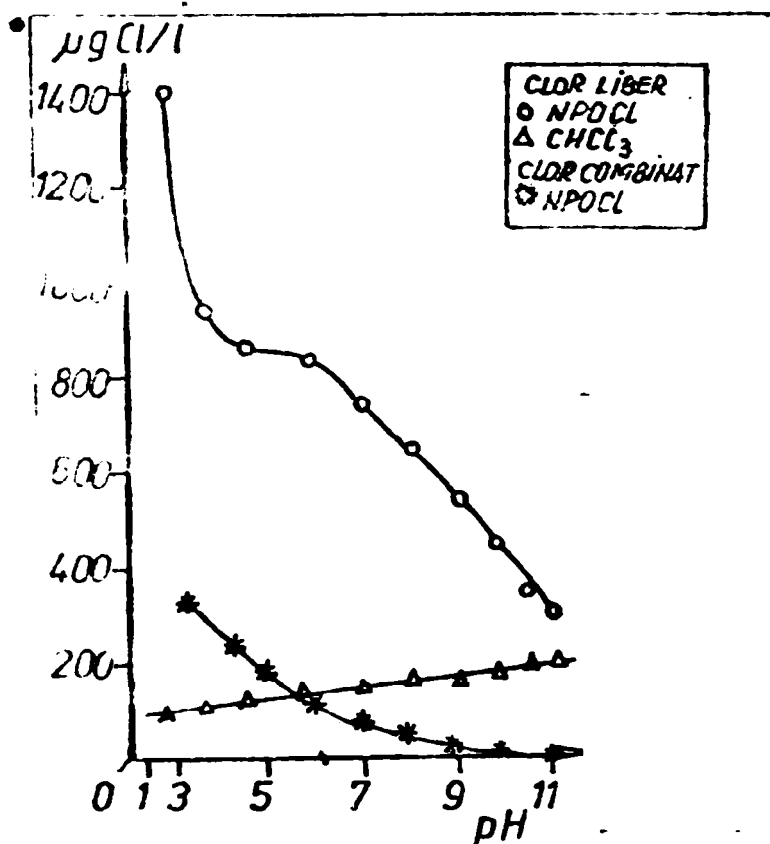


Fig. 27.-Influența pH-ului

suprafață și la care se efectuează tratamentul de potabilizare este evident că din punct de vedere practic pH-ul va avea o influență mică asupra desfășurării reacțiilor de formare a TOX.

#### 4.7.5. Influența temperaturii.

Reacția de formare a THM depinde de temperatură conform relației lui Arrhenius. Viteza de formare a THM se dublează pentru fiecare creștere cu  $10^{\circ}\text{C}$  a temperaturii, între  $0$  și  $30^{\circ}\text{C}$ . Energia de activare estimată din aceste date este  $9500$  J, aproape de cea reacției clorului cu amoniacul.

Temperatura celor mai multe surse de apă de suprafață nu depășește  $30^{\circ}\text{C}$  în timpul anului. Această temperatură este cunoscută că prezintă un impact însemnat în formarea  $\text{CHCl}_3$ , pe de altă parte datorită creșterii vitezei de reacție, pe de altă parte datorită faptului că la ridicarea temperaturii se dezvoltă alge, prin acestea crescând cantitatea de precursori organici potențiali. Temperatura de asemenea, influențează TOCLEV, după cum se observă din tabelul 18. Din tabel rezultă că formarea  $\text{CHCl}_3$  este puternic influențată de temperatură, dar trebuie menționat că, cantitatea substanțială de TOCLEV formată la temperaturi joase este indiscutabil formată din compuși nehidrolizați ai intermediarilor  $\text{CHCl}_3$ , fenomen confirmat de studiile lui B.G. Oliver/157/.

#### 4.7.6. Influența concentrației bromurilor.

Bromurile sunt cunoscute drept un important precursor în fer-

condiții de pH foarte scăzute. Astfel, distribuția diferitelor specii ale clorului sînt în parte responsabile pentru o parte din efectele pH-ului, dar schimbările în structura moleculelor organice joacă desigur un rol important. O serie de cercetători/191-193/ au observat că la clorirea materiei organice la pH neutru se produc intermediari, care hidrolizează la  $\text{CHCl}_3$ , cînd pH-ul crește, datorită dechlorării. În domeniul îngust de pH în care se situează majoritatea apelor de

marea THM. În prezența clorului, bromurile sînt oxidate la intermediari de formă:  $Br_2$ ,  $HOBr$ ,  $OBr^-$ ,  $BrCl$ ,  $BrCl_2$ , care participă în tratarea de halogenare a reacției de formare a THM cu efect mărit față de clor. O serie de cercetători/145, 194, 195/ au semnalat că în prezența de bromuri crește cantitatea de THM, confirmând supozițiile lui J.J. Rock și precizînd că dacă se tratează cu clor o apă care conține fluoruri, bromuri și ioduri, se observă formarea a 6 trihalometani posibili (substituția cu fluorul nu a fost remarcată). În apa tratată, cu conținut de bromuri, s-au detectat:  $CHCl_3$ ,  $BrCl_2CH$ ,  $Br_2ClCH$ ,  $CHBr_3$ ,  $Cl_2ICH$ ,  $BrClICH$ .

#### 4.8. Toxicitatea compuşilor organici halogenați.

Scopul dezinfecției a fost totdeauna de a produce o apă potabilă care să prezinte siguranță din punct de vedere biologic, acest scop este atins prin distrugerea germeilor patogeni din apă. Din cele prezentate mai înainte rezultă că în timpul procesului de dezinfecție se formează substanțe chimice toxice mutagene și potențial cancerigene.

O serie de boli obișnuite pentru generația noastră cum ar fi: diabetul, reumatismul, bolile cardiace și de circulație, hipertensiunea și cancerul sînt produse de unii factori datorati produselor alimentare, aerului și apei. Relația de cauzalitate apă/boală este studiată de mult timp, avînd la bază sondaje statistice. Se studiază relația dintre substanțele conținute în apa potabilă și bolile cardiace și de circulație. O serie întregă de substanțe organoclorurate (hidrocarburi halogenate), care se formează în timpul tratării cu clor a apei sînt considerate compuşii potențiali cancerigeni, mutageni, teratogeni și embriotoxici/196-204/. Prin tratarea apei cu clor sînt prevenite unele boli infecțioase, contagioase, dar pot apărea bolile de tip neinfecțios. Apa potabilă este un produs alimentar, indispensabil, dar care conține o serie de substanțe toxice. Cercetători din SUA, Elveția, REG, Franța consideră compuşii organici clorurați drept un pericol pentru sănătatea consumatorilor/205-210/. Una din metodele mai simple de evaluare toxicologică a substanțelor organice din apa potabilă este testul Ames/211/. Aceasta este o metodă comună de testare mutagenică perfecționată de Bruce Ames, de la Universitatea Berkley. Datele toxicologice accesibile au arătat că  $CHCl_3$  este cancerigen pentru rozătoare la doze mari. Datorită faptului că timpul de metabolizare a  $CHCl_3$  la animale este similar calitativ celui din organismul uman, acest produs este suspect de a fi cancerigen și pentru om/212, 213/.

Uehike(1978) arată că cloroformul provoacă tumori și carcinome. După Uehike valorile dozei maxime de  $\text{CHCl}_3$  pentru oameni este 5-10 mg/kg, iar pentru cei sensibili 1-3 mg/kg. După calculele lui Tardiff această valoare este de 0,3-0,9 mg/kg, în care s-a luat un factor de siguranță de ordinul 10, astfel rezultând o valoare medie de 0,03 mg/kg și pentru un om.

Dacă considerăm un consum zilnic de 1 l apă, cantitatea de 0,1 mg/l  $\text{CHCl}_3$  luat de organism pe zi ar însemna că este sub doza minimă, dar acestei doze trebuie să i se acorde o importanță deosebită deoarece este un consum pe o durată mai lungă/99/. Studiile epidemiologice sugerează un risc pentru sănătatea umană, din acest motiv nivelul  $\text{CHCl}_3$  din apa potabilă trebuie să fie redus cât mai mult posibil, tehnologic și economic, utilizând metode ce nu compromit protecția consumatorului. Deși toxicitatea celorlalți TMI nu este bine studiată, ei sînt suspectați de a creșa riscuri similare cu acelea, care provin din  $\text{CHCl}_3$ .

Comitetul de protecția apei, subcomitetul epidemiologic din SUA a dat o mare atenție studiilor asupra TMI, care asociază o anumită relație între acest parametru și frecvența unor tipuri de cancer /214/. Studiile epidemiologice din Louisiana, conclud o legătură între rata mare a îmbolnăvirilor de cancer și sursa de apă potabilă, aceasta fiind foarte poluată. Studiile din Ohio au indicat o legătură între îmbolnăvirile de cancer și persoanele care utilizează apă de suprafață comparativ cu cele care foloseau apă subterană /73/. O deficiență a studiilor efectuate/215-219/ a fost lipsa de date referitoare la acțiunea în timp îndelungat în cazurile de diagnostic ale cancerului. De asemenea în regiunile în care a fost studiată calitatea apei, a fost dificil să se analizeze stabilitatea populației. Majoritatea multor incertitudini trebuie ec studiate grupuri mari de populație, pentru a demonstra orice asociație statistică între diversele concentrații de TMI și anumite cazuri de cancer. Riscul nu este cauzat doar de un singur produs cancerigen, ci de o multitudine de produși, care pot avea efecte sinergice, aditive sau chiar efect inhibitor. Întrucît expunerea la compuși organici halogenați care se găsesc în apa potabilă prezintă risc pentru sănătatea umană, EPA a stabilit patru principii referitor la riscul uman, prezentate în raportul Academiei de științe: 1)-efecte nocive constatate asupra animalelor sînt aplicabile și oamenilor; 2)-în prezent nu există metode pentru a stabili efectele pe termen lung ale agenților toxici; 3)-expunerea experimentală a animalelor la agenți toxici BUPT

in doze mari este o metodă necesară și validă pentru a descoperi  
posibilul efect cancerigen ; 4)-substanțele respective trebuie  
evaluate în termeni referitori la riscul uman, ceea ce este mai  
corespunzător decât termenii "sigur" și "nesigur".

#### 4.9. Normarea concentrației THM din apa potabilă.

Decizia EPA de a reglementa cantitatea de THM din apa pota-  
bilă și de a impune un nivel un nivel de contaminare maxim admis  
are la bază următoarele:-apa potabilă este sursa principală de ex-  
punere umană la THM; THM fac parte dintre cele mai toxice substanțe  
organice sintetice, care se găsesc în apa potabilă în cantități mari;  
-THM se formează pe parcursul tratării apei ca produși ai tratării  
cu clor și prin urmare pot fi ușor controlabili;-THM reprezintă un  
indicator al prezenței unei mulțimi de produși secundari halogenați,  
rezultate prin clorarea apei și potențial dăunători sînt 211/220,  
221/.

Incepînd cu 29 nov.1979 în SUA s-a stabilit prin lege un ni-  
vel maxim de contaminare pentru haloformi cuprinși între 70-100 $\mu$ g/l.  
Standardele din diverse țări prevăd valori diferite pentru nivelul  
de contaminare maxim admis:350  $\mu$ g/l în Canada,25  $\mu$ g/l în UK,100  
 $\mu$ g/l în țara noastră /7,20/.

Organizația Mondială a Sănătății în 1984, a recomandat, pentru  
a evita riscul uman, o valoare de 30  $\mu$ g/CHCl3 în apa potabilă, iar  
Com.(Council of the European Communities Directive) în 1980 a indicat  
că ar trebui păstrată o concentrație de 1  $\mu$ g/l pentru compuși  
organoclorurați din apa potabilă. Statul Florida a stabilit limita  
de 3  $\mu$ g/l pentru tetraclorura de carbon și tricloroetilenă în apele  
potabile, în timp ce EPA recomandă pentru acești componenți valoarea  
zero. În eforturile efectuate de EPA se înscriu noile armandamente  
din 1986 la legea "Safe Drinking Water Act"(SDWA) în vederea obți-  
nerii unei ape potabile sigure. Printre contaminații propuși de EPA  
pentru normare se înscriu o serie de compuși organici halogenați  
dintre care amintim:tricloroetilena, tetraclorura de carbon, 1.1.1.  
tricloroetan, 1.2.dicloroetan, clorură de vinil, diclorobenzen, 1.1.dicloro-  
etilen și alții. În vederea reducerii cantității acestor compuși în  
ape potabile s-au făcut două propunerii:a)-monitorizarea stațiilor  
de tratare a apei pentru determinarea și semnalizarea apariției  
unei concentrații ridicate de contaminații;b)-găsirea unor tehnologii  
noi sau îmbunătățirea celor vechi pentru a avea "tehnologia de tra-  
tare a apei cea mai disponibilă"care să producă apă potabilă con-  
form normelor impuse/222/.

Su sînt încă normați compuși organici halogenați nevolatili

(TOXIV), deși ei reprezintă cantitatea cu ponderea cea mai mare și unii dintre ei sînt tot atît de periculoși pentru om ca și TIM. Apare evident că pentru a respecta realitatea trebuie normată și cantitatea de TOXIV care are pondere între compuși organici clorurați prezenți în apă. De remarcat că, la noi în țară, STAS 1342-84 pentru apa potabilă reprezintă un progres, cuprinzînd și indicatorul TIM cu limita maximă de  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3/20/$ .

De menționat că, unele standarde, din diferite țări, au ținut seama de posibilitățile tehnologice actuale de limitare a acestor compuși atît de dăunători organismului uman și este de presupus că pe măsura perfecționării tehnologiilor respective aceste limite se vor modifica.

#### 4.10. Procedee pentru determinarea compușilor organici halogenați din apa potabilă.

##### 4.10.1. Evaluarea și clasificarea pe grupe.

Din cauza marelui varietăți de compuși organici halogenați din apă, este în general dificil de a determina gradul de poluare al apelor cu fiecare din acești compuși. De aceea nu se procedează la determinarea fiecărui compus, ci este necesar a se introduce procedee de analiză directe pentru a stabili conținutul total de compuși organici halogenați. Nu este posibilă determinarea unor compuși organoclorurați, prezenți în apă, cu ajutorul metodelor de analiză convenționale, în care substanțele sînt selectate prin purjare sau adsorbție. Evaluarea calității apei se poate baza pe suma parametrilor.

În practică este necesar de a selecta un spectru de compuși organohalogenati "grupă", cu proprietăți fizice și chimice asemănătoare. Grupa ne dă o serie de informații, pentru prevenirea poluării apei și de asemenea, compușii sînt mai accesibili analitic ca "parametru de grupă". În general, se disting 4 grupe de substanțe organice halogenate: /223/

- 1) hidrofile neionice (dizolvate), polare;
- 2) hidrofile ionice (legate), polare;
- 3) liofile nepurjabile (parte dizolvate), nepolare;
- 4) liofile purjabile (dizolvate), nepolare.

Grupa 1 și 2 conține compuși organohalogenati absorbabili, denumiți AOX. Din această clasă fac parte de exemplu: clorlignina, compuși acizilor organici halogenati.

Grupa 3 conține compuși halogenati extractibili denumiți EOX.

Grupa 4 este formată din compuși organici halogenati purjabili denumiți TOXIV, grupă din care fac parte haloformii.

Clasificarea sistematică facilitează alegerea procedurii de analiză, pentru determinarea grupei individuale. Treapta de selecție este decisivă pentru metoda de analiză utilizată. Ea se bazează pe proprietățile caracteristice grupei. Un indicii faptul că treapta de purjare este ideală pentru grupa 4. În cazul grupei 3, în care se concentrează, în apele naturale, particulele lente, este recomandabilă extracția cu hexan a fracțiunii. Grupa 2 (clorfenoli, acizi carboxilici clorurați) pot fi determinați prin extracție în hexan și concentrarea cu acidificarea probei. La prima vedere, această diferențiere între procedee, pentru determinarea parametrilor de grupe, apare ca și complicată și scumpă. Dar este mai ușor de determinat parametrii de grup, decât fiecare din ei simultan. Evaluarea apei potabile sau de adăncime este bazată pe determinarea grupei 4, împreună cu grupa 1 sau 2. Grupa 3 și 4 este interesantă în tratarea apelor reziduale.

Evaluarea calității apei curgătoare, poate fi făcută prin selectarea grupei individuale 1, 2, 3 sau 4, în concordanță cu problemele necesare.

Pentru fiecare grupă trebuie determinată, pentru aceeași probă, treaptă după treaptă, procedeele începând cu parametrul 4. Fig. 28 ne redă schematic reprezentarea unei astfel de analize complete și exemple de grupări tipice.

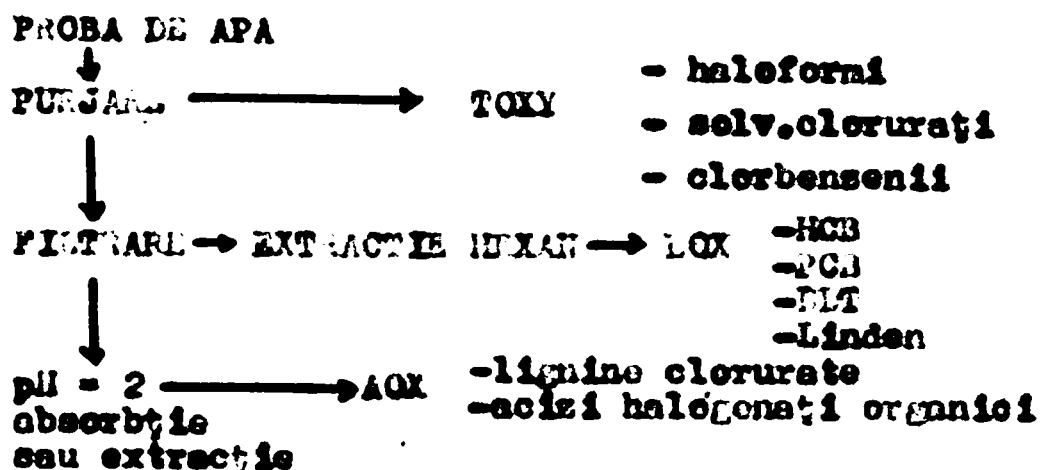


Fig. 28.-Procedee de diferențiere a grupelor de compuși organohalogenati

Aceste tipuri apar nu numai din compuși clorurați, dar și din alți compuși halogenați. În aceste cazuri sînt necesari detectori specifici.

Cele 4 grupe se bazează pe proprietățile fizico-chimice diferite. Ele sînt folosite ca valori de referință pentru determinarea individuală a substanței. Acești parametri pot furniza informații despre pericolul potențial al acestei grupe. De exemplu, pericolul potențial crește liniar, cu tendința de bioacumulare crescînd toxicitatea. Toxicitatea este puternic dependentă de structura



și de alți factori de corelare cu parametrii de grup. Substanțele individuale pot fi analizate, dacă este cerută de evaluarea toxicologică. Este necesar de a alege și a clasifica parametrii de grup și apoi de a examina metodele folosite pentru determinarea lor.

#### 4.10.2. Metode de analiză pentru caracterizarea precursorilor compușilor halogenați.

Metodele de analiză pentru caracterizarea precursorilor compușilor halogenați sînt foarte restrînsă. În mod obișnuit, pentru caracterizarea substanțelor organice dizolvate în apele naturale, se utilizează parametrii globali, cum sînt: carbonul organic total prezent în apă (TOC), absorbția în UV și ținînd seama de caracterul particular al iodului, unii cercetători au propus și testul iodoform/145/, iar la noi în țară și oxidabilitatea chimică exprimată prin COD-Mn.

Pentru determinarea TOC, se utilizează aparate care pot analiza, atât carbonul purjabil, cât și nepurjabil, pînă la limita de 50  $\mu\text{g/l}$ . Carbonul organic total reflectă prezența mai multor clase de compuși, care includ acizii humici și fulvici, decît substanțe organice specifice.

În general, valorile TOC se situează în domeniul părților per milion ( $\text{mg/l}$ ), pentru ape care provine din surse de suprafață.

Compuși individuali, determinați prin procedee cromatografice, rareori reprezintă mai mult de 10% din valoarea TOC. Acestea se explică prin faptul că, prin GC, nu se măsoră mulți din compuși cu greutate moleculară mare, cum sînt substanțele humice și fulvice. Tehnicile gaz-cromatografice/224, prezintă o modalitate convenabilă pentru determinarea compușilor cu greutate moleculară mică și volatili din spectrul TOC. Încercările de a corela și prevedea, prezența unor anumite substanțe chimice prin măsurători de carbon organic total au fost încununuate de succes/225/. Aceasta este explicabil, prin faptul că substanțele chimice individuale sînt prezente în concentrații, care sînt cu cel puțin un sau două ordine de mărime mai mici decît TOC. Totuși, TOC-nepurjabili s-a dovedit a fi un "indicator rezonabil" pentru precursorii trihalometanilor/225/.

Un alt parametru general, absorbția în UV, utilizat în unele lucrări pentru caracterizarea precursorilor, nu coincide întotdeauna cu aria specifică a spectrului de distribuție a substanțelor organice. Deși parametrii organici generali sînt utili în multe aplicații, ei nu pot fi substituiți analizelor compușilor specifici, decît în cazul cînd parametrul general, poate fi corelat direct cu con-

concentrația compușilor specifici, care interesează.

Compararea reactivităților clorului, bromului și iodului sugerează faptul că "testul iodoform" poate da indicații globale, asupra precursorilor reacției haloforme. Testul iodoform se bazează pe caracterul particular al iodului/145/.

-Cuplul IOL/I<sup>-</sup> prezintă cel mai scăzut potențial, dintre toți agenții de halogenare. Astfel, oricare ar fi compoziția unei ape și concentrația se în clorură și bromură, acțiunea sa asupra precursorilor va conduce numai la formarea de iodoform,  $CHI_3$ . De asemenea, acidul hipocloros și hipocloritii nu reacționează cu amoniacul, astfel că prezența amoniacului în apă nu va influența producerea iodoformului. În sfârșit, în soluție de hexan, prezența iodoformului, poate fi detectată în banda de absorbție de 349 nm, ceea ce permite utilizarea pentru analiza sa cantitativă. Aceste trei proprietăți caracteristice acidului hipocloros și iodoformului, pot fi exploatate pentru determinarea globală a precursorilor reacției halogene. Cu foarte puține excepții, în condiții optime pentru formarea  $CHI_3$ , este posibil să se obțină randamente semnificative, pentru marea majoritate a precursorilor, după cum se poate constata din valorile raportului  $CHI_3:Cl_2$ , din tabelul 18/145/. În majoritatea cazurilor, valorile obținute prin acest test sînt mari.

**Tabelul 18.-** Raportul  $CHI_3:Cl_2$  pentru diferiți precursori.

Precursor	Randament		Raport molar $CHI_3:Cl_2$
	Clorinare pH=7,5	Test iodoform pH=12,8	
Acetonă	0,15	100	670
Metil propil acetat	0,20	90	450
Acid piruvic	1	71	71
Acetilacetat	91	84	0,91
Fenol	0,4	0,7	1,75
Neocercină	91,5	147	0,5
Diureticină	1	30	30
Apă de suprafață	0,42	0,90	2,1

Din procedeele menționate anterior, pentru caracterizarea în mod curent a substanțelor organice, din apele naturale se utilizează parametrul global TOC și foarte recent, testul potențialului de formare al iodoformului, așa-numitul IIP-test/225/.

#### 4.10.3. Metode de determinare a compușilor halogenați nevolatili (NPHOX).

Determinarea compușilor halogenați cu greutate moleculară mare și nevolatili (TOXIV), deci de fapt a TOCl și mai rar a TOBr se utilizează metoda pirohidrolizei, dezvoltată de Institutul Engler-Bunte

Pirohidroliza. Această metodă este utilizată pentru determinarea compușilor organici halogenați nevolatili (TOXIV) și se bazează pe concentrarea acestor compuși, prin adsorbție pe rășini de tipul XAD-2 și XAD-4 sau cărbune activ/227-23a/. După faza de concentrare, are loc o mineralizare prin pirohidroliză și determinare în continuare a ionului de halogen. Ionul de halogenură se măsoară cu electrod ion specific, sau microcolorimetric pentru determinarea globală a compușilor organici halogenați nevolatili.

Pentru o determinare TOX este dependentă de concentrația ionului de halogenură, orice halogenură, care este adsorbită în prealabil pe cărbune va interfera rezultatele.

Evaluarea metodei lui Kuhn, a condus la dezvoltarea metodei de adsorbție a halogenurilor pe minicoalea cu cărbune activ. Evaluarea ulterioară a metodei minicoalei de către DWRD (Drinking Water Research Division) a condus la modificări, astfel încât, instrumentul fabricat poate să măsoare prin combustia cărbunelui, până la 5 μg halogenură organică TOX/l. În general, acest parametru este numit "halogen organic total" (TOX) și reprezintă principiul metodei 450-1, sportînd USEPA și denumită "Total Organic Halogen"/234/.

-Altă metodă pentru măsurarea TOX este metoda minicoalei cu rășină, ca adsorbant. Aceasta implică desorbția de pe rășină cu solvent, combustia controlată a unei porțiuni de solvent și detecția prin microcolorimetrie.

#### 4.10.4. Metode de determinare a compușilor organici halogenați volatili.

##### 4.10.4.1. Determinarea compușilor halogenați volatili globali ca parametru de grup (TOXV).

Compuși clorurați volatili sau purjabili TOXV sînt determinați prin purjarea lor din probele de apă cu oxigen timp de 30 min. la 50°C, urmată de combustia acestora la 950°C, iar clorurile produse sînt colectate și titrate potențiometric. Limita de detecție a metodei este 1 μgCl<sup>-</sup> l, și se aplică pentru concentrații cuprinse între 1-100 μg/l. Procedul a fost dezvoltat de F. Zuercher (AWAG), 235-238/. Acesta în laboratoarele din SUA, DWRD, USEPA, Cincinnati, s-au realizat aparate pentru determinarea compușilor halogenați volatili, POX, dezvoltînd tehnica lui F. Zuercher.

Analiza directă pentru halogenurile purjabile este realizată prin purjarea unei alicote de 10 ml din proba de apă, într-un cup-tor de pirolisă și titrarea halogenurii organice din efluentul gazului, în timpul purjării. Aparatele accesibile comercial, au capacitatea de a realiza acest lucru.

Halogenurile organice purjabile, pot de asemenea, să fie estimate prin adaptarea datelor asupra trihalometanilor sau a altor substanțe organice volatile în unități de  $Cl^-$ . Cercetările realizate la laboratorul DND, au arătat că pierderile anumitor TH, care au loc în mod obișnuit în timpul analizei TOX, poate fi evitată și se pot obține rezultatele TOX cu mai multă acuratețe, pentru apa tratată, când o estimare a TOXV din analiza pentru TH este combinată cu o analiză separată, pentru halogenuri organice nepurjabile (TOXIV). Trebuie luate alicote separate ale probei, pentru fiecare analiză. Alicote luate pentru TOXIV, trebuie întâi să fie purjată, liberă de TH și poate apoi să fie analizată prin metoda adsorbției pe cărbune utilizată pentru TOX.

În general, ori de câte ori TOXV sau TOXIV este determinat analitic, celălalt poate fi determinat prin diferență din determinarea TOX.

Sistemul de analiză Debnson DX-20 asigură măsurarea sensibilă și convenabilă atât a TOX cât și a TOXV. TOX se determină prin adsorbție pe cărbune și detecție microcoulometrică, iar TOXV prin purjare la temperatură controlată și detecție microcoulometrică. Sistemul DX-20 constă dintr-un modul de adsorbție și un modul de detecție. Rezultatele sînt prezentate digital în  $\mu g/l$ .

#### 4.10.4.2. Metode gas-cromatografice pentru determinarea individuală a compuşilor organici halogenați volatili.

Metodele gas-cromatografice utilizate diferă prin faza de pregătire și concentrare a probei. În funcție de acest criteriu ele se pot divide în: a)-purjare și captare (Purge and Trap); b)-stripare în circuit închis (Closed loop stripping); c)-analiza spațiului de vapori (Head space analyses); d)-injecția apoasă directă (DAI) și e)-extracția lichid-lichid.

a)-Purjare și captare/239-245/. Această metodă, dezvoltată în 1974 de Bellar și Lichtenberg în SUA, este utilizată pentru determinarea trihalometanilor și implică purjarea unei mici cantități de probă de apă (5 ml), cu  $He$ . TH purjabili sînt captați într-un tub conținând un absorbant polimeric care adsorbe eficient trihalometanii la temperatura camerei.

b)-Stripare in circuit inchis/246-251/. In 1973, la Zurich (Elveția), Grob a prezentat metoda sa, denumită "closed-loop-stripping", pentru determinarea substanțelor organice semi-volatile și cu greutate moleculară intermediară, din apa potabilă, până la concentrații de ordinul  $\mu\text{g/l}$ . Metoda lui Grob este o metodă de stripare, prin care compușii din apă sunt eliminați prin purjarea lor cu un volum de gaz și trecerea gazului stripat printr-un tub de adsorbție, umplut cu cărbune activ.

c)-Analiza spațiului de vapori/252-253/. Această analiză se utilizează pentru determinarea substanțelor foarte volatile, cum sînt cloroformul, tricloroetilena. Se amestecă cantități de probă de 0,4 l cu 0,1 l  $\text{N}_2$ , într-un recipient închis de 500 ml, timp de 1 h la  $30^\circ\text{C}$ . Se recoltează apoi probe de 10; 100; 1000  $\mu\text{l}$ , care sînt analizate gas-cromatografic avînd o capilară de sticlă de 50  $\mu$  și utilizînd un detector cu captură de electroni.

d)-Injecție apoasă directă (DAI). Alături de metodele descrise mai sus, în anumite cazuri, cînd există detector cu captură de electroni sau halogen specific, se poate efectua injecția apoasă directă a probelor de analizat/254-259/, în coloana cromatografică.

e)-Extracția lichid-lichid. În ultimii cîțiva ani s-au propus pe scară tot mai largă/260-269/ metodele extractive pentru izolarea și concentrarea haloformilor din apele furnizate în scop potabil. Metodele analitice accesibile pentru măsurarea acestor compuși pot fi clasificate după cum urmează: /270/-extracția lichid-lichid (LL); -extracția fază de vapori-lichid; -extracția solid (rășini macroporționale)-lichid.

Toate aceste trei metode au fost dezvoltate recent. Dintre acestea, cea mai utilizată, datorită simplității și randamentelor mari de recuperare a compușilor organici volatili halogenați din apele potabile este extracția lichid-lichid/271-279/.

- TOX - un indicator general pentru compuși organici halogenați.

Halogenul organic total a fost incorporat în regle-entitățile unor țări, pentru supravegherea apelor de adîncime, aflate în apropierea locurilor unde sînt depozitate reziduri. Utilizarea sa a fost, de asemeni, sugerată pentru supravegherea substanțelor chimice organice volatile conținînd halogen din apele potabile.

Pentru interpretarea corespunzătoare a lui TOX sau TOXV este necesar a înțelege capacitățile tehnicienilor analitici de a reflecta concentrația substanțelor conținînd halogen, adică raportul de masă corespunzător. Au fost publicate puține cercetări, care corelează

analizele TOXV și TOX cu substanțele organice volatile individuale. Unele rezultate dau, pentru acuratețea analizei halogenurilor organice volatile, procente de regăsire de 73-110%. Acești compuși includ cloroform, bromoform și brombenzen, domeniul de concentrație fiind cuprins între 98-44 μg/l. Datele asupra TOXV au indicat un procent de regăsire de 100% pentru CHCl<sub>3</sub>, 98% pentru 100 μg CHBr<sub>3</sub>/l și 80% pentru 140 μg HBr/l. Date suplimentare pentru regăsirea TOXV au fost obținute pentru o mare varietate de substanțe organice halogenate volatile de Higgin și alții, la concentrații mai mari, de 1000 μg/compuș/l. Cercetătorii au raportat un domeniu de recuperare (regăsire) pentru acest tip de compuși de 47-106%, ceea ce reprezintă o regăsire cu 11% mai mică (pentru cloroform), până la 51% (bromodichlorometan), față de procentele amintite anterior /234/.

Date recente au fost obținute pentru regăsirea compuşilor organici volatili halogenați, utilizând ape de adâncime, care nu conțineau acești compuși, tabelul 19. În această apă de adâncime au fost introdusi compuși volatili halogenați, fără a exista opoziție liberă în vasele respective. Fiecare compus a fost studiat pentru 3 concentrații: 10; 30; 100 μg/l. S-au efectuat triple analize pentru TOX și TOXV. A fost de asemenea, realizată analiza prin Tabel. 19-Media acurateții analizelor TOX, TOXV, purjare și captare pentru ape de adâncime.

Compuș	Concentrația μg/l	Recuperare TOX %	Recuperare TOXV %	Purjare și captare (%)
Bromoform	10	140	62	120
	30,5	93	66	100
	100	120	91	110
Cloroform	10	79	25	94
	29,9	76	43	110
	100	81	76	96

sistemul purjare-captare-cromatografie de gaz pentru a avea o garanță integrității compuşilor introduși.

Pentru 10 μg/l compus, care este aproape de limita de detecție a procedurii, domeniul de recuperare a fost de 79-140% pentru TOX și 22-88% pentru TOXV. Recuperările pentru compuși clorurați în concentrații de 30-100 μg/l au fost cuprinse în domeniul 55-80%. Nu pare să existe o relație clară între concentrație și recuperare.

Rezultatele unui studiu, care a implicat două laboratoare, au fost similare cu celea descrise, cu recuperări pentru TOX de 73-91% și 65-77% pentru TOXV. Aceste date demonstrează de asemenea, o regăsire mai favorabilă pentru TOX.

Informații, obținute de EPA, au indicat existența unei concentrații de fond, care nu poate fi atribuită compuşilor halogenați și care ar putea să interfereze, atunci când se aplică TOXV sau TOX pentru concentrații scăzute.

Costurile analizelor TOX și TOXV sunt prezentate comparativ în tabelul 20.

**Tabelul 20.-Comparația costului analizelor.**

Metoda analitică	Media costului (dolari)	Domeniul costului (dolari)	Număr de laboratoare
TOX	99	30-200	33
TOXV	77	15-140	18
TRE	86	42-200	15
TRE	59	40-85	8

Din tabel rezultă că cele mai multe laboratoare efectuează analize de TOX.

Halogenul organic total (TOX) poate fi utilizat ca un indicator al calității apei, furnizând o măsură directă a formării produselor secundari prin dezinfecție și în anumite circuite un indicator al poluanților organici individuali. O implicație importantă o are halogenul organic total în proiectarea proceselor unitare în controlul și supravegherea lor.

#### 4.11. Metode pentru controlul compuşilor organici halogenați.

Metodele de control a compuşilor organici halogenați pot fi împărțite în două clase a) - metode preventive pentru împiedicarea formării compuşilor organici halogenați; b) - metode de eliminare a compuşilor organici halogenați odată formați.

a) - Metodele de prevenire sânt mai sigure și mai eficiente și pot fi efectuate prin următoarele procedee:

1). Utilizarea surselor de apă brută de foarte bună calitate pentru a evita folosirea clorului sau a altor oxidanți sau reducerea la minimum a acestora.

2) - Folosirea altor procedee de tratare, care nu comportă clorarea (filtrarea biologică, precipitare, adsorbția etc. și combinarea lor).

3). Introducerea clorului la sfârșitul procesului tehnologic, acolo unde cantitatea de precursori este redusă și limitându-se folosirea clorului la cantități cât mai mici și doar pentru dezinfecția finală.

4). Supravegherea strictă a transportului apei brute și dis-

trăirii apei potabile. Deoarece transportul apei brute și distribuția apei potabile nu sînt considerate ca făcînd parte din tratarea propriu-zisă a apei, există tendințe de a le minimaliza și a le subestima ca surse ale compuşilor organoclorurați, cînd ele de fapt sînt surse majore. Se recomandă înlocuirea clorurii apei brute cu alte metode (lipsirea apei înainte de transportul, curățirea mecanică a conductelor etc).

Dacă în rețeaua de distribuție este necesar un anumit clor rezidual, el trebuie să fie în concentrație cît mai mică, deoarece formarea compuşilor organoclorurați continuă în conducte, cît timp sînt prezenți în apă precursorii și clor. Se poate înlocui clorul cu biclhidul de clor sau cloramine.

O bună întreținere a curățeniei conductelor are o mare importanță; ele sînt un factor de securitate biologică și vor permite reducerea la minimum a formării compuşilor organoclorurați, datorită unui conținut mai mic în clor rezidual și în materii organice în rețea/7/.

#### 4.11.1. Eliminarea precursorilor compuşilor organici halogenați din apa brută.

Studii recente efectuate de o serie de cercetători au demonstrat că cele mai adecvate și eficiente metode pentru înlăturarea precursorilor compuşilor organici halogenați sînt: a)-aerarea; b)-stocajul apei; c)-coagularea; d)-adsorbția; e)-filtrarea biologică; f)-oxidarea; g)-filtrarea prin mal; h)-utilizarea schimbătorilor de ioni.

a)-Aerarea asigură un efect slab asupra eliminării precursorilor/14/.

b)-Stocajul apei brute. Cook, a studiat stocarea apei în rezin deschis, obținînd rezultate bune pentru o durată a stocajului de trei săptămîni. Dacă durata crește prea mult, crește cantitatea de precursori organici, avînd loc o entrofizare/14/.

c)-Coagularea apei brute. Acest proces asigură eliminarea aproximativ a 70% din precursori. Se poate recomanda ca tratarea cu clor să se facă după coagulare. În literatură se menționează eliminarea TOC-ului prin coagulare de la 30-60%/14,280-285/. Numeroase studii de laborator arată că substanțele <sup>humice</sup> pot fi eliminate pînă la aproximativ 90% cu  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$ /14,286-290/. Eliminarea acizilor fulvici este de obicei mai dificilă, deși s-au înregistrat eliminări de 60%. Babcock și Singer/14,291/ au demonstrat că acizii fulvici necesită o doză de două ori mai mare de  $Fe^{3+}$  decît cea necesară pentru acizii humici, pentru a



realiza eliminările de 80%. La usina de tratare a apei potabile din Bristol, tratarea cu clor se aplică după decantarea ceea ce duce la o scădere a potențialului de formare a THM, cu 70%, concomitent cu o reducere a dozei de clor de la 5,5  $\mu\text{g/l}$  la 2,4  $\mu\text{g/l}$  /14/. Studii efectuate în Canada pe 30 de ape de suprafață au reușit să îndepărteze prin coagulare 32-82% din potențialul de formare al haloformilor. Utilizând la coagulare și silice activă s-au obținut reduceri de 92% a THMP.

Studii de coagulare pe apele brute ale râului Ohio au prezentat o reducere de 46% a THMP și 58% TOC/79/.

Studii recente/292,293/ efectuate pe apele brute din Virginia au investigat eliminarea unor tipuri de precursori organici prin coagulare cu săruri de  $\text{Fe}^{3+}$ . Acizii fulvici care erau precursori predominanți în aceste tipuri de ape au fost ușor îndepărtați prin coagulare cu  $\text{Fe}^{3+}$ .

d) Adsorbția. Este o metodă care poate fi aplicată în procesul de tratare a apelor în scop potabil, pentru eliminarea precursorilor compușilor organici halogenați. Cărbunele activ este adsorbantul utilizat aproape în exclusivitate pentru îndepărtarea compușilor organici. Încă din 1970 în IAG/294/ a început utilizarea cărbunelui activ granulat (GAC) pentru eliminarea în general, a compușilor organici din apă. În literatura de specialitate s-au semnalat o serie de studii europene cu privire la întrebuintarea GAC în potabilizare/295-298/. Cercetătorii din SUA au preluat înfior atâtea cu privire la utilizarea GAC și le-au dezvoltat. Astfel, o serie de semnalări/299-302/ prezintă performanțele de eliminare a precursorilor exprimate prin indicatorul global TOC, obținute la utilizarea GAC în instalații de tratare a apei. Problema majoră este regenerarea GAC care de altfel determină mărirea costului tratamentului/303/. Studii recente efectuate în laborator pe coloane umplute cu GAC, demonstrează importanța pH-ului la îndepărtarea TOC și a precursorilor THM, folosind apa coagulată a râului Mississippi/304-309/.

Aplicarea procedurii de adsorbție cu cărbune activ se poate efectua în două variante: a) metoda cu cărbune activ pulbere; b) metoda cu cărbune activ granulat. Adsorbția pe cărbune activ pulbere în doze de 5-10 mg/l reduce substanțial precursorii. Utilizarea cărbunelui activ granulat, singur, pentru eliminarea TOC este de 10-20 ori mai costisitoare, decât alte variante pentru eliminarea precursorilor/14/.

Recent unii cercetători utilizează almina activă în pro-

cazul de adsorbție a compușilor organici naturali din apă și indică faptul că alumina activă prezintă o serie de avantaje față de cărbunele activ/178/. De remarcat că, aceste proprietăți sînt dependente de tipul de minereu utilizat la obținerea aluminei, cit și de condițiile de activare/310,311/.

Alumina activă posedă o serie de proprietăți/312-315/ care favorizează reținerea substanțelor luminoase naturale.

Studii recente/316-318/ semnalează utilizarea zeoliților naturali (mordenit și clinoptilolit) pentru eliminarea precursorilor compușilor organici halogenați din apele ce urmează a fi potabilizate.

e). Filtrarea biologică. Introducerea unei trepte biologice înainte de tratarea cu clor, asigură eliminarea precursorilor, cit și a amoniacului din apele tratate. Treapta de tratare utilizînd cărbune activ biologic (BAC) poate fi o metodă mai eficientă economic în ceea ce privește eliminarea TOC, decît cărbunele activ granulat (GAC). Procedul cu BAC reduce costurile de regenerare, favorizează dezvoltarea mediului biologic și creșterea biodegradabilității precursorilor organici. V. Cocheș și colab./14/ trecînd apa din râul Bega peste un filtru BAC, timp de 4 luni, a constatat că valoarea maximă a randamentului de eliminare a TOC a fost de 36,7%/319/.

f). Oxidarea. Metodele de eliminare a precursorilor prin oxidare utilizează următorii compuși: ozon, bioxid de clor, cloramine, permanganat de potasiu, apă oxigenată și UV.

Ozonul. Cercetările lui M. Doré și Loriet au demonstrat că ozonizarea premergătoare tratamentului cu clor al apei are următoarele efecte: în cazul prezenței monofenolului și acidului fenoxicetic în apă aceștia pot fi transformați prin oxidare în precursori ai reacției haloforme (polihidroxibenzon); la doze mari de ozon, precursorii THM prezenți în apă pot fi distruși/168/.

După un sondaj EPA s-a constatat că o doză de ozon inferioară la 5 mg/l nu reduce concentrația precursorilor THM. Aceste rezultate nu sînt valabile în cazul procedurilor de ozonizare combinate cu adsorbția pe cărbune activ, cu filtrarea brută pe nisip și a utilizării combinate a ozonului cu razele UV/320,321/. Deși ozonizarea dă în general rezultate bune în eliminarea precursorilor, în unele cazuri ozonizarea urmată de clorare a condus la cantități mai mari de THM, decît tratarea cu clor, fără oxidare prealabilă cu ozon/14,321-326/. Din tabelul 21 se observă că, atunci cînd se folosește pentru tratare ozon și clor, rezultă cantități mai mari de THM, care cresc cu creșterea dozei de ozon/327/.

**Tabelul 21.**

Dosa de ozon mg/l	Dosa de clor mg/l	THI. după 6 sile $\mu\text{g/l}$
0,7	0	0,2
0	8	20
0,7	8	23
18,6	8	30
0	8	123

in tabelul 22, in care sînt trei situații, reducerea precursorilor este negativă, prin ozonizare avînd deci loc o mîrire a cantității substanțelor responsabile de formarea THM/14%.

**Tabelul 22.**

Sursa	Dosa de ozon mg/l	Red. precursorilor THM %
Rîul Owens	1	78
Lacul Casitas	2	6
Rîul Ohio	1	6
Rîul Ohio (Cincinnati)	18,6	-31
Middle River	2,6	-13
"-	2,8	-3
"-	5,5	32

ționează asupra organismului uman, aplicare lui trebuie făcută după ce cantitatea cea mai mare de impurificatori a fost eliminată prin alte procedee/328-333/.

**Bioxidul de clor.** Studii efectuate de Miltner și alții arată că  $\text{ClO}_2$  poate reduce formarea THM prin oxidarea precursorilor/334-336/. Creșterea eliminării precursorilor producîndu-se odată cu creșterea raportului  $\text{ClO}_2/\text{TOC}$ . Pentru a obține reduceri mai mari de 10% trebuie utilizat un raport în greutate mai mare  $\text{ClO}_2/\text{TOC}$  de 0,4. Bi oxidul de clor, nu formează THM, dar produce o mică cantitate de TOX probabil prin generarea de HOCl ca produs al reacției  $\text{ClO}_2^-$  cu substanța organică.

Utilizarea  $\text{ClO}_2$  pentru oxidarea precursorilor prezintă unele dezavantaje cum sînt: a) costuri mari; b) lipsa unor informații concrete asupra capacității de oxidare și asupra produsilor organici secundari care rezultă; c) efecte toxice ale  $\text{ClO}_2$  și ale produsilor anorganici de reacție, ioni de clorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) și clorit ( $\text{ClO}_2^-$ ). Dose de  $\text{ClO}_2$  folosite în dezinfecția apei, pot conduce la anemia

Este posibil ca tratarea cu ozon să conducă la produși chimici care se clorinează mai ușor, ceea ce poate explica cantitatea mai mare de THM, formată în anumite cazuri prin ozonizare. Această ipoteză se corelează cu rezultatele prezentate

Aplicarea ozonului trebuie să fie bine analizată deoarece în funcție de impurificarea organică specifică a fiecărei surse de apă, el poate acționa diferit, fie să reducă respectiv să crească THMPP. De asemenea, datorită faptului că produșii secundari ce rezultă la tratarea cu ozon a apelor brute nu sînt cunoscuți cum ac-

hemolitică. Datorită acestor efecte în Norvegia cloritul residual tre uie să fie zero. În RFG doza maximă de  $\text{ClO}_2$  aplicată este limitată la 0,3 mg/l, iar în URSS la 0,4-0,5 mg/l/14/.  $\text{ClO}_2$  este utilizat cu succes la uzinele de tratare a apei din Edmonton, Rosedale și Smith, fiind utilizat drept oxidant primar și secundar, în doze de 0,1-0,2 mg/l/337,338/. Studii asupra comportării acestor oxidanți de  $\text{ClO}_2$  și  $\text{Cl}_2$  au arătat reduceri ale TOX și TML, când raportul  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$  crește/14/.

**Cloraminele.** Acești produși oferă multiple avantaje dintre care amintim/339/: elimină gustul și mirosul neplăcut care ar rezulta la clorinarea fenolilor și a altor compuși organici, asigură eliminarea dezvoltării biologice în bazinele de decantare (controlul algelor) și în principal previne formarea compuşilor organici clorurați. Amoniacul poate fi introdus în procesul de tratare, înainte sau după adăugarea clorului. Formarea TML este oprită o dată cu introducerea  $\text{NH}_3$ . Cloraminele sînt mai puțin consumate în procesele de oxidare și de asea sînt mai persistente. Utilizarea cloraminelor nu necesită investiții mari și costurile de exploatare cresc foarte puțin. Prin utilizarea cloraminelor la uzina din Huron (South Dakota) se obțin reduceri de 75% a TML-ului, apa avînd un gust plăcut, procesul fiind economic/14,340,341/.

Percețitorii de la EPA, studiînd comportarea cloraminelor în apele ce conțin acizi humici și fulvici au arătat că prin cloraminare se reduce la minimum formarea TML/342,343/. Utilizarea cloraminelor prezintă și anumite dezavantaje: a) - sînt necesari timp de contact mai mari; b) - ele sînt ineficiente contra virusilor, avînd în același timp o eficiență germicidă mai mică/7/. Cu toate acestea dezavantaje cloraminele sînt utilizate în multe uzine de tratare a apei, mai ales în SUA, unde există mai mult de 70 de uzine care utilizează cloraminele. Utilizarea cloraminării în locul tratării cu clor reprezintă o bună alternativă de diminuare a cantităților excesive de TML/7/.

**Permanganatul de potasiu.** Tratarea cu permanganat de potasiu la pH neutru, utilizînd dozele obișnuite în practica tratării apei, cînduce la reducerea potențialului de formare a TOX cu cîteva procente. Reducerea crește cu creșterea raportului  $\text{KMnO}_4/\text{TOC}$ . Permanganatul de potasiu nu poate fi considerat o opțiune satisfăcătoare pentru controlul TML, datorită modestelor reduceri ce au loc: de ex. în cazul  $\text{CHCl}_3$ , totuși în acele cazuri în care este necesară o pretratare oxidativă, de ex. oxidarea Fe și Mn și controlul gustului și mirosului,  $\text{KMnO}_4$  poate fi utilizat ca un înlocuitor

pentru preclorare. Alături de oxidarea precursorilor THM de către permanganat, particulele de bioxid de mangan care rezultă, prin reducerea permanganatului, se dovedesc a fi utile pentru adsorbția moleculelor organice. Ioni de calciu facilitează adsorbția substanțelor humice pe bioxid de mangan/14,344,345/.

Apa oxigenată și radiațiile UV. Prin utilizarea apei oxigenate sau a cuplului apă oxigenată și radiații UV se obțin reduceri foarte importante ale precursorilor compușilor organici halogenați. Experimentele efectuate pe apa râului Kansas, prin clorare, au găsit cantități de peste 100 µg/l CHCl<sub>3</sub>, iar prin tratarea cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> timp de 22 ore și apoi tratare cu clor nu s-a decelat CHCl<sub>3</sub>. La timp de contact mic (30 minute) cantitatea de CHCl<sub>3</sub> s-a redus cu oca. 20%. Se știe că radiațiile UV provoacă disocierea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în radicali OH, și în același timp accelerează procesele de oxidare. Se cunoaște că aprox. 20% din decolorarea culorii lacurilor și rîurilor se datorează radiațiilor UV naturale. Studii de laborator au demonstrat că prin acțiunea combinată a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și UV, compușii organici din clasa substanțelor humice au fost complet mineralizați, deci ar putea fi o metodă potențială de eliminare a substanțelor organice naturale din apă/346-348/.

h) Utilizarea schimbătorilor de ioni. Au fost folosiți ioniți slab bazici, potențialul de formare THM reducându-se cu 65%. Trecerea apei peste ioniți se face înaintea clorinării/14/. În tabelul 23 sînt prezentate costurile pentru diferitele procedee de eliminare a precursorilor și a THM.

Tabelul 23.

Proc. și mijloc utilizat	Cant./ 100 gal <sup>x</sup>
Cloraminare <sup>xx</sup>	0,8
Tratare cu clor	0,8
Tratare cu clor/Aerare în turnuri cu umplut.	1,9
Bioxid de clor	2,1
Ozonizare/cloraminare	2,5
Tratare cu clor/Aerare	8,4
Adsorbție pe cărbune activ.	15,8

x) - estimare după EPA  
xx) - la ora ura tă introducere amoniacului.

4.11.2. Eliminarea compușilor organici halogenați formați în procesul de tratare.

În vederea reducerii conținutului de compuși organici halogenați formați se utilizează o serie de procedee

cum ar fi a) aerarea; b) coagularea; c) adsorbția. Pentru oprirea formării THM se introduce amoniac în apa tratată cu clor. Aceasta reacționează cu clorul residual formîndu-se cloramine, împiedicîndu-se astfel formarea în continuare a THM.

a) Aerarea. Aerarea este un proces unitar și indicat pentru îndepărtarea unor compuși organici volatili din apa potabilă. Eficiența îndepărtării acestor compuși depinde de o serie de parametri cum ar fi: a) temperatura a ei; b) înălțimea umpluturii; c) raportul aer/apă; d) pierderile de presiune; e) natura umpluturii. Recent câțiva cercetători/14,349-352/au indicat că aerarea în coloane cu umplutură, poate fi o alternativă de tratare mai eficientă, din punct de vedere al costului.

b) Coagularea. Este un procedeu care permite eliminarea compușilor organici halogenați formați la tratarea cu clor. Astfel la coagularea cu săruri de aluminiu, Young și Singer/291/arată că prin creșterea dozei de coagulant se obțin îndepărtări eficiente ale turbidității, TOC-ului și a cloroformului cu oca.60%.

Pentru eliminarea compușilor organici halogenați prin coagulare, literatura indică o serie de îmbunătățiri aduse acestui proces cum ar fi adăugarea la coagulare de cărbune activ pulbere, precum și adjuvanți de coagulare sintetici (polielectroliti) sau silice activă. Cuplarea coagulare-decantare cu filtrare rapidă permite eliminarea semnificativă a concentrației compușilor organici halogenați/78,128,129/. Îmbunătățirea tehnicilor de decantare, utilizarea unor superfloculatoare sau utilizarea filtrării rapide dublu strat permite eliminarea într-un procent ridicat a compușilor organici halogenați. V. Cochea și colab./14/ urmărind eliminarea TOCLV prin coagulare cu sulfat de aluminiu și adsorbție pe cărbune activ au obținut rezultatele prezentate în tabelul 24.

Tabelul 24.

TOC apă brută (Boga) (mg/l)	TOCLV apă tratată cu $Cl_2$ (mg/l)	TOCl apă coagulată (mg/l)	TOCl apă coagulată + cărb. activ (mg/l)
6,2	2,1	1,3	230
7,8	4,0	2,0	300

Se observă că prin coagulare se obține o reducere a TOCLV în proporție de aprox. 92%.

c) Adsorbția. Metoda cea mai eficientă pentru îndepărtarea compușilor organici halogenați formați în apă este adsorbția. Ca medii adsorbente se utilizează în marea majoritate a instalațiilor carbonul activ pulbere sau granulat. Recent au apărut studii care utilizează la adsorbție, rășini sintetice și zeoliți naturali/353-355/. Studii recente relatează contaminarea apelor subterane din Japonia cu concentrații ridicate de hidrocarburi volatile clorinate ca trichloroetilena (TCE), tetrachloroetilena (PCE) și 1,1,1-trichloroetan. Sursele acestor contaminați sînt apele re-

aiduale industriale. S-a efectuat un studiu/355/ de adsorbție pe un material adsorbant nou, cărbunele activ fibre (ACF) care prezintă o viteză mai mare de adsorbție în comparație cu GAC. Acest cărbune activ fibră se obține prin carbonizarea și activarea polimerilor de forma poliacrilonitril (PAN), viscoasă sau rășini fenolice.

În figura 29 este redată o schemă logică de concepție a re-glării FM, aceasta se bazează pe faptul că funcție de potențialul de formare al NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-N) al apei brute se alege metoda al cărei efect este urmărit. Dacă nu obținem rezultatele dorite se trece la introducerea logică a diferitelor procese/79/, e remarcă că soluția ar fi optimizarea calității apei în toate cazurile, însă accentul trebuie să fie pus pe calitatea sigură a apei potabile /356/.

Din cele prezentate rezultă că în situația actuală a creșterii impurificării apelor tehnologia clasică a clorării, trebuie reconsiderată, adoptându-se variante noi ale tratării cu clor, bazate pe studii a anunțate și pe un control riguros al procedurii tehnologice. Pentru țara noastră, noile concepții asupra tratării apei cu clor, cu toate implicațiile lor, trebuie să reprezinte o problemă prioritară de cercetare și tehnologică, acordându-i-se o atenție cu totul specială, ținând seama că la noi se folosește practic exclusiv, metoda tratării cu clor în potabilizarea apelor. Numai în aceste condiții se poate folosi în continuare cu succes tratarea cu clor ca procedeu de oxidare și în special de desinfectie bacteriană sigură/14/.

### PARTEA EXPERIMENTALA

Una din problemele de cea mai mare importanță și activitate care preocupă interes în ultimii ani oamenii de știință, cercetătorii, inginerii, precum și pe toți cei interesați în furnizarea unei ape potabile cu calitate care să asigure protecția în măsură cât mai mare a consumatorilor, este problema prezentei în apă, datorită tratării ei cu clor, a compuşilor organici halogenați. Studiile din ultimii ani au arătat că produşii organici halogenați volatili și nevolatili care se găsesc în apa potabilă prezintă un mare risc pentru sănătatea umană. Cei mai studiați până în prezent sînt compuşii organici volatili (THM), majoritatea lucrărilor efectuate în acest domeniu, conținînd date referitoare la noi metode de detecție, parametrii care influențează formarea lor etc. Spre deosebire de THM, compuşii organici halogenați nevolatili (TOXNV) au fost mai puțin studiați și prezentați în literatura de specialitate, deși ei reprezintă cea. 90% din cantitatea compuşilor





organoclorurați, unii dintre ei fiind tot atât de periculoși pentru om ca și TH. De asemenea, parametrul global TOXIV poate fi folosit pentru proiectarea și controlul proceselor unitare.

Datorită celor spuse mai sus, precum și datorită faptului că problematica ridicată de acest domeniu nou de cercetare prezintă multe necunoscute, studiile noastre s-au îndreptat în direcția cercetării TOXIV.

### 5. Metode de investigare și aparatura folosită în studiile experimentale.

Principali indicatori, analizați conform STAS, sunt prezentați în tabelul 25, indicatori care caracterizează, atât apa brută, cât și apa potabilă. Pentru determinarea unor ioni metalici s-a utilizat metoda adsorbției atomice folosind un aparat AAS-1 Karl Zeiss Jena.

=====

Nr. crt.	Indicatorul	STAS
1.	aluminiu	6326-61
2.	amoniac	6328-61
3.	calciu	3662-62
4.	clor residual	6364-61
5.	cloruri	3049-62
6.	duritate	3026-62
7.	fier	3086-62
8.	magneziu	6674-62
9.	subst. organice	3002-61

Studii experimentale pentru determinarea dozei de coagulant s-au efectuat după metoda Jar-Test. Pentru aceasta s-a utilizat un agitator cu 6 brațe și turajie reglabilă, de tip Degremont FLHC. La

stabilirea dozei optime de coagulant s-a considerat valoare limită a turbidității reziduale de la  $10^6$  UIO<sub>2</sub>. Pentru determinarea turbidității s-a utilizat un turbidimetru tip HACH Model 2100 A.

Carbonul organic total (TOC), s-a determinat cu un analizor de carbon tip Beckman Model 915 A.

Pentru trasarea spectrelor în UV s-a utilizat aparatul SPP-CO.D UV-VIS.

Curbele de sedimentare gravimetrică s-au determinat cu balanța sedimentometrică tip Sartorius, înregistrarea automată a depunerilor făcându-se sub forma unor curbe în trepte. Prelucrarea datelor furnizate de aceste curbe, permite trasarea curbelor de sedimentare, care sînt expresia cantității procentuale a suspensiilor depuse, din totalul existent în funcție de timp.

Potențialul Zeta s-a determinat cu aparatul Zeta-Meter manual Z-77.

pH-ul s-a măsurat cu un pH-metru tip Rodelkis tip OP-207.

Oscoul s-a obținut de la generator de oscen tip Fischer OZT-35. Concentrația oscoului dizolvat s-a stabilit măsurînd la un fotocolorimetru Spekal E-5, extincția soluțiilor de indigotrisulfonat

de potasiu la 600 nm. Metoda permite dozarea ozonului în prezența altor oxidanți. Prezența clorului a fost mascată timp de 30 minute cu acid malonic. Ozonul, în gazul residual s-a determinat iodometric.

Pentru analiza compuşilor halogenați cu greutate moleculară mare și nevolatili se utilizează metoda pirolizării/227/. Această metodă constă în concentrarea compuşilor nevolatili, prin coagulare și adsorbție pe rășini de tipul XAD-2 și XAD-4 sau pe carbune activ/228/. După faza de concentrare are loc prin piroliză o mineralizare a compuşilor adsorbiți și determinarea în continuare a ionilor de halogen, microcoulometric sau cu un electrod ion specific.

Instalația utilizată în cercetările noastre experimentale/357/ constă dintr-un cuptor, în care se menține temperatura de 1000-1100°C, iar pentru asigurarea arderii complete și a transportului vaporilor de apă se utilizează un curent de aer (fig. 30).

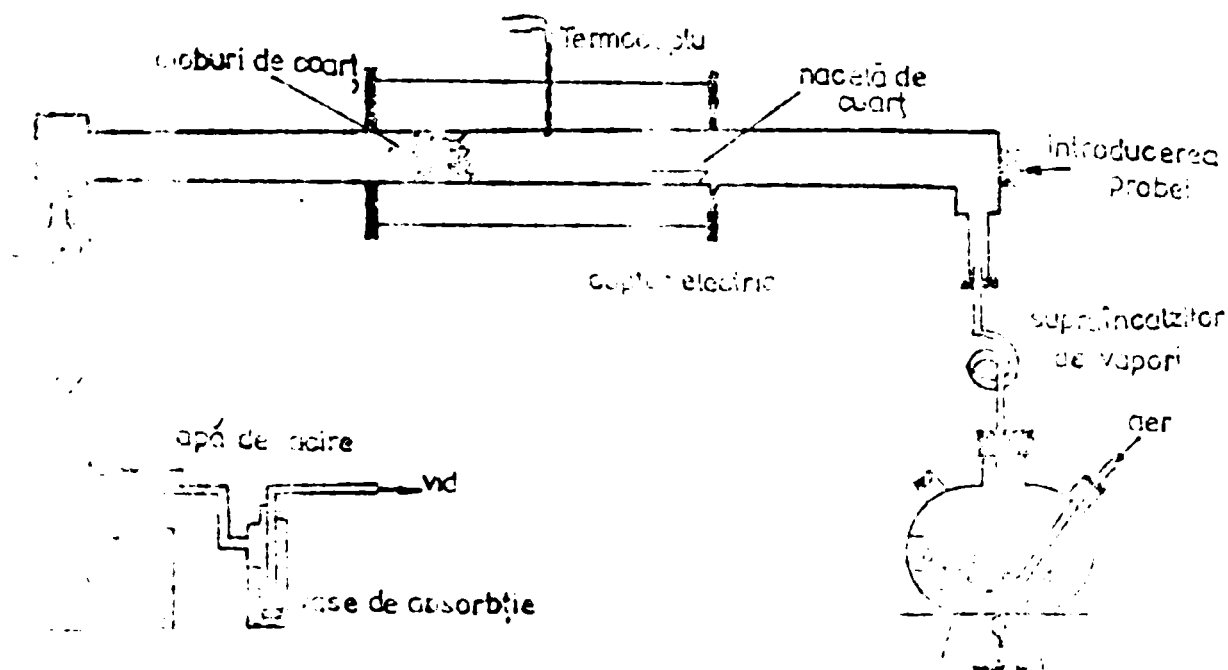


Figura. 30.

Instalația a fost realizată în laboratorul disciplinei de Bazele Tehnologiei Chimice, și constituie o inovație a colectivului nostru/358/.

Încercările de laborator, efectuate în scopul testării aparatului, au răsat că un debit de aer de 5-6 l/h este suficient pentru arderea completă a compuşilor organici halogenați. Determinările s-au efectuat, atât cu aer înabteliat, cât și cu aer aspirat din

atmosfera prin aerarea unei depresiuni cu ajutorul unei trompe de apă, în acest caz proba este recoltată în două vase de absorbție.

Pentru supraîncălzirea amestecului de vapori de apă și aer se folosește o serpentină de oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 3 mm, încălzită cu ajutorul unui bec de gaz. Tubul de cuarț al cuptorului este prevăzut cu umplutură de cuarț sfărâmat așezată la o distanță de 5-6 cm. de extremitatea opusă alimentării cuptorului. Lungimea optimă a umpluturii este de 45 cm. Necela de cuarț care conține proba cu compuși organici halogenați nevolatili, adsorbiți pe cărbune, se introduce în cuptor, distanța între necelă și umplutură, fiind de 20-25 cm. Utilizarea acestor parametri, permite asigurarea timpului necesar, pentru volatilizarea și arderea compuşilor organici halogenați, precum și antrenarea ionilor de halogen cu vaporii de apă, care sînt apoi condensați și colectați pentru determinarea cantitativă.

Pentru stabilirea procentului de regăsire a TOCINV, respectiv a exactității metodei s-au utilizat doi compuşii tricloroacetanida și triclorobenzen. Aceste două substanțe au fost, într-o primă variantă, introduse direct în necelă, iar în altă variantă adsorbite pe cărbune activ, procentul de regăsire fiind de circa 93%. Timpul necesar pentru efectuarea unei determinări, variază în funcție de cantitatea de clor organic existent în probă. Pentru cantități de 1-5 mg. durata analizei este de 20-50 minute, iar pentru 10-30 mg de 60-90 minute.

**Tabelul 26**

Compusul organic	Cantit. de compus hidrolișată mg	Cantit. de clor ținută. mg	Procentul de regăsire. %
$Cl_3CCClH_2$	30	19,66	91
"	15	9,83	93
"	5	3,27	94
"	1	0,65	95
$C_6H_3Cl_3$	30	17,60	89
"	15	8,80	90
"	10	5,86	93
"	5	2,93	93
"	3	1,76	94
"	1	0,58	92

Debitul vaporilor de apă, necesar pentru antrenarea completă a ionilor de clor a fost, în funcție de cantitatea de probă de 100-150 cm<sup>3</sup>/h.

Determinările ionilor de clor s-au efectuat cu un aparat CHLORIDE ION METER CP-261, avînd domeniul

de măsură cuprins între  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>.

Procentele de regăsire pentru cei doi compuşii sînt prezentate în tabelul 26 rezultatele fiind media mai multor determinări efectuate.

Se observă cu procentul de regăsire, pentru clorul organic nevolatil, crește pe măsură ce cantitatea de substanță organică

pirhidrolizată scade, procentele maxime de regăsire de 94-95% obținându-se pentru probe cu 1-5 mg compus organic și de 90-93% pentru cele cu 10-30 mg compus organic.

Procentele de regăsire sînt comparabile cu cele prezentate în literatura de specialitate.

## 6. Determinarea necesarului de clor a unei ape de suprafață.

Scopul ur Arit în ceea ce privește tratarea apei în scop potabil este obținerea unei "ape potabile sigure, natural pure". Reacțiile clorului cu substanțele anorganice și organice existente în apă sînt numeroase și variate.

Reacția clorului adăugat în apă, cu substanțele anorganice și organice și cu microorganismele existente în apă este un proces foarte complex, în care multitudinea de substanțe reacționează cu un singur partener de reacție: clorul. Este necesară o doză de clor suficient de mare, pentru ca reacțiile rapide să fie preferate celor lente.

Pentru stabilirea necesarului de clor se utilizează două metode: curba de consum de clor și testul de conduită.

O serie de factori influențează curba consumului de clor, acceția determinînd condițiile practice de aplicare a clorului, ca de ex. plm compoziția apei. Pentru realizarea unei clorări la break-point este necesară introducerea unei cantități mari de clor, care prezintă dezavantajele care au fost semnalate în lucrare.

### 6.1. Curba de consum de clor.

În studiile experimentale întreprinse s-a determinat curba consumului de clor, s-au efectuat studii cinetice ale testului de conduită, utilizînd ca apă brută de suprafață, apa râului Bega ale cărei caracteristici sînt prezentate în tabelul 27.

Pentru determinarea curbei de consum de clor, care redă cantitatea de clor residual, în funcție de doza de clor aplicată, pentru un timp de contact, probelor de apă brută li s-au adăugat cantități de clor (0,7-15 mg/l), iar după 2 ore s-a determinat clorul residual. S-a ales timpul de 2 ore, considerînd că el corespunde timpului de trecere al apei prin instalația de tratare. Rezultatele experimentale pentru cele 9 probe de apă sînt prezentate în tabelul 28. Reprezintă grafic valorile din tabelul 28, s-a putut calcula cantitatea de clor, care adăugată apei, conduce la o concentrație a clorului residual de 0,2 mg/l. Concentrația de 0,2 mg/l, corespunde cantității necesare de clor, pentru a evita reinfectarea apei în rețeaua de

APPLICATOR 1 2 3 4 5 6 7 8 9

Orthoballite chf. lck 24.87 15.14 11.33 9.03 10.73 11.03 12.53 15.23 15.73

Orthoballite chf. lck 5.9 5.0 5.0 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0

Orthoballite chf. lck 177.5 31.0 177.5 57.5 45.0 75.0 25.0 37.5 122.5

Orthoballite temporary 4.25 4.72 3.72 4.72 5.25 5.72 5.32 4.72 4.80

Orthoballite totals 5.44 7.0 7.84 5.15 5.44 7.84 5.15 7.23 5.72

Orthoballite chf. lck 39.0 39.5 35.45 18.73 17.40 21.82 17.70 35.45 39.0

Orthoballite chf. lck 17.0 17.5 15.0 17.0 18.0 15.9 17.0 17.9 18.5

Orthoballite chf. lck 390 380 179 181 185 235 230 210 205

Orthoballite chf. lck 0.12 0.37 0.45 0.41 0.42 0.135 0.09 0.05 0.075

Orthoballite chf. lck 54.0 5.0 18.0 14.0 34.0 14.0 13.5 7.5 14.0

Orthoballite chf. lck 54.0 5.0 18.0 14.0 34.0 14.0 13.5 7.5 14.0

Clear Introductory

	AB-1	AB-2	AB-3	AB-4	AB-5	AB-6	AB-7	AB-8	AB-9
6,731	0,30	0,05	0,20	0,35	0,25	0,05	0,05	0,10	0,20
1,452	0,45	0,075	0,30	0,70	0,50	0,10	0,10	0,15	0,30
2,193	0,50	0,10	0,55	1,05	0,70	0,15	0,20	0,20	0,40
2,942	0,70	0,15	0,65	1,54	0,95	0,20	0,20	0,30	0,70
3,555	0,90	0,15	0,90	1,80	1,25	0,25	0,25	0,30	0,80
4,366	1,0	0,55	1,20	2,20	1,55	0,30	0,30	0,40	1,0
5,117	1,19	0,95	1,40	2,40	1,85	0,30	0,45	0,50	1,3
5,848	1,30	1,50	1,50	2,55	2,05	0,35	0,50	0,50	1,5
7,310	1,45	1,80	1,85	3,55	2,70	1,0	0,90	0,80	2,3
8,406	2,20	1,95	2,10	3,70	3,0	-	-	-	-
9,503	2,65	2,30	2,40	5,30	3,40	1,80	1,80	1,50	3,30
10,965	3,30	3,05	2,90	6,00	3,80	2,50	2,50	1,80	4,90
12,427	3,00	3,35	3,35	6,20	4,30	2,80	3,60	2,20	4,80
13,158	4,35	3,75	3,90	6,75	2,20	3,10	4,10	2,00	5,00
13,889	4,75	4,05	4,55	6,9	4,95	3,10	5,30	2,90	5,20
14,600	5,20	4,45	4,85	7,2	5,10	3,40	5,80	3,10	7,30

AB = opX brutX

distribuție. Valorile corespunzătoare dozelor de clor necesare sunt centralizate în tabelul 29. Se observă că aceste doze sunt cuprinse între 0,3-3,70 mgCl<sub>2</sub>/l.

Tabelul 29.

A.Ş.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
D <sub>0,2</sub> (mg/l)	3,7	2,5	0,7	0,3	0,5	0,6	1,3	2,2	2,9

Utilizând datele experimentale obținute, s-a încercat stabilirea unor corelări, între doza de clor necesară (D<sub>0,2</sub>) pentru ca valoarea a concentrației clorului rezidual să se situeze la 0,2 mg/l și unii parametri care caracterizează ape brută. Cele mai bune corelații au fost obținute, pentru parametrul extincției în UV la 254 nm și oxidabilitatea chimică, exprimată prin C.C.M. Ecuațiile obținute sunt de forma:

$$D_{0,2} = -3577,72 - 225,913 \cdot C.C.M. + 5,346 \cdot C.C.M.^2 + 2671,8129 \ln(C.C.M.) + 1930,99 / C.C.M. - 0,051 \cdot (C.C.M.)^3$$

$$r = 0,996$$

$$D_{0,2} = -48,188 + 85,16 \cdot E_{254} - 99,913 E_{254}^2 - 10,61 \ln E_{254} - 0,36 / E_{254} + 48,33 E_{254}^3$$

$$r = 0,998$$

Pentru a verifica ecuațiile 1 și 2, pentru proba de apă brută, cu caracteristicile prezentate în tabelul 30, s-a corelat doza necesară de clor cu ajutorul ecuațiilor 1 și 2. Probele de apă brută li s-a adăugat doza calculată, iar după un timp de 2 ore s-a determinat concentrația clorului rezidual. Rezultatele sunt redată în tabelul 30.

Proba	Indicatori		Doza de clor		Clor rezidual	
	C.C.M. mgKmnO <sub>4</sub> /l	E - UV u.e	calculată (1) mg/l	(2)	(1) mg/l	(2)
10-10	7,9	0,19	0,54	0,30	0,28	0,10
10-11	11,05	0,20	1,04	0,70	0,23	0,21
10-12	30,0	0,92	-	4,54	-	0,25

brută li s-a adăugat doza calculată, iar după un timp de 2 ore s-a determinat concentrația clorului rezidual. Rezultatele sunt redată în tabelul 30.

Ecuațiile obținute, pot fi utilizate cu un grad ridicat de siguranță, pentru calculul necesarului de clor utilizat în procesul de tratare a acestor ape de suprafață, în domeniul studiat.

### 6.2. Testul de conduită.

În continuare, pentru toate probele de apă brută s-a determinat

testul de conduită, care redă cantitatea de clor consumată în funcție de timp. Prebelor de apă brută li s-a adăugat o cantitate constantă de clor (20 mg/l), iar la anumiți timpi, cuprinși între 0-144 ore s-a determinat clorul consumat. Scăderea concentrației în timp, caracterizează cinetica consumului de clor. Prin reprezentarea grafică se obține o curbă, care redă cinetica reacției clorului introdus în substanțele conținute în apa brută. Ea corespunde dezvoltării valorii clorului absorbit ( $Cl_a$ ), în funcție de timp. Se observă că, consumul de clor se compune dintr-un consum spontan, care decurge foarte rapid în decursul primelor trei ore și un consum de clor lent urmărit în determinări până la 144 ore. În fig. 31 și 32 sînt prezentate, pentru probele de apă brută (AB-1 - AB-9), cinetica consumului rapid de clor, în primele trei ore de contact, respectiv în fig. 33 și 34 cinetica consumului lent de clor până la 144 ore. Analizînd variația concentrației reziduale a clorului, față de timpul de desfășurare al procesului s-a observat, din datele obținute, că pînă la timpul de 120 minute această variație este mai accentuată.

Considerînd o cinetică de ordinul I pentru proces și evoluția acestuia în două etape (rapidă și lentă) au fost calculate constantele de viteză, utilizînd forma integrală ecuației cinetice:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t$$

Preluînd datele experimentale s-au obținut valori ale constantelor de viteză  $k_1$  pentru faza rapidă a procesului și  $k_2$  pentru faza lentă prezentate în tabelul 31.

**Tabelul 31.**

Proba	$k_1$ (min. <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-3</sup>	$k_2$ (min. <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-4</sup>
AB-2	8,12	2,7
AB-3	2,51	1,14
AB-4	7,03	2,77
AB-5	8,48	2,94
AB-6	6,57	2,12
AB-7	8,45	2,02
AB-8	7,04	2,24
AB-9	4,10	1,02

S-au încercat corelări ale constantelor de viteză, cu parametrii caracteristici ai apei brut. Pentru valorile constantelor de viteză obținute, o bună aproximare o conferă extincția în UV la 254 nm. În urma calculelor

de regresie curbilinie s-au obținut următoarele relații:

$$k_1 = -0,308 - 0,0317 \cdot \frac{1}{E_{254}} + 1,60 \cdot 10^{-4} \cdot E_{254}^2 + 0,15 \ln E_{254} + 0,55 \cdot \frac{1}{E_{254}} - 4,15 \cdot 10^{-7} \cdot E_{254}^3 \quad (3)$$

coeficientul de corelație  $\rho = 0,9520$

$$k_2 = 2,202 \cdot 10^{-4} - 1,35 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{E_{254}} + 2,23 \cdot 10^{-5} \cdot E_{254}^2 + 0,012 \ln E_{254} + 0,035 \cdot \frac{1}{E_{254}} - 1,757 \cdot 10^{-7} \cdot E_{254}^3$$

coeficientul de corelație  $\rho = 0,9699$



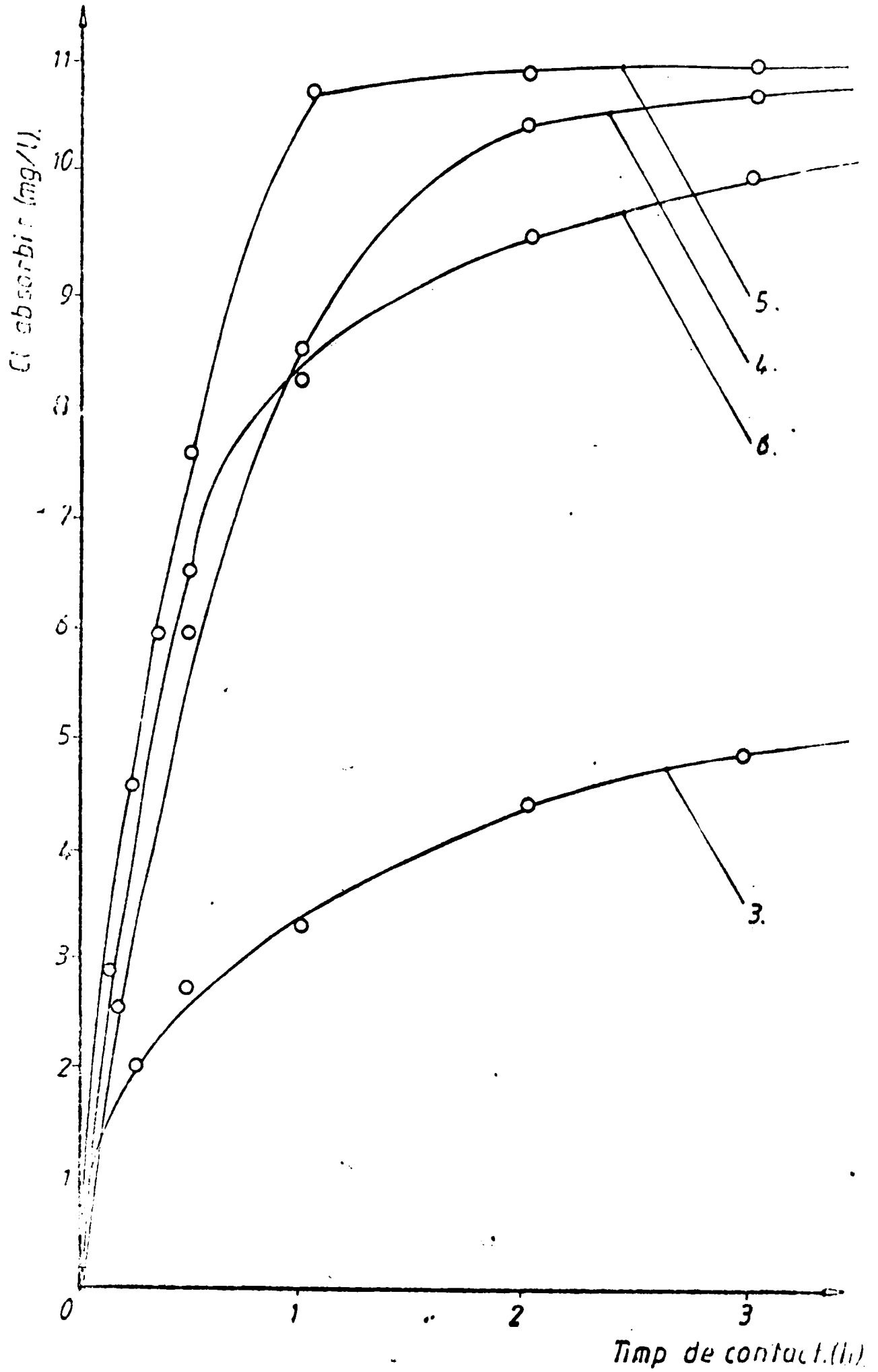


Fig. 31. Kinetics of chlorine consumption.

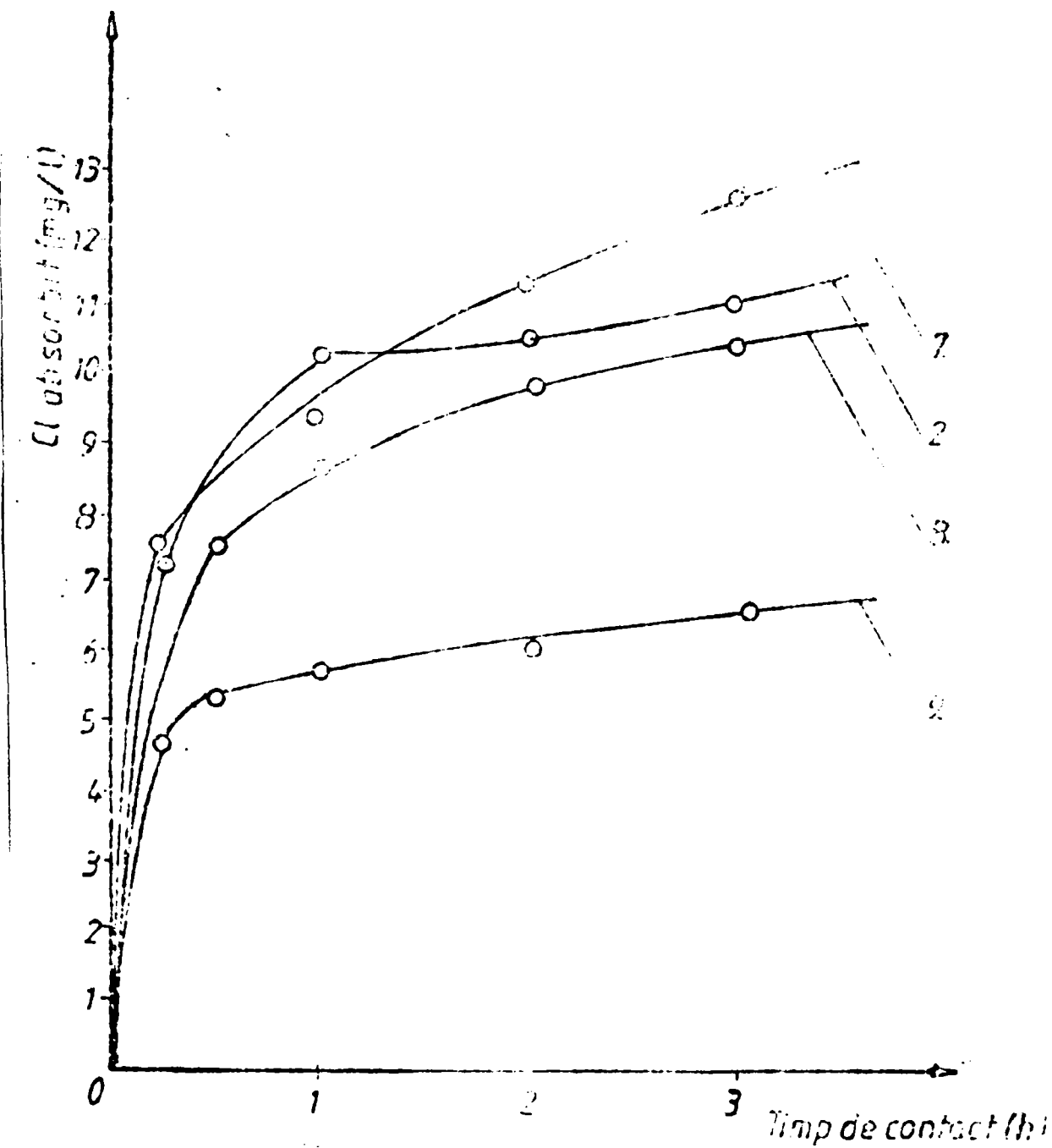


Fig. 32.-Cinetica consumului rapid de clor.

Aceste relații, având în vedere coeficientul de corelație, acceptabili, pot fi utilizate pentru calculele cinetice în cazul apei studiate. Studiile experimentale s-au efectuat, în scopul găzirii unor relații, între dozele de clor aplicate apei brute și unui parametru caracteristici acestor probe. Este esențial necesar determinarea dozei minime de clor ce trebuie aplicată apei, pentru a evita adăesul unor cantități mari de clor, care contribuie la

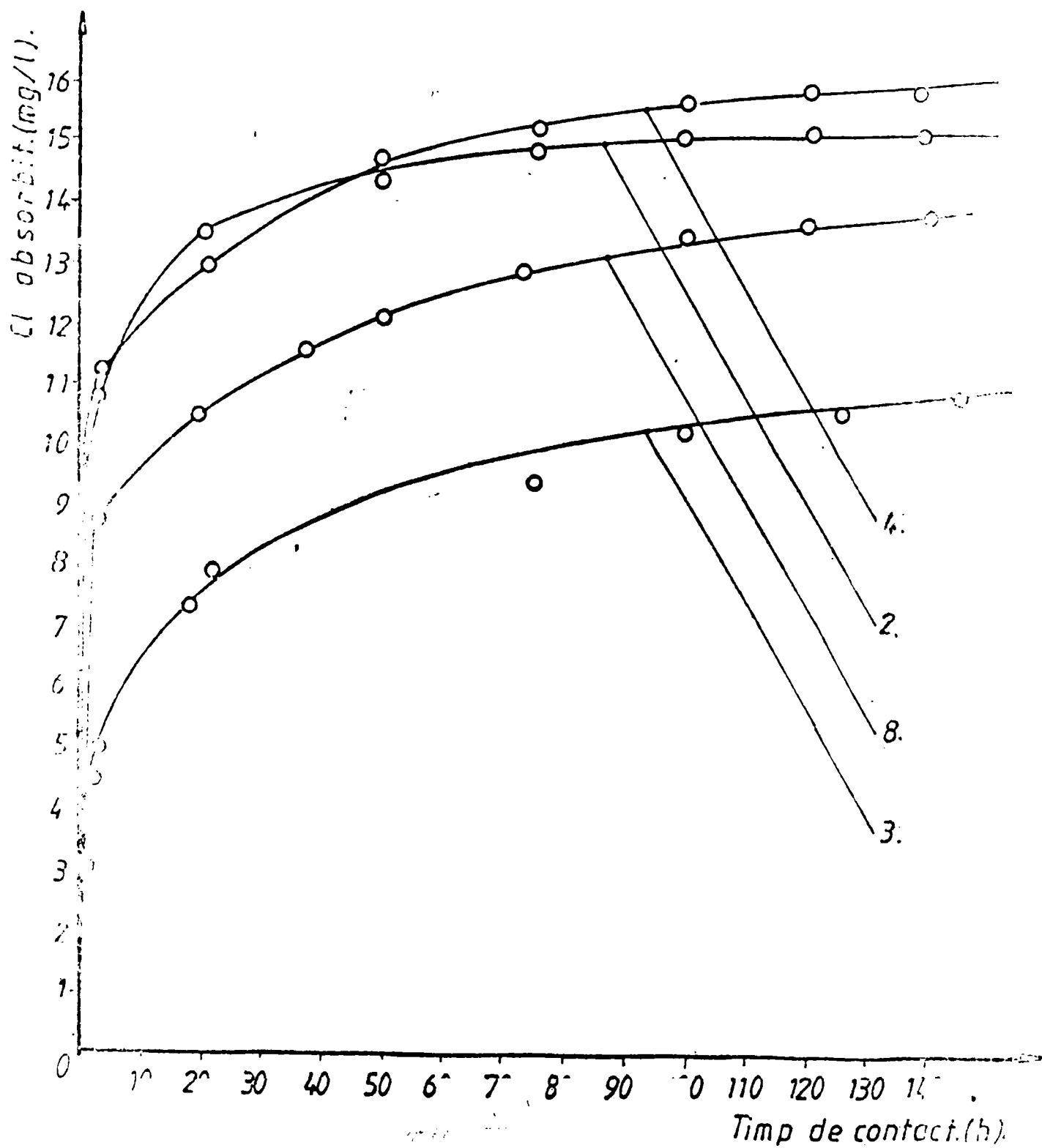


Fig. 33.- Cinetica consumului lent de clor.

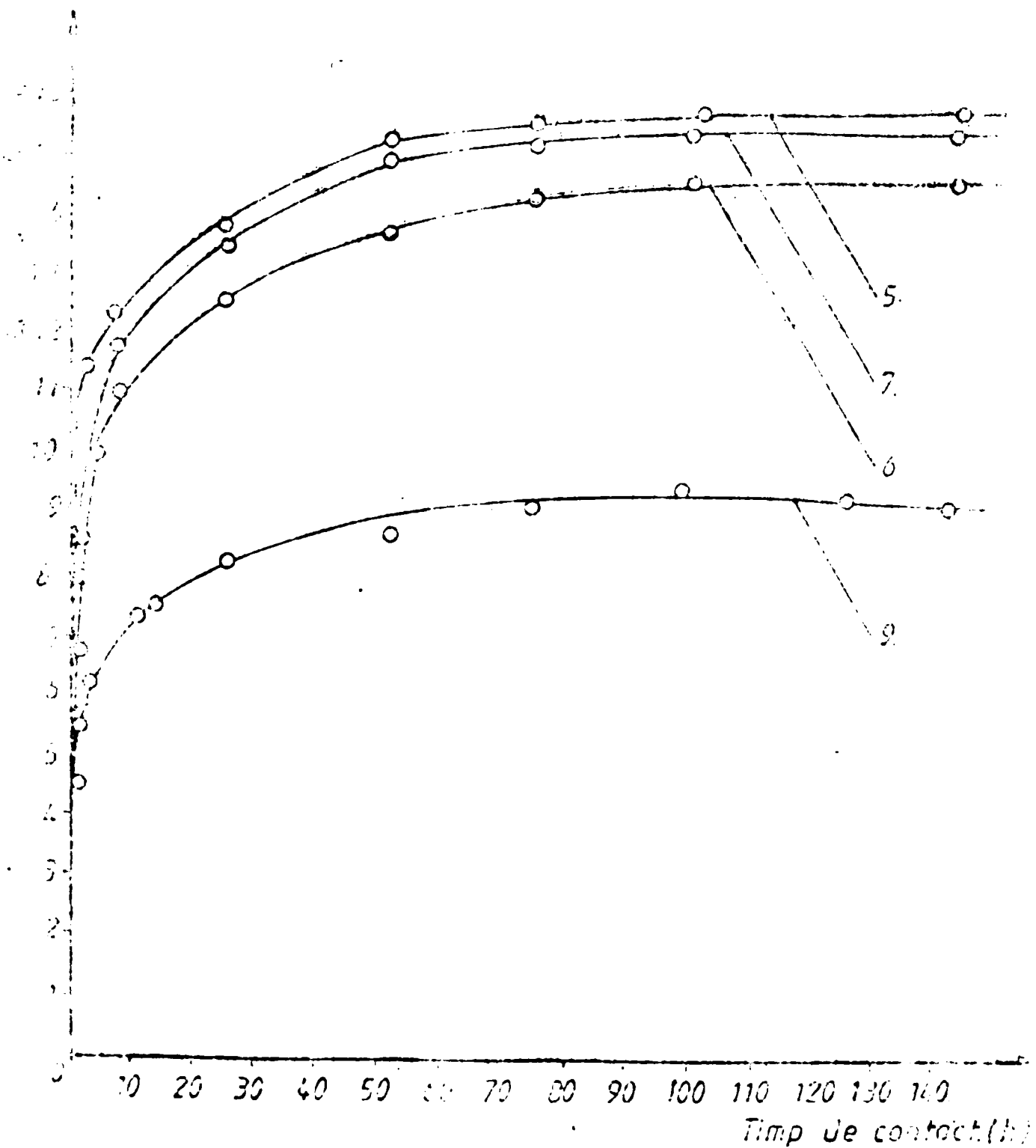


Fig. 34.-Cinetica consumului lent de clor.

formarea compuşilor organici clorurați, atât de toxici și periculoși pentru organismul uman.

**7. Studiul influenței unor factori asupra formării compuşilor organici clorurați nevelații rezultată în procesul de dezinfecție cu clor.**

Unul din domeniile prioritare, care preocupă în ultimul timp cercetătorii, precum și cei interesați în furnizarea unei ape potabile, care să asigure protecția consumatorilor, îl constituie formarea compuşilor organici halogenați, care apar în apă la dezinfecția cu clor.

Experimentele efectuate au urmărit influența unor parametri importanți, asupra producerii compuşilor organici clorurați (TOC<sub>ClN</sub>) rezultată la clorarea unor ape impurificate cu anumiți precursori ai acestora. S-a urmărit influența următorilor parametri: concentrația reactanților, pH, temperatură și timpul de contact. Agentul de clorare utilizat a fost hipocloritul de sodiu.

**7.1. Studiul formării produşilor organici clorurați la clorarea unor ape cu conținut de resorcină/359.**

Resorcina este considerată ca unul dintre cei mai importanți precursori, având structură polihidroxibenzenică, structură componentă a macromoleculelor substanțelor humice, des întâlnite în apele brute de suprafață.

Determinările experimentale s-au efectuat pe ape cu conținut de resorcină cuprins între 5-25 mg/l, pentru fiecare din ele variindu-se doza de clor în intervalul 15-18 mg/l. Compuşii organici formați au fost determinați prin parametrul global TOC<sub>ClN</sub>/356/.

Urmărind influența cantității de clor activ asupra producerii compuşilor organici clorurați - tabelele 32, 33, 34, pentru anumită

**Tabelul 32. - Cantitatea de TOC<sub>ClN</sub> formată prin clorarea cu diferite doze de clor a 5 mg resorcină/dm<sup>3</sup>**

Nr. ord	Resorcină mg/dm <sup>3</sup>	Doza de Cl <sub>2</sub> mg/dm <sup>3</sup>	TOC <sub>ClN</sub> mg/dm <sup>3</sup>	Cl <sub>2</sub> rezidual mg/dm <sup>3</sup>	Resorcină rezid. mg/dm <sup>3</sup>
1.	5	7,5	1,6	0	4,8
2.	5	15,2	4,2	0	4,4
3.	5	19,7	5,4	0,2	4,3
4.	5	21,2	5,7	0,5	4,4
5.	5	22,8	6,1	2,1	4,2
6.	5	26,6	6,4	2,9	2,0
7.	5	30,4	6,5	5,9	1,9
8.	5	44,2	6,7	8,4	1,8

cantitate de precursor (resorcină) se constată că, odată cu creșterea

**Tabloul 33.** Cantitatea de TOCLNV formată prin clorarea cu diferite doze de clor a 15 mg. resorcină/dm<sup>3</sup>

nr. crt.	Resorcină mg/dm <sup>3</sup>	Doza de Cl <sub>2</sub> mg/dm <sup>3</sup>	TOCLNV mg/dm <sup>3</sup>	Cl <sub>2</sub> rezidual mg/dm <sup>3</sup>	Resorcină res. mg/dm <sup>3</sup>
1.	15	15,2	1,9	0	14,0
2.	15	30,4	3,7	0	12,2
3.	15	44,2	5,0	0	11,4
4.	15	55,0	7,92	1,1	9,0
5.	15	58,7	9,0	2,2	5,3
6.	15	65,5	10,3	5,25	3,7
7.	15	69,0	11,0	7,3	2,6
8.	15	72,3	11,1	7,0	2,3
9.	15	85,0	11,3	10,3	2,2

cantității de clor introdusă în reacție are loc creșterea corespunzătoare a TOCLNV. Pentru toate cazurile prezentate s-a lucrat la pH=8 și temperatura ambiantă, prelevarea probelor făcându-se după același timp de agitare, 4 ore. Pentru cantitățile de 5-10 mg resorcină/dm<sup>3</sup> se obțin cantitățile de 5,4 mg TOCLNV/dm<sup>3</sup> utilizând 25,5 mgCl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> și 11 mgTOCLNV/dm<sup>3</sup> pentru 59 mgCl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Mărind în continuare cantitatea de clor pentru aceeași cantitate de resorcină luate în studiu, se observă că producția de reacție nu mai crește cantitativ, în mod semnificativ, ei ajungând la valorile de 7,9 mg TOCLNV/dm<sup>3</sup> și respectiv 11,3 mgTOCLNV/dm<sup>3</sup>, înmulțim cu mărimea cantitativă a clorului legat organic are loc reducerea continuă a resorcinii nereacționate, în final, aceasta reprezentând tot și respectiv 25% din cantitățile introduse inițial în reacție. Odată cu reducerea cantității de resorcină, are loc creșterea cantității de clor rezidual, care devine tot mai pronunțată pe măsură ce cantitatea de TOCLNV formată devine constantă. Atunci când se utilizează 25 mg resorcină/dm<sup>3</sup> (tabloul 34), cantitatea maximă de compuși

**Tabloul 34.** Cantitatea de TOCLNV formată prin clorarea cu diferite doze de clor a 25 mg resorcină/dm<sup>3</sup>

nr. crt.	Resorcină mg/dm <sup>3</sup>	Doza de Cl <sub>2</sub> mg/dm <sup>3</sup>	TOCLNV mg/dm <sup>3</sup>	Cl <sub>2</sub> rezidual mg/dm <sup>3</sup>	Resorcină resid. mg/dm <sup>3</sup>
1.	25	30,4	2,0	0	22,2
2.	25	50,4	5,9	0	20,1
3.	25	72,2	9,5	0	18,0
4.	25	85,0	11,0	0,2	15,9
5.	25	92,7	12,1	0,2	15
6.	25	95,1	13,0	1,1	13
7.	25	99,7	14,1	3,3	12
8.	25	105,0	15,1	9,3	11,5
9.	25	125,5	20,1	15,0	10
10.	25	138,2	24,1	18,2	9,5
11.	25	185,0	25,0	20,1	9,4

organici clorurați, care se formează pentru doza de 138,2 mgCl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

și anume 24,2 mg TOCLNV/dm<sup>3</sup> mărind în continuare deosebi de clor introdusă în reacție, la 186 mg/dm<sup>3</sup>, creșterea produșilor de reacție este infinită. Odată cu creșterea cantității TOCLNV-ului are loc reducerea cantității de resorcină care nu a reacționat, aceasta fiind de 9,4-9,6 mg/dm<sup>3</sup> pentru variantele în care se introduce în reacție 136 respectiv 138,2 mgCl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Din datele prezentate se observă că mărirea cantităților de reactanți duce la obținerea unor valori tot mai mari pentru TOCLNV, dar pentru aceeași cantitate de precursori introdusă în reacție, indiferent cât am mări la un moment dat cantitatea de clor activ, produșii de reacție ajung la un anumit nivel, care nu mai poate fi depășit. Analizând și din alt punct de vedere influența concentrației reactanților, asupra desfășurării reacției și anume al raportului reactanților clor-resorcină (tabelul 35) se constată faptul că, produșii organici clorurați cresc

**Tablelul 35.** - Cantitatea de TOCLNV (mg/dm<sup>3</sup>) formată pentru diferite valori ale raportului Cl<sub>2</sub>/resorcină.

Nr. crt.	Resorcină mg/dm <sup>3</sup>	TOCLNV (mg/dm <sup>3</sup> )			
		Cl <sub>2</sub> /R=5	Cl <sub>2</sub> /R=6	Cl <sub>2</sub> /R=10	Cl <sub>2</sub> /R=12,8
1.	5	1,7	2,1	4,7	5,9
2.	10	-	-	-	7,55
3.	15	3,0	3,6	7,0	10,4
4.	25	3,2	4,4	10,4	15,0

odată cu creșterea raportului clor:resorcină, valorile lor maxime obținându-se pentru Cl<sub>2</sub>/R=10-12,8. În figura 35 este reprezentată

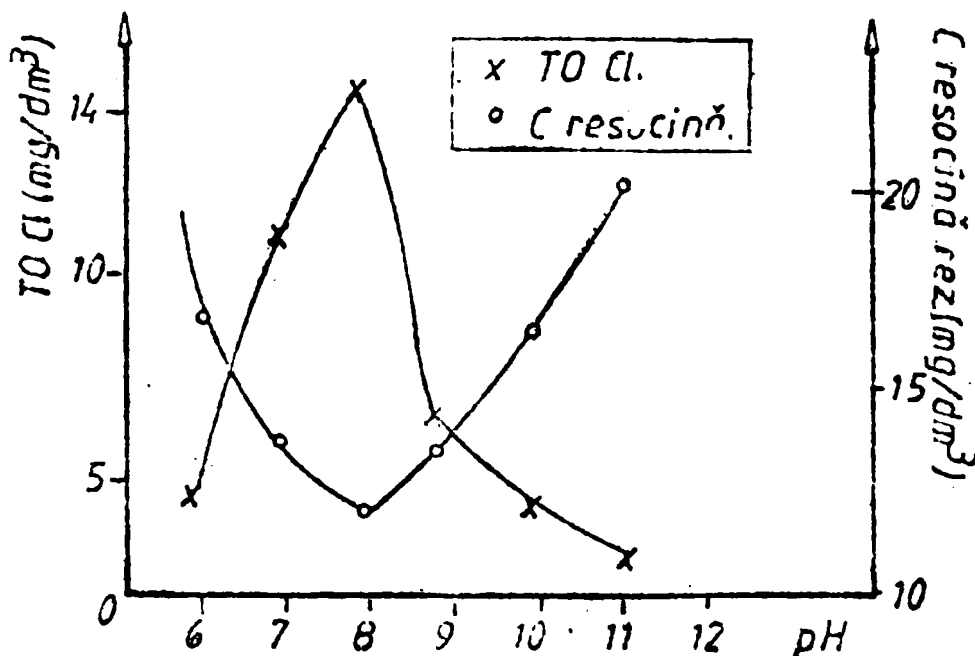


Fig. 35 - Variația concentrației TOCLNV în funcție de pH

variația cantității de TOCLNV formată, pornind de la 25 mg reser-  
cină/dm<sup>3</sup> și 99 mgCl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> pentru valorile pH-ului cuprinse între  
5-12. Se constată că TOCLNV format este puternic dependent de pH-ul  
mediului de reacție și prezintă valori maxime pentru pH=7,5-8,  
pentru valori mai mari ale pH-ului (9-11), cantitatea lui reducân-  
du-se substanțial (de aprox. 3 ori) față de valoarea maximă.

Variația cantității de produși organici clorurați rezultați  
în funcție de temperatura de lucru este prezentată în fig. 36. 0

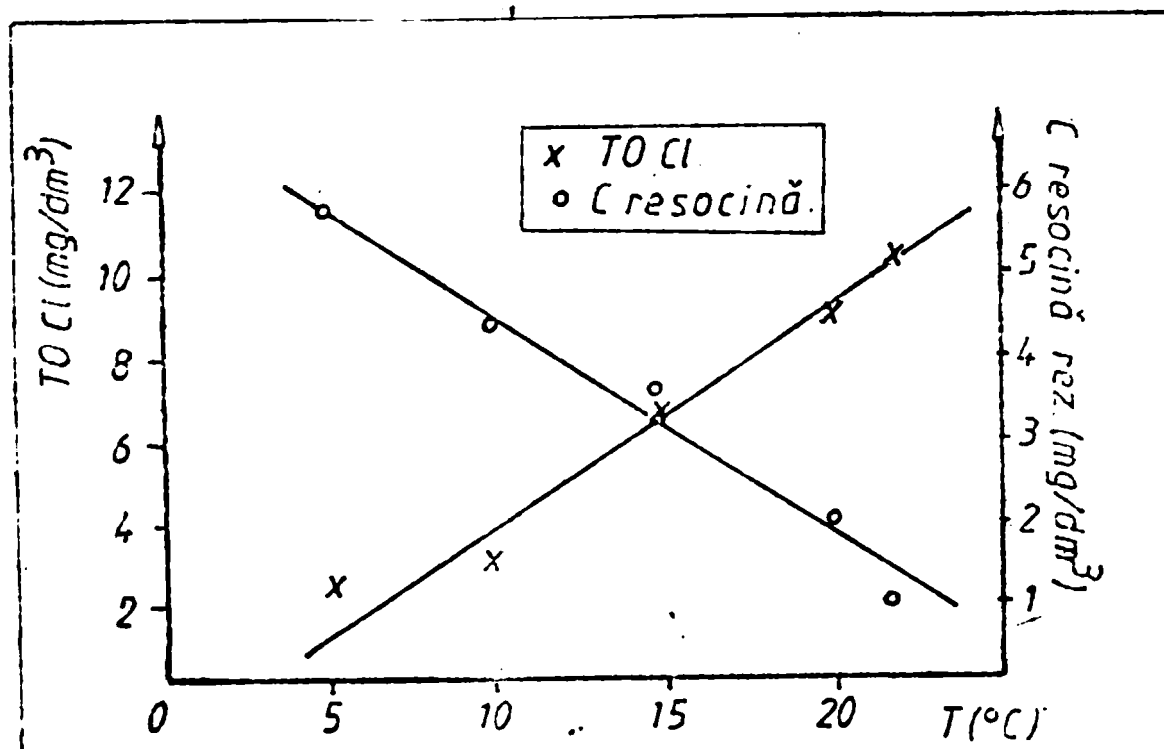


Fig. 36.-Variația concentrației TOCLNV în funcție de temperatură.

creșterea temperaturii mediului de reacție cu 10°C duce la o creș-  
tere de aprox. 2 ori a cantității de produși de reacție rezultați.  
Formarea produșilor clorurați, în funcție de durata reacției este  
redată în tabelul 36 și a fost urmărită la 2 temperaturi 5 și 20°C.

Tabelul 36.-Cantitatea de TOCLNV formată pentru diferiți timp de  
reacție și la temperaturile de 5° și 20°C.

Temp. °C	TOCLNV (mg/dm <sup>3</sup> )					Resorcină mg/dm <sup>3</sup>
	t=2h	t=9h	t=25h	t=74h	t=170h	
5	2	3,45	4,8	11,2	13,0	5
20	4	4,20	8,4	15,0	15,5	5

pornind de la 5 mg/l reserocină și 22,8 mg/l clor, TOCLNV-ul se  
formează substanțial în primele 15-30 ore de la începutul reacției  
când se formează aprox. 50% din cantitatea finală de produși de  
reacție (pentru t=20°C) ulterior creșterea fiind mai lentă.



Cercetările efectuate, care au urmărit stabilirea influenței unor parametri asupra formării  $\text{TOCl}_{\text{UV}}$ , utilizând un proces cu structură polihidroxibenzenică, resorcina, au dus la următoarele concluzii: a) - cantitatea de produși organici clorurați formați crește odată cu mărirea raportului molar clor:resorcină; b) - domeniul de pH în care s-au format cantitățile maxime de  $\text{TOCl}$  a fost de 7,5-8 creșterea pH-ului peste această limită, duce la o scădere bruscă a  $\text{TOCl}_{\text{UV}}$ ; c) - datele experimentale arată că viteza de formare a  $\text{TOCl}_{\text{UV}}$  este maximă la începutul procesului ulterior aceasta decurgând mai lent.

### 7.2. Studiul formării produșilor organici clorurați nevolatili la clorarea unei ape cu conținut de acizi humici.

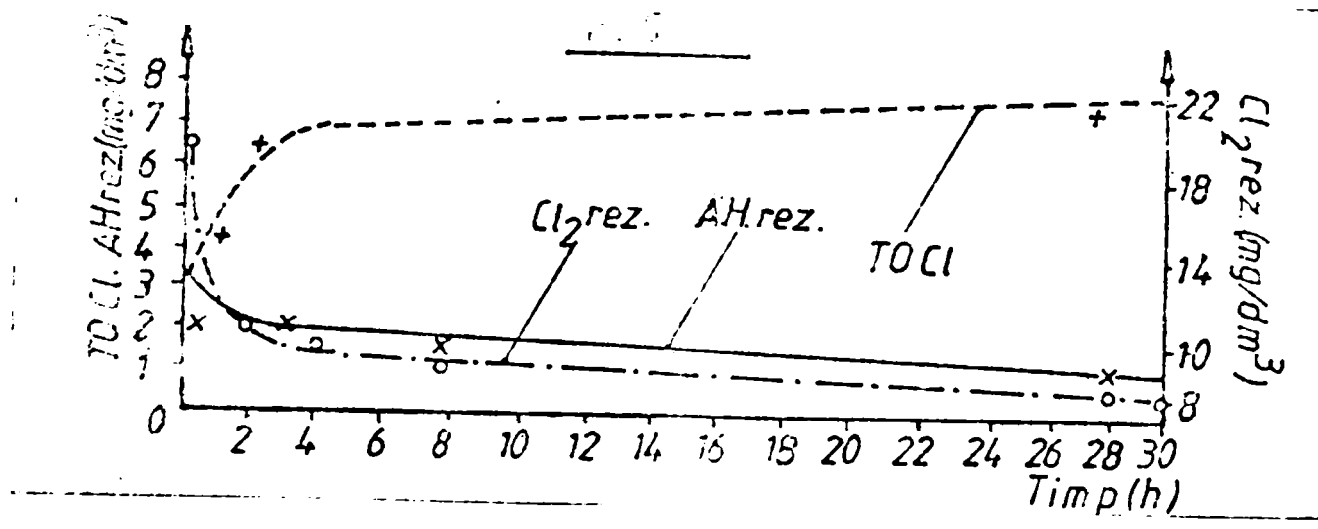
Substanțele humice reprezintă produși finali ai proceselor chimice și microbiologice de humificare sau de transformare a florei și faunei apelor naturale.

În procesul de potabilizare a apelor, acizii humici constituie o clasă importantă de precursori ai compușilor organici clorurați. În studiile experimentale s-a urmărit influența unor parametri ca timpul de contact, conținutul de acizi humici, doza de clor, pH-ul și temperatura asupra procesului de formare a compușilor organici clorurați nevolatili. Determinarea acizilor humici s-a făcut prin precipitarea lor cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. la un pH = 1,5, urmată de maturarea precipitatului timp de 48 ore și de filtrarea și dizolvarea lui într-o soluție de 0,1 N NaOH/957%. S-a lucrat cu ape cu conținut de acizi humici, de concentrații cuprinse între 10-30 mg/l.

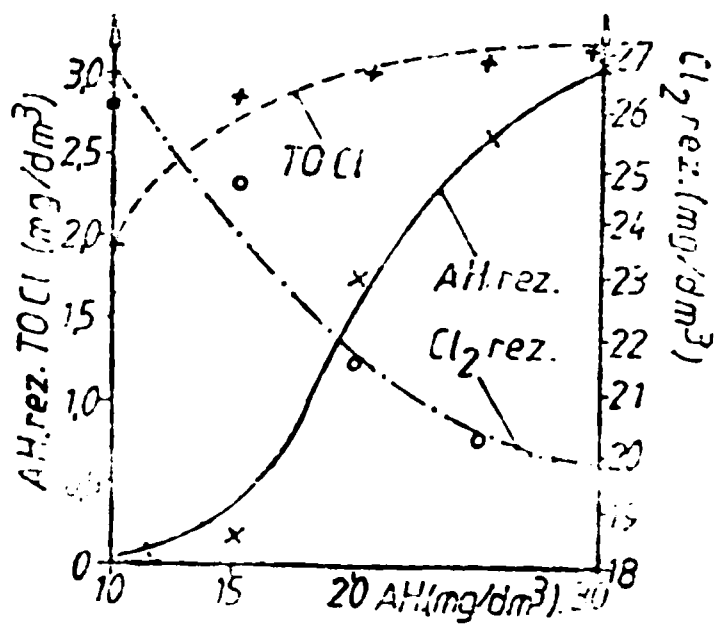
Folosind o doză de clor de  $30 \text{ mg/dm}^3$  și de acizi humici de  $30 \text{ mg/dm}^3$  și menținând constante pH-ul și temperatura, s-a variat timpul de contact în intervalul 0,2-25 ore. Rezultatele experimentale, sînt prezentate în fig. 37/35e/.

Din această figură și din curbele trasate de absorbție în UV reiese că, odată cu creșterea timpului de contact,  $\text{TOCl}_{\text{UV}}$ -ul crește, și anume, după primele 15 min. s-a format 43%, după 8 ore - 93%, cantitatea maximă de  $\text{TOCl}_{\text{UV}}$  obținându-se după 25 ore, ea fiind de  $7,7 \text{ mg/dm}^3$ . Reducerea acizilor humici, în primele 15 minute, a fost de 99%, ei transformându-se prin clorinare în  $\text{TOCl}_{\text{UV}}$ , respectiv  $\text{FKM}$ . Prin creșterea timpului de contact, gradul de reducere a acizilor humici crește mai lent.

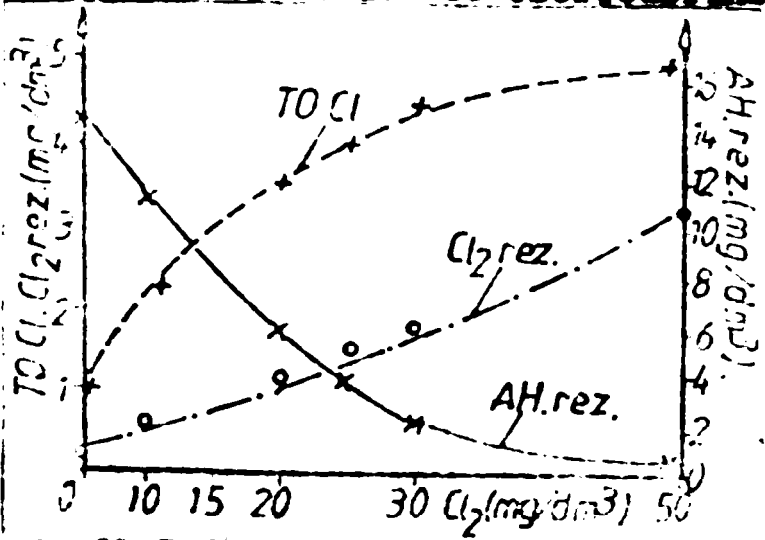
În continuarea cercetărilor s-a urmărit efectul variației



**Fig. 37.- Influența timpului de contact.**  
 concentrației acizilor humici, păstrând doza de clor de 30 mg/dm<sup>3</sup> și timpul de contact de 15 min. Rezultatele obținute sunt redate în fig. 38



**Fig. 38.- Influența concentrației acizilor humici.**  
 cantități variabile de clor, cuprinsă



**Fig. 39.- Influența dozei de clor.**

Se observă că prin creșterea concentrației acizilor humici la 20 mg/dm<sup>3</sup>, respectiv la 30 mg/dm<sup>3</sup> concentrația în TOClNV s-a mărit cu 37,5 respectiv cu 42%. Cantitatea de acizi humici reziduali a variat între 0,156 mg/dm<sup>3</sup> și 3,0 mg/dm<sup>3</sup>.

Pentru a urmări influența dozei de clor asupra cantității de TOClNV format s-a lucrat cu o doză constantă de 30 mg/AH/dm<sup>3</sup>, la un timp de contact de 30 minute și cu cantități de clor cuprinse între 5-50 mg/dm<sup>3</sup>. Din fig. 39 rezultă că la o doză de 10 mg Cl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> TOClNV-ul crește cu cca. 70%, iar la un adăos de 50 mg Cl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> creșterea este de cca. 87%. Se constată o scădere mare a conținutului de acizi humici reziduali, astfel la doze ridicate de clor, de 50 mg/dm<sup>3</sup>, aceștia reprezintă în TOClNV și TOClNV proporții de 97%.

La variația pH-ului între 5-11, lucrându-se cu doze constante de acizi humici ( $25 \text{ mg/dm}^3$ ), de clor de  $10 \text{ mg/dm}^3$  și pentru un timp de contact de 30 minute s-au obținut rezultatele prezentate în fig.40, din care rezultă că la un pH ridicat scade conținutul de TOCl, fiind favorizată formarea cantităților mari de THM.

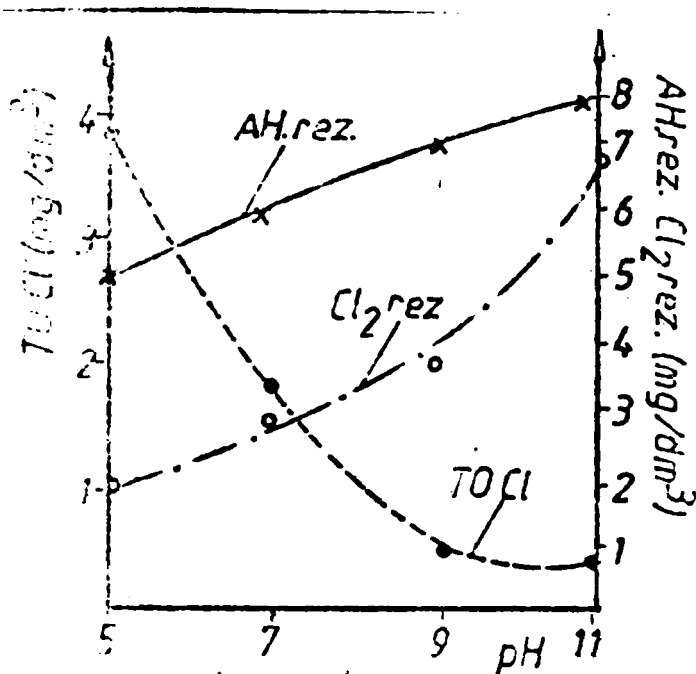


Fig.40-Influența pH-ului

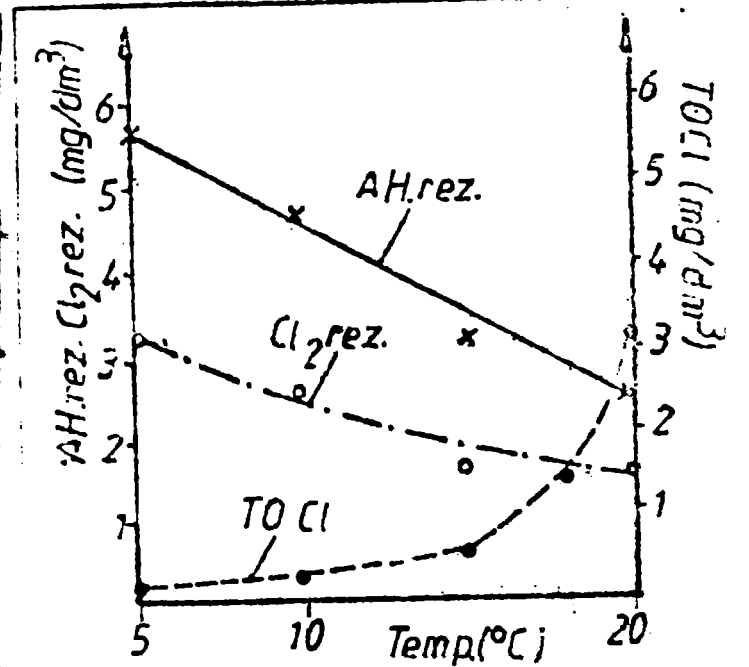


Fig.41-Influența temperaturii.

În continuarea cercetărilor s-a urmărit influența temperaturii, asupra procesului de formare a TOCl-ului lucrându-se la temperaturi cuprinse între  $5-20^{\circ}\text{C}$ ; pentru doza de clor de  $30 \text{ mg/dm}^3$ , de acizi humici de  $30 \text{ mg/dm}^3$ , pentru un timp de contact de 30 minute și la un pH=8.

Rezultatele obținute sînt redată în figura 41 de unde reiese că odată cu mărirea temperaturii, viteza de reacție se mărește și crește cantitatea de THM format, conform legii lui Arrhenius. Astfel, la temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$  se formează ca. 21% TOCl din cantitatea maximă de TOCl format, iar la  $20^{\circ}\text{C}$  ca. 37% TOCl din cantitatea maximă de TOCl format. Acizii humici se reduc cu ca. 75% respectiv 92%.

La tratarea cu clor a apei cu acizi humici, cantitatea de TOCl formată se mărește, odată cu creșterea dozei de clor, a temperaturii și a timpului de contact și cu scăderea pH-ului.

### 7.3. Cercetări asupra formării produșilor organici cloruați nevolatili la clorarea unei ape de suprafață/351/.

În studiile efectuate s-a urmărit influența concentrației produșilor organici din apa râului Bega, reprezentați prin para-

metrul global TOC, asupra producerii compuşilor organici clorurați nevolatili, reprezentați prin TOCINV.

Pentru a urmări influența cantității de clor activ asupra

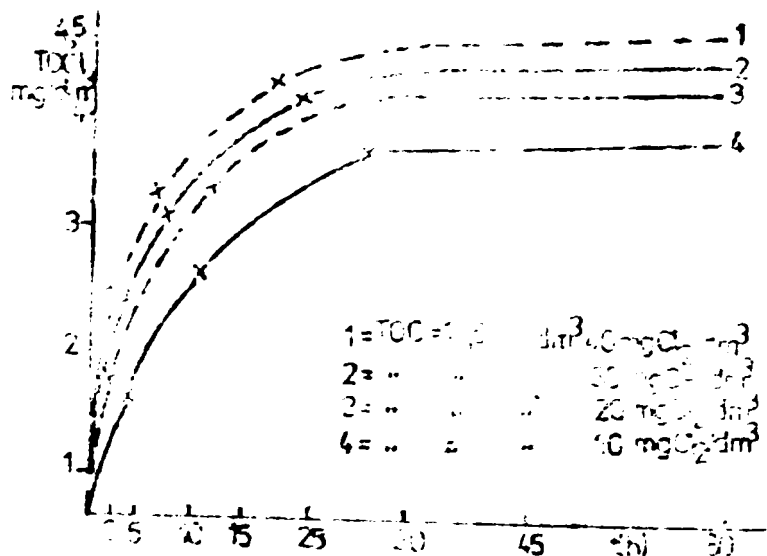


Figura 42.

Formarea TOCINV, s-a efectuat clorinarea cu hipoclorit de sodiu a unor probe de apă de suprafață, având TOC de 10,5 mg/dm³, lucrând cu doze de clor de 10, 20, 30 și 40 mg/dm³. Creșterea progresivă a cantității de clor activ, introdusă în apă, are ca efect mărirea cantității de TOCINV format (fig. 42).

Totodată din fig. 42 se observă că viteza de formare a TOCINV este mare în primele ore ale procesului, ulterior având loc o creștere lentă.

În fig. 43 sunt reprezentate valorile TOCINV obținute prin clorarea cu hipoclorit de sodiu a unor probe de apă cu încărcare organică diferită, de 5 respectiv 12,5 mg TOC/dm³.

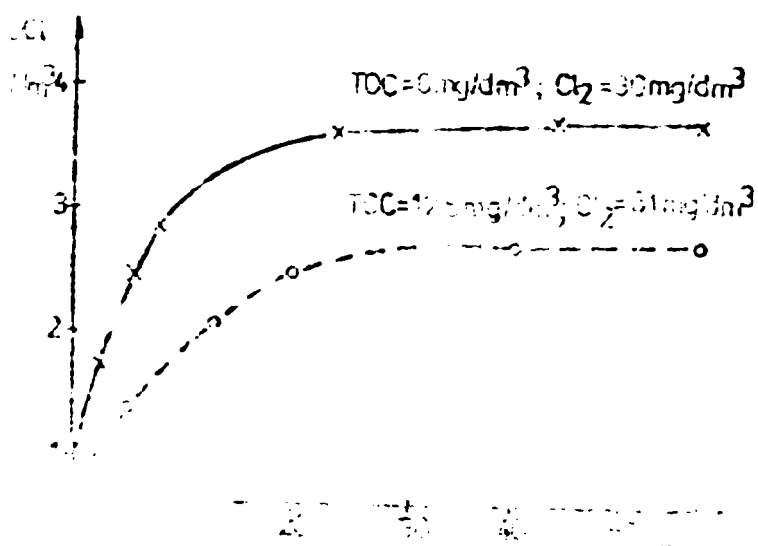


Figura 43.

Concentrația TOCINV rezultat, în proba cu TOC=5 mg/dm³ este superioară celei obținută în proba de apă cu TOC inițial de 12,5 mg/dm³. Se poate trage concluzia că valoarea TOCINV nu crește proporțional cu TOC, ci este influențată foarte mult, și în cazul studiat, de natura speciilor organice prezentate în apă.

Într-un alt set de determinări s-a urmărit pe o perioadă de o lună conținutul de TOCINV al apei brute de Beza. S-a constatat așa cum rezultă din figura 44 prezența acestora, în cantități variind între 0,25 - 0,85 mg TOCINV/dm³, fapt care denotă contaminarea râului cu esențenă produsă, înaintea intrării apei în stația de potabilizare.

Într-un alt set de determinări s-a urmărit pe o perioadă de o lună conținutul de TOCINV al apei brute de Beza. S-a constatat așa cum rezultă din figura 44 prezența acestora, în cantități variind între 0,25 - 0,85 mg TOCINV/dm³, fapt care denotă contaminarea râului cu esențenă produsă, înaintea intrării apei în stația de potabilizare.

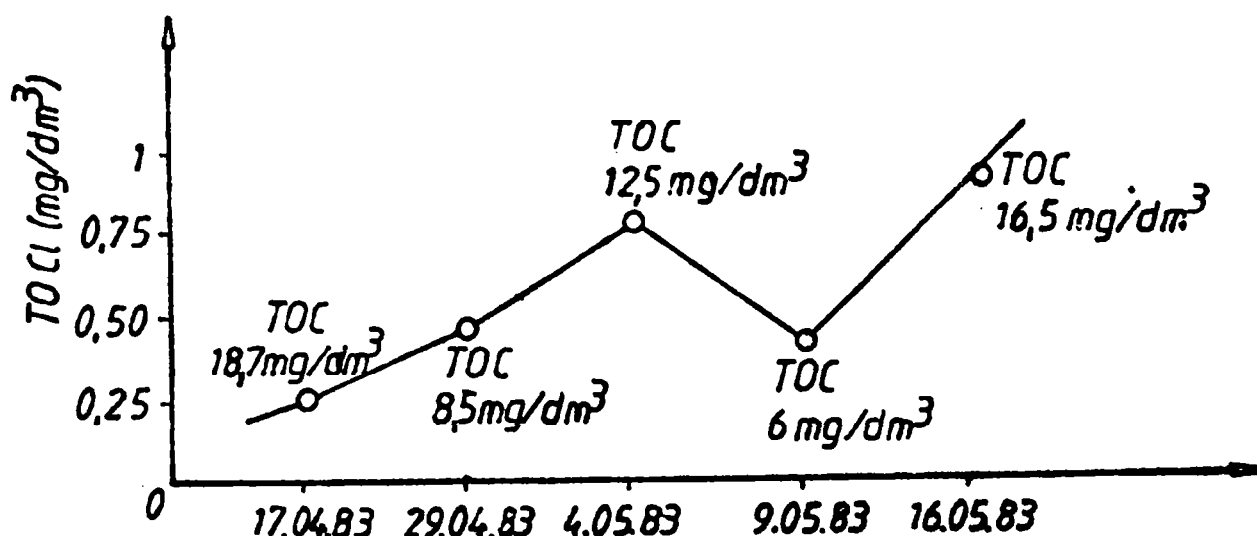


Fig. 44. Variația cantității de produși organici clorurați din apa de suprafață.

În continuarea cercetărilor - se urmărit posibilitatea eliminării din apa de beca clorată, a TOCIV-ului prin coagulare și adsorbție pe cărbune activ. Coagularea - a efectuat cu sulfat de aluminiu, iar pentru adsorbție s-a folosit cărbune activ indigen.

Opore exemplificare sînt prezentate în tabelul 37 rezultate obținute pe o probă de apă avînd un conținut inițial de TOCIV

Tabelul 37.

TOC apă brută (mg/dm³)	TOCIV apă clorată (mg/dm³)	TOCIV apă coagulată (mg/dm³)	TOCIV apă coagulată cărbune activ (mg/dm³)
6,2	2,5	1,3	0,23
7,8	4,0	2,00	0,3

egal cu 0,45 mg/dm³ și o cantitate de precursori organici de 6,2 mg/TOC/dm³. Efectuînd clorarea acestei ape cu 20 mg clor activ/dm³ apă s-au obținut după 5 ore de contact o cantitate de 2,5 mg TOCIV/dm³.

Prin coagulare se realizează o reducere a produșilor organici clorurați, în proporție de aproximativ 52%, pe coagulat s-a fost supusă în continuare adsorbției pe cărbune activ, procentul de eliminare a acestor compuși ajunge la aproximativ 92%. Practic în apa tratată prin coagulare și adsorbție se găsește 0,3 mg TOCIV/dm³ apă.

Cercetările efectuate au urmărit influența unor parametri ca: TOC, durata de contact, cantitatea de clor asupra formării TOCl<sub>IV</sub>.

Determinându-se pe o perioadă de o lună conținutul de TOCl<sub>IV</sub> al apei brute de la Deza s-a constatat prezența acestora, ceea ce denotă contaminarea râului cu asemenea produși.

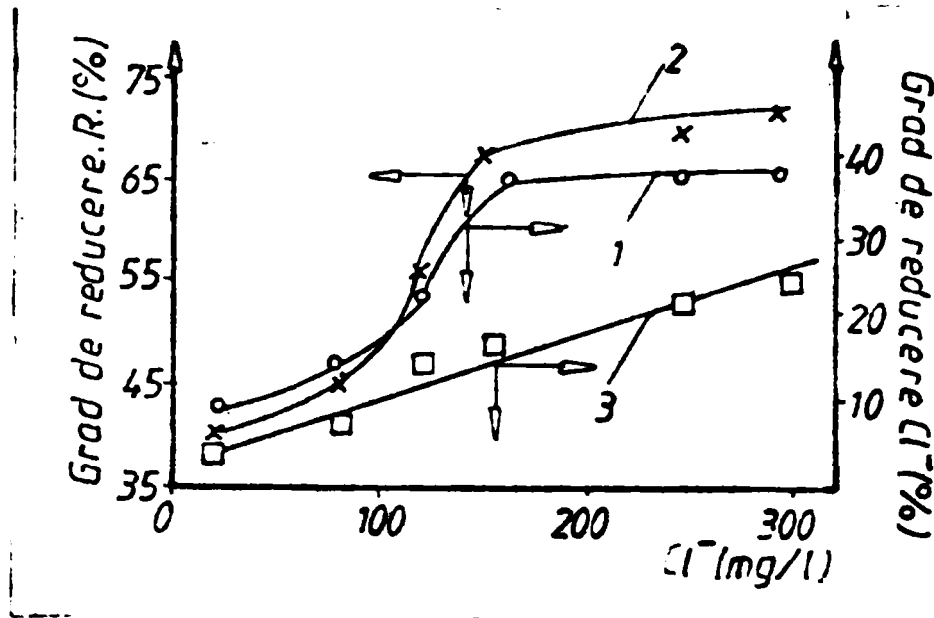
S-a urmărit eficiența procedurii de coagulare și adsorbție în eliminarea TOCl<sub>IV</sub>.

#### 7.4. Formarea compușilor organici clorurați în procesul de ozonizare a apelor conținând resorcină și cloruri/362,363/.

Studii efectuate pe ape cu un conținut relativ mare de cloruri au menționat faptul că la ozonizarea acestora, pot rezulta compuși organici clorurați. Acest lucru s-ar datora potențialului de oxidare mai mare al ozonului, față de al clorului. Ca urmare, clorurile și halogenurile, în general, pot fi oxidate la halogeni care, la rândul lor pot reacționa, în paralel, cu ozonul, cu substanțele organice. S-a urmărit studierea acestui aspect, supunându-se ozonizării apei sintetice cu conținuturi variabile de resorcină și cloruri/362/.

Determinările experimentale au fost efectuate în 3 sisteme: apă-ozon-resorcină (AOR); apă-ozon-resorcină-cloruri (AORC); apă-ozon-cloruri (AOC). S-a lucrat cu ape cu concentrații de resorcină cuprinse între 10-100 mg/dm<sup>3</sup> și cu concentrații de cloruri cuprinse între 20-30 mg/dm<sup>3</sup> urmărindu-se influența următorilor parametri: concentrația inițială a clorurilor, a resorcinii, precum și a pH-ului.

S-a urmărit influența concentrației inițiale a clorurilor în sistemele AOC și AORC, la un debit de ozon de 2,8 mg/min., pH=6,5 și temperatura 20°C. Concentrația clorurilor a variat între 20-300 mg/dm<sup>3</sup>, rezultatele experimentale sînt prezentate în fig.45. Pentru sistemul AOC se observă că gradul de eliminare al clorurilor (curba 1) crește odată cu creșterea concentrației clorurilor inițiale, panta curbei este maximă pentru intervalul de concentrație inițială a clorurilor 100-200 mg/dm<sup>3</sup>, după care scade, curba tinzînd spre o valoare constantă (prezintă un palier), panta palierului se explică prin creșterea concentrației clorului dizolvat, care stînjește difuziunea ozonului în mediul de reacție și determină stîrparea ozonului. Pentru sistemul AORC a fost determinat gradul de reducere al resorcinii (fig.45 curba 2) paralel cu gradul de reducere

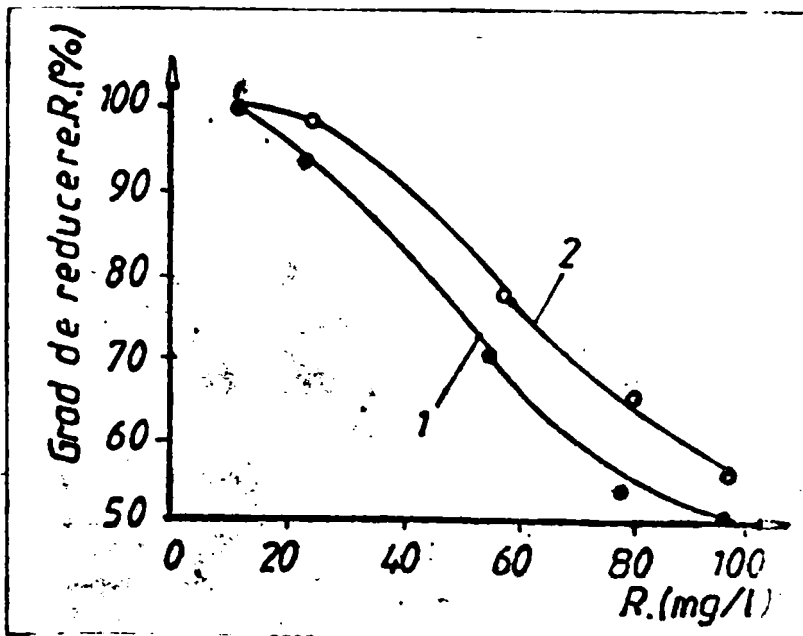


al clorurilor (fig.45, curba 3) în funcție de concentrația inițială a clorurilor. Se observă că în sistemul AORC gradul de reducere al resorcinului crește odată cu creșterea concentrației inițiale a clorurilor. Îngroșarea pantei curbei la concentrații mai

Fig.45.- Influența concentrației clorurilor.

mari de 200 mg/l, poate fi datorată reacției preferențiale a ozonului cu clorurile, acestea fiind în concentrație mai mare în mediul de reacție decât resorcinul. Ipoteza reacției preferențiale a ozonului cu clorurile este sprijinită și de curba 3 prin faptul că panta acestei curbe rămâne aproximativ constantă.

Urând variația gradului de eliminare a resorcinului prin ozonizare (fig.46 în sistemul AOR (curba 1) și AORC (curba 2) se



observă că în prezența clorurilor gradul de reducere este superior cu aproximativ 10%. Acest lucru se explică prin faptul că resorcinul este oxidat atât de ozon cât și de clorul format prin oxidarea clorurilor. Influența pH-ului asupra gradului de eliminare a resorcinului și al clorurilor prin ozonizare a fost studiată în intervalul 2,1 și

Fig.46. Variația gradului de eliminare a resorcinului.

10,2. Pentru pH=10,2 gradul de reducere al resorcinului a fost aproximativ cu gradul de reducere al metachinonei, care se formează la pH=8. Aceasta a fost calculată pe baza scăderii semnificative a absorbției a metachinonei la  $\lambda = 445 \text{ nm}$ . Nu a fost posibilă detectarea concentrației resorcinului la  $\lambda = 275 \text{ nm}$  datorită deplasării hipsochrome și amplificării semnificative. În

figura 47 este reprezentată variația gradului de eliminare al resorciniei în sistemul AOR (curba 1) și AORC (curba 2) pentru cazul în care reacția de descompunere a fost inhibată cu izopropanol, iar curba 3 reprezintă variația gradului de reducere al resorciniei fără folosirea inhibitorului. Se observă o creștere a gradului de eliminare al resorciniei odată cu creșterea pH-ului. Acest lucru se datorează fenolaților și metachinonei care se formează odată cu creșterea pH-ului și care prezintă o mai mare reactivitate față de ozon decât resorcina.

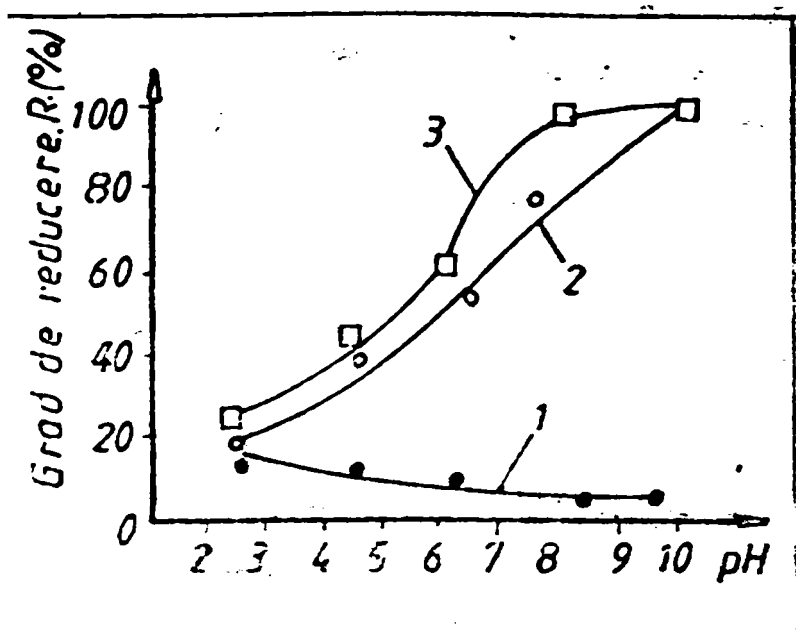
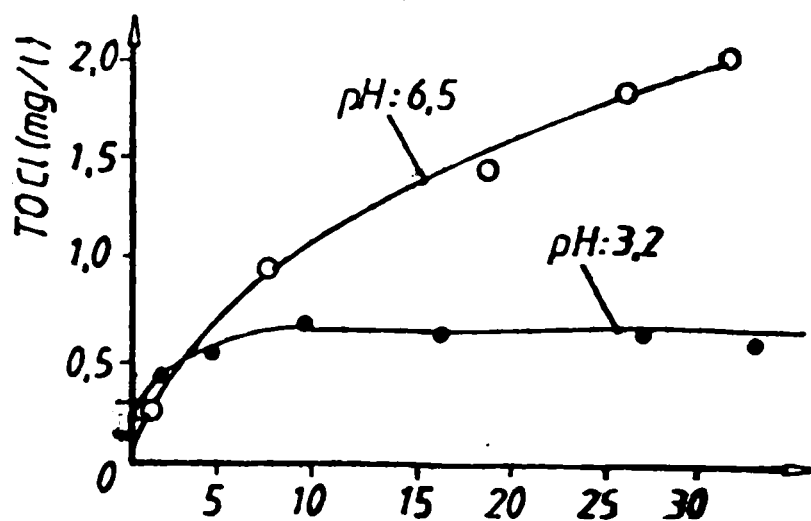


Fig. 47. Influența pH-ului.

reactivitate față de ozon decât resorcina.

În continuarea studiilor experimentale/363/s-a urmărit formarea compușilor organici clorurați (TOCLIV) în procesul de ozonizare a apei cu conținut de cloruri și de resorcină la durate de ozonizare cuprinse în intervalul 1-30 minute. Apele luate în lucru au avut o concentrație de resorcină de  $100 \text{ mg/dm}^3$  și de cloruri de  $70 \text{ mg/dm}^3$ . S-a lucrat la două pH-uri ( $\text{pH}_1=6,5$  și  $\text{pH}_2=3,2$ ) rezultatele determinărilor sînt redată în fig. 48. Se remarcă faptul că

a. Cu creșterea du-

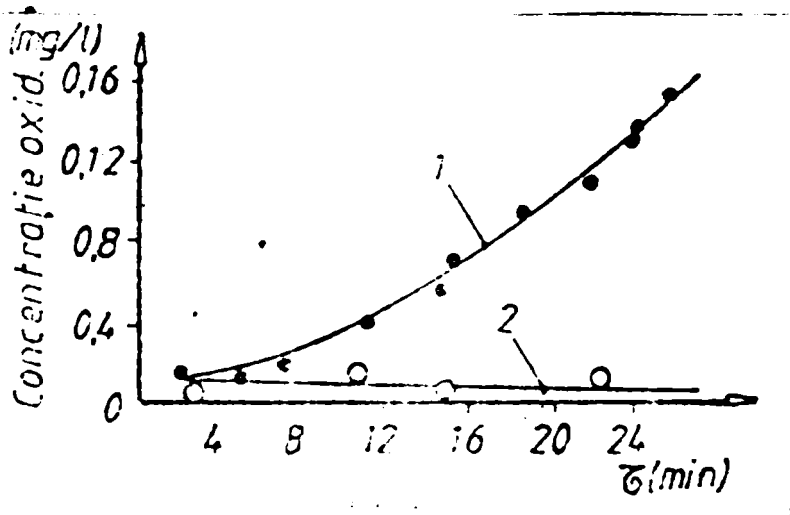


ratei de ozonizare, se formează la ambele pH-uri cantități mai mari de TOCLIV. Pentru  $\text{pH}=3,2$  panta curbei scade rapid, după un timp de ozonizare de 2 minute curba tînzînd asimptotic spre o valoare constantă ( $0,7 \text{ mg/dm}^3$ ). La  $\text{pH}=6,5$  cantitatea de TOCLIV formată este mai ridicată, panta curbei fiind mai

mare decât în cazul precedent, pentru timpi de ozonizare mai mari de 2 minute. Formarea TOCLIV în procesul de ozonizare a apelor cu cloruri se explică prin faptul



că în urma ozonizării apelor cu cloruri se formează clor, acesta fiind mai solubil în apă decât ozonul, poate reacționa cu produșii de degradare și resorcinei cu ozon după ozonizare. În fig. 49. este



representată variația concentrației clorului dizolvat (curba 2) în cadrul sistemului AOC în funcție de durata de ozonizare. Se observă creșterea concentrației clorului dizolvat și scăderea concentrației ozonului dizolvat, odată cu creșterea duratei de ozonizare, lucru care s-ar putea datora micșorării solubilității ozonului în apă, în prezența clorului format. Urmărind variația concentra-

Fig. 49-Variația în funcție de durata de ozonizare în sistemul AOC a parametrilor studiați.

ției ozonului și clorului dizolvat, în cadrul sistemului AORC fig. 50 se remarcă faptul că, curba 1, care reprezintă concentrația

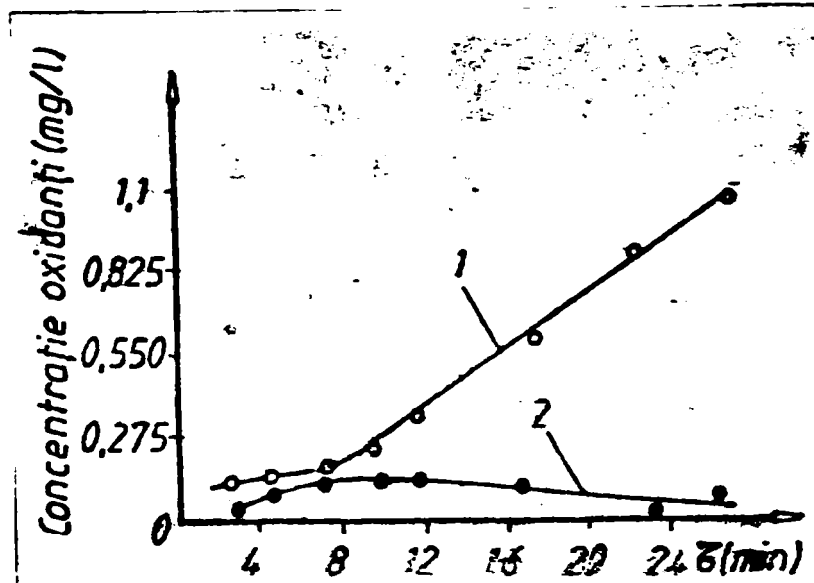
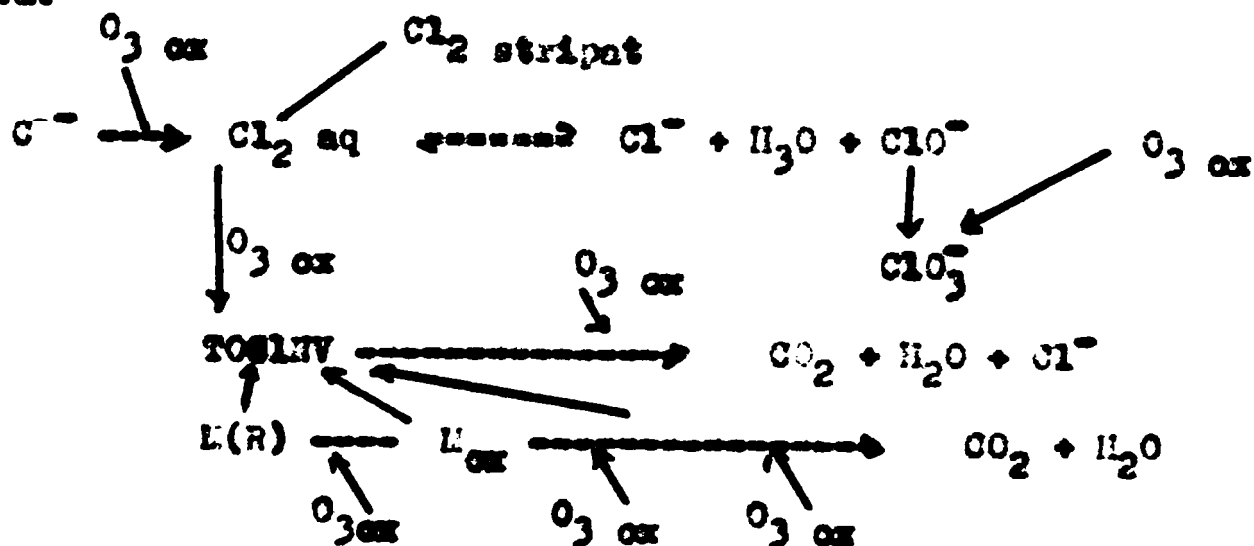


Fig. 50-variația concentrației clorului dizolvat în funcție de durata de ozonizare.

clorului dizolvat în funcție de durata de ozonizare, prezintă o ruptură de pantă pentru timpul de 6 minute moment pentru care curba 2 care redă variația concentrației ozonului dizolvat în funcție de timpul de ozonizare prezintă un relativ maxim. Pentru această determinare, a fost utilizată o apă cu  $50 \text{ mg/dm}^3$  resorcină și  $70 \text{ mg/dm}^3$  cloruri. Pentru timpul  $t=4 \text{ min.}$  urmărind varia-

ția concentrației resorcinei în UV, s-a constatat eliminarea totală a acesteia din sistem cu formarea de compuși de degradare care absorb la lungimi de undă mai mici. La  $t=6 \text{ min.}$  s-a observat că extincția corespunzătoare acestor compuși a scăzut cu aprox. 80%, după care, scăderea acesteia, respectiv a concentrației compușilor de degradare, a fost mai lentă. Din cele prezentate, rezultă că, în urma ozonizării unor ape cu conținut de cloruri și cu in-

cărcare organică mare (TOC=60 mg/cm<sup>3</sup>) se formează compuși organici clorurați (TOCLIV), datorită clorului format prin oxidarea clorurilor. Este foarte posibil ca formarea TOCLIV să aibe loc în momentul în care compușii de degradare ai rezorcinei scad sub o anumită concentrație, ozonul oxidând preferențial clorurile, iar clorul rezultat reacționând cu acești compuși formează TOCLIV. În urma rezultatelor experimentale și a datelor din literatură/332/ schema de formare a TOCLIV pentru condițiile studiate ar putea fi următoarea:



În această schemă cu  $O_3_{ox}$  au fost notate cele două specii oxidante ale ozonului: ozonul dizolvat (oxidant selectiv) și radicalii de  $OH^\bullet$  (oxidanți neselectivi însă foarte reactivi). Posibilitățile inițiale de reacție în sistemul AOC sînt:

-  $O_3_{ox}$  reacționează cu clorurile din sistem cu formarea de clor, conform reacției:



- compusul organic L (rezorcina) din sistem reacționează cu  $O_3_{ox}$  formînd principalul compus de degradare ( $L_{ox}$ ).  $L_{ox}$  poate fi oxidat în continuare de către  $O_3_{ox}$  trecînd prin fase intermediare pînă la  $CO_2$  și  $H_2O$ .

Clorul format conform reacției (1) poate fi stripat de aerul ozonizat, sau poate reacționa cu compusul organic existent în sistem ( $L$ ,  $L_{ox}$  sau fase intermediare de oxidare) formînd TOCLIV care, la rîndul său este oxidat de  $O_3_{ox}$  pînă la  $CO_2$ ,  $H_2O$  și  $Cl_2$ . O parte din clor poate fi disproporționată conform reacției:



Equilibrul (2) fiind dependent de pH,  $OCl^-$  este oxidat de  $O_3_{ox}$  pînă la  $ClO_2^-$  trecînd prin fazele intermediare  $ClO_2^-$ /332/.

### 7.5. Considerații cinetice asupra formării compuşilor organici nevolatili.

#### 7.5.1. Considerații cinetice ale reacției clorului cu ape cu conținut de rezorcină și apă brută de suprafață/364/.

M.C. Kavanaugh și colab./149/ ținând seama de datele experimentale acumulate, referitoare la influența diferiților parametri care intervin în procesul de formare al trihalometanilor (concentrația carbonului organic total, clorului, natura precursorilor, pH, temperatură, concentrația în bromură) au propus un model cinetic care descrie formarea acestor compuşii

Ne-am propus studiarea eventualei posibilități de aplicare a modelului cinetic realizat pentru THL/149/ și în cazul TOCLIV /364/. Ținând seama de datele practice prezentate anterior privind influența unor factori asupra formării TOCLIV, realizați prin clorarea unei ape de suprafață și a unor probe de apă conținând rezorcină, ne-am propus elaborarea unui model cinetic care să descrie formarea TOCLIV.

Formarea THL poate fi descrisă de următoarea ecuație stoichiometrică generală:



unde: A =HOCl; B=TOC; C=THL;  $k_n$  = constanta de viteză de ordinul n a reacției. Expresia vitezei de formare a THL poate fi descrisă de ecuația:

$$\frac{dC}{dt} = k_n (B)(A)^n \quad (2)$$

Concentrația clorului(A) poate fi exprimată în funcție de (C) prin definirea randamentului de producere a THL ca număr de moli de THL formați/mol de clor consumat:  $f = 3C/A$  (3)

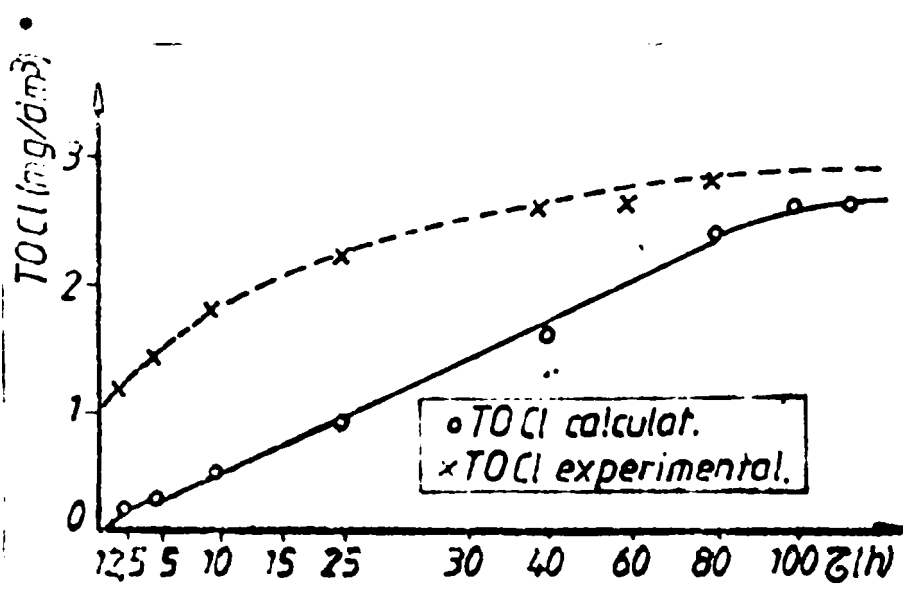
Ținând seama de aceasta, pentru n=3 și cantități de exces ale lui B (valori constante) expresia vitezei devine:

$$k_3 \cdot t = \frac{f}{b} \frac{1}{\left(A_0 - \frac{3C}{f}\right)^2} - \frac{1}{A_0^2} \quad (4)$$

în care:  $A_0$  reprezintă concentrația inițială de HOCl.

Comparând rezultatele experimentale obținute pentru formarea THL, cu cele calculate utilizând ecuația(4) propusă de autorii de

de mai sus se constată că valorile calculate coincid cu cele experimentale, pentru timp de reacție mai mari de 100 minute. Sub această valoare, modelul subestimează viteza de formare a TH. Ținând seama de ecuația (4) s-au comparat datele experimentale obținute pentru TOClIV prin clorarea unor probe de apă de suprafață cu 10 mg Cl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> și care prezenta un TH de 0 mg/dm<sup>3</sup>, cu rezultate teoretice prin aplicarea ecuației de mai sus, fig. 51. Se observă că modelul cinetic redat de ecuația (4) nu conduce



la rezultate care să concorde cu datele experimentale în ceea ce privește formarea TOClIV. Procesul de formare a compuşilor reprezentați prin TOClIV se desfășoară, deci, după o altă lege cinetică, decât cea prezentată pentru TH. Ținându-se seama de aceasta,

Fig. 51-Variația concentrației TOClIV funcție de timp.

din datele experimentale obținute anterior, prin clorarea rezorcinei, s-a calculat ordinul de reacție pentru formarea TOClIV atât în raport cu rezorcina, cât și cu clorul. Pentru calculul ordinului de reacție s-a utilizat atât varianta Van't Hoff a metodei diferențiale, cât și varianta numerică a metodei integrale. Metoda diferențială a lui Van't Hoff constă în evaluarea vitezei de reacție inițiale, pentru două concentrații diferite ale reactantului și evaluarea ordinului de reacție din expresia

$$n = \frac{\log(-dc_1/dt) - \log(-dc_2/dt)}{\log c_{o1} - \log c_{o2}} \quad (5)$$

Calculule efectuate cu ajutorul ecuației (5) au arătat că procesul de formare pentru TOClIV rezultat prin clorarea rezorcinei, este de ordinul 2 în raport cu concentrația clorului și de ordinul 1 în raport cu concentrația precursorului organic, deci ordinul global al reacției este 3. În continuare s-au efectuat calcule, utilizând expresiile constantelor de viteză corespunzătoare ordinului 2 și 3 de reacție, obținându-se valori constante pentru  $k_3 = 1/2t \cdot (1/c^2 - 1/c_0^2)$  (6), ceea ce indică de asemenea, ordinul 3 de reacție.

Tinând seama de cele de mai sus, se poate considera pentru viteza de formare a TOCIV următoarea expresie:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 (A-3C)^2 \quad (7)$$

Considerând că B este constant și integrând ecuația (7) se obține:

$$C = \frac{A^2 \cdot B \cdot k_2 \cdot t}{1 + 3 \cdot A B k_2 t} \quad (8)$$

Utilizând ecuația (8) s-a urmarit să se stabilească în ce măsură există o concordanță între datele experimentale, obținute pentru TOCIV și cele calculate teoretic, în cazul unor ape de suprafață. Pentru aceasta s-au folosit rezultatele obținute prin clorurarea unei ape, conținând o cantitate de precursori de 10 mgTOC/dm<sup>3</sup> cu 10 mg Cl<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Datele obținute sunt prezentate în fig.52.

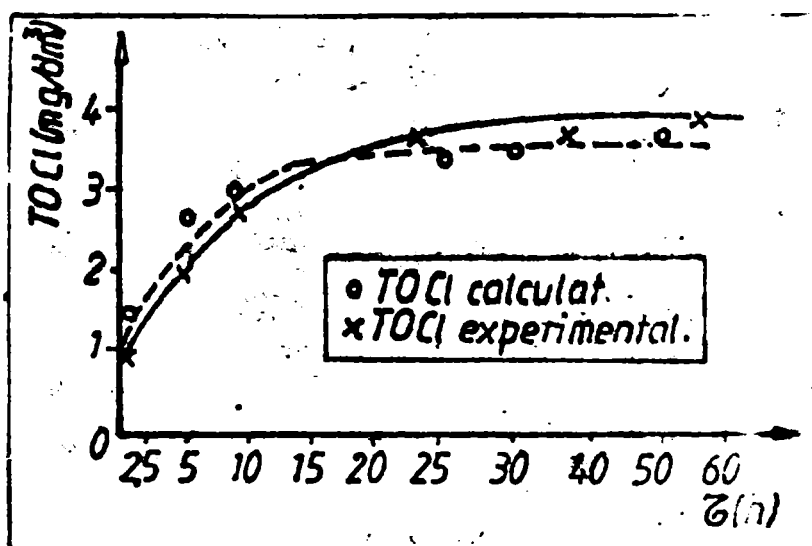


Fig.52-Variația concentrației TOCIV funcție de timp.

Se observă că, pentru timp de contact de până la 20 ore există o concordanță mai bună între datele experimentale și cele teoretice obținute cu ajutorul ecuației (8), decât cea obținută prin aplicarea modelului propus pentru trihalometani.

Faptul că ordinul de reacție se schimbă pe parcursul desfășurării

procesului, arată că acesta este unitar doar în prima parte și sugerează că cinetica formării compuşilor organici halogenați este un proces complex, ecuațiile cinetice stabilite până în prezent reprezentând doar un început pentru descrierea formării acestor compuşii.

Cercetările efectuate au arătat că procesul de formare a compuşilor organici clorurați nevolatili, nu poate fi descris de ecuația cinetică utilizată pentru evaluarea trihalometanilor. S-a stabilit că, procesul de formare a compuşilor organici clorurați nevolatili este de ordinul 1 în raport cu concentrația de precursori organici și de ordinul 2 în raport cu concentrația clorului.

### 7.5.2. Considerații cinetice ale reacției clorului cu acizii humici conținuți în apă.

S-a urmărit stabilirea ordinului de reacție și a constantei de viteză la tratarea cu clor a apei cu conținut de acizi humici.

Consumul de clor la tratarea unei ape este nu numai un indiciu de existență a substanțelor organice din apă, ci și un mijloc de caracterizare a acestora. În acest sens, lucrarea de față urmărește cinetica reacției clorului cu acizii humici conținuți în apă. Din literatură [32] rezultă că variația consumului de clor în timp are loc în două etape: prima se referă la un consum rapid de clor și a doua care se referă la consumul lent de clor, etapă care se desfășoară după o cinetică de ordinul 1 descrisă de ecuația integrală:  $\ln C - \ln C_0 = -kt$ , în care:  $C$  - concentrația clorului la timpul  $t$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ );  $C_0$  - concentrația clorului la timpul inițial ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ );  $k$  - constantă de viteză ( $\text{min}^{-1}$ ). Pornind de la acestea ne-am propus determinarea constantelor de viteză a etapelor procesului, precum și a unei constante care să caracterizeze global procesul. Toate calculele de cinetică au fost efectuate statistic și de asemenea, a fost verificat ordinul de reacție admis.

Experimental s-a lucrat cu o apă sintetică cu  $30 \text{ mg}/\text{dm}^3$  acizi humici la care s-a adăugat  $30 \text{ mg}/\text{dm}^3$  clor și s-a urmărit la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , variația continuă a clorului rezidual în timp până la 26 ore. În fig. 53 s-a reprezentat variația semilogaritmică a concentrației clorului rezidual funcție de timp. În figură rezultă o etapă de reacție rapidă în cursul primelor 3 ore și o etapă de reacție lentă care variază liniar în timp (a) și poate fi descrisă printr-o reacție de ordinul 1.

Pentru calcularea vitezei de reacție a etapei rapide s-a extrapolat dreapta care corespunde etapei lente la  $t=0$ . Această valoare ( $C_0'' = 10,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) reprezintă concentrația inițială de clor pentru etapa lentă a procesului care se scade din valoarea concentrației clorului în funcție de timp. Prin reprezentarea acestei valori se obține o dreaptă (b) care corespunde unei reacții de ordinul 1. Valoarea corespunzătoare la  $t=0$  reprezintă totuși valoarea concentrației inițiale calculate de clor pentru etapa rapidă ( $C_0' = 18,08 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ).

S-a verificat prin calculul matematic dacă constanta de viteză depinde de raportul clor:acizi humici, deci procesul respectiv urmează aceeași cinetică și pentru alte rapoorturi clor:acizi

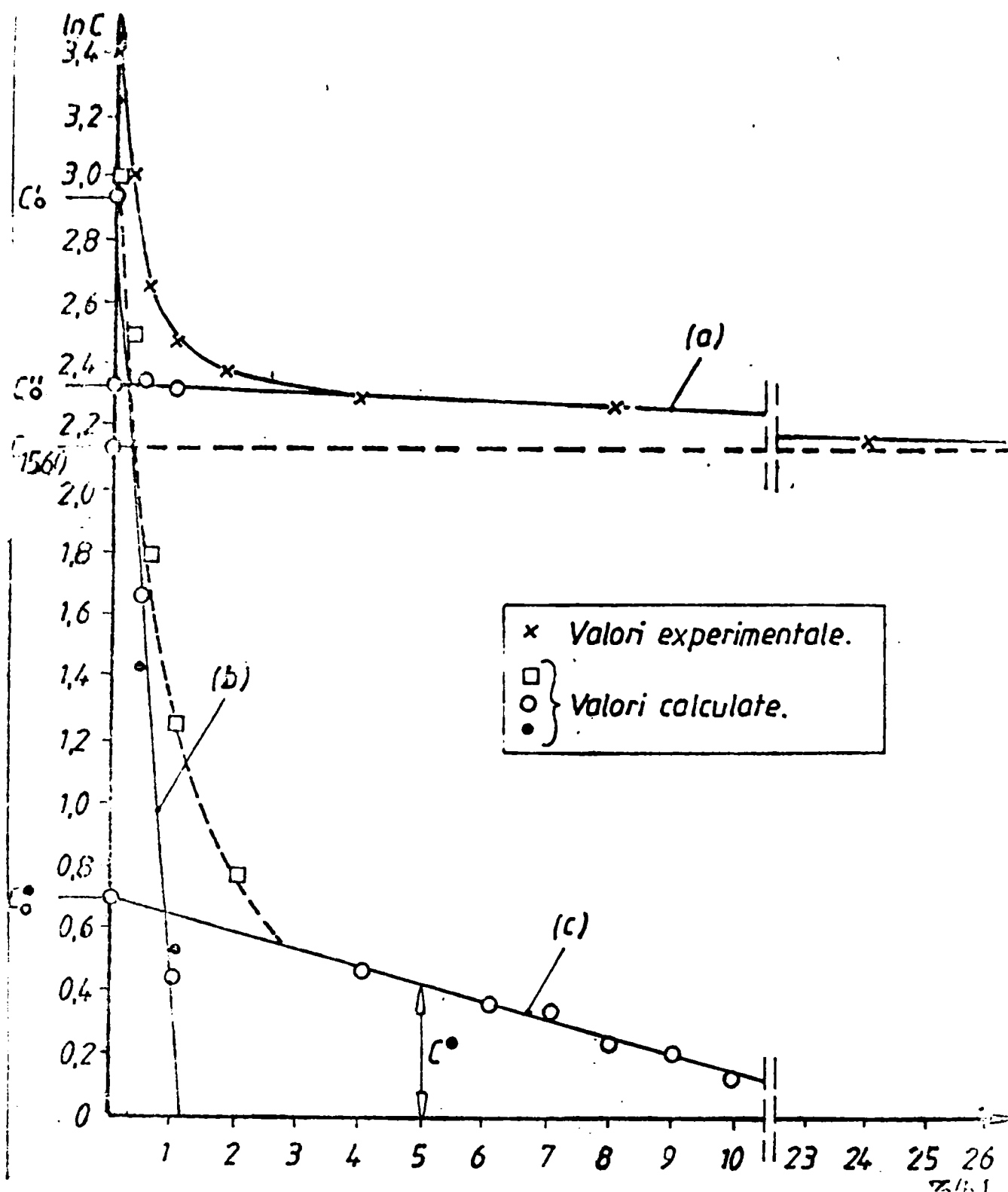


Fig.53-Variația concentrației clorului rezidual funcție de timp. umidii. Pentru aceasta s-a efectuat diferența dintre concentrația clorului rezidual în timp și cantitatea de clor rămanen. după 26 ore. Valorile obținute au permis trasarea unei drepte (c) în intervalul 3-10 ore. Liniaritatea obținută din aceste valori pre regresie, pentru care  $r = 0,995$  permite să se tragă concluzia că, constanta globală de reacție  $k^{\wedge} = 9,20 \cdot 10^{-4} \text{ min.}^{-1}$ , nu este dependentă de rapoartele clor: acizi humici luate în considerare. Prin extrapolarea acestei drepte la  $t=0$  se obține valoarea  $C_0 = 2,026 \text{ mg/dm}^3$ .

( $C_0$  = concentrația inițială de clor corespunzătoare raportului inițial clor/acid humic considerind că reacția are loc într-o singură etapă). Cunoscind aceste valori se poate calcula concentrația clorului la un moment dat, conform relației:

$$C(t) = C_t^r + C_t^l = C_0^r \cdot e^{-k^r \cdot t} + C_0^l \cdot e^{-k^l \cdot t} \quad (1)$$

$$C^A(t) = C(t) - C(26 \text{ h}) = C_0^A \cdot e^{-k^A \cdot t} \quad (2)$$

in care:  $C_t^r$  = concentrația clorului la timpul  $t$  pentru etapa rapidă;

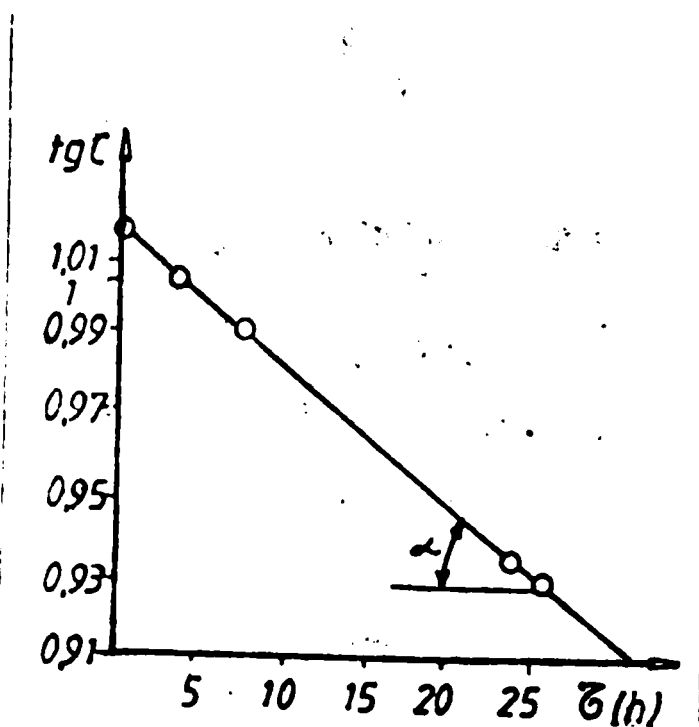
$C_t^l$  = concentrația clorului la timpul  $t$  pentru etapa lentă;

$k^r$  = constanta de viteză pentru etapa rapidă;

$k^A$  = constanta globală de viteză pentru consumul de clor

$k^l$  = constanta de viteză pentru etapa lentă.

Relația (2) este valabilă pentru intervalul 3-10 ore. Din fig. 53 din panta drepte se poate calcula valoarea lui  $k^r = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  și  $k^l = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Pentru a verifica ordinul de reacție stabilit anterior pentru etapa lentă se aplică metoda diferențială de calcul matematic (Van't Hoff) /149/. In acest scop s-a reprezentat grafic variația logaritmului concentrației clorului rezidual funcție de timp (Fig. 54). Pentru a stabili ecuația drepte se aplică metoda regresiei matematice obținind coeficienții de regresie  $f = 0,87$



aplică metoda regresiei matematice obținind coeficienții de regresie  $f = 0,87$

Ecuația drepte obținute este de forma:

$$\log C = 1,0162 - 5,775 \cdot 10^{-5} \cdot t \quad (3)$$

unde  $t$  = timpul de reacție.

Prin derivarea ecuației se obține expresia derivatei

$\frac{d \log C}{dt}$  care se reprezintă grafic (fig. 55) în funcție de logaritmul concentrației clorului.

Din grafic se poate determina panta a cărei tangentă =

0,99 deci  $\approx 1$ . Deci folosind

Fig. 54 - Variația concentrației clorului în funcție de timp

metoda Van't Hoff rezultă că ordinul de reacție este cel admis, adică ordinul 1.

In condițiile considerate reacția dintre clor și acidul humic se desfășoară în două etape (rapidă și lentă) ambele fiind de ordinul 1 /368-370/.



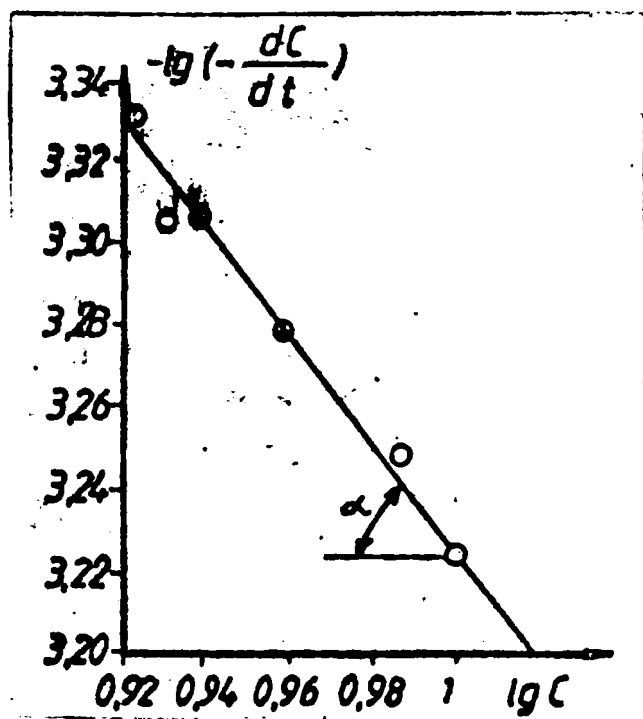


Fig. 55-Variația concentrației în funcție de timp.

3. Considerații asupra testului iodoform în evaluarea cantității de TH formată la tratarea apei cu clor/372/.

Controlul compușilor organici halogenați constituie o problemă importantă, pentru majoritatea instalațiilor de tratare a apei în scop potabil. Se cunoaște o serie de alternative, pentru reducerea nivelului concentrației de TH în apă. O măsură eficientă de control constă în măsurarea periodică a capacității de formare a TH din materialul organic din apă prin clorare. Testul potențialului

de formare a TH (THFP) este un parametru cantitativ al apei foarte sugestiv, fiind o măsură directă a susceptibilității apei de formare TH, atunci când este clorată. Tehnica de măsurare a THFP este foarte lungă și anevoioasă și reclamă analiza gaz-cromatografică a TH. Această analiză necesită câteva zile, reducând operativitatea testului și caracterul de parametru de control în instalațiile de tratare. Această problemă a creat necesitatea utilizării unor parametri, care să înlocuiască THFP. Carbonul organic total și absorbția în UV au fost utilizați ca înlocuitori ai THFP cu rezultate satisfăcătoare. Totuși, acești parametri nu pot să caracterizeze complet substanțele organice precursoare ale TH din apă. Parametrul care ar putea înlocui THFP este așa-numitul test al potențialului de formare al iodoformului (FPI/453/).

Testul iodoform se bazează pe caracterul particular al iodului. Cuplul  $HOI/I^-$  prezintă cel mai scăzut potențial redox, dintre agenții de halogenare ( $HOI/I^- E_0 = 0,99V$ ;  $HOBr/Br^- E_0 = +1,33V$ ;  $HOCl/Cl^- E_0 = +1,49V$ ). Oricare ar fi compoziția unei ape și concentrația sa în clorură sau bromură, la tratarea cu iod se va forma numai iodoform. Acidul hipiodos nu reacționează cu acetalul din a.ă., astfel că nu vor apărea interferențe. Metoda este mai rapidă putând fi aplicată ca parametru de control în instalațiile de tratare ale apei. De asemenea, necesită o aparatură mai simplă, spectrofotometre față de gaz-cromatografe. Determinarea iodoform-

mului este dificilă, datorită volatilității sale mari, necesitând o aparatură de extracție mai pretențioasă, pe cînd iodoformul, la temperatura camerei, este practic nevolutil, extracțiile efectuându-se fără pierderi. Avînd în vedere aceste considerații, ne-am propus aplicarea testului iodoform în cazul apei râului și corolarea lui cu testul potențialului de formare a TH. Rezultatele studiilor prezentate în literatură/373,374/, indică timpul de reacție a probelor variabil, de la autor la autor (unul are menționată 0,5 h, iar B. Datocheilor 24 h) s-a studiat și cinetica formării iodoformului, pentru ape cu diferite încălzări organice, în vederea corelării cantității de iodoform formată, la timpuri diferite, cu testul THPP.

Apa râului Begu, luată în studiu, a prezentat o impurificare organică scăzută, exprimată prin CDO în cea. 7-10 mg/L. Din acest motiv, probele de apă brută au fost impurificate suplimentar cu cantități crescînde de acizi humici (1-9 mg/l). Pentru determinarea testului potențialului de formare a TH, probele de apă brută li s-a adăugat o doză de clor în exces de 35 mg/l, fiind apoi termostate timp de 7 zile la 25°C. Excesul de clor s-a eliminat cu ajutorul tiosulfatului de sodiu. Pentru determinarea excesului de clor după 7 zile, s-au efectuat dosări de clor rezidual pe probe paralele. Cloroformul format a fost extras cu toluen, probelor de 500 ml. li s-a adăugat 25 ml. toluen, efectuîndu-se extracția. Extractul a fost analizat gaz-cromatografic. Pentru determinarea testului potențialului de formare al iodoformului la diferite timpuri de reacție, cuprîndî între 0,25-96 h, apoi brute (500 ml) li s-a adăugat iod în exces (1 ml sol. 1 N I<sub>2</sub>), excesul de iod a fost eliminat prin adăos de tiosulfat de sodiu. Probele au fost termostatate la 25°C. În ambele teste probele de apă au fost menținute la pH constant de 6,82, prin adăugare de 0,5 ml. soluție tampon (178 g. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 296 g. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). Extracția iodoformului din probe s-a efectuat cu hexan de puritate UV. Probei de 500 ml li s-a adăugat 20 ml. hexan, iar extractul hexanic a fost analizat spectrofotometric la  $\lambda = 349$  nm utilizînd curve de 5 cm. Curba de etalonare a fost construită folosînd un set de 12 probe pentru cuva de 5 cm. și 12 probe pentru cuva de 3 cm. Concentrația probelor a fost cuprîndî între 0,2-10  $\mu$  mol/l, măsurînd extincțiile la  $\lambda = 349$  nm. Coeficientul de corelare al curbei de etalonare a fost 0,991. S-a verificat reproducibilitatea extracției pe 6 probe de apă cu concentrații de iodoform cunoscute, randamentul de extracție stabilit a fost de 96 ± 3%. Probelor de apă brută, supuse testului, li s-a determinat

Încălzirea organică prin intermediul indicatorului  $\text{COO}^-$  și ox-tincția în UV la 254 nm. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 38.

Tabelul 38.

Probe	$\text{COO}^-$ în $\text{mg}/\text{L} \text{NO}_3/\text{l}$	UV 254 m
A3-1	7,30	0,0675
A3-2	10,50	0,1050
A3-3	20,15	0,1387
A3-4	23,20	0,1950
A3-5	24,80	0,2662
A3-6	25,30	0,2737
A3-7	29,70	0,3262
A3-8	31,60	0,3637

Încălzirea organică exprinsă prin indicatorul  $\text{COO}^-$ , a fost exprinsă între 7,3-31,6  $\text{mg NO}_3/\text{l}$ . Rezultatele de terminările cinetice de formare a iodoformului sînt redate centralizat în tabelul 39, pentru primele 4 tipuri de apă brută și în tabelul 40 pentru apele A3-5 și A3-8.

Tabelul 39.

Nr. probei	Time	Conc. $\text{CHI}_3$ A mol/l	$C_0$ A mol/l	$k \cdot 10^2$ $\text{h}^{-1}$
A3-1	1,00	0,022	1,657	$1,723 \cdot 10^{-2}$
	5,00	0,124		
	24,00	0,571		
	48,50	0,948		
	73,50	1,196		
	96,00	1,126		
A3-2	0,25	0,020	2,687	$1,849 \cdot 10^{-2}$
	0,50	0,022		
	1,50	0,079		
	4,00	0,176		
	10,00	0,471		
	25,00	0,982		
	48,00	1,661		
	72,00	1,983		
96,50	2,215			
A3-3	0,25	0,031	5,712	$2,328 \cdot 10^{-2}$
	0,50	0,072		
	1,00	0,127		
	4,00	0,510		
	9,50	1,118		
	24,00	2,462		
	48,50	3,846		
73,17	4,626			
A3-4	0,25	0,037	6,790	$2,48 \cdot 10^{-2}$
	0,50	0,030		
	1,00	0,161		
	5,25	0,813		
	10,00	1,504		
	25,33	3,132		
	40,00	4,736		
	72,00	5,644		
96,00	6,151			

Tabelul 4a.

Nr. probei	Timp	Conc. $\text{CHI}_3$ μ mol/l	$C_0$ μ mol/l	$k \cdot 10^2$ $\text{h}^{-1}$
AB-5	0,25	0,042	7,290	$2,58 \cdot 10^{-2}$
	0,64	0,132		
	1,00	0,183		
	5,00	0,887		
	10,00	1,793		
	28,00	3,726		
	48,00	5,136		
	72,00	6,242		
96,00	6,830			
AB-6	0,25	0,063	7,97	$2,731 \cdot 10^{-2}$
	0,67	0,129		
	1,00	0,223		
	5,00	1,027		
	10,00	1,890		
	28,00	4,183		
	48,00	5,838		
	72,00	6,744		
96,00	7,413			
AB-7	0,25	0,075	8,870	$3,182 \cdot 10^{-2}$
	0,50	0,136		
	1,00	0,283		
	4,30	1,126		
	10,00	2,411		
	24,08	4,747		
	48,50	6,894		
	73,08	7,996		
99,17	8,429			
AB-8	0,50	0,146	9,481	$3,614 \cdot 10^{-2}$
	1,00	0,269		
	5,00	1,398		
	10,00	2,608		
	24,00	4,340		
	49,25	7,281		
	72,00	8,606		
	96,00	9,276		

Determinările cinetice s-au efectuat, pentru timpi cuprinși între 0,25-96 ore. Calculul constantelor de viteză experimentale, pe baza datelor obținute, s-a efectuat pornind de la considerentul că reacția de formare a iodoformului este de pseudoordinul 1 (datorită utilizării excesului de iod), conform relației :

$$c(t) = c_0(1 - e^{-k_{\text{exp}} t})$$

în care:  $c(t)$  = concentrația iodoformului la timpul  $t$  în mol/l

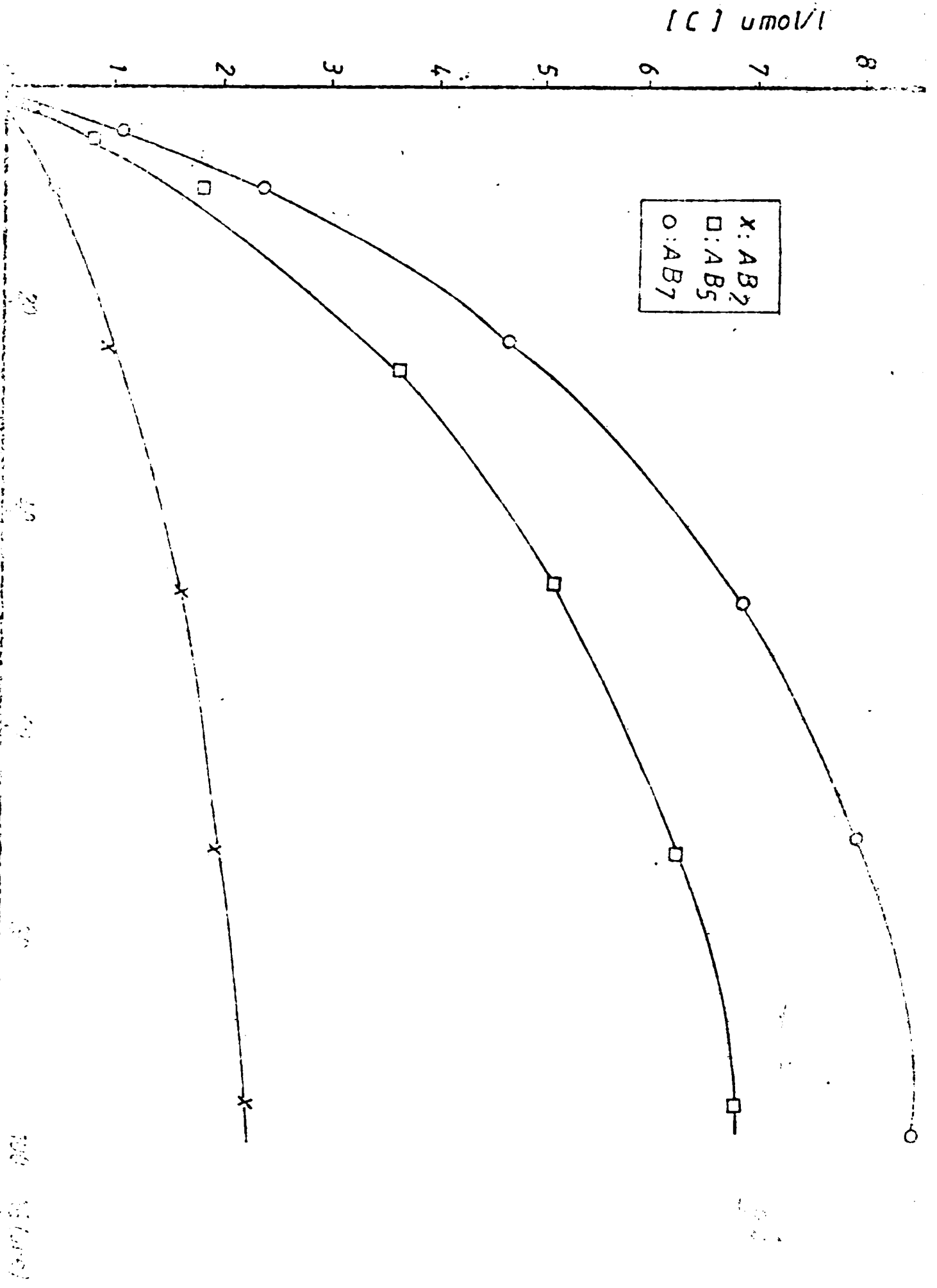
$c_0$  = concentrația inițială în mol/l

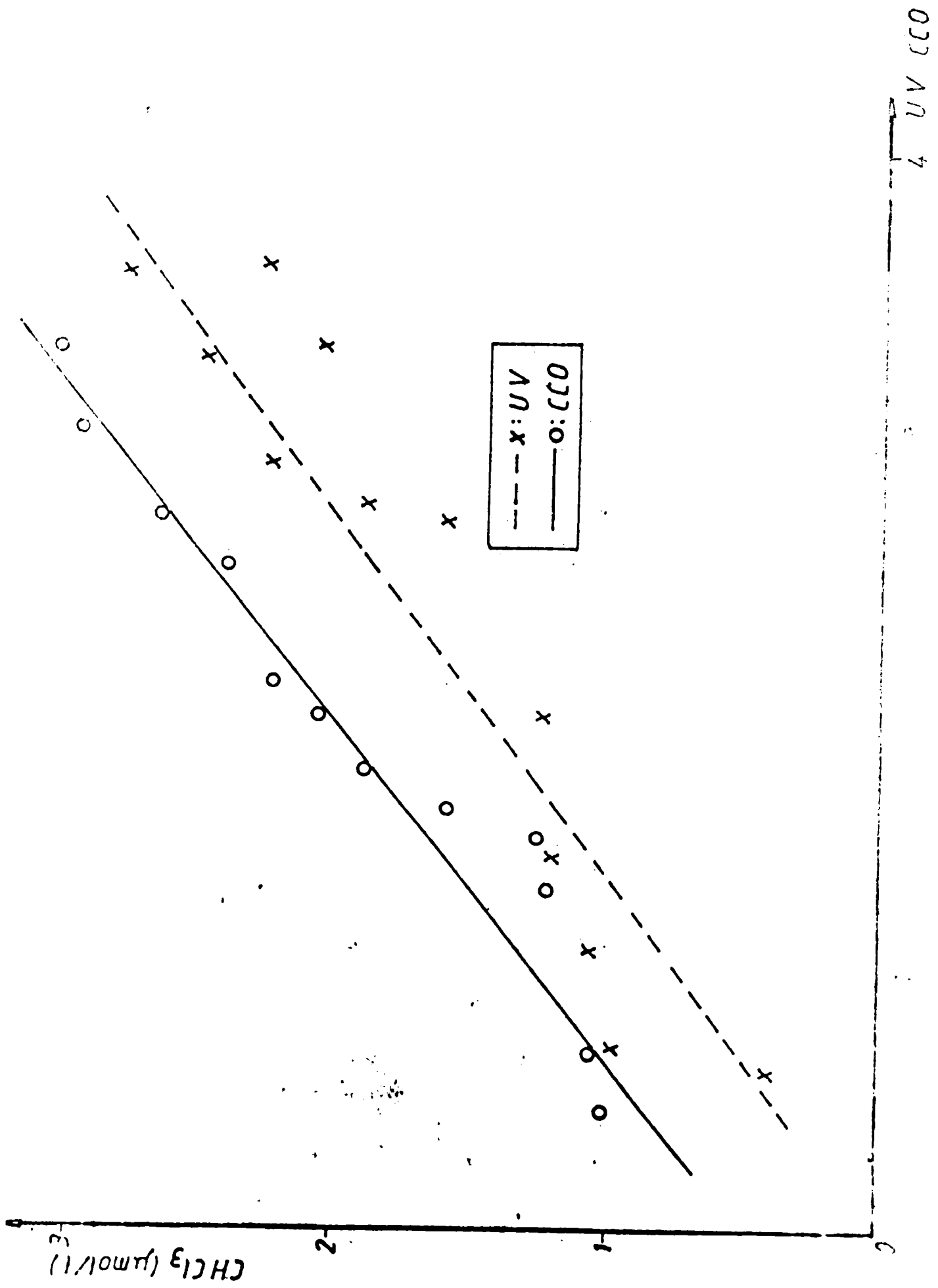
$k_{\text{exp}}$  = constanta de viteză experimentală în  $\text{h}^{-1}$

$t$  = timpul în h.

În figura 56 este redată variația concentrației iodoformului format, în funcție de timp, pentru probele AB-2, AB-5 și AB-7, con-

Fig. 56-Variation of concentration of iodine in the reaction mixture





12.57 - Correlasi antara UV dan CH<sub>2</sub> (UV)

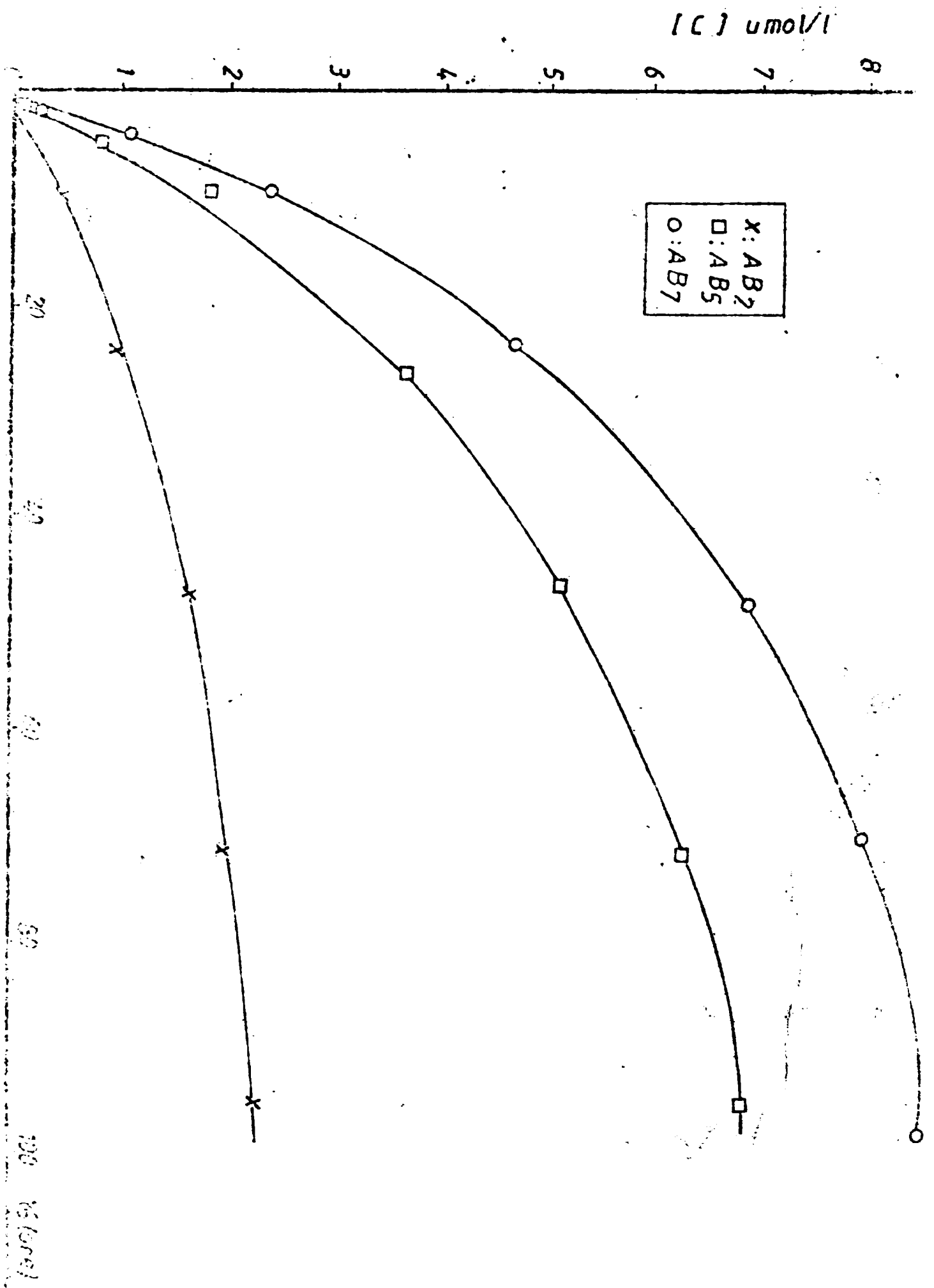
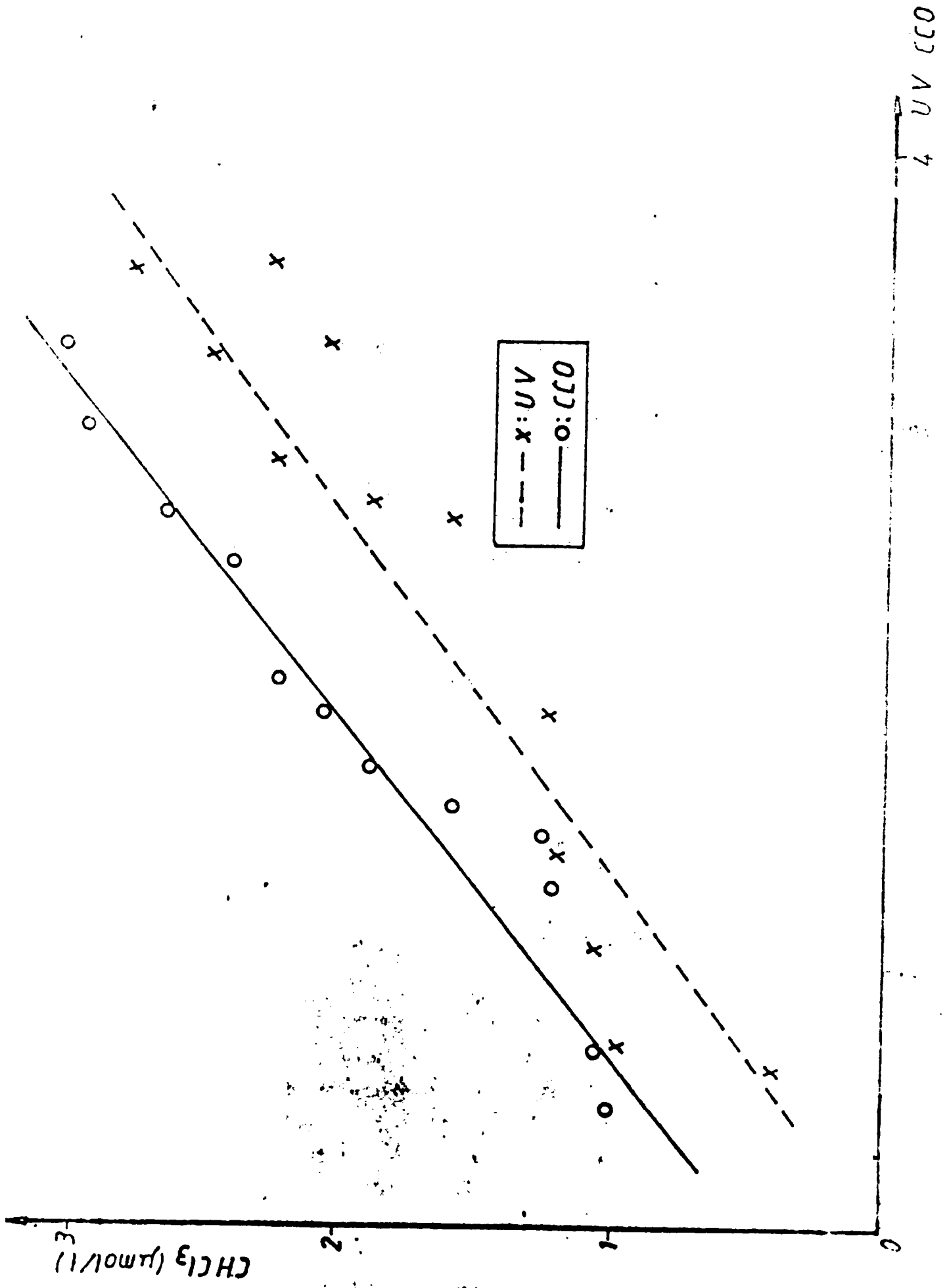


Fig. 5b - Variation concentration iodine formed in function of time



10.57 - Correlazio Intre UV e CH<sub>2</sub> (μmole/l)



considerate ca fiind cele mai reprezentative.

Rezultatele obținute, în cadrul testului THFP, au fost corelate cu parametri inițiali ai apei COC-in și extincția în UV la 254 nm, obținându-se rezultatele prezentate în tabelul 41. Prelucrarea Tabelul 41.

Parametru	CHCl <sub>3</sub> = A+B.P			CHCl <sub>3</sub> = B'.P	
	A	B	P	B'	P'
COC-in	0,475	0,778	0,841	7,0775	0,815
E <sub>254</sub> nm	0,6054	4,396	0,909	4,813	0,864

datelor experimentale pentru obținerea ecuațiilor de regresie, s-a făcut prin metoda celor mai mici pătrate. Rezultă că o mai bună aproximare a cantității de cloroform, care se formează este realizată de parametrul extincție în UV la 254 nm. În figura 57 sînt reprezentate grafic corelațiile între THFP și parametrii COC-in și UV.

În continuare s-au efectuat calcule de corelare a cantității de cloroform, rezultate prin testul THFP și cantitatea de iodoform formată, după 2, 8, 24, 48, 96 ore. Caracteristicile ecuațiilor de regresie sînt prezentate în tabelul 42. Se observă că cea mai bună Tabelul 42.

Parametru	CHCl <sub>3</sub> = A+B			CHCl <sub>3</sub> = B' CII <sub>3</sub>	
	A	B	P	B'	P'
CII <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0,787	0,857	0,995	4,12	0,737
CII <sub>3</sub> 8	0,607	0,896	0,936	2,03	0,783
CII <sub>3</sub> 24	0,363	0,932	0,902	1,23	0,796
CII <sub>3</sub> 48	0,221	0,963	0,887	1,19	0,812
CII <sub>3</sub> 96	0,096	0,982	0,827	1,081	0,823

corelare s conferă cantitatea de iodoform formată după 2 ore.

Dintre parametrii care caracterizează încălcarea organică a apei brute COC-in și extincția în UV, o bună corelare s conferă extincția în UV la 254 nm. Aceasta își are explicația în faptul că extincția la 254 nm, caracterizează foarte bine concentrația acizilor humici, care constituie principalii precursori ai TH. Coeficientul de corelare mai slab, obținut la corelarea cloroformului, funcție de COC-in, se datorează faptului că acest parametru cuprinde, pe lângă precursori ai TH, și alți poluanți din apă, care nu dau reacție haloformă. Din tabelul 42 reiese faptul că cea mai bună aproximare a cloroformului s conferă cantitatea de iodoform

care se obține după un timp de reacție de 2 ore.

Timpul de 2 ore, după cum se observă, nu reprezintă timpul de atingere a concentrației maxime de iodoform, care se formează și deci nu reflectă cantitatea de  $\text{TH}$  potențială. Acest lucru este relevant și de coeficienții de corelație nesatisfăcători, atunci când  $\text{THMP}$  este corelat sub formă:



În acest context se observă că panta unei drepte, reprezentată de ecuația de mai sus se apropie de valoarea 1, corespunzătoare unui unghi al dreptei cu abscise de  $45^{\circ}$ , care reprezintă echivalența molară a cloroformului, față de iodoform, pe măsură ce timpul de reacție crește. De asemenea, se observă și o creștere a coeficientului de corelație, pentru forma unei ecuații de acest gen. Astfel în un timp de reacție, pentru formarea iodoformului, de 96 ore panta este foarte apropiată de valoarea 1, iar coeficientul de corelare este satisfăcător, pentru aproximarea cantității de iodoform formată.

Pe baza acestor observații, folosirea testului iodoform la un timp de reacție de 2 ore, permite o bună aproximare a cantității de precursori existenți în apa brută, ceea ce ar permite utilizarea testului iodoform ca parametru de control în uzinele de tratare a apei în scop potabil. Pe lângă timpul relativ redus reclamat de aceste determinări, care permite luarea de decizii rapide în procesul de tratare al apei în cazul apariției unei poluări accidentale, un alt avantaj al acestui test îl constituie, eliminarea metodei gazo-cromatografice de analiză a  $\text{TH}$ , precum și faptul că metoda de extracție a iodoformului este mai puțin laborioasă și mai precisă.

## 9. Studii cu privire la posibilitățile de utilizare ale tufului vulcanic indigen în potabilizarea apei.

### 9.1. Caracterizarea tufurilor din R.S. România.

Zăcămintele de tufuri au luat naștere din cenușa vulcanică în erupție, depunând în straturi în apele dulci, în lacurile saline, sau în mare. Condițiile de formare au determinat în final, variația calitativă a tufurilor vulcanice: decitice, riolitice, trahitice etc. Compoziția mineralogică a tufurilor vulcanice constă din: sticlă vulcanică, minerale riolitice și, în proporții reduse, minerale argiloase, cuarț, feldspati, lincnit, pirită/456//375/.

Zeoliții sînt aluminosilicați hidratați și cristalini ai cationilor elementelor alcaline și alcalinoteroase cu structuri tridimensionale, caracterizați prin capacitatea de a-și pierde sau câștiga reversibil apă și de a-și schimba cationii constituenți, fără modificări majore ale structurii. În tetraedrii tridimensionali de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , cei 4 atomi de oxigen din colțurile fiecărui tetraedru sînt comuni cu tetraedrul adiacent, ceea ce reduce raportul global  $\text{Si:O}$  pînă la 2:1. Dacă fiecare tetraedru ar conține siliciul, ca și cation structurile ar fi neutre din punct de vedere electric, ca și în cazul cuarțului. În structurile zeolitice însă, o parte din siliciul tetravalent este substituit de aluminiu trivalent, dînd naștere unei deficiențe de sarcină pozitivă, care este echilibrată de prezența cationilor mono și bivalenți ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Cationii de  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  etc. sînt amplasați în rețeaua de canale și goluri și sînt înconjurați de molecule de apă, fiind coordinați cu oxigenul la suprafața cavitațiilor. Zeoliții naturali, deși constituie o clasă din familia aluminosilicaților ca și argila, se deosebesc de aceasta tocmai prin structura lor poroasă, în a căror goluri s-au instalat molecule de apă. Capacitatea de schimb ionic a zeoliților naturali depinde de gradul de substituție al siliciului cu aluminiul, în structurile reticulare. Cînd gradul de substituție este avansat, deficiența de sarcină, fiind mai mare, crește și numărul cationilor necesari pentru realizarea neutralității sarcinii electrice. Valoarea capacității de schimb ionic a zeoliților este influențată de mai mulți factori. Astfel, cationii unor specii de zeoliți pot fi prinși în poziții structurale, relativ inaccesibile, reducîndu-se capacitatea de schimb ionic efectivă a speciei, pentru ionul respectiv. Sferele de hidratare a ionilor cu intensitate mare de câmp împiedică apropierea acestora de locașul sarcinii de rețea, ceea ce face ca ionii cu intensități mici de câmp să fie mai bine reținuți și schimbați selectiv. Atomi din structura zeoliților au un grad de mobilitate, asemănător cu al electroliților. Activitatea catalitică acidă este legată de activitatea acestor centre și nu de concentrația în protoni, iar hidroliza sărurilor urmează aceeași legi ca în soluție. Acest mod de comportare este determinat, probabil de structura poroasă larg deschisă, în care un procent foarte mare de tetraedrii ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) și ( $\text{AlO}_4^{5-}$ ) sînt accesibili grupelor de atomi, realizînd un contact strîns între solid și faza adsorbită, similar cu moleculele unei soluții

lichide, posedând în același timp proprietăți de lichide și solide. Ei pot fi considerați ca solide expandate, în care cavitățile sînt locuri privilegiate de adsorbție și diacsiere a moleculelor/376-373/.

Zeoliții sînt de dimensiuni micrometrice și provin din alterarea sticlei vulcanice amorfe, constituind o verigă în lanțul de transformare a acestora în minerale argiloase, sub acțiunea apei interstițiale și a factorilor timp și energie.

În R.S. România au fost localizate și cercetate, depozite importante de tufuri vulcanice, dintre care unele au un conținut ridicat în clinoptilolit. Tufurile vulcanice din țara noastră sînt situate predominant, în formațiunile tertonice din Transilvania (zona subcarpatică, depresiunea Getică) și subordonat în formațiunile de vîrstă heracian-geotiană. Săcăminte mai importante aflîndu-se într-o serie de județe. Unele săcăminte de tufuri din țara noastră sînt puternic zeolitizate de ex.: săcăminte din județul Cluj, zona Măbica-Pigliga-Steiana, județul Sălaj, zona Mîrșid-Ortelec, județul Maramureș, zona Sighet-Direanu-Botiza.

Volumul rezervelor de tuf vulcanic din R.S. România este de ordinul miliardelor de metri cubi. Tuful vulcanic din județul Sălaj, zona Mîrșid-Ortelec, folosit în cercetările noastre se deosebește de celelalte săcăminte, prin aspectul său microporos, aspect de culoare alb-cenușie. Compoziția chimică diferă, de asemenea, prin conținutul procentual mai mare de potasiu și mai mic de sodiu și un conținut de peste 70% clinoptilolit.

Tufurile vulcanice din România au dat rezultate bune de valorificare în următoarele domenii:/379/

- suport de catalizatori pentru hidrogenarea uleiurilor vegetale;
- suport pentru condiționarea pesticidelor;
- adsorbți pentru purificarea solvenților;
- adăos în hrana animalelor;
- obținerea betoanelor fine și normale fără ciment, prin activare bazică, întărite în câmp de înaltă frecvență;
- ameliorarea solurilor și în tehnologia cultivării plantelor;
- condiționarea aerului în adăposturile animalelor;
- purificarea apelor pluviale;
- epurarea apelor uzate orășenești;
- ca suport de bioasă mineralizată în biofiltra/379/.

In studiile experimentale întreprinse de noi s-a utilizat tuful de Kirsid în diferite faze ale procesului de potabilizare a apei, datorită proprietăților acestuia de schimbător de ioni și adsorbant.

## 9.2. Utilizarea tufului vulcanic în procesul de coagulare.

În procesele de potabilizare, coagularea apei a devenit o etapă obligatorie și indispensabilă câștigându-și un loc meritat. În procesele moderne de apă, procesul de coagulare reprezintă una din etapele succesului tratării apelor, prin ea realizându-se atât o eliminare a particulelor fine coloidale, cât și a unor poluanți și microorganisme existente în apă /20/.

Cel mai utilizat coagulant la ora actuală în potabilizarea apei este sulfatul de aluminiu, însă pentru țara noastră, datorită faptului că sîntem deficițari în materie primă aluminică, înlocuirea sulfatului de aluminiu cu alți coagulanți este o problemă importantă fiind seamă că el se obține în prezent din alumină. Avînd în vedere imensele cantități de apă care trebuie tratate, se ridică problema unui necesar foarte mare de coagulanți care să prezinte o ofertă largă de aplicare, o eficiență cât mai ridicată, să se obțină în cantități suficiente și la un cost cât mai scăzut. La aceste cerințe răspund coagulanții anorganici complecși obținuți de colectivul condus de Prof.dr.ing. V.Cocheci, prin valorificarea unor deșeuri industriale și denumiți coagulanți anorganici complecși, denumirea provenind de la simbolul principalelor elemente pe care le conține /380/.

În continuarea acestor preocupări s-au efectuat studii de folosire a altor materii prime, de care dispune țara noastră, în vederea lărgirii gamei de coagulanți anorganici complecși. Astfel, în cercetările noastre s-a utilizat ca materie primă serpentinel și tuful vulcanic. Coagulanții obținuți au constituit obiectul a două brevete de invenție /381, 382/. Din minereul de serpentin s-a obținut coagulantul "Magferal" /383/,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  și acizi siliciici ("silice activă").

Rezidul solid care rămîne în urma extracției acide a serpentinelui a fost utilizat ca material adsorbant în vederea eliminării unor ioni metalici ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) conținuți în apă /384/.

Tratarea tufului vulcanic cu acizi minerali, permite obținerea unui coagulant anorganic complex denumit de noi "Feralituf"/382/. Tuful vulcanic este în prealabil sfărâmat într-un concesor, măcinat într-o moară cu bile, prevăzută cu site de cernare. După această prelucrare preliminară, materialul fin mărunțit, trece la faza de tratare acidă. În timpul tratării acide are loc solubilizarea elementelor active ale procesului de coagulare în principal:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  și  $SiO_2$ . Soluția de coagulant obținută poate fi folosită ca atare. Rezidul solid după epurare are proprietăți adsorbante și de schimb ionic și poate fi utilizat ca atare în tratarea apelor. În tabelul 44 sunt redate parametri optimi ai procedurii de obținere ai coagulantului anorganic complex "Feralituf".

Tabelul 44.

Nr. crt.	Parametrii procesului	Unit.	Valoarea
1.	Raport agent de solubilizare linereu (tuf)	kg/kg	5:1
2.	Concentrația HCl	%	15
3.	Timp de extracție	min/ciclu	30
4.	Temperatură	°C	20-50
5.	Turația agitatorului	rot/minut	200

Avantajele principale ale procedurii brevetat sînt: realizarea unui nou coagulant anorganic complex, conținînd mai multe elemente active ale procesului de coagulare, cu o concentrație de cca.  $12 \text{ g/dm}^3$  ioni activi și silice activă; prezintă o largă aplicabilitate în tratarea și epurarea apelor reziduale, prin extinderea pH-ului optim de hidroliză de la 5 la 11,5; oferă posibilitatea ca produsele solide de la tratare să fie folosite cu eficiență ca mase adsorbante sau schimbători de ioni pentru tratarea și epurarea apelor.

În continuare s-a urmărit caracterizarea coagulantului obținut determinîndu-se pH-ul optim de hidroliză prin două metode.

În prima variantă s-a determinat concentrația reziduală a ionilor activi, lucrîndu-se în condiții de Jar-test. Rezultatele determinărilor au permis reprezentarea grafică a variantei gradului de hidroliză în funcție de pH (fig.59).

Se observă existența unui domeniu foarte larg de pH, cuprins între 5-11,5, în care are loc hidroliza ionilor metalici din coagulant, cu trei maxime bine centurate în intervalul 5-5,7; 7-8 și 9-10.

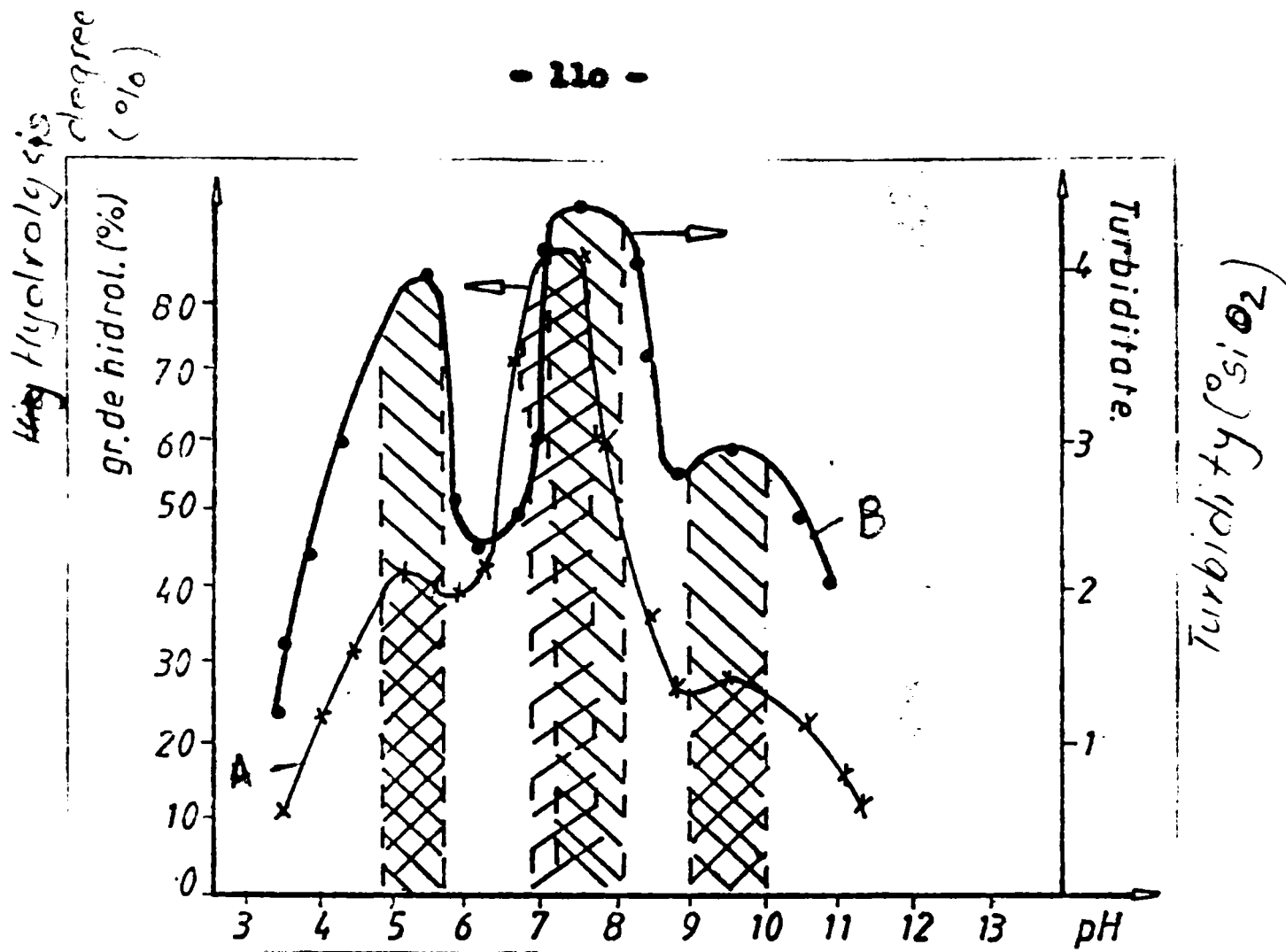


Fig.59-Variația gradului de hidroliză funcție de pH. x

Cea de a doua metodă de stabilire a pH-ului optim de hidroliză a constat în determinarea turbidității ca măsură a gradului de hidroliză la diferite pH-uri (metoda Paekhan) utilizând o instalație basată pe o concepție originală a Prof.dr.ing.V.Cocbeci /385/. Valoarea turbidității după 1 minut de la adăugarea alcalinizantului s-a folosit ca măsură a gradului de hidroliză, reprezentându-se grafic în Fig.59, valorile funcție de pH. Ca și prin metoda anterioară apar cele 3 maxime. Fiecare ion activ component, pe lângă faptul că conferă un domeniu foarte larg de hidroliză coagulantului anorganic complex, predomină în spectrul general cu pH-ul său optim caracteristic.

În scopul folosirii cu eficiență maximă a ionilor activi, componenți ai coagulanților anorganici complecși și a eliminării avante a substanțelor poluante din ape se elaborat un procedeu de coagulare al apelor /386/ care a fost brevetat. Coagulara în acest caz se realizează în mai multe trepte. În prima treaptă, apa de suprafață, intră în camera de amestec, unde se dozează cantitatea de coagulant anorganic complex, conform dozei optime determinate prin Jar-test și reactivul de acidulare, până la stingerea pH-ului slab acid de coagulare de 5,0-6,0, după care amestecul

rezultat este trecut în camera de reacție, de unde, după 2-12 min. apa coagulată este trecută în treapta a doua de coagulare, în camera de a doua, unde i se adaugă lapte de var, până la pH-ul de coagulare de 7-7,5. Urmează aceeași metodologie se efectuează și treapta a treia de coagulare la pH cuprins între 9-10. Apa decantată se stabilizează, înainte de a fi tratată în funcție de scopul urmărit, numărul treptelor succesive fiind în funcție de coagulantul folosit și de poluanții prezenți în apă, care urmează a fi eliminați. Rezultatele experimentale au arătat că prin coagularea în trepte se obține o reducere a dozei de coagulant și o eficiență în reducerea impurificării organice.

În continuarea studiilor experimentale, s-a urmărit comparativ eficiența utilizării la coagularea unei ape de suprafață (apa râului Bega) a sulfatului de aluminiu, precum și a coagulantului anorganic complex "Teralsituf"/387/.

Caracteristicile apei de Bega, luate în studiu, sînt prezentate în tabelul 45.

Tabelul 45.

Indicatori	U.	Apă brută				
		1	2	3	4	5
Turbiditate	$^{\circ}\text{SiO}_2$	430	95,0	625	70	337,5
Duritate	$^{\circ}\text{L}$	6,7	4,5	7,9	6,5	6,8
Oxidabilitate	$\frac{\text{mgMnO}_4}{\text{dm}^3}$	61,80	35,30	93,40	46,43	75,84
pH	-	6,5	6,8	7,0	7,1	7,0
COD	$\text{mgC}/\text{dm}^3$	12,5	8,5	14,0	10,0	30,0
pZ	mV	-9,84	-9,60	-10,57	-10,20	-17,7

Turbiditatea apelor studiate, a fost cuprinsă între 70-430 $^{\circ}\text{SiO}_2$ , duritatea între 4,5-7,9 $^{\circ}\text{L}$ , încălcarea organică exprimată prin oxidabilitate chimică de 35,3-93,5  $\text{mgMnO}_4/\text{dm}^3$ , iar cea exprimată prin carbon organic dizolvat (COD) a fost cuprinsă între 8,5-30  $\text{mgC}/\text{dm}^3$ . pH-ul apei a variat între 6,5-7,1, iar potențialul Zets a prezentat valori în domeniul -9,6 -17,7mV.

În tabelul 46 sînt prezentate comparativ, dozele optime de sulfat de aluminiu și coagulant anorganic complex "Teralsituf". Cantitatea de sulfat de aluminiu, utilizată pentru cele 5 probe de apă brută, a fost cuprinsă între 1,2-5,2  $\text{mgAl}^{3+}/\text{dm}^3$ , iar cantitatea de coagulant anorganic complex a fost de 0,52-2,3  $\text{mg i.a.}/\text{dm}^3$ . Se observă că doza de coagulant anorganic complex este cu



**Tabelul 46.**

Tipul de coagulant	A p a b r u t ă				
	1	2	3	4	5
Sulfat de aluminiu mgAl <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup>	4,6	2,4	5,2	2,0	1,2
Coagulant anorganic complex,mg i.a./dm <sup>3</sup>	2,08	1,56	2,30	1,02	0,52

43-65% mai redusă,decît cea de sulfat de aluminiu ceea ce confirmă eficiența mai mare a coagulantului anorganic complex.

Analiza comparativă a caracteristicilor supernatantului, rezultat la coagularea cu doza optimă de sulfat de aluminiu (tabelul 47) respectiv "Feralsituf"(tabelul 48),pentru cele 5 probe de apă luată în studiu arată că:

**Tabelul 47.**

Indicatori	A p a b r u t ă				
	1	2	3	4	5
Reducerea COO-Mn %	37,7	43,9	50,4	45,0	53,7
Reducerea COD %	19,2	16,5	29,2	28,2	36,7
Potențial Zeta mV	-7,9	-7,55	-8,5	-9,02	-15,27

**Tabelul 48**

Indicatori	A p a b r u t ă				
	1	2	3	4	5
Reducerea COO-Mn %	66,9	47,6	50,02	47,2	54,4
Reducere COD %	27,7	17,0	30,0	28,2	60,0
Potenția Zeta mV	-7,5	-7,45	-5,6	-9,0	-4,68

- reducerea oxidabilității chimice în cazul coagulării cu sulfat de aluminiu a fost de 37,7-53,7%, iar în cazul coagulării cu coagulant anorganic complex a fost de 47,2-67,9%;

- reducerea carbonatului organic dizolvat a fost de 16,5-36,6% în cazul utilizării sulfatului de aluminiu, respectiv 17,6% pentru coagulant anorganic complex.Reducerea maximă a încărcării organice a avut loc pentru apa brută nr.5 cu un COD inițial de 30 mg/dm<sup>3</sup>;

- dacă reducerea oxidabilității este comparabilă în ambele cazuri, reducerea COD crește de ca. 2 ori în cazul utilizării coagulantului "Feralsituf";

- potențialul Zeta crește în valoarea absolută la apele

tratate cu doza optimă de coagulant, valorile cele mai apropiate de zero fiind obținute la utilizarea coagulantului anorganic complex.

Pentru îmbunătățirea procesului de coagulare, cât și din considerente economice s-a trecut la coagulari, utilizând adjuvanți de coagulare, la doze reduse de coagulant. Eficiența coagularii trebuie apreciată în strânsă legătură și cu celelalte faze ale proceselor de tratare a apelor (decantare, filtrare), acordându-se o importanță deosebită proprietăților flocculelor: densitate, compresibilitate, filtrabilitate.

În privința îmbunătățirii calității flocculelor, o mare contribuție o au adjuvanții de coagulare, care asigură formarea unor floccule mai dense și grele. Prin utilizarea polielectroliților anionici și a polimerilor neionici indigeni de tip Nedasol (elaborați de ICPAO-Medias), se asigură îmbunătățirea procesului de coagulare și reducerea însemnată a consumului de coagulant/388/.

Pornind de la considerentul că particulele de tuf dispersate coloidal, au sarcină negativă și sînt capabile întocmai ca și silicea coloidală să provoace coagularea reciprocă a particulelor cu sarcină pozitivă, s-au utilizat în studiile noastre experimentale suspensii de tuf ca adjuvanți de coagulare/389-391/.

S-a studiat comparativ utilizarea drept adjuvant de coagulare a tufului vulcanic indigen și a cărbunelui activ. În tabelele 49 și 50 sînt prezentate reducerile obținute, pentru primul tabel.

Indicatori	D o z e							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Tuf vulcanic mg/dm <sup>3</sup>	0	4	8	12	16	20	30	40
Turbiditate °SiO <sub>2</sub>	21	20	16	13	9,9	4,6	9	10,2
% reducere	70	71,4	77	81,4	85	93	87	85,4
Oxidabilitate % reducere	43	61	78	78,5	98,7	84	90	89
COD % reducere	19	23	29	30	40	48	42	45
Potențial Zeta mV	-9,7	-7,8	-7,2	-6,8	-6,8	-6,7	-8,1	-9,2

Principalii indicatori, în cazul utilizării unei doze reduse de coagulant cu 25% din doza optimă și adăos de cantități diferite de tuf vulcanic (tabelul 49) respectiv adnos de cărbune activ

(tabelul 50). Cantitatea de adjuvant a variat în ambele cazuri între 0 și 40 mg/dm<sup>3</sup>.

Tabelul 50.

Indicatori	P r o b a							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Oărbune activ mg/dm <sup>3</sup>	0	4	8	12	16	20	30	40
Turbiditate °SiO <sub>2</sub>	21	20	18	15,6	14	10	5,6	4,2
% red.	70	71	74	77	80	85,7	92	94
Oxidabilitate % red.	42	61	69	75	77,6	78,9	85	89
COD % red.	19	20	22	26	28	40	45	48

Pentru asigurarea turbidității reziduale de 10°SiO<sub>2</sub> a apei tratate, cantitatea optimă de tuf a fost 16 mg/dm<sup>3</sup>. Oxidabilitatea chimică la adăosul optim de tuf scade cu 98,7%, față de cea inițială. La aceeași probă coagulată cu coagulant anorganic complex, reducerea este de 40,2, iar încărcarea organică, exprimată în COD scade cu 40% în cazul utilizării adăosului de tuf vulcanic, în timp ce la coagularea simplă reducerea este doar de 28,2%. În cazul folosirii, la coagulare, a dozei reduse de 75% din doza optimă de coagulant și a adăosului de cărbune activ în aceleași condiții impuse (T<sub>rez</sub> = 10°SiO<sub>2</sub>) cantitatea optimă de cărbune activ este de 20 mg/dm<sup>3</sup> (tabl. 50). Reducerile ce se obțin pentru parametri urmăriți, sînt co parabile cu cele obținute la utilizarea tufului vulcanic indigen. De remarcat că pentru aceeași eficiență cantitatea de tuf necesară este cu cea. 20% mai mică decît cantitatea de cărbune activ, la utilizarea acestuia ca adjuvant de coagulare, la o doză redusă de 75% coagulant anorganic complex ("Feralsituf"). În continuare s-a urmărit reducerea timpului de sedimentare, în cazul utilizării coagulantului "Feralsituf" și a tratării apei cu o doză redusă de coagulant și adăos de tuf. Pentru aceasta s-au trasat curbele de sedimentare gravimetrică cu ajutorul unei balanțe de sedimentare tip Sartorius. În fig. 60 sînt prezentate randamentele de depunere a suspensiilor în funcție de timp. Se observă că sedimentarea apei, coagulate cu doza optimă de coagulant, este practic terminată în 30 minute, iar în cazul adăosului de tuf la doză redusă de coagulant sedimentarea este terminată în 15 minute: (tabelul 51).

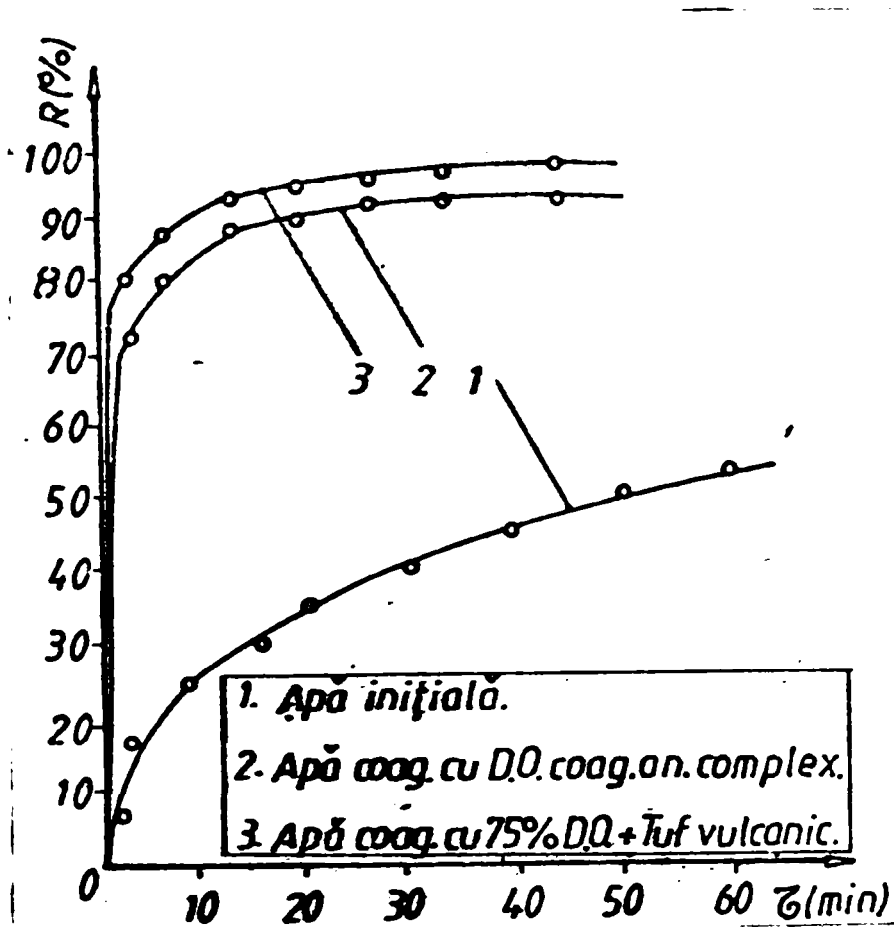


Fig. 60-Curba depunerilor gravimetrice. 1-apă inițială; 2-apă coagulată cu D.O. coagulant complex; 3-apă coagulată cu 75% D.O. + tuf vulcanic.

Tabelul 51.

Time "t" (min)	Quantity of suspension deposited at time "t" mg/dm <sup>3</sup>		
	1	2	3
10	85	297,5	325
15	105	302,5	337
30	135	312,5	337
60	180	312,5	337
90	227,5	312,5	337

In cazul adosului de tuf vulcanic indigen, calitatea apei coagulate este superioară, deoarece cantitatea de suspensii depuse este cu 26 mg/dm<sup>3</sup> mai mare decât la coagularea si. lă.

Utilizarea coagulantului anorganic complex "eralaituf" conduce la reduceri ale dozei de coagulant cu cea. 50%, precum și la îmbunătățirea procesului de coagulare, concretizată prin randamente mai bune la îndepărtare a impurificatorilor organici cu cea. 10-14% pentru oxidabilitate și de cea. 24% pentru carbonul organic dizolvat.

Adeosul de tuf vulcanic la coagulare reduce doza de coagulant cu 25% și conferă apei tratate proprietăți comparabile cu cele ale apei tratate cu coagulant și cărbune activ. Utilizarea tufului vulcanic ca adjuvant de coagulare, conduce la formarea unor flocoale mai compacte, care precipită ușor, provocând o sedimentare rapidă.

Cantitatea de tuf necesară, pentru a obține o apă cu calitate superioară este cu ca. 20% mai mică, decât cantitatea de cărbune activ. Utilizarea adeosului de tuf reduce la jumătate timpul de decantare a apei, înălțură în procent mai avansat suspensiile fine și conduce la un nămol compact.

Economiile importante de coagulant, care se pot realiza utilizând la coagulare, coagulantul anor anic complex studiat "Feralsituf", în condițiile unor cerințe tot mai mari de apă tratată, prezintă încă un argument important în introducerea în circuitul de tratare a apei a acestor reactivi.

### 9.3. Eliminarea unor ioni metalici și a ionului de amoniu din apă cu ajutorul tufului vulcanic tratat chimic.

În procesul de obținere a coagulantului anorganic complex "Feralsituf", rezultă un reziduu solid, tuful vulcanic tratat chimic, care, după spălare și uscare poate fi utilizat ca masă schimbătoare de ioni în vederea eliminării unor ioni conținuți în apele de suprafață.

#### 9.3.1. Eliminarea unor ioni metalici din apă cu ajutorul tufului vulcanic indigen.

Prezența metalelor grele în apele de suprafață reprezintă o formă gravă de poluare, deoarece ele nu se pot, întotdeauna, elimina. Dezvoltarea puternică a unor industrii ridică probleme grave de poluare a apelor de suprafață cu ioni metalici. În ultimul timp s-a încercat utilizarea tufului vulcanic pentru eliminarea unor ioni metalici/392,393/.

S-a studiat posibilitatea eliminării  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  din apă, folosind tuful indigen activat chimic, determinându-se, în condiții statice, capacitățile de schimb și izotermele de schimb /394/. Tuful a fost activat cu  $HCl$  1 N, pentru a trece în forma  $TH$  și cu soluție de clorură de sodiu 0,3 N pentru obținerea formei  $TNa$ . Pentru caracterizarea tufului s-a utilizat metode statice, determinându-se capacitățile totale de schimb, cinetica schimbului și trasarea izotermelor de schimb. La determinarea capacității

totale deschimb, s-a pus în contact, în vase închise sub agitare aceeași cantitate de tuf cu apă conținând separat ionul  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Mn^{2+}$ , la  $pH=4$ , realizat cu acid acetic pentru a evita precipitarea. După un timp de contact de 80 ore s-a determinat, în soluție, concentrația ionilor metalici rămași. Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 52.

Tabelul 52.

Cationul	Capacitate totală de schimb, $myal/g$			
	Tuf Maramureș		Tuf Mirșid	
	IIIa	III	IIIa	III
$Cu^{2+}$	0,60	0,55	0,75	0,73
$Fe^{2+}$	0,85	0,80	1,25	1,20
$Mn^{2+}$	0,62	0,60	0,91	0,91

Din aceste date rezultă că din cei 3 cationi studiați, capacitatea de schimb mai mare prezintă  $Fe^{2+}$ , tuful prezentînd o selectivitate mai mare pentru ionul de fier. Tuful de Mirșid are un grad de reținere mai bun, fapt explicat prin conținutul mai ridicat de clinoptilolit, aceasta constituind partea activă a tufului. Pentru determinarea cineticii de schimb, cantități egale de tuf au fost puse în contact sub agitare, cu ape conținînd separat cationul  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  și  $Mn^{2+}$ , iar la durate diferite de timp cuprinse între 0,5-20 ore s-a determinat cantitatea de ioni  $H^+$  și  $Na^+$  din efluent. În fig. 61 sînt prezentate rezultatele obținute

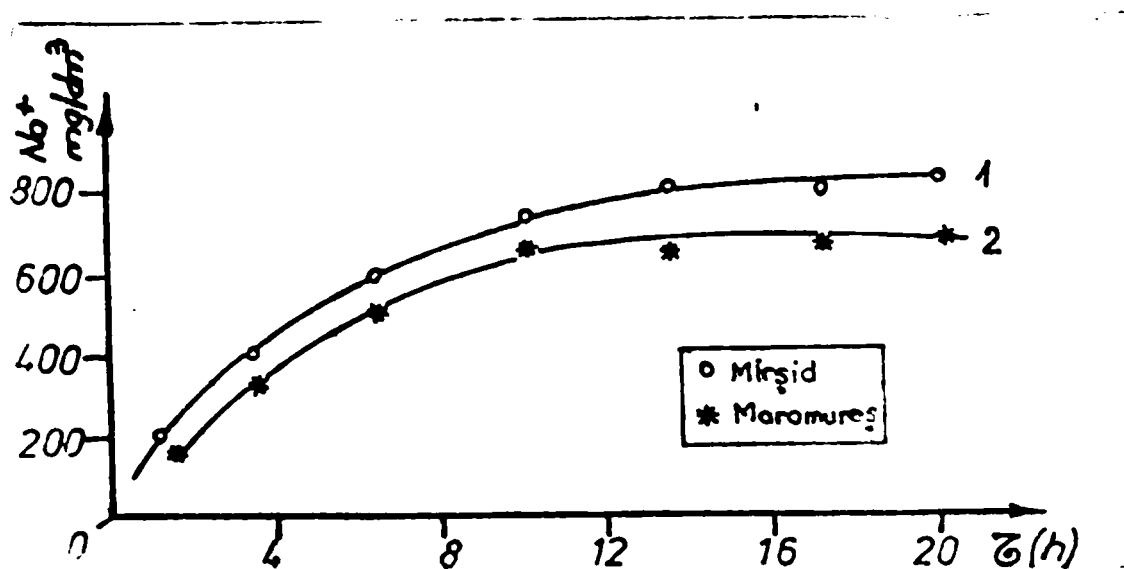


Fig. 61-Cinetica schimbului pentru ionul  $Cu^{2+}$  în cazul apei cu conținut de  $Cu^{2+}$ , folosind tuful activat în forma IIIa.

Schilibrul a fost atins, după un timp de contact, de 10 ore, con-

pararea paliereilor evidențiind schimbul mai bun pe tuful de Hirșid.

La determinarea izotermelor de schimb s-a lucrat cu cantități crescînde de tuf (Mla și Mh), variînd între 0,1-1 g, puse în contact cu volume egale de apă, conținînd un singur cation, timp de 20 ore la temperatura de 20°C. Concomitent s-au efectuat și probe martor pentru evitarea erorilor, date de adsorbția metalului pe suprafața sticlei. Valorile experimentale obținute au permis calcularea fracției ionice a Na și H din tuf,  $X_T$  și a fracției ionice a acestora din apă,  $X_A$  cu formulele : /392/

$$X_T = \frac{CS - C_1}{CS} \qquad X_A = \frac{C_2}{C_1}$$

în care:  $CS$  - capacitatea totală de schimb, mval/g

$C_1$  - cantitatea de metal reținut pe tuf, mval/g

$C_2$  - concentrația metalului reținut pe tuf, mval/dm<sup>3</sup>

$C_1$  - concentrația inițială a ionului metalic, mval/dm<sup>3</sup>

Calcularea acestor valori au permis trasarea izotermelor de schimb, cu ajutorul cărora se poate determina selectivitatea tufului, față de ioni metalici studiați.

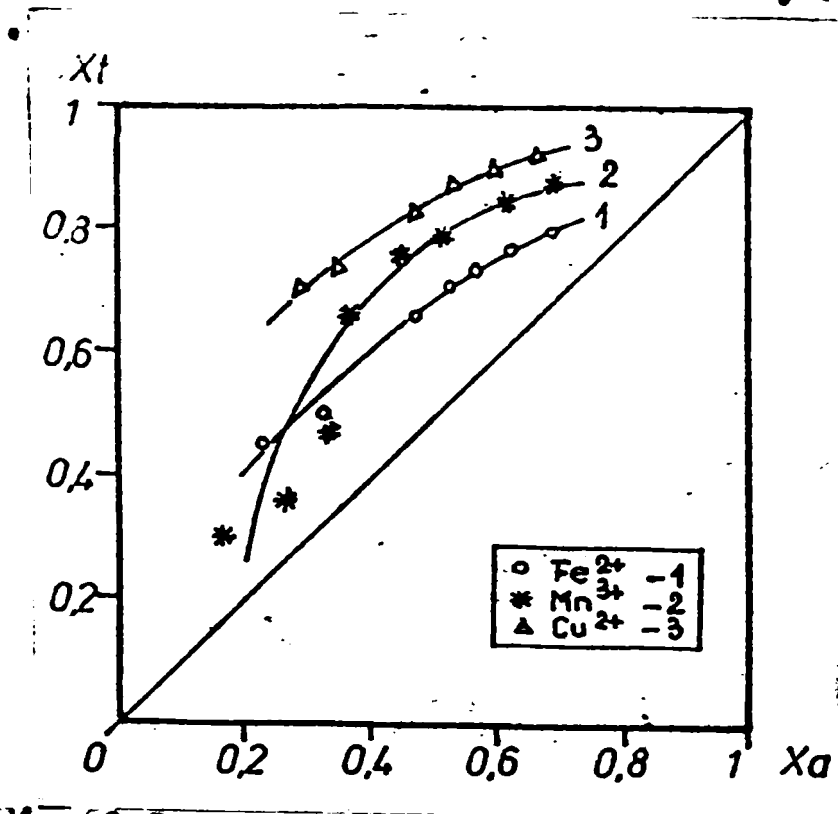


FIG.62 Izoterma de schimb pentru ioni de Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

În fig.62 sînt prezentate izotermele de schimb, pentru cei trei ioni studiați, folosind Mla(Hirșid), Curbele fiind situate deasupra diagonalei, înseamnă că cei trei ioni metalici sînt mai puțin schimbați, decît H<sup>+</sup> -fla. în țira în canalele tufului. Ordinea selectivității este: Fe<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup>. În figură 63 sînt prezentate izotermele de schimb, în cazul ionilor Fe<sup>2+</sup>. Curba 1 reprezintă

schimbul realizat de Mla(Hirșid), curba 2 pe Mla(Laracuș), iar curba 3 pe Mh(Laracuș). Din compararea curbelor 1 și 2 se confirmă, că tuful de Hirșid este cu puțin superior tufului de Laracuș, iar curbele 2 și 3 pun în evidență faptul că, pentru

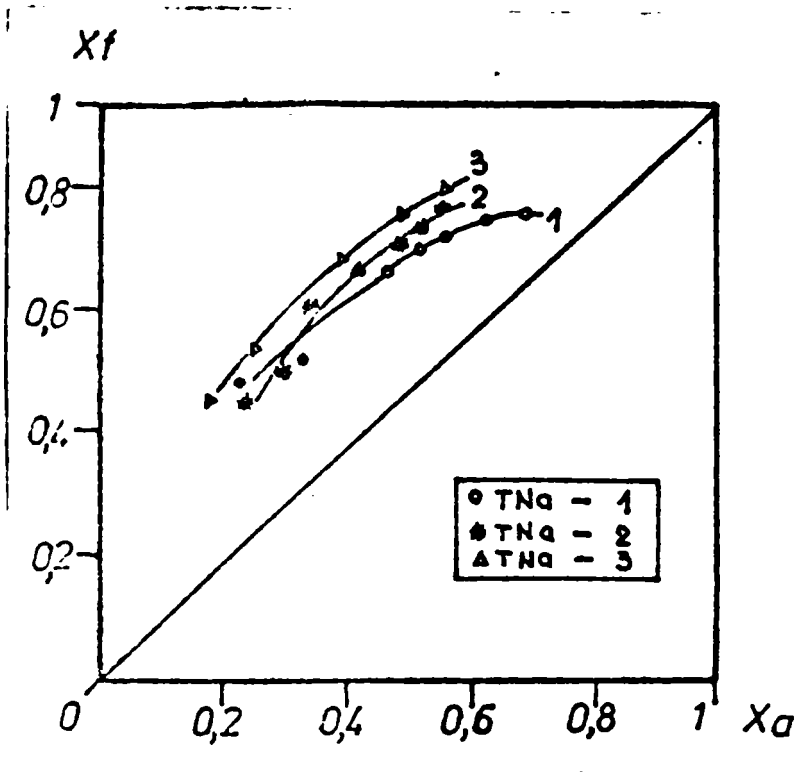


Fig. 63. Izoterma de schimb pentru ionul  $Fe^{2+}$

aceiași tuf, proprietăți mai bune de schimb posedă „tuful activ”, în forma Na, deci ioni de Na din tuf sînt mai ușor schimbați decît ioni de hidrogen. Din cercetările întreprinse rezultă că tuful indigen activat în forma Na sau H, permite îndepărtarea ionilor metalici de  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  și  $Cu^{2+}$  conținuți în apă. Selectivitatea mai mare o prezintă ionul de  $Fe^{2+}$ , care are o capacitate totală de schimb de cea. 1,2 val/g.

### 9.3.2. Studiul influenței unor parametri asupra selectivității tufului tratat pentru ionul amoniu.

În ultimul timp, în literatura de specialitate /395,396/, sînt prezentate diferite posibilități de utilizare a tufului vulcanic, pentru îndepărtarea ionului de amoniu din apele de suprafață.

S-a efectuat un studiu comparativ al influenței tratării chimice și termice asupra capacității de schimb a tufului vulcanic /397,398/. Probele de tuf, de aceeași compoziție și granulație, au fost supuse tratamentului chimic și termic. Tratarea termică s-a realizat, prin încălzire timp de 30 min. la  $300^{\circ}C$ , respectiv  $600^{\circ}C$ . Zeolitul natural s-a tratat chimic cu o soluție de NaCl 1 N. Pentru calculul capacității de schimb, prin metoda statică s-a lucrat cu apă de concentrație  $65 \text{ mg}/\text{NH}_4^+$ , durata de contact depășind 30 ore în condiții de agitare continuă. Pentru cele 4 forme de tuf studiate: tuf netratat, tuf tratat chimic Na, tuf tratat termic la  $300^{\circ}C$  și respectiv  $600^{\circ}C$ , rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 53. Se constată că valoarea maximă a capacității totale de schimb (CT) s-a obținut pentru tuful tratat termic la  $300^{\circ}C$ . O valoare comparabilă e prezintă tuful tratat chimic cu forma Na. Pentru a explica modul diferit de realizare a schimbului ionic de către cele 4 probe, s-a studiat structura lor cu ajutorul razelor X.

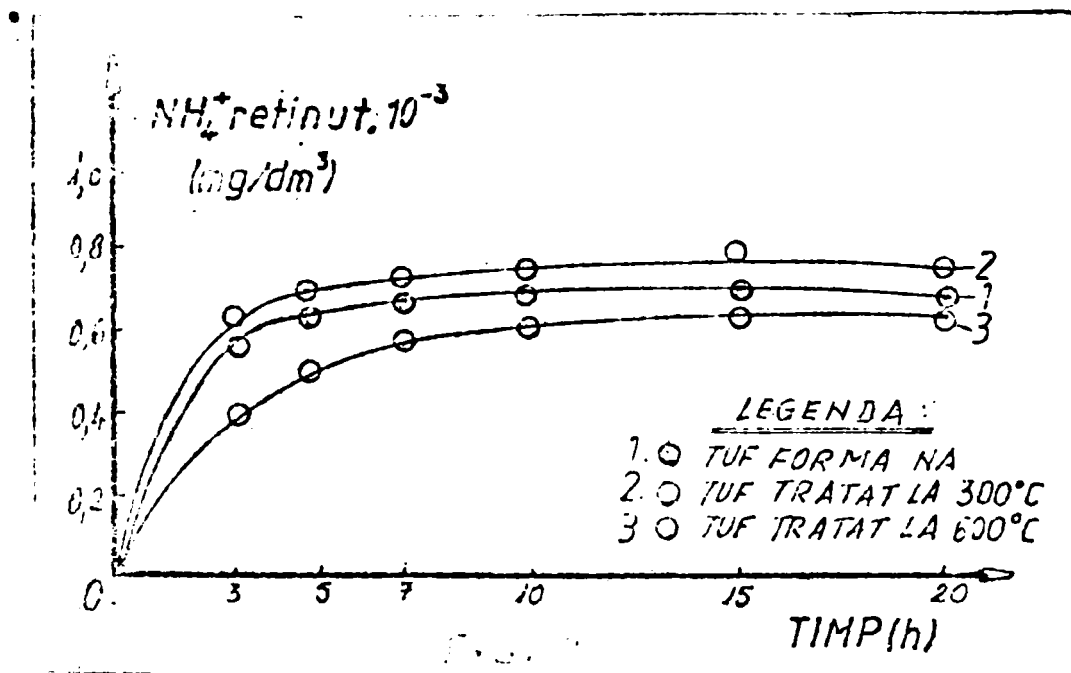


**Tabelul 53.**

Proba (tuf)	CT3 (mg/l/r)
netratat	0,72
forma TNa	1,257
tratat la 300°C	1,388
tratat la 600°C	1,010

putut remarcă ușoare modificări ale dimensiunilor canalelor rețelei, lucru care explică valoarea mai scăzută a capacității totale de schimb.

Pentru studiul cineticii de schimb s-a urmărit posibilitatea atingerii echilibrului în procesul de schimb ionic pe tuf tratat chimic și termic. În acest sens s-a lucrat cu 3 probe de tuf de aceeași granulație, pușe în contact sub agitare timp de 30 minute, până la 20 ore. Se constată (fig. 64) că în primele 3-5



ore se realizează cea mai mare parte a procesului de schimb, între 60-90% din valorile obținute la echilibru. Echilibrul se consideră că s-a atins într-o durată de agitare de 10 ore, datorită

**Fig. 4-Cinetica schimbului ionicului  $NH_4^+$  pe tuf tratat chimic și termic.**

faptului că la timp de agitare mai mari nu mai apar modificări substanțiale în alura curbelor. Pe baza rezultatelor obținute la cinetica de schimb s-a urmărit un ciclu de funcționare pe 3 coloane identice echipate cu tuf tratat la 300°C, 600°C și tratat chimic sub forma TNa. Co concentrația influentului folosit a fost de 50 mg  $NH_4^+$ /dm<sup>3</sup>, lucrând cu un debit de 3 ml/min. s-a determinat pentru volume de influent de 0,25 dm<sup>3</sup>, concentrația  $NH_4^+$  în eluat. S-a considerat coloana epuizată pentru 0,1 mg  $NH_4^+$ /dm<sup>3</sup> în eluat. S-a constatat ( tabelul 54) similar comportărilor în condiții statice, o eficiență apropiată între tuful tratat chimic forma TNa

**Tabelul 54.**

Proba	Voluza de influent (dm <sup>3</sup> )	Voluza de străpungere (dm <sup>3</sup> )	CRS (mgval/g)
forma TNa	3,66	0,5052	0,794
tratat la 300°C	3,85	0,5026	0,810
tratat la 600°C	2,962	0,253	0,549

și tuful tratat termic la 300°C.

Pentru regenerare s-a folosit NaCl 1 N, efectuându-se regenerarea în coloană în echivalent la un debit de 3 ml/min. Se constată că primele volume de eluat, conțin cantități mari de ioni de amoniu desorbit din masa de tuf epuizat. Gradul de eluare a fost cuprins între 97,3-98,4%. Cinetica schimbului  $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$  indică următoarele factori sterici care afectează, atât selectivitatea, cât și difuzia ionilor prin zeolit determină o mare mobilitate a ionului  $\text{Na}^+$ , în canalele zeolitului epuizat. Din cauza diametrului ionului hidratat, de numai 15,2 Å pentru  $\text{Na}^+$ , ionul  $\text{Na}^+$  este liber să se miște în canalele structurii poroase ale tufului și să se apropie de zonele de schimb cu marea ușurință.

În continuare s-a efectuat studiul pe coloană a selectivității tufului tratat, pentru ionul de amoniu dintr-o apă conținând cationii  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$ , considerind că în apele cu conținut de  $\text{NH}_4^+$  se întâlnesc și alți cationi, în mod frecvent ionul de calciu, s-a urmărit punerea în evidență a selectivității tufului tratat pentru  $\text{NH}_4^+$ , precum și gradul de reducere a ionului  $\text{Ca}^{2+}$ , în raport cu concentrația sa inițială. S-a studiat procesul în două coloane, echipate cu tuf la 300°C și 600°C, regenerat în forma TNa. Influentul a avut compoziția de 32,2 mg  $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$  și 25 mg  $\text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ . În condițiile utilizării tufului, tratat la 300°C forma TNa, rezultă că ionul de amoniu este reținut împreună cu ionul de calciu, până la străpungerea coloanei pentru amoniu. Pe măsură ce epuizarea are loc mai avansat, în eluat se regăsesc cantități crescînde de calciu. Tuful reține selectiv ionul de amoniu și totodată ionul de calciu al cărui diametru, pentru ionul hidratat, este de 19,2 Å. S-a efectuat studiul pe coloană a selectivității tufului tratat termic pentru ionul de amoniu conținut în apa brută de Beș. datorită conținutului mic de amoniu în apa de Beș (5 mg  $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$ ) s-a adăugat o cantitate de amoniu până la 20 mg  $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$ , restul compoziției apei rămînînd neschimbată. La trecerea unui volum de influent de 2,75 dm<sup>3</sup>

coloana nu a fost epuizată. Ionul de amoniu a fost reținut în totalitate, ionul de calciu fiind reținut în proporție de 87%, iar cel de magneziu în proporție de 57%.

Tuful tratat prezintă o mare selectivitate pentru ionul de amoniu conducând la îndepărtarea lui în proporție de peste 99%. Între metodele de tratare ale tufului au dat rezultate favorabile, tratarea termică la 300°C și tratarea chimică în forma  $\text{NH}_3$ .

Datele cinetice de schimb indică atingerea echilibrului, pentru un timp de contact soluție-tuf, de 10 ore sub agitare continuă. Un ciclu de funcționare-epuizare pe coloană relevă rezultatele apropiate, în privința capacității totale de schimb pentru tuful tratat chimic forma  $\text{NH}_3$  și cel tratat termic la 300°C. Din considerente economice se preferă tuful tratat chimic. Faza de regenerare în coloană duce la un consum de reactiv de regenerare mare, dar randamentul de îndepărtare a amoniului din masa de tuf epuizată este de 98%. În apele cu conținut de  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$  se remarcă selectivitatea tufului tratat pentru  $\text{NH}_4^+$  și, totodată, reținerea în majoritate a ionului de  $\text{Ca}^{2+}$ . Studiul pe coloană folosind apă de Bega evidențiază preferința tufului pentru ionul de amoniu, care este reținut în totalitate, remarcându-se simultan și reducerea durității apei.

### 9.3.3. Folosirea tufului vulcanic în procesul de tratare a apelor subterane.

Tuful vulcanic cu conținut de clinoptilolit este utilizat în unele țări, de exemplu în Japonia/309,400/, pentru eliminarea fierului și magneziului în procesul de tratare a apelor. Unele cercetări în acest domeniu au stabilit că, după un tratament corespunzător, tuful vulcanic acționează ca schimbător de ioni și oxidant în cazul fierului și ca schimbător de ioni și adsorbant în cazul manganului.

Pornind de la aceste considerente s-a urmărit influența unor parametri asupra gradului de eliminare a fierului din apă, cu ajutorul tufului vulcanic/401/. S-a lucrat cu ape cu conținut de fier cuprins între 16-70 mg/dm<sup>3</sup>, precum și cu o apă subterană cu conținut de 6,5 mgFe<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup>. Tuful vulcanic de Nirgid de granulație 0,2-0,8 mm a fost tratat chimic și adus în forma  $\text{TH}$  și  $\text{TH}_3$ . Determinările dinamice s-au efectuat în coloane echipate cu tuf, coloanele s-au considerat străpuse, la o concentrație a fierului de 0,1mg/dm<sup>3</sup>. Din datele obținute s-a calculat capacitatea de

schimb totală în coloană pentru tuful forma III și IIIa, valorile fiind reprezentate în tabelul 55.

Tabelul 55

Forma tufului IIIa III  
 COT(mval/g) 0,41 0,3

Tuful forma IIIa are o capacitate de reținere a fierului mai mare, decât cel în forma III. Acest lucru se explică prin faptul că ionul  $H^+$  are o rază ionică mai mică ca ionul  $Na^+$ , ceea ce permite pătrunderea lui mai ușoară în canalele tufului, precum și fixarea mai bună față de ionul  $Na^+$ . Acest lucru face ca schimbul ionic să se realizeze mai greu în cazul tufului sub forma III.

S-a studiat comportarea tufului în forma IIIa în 3 cicluri succesive de funcționare. După cum rezultă din tabelul 56, cu creșterea numărului de cicluri

Tabelul 56

nr. cicluri	COT mval/g	COT	Volul influent pînă la străpungere (cm <sup>3</sup> )
1	0,41	0,2	400
2	0,55	0,39	792
3	0,65	0,5	1650

capacitatea de schimb se îmbunătățește, ceea ce duce la creșterea volumului influentului pînă la străpungere.

Explicația constă în faptul că prin regenerări succesive, ioni de  $Na$  migrează mai adînc în ca-

COT=capacitatea totală de schimb;  
 COT=capacitatea de schimb în străpungere,

nalolele tufului, mărindu-și astfel capacitatea de schimb. Regenerarea tufului, după primul și al doilea ciclu, s-a efectuat cu clorură de sodiu 1 N. După epuizare, tuful a fost spălat cu apă distilată și pus în contact cu soluția de clorură de sodiu, prin agitare timp de 1 oră. După filtrare și spălare cu apă distilată tuful s-a trecut la un nou ciclu de funcționare. Pasa de regenerare s-a realizat, atât în afara coloanei, cât și în coloană, pentru a compara eficiența celor două metode. În cazul regenerării în afara coloanei, randamentul de regenerare este de 94%. Datele experimentale obținute la regenerare în coloană arată că, în primii 50 cm<sup>3</sup> de eluat, se elimină cea. 74-80% din fierul reținut de tuf în timpul ciclului de funcționare. Randamentul de regenerare, în acest caz, este de cea. 94%. Volumul de regenerant, necesar în cazul regenerării în coloană, este de 8 ori mai mare. Un alt dezavantaj al regenerării în coloană îl constituie timpul de regenerare, care este de cea. 2 ore.

Pentru studierea influenței debitului asupra capacității de reținere a tufului s-a lucrat cu debite de 5 ml/min, 3 ml/min și 1,5 ml/min. Analizând rezultatele obținute se observă că la debite mici se realizează o reținere avută a fierului, pe cînd la debite mai mari, fierul poate ocupa prin canalele tufului, străpungerea fiind mai rapidă.

Pentru a compara capacitatea de schimb a tufului pentru ape cu concentrații diferite s-a lucrat cu ape cu concentrații de 35-16 mg Fe/dm<sup>3</sup>. Se constată (fi .65) că folosind apă sintetică

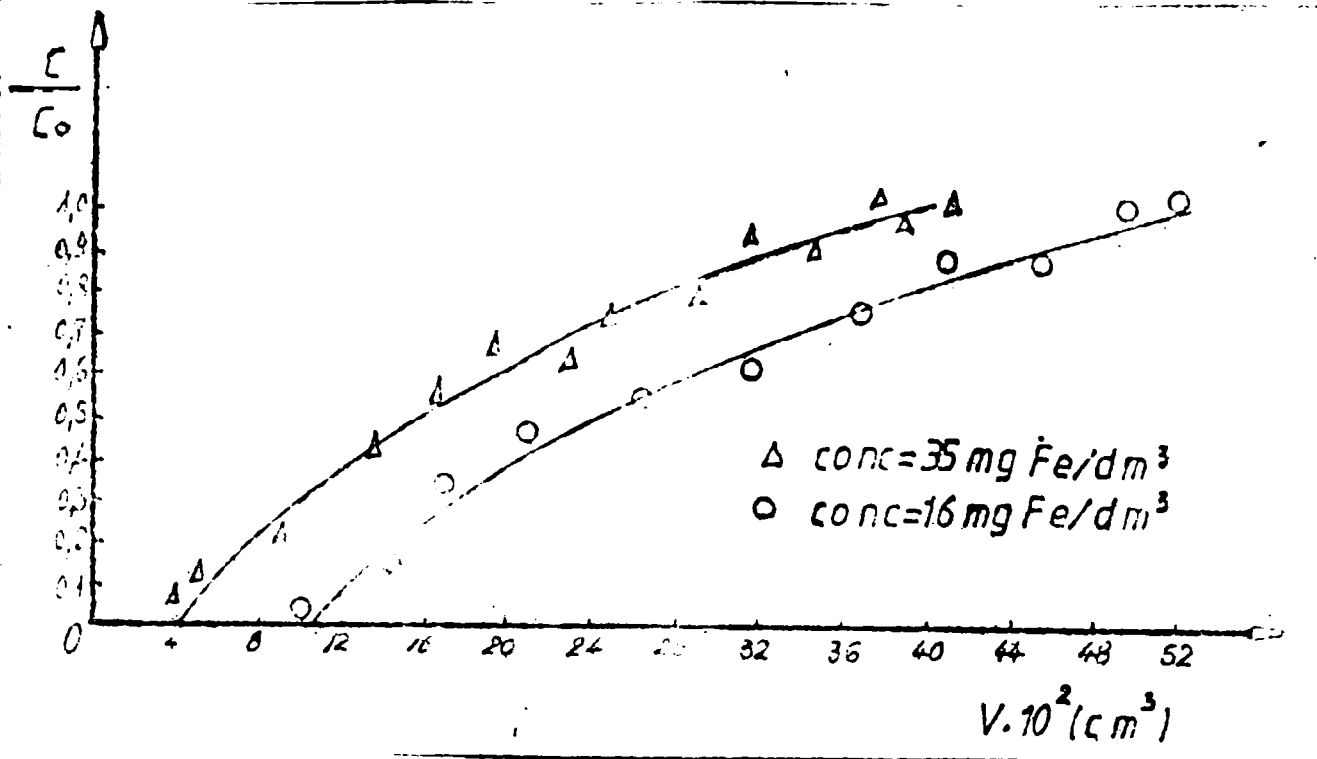


Fig.65-Influența concentrației ionilor de fier asupra capacității de schimb.

de concentrația mai mică, volumul de influent pînă la străpungere crește.

În studiile de laborator s-a folosit și e apă de adîncime cu concentrație inițială de 6,3 mg Fe/dm<sup>3</sup>. S-a utilizat o coloană echipată cu tuf tratat forma T1a. După trecerea unui volum de influent de 1,4 dm<sup>3</sup> au s-a ajuns la străpungerea coloanei. Efluentul a fost analizat și a rezultat reținerea totală a ionului de Fe<sup>2+</sup>, scăderea concentrației ionilor de calciu cu cea. 90% și a magneziului cu cea. 44%. Studiile întreprinse arată că folosind tuful tratat chimic sub forma T1a, ionul de fier este reținut în totalitate. Regenerarea în afara coloanei este mai eficientă, necesitînd un timp mai scurt de regenerare și un volum de regenerare mai scăzut, decît în cazul regenerării în coloană.

Tuful vulcanic de Birgié poate fi aplicat cu succes, pentru eliminarea fierului, conținut în apele de adîncime, în cazul cînd aceste ape sînt utilizate în anumite tehnologii, care necesită eliminarea totală a fierului.

#### 9.4. Eliminarea unor poluanți organici din apă cu ajutorul tufului vulcanic/492/.

În procesul de tratare a apei cu oclor, în vederea potabili-

sării, se formează o mulțime de produși organici halogenati, care prezintă un risc pentru sănătatea umană. Au selen de apă sunt puternic contaminate cu o serie de poluanți organici, care în parte, sunt și precursori ai compușilor organici halogenati.

O metodă eficientă pentru îndepărtarea acestora din apele brute cât și din cele tratate este adsorbția. Cel mai frecvent este utilizat în acest scop cărbunul activ. Recent, sunt semnalate în literatură, studii cu privire la utilizarea eficientă și a altor materiale adsorbante cum ar fi: alumina activă, rășinile sintetice, argilele bentonitice și zeoliții naturali (ordenitul și clinoptilolitul).

Mineralele zeolitice și-au găsit o aplicație crescândă în domeniul reducerii poluării mediului înconjurător, bazată pe selectivitatea remarcabilă a acestora la adsorbție și schimb ionic. Selectivitatea reciprocă a substanțelor organice și a zeolitului depinde de compoziția și mărimea particulelor de zeolit. Legarea compușilor organici are loc mai ales în centrele active ale rețelei, care pot fi: cationi capabili de schimb, grupe hidroxilice de pe muchia cristalelor, grupe hidroxilice pe straturi octaedrice și ioni de oxigen pe straturi tetraedrice. Rezultă deci că legarea substanțelor organice poate avea loc pe suprafața, muchia sau chiar în spațiul interstițial al particulei de zeolit. Adsorbția moleculelor nepolare ca: cetonă, alcoolii, esteri, amide, nitril are loc prin legături de hidrogen. Moleculele organice bipolare pot schimba locul moleculelor de apă din învelișul de hidratare a cationilor de schimb, rezultând astfel o legătură ion-dipol prin intermediul atomului de oxigen. Se pot forma legături foarte complicate între diferitele grupe funcționale și centrele active. Astfel de legături pot forma acizii humici și fulvici, enzime, proteine, peptide etc. Relațiile de legătură între substanța organică și zeolit pot fi simultan rezultatul mai multor tipuri de interacțiuni.

Studiile prezentate anterior au relevat posibilitățile de utilizare ale tufului vulcanic din zona Birgid, în procesul de tratare a apei în scop potabil, punându-se în evidență proprietatea de schimbător de ion a tufului, în cazul ionilor unor metale grele (Fe, Mn, Cu), precum și a ionului de amoniu din apă. De asemenea, tuful vulcanic de Birgid a fost utilizat cu succes ca adjuvant în procesul de coagulare, obținându-se randamente ridicate, în ceea ce privește reducerea turbidității apei și a încălzirii organice.

În continuare ne-am preocupat de studiul calităților de adsorbant ale tufului vulcanic, în cazul unor ape cu conținut de acizi

humici, fenol, resorcină, acetonă și acetilacetonă, precum și caracterizarea procesului de adsorbție din punct de vedere termodinamic. Compușii organici aleși în acest studiu sînt micropoluantți întâlniți în apele de suprafață.

Tuful vulcanic de Mirșid, utilizat în experimentele efectuate a avut granulația cuprinsă între 20 și 100  $\mu\text{m}$ . Suprafața specifică a tufului, determinată prin metoda BET, cu ajutorul unui aparat sorptometric 1800 Carlo Erba, a fost de 46  $\text{m}^2/\text{g}$ . Creșterea suprafeței specifice s-a obținut prin tratarea tufului cu soluție de HCl 1 N, în raport volumic 10:1 și un timp de contact de 24 ore /403/. După filtrare tuful a fost spălat cu apă distilată și uscat la 105°C. Suprafața specifică a tufului tratat, s-a situat la valoarea de 156  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tuful tratat și uscat s-a păstrat în vase închise ermetic. Experimentele s-au efectuat cu ape cu conținut de acizi humici (Fluka, D=500-1000), fenol, resorcină, acetonă, acetilacetonă în concentrații de 50  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Determinarea izotermelor de adsorbție s-a realizat prin introducerea unor cantități cuprinse între 1-20 g tuf uscat, în probe de 50  $\text{cm}^3$  soluție apoasă cu compus organic și menținerea lor la temperatura constantă timp de 5 zile. În acest interval de timp, probele au fost agitate din 8 în 8 ore. Timpul de 5 zile, necesar atingerii echilibrului, a fost stabilit experimental. Izotermele de adsorbție au fost determinate la temperaturile de 25  $\pm$  1°C și la 5  $\pm$  1°C. Separarea tufului din probe s-a realizat prin centrifugarea lor la 6500 rot/min., timp de 20 min.

Concentrația micropoluantților a fost determinată prin spectro-fotometrie în UV. Toate probele au fost aduse la pH=2, prin adăugare de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Curbele de etalonare au fost efectuate la pH=2, iar coeficienții de regresie au fost cuprinși între 0,9993 și 0,995. Concentrația acizilor humici a fost determinată la 254 nm, a fenolului la 278 nm, a resorcinei la 280 nm, a acetonei la 268 nm, iar a acetilacetonei la 270 nm. Întrucât deplasări hipocrome a spectrelor, cauzate de eliberarea unor specii ionice (de exemplu  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  sau  $\text{Al}^{3+}$ ) din tuf în apă, a fost necesară aplicarea unei corecții extincțiilor, citite la lungimile de undă corespunzătoare maxinelor de adsorbție ale compușilor organici determinați /404/. Corecția extincțiilor s-a realizat prin intermediul unei relații de forma :

$$D = D_{\text{exp}} - L(m_T) \quad (1)$$

unde:  $D$  = valoarea reală a extincției

$D_{\text{exp}}$  = extincția determinată experimental

$L(m_T)$  = corecția datorită deplasării hipsocrome, dependentă de cantitatea  $m_T$  de tuf adăugat în probă.

Pentru intervalul 250-300 nm, în care se situează maximele de adsorbție ale micropoluantilor aleși, valoarea  $L(m_T)$  a fost calculată cu relația:

$$L(m_T) = 3,3 \cdot 10^{-2} + 9,3 \cdot 10^{-3} m_T \quad (2)$$

această relație, s-a calculat pe baza extincțiilor, corespunzătoare supernatantului, provenit din probele de 50 cm<sup>3</sup> apă distilată, în care s-au adăugat cantități cuprinse între 2-20 g tuf. Coeficientul de regresie al relației (2) are valoarea 0,9958.

Spectrele în V au fost determinate utilizând ca referință o soluție de acid fosforic de pH=2.

Datele obținute au fost corelate sub forma ecuației Freundlich, aplicabilă pentru domeniul concentrațiilor la care s-a lucrat:

$$m = k \cdot C_{\text{ech}}^{1/n} \quad (3)$$

unde:  $m$  = cantitatea de solut adsorbită (adsorbant), raportată la masa adsorbantului (mmoli/g).

$C_{\text{ech}}$  = concentrația la echilibru a solutului (mmoli/dm<sup>3</sup>)

$k, n$  = constante caracteristice sistemului adsorbant-solutiv pentru anumită temperatură.

Valoarea "m" s-a calculat conform relației:

$$m = \frac{(C_1 - C_{\text{ech}}) \cdot V}{m_T} \quad (4)$$

unde:  $C_1$  = concentrația inițială a solutului (mmoli/dm<sup>3</sup>)

$V$  = volumul probei (dm<sup>3</sup>)

$m_T$  = masa de tuf adăugată în probă (g)

Izotermele obținute au fost reprezentate la scară logaritmică, în figurile 66-70. În urma calculelor de regresie liniară considerând ecuația lui Freundlich linearizată) s-au obținut constantele  $k$  și  $n$ , prezentate în tabelul 57 pentru temperaturile de 25°C și 5°C.

Coeficienții de regresie obținuți în calcule au fost cuprinși între 0,895 și 0,992.



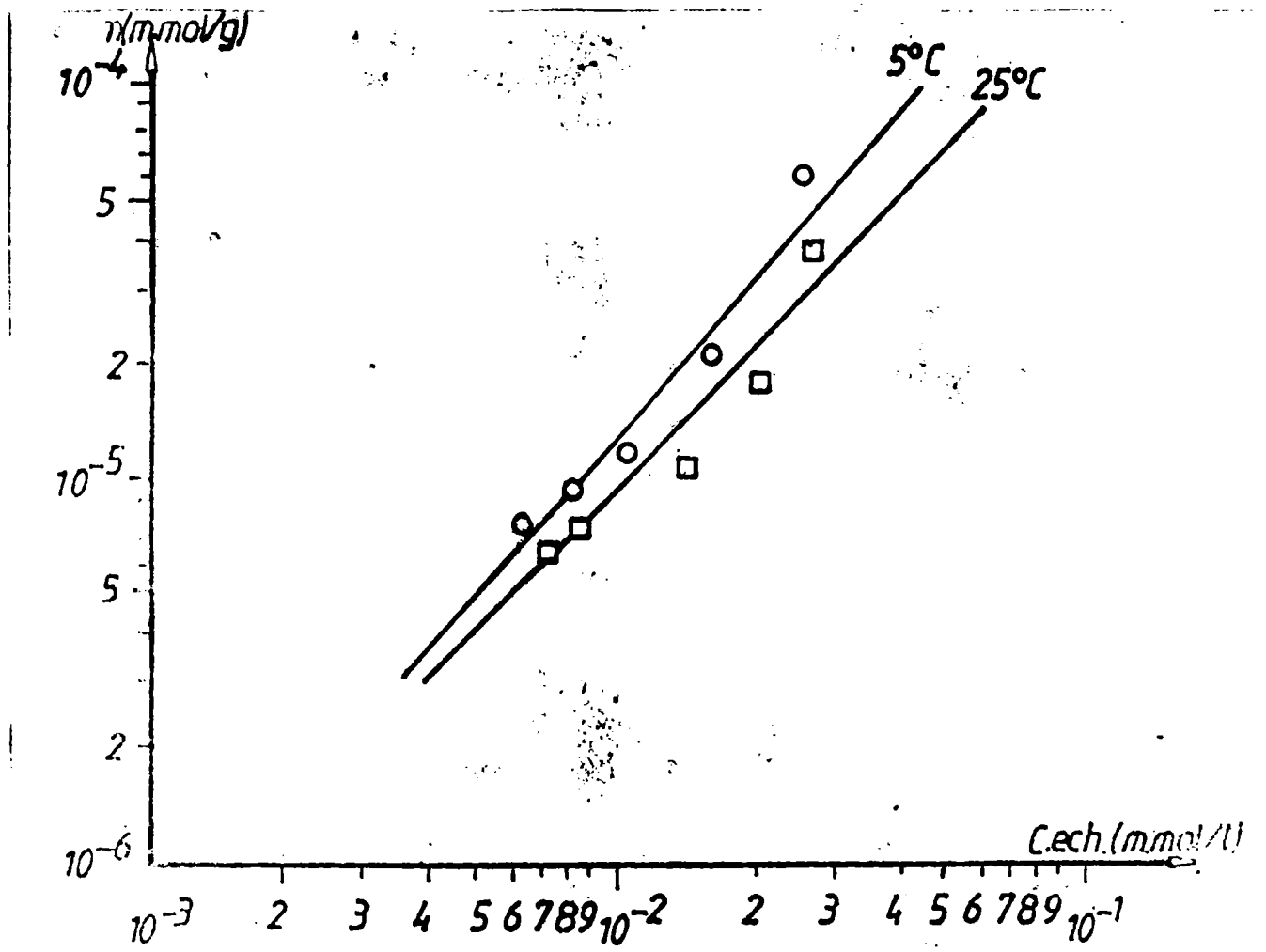
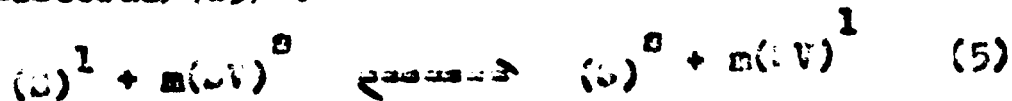


Fig. 55 - Izoterma de adsorbție pentru acizi humici.

Tabelul 57.

Solut	t = 25°C		t = 5°C	
	k	n	k	n
Acizi humici	2,3.10 <sup>-2</sup>	0,85	5,8.10 <sup>-2</sup>	0,74
Fenoli	1,2.10 <sup>-3</sup>	1,13	2,7.10 <sup>-3</sup>	1,44
Acid galic	6,9.10 <sup>-2</sup>	0,25	1,5.10 <sup>-2</sup>	1,14
Acetonă	6,4.10 <sup>-3</sup>	1,74	6,9.10 <sup>-3</sup>	2,51
Acetilacetone	3,4.10 <sup>-3</sup>	1,95	5,5.10 <sup>-3</sup>	2,23

Pornind de la premiza că procesul de adsorbție poate fi descris de echilibrul/485/ :



unde: S-solut; SV-solvent; 2-faza lichidă; 0-faza solidă.

Constanta de echilibru a procesului de adsorbție poate fi calculată cu relația:

$$K_{ads} = \frac{a^0 (e_{SV})^m}{a^1 (e_S)^m} \quad (6)$$

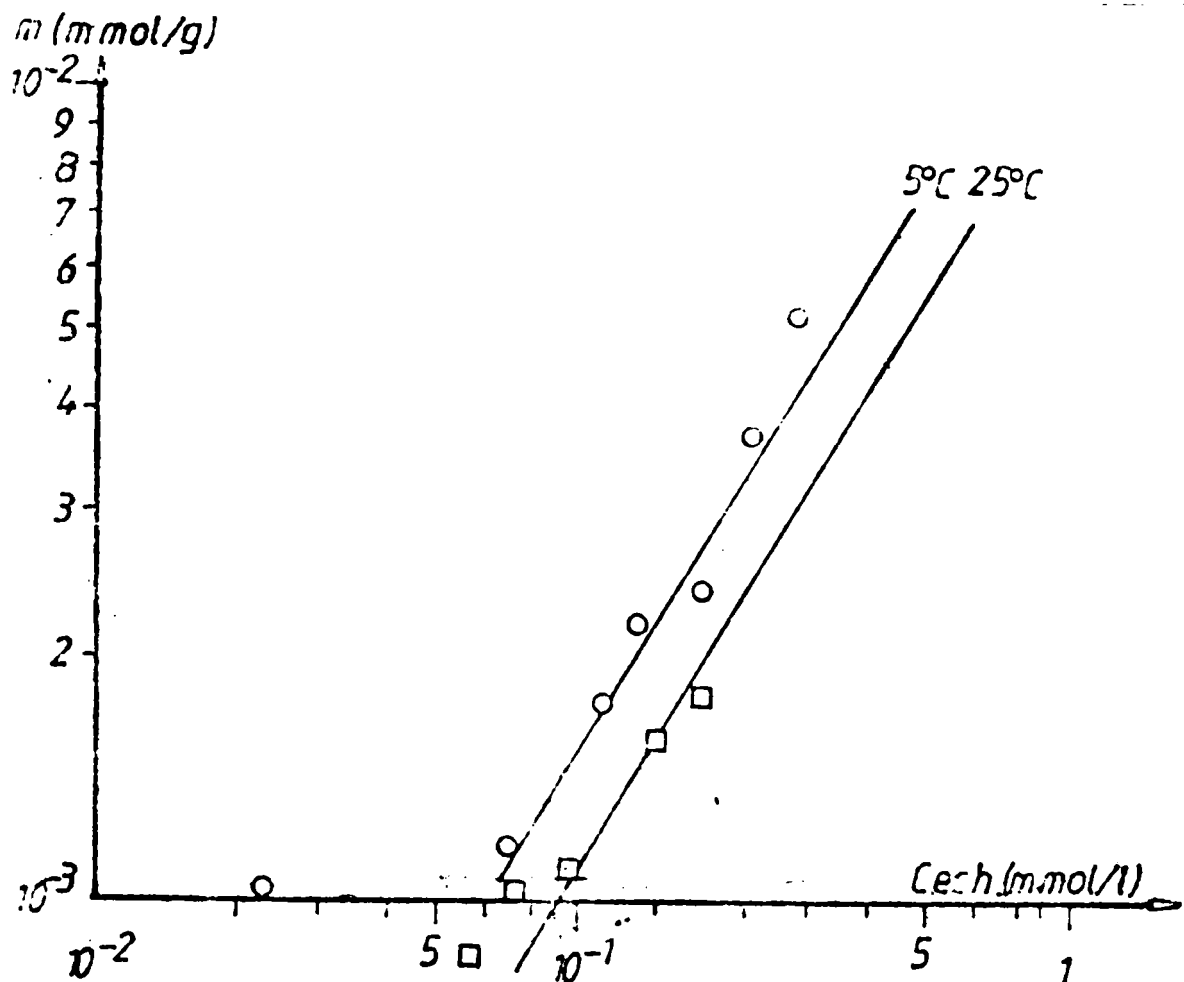


Fig. 57 - Isotherma de adsorbție pentru fenol.

unde :  $a$  - activitățile speciilor participante la echilibrul de adsorbție.

Considerând  $a_{\text{sol}}^0 = 1$  și  $a_{\text{sol}}^1 = 1$  și  $a_{\text{sol}}^0 = 1$ , constanta de echilibru a procesului se poate aproxima :

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{a_{\text{sol}}^1} \approx \frac{1}{C_{\text{ech}}} \quad (7)$$

Entalpia procesului de adsorbție pentru cantitatea de solut adsorbit ( $m$ ) se calculează pornind de la forma integrală a ecuației Van't Hoff:

$$\Delta H = - \frac{\ln(K_{\text{ads } 2} / K_{\text{ads } 1})}{(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (8)$$

unde:  $T_1, T_2$  - temperaturile absolute la care s-au făcut determinările.

Inlocuind  $K_{\text{ads}}$  conform ecuației (7) rezultă:

$$\Delta H = - \frac{\ln(C_{\text{ech } 1} / C_{\text{ech } 2})}{(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (9)$$

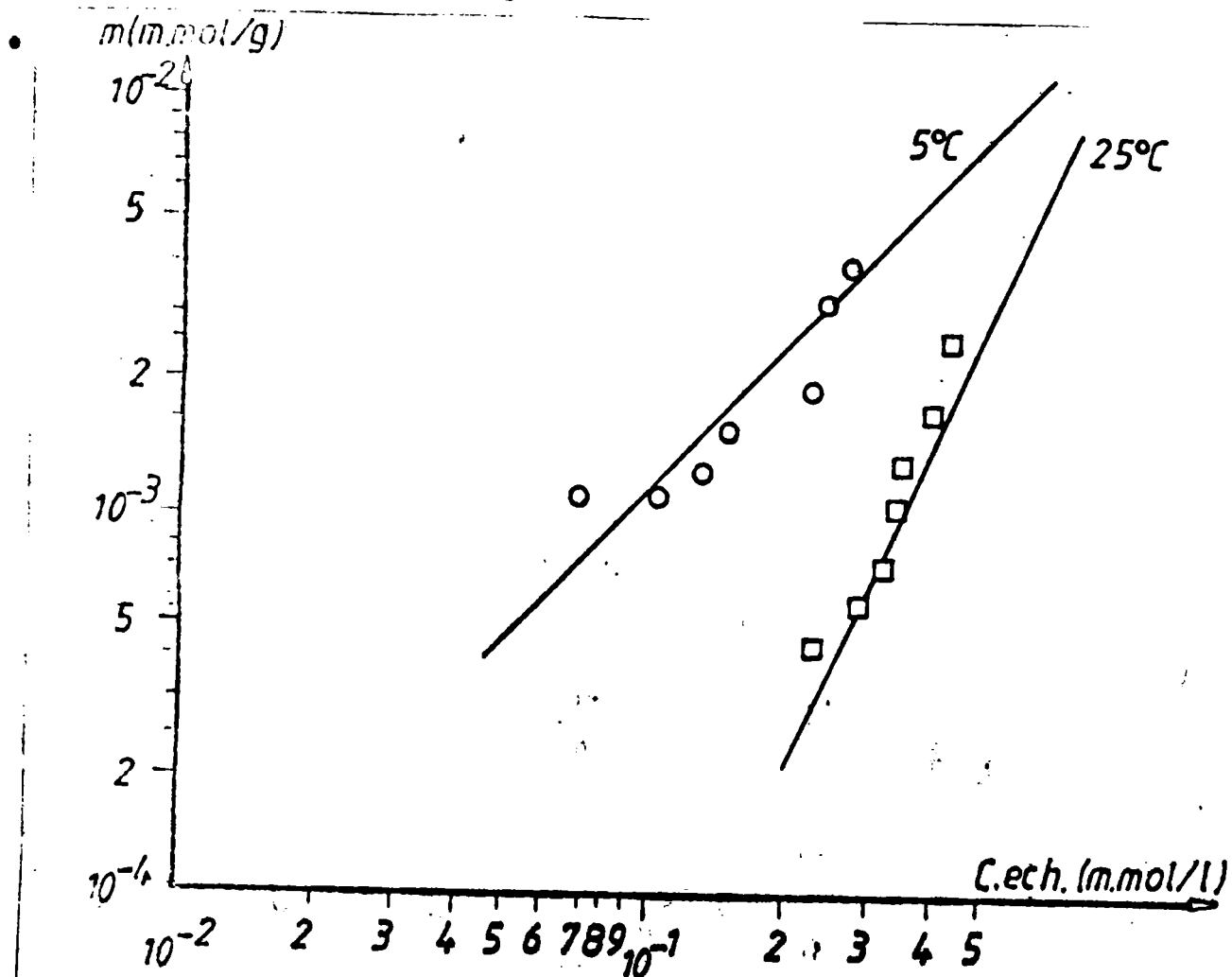


Fig.58 - Izoterma de adsorbție pentru resorcină.

Entalpia liberă a procesului de adsorbție poate fi calculată pornind de la relația lui Gibbs :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \int_0^1 \ln a_3 \quad (10)$$

unde:  $N$  - numărul de moli de solut adsorbiți.

Din relația (10) exprimând energia liberă pe unitatea de masă de adsorbant rezultă ecuația:

$$\Delta G^{\circ} = RT \int_0^1 q \frac{da}{a} \quad (11)$$

unde:  $\Delta G^{\circ}$  - energia liberă pe unitatea de adsorbant, kJ/g

$q$  - moli de solut adsorbit pe unitatea de masă de adsorbant (moli/g).

Pentru concentrații mici fracțiunea molară poate substitui activitatea și relația (11) devine:

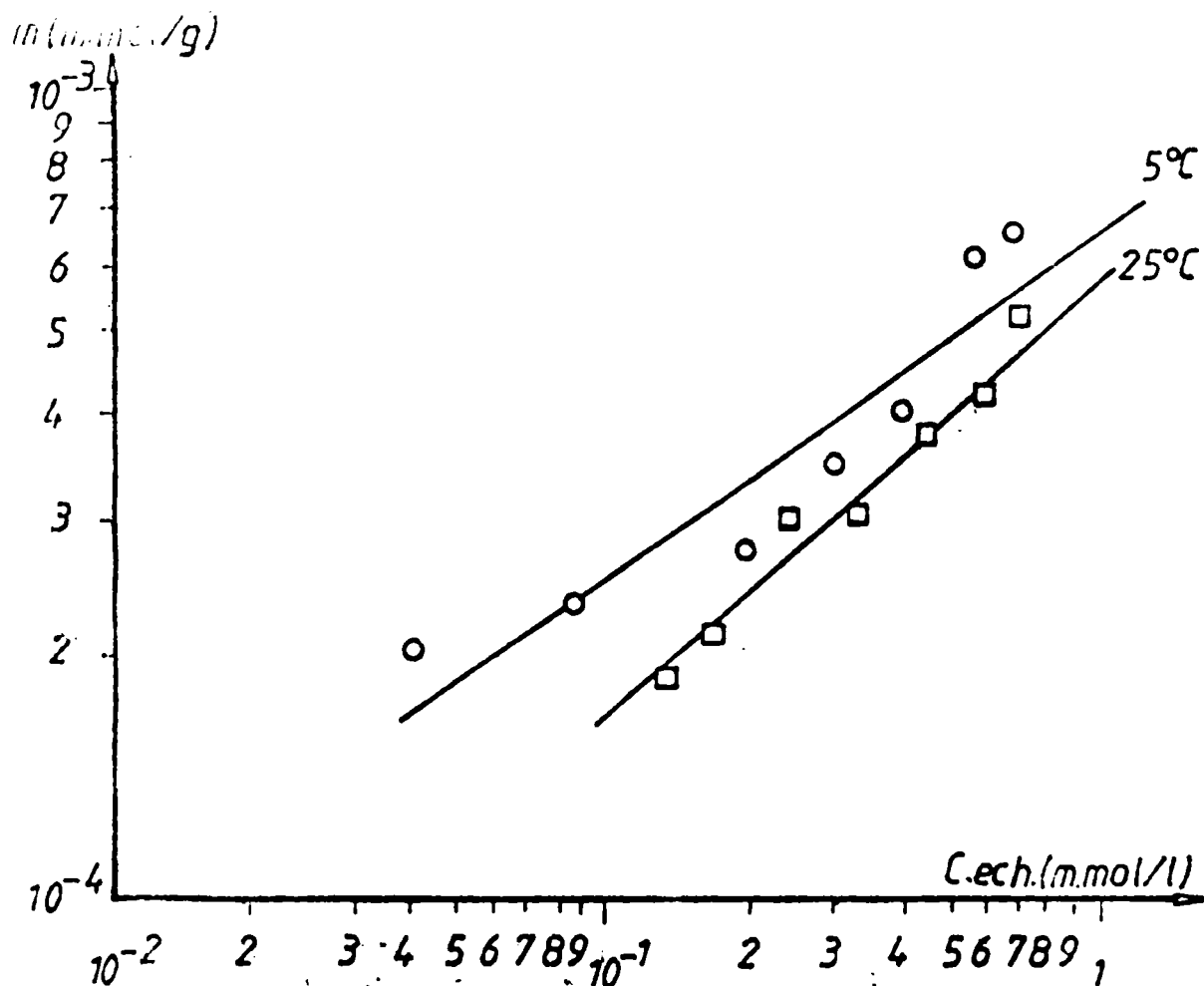


Fig.59- Izoterma de adsorbție pentru acetone.

$$\Delta G^{\circ} = - nT \int_0^x q \frac{dx}{x} \quad (12)$$

unde:  $x$  - fracțiunea molară a solutului adsorbit în soluție

Dacă  $q$  se determină din ecuația lui Freundlich :

$$q = k_2 x^{1/n} \quad (13)$$

atunci ecuația (12) în forma:

$$\Delta G^{\circ} = - nT \int_0^x k_2 x^{1/n-1} dx \quad (14)$$

sau integrând :

$$\Delta G^{\circ} = \frac{- nTk_2 x^{1/n}}{(1/n)} = - n^2 Tq \quad (15)$$

Înlocuind valoarea cu  $G^{\circ}$  din ecuația (15) se obține valoarea entalpiei libere pe mol de solut adsorbit:

$$\Delta G = \frac{\Delta G^{\circ}}{q} = n \cdot T \quad (16)$$

Variația entalpiei și tomului a fost calculată cu ajutorul re-

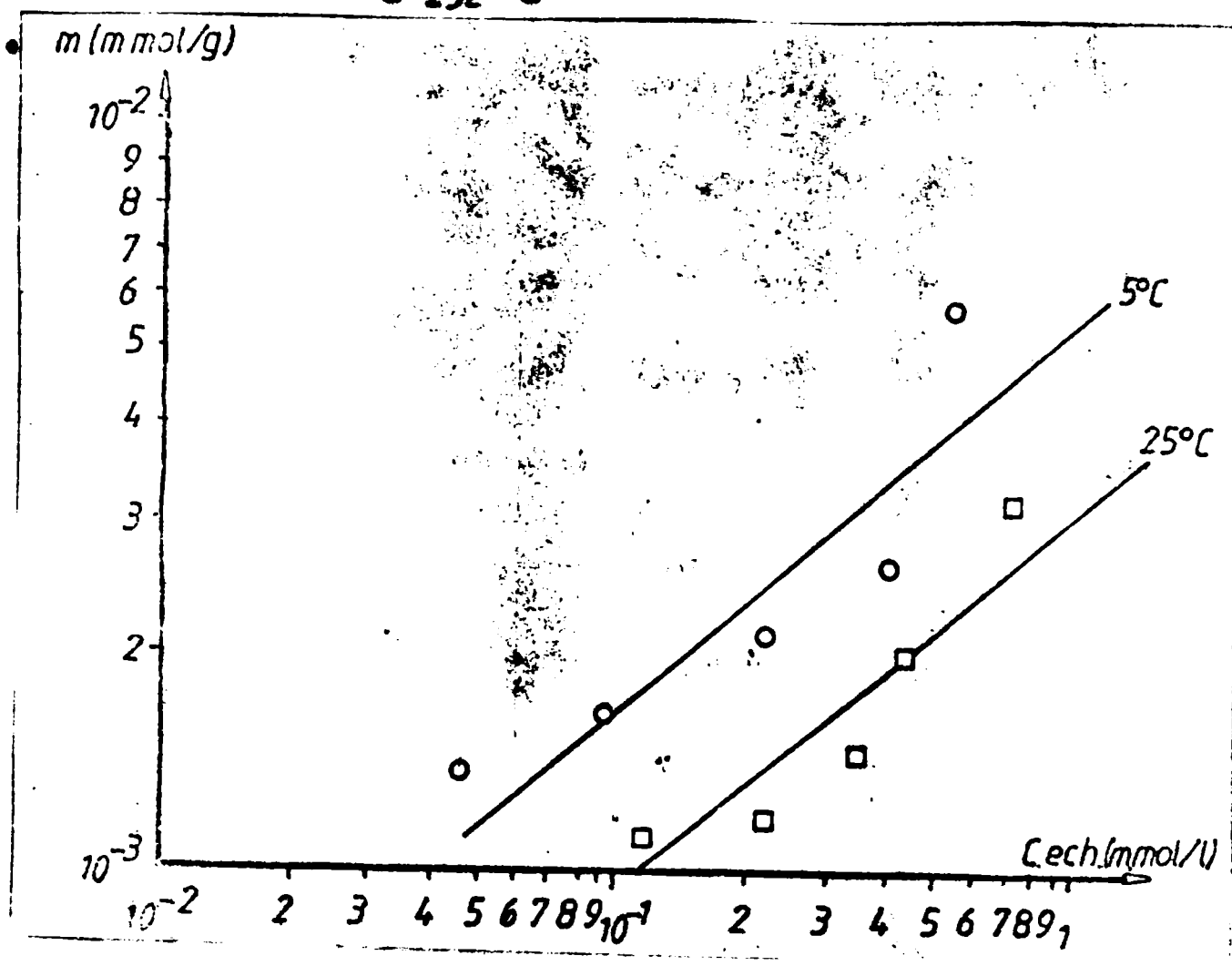


Fig.70 - Izoterma de adsorbție pentru acetilacetoni.

lației Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (17)$$

Valorile  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , și  $\Delta S$  pentru sistemele studiate, calculate pe baza datelor experimentale sînt prezentate în tabelul 58.

Tabelul 58.

Soluit	$\Delta H$ (kJ/mol ads) (pe $5 \cdot 10^{-3}$ mmol/g)	$\Delta G$ 25°C (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
cărbune	-18,105	-2,105	53,695
Fenol	-24,010	-2,792	71,205
Resorcină	-23,370	-0,532	75,302
Acetonă	-10,328	-4,282	20,289
Acetilacetoni	-32,755	-4,825	93,725

Entalpia de adsorbție a fost calculată pentru valoarea  $m=5 \cdot 10^{-3}$  mol/g. Se observă că în toate sistemele studiate, pentru domeniul de concentrație la care s-a lucrat, prin scăderea temperaturii, procesul de adsorbție este favorizat în măsură diferită. Astfel, variații mari ale capacității de adsorbție se observă la fenol,

resorcină și acetilacetone (fig. 57, 58 și 7e). În cazul acestor sisteme adsorbant-adsorbat se observă valori ridicate ale entalpiei pentru acetilacetone, mai mare decât entalpiile proceselor de adsorbție, fără interacțiunea substanțelor adsorbite cu suprafața adsorbantului /406/. În cazul acestui compus sunt posibile, de altfel, coordonări cu ioni metalici, existenți în porii tufului și microporii tufului /407/. Acest fenomen duce la formarea unor agregate voluminoase și cu mobilitate scăzută.

Din punct de vedere cantitativ, tuful prezintă capacități ridicate de adsorbție (la aceleași concentrații de echilibru) pentru acizii humici (0,760 mg/g la  $C_{ech} = 20$  mg/g și  $t = 25^{\circ}C$ ). Capacitatea de adsorbție mai mare, pentru acizii humici în comparație cu entalpia de echilibru redusă (-18,106 kJ/mol), poate fi datorată multitudinii de grupări funcționale, pe care le pot conține moleculele de acizi humici, care pot avea drept consecință ocuparea unui număr mai mare de centri activi de adsorbție pentru o singură moleculă și volumului mare al moleculei, care nu realizează un grad ridicat de acoperire a suprafeței de adsorbție, cu care este proporțională entalpia de adsorbție /408/.

Tuful vulcanic prezintă proprietăți adsorbante pentru compușii organici studiați. Faptul că acesta prezintă o capacitate de adsorbție ridicată, pentru acizii humici, compuși care se găsesc în majoritatea apelor de suprafață, în recomandă, în procesul de tratare a apelor de suprafață în vederea potabilizării acestora /409/.

### 9.5. Utilizarea tufului vulcanic ca material filtrant în procesul de potabilizare al apei.

În tehnologiile moderne de tratare a apei, faza de filtrare prezintă o importanță deosebită. Cîrca 20-30% din costul investițiilor revine fazei de filtrare.

Fenomenele fizice, fizico-chimice și biologice, care intervin în procesul de limpezire a apei prin filtrarea rapidă pe nisip sînt foarte complexe. Complexitatea acestui proces este determinată de numărul mare de parametri care-l determină: -mediul filtrant, caracterizat prin mărimea, forma și natura mineralogică a granulelor, porozitatea inițială și gradinea stratului filtrant; -suspensia din apă ce se filtrează, caracterizată prin mărimea, forma și natura suspensiei, densitatea, concentrația și porozitatea depositelor de particule reținute de mediul filtrant; -condițiile

de ansamblu ale filtrării, caracterizate prin viteza de filtrare, temperatura apei, condițiile de exploatare.

În mod obișnuit, filtrele rapide sînt echipate la noi în țară, cu nisip cuarțos. Pornind de la faptul că țara noastră dispune de resurse izneme de tuf vulcanic, care pot fi exploatare economic și ținând cont de proprietățile de adsorbant și schimbător de ioni pe care le posedă, ne-am orientat preocupările înspre utilizarea lui ca material filtrant. Comparînd caracteristicile materialelor filtrante, care se utilizează în mod obișnuit la potabilizare, cu caracteristicile pe care le prezintă tuful (Tab. 59) rezultă că tuful vulcanic poate fi utilizat în acest scop.

Tab. 59

Material	Dimen- siune mm	Lasă volu- mică kg/m <sup>3</sup>	Ioni- tate g/cm <sup>3</sup>	Porosi- tate %	Resist. mecan. litina.	β
Nisip cuarțos	1,00	1500	2,45	37	0,2	1,25
Clinoptilolit	1,15	900	2,20	58	0,32	2,40
Cheramzit	1,18	780	1,91	48	0,17	0,26
Nisip granitic	0,30	1660	2,72	45	0,11	0,40

În literatura de specialitate sînt prezentate studii de laborator și pe instalații pilot, care utilizează clinoptilolitul ca material filtrant în tratarea apei potabile/410-413/. Cercetătorii sovietici semnalează eficiența acestui material, în ceea ce privește eliminarea avansată a ionilor de Fe și Al reziduali, conținuți în apă, îndepărtarea fitoplanctonului, precum și un efect bacteriostatice. Olovirea clinoptilolitului permite îmbunătățirea parametrilor de funcționare a filtrelor rapide.

În cercetările de laborator, pe care le-am efectuat, s-a studiat comportarea unor filtre echipate cu tuf vulcanic (clinoptilolit) în procesul de tratare a apei în scop potabil. În cadrul studiilor au fost urmărite aspectele de mai jos:

- funcționarea filtrului echipat cu tuf vulcanic, în mai multe cicluri de filtrare-spălare, comparativ cu filtrul simplu cu nisip;
- influența granulatiei materialului filtrant asupra procesului de filtrare;
- stadiul comparativ a două filtre echipate cu tuf vulcanic n tratat și tratat chimic.

Pentru studiul comportării filtrelor a fost folosită o instalație formată din 3 filtre echipate cu tuf, cu posibilitatea alimentării lor concomitente și spălării în contracurent iar pentru comparare s-a echipat un filtru cu nisip cuarțos folosit curent în filtrare. După fiecare ciclu de filtrare, filtrele au fost spălate cu apă distilată a cărei volum a fost măsurat. Pentru studiul filtrării s-a utilizat apă de suprafață (riul Iega) coagulată cu sulfat de aluminiu. Caracteristicile filtrelor utilizate sînt prezentate în tabelul 50, iar caracteristicile probelor de apă brută, precum și a celor coagulate la doza optimă sînt prezentate în tabelul 61.

Tabelul 50

Nr. filtru	Material	Diametrul (mm)	Înălțimea stratului (cm)	Suprafața de filtrare (cm <sup>2</sup> )
1.	Tuf netratat	0,8-1,25	10	7
2.	Nisip cuarțos	1,0-2,0	10	7
3.	Tuf netratat	0,4-0,8	10	7
4.	Tuf tratat	0,8-1,25	10	7

Tabelul 61

Parametrul	Apă brută			Apă coagulată		
	1	2	3	1	2	3
Turbiditate $\text{mg}/10_2$	487	95	62,5	9,5	3,7	10,0
Oxidabilitate chimică, $\text{mg}/\text{l}$	61,7	35	56,7	40,0	24,6	37,1
Duritate $\text{mg}/\text{l}$	5,72	6,45	5,92	5,72	6,45	5,92
Carbon organic total $\text{mg}/\text{l}$	12,5	8,5	14	9,5	5,0	7,5
pH	7	7	6,9	7,1	7	7
UV - L	14	10,4	15	4	5	7,7

Se a lucrat cu viteze diferite de filtrare (2,5 și 9 m/h) rezultatele experimentale obținute fiind prezentate în tabelul 52. Paralel s-a efectuat filtrarea peste filtrul echipat cu nisip la viteze de 6m/h (tabelul 52). Studiind influența vitezei de filtrare, asupra reducerii încălcării organice a apei, se observă o reducere a oxidabilității chimice, exprimată prin  $\text{CO}_2$ -m, la viteza de 2m/h cu oca. 40%, față de o reducere a  $\text{CO}_2$ -m de oca. 25% la viteza de 9 m/h.



Table 1 52 +

Indicator 1

Volume and Filtrate (cm<sup>3</sup>)

	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75
<u>2 Reducere</u>							
<u>W = 2 m/h</u>							
COO-Kin	58.7	54.3	33.7	31.3	25.5	17.9	14.7
DOC	55.8	47.3	42.1	42.1	28.9	25.3	10.5
UV <sub>254</sub>	72.3	55.5	50.0	48.0	44.0	40.0	34.0
<u>W = 6 m/h</u>							
COO-Kin	47.3	38.3	35.3	29.4	29.4	19.2	15.4
UV <sub>254</sub>	50.0	41.0	37.5	30.0	27.5	27.5	27.5
<u>W = 9 m/h</u>							
COO-Kin	52.1	38.0	35.7	25.5	18.3	15.3	12.5
UV <sub>254</sub>	45.0	44.0	40.0	24.0	15.0	10.0	5.0
<u>W = 5 m/h</u> (Filteru nlosp)							
COO-Kin	12.4	9.8	9.8	8.5	5.5	5.5	5.9
UV <sub>254</sub>	17.5	17.5	17.5	15.0	12.5	12.5	5.0

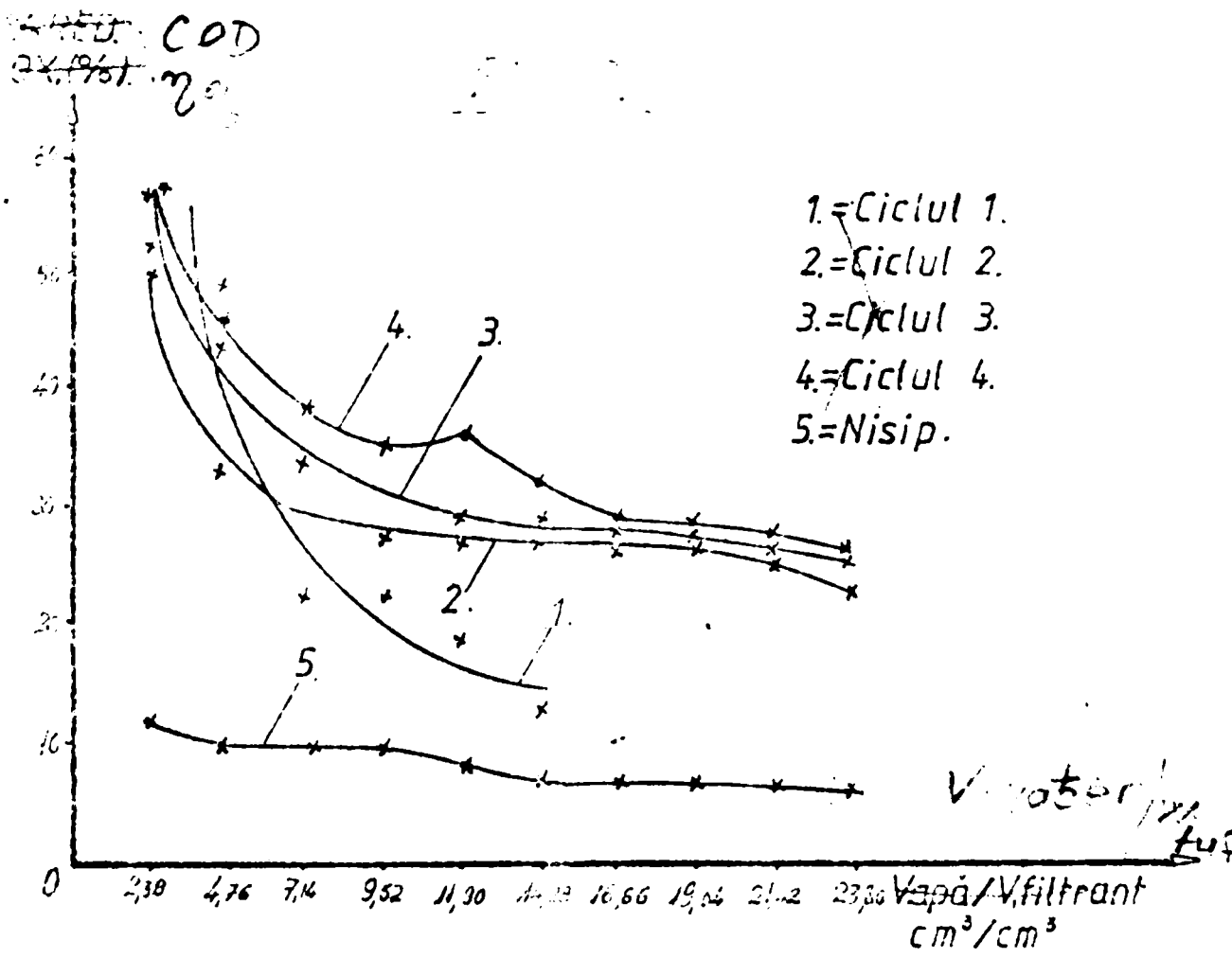


Fig.17- Studiul influenței ciclurilor de filtrare

În continuare s-a urmărit funcționarea în timp a filtrului echipat cu tuf, efectuând mai multe cicluri de filtrare-spălare, comparativ cu filtrul cu nisip. Dacă încă cu aceeași viteză de filtrare, se observă în fig. 71 reducerea constantă a oxidabilității chimice, începând cu ciclul 2 de filtrare, de aproximativ 30%, față de 10% pe filtrul de nisip.

În fig.72 este dată influența granulației materialului filtrant, asupra procesului de filtrare. Se remarcă o îmbunătățire a procesului, în cazul particulelor cu diametrul cuprins între 0,4-0,8 mm.

Studiul comparativ al filtrelor echipate cu tuf vulcanic activat chimic și neactivat prezintă o scădere a durității apei cu cea. 85%, față de cea. 25% pentru tuful neactivat chimic. Rezultatul de asemenea, o scădere a încălzirii organice a apei, prin filtrare pe tuf activat chimic cu cea. 10% față de cel neactivat.

În continuarea studiilor cu privire la utilizarea tufului vulcanic drept material filtrant, cercetările în faz. de laborator

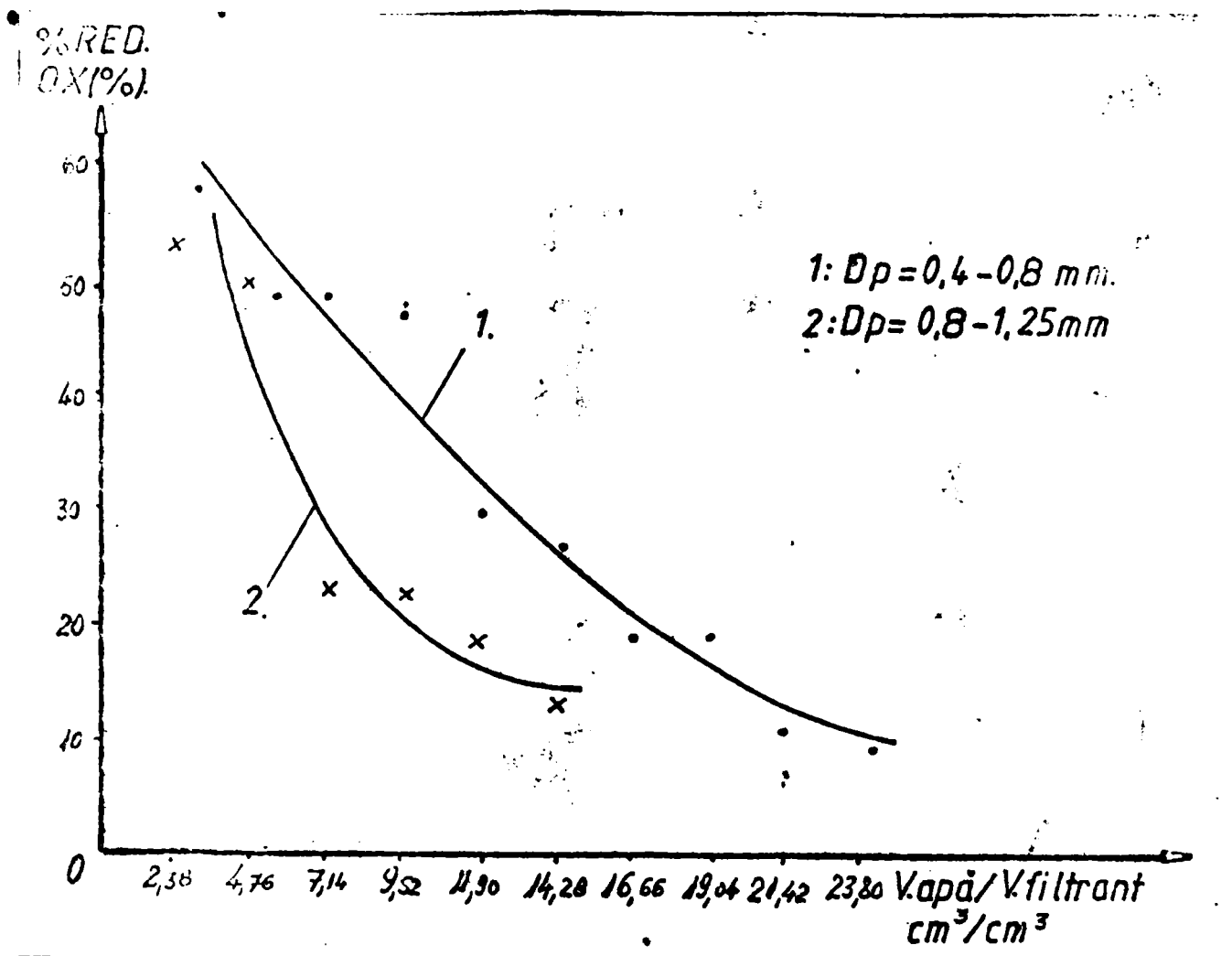
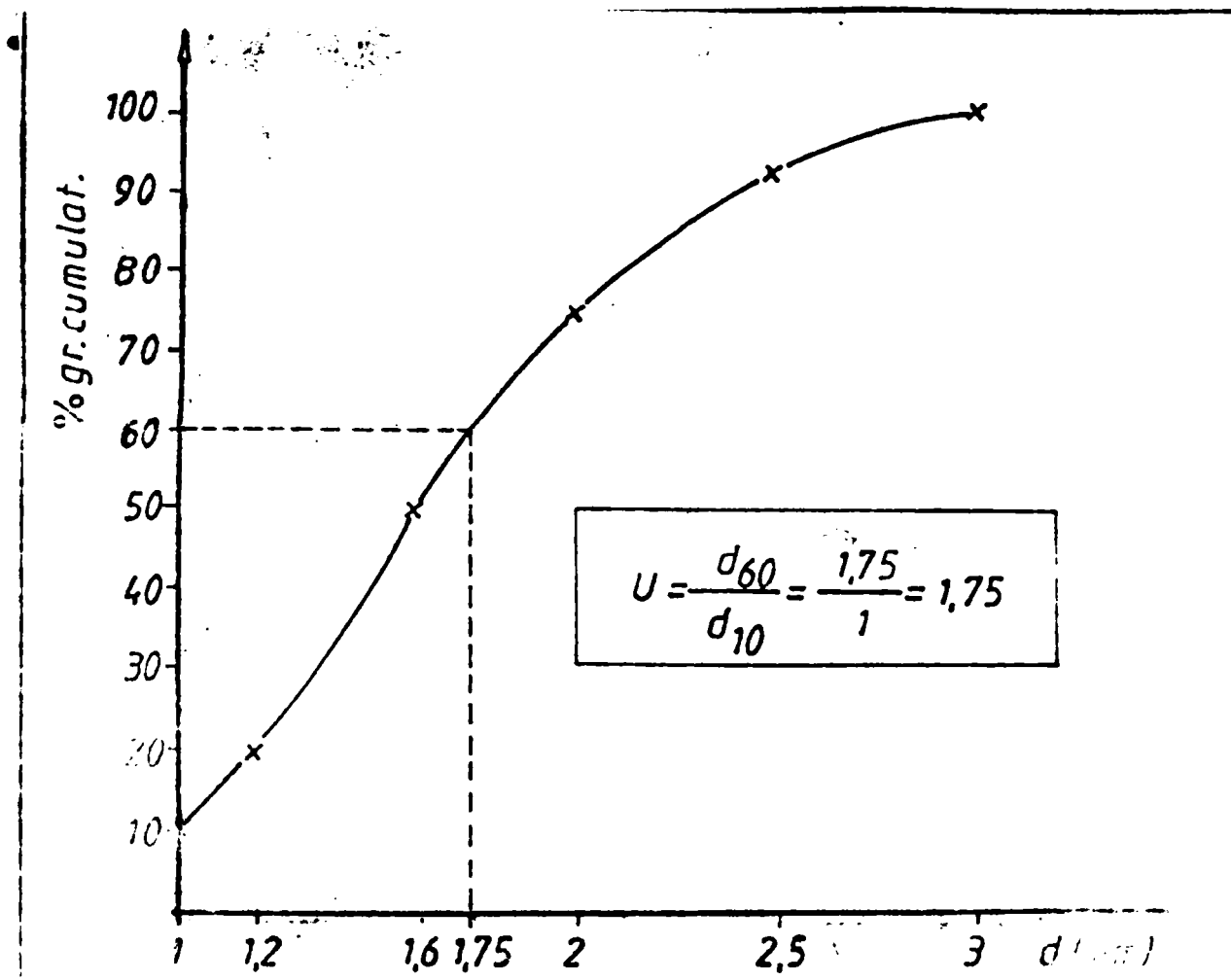


Fig. 72

au fost urmate de studii pe o instalație pilot /414/. Materialul filtrant utilizat a fost tuful vulcanic, de Virșid, studiindu-se modul de comportare al unui filtru pilot, folosind un influent de la Uzina nr. 2 de apă potabilă a orașului Timișoara. Influentul a fost apă de sepa precipitată, coagulată și decantată. Parametrii de control ai influentului au fost C<sub>mn</sub>, turbiditatea, clor rezidual, TOC și ionul de amoniu. Valorile au fost comparate cu probele de apă, trecute peste filtrele rapide industriale ale uzinei, echipate cu nisip cuarțos. Filtrul a funcționat în regim permanent cu nivel constant probele fiind prelevate din oră în oră, cu posibilitățile de a lua probe la înălțimi diferite ale straturii filtrant, la 13cm, 21cm, 31cm și 44 cm. S-a lucrat cu viteze de filtrare de 5,10 și 15 m/h. Pentru a marca modificările de ordin calitativ pe grosimea straturii filtrant, în timpul desfășurării procesului de filtrare, la filtru a fost adăugat un panou piezometric, pentru posibilitatea înregistrării pierderilor de presiune.

Tuful a fost supus analizei granulometrice, rezultatele fiind prezentate în fig. 73. Calculându-se coeficientul de neuniformitate  $w_{d_{60}/d_{10}}$ , rezultă un coeficient egal cu 1,75. Filtrul a fost scos din



1.73 - Analiza granulometrică a tufului vulcanic folosit pentru filtrare.

funcțiune atunci când, datorită colmatării, pierderile de presiune au crescut, iar nivelul apei, deasupra stratului filtrant nu s-a mai putut menține constant. Filtrul s-a spălat cu apă curată, sub presiune, cu un debit de 400 l/h și p de 10 min. Calculând cantitatea de apă utilizată pentru spălare, rezultă că se reprezintă ca. 25% din totalul apei filtrate, față de 5% folosită obișnuit la filtrele cu nisip.

Analizând desfășurarea procesului de filtrare rapidă, pe baza datelor experimentale obținute pe instalația pilot, se evidențiază la începutul ciclului de filtrare, o îmbunătățire treptată a calității efluentului, până la o valoare minimă ce se menține constantă sau aproape constantă pe o durată mare de timp, după care urmează o perioadă în care concentrația suspensiilor din efluent începe să crească puțin, iar pierderile de presiune devin mai mari când filtrul se scoate din funcțiune pentru a fi spălat, proces prin care materialul filtrant își recobănește capacitatea de reținere, pentru următorul ciclu de filtrare. Ciclul de filtrare este împărțit în 3 stadii distincte. Primul stadiu caracteristic pentru amorțirea procesului purtând denumirea de perioadă inițială de încălzire (stadiul I), cel de al doilea stadiu

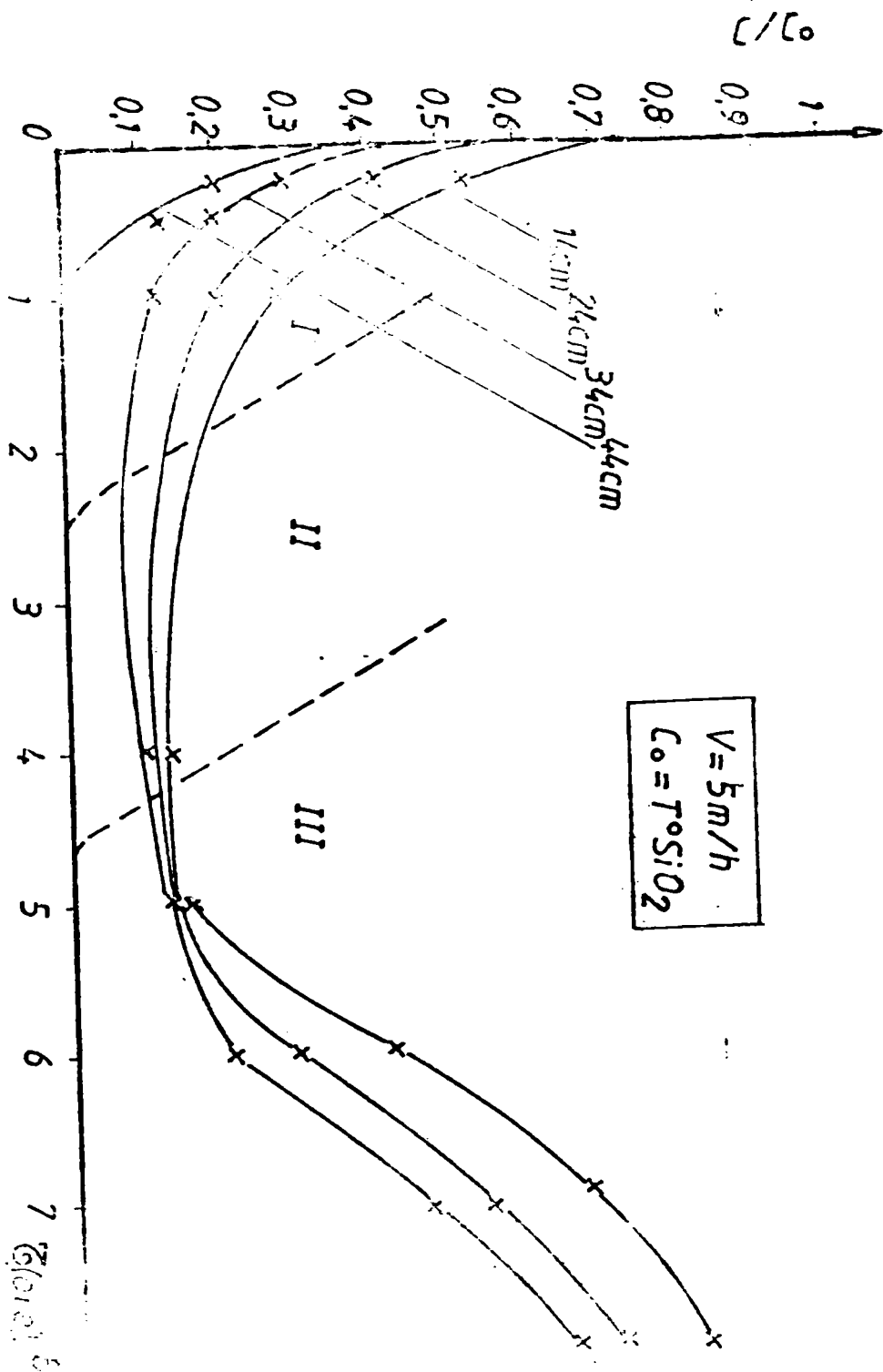
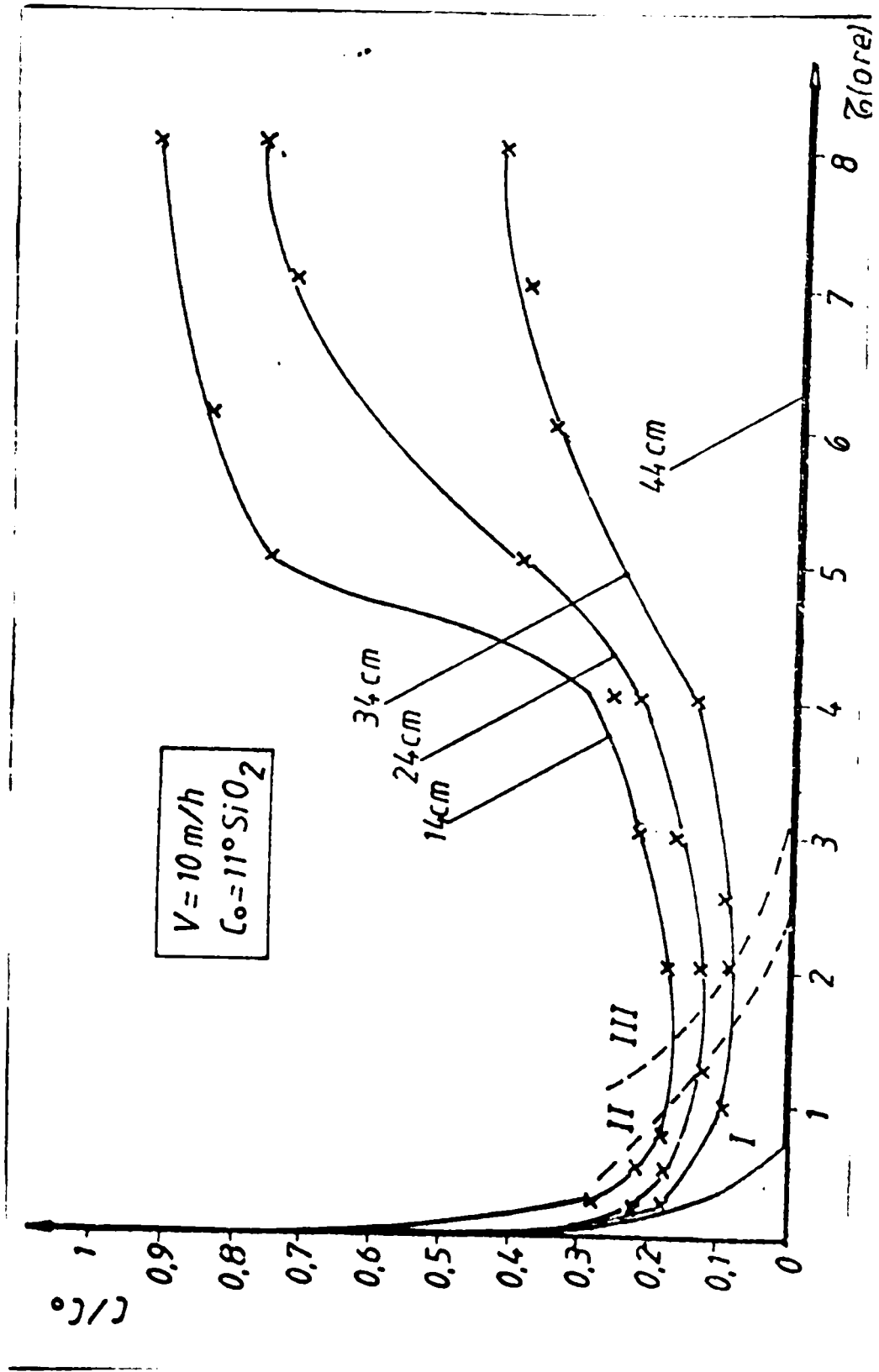


Fig. 74 - Detail of Filtrate Concentration vs.  $z$



1 2 3 4 5 6 7 8



caracterizant de o perioadă de regim, iar cel de al treilea stadiu caracteristic perioadei de colmatare a stratului filtrant. Limitele acestor zone sînt determinate de natura și de concentrația suspensiilor din apa de limpezit, de viteza, de natura, mărimea și grosimea stratului filtrant, de temperatura apei, de tipul și dozele reactivilor utilizați. Pentru a ilustra aceste aspecte, în figurile 74, 74, 75 sînt redate modificările de ordin calitativ, ce survin pe durata desfășurării unui ciclu de filtrare, pentru vitezele 5, 10 și 15 m/h. Curbele punctate delimitează cele 3 stadii, caracteristice ciclului de filtrare rapidă. Rezultatele obținute s-au comparat cu cele obținute pe o coloană similară, echipată cu nisip cuarțos. Comparînd aceste rezultate cu cele obținute de noi se observă netă superioritate a calității efluentului, după filtrarea peste tuf vulcanic. Un fapt demn de ream...

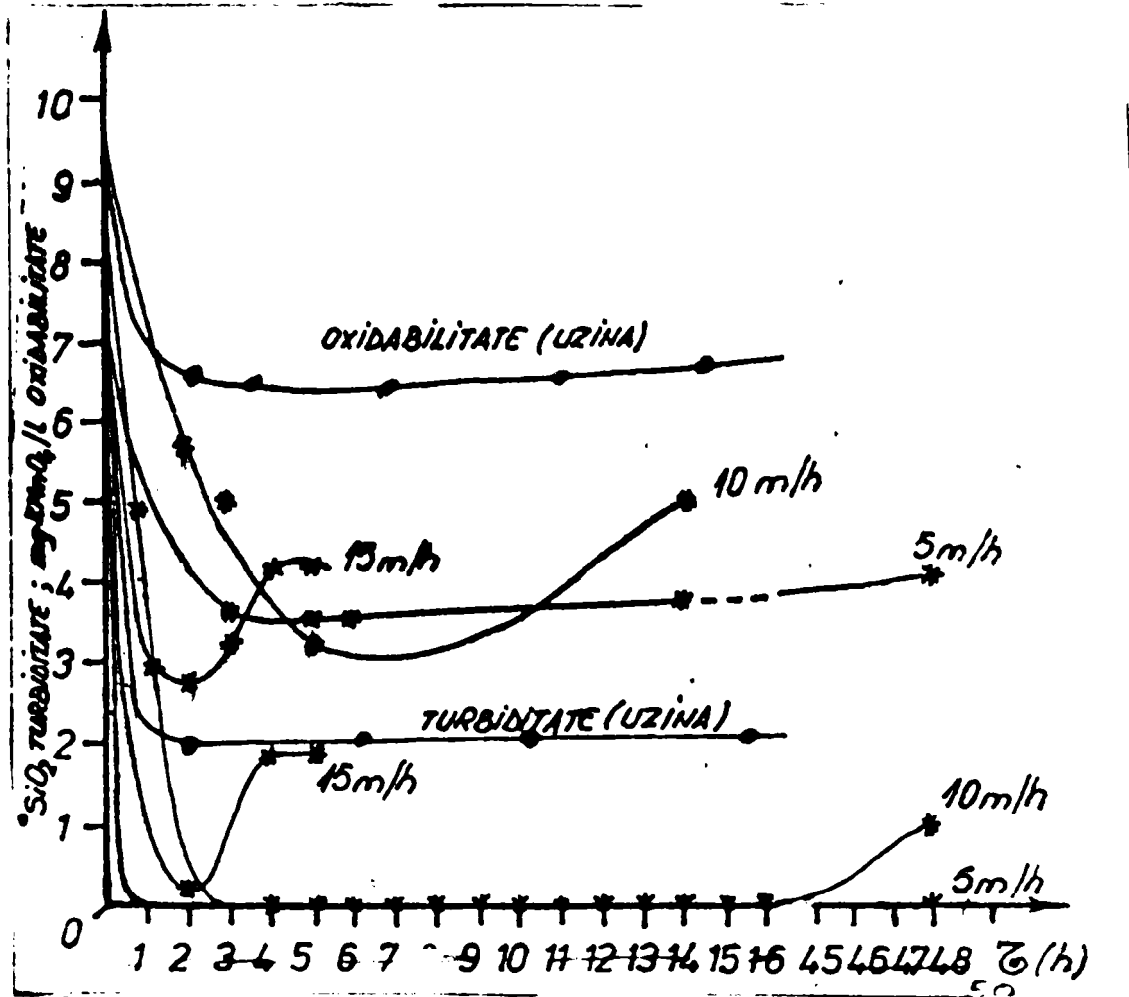


Fig. 77-Valorile experimentale obținute la funcționarea filtrului.

este obținerea unei turbidități egale cu  $0^{\circ}\text{SiO}_2$  pentru efluenții filtrului echipat cu tuf vulcanic, la cele 3 viteze de filtrare, pentru perioade mari de timp, în schimb, la filtrele echipate cu nisip cuarțos de la Uzina de apă nr. 2 Timișoara se ating turbidități de cea.  $2^{\circ}\text{SiO}_2$  și, în mod excepțional,  $1^{\circ}\text{SiO}_2$ . În fig 77



sunt prezentate centralizat, valorile experimentale obținute pentru parametri studiați, la cele 3 viteze de filtrare, comparativ cu rezultatele obținute pe filtrele rapide cu nisip de la Uzina nr. 2. In ceea ce privește încărcarea organică exprimată prin  $\text{CCO-Mn}$ , valorile au fost în medie de  $3,5 \text{ mgMnO}_4/\text{l}$ , față de  $6,5 \text{ mgMnO}_4/\text{l}$  la filtrele cu nisip, fapt ce confirmă calitățile adsorbante ale tufului în ceea ce privește substanțele organice conținute în apă. In figurile 78, 79 și 80, sunt prezentate variația cu adâncimea a filtrului, a concentrației în suspensii a apei filtrate la di-

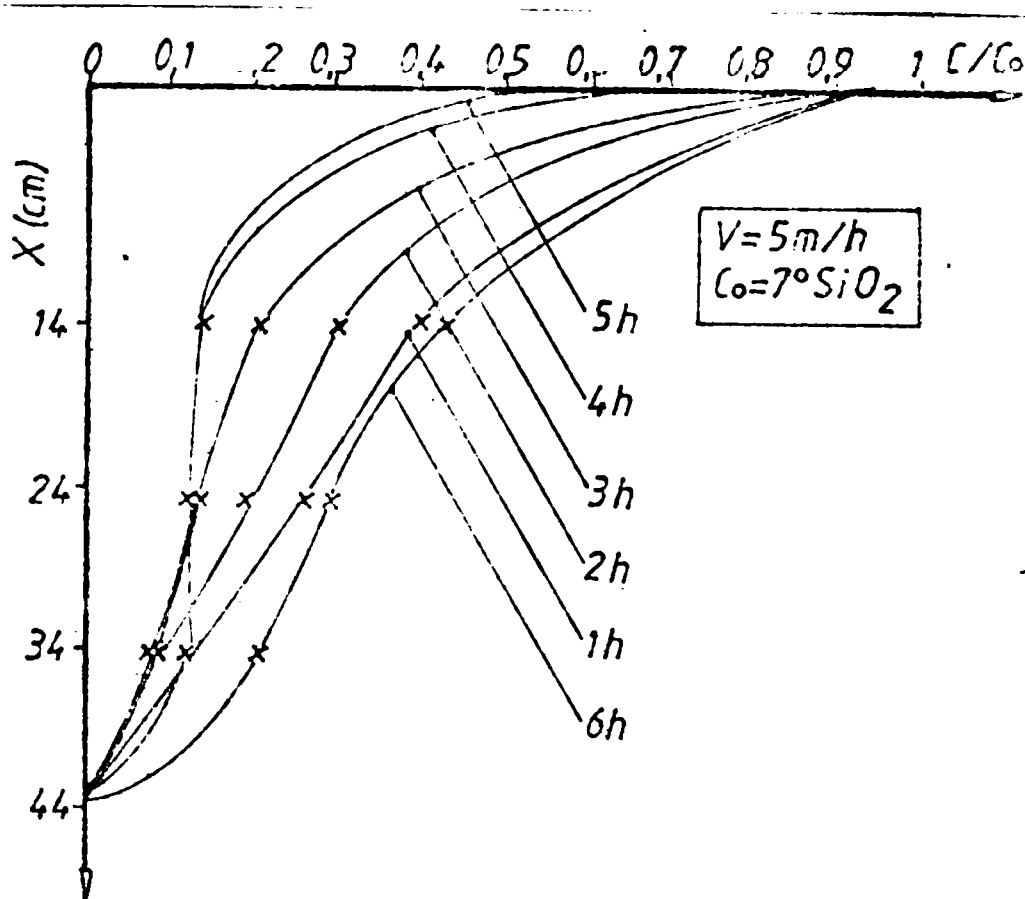


FIG.78 - Variația cu adâncimea a concentrației de suspensii. ferii timp pentru cele trei viteze de filtrare. Pe baza rezultatelor obținute s-a determinat coeficientul de rezistență calculat prin intermediul relației propusă de Iwasaki :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\tau x$$

In conformitate cu acest mod de reprezentare, a rezultat că parametrul  $\tau$  este o mărime constantă pe adâncimea filtrului, dar se modifică pe măsură ce mediul filtrant se încarcă cu suspensii. In fig.81 este redată variația parametrului  $\tau$  în timp ce la cele 3 viteze de filtrare. In cadrul procesului de limpezire, o anumită parte din suspensiile existente în

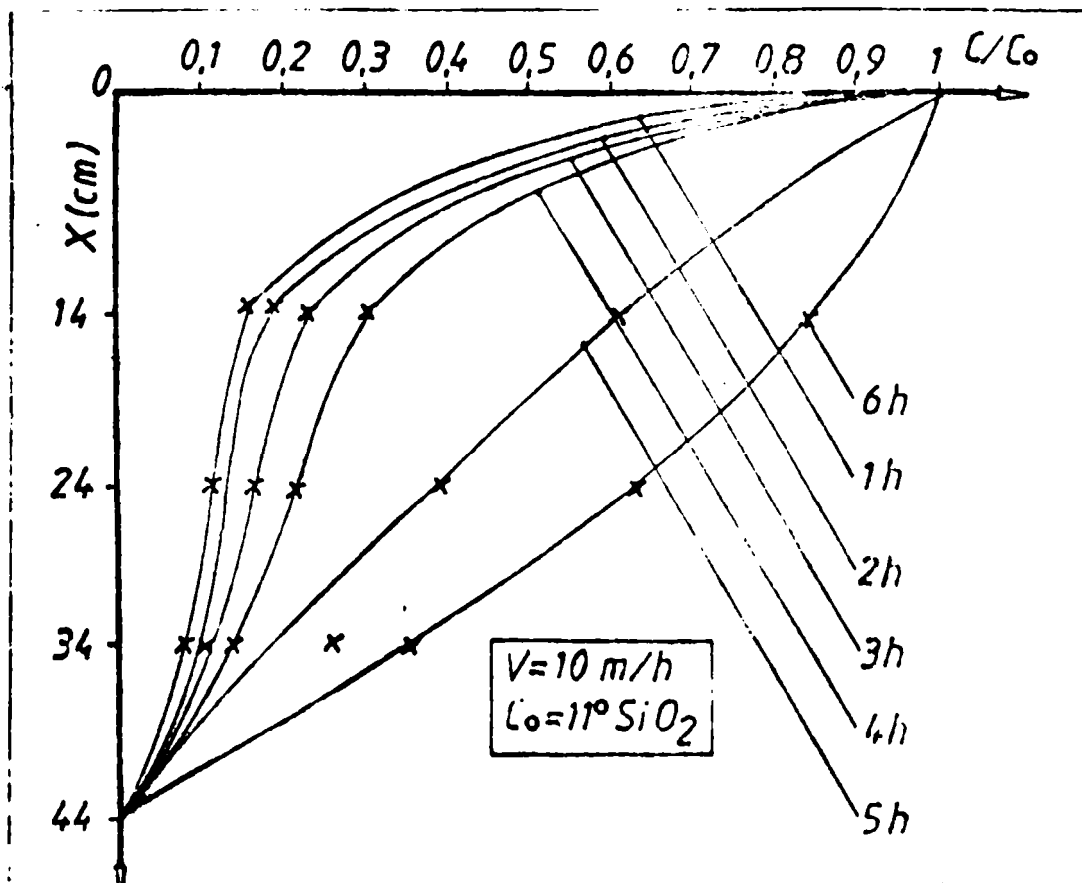


Fig.79-Variația cu adâncime a concentrației de suspensii.

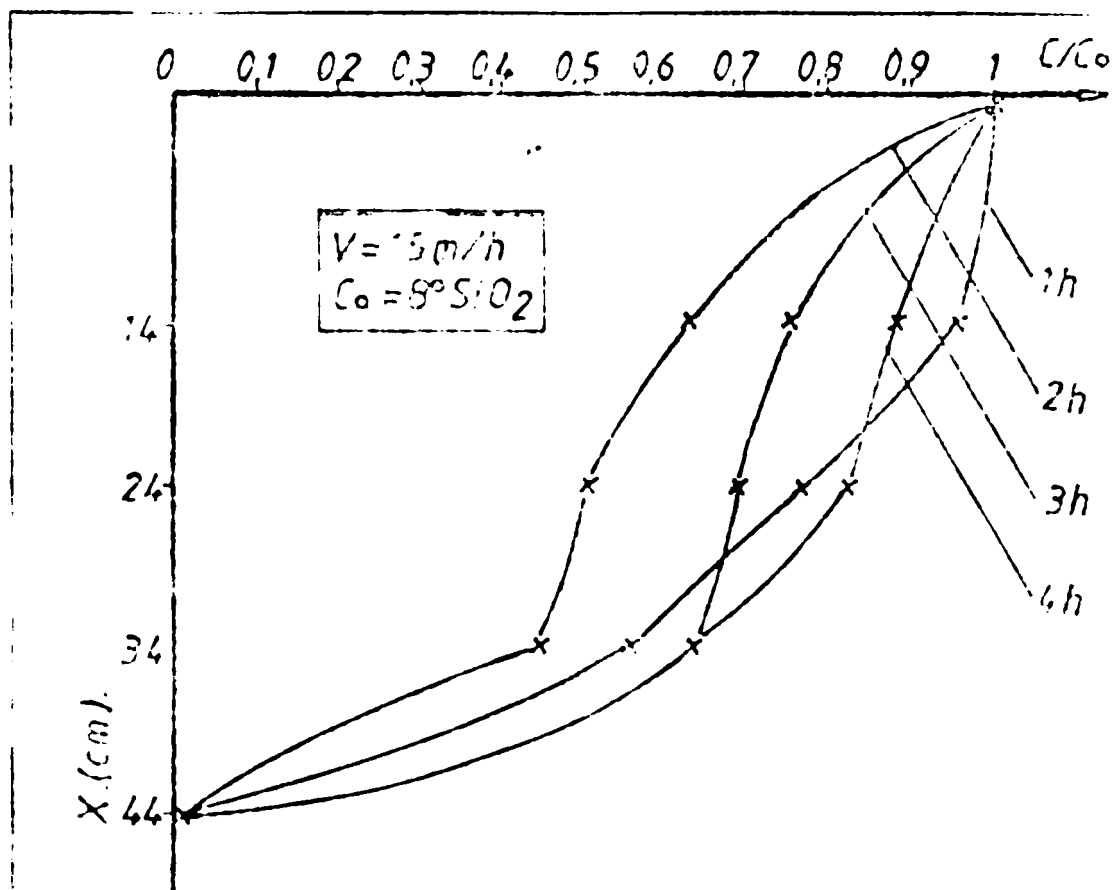


Fig.80-Variația cu adâncime a concentrației de suspensii.

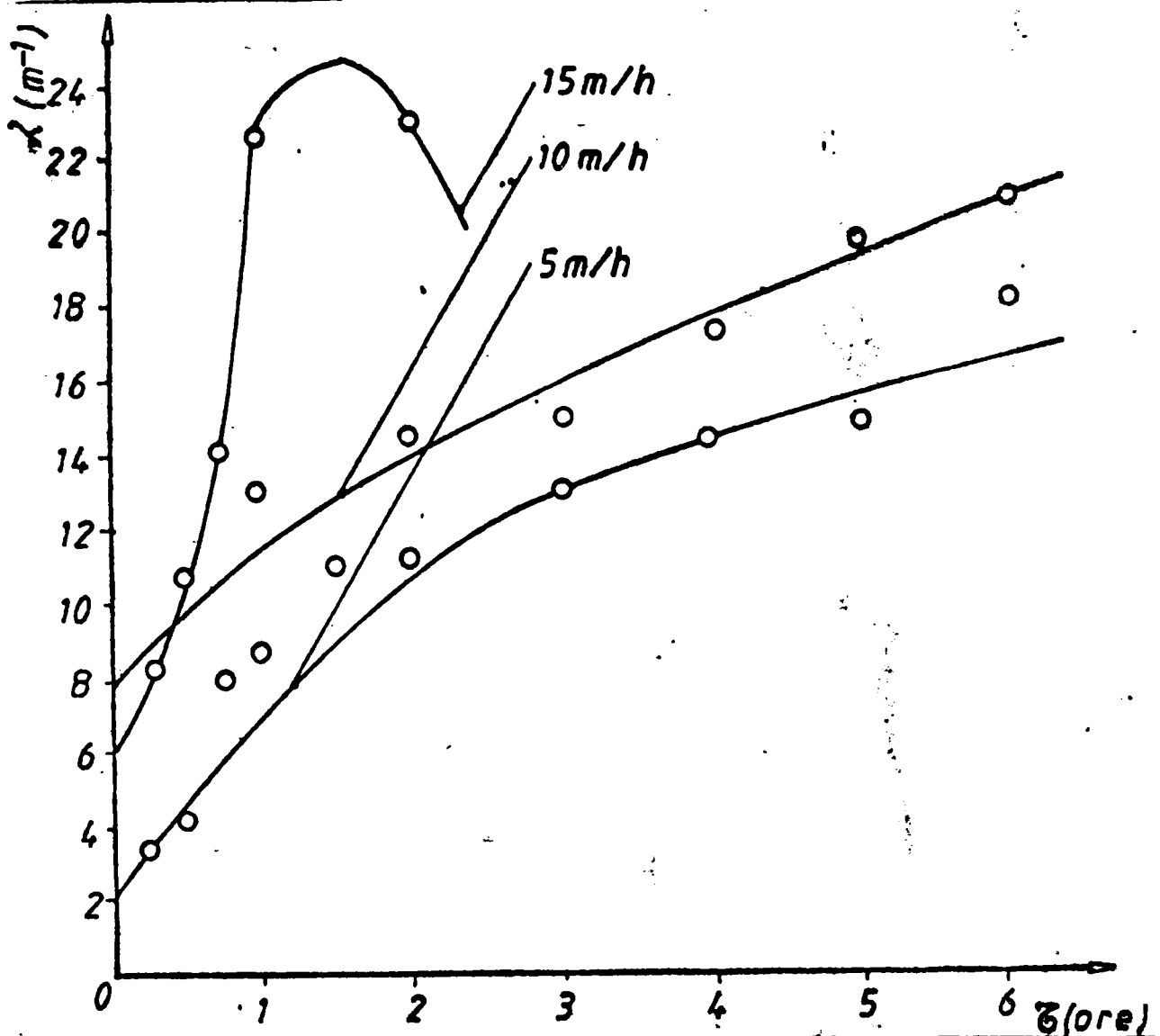


Fig. 81-Variația parametrului  $\lambda$  în timp.

apa brută sînt reținute în porii materialului filtrant, sau pe suprafața acestor granule. Pe baza legii bilanțului masic se poate determina, pentru anumite durate ale ciclului de filtrare, depunerile specifice  $\sigma$ , pentru fiecare grosime a stratului filtrant considerat. Pentru a verifica, modul cum respectă valorile experimentale ipoteza propusă de către cercetătorul Ives, s-au determinat coeficienții "a" și "d" și ecuației lui, pentru fiecare viteză de filtrare. Cu ajutorul unui program de regresie polinomială s-au determinat dispersia, indicele de corelație a lui  $y$  în funcție de  $x$ , indicatorul de precizie al modelului introducînd 10 perechi de valori  $\sigma$  și  $\lambda$ , luate din curbele experimentale. Pentru viteza de 5m/h de exe plus dispersia de adecvază a ecuației de regresie este egală cu 0,882698; indicele de corelare a lui  $\sigma$  față de  $\lambda$  = 0,993975, indicatorul preciziei modelului  $R^2$  = 0,987988. Din aceste valori, rezultă că datele experimentale

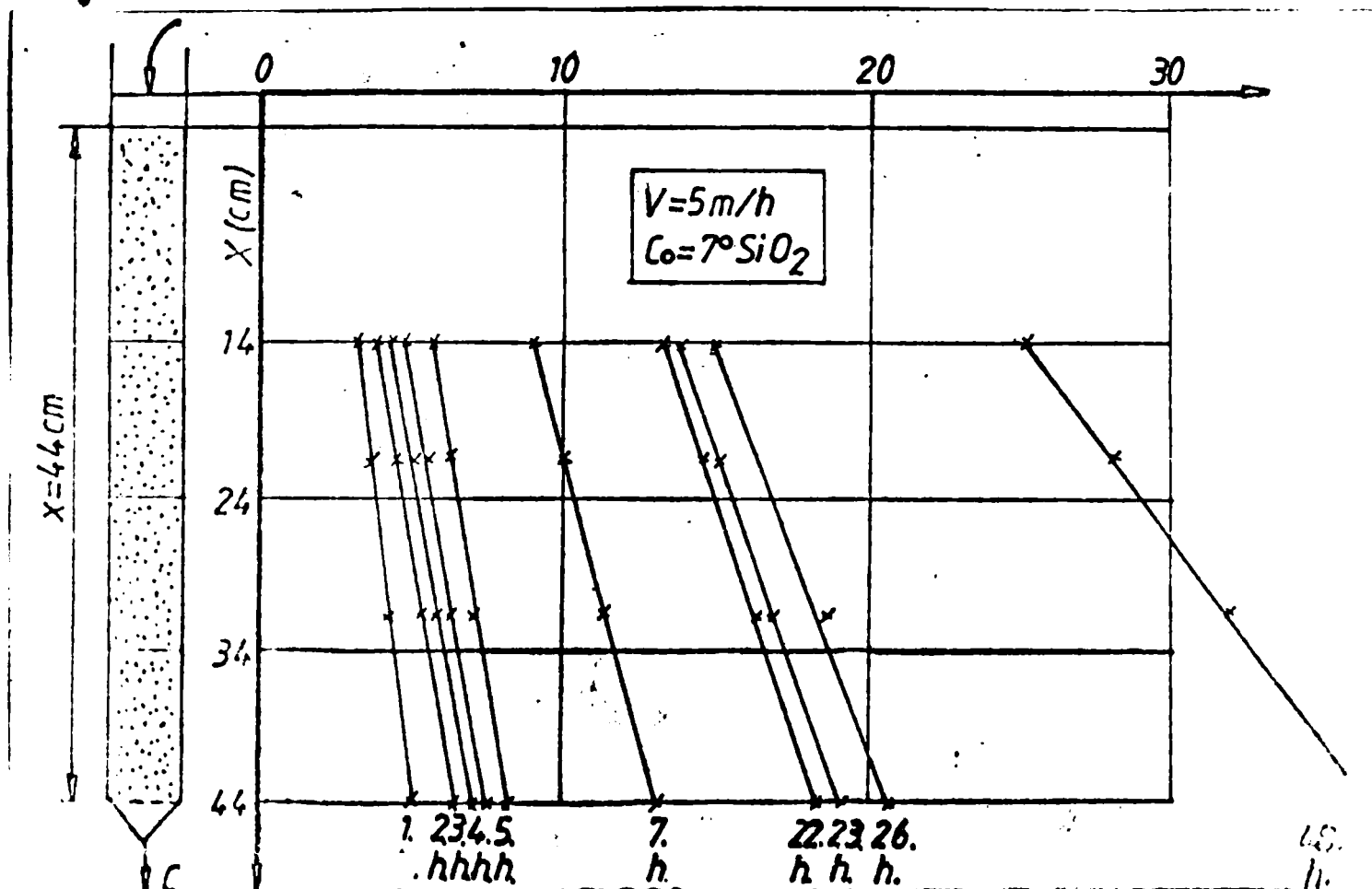


Fig. 82 - Modificarea în timp a pierderilor de presiune. denotă bine modelul propus de către Iven. Pentru grade mai mari ale polinozului, de exemplu 3 și 4, coeficienții de precizie ai modelului cresc. Pentru o anumită structură granulometrică a mediului filtrant, în condițiile unei viteze optime de filtrare și pentru un anumit grad de lipeșire se poate stabili grosimea optimă a masei filtrante. Pentru viteza de 10 m/h se obține  $L_{0.34m}$  ceea ce reprezintă doar 34% din grosimea optimă a stratului filtrant. Rezultă că, coloana de filtrare echipată cu tuf, de grosime 44 cm, se află în situația în care  $L > L_{opt}$  ca oulat, situație în care ocoțerea din funcțiune a filtrului se face la un timp dictat de atingerea pierderii de sarcină la limită după capacitatea de reținere a filtrului nu a fost în întregime epuizată.

În cadrul procesului de filtrare rapidă, suspensiile care se depun pe suprafața granulelor sau în porii mediului filtrant determină o reducere apreciabilă a porozității efective și în consecință duc la majorarea pierderilor de sarcină în masa filtrantă. Cercetările efectuate pe instalația pilot au pus în evidență factorii, care determină mărimea pierderilor de sarcină, ca urmare a modului lor survenite în structura mediului filtrant. În figurile 82, 83 și 84 sunt redată modificările în timp a pier-

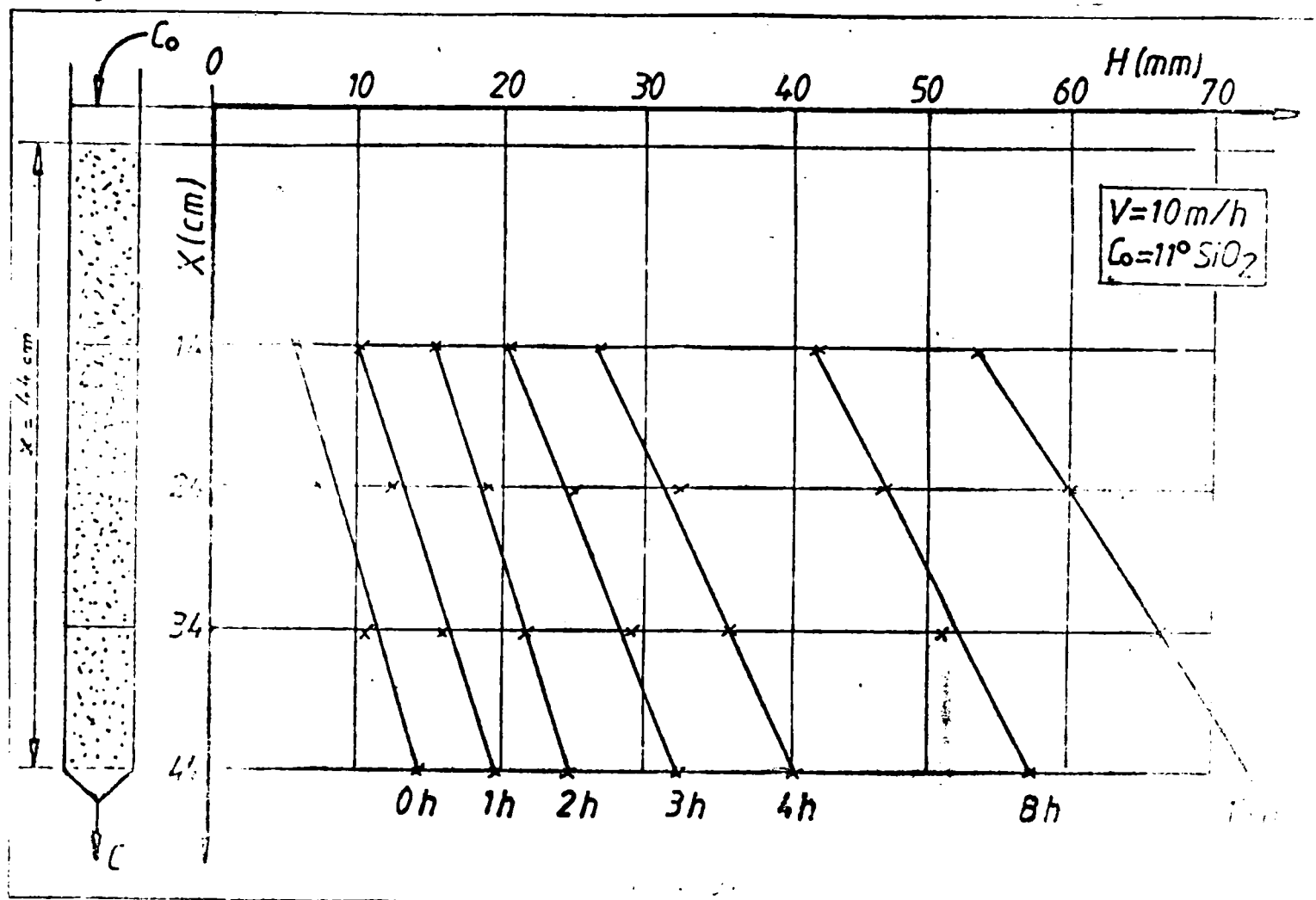


Fig. 83 - Modificarea în timp a pierderilor de presiune. Pierderilor de presiune în stratul de tuf, pentru vitezele de filtrare de 5, 10, 15 m/h. În analiza acestor rezultate se constată pentru primele ore, o creștere lentă a pierderilor de sarcină, ca după aceea, pe măsură ce porozitățile efective ale mediului filtrant se reduc, pierderile de sarcină să prezinte o creștere mult mai pronunțată. Având în vedere că, modificarea pierderilor de sarcină în filtru se datorează reducerii porozității efective a mediului filtrant, prin intermediul unor relații, se poate stabiliza porozitatea efectivă  $P$ , caracteristică a mediului filtrant. Din calculele acestora rezultă că, după primele 30 minute de la începerea în funcțiune a filtrului, porozitatea scade cu 0,84%, iar după o oră are loc o scădere cu 4,16%.

Tuful vulcanic utilizat ca material filtrant, reține încărcarea organică, în procentaj mai mare, în raport cu filtrele rapide cu nisip. Turbiditatea efluentului obținut s-a menținut la valoarea zero, perioade mari de timp, pe când turbiditatea în cazul filtrelor rapide cu nisip a fost de  $2^\circ \text{SiO}_2$ . Filtrând cu diferite viteze de filtrare, 5-15 m/h, calitatea efluentului nu

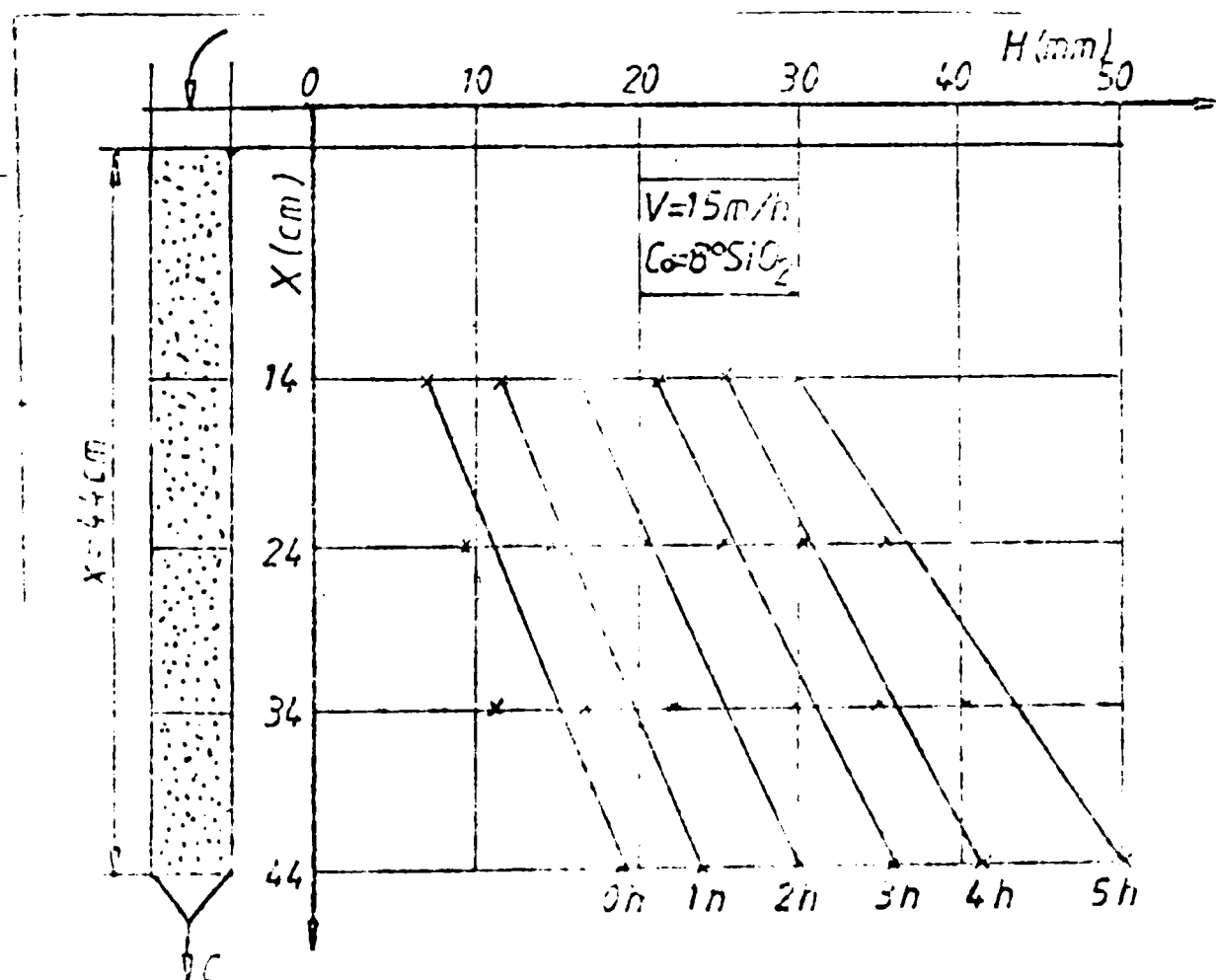


Fig. 84 - Modificarea în timp a pierderilor de presiune.

se schimbă în mod esențial, se schimbă doar durata ciclului de filtrare. Rezultanta mecanică a masei de tuf este bună, fapt ce reiese din analiza granulometrică, efectuată înainte și după ciclul de filtrare. Înălțimea optimă a stratului filtrant este de cea. 35; din înălțimea optimă a stratului de nisip cuarțos. Porozitatea stratului filtrant scade în timp puțin. Datele experimentale, culese pe instalația pilot, descriu procesul de filtrare rapidă, prin intermediul modelului matematic propus de cercetătorul Ives, cu o precizie de 98,85. Cantitatea totală de apă filtrată în cele 3 cicluri a fost de 8.100 l, în timp de 57 ore, raportată la 8 kg. de tuf. Indiferent de viteza de filtrare, filtrul echipat cu tuf vulcanic, a prezentat o comportare excepțională, fapt dovedit prin calitatea apei rezultate.

Cercetările experimentale efectuate în faza de laborator și pilot, asupra utilizării tufului vulcanic indigen de Kirgîz, ca material filtrant în echiparea filtrelor rapide, în procesul de potabilizare al apei, au demonstrat că poate fi utilizat cu succes, efluentul obținut prezentând calitate net superioară efluentului obținut în cazul filtrelor rapide cu nisip. Aceste cercetări

sunt continuate în prezent la Uzina de apă nr.2 a municipiului Timişoara, unde a fost echipat cu tuf vulcanic un filtru industrial, în scopul urmării funcţionării în timp şi stabilirii efectului lui asupra proprietăţilor apei filtrate.

Datorită proprietăţilor deosebite pe care le posedă tuful vulcanic (elinoptilelitul), utilizarea lui în procesul de tratare în diferite faze (415-418) va permite îmbunătăţirea potabilizării apei în scopul obţinerii unei ape potabile de calitate superioară.

## CONCLUZII

În scopul potabilizării apei la noi în țară se utilizează practic la toate uzinele de tratare ca agent de dezinfecție și de oxidare clorul. Problemele pe care le ridică tratarea cu clor, în condițiile impurificării tot mai accentuate a apelor naturale, cu o serie de poluanți prioritari, impun studii complexe referitoare la clarificarea aspectelor legate de prezența acestor compuși în apă, precum și a compuşilor organohalogenati formați, în special în decursul tratării apei cu clor.

Acești compuși determină degradarea proprietăților organoleptice ale apei și prezintă un mare pericol pentru sănătatea consumatorilor, deoarece un număr mare dintre ei sînt potențiali cancerigeni, mutageni, teratogeni și embriotoxici.

Dat fiind nouțate, importanța și amploarea acestei problematice, cercetările întreprinse și prezentate în această teză de doctorat, aduc o serie de contribuții la îmbunătățirea tratării cu clor a apelor de suprafață în scop potabil.

Ținînd seama de faptul că în literatura de specialitate studiile s-au efectuat, în special pentru compuși organici halogenati volatili (TOXV), ne-am îndreptat cercetările spre compuși organici halogenati nevolatili (TOXIV), mult mai puțin studiați, dar care trebuie considerați la fel de periculoși pentru consumator ca și compuși organici halogenati volatili.

Cercetările întreprinse, în cadrul acestei teze, se referă în principal la două aspecte: la controlul compuşilor organici halogenati și la îmbunătățirea tehnologiei existente, de tratare a apei, prin utilizarea tufului vulcanic indigen.

Dintre principalele contribuții aduse, menționăm următoarele:

1)- În vederea stabilirii dozei necesare de clor la stațiile de tratare a apei în scop potabil, în condițiile evitării excesului de clor, s-au elaborat relații matematice între unii parametrii a apei brute, ușor de determinat în laboratoarele uzinale obișnuite (CCOMn și extincția în UV) și doza de clor.

2)- Pentru analiza compuşilor organici halogenati nevolatili (TOXIV) s-a utilizat metoda pirhidrolizei. Instalația folosită în determinările noastre experimentale a fost realizată în laboratorul disciplinei de Bazele Tehnologiei Chimice.

3)- S-au efectuat studii care au urmărit stabilirea influenței unor parametrii (TOC și natura precursorilor, durata de contact.



cantitatea de clor, temperatură, pH) asupra cantității și vitezei de formare a compușilor organici halogenați nevolatili, utilizând ape sintetice impurificate cu diferiți precursori (resorcină și acizi humici), precum și apă brută de suprafață. Cantitatea și viteza de formare a compușilor organici halogenați nevolatili crește, odată cu mărirea cantității de clor, timpului de contact, TOC-ului și naturii precursorilor, temperaturii și cu scăderea pH-ului.

4)- Cinetica de formare a compușilor organici halogenați nevolatili s-a dovedit a fi complexă, ceea ce a condus la alegerea unui model matematic constituit dintr-un model cadru, valabil pentru domenii de încărcare organică în care se situează și apele studiate. Verificarea modelului cinetic ales pe un spectru larg de probe de apă naturală, permite corelarea valorilor calculate cu cele obținute experimental la un nivel superior al coeficientului de corelare.

Pe baza acestora s-au elaborat ecuații cinetice, care descriu fenomenologia procesului, totodată stabilindu-se și ordinul de reacție (față de concentrația precursorilor și a concentrației clorului).

5)- Aprofundarea studiilor de formare a compușilor organici halogenați nevolatili s-a efectuat pe baza unui sistem complex, în urma căruia s-a putut elabora o schemă pentru formarea TOC<sub>INV</sub> în condițiile studiate de noi.

6)- Un factor important în conducerea procesului de tratare a apei cu clor ar putea fi determinarea potențialului de formare a compușilor organici halogenați, cu așa-numitul test iodoform. Utilizarea acestui test permite într-un timp scurt, determinarea concentrației precursorilor compușilor organici halogenați, evaluarea cantității maxime de cloroform, care s-ar putea forma la utilizarea excesului de clor, precum și luarea de decizii rapide în procesul de tratare a apei în cazul apariției unor poluări accidentale. De asemenea, metoda elimină folosirea unei aparaturi costisitoare, practic accesibilă unui număr foarte mic de laboratoare și care necesită personal cu înaltă calificare, specializat în aceste determinări.

7)- Studiile noastre, bazate pe proprietățile de schimbători de ioni și de adsorbant ale tufului vulcanic de Mirgid (70% clinoptilolit) ne-au condus la efectuarea cercetă-

rilor, în vederea introducerii acestuia, în diferitele faze ale tehnologiei de tratare a apei în scop potabil.

8)- Din tuful vulcanic s-a obținut un coagulant anorganic complex denumit de noi "Peralsituf", brevetat, care poate fi utilizat cu succes în procesul de coagulare conduce la reduceri ale dozei de coagulant cu cea, 50% față de sulfatul de aluminiu, asigurând totodată și randamente mai bune de îndepărtare a impurificării organice și la costuri mai reduse.

Economii importante de coagulant care se pot realiza utilizând coagulantul anorganic complex "Peralsituf", în condițiile unor cerințe tot mai mari de apă tratată prezintă încă un argument puternic pentru introducerea în circuitul de tratare al acestui coagulant.

9)- Folosirea tufului vulcanic ca adjuvant de coagulare, permite înlocuirea cărbunelui activ, pulbere chiar, în cantități mai mici, obținându-se eficiențe asemănătoare în procesul de coagulare.

10)- Valorificarea rezidului solid, rezultat la obținerea coagulantului "Peralsituf", ca și schimbători de ioni, permite eliminarea unor ioni metalici conținuți în apele de suprafață, ordinea selectivității fiind:  $Pb^{2+}$  >  $Ln^{2+}$  >  $Cu^{2+}$ , precum și a ionului  $NH_4^+$ , pentru care prezintă selectivitate ridicată, conducând la îndepărtarea lui în proporție de peste 99%.

11)- Utilizarea rezidului solid de la obținerea coagulantului "Peralsituf", ca și adsorbant a făcut posibilă eliminarea unor micropoluanți din apele de suprafață. Se remarcă capacitatea de adsorbție ridicată pentru acizii humici, compuși care se găsesc frecvent în apele de suprafață, fapt ce-l recomandă la eliminarea acestora.

12)- Cercetările experimentale în fază de laborator și pilot asupra utilizării tufului vulcanic ca material filtrant în echiparea filtrelor rapide, în procesul de potabilizare al apei, au demonstrat că afluentul obținut prezintă calitate net superioară eficientului filtrelor rapide cu nisip. Datele experimentale, obținute pe o instalație pilot, descriu procesul de filtrare rapidă prin intermediul modelului matematic propus de cercetătorul Ives cu o precizie de 98,8%.

Utilizarea tufului vulcanic, în diferite faze ale procesului de potabilizare a apei, creează premisele obținerii unei ape potabile de calitate superioară.

Prezenta teză se bazează în special pe materialele experimentale cuprinse în 16 lucrări publicate, 2 sub tipar, 3 comunicate și 3 brevete de invenție.

Cercetările cuprinse în această lucrare constituie parte integrantă a unor numeroase studii efectuate în colectivul în care autoarea își desfășoară activitatea, în domeniul potabilizării apelor de suprafață, ele integrându-se în ampla activitate de cercetare științifică în multiple domenii ale tehnologiei apei ale acestui colectiv.

## B I B L I O G R A F I E

1. I. Manole - Continentul albastru, Ed. Ceres, București, 1984
2. W. J. tamm - Water and Endangered Ecosystem, Ambio, Jour. of the Human Environ., 15, 4, 1986, p. 201.
3. J. M. Kalbermatten, F. M. Montanari - Jour. ANWA, 72, 6, 1980, p. 308.
4. G. Brown - Jour. WPCF, 59, 1987, p. 851
5. x x x - Jour. WPCF, 59, 1987, p. 856
6. A. J. Montiel - L'eau, l'industrie, les nuisances, 70, 1982, p. 34
7. V. Cocheș - Conferința la Al III-lea Congres Național de Chimie, București, sept. 1988
8. M. Negulescu - Protecția calității apelor, Ed. Tehnică, București, 1982
9. C. Gleises - L'eau, l'industrie, les nuisances, 70, 1982, p. 30
10. J. A. Davis, H. P. Fabrizi, P. Liechli, M. L. proafico, K. Stadler, J. Zebrist - Gas, Eau, eaux usées, 65, 3, 1985, p. 123
11. W. J. tamm, M. Fersberg, L. Oberini - Encyclopedia of Environmental Science and Engineering 2nd ed. Garden and Beach Science Publishers, New York, 1984, p. 1177.
12. R. M. Hughes, D. P. Larsen - Jour. WPCF, 60, 4, 1980, p. 486
13. M. Ceaușescu - Cuvintare la Plenara largită a Consiliului Național al agriculturii, industriei, alimentare, silviculturii și gospodăririi apelor, București, 1988.
14. V. Cocheș, Adriana Martin, C. Bogatu - lucrări de sinteză. Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în H. R., vol. VI, 1984, p. I
15. x x x - Desinfection. Comité Report, Jour. ANWA, 74, 7, 1982, p. 476
16. H. J. entheimer - Procédes d'oxidation appliques au treatment de l'eau potable - Karlsruhe, 1979, p. 13
17. V. Cocheș - Bazele Tehnologiei Chimice, vol. II, Lit. IPT, 1984.
18. K. S. Lengley, B. Roberts - Drinking Water Desinfection. Reference Handbook, 1982, p. 27
19. E. Șep, M. Asce - Jour. of the Environ. Eng. Division, febr. 1981, p. 139
20. V. Cocheș, Adriana Martin - Bazele Tehnologiei Chimice, vol. II, anexă, Lit. IPT, 1984.

21. V. Cochesi - The 2-nd National Congress of Chemistry Bucharest, 7-10 sept. 1981, p. 242
22. W. Weber - Physicochemical Processes for Water Quality Control, vol. III, 1971, p. 428.
23. M. Reinhard, W. Stumm - Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects, Ann Arbor Science, vol. III, 1980, p. 309
24. Z. Alevisi, R. Seux - Water Res., 21, 3, 1987, p. 335
25. x x x - Oxidation, disinfection, Water Treatment Handbook, 5th Edition, Degremont, 1979, p. 403
26. F. Kumpara - Gas, Wasser, Wärme, 6, 1972, p. 113
27. Al. Devroumatz, J. B. Jacobin, E. Willeert, R. Host - Ann. Soc. Belge Med. 54, 1974, p. 415
28. B. Quentin, D. Weil - Proceed. d'oxyd applique au trait. de l'eau potable - Karlsruhe, 1979, p. 91
29. B. M. Faunier, R. B. Hellock - La technique de l'eau, partie, 1977, p. 15
30. B. M. Faunier - Cobedeau Becova, 402, 1977, p. 229
31. Y. Richard - Proceed. d'oxyd. appliqué au trait de l'eau potable Karlsruhe, 1979, p. 202
32. H. Bernhardt, O. Meyer - Proceed. d'oxyd. appliqué au trait. de l'eau potable, Karlsruhe, 1979, p. 125
33. A. P. Meijers - Proceed. d'oxyd appliqué au trait. de l'eau potable, Karlsruhe, 1979, p. 156
34. G. Uhlig - Proceed. d'oxyd appliqué au trait. de l'eau potable, Karlsruhe, 1979, p. 159
35. F. Musquere - L'eau et l'industrie, 58, 1981, p. 37
36. V. U. Hesselbarth - Wasser Abwasser Forsch., 15, 3, 1982, p. 151
37. J. L. Bires, H. Lablin - La Technique de l'eau et de l'assainissement, 408, 1980, p. 23
38. G. White - Desinfection des eaux potables - Handbook of Chlorination, Van Nostrand Reinhold, New York, 1972, p. 18
39. S. C. Dibly, S. C. Waltrip - Jour. AWWA, 76, 2, 1984, p. 60
40. G. Pandygraft, F. F. Schlegel, H. J. Huster - Jour. AWWA, 67, 4, 1979 p. 174
41. G. Müller - Proceed. d'oxyd. appliqué au trait. de l'eau potable, Karlsruhe, 1979, p. 78
42. P. M. Chapman, G. P. Remberg, G. A. Vigers - Jour. WPCF, 54, 1982, p. 292
43. D. J. Richards, Ken K. hich - Water Res. 20, 9, 1986, p. 1077
44. J. M. Zera, J. C. Hall, C. L. Kissette - Jour. WPCF, 60, 1, 1988, p. 29

45. C. Leuenberger, J. Czuswa, J. Tresp, W. Giger - *Chemosphere*, 12, 3, 1988, p. 511
46. W. G. Leeman - *Jour. AWWA*, 78, 9, 1986, p. 82
47. D. J. Raymond - *Jour. AWWA*, 78, 9, 1986, p. 82
48. J. A. Sale, D. Harrison, K. M. Achwald - *Jour. A.W. A.*, 78, 9, 1986, p. 76
49. R. D. Kuchereither - *Jour. WPCF*, 60, 4, 1988, p. 462
50. A. B. Nichols - *Jour. WPCF*, 60, 4, 1988, p. 467
51. R. M. Krill, W. C. Spagni - *Jour. AWWA*, 78, 9, 1986, p. 70
52. W. R. Debrats, R. L. Wublena, J. M. Maxwellli - *Jour. AWWA*, 78, 9, 1986, p. 63
53. G. D. Rawlings, M. Bamfield - *Envir. Sci. Technol.*, 13, 1979, p. 160
54. F. E. Burba - *Jour. AWWA*, 71, 1, 1979, p. 12
55. F. Zühner, M. Thüer, J. A. David - Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the aquatic environment.
56. G. H. Schwobach, D. Cafaro, J. Egan, M. Grimes, G. Michael - *Jour. WPCF*, 60, 4, 1988, p. 473
57. E. Nankung, B. E. Rittmann - *Jour. WPCF*, 59, 7, 1987, p. 670
58. A. N. Godroy, J. H. Sherrard - *Jour. WPCF*, 60, 2, 1988, p. 221
59. C. S. Clark - *Jour. WPCF*, 59, 12, 1987, p. 999
60. W. Giger, P. H. Brunner, H. Ahel, J. McErey, A. Marcomini, C. Schaffner - *Gas, Eau, Eau usées*, 67, 3, 1987, p. 111
61. R. A. Vollenweider - *Schweiz. Z. Hydrol.*, 49, 2, 1987, p. 130
62. Ninette Zulløi - *Von Wasser*, 46, 1976, p. 331
63. R. Gächter, J. Urech - Trace element speciation in surface waters and ecological impurities - Ed. G. Leppard, 1983, p. 137
64. M. Ahel, W. Giger, E. Molnar, C. Schaffner - Analysis of organic micropollutants in water, 1983, p. 280
65. D. F. Kincannon, E. L. Stever, V. Michies, D. Medley - *Jour. WPCF*, 55, 2, 1, 1983, p. 147
66. R. P. Schwarzenbach, D. M. Imboden - *Ecological Modelling*, 22, 1984, p. 171
67. W. Giger, P. Schwarzenbach, E. Hoehn, J. Schneider, H. R. Wanner - *Gas, Eau, Eau usées*, 61, 1983, p. 9
68. C. Schaffner, M. Ahel, W. Giger - *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*, Reidel Publ. Comp. Dordrecht, Holland, 1986, p. 1188
69. R. P. Schwarzenbach, W. Giger - *Ground Water Quality*, Ed. by John Wiley, 1985, p. 446

70. x x x - Prirodne resursi, okrusajusaja sreda, USSR, 13, 1985, p.19
71. G. Hamer - I. Chem. E. Symposium Series, 77, 1983, p.87
72. x x x - Politiques de lutte contre les Polluants Specifiques des Eaux - OCDE, 1982, p.55
73. E. Hoehn, P.H. Santochi - Water Resources Research, 23, 4, 1987, p.633
74. R.P. Schwarzenbach, W.Giger, C.Schaffner, O.Wanner - Environ. Sci. Technol., 19, 4, 1985, p.322
75. R.P. Schwarzenbach, W.Giger, K.H. Schellenger, J.E. Schneider - DVGW, Schriftreihe Wasser, 34, Eschborn, 1983, p.190
76. J. Albaiges, P. Casado, F. Ventura - Water Res., 20, 9, 1986, p.1153
77. x x x - EPA, Federal Register, 43, 28, 1978, p.5756
78. B. Batchelor, J.D. Shannon, Po-der Yang - Survey and control of Synthetic Organics in Texas Water Supplies - Technical Report nr.109, Texas Water Resources Institute, Jan. 1981
79. G. Ollas, G. Kallos - Hidrologia Karlovy, 8, 1983, p.354
80. L. Jensen - Jour. WPCF, 59, 11, 1987, p.221.
81. J.M. Rice, M.E. Bolding - Water Engineering and Management, mai, 1981, p.59
82. C. Vargas, R.C. Ahlert - Jour. WPCF, 59, 11, 1987, p.964
83. H.E. Eisenhauer - Jour. WPCF, 36, 1964, p.9
84. W.Giger, P.H. Brunner, C.Schaffner - Science, 225, 1984, p.623
85. L.F. Lau, J.E. Mink - Jour. AWWA, 75, 8, 1987, p.37
86. J.H. Beier, B.W. Lykins, G.A. Frank, S.J. Kramer - Jour. AWWA, 79, 8, 1987, p.55
87. A.J.B. Zehnder - The Handbook of Environ. Chemistry, vol. I, ed. by O. Hutzinger, Berlin, 1982, p.83
88. x x x - Committee Report - Jour. AWWA, 71, 1, 1979, p.49
89. W.F. Tumm - Water Sci. Tech., 14, 1982, p.491
90. W.H. Haag, J. Heigné - Photochemistry of oxidants, Water chlorination, chapter 29, 1980, p.1011
91. R.L. Jolley - Jour. WPCF, 47, 1975, p.601.
92. W.F. Tumm, R. Schwarzenbach, L. Ligg - From Environ. Anal. Chem. to Ecotoxi, Angewandte Chemie, 22, 5, 1983, p.390
93. R.W. Futhill, G.S. Moore - Jour. AWWA, 72, 10, 1980, p.570
94. J. Cotruvo - Jour. AWWA, 70, 11, 1978, p.590
95. F. Zürcher - Dübendorf, Env. Raw. Materials and Materials Technology Research Programmes, 18-19 May, 1982

96. x x x - Jour.AWWA, 29,1,1987,p.25
- 97...Klha, R.Sander - Formation et comportement des composes organo-chlores polaires, Karlsruhe, 1979,p.100.
- 98.A.A. Stevens - Formation de composes organo-chlores non polaires, Karlsruhe,1979,p.162
- 99.W. Bolser - Oesterreichische wasser wirtschaft, Heft 1/2,53,1981
- 100.J.A.Cotruvo - Env.Sci.and Tech.,15,1981,p.3
- 101,J.J.Mc.Greany, V.Snoeyink - Env.Sci.and Tech.,15,1981,p.2
- 102,J.F.Hernig - Env.Sci.and Tech.,17,4,1983,p.202
- 103.J.M.Simons, T.A.Ballar, B.K.Carswell, J.D.Mares, K.L.Krop, G.G. Rebek, D.R.Boeger, C.J. Gleason, B.L. Smith, A.A. Stevens - Jour.AWWA,67,11,1975,p.634
- 104.B.M.Chew, P.V.Reberts, M.Asce - Jour.of the Env.Eng.Div.,aug.1981, p.609
- 105.R.W. Buslew, J.K.Carswell, J.M.Symons - Jour.AWWA,65,1973,p.105
- 106.H.W. Gease, R.Rawley - Jour.AWWA,21,1979,p.509
- 107.R.J.Bull - Jour.AWWA,24,12,1982,p.126.
- 108.R.F. Cohen, C.J.Hwang, L.W.Krasner - Jour.AWWA,20,11,1978,p.647
- 109.D.G.McBride - Jour.AWWA,20,11,1978,p.644
- 110.K.E.Carus, R.B. Jensen - Jour.AWWA,20,4,1978,p.637
- 111.R.H.Barnett, A.R.Trussell - Jour.AWWA,20,11,1978,p.660
- 112.A.L.Lange, B.Kawczynski - Jour.AWWA,20,11,1978,p.657
- 113.H.Sontheimer - Jour.AWWA,21,11,1979,p.612.
- 114.M.D.Arquelle, C.D.Kriswell, J.F.Fritz, L.D.Kissinger - Jour.AWWA, 21,9,1979,p.504.
- 115.L.D.Kissinger, F.Fritz - Jour.AWWA,68,8,1976,p.435
- 116.K.M.Thurman, R.L.Maleca - Env.Sci.and Tech,15,4,1981,p.463
- 117.M.Cotlakaya - Wasser, Abwasser Forsch,13,12,1980,p.213
- 118.J. Oden - Jour.AWWA,21,10,1979,p.588
- 119.R.R.Trussell, M.D.Umphres - Jour.AWWA,20,11,1978,p.604
- 120.N.Norkis, M.Rebhan - Jour.AWWA,67,2,1975,p.101
- 121.D.F. Babcock, P.C.Singer - Jour.AWWA,21,3,1979,p.149
- 122.J.Mallowialle - Pr.d'oxyd.app.au trait.de l'eau potable, Karlsruhe, 1979,p.319.
123. x x x - Humis substances - Environ.Sci.Tech.16,1,1982,p.250
- 124.E.T.Gjessing. - Env.Sci.Tech,16,1,1982,p.20
- 125.E. Agnola, S.A.Lanzano, J.Buffe, A.Cominelli - Electroanal.Chem. 121,1981,p.273.



126. J.N. Venestra, J. Schoor - Jour. AWWA, 23, 10, 1980, p. 583
127. M.D. Umphres, A.R. Trussell, C.H. Tate, R. Trussell - Reference Number 1981, p. 65
128. B.G. Oliver, J. Lawrence - Jour. AWWA, 21, 3, 1979, p. 161
129. J.J. Rook, S. Evans - Jour. AWWA, 21, 9, 1979, p. 520
130. K. Klöcking, F. Eichlen - Acta Hydrochimica, Hydrobiologica, 6, 1, 1978, p. 63
131. McGuin, C.W. Krasner, C.J. Hwang - Jour. AWWA, 23, 1981, 10, p. 530
132. McCreehy, V.L. Shevink - Water Res., 14, 1980, p. 151
133. x x x - Jour. AWWA, 22, 6, 1980, p. 344
134. L. Sokolov, L.V. Karitsyr, Yu. Fedaten, A.L. Belike - Vsesoyuznaya otdel'naya seriya A., 24, 1982, p. 3
135. R.R. Wright - Water and Waste Water Engineering, mai 1980
136. J.J. Rook - Environ. Sci. and Tech., 11, 5, 1977, p. 478
137. R.C. Hoehn, D.B. Barnes, B.C. Thompson, G.W. Randall, Th.H. Grissard, P.T.B. Shaffer - Jour. AWWA, 23, 6, 1980, p. 344
138. J. Pandrke, C.P. Joper - Jour. AWWA, 24, 2, 1982, p. 84
139. G.P. Westerheff, A.F. Hess, M.J. Barnes - Jour. AWWA, 22, 3, 1980, p. 148
140. Z.M. Kubis, W. Giger - Nouvelles de l'AWWA, News, oct. 1977, p. 13.
141. G.F. Craun - Jour. AWWA, 80, 2, 1981, p. 40
142. M.D. Meadows - Jour. AWWA, 29, 8, 1987, p. 26
143. C.W. Randall, T.J. Grissard, B. Schaffen - Jour. AWWA, 22, 6, 1980, p. 344
144. G.P. Kay, J.L. Nykora, R.A. Burgess - Jour. AWWA, 22, 3, 1980, p. 170
145. M. Doré, J. Geislen - Water Res., 14, 1980, p. 657
146. M. Doré, E. Merlot, J. De Laut, J. Geislen - Jour. AWWA, 25, 2, 1982, p. 103.
147. B.G. Oliver, E.A. Visser - Water Res., 14, 8, 1980, p. 1137
148. Z. Karpati, J. Poliacska - Hidrologiai Közlemény, 61, 1981, p. 262
149. M.C. Kavanaugh, A.R. Trussell, J. Cromer, R.R. Trussell - Jour. AWWA, 22, 10, 1980, p. 578
150. J. Moore, R. Tuthill, D. Polakoff - Jour. AWWA, 21, 1, 1979, p. 37
151. P. Luong, C. Peters, R. Perry - Environ. Sci. and Tech., 16, 1982, p. 473
152. B. Soggerholm, G. Amy - Jour. AWWA, 25, 1983, p. 418
153. G.M. Merow, R.A. Minear - Wat. Res., 18, 1984, p. 1165
154. K. Urane, H. Waga, T. Takemasa - Wat. Res., 17, 1983, p. 604.
155. C.M. Merrow, R.A. Minear - Wat. Res., 21, 1987, p. 41
156. G.L. Amy, R.A. Minear, K.J. Cooper - Wat. Res., 21, 6, 1987, p. 649.

157. C. Speinberg - Water Res., 1, 1987, p. 95
158. C.M. Bruce, P.V. Roberts - Jour of the Environ. Engineering Div. 107, 8, 1981, p. 609
159. D.L. Harwood, J.D. Johnson, R.F. Christmann, J.H. Hess, M.J. Bolenrik - Environ. Sci. and Technol. 14, 2, 1980, p. 192.
160. A.B. Boyce, J.F. Hornig - Environ. Sci. and Technol. 17, 4, 1983, p. 202.
161. J.D. Johnson, J.N. Lensen - Res. and Technol., aprille, 1986, p. 156
162. J.P. Gould, J.T. Richards, M.G. Miles - Water Res. 18, 2, 1984, p. 209
163. J.P. Gould, J.T. Richards - Water Res., 18, 8, 1984, p. 1001
164. F. Fan, H.K. Jensen - Jour. WPCF, 59, 11, 1987, p. 969
165. I.M. Benoit, R. Jackson - Wat. Res., 21, 1987, p. 353
166. P. Chambon, M. Taveau, H. Marin, A. Chambon, J. Vial - Wat. Res., 17, 1983, p. 65
167. J. Fleischacker, S.J. Randatko - Jour. AWWA, 75, 3, 1983, p. 132
168. M. Deré, T. Blanchard, B. Langlais - Prog. Wat. Tech., 10, 516, 1978, p. 853.
169. R. Stieglitz, W. Roth, A. Kühn, H. Leger - Vom Wasser, 47, 1976, p. 347.
170. M. Jøndergaard, H.H. Schierup - Wat. Res. 16, 1982, p. 815
171. A.A. Stevens, J.M. Synons - Jour. AWWA, 69, 10, 1977, p. 569
172. A.A. Stevens - Jour. AWWA, 68, 11, 1976, p. 615
173. D. Eichelschürfer, J. Levak, K. Dinage, K. Schmid - Vom Wasser, 45, 1975, p. 17
174. R. Burgdoree, G. Francalet - Centre Belge d'Etude et de Documentation de Eaux, 316, 3, 1970, p. 118
175. J.T. Monocovitz, D.J. Rilling - Jour. AWWA, 73, 2, 1981, p. 94
176. x x x - OPP Edition Europe, 8, 1987, p. 73
177. H.D. Burkett, J.H. Faison, H.H. Kohl, K.B. Wheatley, C.D. Warley, N. Beder - Wat. Res. Bull., 17, 5, 1982, p. 874
178. K.B. Langley, B.E. Moore, C.A. Archer - Jour. WPCF, 52, 8, 1980, p. 2008
179. T. Hedberg, B. Josefson, C. Rees, R. Lindgren, T. Nemeth - Procédé d'oxyd. appliqué au trait. de l'eau potable, Karlsruhe, 1979, p. 533.
180. B. Josefson - Procédé d'oxyd. appliqué au trait. de l'eau potable, Karlsruhe, 1978, p. 237
181. A.A. Stevens, C. Breesmann, R.K. Crell, H.I. Bress - Jour. AWWA, 77, 4, 1985
182. D. Kaiser, H. Mackle - Vom Wasser, 47, 1976, p. 379
183. M. Deré - Prog. Wat. Tech., 10, 516, 1978, p. 1115
184. W. Haag, J. Heigné - Wat. Res. 17, 10, 1983, p. 1397

185. J. Heigné - The Science of the Total Environment, 42, 1983, p.169
186. K.V.Li, C.M.Kuo, J.L.Weeks Jr. - Jour. An Institute of Chemical Engineers, 25, 4, 1979, p.583
187. C.A. Backes - Wat. Res. 21, 2, 1987, p.205
188. J. Stachelin - Diss. ETH, Nr. 2342, Zürich, 1983
189. T.S. Nerzan, L.L.Hanes, R.W. Lacyenga - Jour. AWWA, 72, 3, 1980, p.176
190. E.H. Snider, F.C. Alley - Env. Sci. and Technol., 13, 10, 1979, p.1244
191. C.J. Paters, R.J. Young, R. Perry - Envir. Sci. Technol., 14, 11, 1980, p.1391
192. W.H. Dennis, W.P. Olivieri, C.W. Kruse - Wat. Res. 13, 4, 1979, p.357
193. M. Dardé, N. Merlet, T. Blanchard - Wat. Res., 62, 1978, p.427
194. I. Stieglitz, W. Roth, F. Kühn, W. Leger - Von Wasser, 47, 1976, p.347
195. I.M. Symons, P.K.U. Fu, R.C. Dressman, A.A. Stevens - Jour. AWWA, 79, 9, 1987, p.118
196. J.C. Hoff, B.S. Goldreich - Jour. AWWA, 73, 1, 1981, p.40
197. E.C. Lippy - Jour. AWWA, 73, 1987, p.57
198. R.G. Tardiff - Jour. AWWA, 69, 12, 1977, p.658
199. J.A. Cotruvo - Environ. Sci. Technol., 15, 3, 1981, p.268
200. R.G. Means III - Jour. AWWA, 78, 1, 1986, p.62
201. A.E. Greenberg - Jour. AWWA, 73, 1, 1981, p.21
202. W. Lykins, W.E. Keffsky, R.G. Miller - Jour. AWWA, 78, 11, 1986, p.66
203. K.W. Dempsey, F.O. Pipes - Jour. AWWA, 78, 11, 1986, p.47
204. R. Kesh, K. Stroberg - Acta hydrochim. hydrobiol., 8, 5, 1980, p.407
205. H. Stoeckinger - Jour. AWWA, 69, 7, 1976, p.399
206. V. Giger, F. Zürcher - Von Wasser, 47, 1976, p.37
207. V.L. Smith, I. Cosh, J.H. Brown, C.F. Bogdan - Environ. Sci. and Technol., 14, 2, 1980, p.190
208. P.R. Cairns, R.G. Lee, B.C. Apertexas, W. Beukenship - Jour. AWWA, 71, 8, 1979, p.480.
209. R.J. Bush - Jour. AWWA, 72, 5, 1980, p.289
210. E.C. Lippy - Jour. AWWA, 1, 1976, p.49
211. R.R. Trussell, A.R. Trussell - Jour. AWWA, 72, 8, 1980, p.458
212. C.J. Marienfeld, M.D. Collins, H.T. Wright, R. Reddy, G. Sharp, K. Roberts, P. Rust - Jour. AWWA, 72, 11, 1980, p.649
213. R.M. Clark, P. Dorsey - Jour. AWWA, 72, 8, 1980, p.370
214. H.F. Krayhill - Jour. AWWA, 73, 7, 1981, p.55
215. J.R. Sestendorf, A.C. Middleton - Jour. AWWA., 71, 8, 1979, p.417

216. G. E. Moore, R. Bees, L. Heayer - Jour. AWWA, 72, 1, 1980, p. 21
217. S. Onedra, M. Yamashita, S. Askina, S. Suzuki - Jour. of Chrem. 360, 1980, p. 137
218. D. T. Williams, E. R. Nestmann, B. L. Le Bel, F. M. Benoit, R. Olson - Chemosphere, 11, 1982, p. 263
219. B. A. Glatz - Jour. AWWA, 71, 7, 1979, p. 396
220. K. M. Clark, J. Morano - Jour. AWWA, 73, 1, 1981, p. 25
221. R. M. Clark, P. Darsey - Jour. AWWA, 72, 8, 1980
222. M. B. Cook, D. W. Schuare - Jour. AWWA, 78, 8, 1986, p. 66
223. F. Zücher - Analysis of Organic Micropollutants in Water, Report Dübendorf, 18 mai, 1982
224. A. A. Stevens, D. R. Seager, C. J. Elcum, R. Trussell, M. M. Deming - Jour. AWWA, 73, 10, 1981, p. 320
225. H. J. Bross - Jour. AWWA, 74, 2, 1982
226. B. Batchelor, D. Fusilier, E. H. Murray - Jour. AWWA, 79, 1, 1987, p. 50
227. K. Kelle, H. F. Entheimer, L. A. Tieglitz - Vom Wasser, 44, 1975, p. 203
228. W. Kühn, H. F. Entheimer, L. A. Tieglitz, D. Maier, E. Kars - Jour. AWWA, 70, 6, 1978, p. 253
229. J. Quinn, V. L. Enseyink - Jour. AWWA, 72, 8, 1980, p. 275
230. H. Glaze, G. R. Peyton, H. Baxley - Environ. Sci. and Technol., 11, 7, 1977, p. 425
231. K. Olson, P. D. Bethwell, D. T. Williams - Jour. AWWA, 71, 1, 1973, p. 42
232. R. Drossman, A. Stevens - Jour. AWWA, 75, 8, 1983, p. 431
233. M. K. Kel, P. V. Roberts - Environ. Sci. and Technol., 14, 8, 1980
234. A. A. Stevens, R. C. Drossman, R. K. Trussell, H. J. Bross - Jour. AWWA, 77, 4, 1985, p. 146
235. F. Zücher - Analysis of Organic Micropollutants in Water, Heland, 272, 1982
236. H. Kessner, A. Tieglitz - Vom Wasser, 42, 1977, p. 143
237. F. Zücher - Environ. Res. Materials and Materials Technology Research Programmes, Dübendorf, 22, 1982
238. F. Zücher - Ausblühbare Organochloride Verbindungen, LANAS, 1983, p. 1085
239. D. T. Duke, J. S. Iris, B. B. Burton, D. Amundson - Jour. AWWA, 72, 6, 1980
240. J. Zücher - Jour. AWWA, 73, 3, 1981, p. 154
241. J. E. Colonna, E. G. Motten, R. S. Later, J. C. Gaylor, J. J. Veto, I. L. Allen, T. A. Amad - Jour. AWWA, 73, 2, 1981, p. 119

242. M.D. Umpheres, A.R. Trussell, C.H. Tate, H.R. Trussell - Reference Number, 1981
243. W.H. Glaze, R. Bayley - Jour. AWWA, 72, 4, 1980, p. 220
244. R.C. Dresman, A.A. Stevens, J. Fair, B. Smith - Jour. AWWA, 71, 7, 1979
245. W.E. Pereira, B. Huges - Jour. AWWA, 72, 4, 1980, p. 220
246. T.A. Bellar, J. Lichtenberg - Jour. AWWA, 71, 12, 1979
247. K. Grob, G. Grob - Jour. of Chromat. 347, 1985, p. 356
248. J.N. Graydon, K. Grob, F. Zürcher, W. Giger - Jour. of Chromat., 285 1984, p. 307
249. K. Grob, G. Grob, A. Habich - Jour. of High. Res. Chromat., 2, 1984, p. 339
250. A. Habich, K. Grob - Jour. of High. Res. Chromat., 2, 1984, p. 493.
251. K. Grob, - Jour. of High. Res. Chromat., 2, 1984, p. 253
252. K. Grob, A. Habich - Jour. of Chromat. 321, 1985, p. 45
253. B.T. Kroll, M.E. Sumner, D.A. Leathard - Analyst, 3, 1986, p. 73
254. K. Grob, A. Habich - Jour. High. Res. and G. Chromat. Reprint, 6, 1, 1983, p. 11
255. K. Grob, - Jour. of Chren. 299, 1984, p. 1
256. A.A. Nicholson, O. Meress, B. Lenyk - Analytical Chemistry, 49, 1977, p. 816
257. Katherine T. Alben, J. Kaszmarezyk - Jour. of Chromat. 351, 1986, p. 497
258. C. Chaffner, W. Giger - Jour. of Chromat., 312, 1984, p. 413
259. M. Mehran, W.J. Cooper, M. Mahran, W. Jurnings - Jour. of Chromat. Science., 24, 1986, p. 142
260. L.E. Schenck, J.K. Adswald - Jour. AWWA, 73, 9, 1981, p. 497
261. J. Nelson, S. Koralifa - Jour. AWWA, 72, 7, 1980
262. R.C. Wegman, A.W. Stafstler - Wat. Res., 13, 1979, p. 651
263. M.M. Varna, R. Siddique, K.T. Daby, A. Machis - Jour. AWWA, 71, 7, 1979, p. 389
264. R.W. Brett, R. Calverley - Jour. AWWA, 71, 9, 1979
265. H. Morin, L. Renberg - Wat. Res., 14, 10, 1980
266. K. Naajima - Wat. Res. 20, 2, 1986, p. 233
267. C. Onodera, T. Muratini, H. Kalatake, E. Suzuki - Jour. of Chromat., 370, 1986, p. 259
268. M. Ahel, W. Giger - Analytical Chemistry, 57, 8, 1985, p. 1579
269. W.A. Delmette - Jour. of High. Res. and G. Chromat. 8, 1985, p. 855
270. W. Giger, M. Ahel, C. Chaffner - Analysis of Organic Micropollutants in Water, D. Reidel Pub. Company, 1983, p. 92
271. A.R. Trussell, M.D. Umpheres, Y.C. Leong, R.R. Trussell - Jour. AWWA, 71, 7, 1979, p. 385

272. R. S. Dressman, A. A. Stevens, J. Fair, B. Smith - Jour. AWWA, 71, 7, 1979, p. 392
273. M. Mehcke, K. L. Rebde, I. Brüggmann, P. Franz - Jour. of Chromat., 364, 1986, p. 323
274. J. Ozusawa, C. Louanberger, J. Tresp, W. Giger, K. Abel - Jour. of Chromat., 403, 1987, p. 233
275. K. T. Alben, J. H. Jaszmarezyk - Anal. Chem., 58, 1986, p. 1817
276. K. Abel, K. Giger, S. Molnar, C. Schaffner - Analysis of Micropollutant in Water, Dr. Reidel Publish. Company, 1983, p. 280
277. M. J. Bertrand, I. Stefanidis, A. Dennis, B. Javrasin - Jour. of Chromat., 354, 1986, p. 331.
278. Ann L. A. Stevens, T. A. Bellar, J. W. Siebelberger, W. L. Budde - Anal. Chem., 58, 1986, p. 2014
279. T. Toukioka, R. Takahira, T. Murakami - Analyst, 111, 1986, p. 145
280. J. M. Wolday, E. R. Baumann - Jour. AWWA, 71, 12, 1979, p. 726
281. J. R. Popalinski - Jour. AWWA, 70, 1978, p. 350
282. P. E. Pigeon, K. D. Linöstadt, E. R. Bennett - Jour. AWWA, 70, 7, 1978, p. 397
283. M. D. Curry - Jour. AWWA, 70, 9, 1978, p. 506
284. J. D. Hoff - Jour. AWWA, 70, 9, 1978, p. 520
285. T. P. Brofen - Jour. AWWA, 73, 9, 1981, p. 461
286. W. E. Neuman - Jour. AWWA, 73, 9, 1981, p. 472
287. R. N. King, B. I. Grossley - Jour. AWWA, 73, 9, 1981, p. 476
288. R. Rohn, A. Guid - TEM L'eau, aprilie, 1987, p. 169
289. C. R. James, G. R. O'Melia - Jour. AWWA, 74, 3, 1982.
290. G. P. Traveek - Jour. AWWA, 71, 2, 1979, p. 96
291. J. F. Young, P. C. Einger - Jour. AWWA, 71, 2, 1979, p. 87
292. x x x - Jour. AWWA, 71, 10, 1979, p. 508
293. F. L. Grasse, V. L. Feynick, R. G. Lu - Jour. AWWA, 79, 12, 1987, p. 64
294. H. Fentheimer - Jour. AWWA, 71, 11, 1979, p. 618
295. E. Heilker - Jour. AWWA, 71, 11, 1979, p. 625
296. A. P. Meijers - Jour. AWWA, 71, 11, 1978, p. 628
297. P. Schulhof - Jour. AWWA, 71, 11, 1979, p. 648
298. M. F. Shalekamp - Jour. AWWA, 71, 11, 1979, p. 638
299. R. K. Clark, P. Dorsey - Jour. AWWA, 72, 8, 1980, p. 450
300. Ms. Carty - Jour. AWWA, 71, 11, 1979, p. 683
301. R. P. Cairo - Jour. AWWA, 71, 11, 1978, p. 660
302. R. A. Gunonnan - Jour. AWWA, 71, 11, 1979, p. 690

303. P. V. Roberts, B. E. Semmens - Jour. AWWA, 74, 2, 1982, p. 113
304. M. J. Semmens, G. E. Noyard, G. Hohenstein, A. B. Staples - Jour. AWWA, 78, 5, 1980, p. 89
305. S. J. Randtke, C. P. Jepsen - Jour. AWWA, 73, 8, 1981, p. 411
306. M. C. Lee, V. L. Sneyink, J. C. Crittenden - Jour. AWWA, 73, 8, 1981, p. 440
307. M. C. Semmens, K. Ayers - Jour. AWWA, 72, 5, 1985, p. 79
308. M. J. Semmens, A. B. Staples - Jour. AWWA, 78, 2, 1986, p. 76
309. M. J. Semmens, A. B. Staples, G. Hohenstein, G. E. Noyard - Jour. AWWA, 78, 8, 1986, p. 80
310. W. Stumm, G. Furrer, B. Kauz - *Creatica Chimica Acta*, 56, 4, 1984, p. 1493
311. V. Rutis, W. Stumm - *Geochimica et Cosmochimica Acta* - 48, 1984, p. 1493
312. P. W. Schardler, W. Stumm - *From Aquatic Surface Chemistry* - Ed. by W. Stumm, Pub. by John Wiley, 1987, p. 84
313. W. Stumm, G. Furrer, E. Wieland, B. Zinder - *The Chemistry of Weathering*, Ed. by J. I. Duver Dr. Reidel Pub., 1985, p. 54
314. T. A. Wefle, T. Danirel, E. R. Baumann - Jour. WPCF, 58, 1, 1986, p. 68
315. H. Hobe, L. Sigg, W. Stumm - *Advances in Chemistry Series nr. 189*, Ed. M. Kavanaugh et J. O. Leckie Copyright by the American Chemical Society, 1980
316. J. P. Bell, M. Tzencs - Jour. WPCF, 59, 4, 1987, p. 191
317. G. Furrer, W. Stumm - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1986, p. 1847
318. H. Hepp - *Von Wasser*, 47, 1976, p. 179
319. V. Cechesi, A. Martin, F. Schultz, M. Rusu - *Simpozion "Probleme actuale ale protectiei, tratarii si epurarii apelor in RFR"*, vol. II, Timisoara, 1984, p. 81
320. R. G. Rice, M. Robson, G. W. Muller, A. G. Hill - Jour. AWWA, 73, 1, 1981, p. 44
321. D. Maier, H. Meckle - *Von Wasser*, 47, 1970, p. 379
322. x x x - *Deinfection Cometer Report*, Jour. AWWA, 74, 7, 1982, p. 376
323. R. R. Haag, J. Heigné - *Chemosphere*, 14, 11/12, 1985, p. 1659
324. L. M. Games, J. A. Stanbach - Jour. Env. Sci. and Technol., 14, 5, 1980, p. 571
325. J. Heigné - *Gas, Eaux, Eaux usées*, 65, 12, 1986, p. 773
326. J. Heigné, H. Bader - *Wat. Res.*, 22, 1988, p. 313
327. J. Buchelen, J. Heigné - *Env. Sci. and Technol.*, 18, 12, 1985, p. 1206
328. J. D. Edswald - Jour. AWWA, 71, 10, 1979, p. 588

329. C. Veot, S. Hagh. - Jour. AWWA, 73, 1, 1981, p. 33
330. B. M. Saunier, R. M. Collock, R. R. Trussell - Jour. AWWA, 75, 5, 1983, p. 259
331. W. Kuhn - Jour. AWWA, 70, 6, 1978, p. 326
332. W. R. Haag, J. Holzapf - Wat. Res., 17, 10, 1983, p. 1397
333. W. L. Page - Jour. AWWA, 73, 2, 1981, p. 105
334. R. G. Brett, J. W. Ridgway - Jour. of the Inst. of Water Engg and Sciences, Anglia, 35, 1981, p. 127
335. J. Zoligné, H. Gader - Von Wasser, 59, 1982, p. 253.
336. G. A. Walker, F. P. Lee - Jour. AWWA, 78, 3, 1986, p. 84
337. x x x - Env. Sci. and Technol., 13, 7, 1979, p. 788
338. V. Cochei, A. Martin, C. Minea - Lucr. de Inceziunea "Probleme actuale ale proteciei, tratării și epurării apelor în R.R.", vol. VI, 1984, Timișoara, p. 34
339. A. Rubbe, D. Andersen, P. Oltkina - Jour. AWWA, 73, 2, 1981, p. 98
340. T. J. Norman, L. L. Harns, R. W. Looyanga - Jour. AWWA, 72, 3, 1980, p. 176.
341. R. M. Clark - Jour. AWWA, 73, 2, 1981, p. 89.
- N. V. Bredtman Jr. P. J. Russ - Jour. AWWA, 71, 1, 1979, p. 40
343. K. E. Hull - Jour. AWWA, 72, 2, 1981, p. 101.
344. P. C. Singer, J. H. Berhardt, J. M. Colthurst - Jour. AWWA, 72, 10, 1980, p. 573
345. J. M. Colthurst, P. Singer - Jour. AWWA, 74, 2, 1982, p. 78
346. L. Bergsted, A. G. Jessing, A. Johansen - Pr. l'Oxyd. appliqué au trait. de l'eau potable - Karlsruhe, 1979, p. 568
347. D. T. Duke - Jour. AWWA, 72, 9, 1980, p. 470
348. Al. Wechsner - Aqua, 2, 1987, p. 73
349. C. Munn, P. V. Roberts - Jour. AWWA, 79, 5, 1987, p. 62
350. N. Nirmalakhandan, Y. H. Lee, R. F. Spence - Jour. AWWA, 79, 1, 1987, p. 56
351. L. J. Billette, J. L. Ingley - Jour. AWWA, 78, 2, 1986, p. 62
352. D. J. Hurd, J. C. Crittendon, J. L. Gehin, B. W. Jenkins - Jour. AWWA, 78, 2, 1986, p. 62
353. J. W. Weber, Jr. M. B. von Floit - Jour. AWWA, 73, 8, 1981, p. 426
354. W. J. Weber, Jr. M. B. von Floit - Jour. AWWA, 73, 8, 1981, p. 420
355. A. Nakoda - Wat. Res. 21, 1987, p. 717
356. A. Schalekamp - Jour. AWWA, 78, 8, 1986, p. 36
357. V. Cochei, A. Martin, Georgeta Burtică, C. Begatu, M. Roman - Emap. Probleme actuale ale prot., tratării și epurării apelor în R.R.", 1, 1984, p. 14



358. V. Cocheș, A. Martin, Georgeta Burtică, C. Bogatu, I. Scherneck -  
Certificat de inventator, nr. 240, MEI, 15 iulie, 1985
359. V. Cocheș, A. Martin, Georgeta Burtică, C. Bogatu, M. Roman,  
G. Ursu - Simp. "Probleme actuale ale prot. trat. și  
ep. apelar în RFR", 2, 1984, p. 33
360. V. Cocheș, Georgeta Burtică, A. Rengle, C. Bogatu, H. Dippeng -  
Simp. "Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelar  
în RFR", 2, 1984, p. 41
361. V. Cocheș, A. Martin, Georgeta Burtică, C. Bogatu, M. Roman - Simp.  
"Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelar în RFR"  
2, 1984, p. 2
362. V. Cocheș, Georgeta Burtică, E. Lungu, - Simp. "Probleme actuale  
ale prot. trat. și ep. apelar în RFR", 5, 1984, p. 343
363. V. Cocheș, Georgeta Burtică, E. Lungu, C. Bogatu - Simp. "Probleme  
actuale ale prot. trat. și ep. apelar în RFR", 5, 1984,  
p. 247
364. V. Cocheș, A. Martin, Georgeta Burtică, C. Bogatu, M. Roman - Simp.  
"Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelar în RFR"  
2, 1984, p. 37
365. V. Cocheș, Georgeta Burtică, A. Rengle, H. Dippeng - Simp. "Probleme  
actuale ale prot. trat. și ep. apelar în RFR", 2, 1984,  
p. 45
366. I. Schneider - Cinetica chimică. - Lit. Univ. "A. I. Cuza", Iași, 1973
367. G. I. Sturja, N. V. Djaparidze, Y. G. Mandjgalago - Sintez zeolitev  
s, rozozariadnini oationani - Tbilisi, 1986, p. 74
368. C. B. Muray, O. Hryk, E. T. Gleason - Natural zeolites, Occurrence,  
Prepartie, use - Pergamon Press, Arizona, 1985, p. 471
369. S. P. Mignons, G. Odor, M. Guillaume - Centre Belge d'Etude et de  
Doc. des Saux, 359, 1973, p. 395
370. J. V. Smith - Zeolites, 3, 1984, p. 309
371. F. Wolfe, T. Demirel, E. R. Baumann - Jour. WPCF, 58, 1, 1986, p. 68
372. V. Cocheș, Georgeta Burtică, E. Lungu, C. Bogatu, - Comunicată la  
Al III-lea Congres Național de Chimie, 1, București,  
1988, p. 101
373. B. Batchelar, D. Fusilier, S. Murray - Jour. AWWA, 78, 4, 1986, p. 156
374. M. Doré - Jour. AWWA, 74, 1982, p. 103
375. T. M. Lai, D. D. Eberl - Zeolites, 6, 1986, p. 129
376. D. Barthelemy - La Recherche, 111, 11, 1980, p. 311
377. C. B. Murphy, O. Hryoyk, T. Gleason - Natural Zeolites, O'Brien and  
Engineers, Inc., 1304, Buckley Road, New York, p. 471

378. A. Bărbat - Lucrările primului simpozion "Zeceliți în tehnologia modernă", Inst. Politehnic Iași, 1983, p. 355
379. A. Bărbat - revista de Chimie, 25, 1, 1984
380. V. Coșeci, L. Hălaj, A. Martin - Simpozion "Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelor în R.R.", Timișoara, 2, 1984, p. 165
381. V. Coșeci, B. Lărinzi, Georgeta Burtică, D. Ilea - Brevet de invenție, nr. 70056, 1981
382. V. Coșeci, A. Martin, Georgeta Burtică - Brevet de invenție nr. 92473, 1987
383. V. Coșeci, B. Lărinzi, Georgeta Burtică, D. Ilea - Simpozion "Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelor în R.R." 2, 1984, p. 95
384. V. Coșeci, Georgeta Burtică, B. Lărinzi, E. Hermar, K. Fede - Buletin Științific și Tehnic - IPT, Timișoara, fasc. 1, 1981.
385. V. Coșeci - Buletin Științific și Tehnic, IPT, Timișoara, 16, fasc. 1, 1971, p. 177
386. V. Coșeci, B. Lărinzi, Georgeta Burtică, D. Ilea - Brevet de invenție, nr. 86427, 1984
387. V. Coșeci, Georgeta Burtică, L. Măsu - I-a Conferință "Sisteme moderne de epurare a apelor și gazelor reziduale", ICPCHEM, 2, 1986, p. 7
388. V. Coșeci, A. Martin, Georgeta Burtică, L. Măsu - Buletin Științific și Tehnic, IPT, 26 (40), fasc. 1, 1981, p. 27
389. V. Coșeci, Georgeta Burtică, C. Turtureanu - Al III-lea Simpozion "Echipamente și instalații pentru epurarea și valorificarea substanțelor utile din apele reziduale, București, 2, 1985, p. 132
390. V. Coșeci, A. Martin, Georgeta Burtică, L. Măsu - Buletin Științific și Tehnic IPT, 33, fasc. 1, 1988
391. V. Coșeci, A. Martin, Georgeta Burtică, L. Măsu - Buletin Științific și Tehnic, IPT, 33, fasc. 1, 1988
392. C. Renaud, P. Le Clapier, G. Blanchard, G. Martin - RM L'eau, 6, 1980, p. 259.
393. V. Papp, E. Kalló - Acta Chim. Acad. Hung. 106, 2, 1981, p. 131
394. V. Coșeci, Georgeta Burtică, C. Mititelu - Simp. "Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelor în R.R.", 2, 1984, p. 97
395. Chlan-choo Wu, P. M. Kochwend - Environ. et Technol. 20, 1986, p. 717

396. M. Semmens, J. Klieve, D. Schelrich - *Wat. Res.*, **15**, 1981, p. 665
397. V. Coșeci, Georgeta Burtică, M. Cîndea - *Simp. "Probleme esențiale ale prot. trat. și ep. apelor în RFR"*, **4**, 1984, p. 261
398. J. Hlavay, Gy. Vigh, V. Olasz, J. Inzedy - *Water Research*, **16**, 1982, p. 417
399. K. Farri - *Natural Zeolites, occurrence, properties, use* - Pergamon Press, Oxford, 1978, p. 441
400. J. R. Klieve, M. J. Semmens - *Wat. Res.*, **14**, 1980, p. 161
401. V. Papp, D. Kalle - *Acta Chim. Acad. Hung.* **106**, **2**, 1981, p. 131
402. V. Coșeci, Georgeta Burtică, E. Lungu, L. Măguș, C. Bogatu - *Revista de Chimie*, sub tipar.
403. I. Roman - *I-a simpozion tehnic șt. "Zeoliți în tehnologia modernă"*, I. P. Iași, 1983, p. 384
404. T. J. Lin, D. G. Connell - *Anal. Chem.*, **52**, **4**, 1986, p. 830
405. D. H. Everett - *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, **65**, 1978, p. 103
406. J. Bell, M. Tszes - *Jour. ACF*, **59**, **4**, 1987, p. 151
407. M. Brezeanu, F. Pacu - *Chimia combinațiilor complexe*, Buc. 1984, p. 293
408. M. Cruceanu, E. Popovici, M. Bîlbă, N. Neam, L. Vlădeanu, M. Rusu, - *Site moleculare zeolitice*, Ed. științifică și Eds. București, 1986.
409. Ju. Tarasievici, V. Dorosenko, V. Rak, C. Svitilski, M. Sambarski - *Himia i tehnologia vodi*, **5**, 1985, p. 65
410. Ju. Tarasievici, F. Rudenko, V. Kravcenko, V. Poliakov - *Himia i tehnologia vodi*, **4**, 1982, p. 160
411. Ju. Tarasievici, - *Himia i tehnologia vodi*, **10**, 1988, p. 210
412. V. Kravcenko, Ju. Tarasievici, F. Rudenko, C. Ceșenke, A. Cerestișevski, N. Kravcenko - *Himia i tehnologia vodi*, **10**, **3**, 1988, p. 255
413. Ju. Tarasievici, V. Dorosenko, F. Rudenko, Z. Ivanova - *Himia i tehnologia vodi*, **10**, **4**, 1988, p. 315
414. V. Coșeci, Georgeta Burtică, S. Duracu - *Voi. III - Simpozion "Zeoliți în tehnologia modernă"*, Iași, 1987
415. V. Coșeci, Georgeta Burtică, A. Turtureanu, C. Bogatu - *Al III-lea Simpozion "Zeoliți în tehnologia modernă"*, Iași 1987.
416. V. Coșeci, A. Martin, Georgeta Burtică, C. Bogatu - *Al III-lea Simpozion "Echipamente și instalații pentru valorificarea substanțelor utile din apele reziduale"*, Buc. **2**, 1985, p. 366

417. L.I. Guntar, L. Alekseeva, M. Petronobskaja, L. Pascutaia,  
V. Proghiaschi, L. Hircenco - *Himia i tehnologia*  
*ved.*, 2, 6, 1985, p. 59.
418. V. Căcheci, Suzana Burtică, S. Lungu, F. Măsu, C. Bogatu - comunica-  
tă la Simpozionul "Isoldevanie i primeneniie prirodnih  
resursov", în care de apariție în volumul simpo-  
zionalului, "Bilist", oct. 1988.