

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

ING. ADRIANA MARTIN

ASUPRA UNOR ASPECTE ALE PROCESULUI DE COAGULARE
SI ALE APLICARII ACESTUIA LA TRATAREA SI EFURAREA
APELOR

TEZA DE DOCTORAT

CONDUCATOR STIINTIFIC
Prof. dr. ing. VASILE GOCHICI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- 1981 -

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VOIA" TIMIȘOARA	
Vol.	434003
Dulap	331 G

Dedic această teză memoriei
fiului meu, Octavian

Autoarea își exprimă și pe această cale gratitudinea și profunda recunoștință față de Prof.Dr.Ing.V.Cocheci, îndrumătorul întregii sale activități științifice și conducătorul științific al prezentei teze de doctorat.

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

C U P R I N S

	<u>pag.</u>
1. INTRODUCERE	1
Bibliografie	15
2. SUSPENSII ȘI COLOIZI ÎN APELE NATURALE ȘI	
REZIDUALE	16
2.1. Considerațiuni generale	16
2.2. Suspensii coloidale	19
2.2.1. Considerații privind caracteristicile	
... generale ale colozilor	19
2.2.2. Considerații privind structura	
... particulelor coloidale	22
2.2.3. Considerații asupra dublului strat	
... electric și distribuției potențialului ..	25
2.2.4. Considerații privind stabilitatea sis- ..	
temelor coloidale	31
Bibliografie	37
3. COAGULAREA, ETAPA ESENȚIALĂ A PROCESULUI DE	
LĂȘĂRI A APEI	40
3.1. Conceptul de coagulare în tehnologia apei	40
3.2. Teoria procesului de coagulare	43
3.2.1. Fenomenul de destabilizare	43
3.2.2. Fenomenul de transport	51
3.3. Reactivi de coagulare	58
3.3.1. Reactivi clasici	58
3.3.2. Coagulanți anorganici complecși	59
Bibliografie	72

4. CONSIDERATII ASUPRA UNOR FACTORI AI PROCESULUI DE COAGULARE	74
4.1. Influența caracteristicilor apei	74
4.2. Influența condițiilor tehnice	76
4.3. Contribuții la stabilirea interdependenței unor factori de bază ai procesului de coagulare	77
Bibliografie	85
5. HIDROLIZA AGENTILOR DE COAGULARE	86
5.1. Hidroliza sărurilor de fier, aluminiu și titan	86
5.2. Cercetări asupra hidrolizei unor coagulanți anorganici complecși	90
Bibliografie	104
6. COAGULAREA PE FILTRE	105
6.1. Privire comparativă între cinetica depunerii particulelor prin coagulare și prin filtrare	105
6.2. Cercetări privind influența mărimii particulelor în suspensie asupra procesului de depunere prin filtre rapide cu nisip	109
Bibliografie	119
7. APLICATII ALE PROCESULUI DE COAGULARE, IN TRATAREA SI EPURAREA APELOR	121
7.1. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale din industria galvanotehnică	121
7.2. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale din industria textilă	131
7.3. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale provenite dintr-o uzină chimică anorganică	144
7.4. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale orașenești	154
7.5. Folosirea polielectrolitilor indigeni la tratarea apelor de suprafață	163
7.5.1. Polielectroliti anionici și polimeri neionici	163
7.5.2. Polielectroliti cationici	175

7.6. Contribuții la epurarea prin metode fizico- chimice a apelor reziduale cu conținut de detergenți	183
8. CONCLUZII	198

1. INTRODUCERE

"Apa este cel mai bun dintre lucruri" - Pindar

Apa este cea mai mare bogăție a planetei noastre, este cea mai semnificativă componentă a mediului ambiant, fără de care existența naturii, a vieții și activității umane este imposibilă.

Acum 2500 de ani, Thales din Milet sublinia că apa este singura substanță care se găsește concomitent în natură în trei stări de agregare - gazoasă, lichidă și solidă. A fost, de asemenea, printre primii care au recunoscut prioritatea apei în cadrul tuturor elementelor care formează lumea.

Poate că tocmai datorită acestei însușiri unice, apa ca element l-a atras pe om de-a lungul întregii sale existențe. A cercetat-o și a studiat-o cu conștiinciozitate, dar ea a rămas totuși pentru el aproape o necunoscută pînă în zilele noastre.

Orice descoperire de noi însușiri fizice sau chimice ale apei constituie și un progres în cunoașterea unor noi legi fizico-chimice. Nivelul mării a devenit punctul de referință pentru geodezie, geofizică și alte științe care au nevoie de o bază fixă. Punctul de înghețare și de fierbere a apei constituie fundamentul sistemului Celsius. Densitatea apei a devenit bază pentru determinarea densităților relative ale altor lichide. Proprietățile specifice ale unuia din izotopii H_2 , deuteriul, au făcut posibilă utilizarea pe scară industrială a energiei nucleare, etc.

Dezvoltarea omenirii a fost și este strîns legată de existența apelor dulci și a celor sărate, a apelor mari și mici, stătătoare sau curgătoare. De la cetele de pitecantropi, la locuințele lacustre, la așezările de pe malurile apelor, la civilizația Nilului, a Tigrului și a Eufratului, a fluviului Galben, de la omul-pescar la multilateralul om contemporan, apele au constituit o resursă naturală esențială, cel mai adesea dătătoare de belșug, spunem cel mai adesea - pentru că apa este și un element primejdios, departe de a fi supus total, care a dus și duce și astăzi la o serie de dezastre și suferințe, în diverse părți ale Pămîntului.

În prefacerile neîntrerupte ale vremii, populația a crescut continuu, iar cerințele de apă și față de apă s-au mărit considerabil. Această stare de lucruri a situat problema apei, sub toate aspectele ei economice și sociale, în categoria preocupărilor actua-

le de prim ordin pentru umanitate. Soluționarea problemelor, care se pun în prezent, va avea consecințe importante în diferite domenii și va antrena schimbări radicale în concepția omului cu privire la apă, la valoarea și corelarea între diferitele ei utilizări, cu toate implicațiile legislative și politice.

Pentru a ajuta dezvoltarea socială și economică a unei țări, apa trebuie să îndeplinească două condiții esențiale: cantitate suficientă și calitate corespunzătoare.

Rezervele de apă ale Pământului se pot clasifica astfel /1/:

a. rezerve seculare sau statice - în toate verigile hidrosferei (mări, râuri, lacuri, etc.) și sub diferite stări de agregare - lichidă, solidă, gazoasă;

b. rezerve dinamice sau care se refac anual, de apă dulce, denumite uzual, resurse de apă.

Această clasificare este convențională, deoarece toate apele naturale se refac (reîngiesc) în timp, diferența constând numai în intensitatea procesului.

Pe baza datelor actuale /1/, rezervele seculare totale au fost estimate la 1338 mil. km³ din care doar 2,53% sînt ape dulci. Cea mai mare parte a apei se găsește în Oceanul Planetar, adică 1338 mil. km³ sau 95,5%.

Majoritatea apei continentale este sub formă solidă și se găsește în ghețari și zăpadă în Antarctica, Groenlanda și Arctica, cantitatea totală fiind de mai mult de 24 mil. km³ sau 68,7% din rezervele de apă dulce. Această apă este greu accesibilă pentru folosințe practice.

Volumul de apă în litosferă (umiditatea din sol și apele subterane) este estimat, pe baza unui calcul aproximativ, la cca. 25,7 mil. km³: cca. 10 mil. km³ fiind apă dulce, restul fiind sărată.

Rezervele de apă din lacuri sînt de 176,4 mil. km³, majoritatea fiind concentrate în lacuri mari, cu suprafețe depășind 100 km².

Căștile de apă (fluviile, râurile), în timpul perioadei secetoase, conțin o valoare mult de 2000 km³ de apă.

Apele Oceanului Planetar, mările, râurile, lacurile, ghețarii, apele de suprafață, în litosferă, apele atmosferice și apele din constituția organismelor și formează un înveliș unic al Pământului - hidrosfera - cu toate verigile strîns corelate.

Alte decât acestea sînt și alte tipuri de resurse naturale, apa în

evoluția ciclului său, se transformă dintr-o stare în alta, circulând de pe suprafața pământului în atmosferă, de pe suprafața pământului în ocean și din ocean pe pământ, se reface (regenerează) în d continuu și se autopurifică. Apa se reînnoiește repede în râuri, schimbându-se la fiecare 16 zile, în medie, comparativ cu perioada de refacere a apei din ghețari, a apei de adâncime și a celei de mare, care este de mii de ani /1/(tab.I).

Tabelul I

Perioada de refacere a rezervelor de apă

Tipul de apă	Perioada de refacere	Tipul de apă	Perioada de refacere
Oceanul Planetar	2500 ani	Rezerve de apă din lacuri	17 ani
Apă de adâncime	1400 ani	Ape de mlaștină	5 ani
Umiditate din sol	an	Ape din râuri, fluvii	15 zile
Ghețuri polare și zăpadă veșnică	2700 ani	Apă din organismele vii	cîteva ore
Ghețari din zonele de munte	16 ani	Umiditate din atm.	8 zile
Gheață subterană din zonele de gheț	10000 ani		

Expansiunea demografică, concentrarea urbană, dezvoltarea industriei și extinderea zonelor irigate au ca rezultat creșterea substanțială și continuă a consumului de apă.

În prezent nici o ramură a economiei nu se poate dezvolta fără apă. Producția unei tone de petrol necesită 10 m^3 de apă, a unei tone de oțel 20 m^3 apă, 1 tonă țesături de lână 600 m^3 , 1 tonă de fibre sintetice 1000 m^3 , etc.

Industria energetică este un mare consumator de apă. Astfel, o uzină termoelectrică modernă necesită cca. $1,2-1,6 \text{ km}^3/\text{an}$ apă pentru a produce 1 milion kW energie. Uzinele energetice atomice, construite intens în multe țări, necesită de cca. 1,5-2 ori mai multă apă.

Volumul total de apă utilizat în prezent, la scară mondială este de cca. $3000 \text{ km}^3/\text{an}$, din care pentru satisfacerea cerințelor populației, $100 \text{ km}^3/\text{an}$, ale industriei $630 \text{ km}^3/\text{an}$, iar ale agriculturii $2100 \text{ km}^3/\text{an}$.

Consumul industrial și municipal de apă diferă considerabil de consumul de apă pentru agricultură, și prin pierderile de

apă nerecuperabilă. Apa folosită pentru alimentările industriale și municipale (casnice), cu excepția unor oarecare pierderi, se reîntoarce în emisarii naturali aproape în același volum, pe când cea mai mare parte (până la 75%) a apei folosită la irigații se evaporă și intră în atmosferă.

Pentru a evalua balanța apei pe continente, pentru anul 2000, este esențial a se compara necesarul de apă cu cantitatea resurselor de apă regenerabile (scurgerile medii anuale). Datele prezentate în tab. II arată că spre anul 2000, consumul mondial de apă va atinge cca. 13% din resursele de apă regenerabile, 6,7% fiind pierderi de apă recuperabile.

Tabelul II

Compararea necesarului de apă cu cantitatea de resurse regenerabile

Continutul	Scurgeri totale anuale km ³	Consum de apă în				Consum de apă, % din vol. scurg. totale			
		1970		2000		1970		2000	
		To- tal	Nere- cup.	To- tal	Nere- cup.	To- tal	Nere- cup.	To- tal	Nere- cup.
Europa	3210	320	100	730	240	10,0	3,1	23,0	7,5
Asia	14410	1500	1130	3200	2000	10,4	7,6	22,7	13,9
Africa	4570	130	100	380	250	2,8	2,2	8,3	5,5
America de Nord	8200	540	160	1300	280	6,6	2,0	15,8	3,0
America de Sud	11760	70	50	300	130	0,6	0,4	2,6	1,1
Australia + Oceania	2390	23	12	60	30	1,0	0,5	2,5	1,2
TOTAL (rotunjit)	44540	2600	1600	6000	3000	5,8	3,4	13,0	6,7

Deoarece resursele de apă regenerabile nu pot fi niciodată utilizate complet, este mai corect de a se compara consumul de apă cu cantitatea resurselor de apă care poate fi actualmente utilizată, ținând cont de distribuția extrem de inegală a scurgerilor fluviiale în timp și spațiu. Este foarte dificil de a determina această mărime, dar se presupune că, în părțile locuite ale planetei noastre, consumul real de apă depășește cu greu 25% din resursele regenerabile de apă dulce (scurgeri anuale totale).

Există de p. acum regiuni în care rezervele de apă nu mai sînt suficiente. Actual, în zona franceză Lille-Roubaix-Turcoing, po-

sibilitățile de furnizare a apei sînt de 50.000 m³/zi, iar cerințele au ajuns la 60.000 m³/zi (R.Colas). La Milano nivelul apelor freatice a scăzut, în ultimele două decenii, cu cca.20 m; la Bologna, în 1945, apa subterană se găsea la 12 m adîncime, astăzi ea se întîlnește doar de la 35 m adîncime.

Pentru satisfacerea cerințelor crescînde de apă, în unele țări se întreprind diverse acțiuni, unele de mare amploare, cum ar fi proiectul francez pentru Arabia Saudită care propune aducerea unor aisberguri din Antarctica pînă în Marea Roșie pentru asigurarea apei dulci. Specialiștii ONU au elaborat un proiect pentru crearea unei mări în deșertul Sahara, prin săparea unui canal lung de zeci de kilometri, care să aducă apele Mării Mediterane în largi bazine, situate în nisipurile depresiunii Qattara. Un plan încă și mai grandios este cel care prevede topirea calotelor glaciare și modificarea substanțială a topografiei planetei întregi. Dar consecințele unora din aceste mari proiecte nu sînt încă evaluate precis, ele putînd genera mari pericole pentru omenire.

Dezvoltarea și diversificarea resurselor existente se realizează prin acțiuni multiple așa cum rezultă din tabelul III /1/.

Tabelul III

Program de îmbunătățire a alimentărilor cu apă

Nr. crt.	Măsura propusă	T a r a
1.	Baraje și rezervoare de stocare (fără stații hidro)	Belgia, Bulgaria, Canada, Cipru, Cehoslovacia, Finlanda, Franța, RDG, RFG, Ungaria, Italia, Malta, Olanda, Polonia, Portugalia, <u>România</u> , Spania, Elveția, Turcia; RSS Ucrainiană, URSS, Anglia, SUA, Iugoslavia.
2.	Sisteme de canale și apeducte	Austria, Belgia, Bulgaria, RSS Bielorusă, Canada, Cipru, Cehoslovacia, Finlanda, RFG, Grecia, Italia, Polonia, Portugalia, <u>România</u> , Spania, Suedia, Elveția, Turcia, RSS Ucrainiană, URSS, Anglia, SUA, Iugoslavia.
	Apa subterană - cercetare pentru găsirea de noi acviferi; realim. celor epuizați	Austria, Belgia, Bulgaria, RSS Bielorusă, Canada, Cipru, Cehoslovacia, Danemarca, Finlanda, Franța, RFG, RDG, Grecia, Italia, Malta, Olanda, Portugalia, <u>România</u> , Spania, Suedia, Elveția, Turcia, RSS Ucrainiană, Anglia, SUA.
4.	Desalinizare	Belgia, Grecia, Italia, Malta, Olanda, Spania, SUA.
5.	Reutilizare și reciclare	Austria, Belgia, Bulgaria, RSS Bielorusă, Canada, Cehoslovacia, Finlanda, Franța, RDG, RFG, Olanda, Portugalia, <u>România</u> , Spania, Suedia, Elveția, RSS Ucrainiană, URSS, Anglia, SUA

În multe țări, construcția de baraje și rezervoare de stocare, este acceptată ca o soluție de a intensifica alimentările cu apă și de control a deversărilor în râuri. În anul 1975, numărul total al acestora depășea, pe plan mondial, cifra de 10.000, având o capacitate totală de peste 5.000 km³.

Oțeva proiecte de conducte și apeeducte sînt neașteptat de mari, cum este, de exemplu, California Aqueduct System în SUA, care transportă apa pe o distanță de 900 km, pentru a asigura necesitățile de aprovizionare cu apă potabilă și pentru irigații; sistemul de deviere a unor cursuri de apă din nordul URSS; apeeducte depășind 200 km, au fost construite, de asemenea, în RFG; canalul Dunăre-Marea Neagră, în curs de construcție în România, etc.

Ca urmare a folosirii extensive, o serie de acviferi de adîncime au sărăcit și multe țări protejează sursele de adîncime contra poluării și a intruziunilor de ape sărate, prin stabilirea unei zone de protecție cu cerințe severe impuse ferajelor. O metodă nouă propune folosirea acviferilor ca rezervoare de stocare, care

sînt utilizate cînd apele de suprafață nu sînt adecvate pentru alimentări cu apă. Se elimină, astfel, pierderile prin evaporare, înțîlnite în cazul rezervoarelor de suprafață.

Pentru regiuni insulare cu ploii foarte puține, în zone aride și semiaride (Grecia, Malta, Spania, SUA, Australia, URSS, Kuweit, Israel, etc.) instalațiile de desalinizare sînt mai economice, uneori, decît alternativa transportului apei dulci cu cisternele. Astfel, cca. 10% din apa disponibilă în Malta se obține prin desalinizare. În Kuweit, desalinizarea s-a dezvoltat pe scară industrială, această țară producîndu-și aproape toată apa pe această cale. La fel, desalinizarea apei de mare este foarte extinsă în Israel (3 mil. m³/an), Arabia Sădită (2,3 mil. m³/an), etc.

Refolosirea și reciclarea apelor reziduale municipale, industriale și agricole este considerată, în unele țări, ca fiind, una din cele mai practice metode de reducere a necesarului de apă. De exemplu, în Japonia este în curs de stabilire un sistem în care apa să se folosească întîi pentru uz casnic, apoi în industrie. În Finlanda, în industrie de celuloză și hîrtie, se preconizează un sistem de tratare și epurare a apelor reziduale, în vederea reciclării lor, evitîndu-se, astfel, consumul de apă proaspătă. În alte țări, fabricile și centralele termoelectrice sînt obligate să folosească sisteme de răcire în circuit închis, pentru a nu consuma apa din râuri și lacuri.

Reutilizarea apei pune, însă, probleme importante în legătură cu semnificația ei pentru sănătatea publică în raport cu contaminantul incriminat (biologic, chimic sau fizic) și cu doza lui de acțiune asupra populației. De asemenea, una din problemele evaluării impactului reutilizării apei reziduale tratate asupra sănătății publice este prevederea efectului expunerii de lungă durată la doze mici de compuși potențial cancerigeni sau mutageni, prezenți în apa potabilă /2/.

Dificultățile puse de problema apei nu constau numai în satisfacerea societății umane cu cantitatea necesară de apă. Problema calității apei naturale este de aceeași importanță în relație cu dezvoltarea industriei, agriculturii, urbanizarea și poluarea intensă a cursurilor de apă de către apele reziduale și de către diferite alte reziduuri.

Cantitatea de reziduuri industriale și municipale deversate în cursurile de apă ale lumii este foarte mare, $500 \text{ km}^3/\text{an}$. Reziduurile impurificatoare, de multe ori, faș râurile și lacurile necorespunzătoare pentru uz pe o zonă vastă. Unele reziduuri industriale, chiar după epurarea mecanică și biologică, necesită o diluție de 5-25 de ori cu apă curată, în vederea reutilizării. Unele ramuri ale industriei chimice necesită chiar un volum de diluție de 200-250 de ori pentru a dilua reziduurile /1/.

Intrucât nevoia de consum crește continuu, depășind uneori sursele existente, cu toate procedeele care se aplică pentru epurarea apelor reziduale, pe zone întinse sînt folosite ape contaminate, care afectează starea de sănătate a populației. Dealtfel, OMS estimează că, pe plan mondial, aproximativ 80% din cazurile de îmbolnăviri își au sursa în apa poluată. Principalele boli hidrice, cu rata mortalității cea mai ridicată, sînt febra tifoidă și holera /3/.

Dar nu numai cantitatea de deșeuri a crescut foarte mult în ultimele decenii ci și caracterul acestora s-a modificat, apărînd ape reziduale dificil de epurat. Chiar și apele uzate menajere se schimbă, înlocuirea săpunului cu detergenții sintetici fiind un exemplu tipic, însă cele mai mari modificări au intervenit în compoziția apelor reziduale industriale. Foarte multe din substanțele chimice utilizate în prezent, precum și numeroase procese tehnologice care generează reziduuri lichide au apărut relativ recent, fiind în continuă creștere. De exemplu, vertiginosă dezvoltare a industriei chimice de sinteză, cu numeroasele sale produse, datează de numai 20-30 ani, ceea ce a dus la apariția reziduurilor necunos-

cute înainte.

Schimbarea caracterului reziduurilor reprezintă o problemă mai dificilă decât creșterea cantității lor. Până nu de mult, majoritatea substanțelor organice, fiind de origine animală, erau ușor biodegradate în natură, fiind transformate în substanțe simple, ne-nocive. Este caracteristic pentru majoritatea substanțelor sintetizate artificial, că ele sînt nebiodegradabile sau foarte greu biodegradabile. Stabilitatea și persistența substanțelor organice, sintetice prezintă avantaje considerabile în utilizarea lor, însă chiar această proprietate conduce la dificultăți în privința evacuării lor după întrebuințare /4/.

Sursele de poluare a apei sînt variate: naturale și artificiale, organizate și neorganizate, accidentale sau sistematice, temporare sau permanente, continue sau intermitente, fixe sau mobile /5/. cea mai frecventă clasificare se face după criteriul practicii, împărțind sursele de poluare după natura apelor reziduale, care sînt: ape reziduale menajere, ape reziduale orășenești și ape reziduale industriale; sau după caracteristicile fizico-chimice: ape reziduale cu conținut predominant de materii organice (apele uzate menajere, din industria alimentară, din industria de sinteză organică) și ape cu conținut predominant de materii anorganice (din industria anorganică, metalurgică, acoperiri galvanice, etc.) /6/.

Apele reziduale orășenești provin din amestecul apelor menajere cu unele ape reziduale industriale și cu apele pluviale. Compoziția acestor ape reziduale variază de la un oraș la altul, după natura industriilor, cantitatea de apă folosită de locuitori, etc. Ele conțin o mare cantitate de substanțe organice putrescibile, săruri minerale, în deosebi clorură de sodiu, hormoni, vitamine, săpunuri, detergenți, suspensii și un mare număr de microorganisme (bacterii patogene și saprofite) care provoacă o puternică contaminare bacteriologică a apei, putînd determina răspîndirea unor boli hidrice grave. De asemenea, apele reziduale orășenești, caracterizate printr-un miros greu, neplăcut, pot conține și săruri ale unor metale grele, toxice (Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Cd, etc.) /3/.

Apele reziduale industriale de natură organică provin în mare parte din: industria alimentară (fabrici de zahăr, amidon, drojdie de bere, produse lactate, abatoare, etc.), caracterizate printr-un mare conținut de materii organice putrescibile; industria ușoară (tăbăcării și fabrici textile), apele reziduale de la tăbăcării

conțin; săruri de crom, hidrogen sulfurat și sulfuri și chiar germeni patogeni (bacilul antraxului); industriile de celuloză și hârtie, care evacuează ape încărcate cu cantități mari de leșii sulfice, bogate în zaharuri și aminoacizi, furfuroi, compuși ai sulfurului, fibre de celuloză, etc. Se consideră, de exemplu, că o fabrică de hârtie de dimensiuni mijlocii echivalează, în privința poluării, cu un oraș de 500.000 locuitori.

Printre industriile chimice care evacuează ape cu un conținut ridicat de substanțe organice, neputrescibile, se numără: combinatele petrochimice, rafinările de țiței, fabricile de coloranți, distilerile de lemn, etc.

De asemenea, ape reziduale cu o puternică încărcare de substanțe impurificatoare provin și de la marile complexe de creșterea animalelor, caracterizate printr-un conținut mare de substanțe organice, în diferite stadii de descompunere și printr-un potențial patogen ridicat.

Dintre apele reziduale cu conținut predominant de substanțe anorganice, fac parte: apele de mină, din industria siderurgică, industria de prelucrare a metalelor neferoase, industria metalurgică, industria de îngrășăminte, clorododică, etc.

Aceste ape reziduale se caracterizează prin: cantități ridicate de săruri (încl, săruri de calciu și magneziu, compuși ai unor metale grele toxice - Ni, Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, săruri de Fe, compuși ai arsenului, etc.); conșii în cantități mari (praf de cărbune, substanțe argiloase etc.), care se depun în albia emisarilor, distrugând fauna bătăii; cantități mari de fenoli, gudrcane, amoniac, cianuri, hidrogen sulfurat, reactivi de flotație; uneori aciditate ridicată (pH=2-4,5, în cazul apelor de mină), etc.

În afară de categoriile de ape reziduale discutate mai sus, unii specialiști /5/, consideră ca o sursă de impurificare și apele meteorice. Acestea devin poluate mai puțin prin spălarea aerului, care nu provoacă o încălzire cu poluanți, decât la începutul căderii precipitațiilor, ci mai mult prin spălarea solului poluat cu reziduuri de diferite proveniențe: dejecții, cadavre vegetale sau animale în descompunere, substanțe chimice, microorganisme /7/. Cele mai concentrate în poluanți par a fi apele meteorice provenite din topirea zăpezilor, pentru că ele transportă toate depunerile acumulate pe sol un timp îndelungat și netransformate din cauza temperaturilor scăzute și a absenței activității biologice. Caracteristic pentru apele meteorice, în etapa actuală și în perspectivă, este po-

luarea cu pesticidele și îngrășămintele folosite pe scară largă, în agricultură.

Mai există, de asemenea, un tip de poluare, care produce tulburări funcționale grave în biocenozele acvatice. Este vorba de poluarea termică, întâlnită, în mod natural, în zonele tropicale, dar ea se datorește, în principal, deversării apelor de răcire ale centralelor energetice clasice și nucleare, care au adeseori temperaturi cu 5-12°C mai ridicate, decât acelea ale apei naturale /1/, /6/. Creșterea temperaturii apei râurilor, ca urmare a evacuării în ele a apelor calde duce la: reducerea cantității de oxigen dizolvat în apă, accelerarea reacțiilor chimice și biochimice, modificări ale condițiilor fizico-chimice ale mediului, din cauza cărora pot avea loc schimbări mari ale regimului fizico-chimic și biologic al râului, de obicei negative (perturbarea condițiilor de respirație, posibilitatea de descompunere prea rapidă a compușilor organici, reducerea anumitor specii din biocenoză și posibilitatea de apariție a altor specii, a căror calitate și cantitate nu este de dorit, dezvoltarea unor specii producătoare de boli parazitare și infecțioase) /6/.

O problemă specială o prezintă poluarea radioactivă a apelor, care poate să apară în urma unor căderi de pulberi radioactive din atmosferă, datorită apelor de răcire a reactoarelor nucleare, a apelor din minele de uraniu și thoriu, ca urmare a incorectei manipulari și depozitarii reziduurilor radioactive lichide sau solide.

În afară de deversarea organizată a apelor uzate în apele naturale, mai există încă diferite alte surse de impurificare, reprezentate prin descărcări ocazionale, neorganizate. Astfel, sînt descărcări de gunoaie, scurgeri de pe șosele, topirea cînepii și inului direct în albia râurilor, aruncarea de zgură și cenușă, rumeguș de lemn, nămoluri, borhot, etc. Mai sînt apoi descărcări accidentale de la garaje, depozitele de petrol, avarii ale vaselor petroliere, etc. Cînd râurile receptoare au debite mici, evacuările neorganizate, întîmplătoare, de materii minerale și organice pot fi foarte dăunătoare, ducînd la poluarea gravă a acestora.

Efectele substanțelor impurificatoare asupra vieții acvatice pot fi foarte complexe. În afară de efectul fiecărui impurificator în parte (toxicitate acută sau cronică), sînt periculoase și efectele rezultate în combinație cu alte substanțe (efecte însumate). La fel de importante sînt și efectele asupra oamenilor a can-

tităților mici de substanțe ingerate în timp (efecte în timp îndelungat).

Foarte periculoase sînt efectele imediate ale impurificării, apele devenind nepotabile și necorespunzătoare pentru baie, înot. Dintre efectele imediate se pot lua în considerare concentrările de bacterii din apele reziduale orășenești sau agricole, insuficient epurate și epidemiile de febră tifoidă, dizenterie, etc.

Efectele treptate ale impurificării duc la modificarea, în timp, a faunei și florei acvatice.

Viața acvatică poate fi otrăvită fie direct, prin acțiunea substanței toxice asupra organismelor înseși, fie indirect, prin distrugerea surselor de hrană potrivite. Un exemplu tipic, în acest sens este efectul fenolului asupra populației de păstrăvi. Fenolul exercită o toxicitate de cca. 10 ori mai mare asupra crustaceelor de apă curgătoare, decît asupra păstrăvilor, care se hrănesc cu aceste crustacee. În felul acesta, însă, păstrăvii pot muri datorită pierderii sursei lor principale de hrană.

Efectul negativ al poluării apelor duce și la imposibilitatea folosirii lor ca mijloace de agrement, avînd și o influență negativă, directă, asupra randamentului pescuitului.

Multe exemple vin să confirme gradul alarmant de poluare pe care îl ating numeroase ape curgătoare, sau lacuri de pe pămînt. Astfel, pentru Paris, pînă la sfîrșitul sec. al XVIII-lea sursa de apă potabilă a fost Sena. În prezent, aceasta colectează afluenți urbani și industriali, cu un debit însumat ce depășește de peste 3 ori debitul său mediu. Rinul a devenit "cea mai mare cloacă a Europei", ceea ce a determinat luarea de măsuri radicale, foarte costisitoare, în cadrul operațiunii denumită "Rinul curat". De asemenea, eforturi foarte mari, în vederea reducerii gradului mare de poluare, se fac și în SUA, mai ales pe coasta estică.

Schimbările aduse mediului ambiant au fost adesea lente și greu de sesizat, deși unele dintre ele, aparent neînsemnate, au provocat daune ireversibile (folosirea pe scară tot mai largă a unor pesticide, poluarea cu mercur, etc.).

Problemele privind mediul înconjurător își au rădăcinile în modul tradițional în care a acționat și acționează economia fiecărui stat, precum și în faptul că nu s-au evidențiat pagubele, aduse mediului ambiant, în urma diverselor acțiuni întreprinse asupra acestuia.

In țara noastră protecția mediului înconjurător constituie o problemă de interes național în scopul păstrării echilibrului ecologic, menținerii și îmbunătățirii calității factorilor naturali, dezvoltării bogățiilor naturale ale patriei, asigurării unor condiții de viață și de muncă tot mai bune generațiilor actuale și viitoare.

In acest context, problemele privind protecția mediului ambiant și în special ale apelor, sînt tratate în cadrul măsurilor de creștere economică, prin crearea unui cadru juridic, instituțional și operațional adecvat și extinderea relațiilor de cooperare internațională, la nivel mondial și regional, în acest domeniu.

La ora actuală, problemele menținerii calității vieții, ale prevenirii și combaterii poluării mediului, sînt dezbătute la nivelul celor mai înalte foruri naționale și internaționale cu rol de decizie în evoluția lumii contemporane. Pe baza datelor științifice acumulate s-au elaborat legislații de protecție a mediului, punîndu-se mai ales accentul pe aspectele de prevenire a degradării mediului ambiant.

In această conexiune, este esențial de a reorienta sistemul de măsuri de conservare a apei spre prevenirea poluării, care trebuie să fie baza protecției resurselor de apă contra înrăutățirii lor calitative.

O strategie eficientă pentru protecția calității apelor impune instituirea unui sistem de informare asupra stării curente a calității resurselor de apă, asupra schimbărilor și tendințelor de evoluție a acestora. Se impune, deci, un program complex, cuprinzător, de monitoring al resurselor de apă pe scară națională, de culegere, stocare, ținere la zi, analiză și prelucrare și utilizare efectivă a informațiilor, iar în cazul unor poluanți cu acțiune amplă și foarte nocivă - la scară internațională.

Lipsa acestor informații, culese din timp, face ca intervenția omului, în cazul cînd schimbările sînt dăunătoare, să fie numai de ordin curativ, nemișcînd fi posibilă elaborarea unei strategii, pe termen lung, pentru prevenirea lor, înainte de a deveni grave. Astfel, de exemplu, în SUA și Japonia au fost luate măsuri severe în legătură cu poluarea deterată pesticidelor și mercurului, însă numai după ce aceasta a devenit critică în unele zone ale acestor țări și a dus la consecințe foarte grave, chiar pierderi de vieți omenești.

In stadiul actual de poluare a surselor naturale și a fluxu-

lui, în continuă creștere, de noi substanțe impurificatoare, sistemele tradiționale de tratare și epurare a apei nu mai sînt suficiente, impunîndu-se, cu necesitate, introducerea de noi tehnologii și dezvoltarea continuă a celor existente. Acest lucru nu se referă numai la tehnicile de tratare și epurare, ci și la metodele de analiză a apei, la revizuirea standardelor. Dacă va continua evoluția actuală, conținutul de substanțe organice și anorganice va crește lent, dar continuu, ducînd la înrăutățirea gustului apei potabile și impurificarea ei acută și cronică. Analizele unei multitudini de probe de ape vor trebui să stabilească profilurile calității în timp și spațiu, după cum apele circulă în natură și sînt colectate, stocate, tratate, folosite și transformate în ape reziduale, care, la rîndul lor, sînt colectate, purificate și deversate în cursurile naturale de apă sau împrăștiate pe sol /3/.

O soluție radicală a problemei complexe de protecție a apei, contra înrăutățirii calității este de a micșora deversările de ape reziduale pe orice cale posibilă și, în final, de a elimina complet deversările de reziduuri poluante în apele naturale /1/. Reciclarea și reutilizarea materiilor, trebuie să devină componente intrinsece ale proceselor de producție materială, aceasta implicînd, o strînsă conlucrare, pe baze științifice, a ecologiei cu economia.

Necesitatea ecologică impune ca, înainte de începerea lucrărilor de gospodărire a apelor, să fie luate în considerare toate implicațiile ecologice. De multe ori, eficiența economică trece (sau ar trebui să treacă) pe planul doi, acordîndu-se întîietate criteriilor sociale și ecologice.

În soluționarea unor probleme complexe cum este calitatea mediului ambiant, singurul mijloc eficient este analiza sistemică, care permite să se evalueze o cantitate uriașă de relații interdependente, să se compare o multitudine de factori, să se preadă acțiunea unor elemente instabile (vînt, temperatură, climat, etc.), să se modeleze și optimizeze parametrii considerați.

O schemă completă de proiectare a protecției calității apelor este ilustrată în fig.1./8/.

Protecția calității apelor este un fenomen interdisciplinar în care intervin: aspecte politice, sociale, economice, juridice, tehnologice și științifice, pe care numai analiza sistemică le poate soluționa în mod corespunzător.

O direcție nouă se fac eforturi deosebite a constituie

informarea și educarea, pe diferite căi, a publicului larg, în vederea formării unei atitudini noi, conștiente, față de natură. Utilizarea apei este o chestiune de ține de cultură și schimbările în structura

Reprezentarea analitică a proiectării protecției apelor.

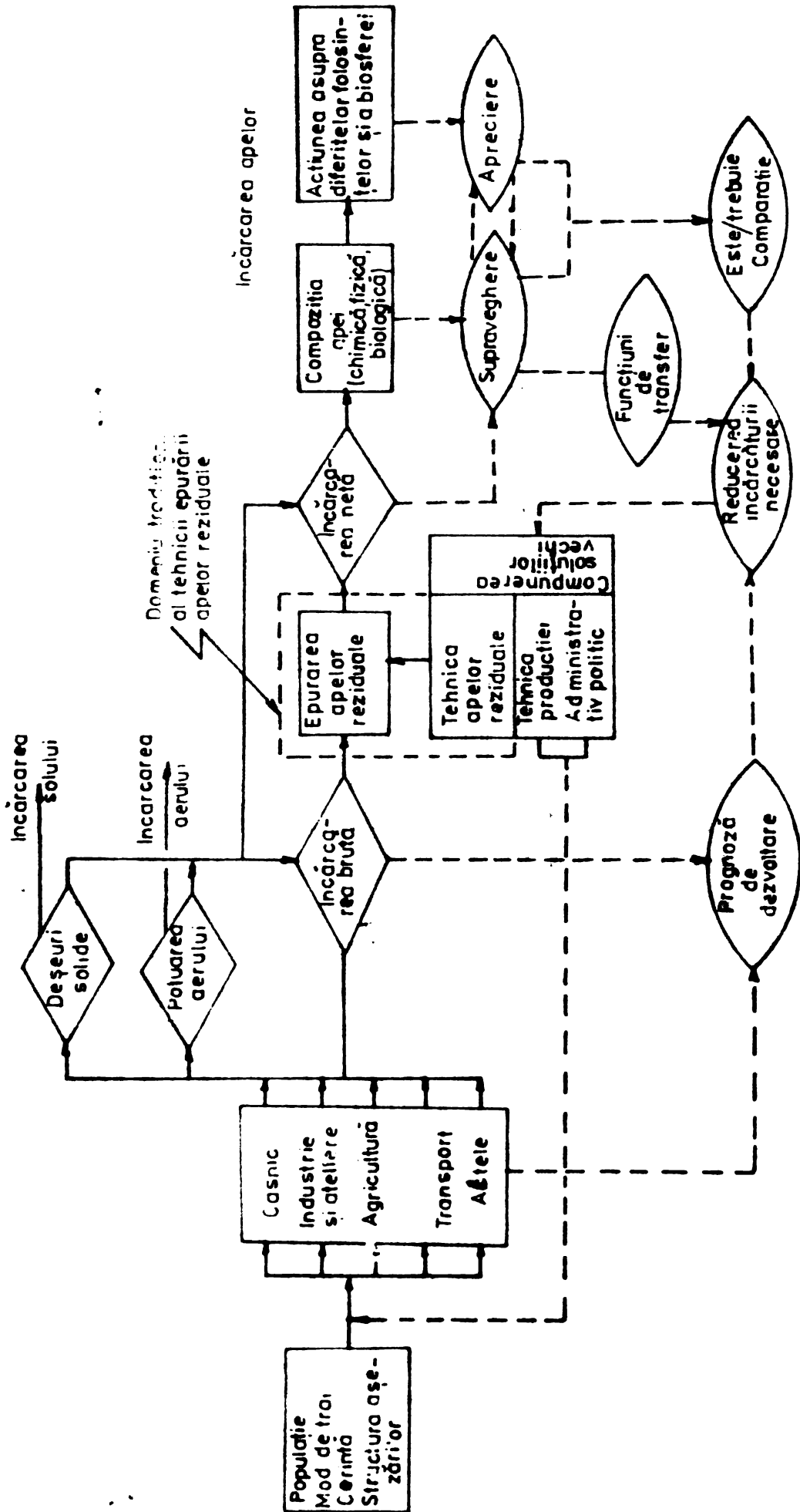


Fig. 1

sa trebuie să fie treptate și bazate pe informarea, educarea, organizarea, participarea și autoeducarea populației. Mediul social este la fel de important ca și cel fizic pentru adoptarea cu succes, a unor noi căi de utilizare a apei în diverse scopuri și, în consecință, trebuie să li se acorde o atenție egală /1/.

Problema educației ecologice are un dublu scop: educarea întregii populații a țării în vederea ocrotirii naturii și formarea de specialiști în protecția mediului.

Pare incredibil ca omul să se confrunte cu criza resurselor de apă pe planeta apoi - Pământul. Dacă se compară balanța resurselor de apă și a nevoilor lumii, din punct de vedere cantitativ și calitativ, se constată că rezervele de apă curată și corespunzătoare din punct de vedere sanitar scad în progresie geometrică, amenințând umanitatea.

Se impune, deci, reconsiderarea poziției noastre față de natură, față de această bogăție naturală, care este apa. A venit vremea "...să învățăm cum să constituim naturii bogăția împrumutată de la ea" /9/.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. x x x Water Development and Management, Proceedings of the United Nations Water Conference, Mar del Plata, Argentina, martie, 1977, p. 470-518, 2199-2215.
- /2/. Cooper, C.R., J. Invision. Eng. Dpl, nr. EMI, februarie, 1977, p. 37-47.
- /3/. Fair H.G., Geyer C.J., Okun A.D., Water and Wastewater Engineering, v. II, Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal, 1968, J. Wiley and Sons, Inc. New-York-London-Sydney, 19-4, 20-3, 20-15, 20-17.
- /4/. x x x British Water Supply, 2, 1973, p. 6-11
- /5/. Ionescu Al., Efectele biologice ale poluării mediului, Ed. Acad. RSR, București, 1973, p. 29-33.
- /6/. Mălăescu I., Biologia apelor impurificate, Ed. Acad. RSR, București, 1969, p. 41-44, 46-51.
- /7/. Roberts P.V., Dauber L., Gas-Wasser-Abwasser 56, nr. 12, 1976, p. 672
- /8/. x x x Einheitsverfahren der Wasserversorgung und Abwasserreinigung, Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie, Zürich, 1974
- /9/. Commoner B., Cercul care se închide, Ed. Politică, București, 1980

2. SUSPENSII SI COLOIZI IN APELE NATURALE SI REZIDUALE

2.1. Considerațiuni generale

Impurificarea naturală, datorită eroziunii malurilor, proceselor naturale de sinteză și de descompunere, etc., cât mai ales impurificarea datorită activității umane face ca apele de suprafață să nu prezinte calitățile necesare unei folosiri directe și pune mereu probleme noi în tehnologia apei.

Complexitatea surselor de poluare crează o gamă largă de substanțe impurificatoare, aflate atât sub formă de suspensii, cât și ca soluții reale. La aceasta se adaugă variabilitatea mare a compoziției și a concentrației elementelor componente ale apelor de suprafață, funcție de natura albiei și a efluenților, a condițiilor meteorologice, a anotimpurilor, etc.

Dintre elementele impurificatoare, substanțele în suspensie sînt nelipsite din aceste ape.

Avînd în vedere că pentru o apă potabilă, o condiție indispensabilă este limpezimea perfectă, se impune eliminarea suspensiilor atât din motive estetice, cât mai ales datorită faptului că acestea reprezintă adeseori substanțe care alterează proprietățile organoleptice, fie sînt toxice pentru organismul uman.

Prezența unor substanțe în suspensie, chiar inerte, provoacă o serie de neajunsuri și în cazul apelor industriale: vopsire neuniformă, formarea de pete pe țesături, aprotare necorespunzătoare, împiedicarea proceselor de separare din soluții, impurificarea produselor chimice, alterarea produselor alimentare, colmatarea filtrelor cu schimbători de ioni, deranjamente în funcționarea cazanelor cu aburi, etc./1/.

Apele reziduale se caracterizează în general printr-un conținut ridicat de suspensii, care ajungînd în rețeaua de canalizare pot provoca înfundarea conductelor sau prin descompunere pot da naștere la gaze toxice (hidrogen sulfurat), pot înmuia sau umfla cimentul (gudroane, coloizi organici) sau provoacă explozii (metan). Prin deversarea directă în emisari, suspensiile degradabile provoacă prin descompunerea accentuată din lunile de vară un deficit accentuat de oxigen cu urmări grave pentru fenomenul de autoepurare.

Conținutul de suspensii sau turbiditatea apei apare astfel ca un factor esențial, atât în cazul tratării apelor de suprafață

în scop, potabil sau industrial, cât și în cazul epurării apelor reziduale.

Separarea particulelor în suspensie din apele naturale și reziduale cu dimensiuni cuprinse între $0,005$ și $100 \mu\text{m}$ ($5 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{m}$) are loc în următoarele procese:

- aglomerarea particulelor în suspensie în apele naturale (argila, oxizi de fier, fitoplanton, resturi biologice);
- coagularea suspensiilor din apele naturale sau reziduale;
- biofloculare (depunerea bacteriilor și a altor suspensii în procedee de tratare biologică);
- condiționarea reziduurilor;
- filtrare, infiltrarea apelor subterane;
- precipitare (eliminarea fosfaților).

În funcție de dimensiunile lor, particulele în suspensie pot fi reținute în diferitele categorii de filtre, după cum rezultă din figurile 1 și 2.

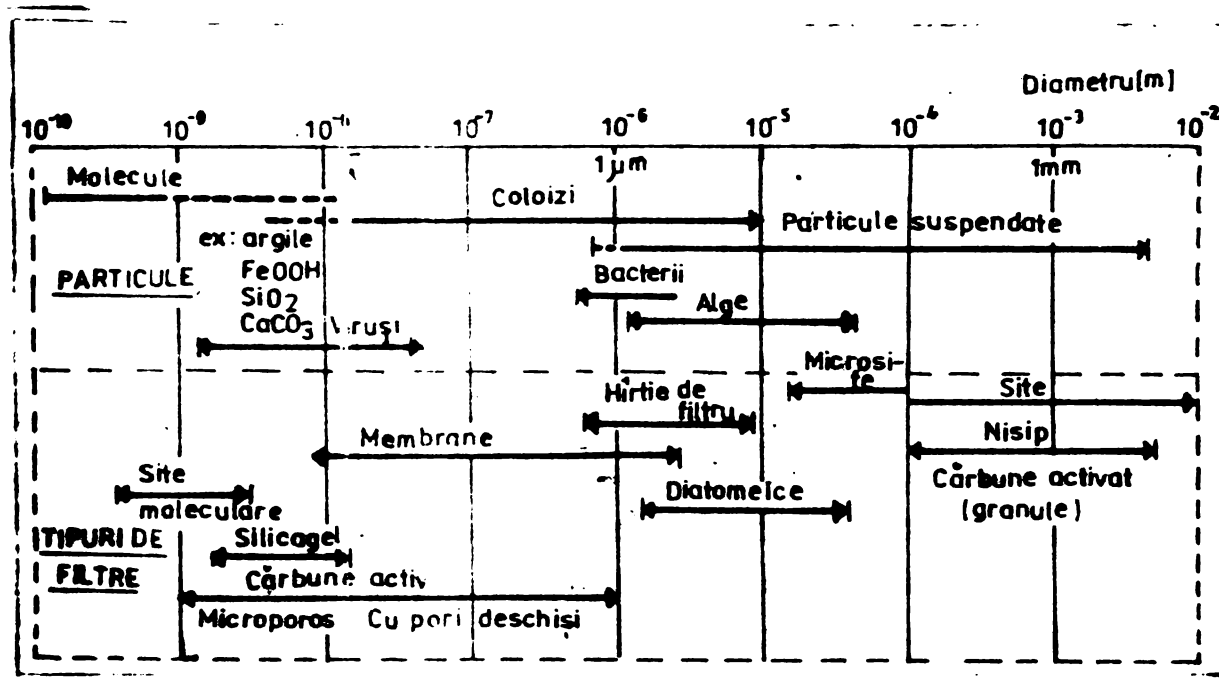
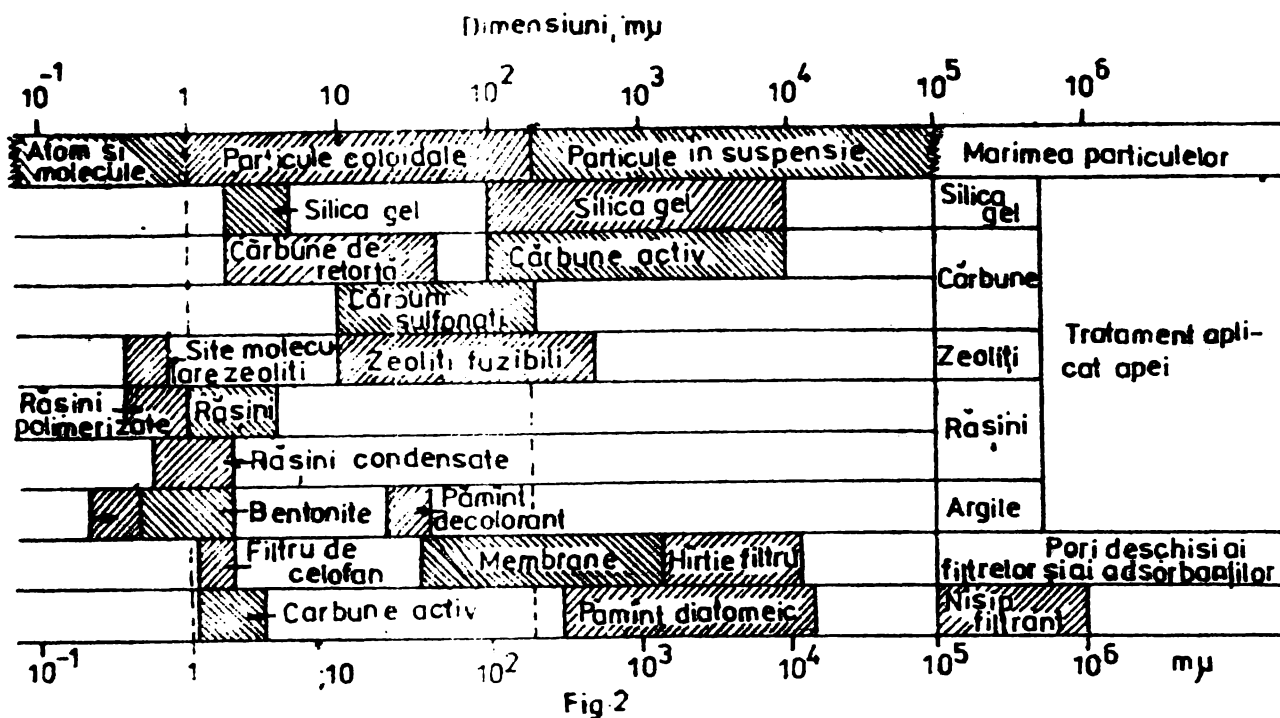


Fig.1

Rareori particulele coloidale pot fi separate prin depunere, doar când starea lor de agregare o permite sau prin filtrare, dacă aderă la grăunții stratului filtrant /2/.

Este astăzi dovedit că metodele mecanice - desnisipare, sedimentare, filtrare - nu pot asigura calitatea cerută apei în privința turbidității, singura modalitate practică eficientă în această direcție fiind tratamentul chimic, adică coagularea sau flocularea /1/ urmată de sedimentare, flotare sau filtrare.

434003
731 A



În decursul istoriei sale, tehnologia apei a cunoscut o serie de realizări remarcabile, dar majoritatea acestora se limitau la stabilirea unor procedee de exploatare. Începuturile unor cercetări științifice sistematice pentru elucidarea aspectelor complexe pe care le ridică chimia și tehnologia apei, sînt relativ recente, situîndu-se adeseori în domeniul cercetărilor interdisciplinare.

Un aport important în acest domeniu l-au adus la noi în țară cercetările întreprinse de colectivul condus de prof.dr.ing.V. Cecheci, în special în ceea ce privește procesul de coagulare.

Coagularea și-a câștigat de mai multe decenii un loc important și, bine determinat, în tehnologia tratării apelor de suprafață în scop potabil și industrial și mai recent și în epurarea apelor reziduale. Continuarea și intensificarea cercetărilor în acest domeniu s-a datorat pe de o parte cunoașterii insuficiente a legilor care guvernează procesul, iar pe de altă parte /3,4,5,6/, creșterii gradului de poluare a apelor naturale, ce crează noi probleme în tehnologia apei /7,8,9,10,11/.

Astăzi, practic se recurge toate metodele de epurare a apelor reziduale, în special a celor industriale, includînd în tehnologia lor coagularea. În cadrul sistemelor de recirculare, singura soluție de perspectivă în tehnologia apei, coagularea, reprezintă o fază obligatorie /1,2,3,4/.

În procesul de epurare propriu zise, coagularea prezintă

o gamă largă de aplicații /14,15,16,17,18,19,20,21,43,44/. Se remarcă efectele superioare, obținute în cazul unor ape puternic impurificate cu poluanți organici, de exemplu în cazul complexelor zootehnice /22/, a prelucrării țigăii /23/, industriei hârtiei /24/, prelucrării pieilor /25/, etc.

În cazul epurării apelor reziduale cu componenți predominant anorganici, pot fi menționate epurările prin coagulare a apelor reziduale de la prepararea minereurilor polimetalifere, de la fabricarea pigmentilor, de la acoperiri galvanice, ape radioactive, ape reziduale cu conținut de fosfați /26,27,28/.

2.2. Suspensii coloidale

2.2.1. Considerații privind caracteristicile generale ale coloizilor

În categoria sistemelor disperse, coloizii, adică sistemele disperse corpusculare, eterogene sau omogene, macromoleculare sau micromoleculare, cu o suprafață de separație apreciabilă /29/, prezintă particularități specifice.

Ținând seama de faptul că "această stare a materiei" constituie obiectul permanent de studiu în procesul de coagulare, se impune trecerea în revistă a principalelor proprietăți precum și a comportării coloizilor.

Coloizii nu sînt o clasă de substanțe diferită de cristalizi, așa cum erau în concepția lui Grahame la sfîrșitul secolului al XIX-lea, ci o stare dispersă în care se poate afla orice substanță.

Sistem coloidal propriu zis, poate fi considerat orice sistem care îndeplinește două deziiderate:

- să fie format din cel puțin două componente dintre care măcar una în stare condensată (lichid sau solid);

- cele două componente să fie separate printr-o suprafață mare, astfel organizată încît să fie independente geometric. Aceste particule ale fazei dispersate, poartă denumirea de particule coloidale.

În tehnologia apei, mediul de dispersie este soluția apoasă, iar faza dispersată este constituită din materii organice sau anorganice, biotice sau abiotice, de o varietate inimaginabilă dacă ne gîndim la variabilitatea și complexitatea apelor naturale, dar mai ales a celor reziduale.

Gradul înalt de dispersie a sistemelor coloidale face ca fazele solide să aibă o energie superficială specifică mare, de ordinul a câtorva milioane $\text{erg}\cdot\text{m}^{-2}$, ceea ce la suprafețe superficiale disponibile foarte mari, de ordinul a sute de $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, corespunde la energii superficiale de ordinul a $10^9 \text{erg}\cdot\text{g}^{-1}$ și ca urmare comportarea acestor sisteme este strâns legată de analiza interfeței solid-soluție, fenomenele superficiale determinând proprietăți proprii.

Dintre caracteristicile generale ale sistemelor coloidale și care pot fi determinate, se pot aminti: numărul, dimensiunile, masa și forma particulelor.

Analiza röntgenografică, precum și cercetările efectuate cu microscopul electronic, au demonstrat că particulele coloidale pot fi "liniare" sau "globulare", fără a avea în acest din urmă caz, decât foarte rar formă sferică, ele apropiindu-se mai mult de forma cubică sau octaedrică, care sînt formele cele mai simple și mai frecvente de microcristalite elementare.

Forma particulelor coloidale influențează foarte mult comportarea lor, comportarea foarte diferită, mai ales între coloizii liniari și sferocoloizi, datorindu-se în primul rînd deosebirilor de suprafață, specifică și implicit numărului și tipului de interacțiuni cu mediul. Coloizii liniari au în general o suprafață de contact mai mare și interacționează mai mult cu mediul înconjurător, ceea ce le conferă uneori și proprietăți cu totul diferite.

Diferența dintre cele două categorii morfologice principale de coloizi, se face prin diferite metode de analiză dispersă și de analiză structurală [1].

Metodele experimentale de determinare a gradului de dispersie precum și a altor caracteristici ale particulelor coloidale, fac parte din domeniul analizei disperse, care se bazează în general pe fenomene fizico-mecanice, optice și cinetico-moleculare.

Metodele bazate pe fenomenele mecanice sînt cernerea, filtrarea, ultrafiltrarea, dializa, sedimentarea.

În figura 3 sînt redată domeniile de utilizare ale metodelor microscopice, de cernere și ale metodelor bazate pe impulsuri electrice [1, c/], pentru determinarea concentrației și a dimensiunilor particulelor.

Seculometria gravitațională aplicată încă de pe timpul lui Hipocrate (400 î. n. e.) și reluată pe baze științifice de către

H. Davy (1815) se folosește astăzi curent, prin intermediul balanțelor de sedimentare automate, care înregistrează automat, și timpul de depunere corespunzător fiecărei fracțiuni cântărite.

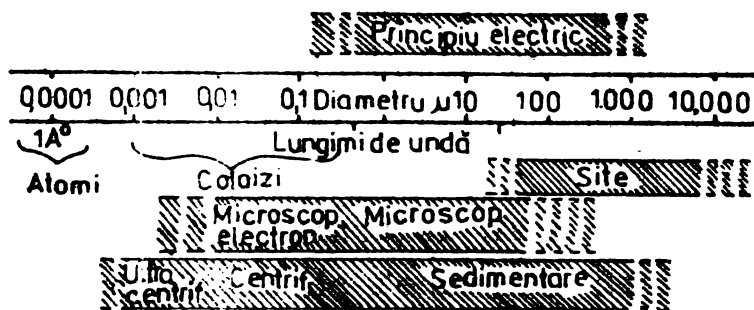


Fig.3

Fenomenele optice, generale tuturor sistemelor fizico-chimice, cum sînt reflexia, absorpția și interferența se aplică și sistemelor coloidale, dar alături de acestea, au loc și fenomene optice specifice colozizilor ca: efectul Tyndall, efectul Mie, refracția șlieren, etc./29/.

Efectul Tyndall, sau difuziunea luminii de către particulele coloidale, este fenomenul optic cel mai caracteristic. Particulele coloidale, avînd dimensiuni de același ordin de mărime cu lungimile de undă ale oscilațiilor luminoase, dau naștere fenomenelor de difracție și interferență, care se produc totdeauna la trecerea luminii prin fante sau neregularități foarte mici.

Pe fenomenul de difuzie a luminii, din conul Faraday-Tyndall, se bazează construcția ultramicroscopului, care permite determinarea numărului de particule coloidale.

Selectivitatea absorpției luminii de către faza dispersă, împreună cu fenomenul de difracție a luminii, determină culoarea diferită a solilor.

Trecerea luminii prin sistemele coloidale se supune legilor clasice ale reflexiei, refracției și absorpției.

Intensitatea luminii reflectate urmînd legile lui Lambert și Beer, a putut fi stabilită o relație a absorpției colozizilor care ține seama și de turbiditate.

Dintre fenomenele cinetico-moleculare, pentru sistemele coloidale este specifică mișcarea browniană caracterizată, atît printr-o mișcare de oscilație în jurul centrului de greutate, cît și printr-o mișcare de translație determinată de fluctuațiile de impuls.

2.2.2. Considerații privind structura particulelor coloidale

Structura particulelor coloidale este complexă și numai cunoscând concepțiile actuale asupra formării particulelor coloidale, interacțiunile care se manifestă în procesul de separare a acestora la interfața solid-lichid, poate fi îmbunătățită eficiența coliziunilor dintre particule și pot fi optimizate procesele de coagulare sau filtrare /2/.

Proprietatea substanțelor de a se dizolva într-un solvent carecarea este determinată de fenomenul de solvatare (pentru soluții apoase hidratare). Fenomenul de solvatare este o consecință a atracției între moleculele de dizolvant și cele de pe suprafața de dizolvat. În cazul formării soluțiilor reale, mărimea acestor forțe de atracție este mai mare decât mărimea forțelor de atracție a moleculelor în rețeaua cristalină a substanței dizolvate. În cazul formării unui sistem coloidal, moleculele substanței "dizolvate" se atrag cu o forță mai mare decât moleculele dizolvantului. În anumite condiții acest fenomen se oprește la dispersia coloidală, ca urmare a apariției între dizolvant și particulă a unor suprafețe de separare.

Într-un sistem coloidal mărimea acestor suprafețe de separare este considerabilă, datorită gradului de dispersie și ea este egală cu suprafața medie a particulelor înmulțită cu numărul lor /31/. Această suprafață de separare prezintă proprietăți fizico-chimice diferite de volumele ambelor faze învecinate. Această deosebire este condiționată de o rezervă suplimentară de energie superficială, iar mărirea sau micșorarea concentrației speciilor în stratul superficial are la bază fenomenul de adsorbție care se supune ecuației empirice a lui Freundlich:

$$\frac{x}{m} = ac^{1/n}$$

în care: x = cantitatea de substanță adsorbită, în mg
 m = cantitatea de substanță adsorbantă, în mg
 c = concentrația la echilibru a substanței adsorbite
 a și n = constante care se determină experimental

În funcție de caracterul fazei solide și a solventului poate avea loc o adsorbție pozitivă sau una negativă, după cum stratul superficial se îmbogățește, respectiv sărăcește în substanță solvatată. Procesul este reversibil, echilibrul de adsorbție stabilindu-se atunci când vitezele ambelor procese devin egale. Alături de

adsorbția pur fizică, pot decurge și fenomene de adsorbție și chemosorbție, care înglobează procesul pur adsorbțiv.

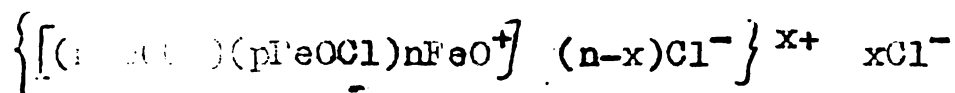
Adsorbția ionilor puternic hidratați este posibilă, numai în acele cazuri, când forțele de atracție care acționează din direcția fazei solide sînt mai mari, decît forțele dintre ioni și moleculele de apă. Dacă faza solidă cedează soluției diferiți ioni încărcîndu-se cu o sarcină electrică de semn opus ionilor cedați soluției, în jurul fazei solide formîndu-se un cîmp de forțe electrice, ionii de semn opus, care se află în soluție, atît cei cedați de faza solidă, cît și cei inițiali ai soluției, ajungînd în acest cîmp de forțe, vor fi atrași de faza solidă și concentrația lor în soluție se va micșora.

Pentru ca solii să fie stabili, este necesară existența unui mic exces de reactiv, exces care asigură formarea stratului adsorbit pe suprafața particulelor coloidale /33/.

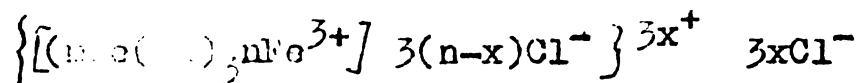
Astfel în cazul formării solilor de AgI din AgNO₃ și KI, particulele coloidale vor avea sarcini fie pozitive fie negative, în funcție de reactivul în exces, încărcarea datorîndu-se ionilor adsorbiți (Ag⁺ sau I⁻).

În cazul solului de hidroxid feric nucleul va fi format din particule de Fe₂O₃·nH₂O sau FeOOH (datorită deshidratării parțiale), precum și din particule neutre de FeOCl datorită hidrolizei FeCl₃.

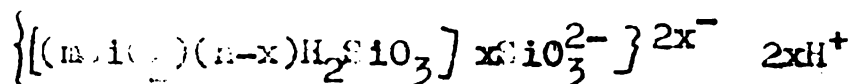
Structura micii va fi:



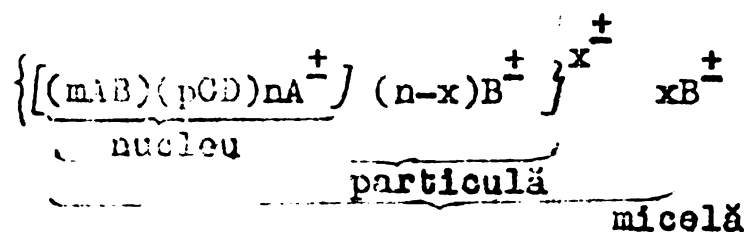
sau:



În cazul soluției de silice, nucleul micii va fi format din anhidrida acidului silicic, precum și din molecule neutre de acid silicic. Structura micii în acest caz va fi:



Se poate adăuga în concluzie următoarea schemă generală a micelilor:



în care: AB - nucleu solid; CD - moleculă neutră;

A - ioni adsorbiți (anioni sau cationi)

B - interfața solid-lichid

La interfața solid-soluție a coloizilor, ca urmare a încărcăturii reciproce a fazelor și formarea unui dublu strat electric, se stabilește o diferență de potențial electric care, în regim staționar, ia valoarea sa corespunzătoare echilibrului termodinamic, exprimată prin relația lui Nernst,

Condiția de echilibru termodinamic la interfață poate fi exprimată prin egalitatea potențialelor electrochimice:

$$\bar{\mu}_s = \bar{\mu}_{sol} \quad (1)$$

unde $\bar{\mu}_s$ și $\bar{\mu}_{sol}$ sînt potențiale electrochimice ale părții "solide" respectiv ale părții "soluție" a interfeței, sau:

$$zF\phi_s + \mu_s = zF\phi_{sol} + \mu_{sol} \quad (2)$$

unde ϕ și μ sînt potențialele electrice, respectiv chimice; z - valența ionică; F - numărul lui Faraday.

Diferența de potențial solid-soluție, respectiv potențialul electric al interfeței față de soluție, pentru o singură specie ionică, corespunzător echilibrului termodinamic, în concordanță cu relația lui Nernst va fi:

$$\psi^0 = \text{const.} + \frac{RT}{z_1 F} \ln C_1 \quad (3)$$

unde ψ^0 este potențialul electric al interfeței la echilibru, z_1 și C_1 - valența și concentrația speciei ionice dizolvate, R - constanta generală a gazelor, F - numărul lui Faraday, T - temperatura absolută.

Acastă relație particularizată descrie interfața solid-soluție dar în general poate fi vorba de un potențial mixt, potențialul ψ la interfață, fiind dependent doar de o singură specie ionică [35].

Mecanismul de apariție și stabilității coloizilor, respectiv încărcarea suprafeței și proprietățile caracteristici interfeței solid-soluție a constituit obiectul teoriei chimice și teoriei fizice.

Teoria chimică, cea mai veche, consideră coloizii ca fiind agregate cu structură chimică definită, la care sarcina primară a suprafeței provine din ionizarea grupelor ionogene complexe prezente la suprafața particulei.

Teoria fizică mai modernă introduce conceptul de dublu strat electric și semnificația factorilor fizici predominanți.

Deși teoria fizică a fost acceptată în diferite forme, mai mult sau mai puțin simplificate, la aceasta trebuie adăugați factorii chimici a căror interacțiune modifică proprietățile interfeței atât în cazul apelor naturale și reziduale, cât și în procesele de tratare /1/.

Teoria actuală privind conceptul dublului strat implică atât factori fizici cât și chimici.

Principalele tipuri de forțe, care pot apărea la interfața solid-soluție sînt forțele electrice, forțele de dispersie sau Van de Waals-London, legături de hidrogen, interacțiuni hidrofobe, admitîndu-se în general o interacțiune chimică specifică atunci cînd în procesul de adsorbție intervin alte mecanisme de legare decît interacțiunea electrostatică, de exemplu, după o schemă de tipul celei din figura 4.

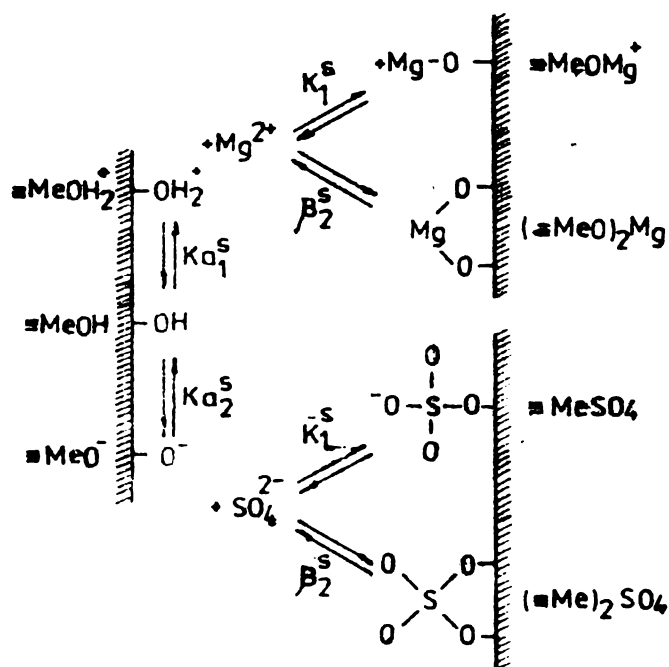


Fig.4

2.2.5. Considerații asupra dublului strat electric și distribuției potențialului

Satisfacerea condiției de electroneutralitate a sistemului solid-soluție, cere existența unor sarcini de semn contrar /1/.

Indiferent de originea sarcinilor electrice în dublu strat disocierea grupelor ionizabile din materialul dispersat, adsorbția ionilor din soluție, adsorbția unor molecule polare și disocierea lor pe suprafața solidului, condiția egalității potențialelor electro-

chimice ale celor două faze și a stabilirii potențialului electric, de echilibru termodinamic, este satisfăcută de o redistribuire a sarcinilor electrice și a materiei ca urmare a modificărilor complexe, care au loc la interfață prin acțiunea unor forțe fizice și chimice.

Ionii de semn contrar sarcinii părții solide a interfeței - indiferent dacă au avut naștere prin disocierea coloidului sau au preexistat în apă - cunoscuți sub denumirea de contraioni, se vor distribui în soluție în zona dublului strat. Corespunzător va exista și o distribuție a ionilor de același semn cu semnul părții solide a interfeței, co-ioni sau simili-ioni, la concentrații corespunzătoare în așa fel încât pe întreaga zonă a dublului strat să fie satisfăcută condiția de neutralitate.

Conceptiile asupra structurii dublului strat electric, au evoluat de la modele simple la modele mai complexe și ele vor fi prezentate cu referire la dublul strat în general, iar apoi particularizate la interfețele coloizilor.

Pentru simplificarea reprezentării, nu se vor indica și ionii din soluție de același semn cu sarcina solidului, exceptând situațiile când modelul necesită obligatoriu acest lucru.

În anul 1879 Helmholtz, a elaborat prima teorie a dublului strat, cunoscută sub denumirea de teoria Helmholtz-Perrin sau modelul condensatorului plan.

Teoria Helmholtz-Perrin presupune că sarcinile electrice ale părții solide ale interfeței distribuite într-un plan, sînt compensate de sarcina egală și de semn contrar (contraioni) din soluție, situată într-un plan la o distanță (δ_H) de suprafața de separație solid-soluție. Distanța δ_H s-a considerat de ordin molecular, iar cele două planuri cu sarcini s-au asimilat cu armăturile unui condensator plan.

Un asemenea model este prezentat în figura 5 unde: a = distribuția sarcinilor și b = distribuția potențialului.

ψ_0 este potențialul de echilibru termodinamic iar δ_H - grosimea dublului strat electric.

Practica a demonstrat că un asemenea model nu corespunde realității, datorită mai ales faptului că el nu permite descrierea dependenței capacității dublului strat de potențial și nu permite punerea în evidență a sarcinii nete din cazul fenomenelor electrocinetice.

Gouy (1910) și independent de el Chapman (1913) au elabo-

rat un model mai perfecționat al dublului strat, cunoscut sub denumirea de modelul Gouy-Chapman sau modelul dublului strat difuz.

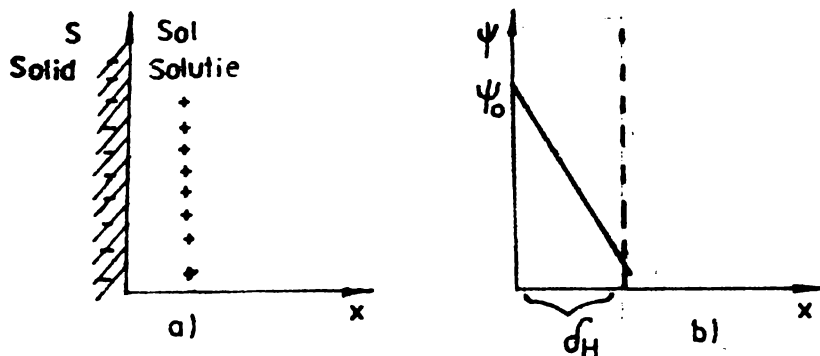


Fig.5

Potrivit acestui model, stratul de contraioni din soluție nu este compact, ci datorită agitației termice el este extins pe distanțe de 10-100 ori mai mari, decât cel de ordin monomolecular, fiind un strat difuz.

Potrivit concepției Gouy-Chapman, contraionii vor fi supuși pe de o parte atracției electrostatice datorate sarcinii părții solide a interfeței, iar pe de altă parte difuziunii sub acțiunea agitației termice înspre interiorul soluției.

În figura 6 este redat modelul dublului strat difuz (a-distribuția sarcinilor, b-distribuția potențialului), iar în figura 7 este redată distribuția concentrației ionilor la interfață (excesul sau deficitul față de concentrația aceluiași specii ionice din volumul soluției).

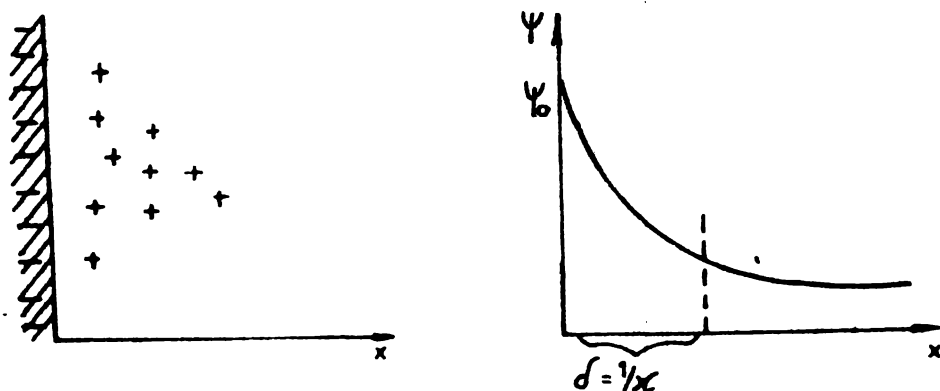


Fig.6

Grosimea echivalentă a dublului strat sau parametrul Debye-Hückel are expresia:

$$\frac{1}{\delta} = \kappa = \sqrt{\frac{4\pi F^2}{DRT} \sum z_i^2 \cdot C_i} = \text{const.} \cdot \sqrt{I} \quad (4)$$

unde I = tăria ionică.

În acest model ionii au fost considerați punctiformi, ceea ce ar însemna că s-ar putea apropia de interfață pînă la o distanță $x = 0$.

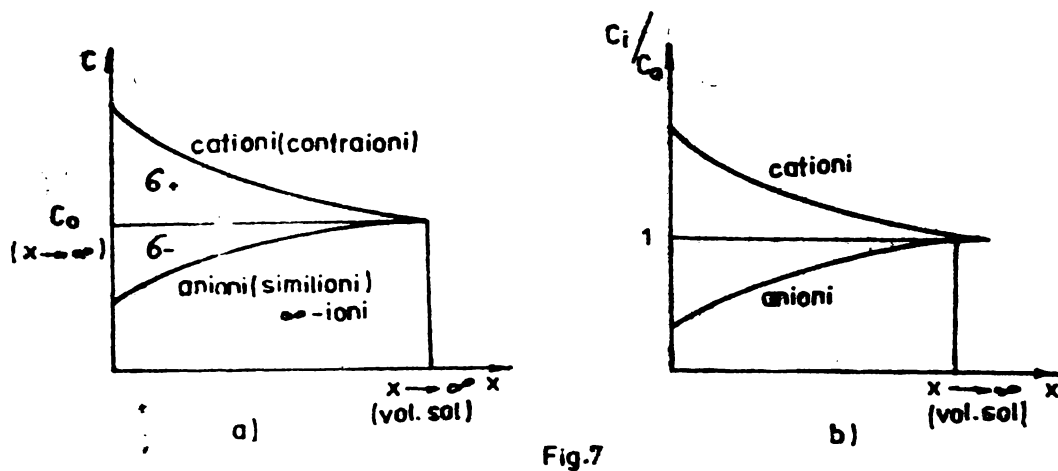


Fig. 7

În anul 1984, s-a completat această teorie, introducînd un model mai complex, în care ține seama în același timp, atît de existența stratului difuziv, cît și de aceea a stratului fix. În aceste condiții Stern introduce o nouă distanță d_H corespunzînd unui $\psi = \psi_d$ și scrie următoarea expresie:

$$d_H = \frac{\epsilon}{4\pi\epsilon_s} (\psi_0 - \psi) \quad (5)$$

în care: ϵ = constanta dielectrică
 ϵ_s = sarcina elementară

În concordanță cu această imagine și cu toate rezultatele experimentale, la distanța d_H de la suprafața particulei, în raport cu soluția, ia naștere o diferență de potențial la limita de separare strat difuziv, denumit potențial electrocinetic și se notează cu ζ sau PZ (potențial zeta).

O etapă importantă în perfecționarea imaginii asupra dublului strat a constituit-o lucrul Stern-Grahame (1947) /30,34,38/, care ține seama și de existența specifică a ionilor și a dipolilor la interfață.

Privind acum la model în partea rigidă a dublului strat se disting două straturi fixe: stratul Helmholtz Extern (PHE-SHE) și stratul Helmholtz Intern (PHI-SHI). Distribuția sarcinilor la interfață, pentru acest model este redată în figura 8 unde este

localizată și suprafața sau planul de alunecare PA, ținând seama de asemenea și de adsorbția specifică și de hidratarea solidului.

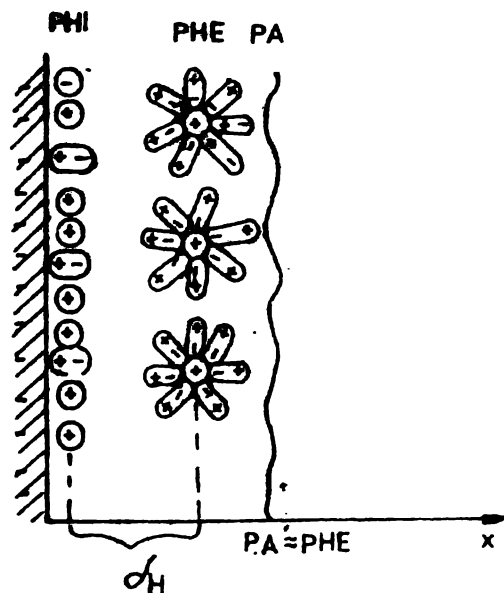


Fig. 8

Adsorbția specifică în stratul Helmholtz poate duce la modificarea sarcinii părții solide a interfeței și chiar la modificarea semnului său, la anularea și respectiv la schimbarea semnului potențialului ζ , aspect care se poate manifesta atât la formarea sistemului interfeței cât și la intervențiile ulterioare în sistem.

Modificarea sarcinii suprafeței și respectiv a potențialului său, nu are loc decât prin interacțiuni de adsorbție specifică, care implică forțe de dispersie, interacțiuni dipol-

dipol, legături de hidrogen, etc., dependente de natura solidului și a speciilor reactante.

Tratarea matematică a dublului strat electric este o problemă dificilă /41/. Utilizând ecuația lui Poisson, referitoare la interdependența densitate de încărcare potențial - se obține pentru suprafețe de separare plane, în primă aproximație funcția:

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-x/\lambda} \quad (6)$$

care conține și pe λ existent în teoria Debye-Hückel.

Cu toate că dublul strat difuz nu are o limită, se poate defini grosimea δ_D ca fiind distanța de la suprafața de separare /40/ la care potențialul a scăzut la valoarea $\frac{1}{e} = 0,37$.

Ca urmare a unei intervenții asupra sistemului coloidal, potențialul sau sarcina părții solide a interfeței se poate modifica, ceea ce apare ca o consecință a modificării structurii dublului strat și a compoziției soluției interfeței.

Un tabel relativ al diferitelor situații ce se pot întâlni la intervenția asupra unui sistem solid-soluție coloidal este redat în figura 9. Este prezentată o interfață cu partea solidă încărcată negativ, σ^+ și σ^- fiind concentrațiile de sarcină variabilă ale cationilor (surplus) și ale anionilor (deficit) la zona interfeței, C_0 - concentrația reper, σ și σ' sarcina netă la interfață σ_+ variația concentrației de sarcină a unui cation R^+

iar α și α' reprezintă figurarea poziționării curbei de distribuție a potențialului din dublul strat electric.

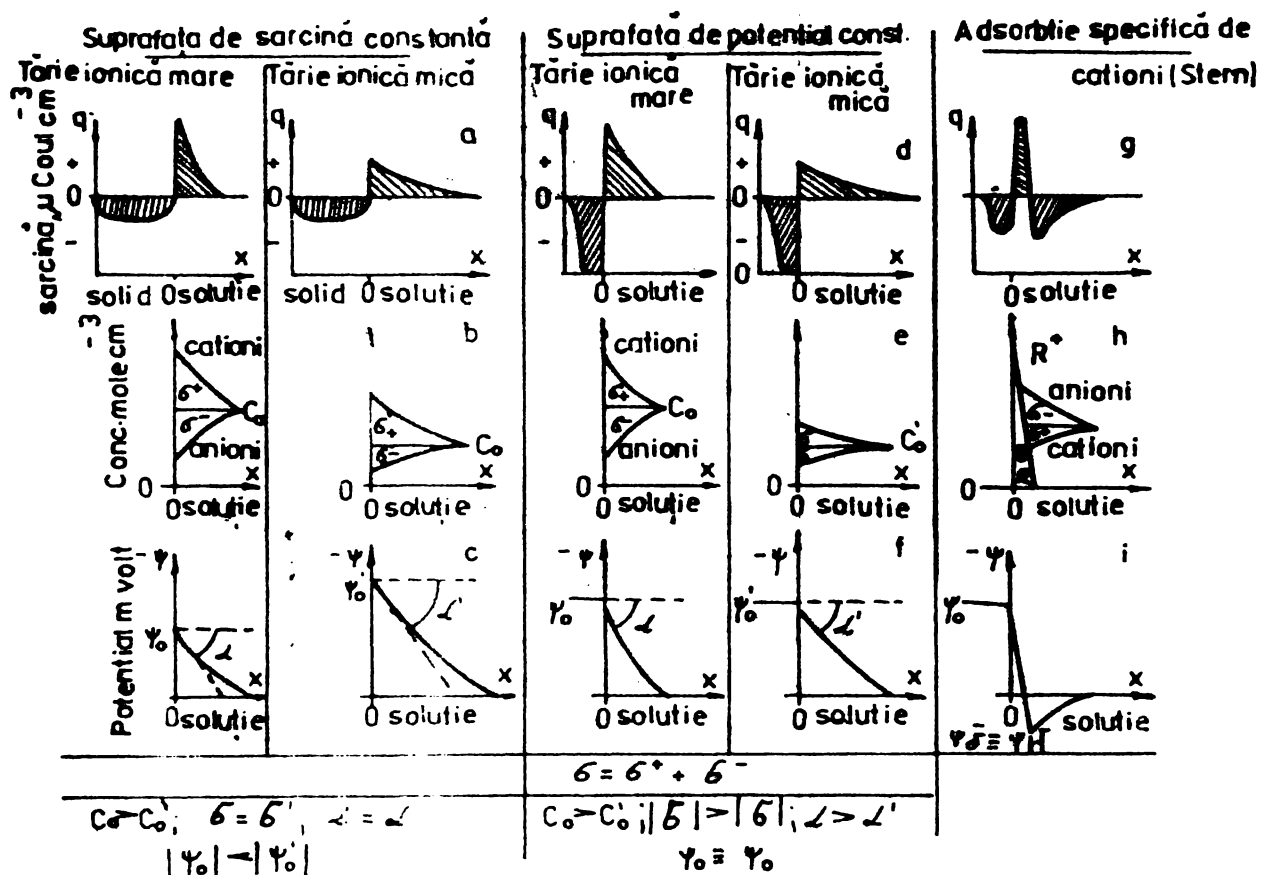


Fig. 9

Mărimile σ^+ și σ^- au expresiile:

$$\sigma^+ = zF \int_0^{\infty} (n_+ - n_{x=\infty}) dx \quad (7)$$

$$\sigma^- = zF \int_0^{\infty} (n_- - n_{x=\infty}) dx \quad (8)$$

unde n_+ și n_- reprezintă concentrațiile variabile ale anionilor și cationilor în dublul strat, iar $n_{x=\infty}$ concentrațiile din volumul soluției.

Suprafețele cu potențial constant sînt frecvente în cazul sistemelor coloidale, de exemplu solurile oxizilor de fier, iar o sarcină constantă se găsește pe un mineral, ce conține în rețeaua sa un substituenți izomeri, de ex. argila.

O reprezentare schematică a structurii dublului strat este dată de Riddick / 10/ în figura 10.

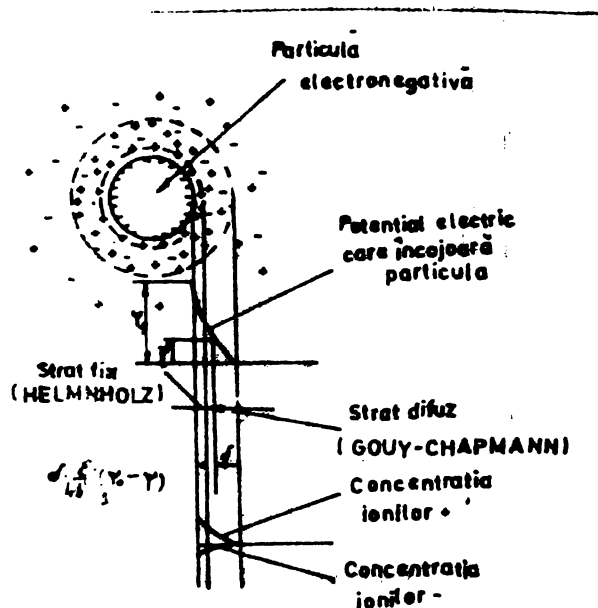


Fig 10

2.2.4. Considerații privind stabilitatea sistemelor coloidale

Forțele de la interfață și energiile potențiale ale speciilor moleculare sau ionice, joacă un rol important, atât în stabilitatea sistemelor coloidale cât și în destabilizarea lor.

Procesele care duc la distrugerea sistemelor coloidale se pot clasifica în două categorii/33/:

- procese de sedimentare, determinate de faptul că particulele fazei dispersate pot separa, prin depunere sau flotare, în funcție de raportul dintre masa specifică a acestor particule și mediul de dispersie;

- procese de coagulare, constând în mărirea particulelor fazei dispersate, respectiv micșorarea gradului de dispersie ca urmare a alipirii sau cantopiririi lor.

Correspondența acestor categorii de stabilități se pot defini noțiunile de stabilitate cinetică și stabilitate la agregare.

Stabilitatea cinetică este legată în principal de faptul că în sistemele coloidale, fenomenului de sedimentare i se opune mișcarea browniană, condiționată de gradul de dispersie al particulelor și de masa lor specifică, precum și difuziunea care duce la uniformizarea concentrației fazei dispersate.

În cazul particulelor mici, viteza de difuziune poate evita sedimentarea și de aceea la particule foarte mici, influența forței gravitaționale se manifestă numai în stabilirea unei stări de echilibru, denumit echilibru de sedimentare.

La acesta se adaugă deci ca rezultat al interacțiunii tendinței proprii a particulelor de a difuza și forței gravitației.

Pot apare două cazuri limită:

- particulele fazei disperse sînt răspîndite practic uniform în tot mediul;

- particulele fazei disperse sînt concentrate practic total în stratul inferior al sistemului, depunîndu-se ca precipitat.

Între aceste două cazuri limită, este posibilă existența unui sistem, în care concentrația particulelor fazei disperse variază uniform pe toată înălțimea sistemului.

În condițiile invariabilității gradului de dispersie și a factorilor exteriori constanți, sistemul poate păstra un timp nelimitat un echilibru de sedimentare staționar /39/.

Prin aglomerarea particulelor mici, viteza lor de sedimentare crește conform legii lui Stokes, cu pătratul razei particulei.

Datorită faptului că sistemele coloidale sînt de obicei polidisperse, se depun în primul rînd particule cu dimensiuni mai mari, observîndu-se la atingerea echilibrului o variație puternică a concentrației cu înălțimea, particulele mici depunîndu-se mai încet.

În consecință la solii cu grad mare de dispersie, echilibrul de sedimentare se atinge greu, deoarece în condiții obișnuite de păstrare, factorii legați de acest fenomen ca: agitațiile mecanice, curenții de convecție, etc., îl împiedică /33/.

Stabilitatea la agregare are un sens complet diferit decît în termodinamică, ea exprimă capacitatea unui sistem coloidal de a-și menține gradul de dispersie și de a se opune procesului de alipire a particulelor. Distrugerea stabilității la agregare este însoțită de mărirea turbidității, iar atunci cînd se termină prin depunerea fazei disperse respectiv prin pierderea totală a stabilității cinetice, procesul poartă denumirea de coagulare.

Sistemele coloidale pot fi caracterizate ca fiind stabile din punct de vedere cinetic, însă puțin stabile în privința agregării spre deosebire de sistemele cu dispersie brută perfect stabile în privința agregării, dar nestabile cinetic.

Sistemul coloidal stabil se caracterizează printr-o interfață mare solid-soluție și printr-o energie liberă mare, care dacă vor scădea vor duce la tendința de aglomerare, situație nouă care corespunde unei suprafețe și unei energii libere mai mici.

Pentru a pune în discuție stabilitatea la agregare a unui sistem coloidal și a ponderii factorului electrostatic, coulombian, cît și a interacțiunilor mai complexe din dublul strat care dic-

cează stabilitatea sistemului, se impune o trecere în revistă a distribuției energiilor potențiale la interfața solid-soluție a unui coloid.

Stabilitatea la agregare a sistemelor disperse hidrofobe - coloizi - este determinată în principal de factorul electrostatic, care acționează independent sau împreună cu factorul steric de stabilitate [34, 41, 47].

Factorul electrostatic este legat de încărcarea reciprocă a fazelor, de existența dublului strat electric și de existența potențialului particulelor, iar factorul steric se manifestă atunci când între particulele coloidale se interpun bariere materiale protectoare ca rezultat al adsorbției.

Interacțiunile de repulsie și a celor de atracție asupra stabilității sistemelor coloidale au fost studiate de Dereaghin și Landau (1941), Vevey și Overbeck (1948) fiind cunoscute în literatură sub denumirea de teoria DLVO.

Interacțiunile particulelor poate fi privită în primul rând ca o interacțiune a două duble straturi, când forțele care se manifestă sînt asemănătoare cu cele de la formarea dublului strat, respectiv forțe de respingere electrostatică și forțe de atracție van der Waals. Acestea se manifestă pe anumite distanțe și acționează asupra speciilor moleculare și ionice din cele două duble straturi. În mod analog se pot pune în evidență intervențiile asupra sistemului coloidal, de exemplu prin adăugarea de electrolit care va interacționa cu ambele straturi ale particulelor sub acțiunea aceluiași forțe.

Asimilînd particula cu o sferă, încărcată cu un strat Gouy-Chapman, ca și când sarcina coloidului ar fi concentrat la suprafața de separare [42], pot fi puse în evidență componentele tipice de interacțiune. Astfel, dacă cele două sfere încărcate cu același semn al sarcinii ajung în apropiere, în soluții diluate și fără ioni adsorbiți specific, între ele manifestă respingere coulombiană.

Variația energiei de respingere cu distanța r aproximată pentru un strat Gouy-Chapman are expresia:

$$\psi_0 \cdot e^{-\kappa r}$$

Pe lângă această interacțiune de suprafață apar încă și interacțiunile de volum care se manifestă, fie prin atracție van

der Waals care depinde de r^{-6} , fie pentru distanțe foarte mici respingerea de suprapunere a electronilor, care variază cu r^{-12} , interacțiuni reprezentate de suma $-Ar^{-6} + Br^{-12}$, unde A și B, depind de compoziția chimică a fazei disperse în soluție.

Energia totală de interacțiune rezultă din însumarea celor două tipuri de componente:

$$U_{\text{total}} = \psi_0 \cdot e^{-\lambda r} + (Ar^{-6} + Br^{-12})$$

Dependența energiilor potențiale de distanțe de la suprafața uneia din sfere, echivalentă cu cea dintre suprafețele celor două sfere este redată în figura 11.

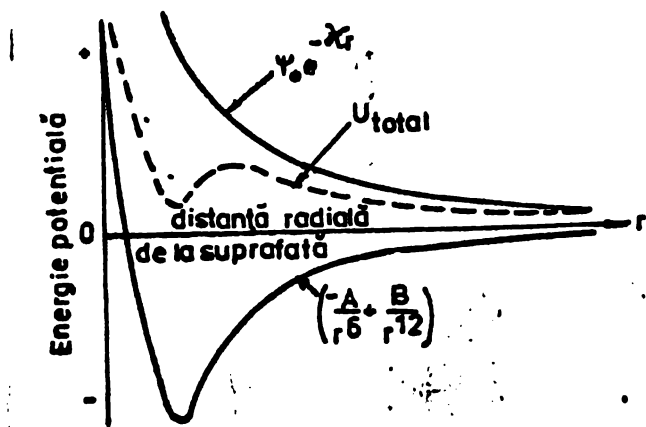


Fig. 11

Energia potențială rezultantă (U_{total}) situându-se deasupra absciselor zero, în acest caz predomină respingerea, deci particulele nu se pot liپی dacă nu se depășește bariera de energie potențială și prin urmare, sistemul coloidal este stabil.

Prin adăug de electroliți se poate manifesta fie o acțiune nespecifică fie una spe-

cifică asupra dublului strat difuz. Distribuția energiilor cu distanța radială de la suprafață este redată pentru această situație în figura 12.

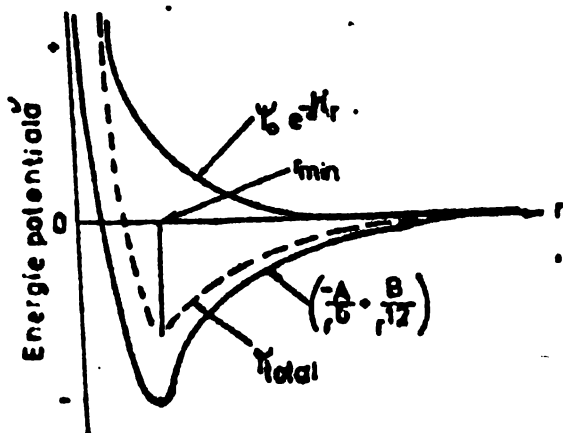


Fig. 12

S-a considerat în acest caz că interacțiunile de volum sînt nealterate, fiind o caracteristică a materialului particulelor, în schimb prin adăug de electroliți se micșorează potențialul în stratul Gouy-Chapman, inclusiv la distanța r_{min} , corespunzător la apropierea particulelor.

Stratul Gouy-Chapman este comprimat și curbe rezultate de interacțiunilor trece pe partea negativă a energiilor potențiale, ceea ce

tînd un minim (maxim în valoare absolută la distanțe r_{\min}). Cele două particule se apropie și la această distanță se lipesc, situație întîlnită în procesele de coagulare-floculare.

În situațiile reale complexe, la care intervin și modificările din dublul strat difuz, legate de adsorbția specifică a ionilor precum și modificările din dublul strat fix, imaginea este mai complexă, dar principial distribuția energiilor potențiale este asemănătoare. Forma curbei rezultante a variației energiei potențiale cu distanța poate avea aluri diferite așa cum rezultă din figura 13.

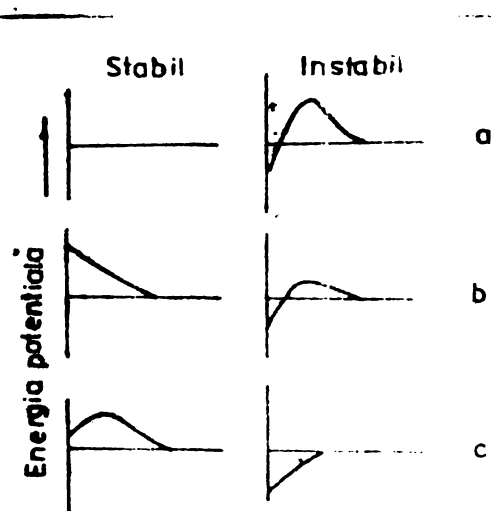


Fig. 13

Pentru coloizii stabili, partea stîngă a figurii arată fie o predominare a forțelor de respingere, fie o compensare a celor două efecte. Nestabilitatea care apare la schimbarea semnului energiei potențiale se manifestă în domeniul în care predomină forțele de atracție.

Disponerea curbelor rezultante poate fi alterată nu numai prin adaus de electroliți, ci și prin intervenții de altă natură: mecanice,

radiații, modificarea temperaturii, etc., în principiu factori care schimbă starea energetică a sistemului și a particulei.

În modelele fizice simple s-a făcut abstracție de complexitatea proceselor reale de formare a sistemelor coloidale, de stabilizare și destabilizare a lor.

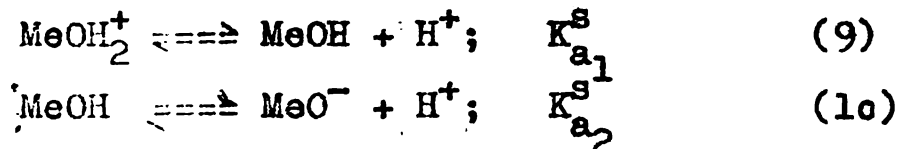
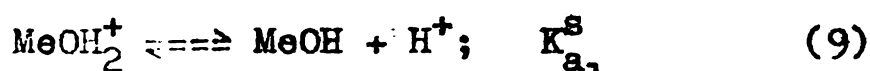
Particularizat la cazuri concrete, modelul dublului strat trebuie imaginat în complexitatea sa, implicînd atît schimburi ionice cît și reacții chiar în partea fixă a dublului strat.

Așa de exemplu, în procesele de coagulare propriu zisă și de filtrare de contact (care vor face obiectul altui capitol), distrugerea stabilității coloizilor se realizează prin adăugarea unor reactivi, care măresc capacitatea de aglomerare a acestor coloizi, generînd tendința de acumulare la interfețe. Acești reactivi acționează prin intermediul unor produși de hidroliză de tipul $Me(OH)_n^Z$, care pot adsorbi fără greutate alte particule la suprafața lor.

Oxizii în special cei de Si, Al, Fe, se găsesc în cantități relativ mari în apele naturale și apar deseori ca și coloizi în sistemele de tratare ale apelor naturale și de epurare a apelor reziduale.

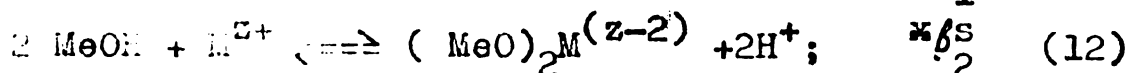
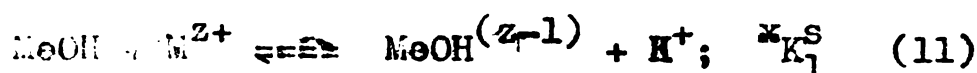
Stabilitatea coloidală a oxizilor hidratați poate fi influențată de electroliți în diferite moduri. Adsorbția specifică a cationilor și anionilor pe suprafața oxizilor hidratați poate fi interpretată prin reacții de coordinare a suprafeței.

În figura 4 sînt prezentați oxizii metalici hidratați cu comportare amfoteră, care pot fi comparați cu polielectroliții amfoteri /36/.

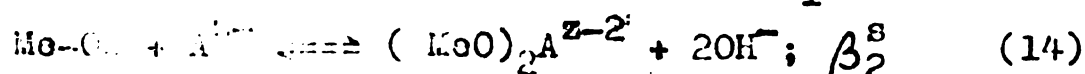
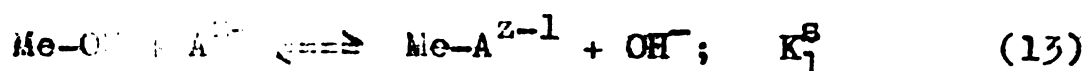


Interacțiunile oxizilor hidratați cu cationi și anioni pot fi interpretate prin formări de complecși de suprafață, sau prin echilibrul de schimb. Deoarece ioni H^+ și OH^- sînt ioni determinanți de potențial pentru oxizii hidratați, curbele de titrare alcalimetrică sau acidimetrică, pot da o explicație cantitativă asupra modului în care sarcina depinde de pH-ul mediului /37/.

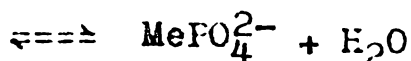
Grupele OH și suprafața oxizilor hidratați au o grupă donoare O^- , capabilă să formeze complecși, cum sînt grupările OH sau OH atașate la alte elemente (fosfați, silicați, polisilicați), protonul și ioni metalici concurează pentru coordonarea locurilor disponibile de pe suprafață:



Extinderea coordonării este legată de schimbul ionului H^+ cu M^{z+} și poate fi măsurată prin trasarea curbei de titrare alcalimetrică. În mod similar schimbul liganzilor cu anioni coordinați se la eliberarea ionului OH^- de pe suprafață și se poate urmări prin curbe de titrare.



Pentru anioni protonați, schimbul de liganzi poate fi însoțit de deprotonarea liganzilor la suprafață, de exemplu HPO_4^{2-} .



În condiții de pH ridicat adsorbția ionilor metalici poate fi însoțită de hidroliză.

Pentru exprimarea extinderii adsorbției și a sarcinii nete rezultante a suprafeței particulei unor oxizi, reprezentați în funcție de pH și de activitatea solvatului se pot folosi constantele de echilibru ale reacțiilor din ecuațiile (9)-(15) /36,37/.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. Cochei V., Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicații la epurarea apelor reziduale industriale, Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1971.
- /2/. Stumm W., *Environmental Science & Technology*, vol. 11, nr. 12, 1977, p. 1066-1077
- /3/. Packham R.F., *J. appl. chem.*, 12, 1969, p. 556
- /4/. Riddick Th.M., *Chem. Eng.*, 1961, p. 141
- /5/. Stumm W., O'Melia C., *JAWWA*, 60, 1968, p. 514
- /6/. Hahn H., *Vom Wasser*, 36, 1966, p. 172
- /7/. Oehler K.F., *Vom Wasser*, 30, 1963, p. 127
- /8/. Black A.P., Hannah S.A., *JAWWA*, 53, 1961, p. 438
- /9/. Weitzer I.I., *Vodostrojstvo i sanit. tehn.* 6, 1963, p. 17
- /10/. Matsumura T., Ishiyama T., Mamura T., *Ann. Rep. Rad. Centre Osaka* 3, 1962, p. 32, recenzat în *Wat. Poll. Abstracts*, 845, 1964
- /11/. Liebmann H., *Proc. 2 int. Conf. Wat. Pollut. Res.* 2, 1964, p. 269, recenzat în *Wat. Poll. Abstr.* 285, 1967
- /12/. Rao M.N., Sastry C.A., *Envir. Hlth, India*, 10, 1968, p. 265, recenzat în *Wat. Poll. Abstr.* 1431, 1969
- /13/. Rebhun M., Narkis N., Israel, *J. Chem.*, 4, 1966, p. 99, recenzat în *Wat. Poll. Abstr.*, 668, 1967
- /14/. Ionescu T. și alții, *Ape industriale și reziduale*, Ed. Tehnică, București, 1964
- /15/. Meinck F., Stoof H., Nohlschütter H., *Industrieabwässer*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1960
- /16/. Sierp Fr., *Die gewerblichen und industriellen Abwässer*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967
- /17/. Negulescu M. și alții, *Epurarea apelor uzate industriale*, Ed. Tehnică, București, 1968

- /18/. Edzwald K. James, Asce M., Haff D. James, Asce A.M., Boak W. James,
Journal of Environmental Engineering Division,
Dec. 1977, p. 989-999.
- /19/. Beardsley A., Journal AWWA, Ian. 1973, p. 85-90
- /20/. Alan S. Rubin, Hugh Block Sidge, JAWWA, febr. 1979, p. 102-109
- /21/. Goldshmid Tanhum, Rubin J. Alan, Chemistry of Wastewater Tech-
nology, p. 59-80
- /22/. Ionescu D.T., Constantinescu S., Zbîrcea I., Al 39-lea Congres
Internațional de Chimie Industrială, vol. I,
1970, p. 4/63
- /23/. Ionescu T., Ape industriale și reziduale, Ed. Tehn. București, 1964
- /24/. Woodard F.E., Etzel J.E., J. Wat. Poll. Contr. Fed. 37, 1965, p. 990,
recenzat în WPA, 113, 1966
- /25/. Sproul J., J. Wat. Poll. Control Fed., 38, 1966, p. 508, recenzat în
WPA 1580, 1966
- /26/. Vosnesenski S.A., Chem, Zh1., 132, 17342, 1961
- /27/. Pöpel I., Dissertation, T.H. Darmstadt, 1966, recenzat în Wat. Poll.
Abstr. 659, 1967
- /28/. Sastry C.A., Envir. Abh, India, 7, 1965, p. 213, recenzat în Wat.
Poll. Abstr. 98, 1967
- /29/. Tilenschi S., Chimie coloidală, Ed. Tehnică, București, 1964
- /30/. Berg H. Robert, American Society for Testing Materials, 1958,
ASTM
- /31/. Holutte I., Veröffentlichungen der Abteilung des Lehrstuhls für
Wasserchemie, T.H. Karlsruhe, Heft 4, 1969
- /32/. Endo H., Krka i de - Besu Eišci Kenkinsokho 12, 196, p. 178-183
- /33/. Kireev V.A., Chimie Fizică, Ed. Tehnică, București, 1962
- /34/. Mîndru I., Leau M., Chimia macromoleculilor și coloizilor, Ed.
Didactică și pedagogică, București, 1972
- /35/. Stumm W., Morner I., Aquatic Chemistry, Ed. Wiley-Interscience,
N.Y. (1970)
- /36/. Rubin Alan, Chemistry of Wastewater technology-Ann Arbor
Science, Ohio, USA, 1978
- /37/. Stumm W., Hohl E., Ber. Bng, Croat. Chem. Acta 48, 491, 1976
- /38/. Cochechi V., Revista de chimie 23(I), 32, 1972
- /39/. Martinova O., opuscula apelor prin coagulare, Ed. Energ. de Stat,
Moscova, 1951
- /40/. Riddick Th.M., JAWWA, Aug. 1961, p. 1018
- /41/. Schäfer W., Veröffentlichungen der Abteilung des Lehrstuhls
für Wasserchemie, T.H. Karlsruhe, Heft 3, 8-34

- /42/. Bockris O.M., Reddy A.N.N., Mac Donald-London, vol.2, 623-845,
845, 811-916, 1970
- /43/. Cochei V., Pop V., Scalogiu R., Martin A., Lörinczi E., Bul.
Științ. și tehnic IPT-Chimie, fasc.1, p.7-14,
1978
- /44/. Cochei V., Pop V., Martin A., Lörinczi E., Bul. Științ. și tehnic
IPT-Chimie, tom.23(37), fasc.1, 1978, p.15-21

3. COAGULAREA, ETAPA ESSENTIALA A PROCESULUI DE LIMBIRE A APEI

3.1. Conceptul de coagulare în tehnologia apei

În ultimul deceniu al secolului trecut, necesarul tot mai mare de apă potabilă a dus la înlocuirea filtrelor lente cu filtre rapide /1/, care pot fi exploatate pentru debite de apă mai mari. Aceste filtre au apărut mai întâi în marile orașe din America și apoi în Europa. Eficiența de purificare al acestor filtre este însă mai redusă decât al filtrelor lente, ceea ce a impus necesitatea găsirii unui procedeu de pretratare a apei cu reactivi chimici, înaintea filtrării, procedeu cunoscut în tehnologia apei sub denumirea de coagulare.

La început coagularea consta dintr-o simplă adăugare de reactivi chimici în apă brută, înainte sau în instalația de limpezire. Noul procedeu a fost aplicat inițial asupra apelor cu conținut ridicat de substanțe humice, argile și alte suspensii. Ca și coagulanți s-au folosit clorura de fier și sulfatul de aluminiu cu adăug de lapte de var.

Din această limbire chimică s-au dezvoltat metodele moderne de coagulare și flocculare, folosite astăzi la tratarea apelor naturale impurificate și la spurarea apelor reziduale /2/.

Coagularea este astăzi tratamentul cel mai frecvent practicat după dezinfecție, reprezentând cel puțin jumătate din costurile de tratare /3/.

În procesul de stabilizare și de tratare a apei în scop industrial, coagularea devine o etapă obligatorie și indispensabilă, căștigându-se astfel bine meritat. În spurarea apelor reziduale ea se dovedește a fi cea mai eficientă, impunându-se ca o operațiune de mare importanță, putând constitui și un tratament de primă mână specific.

Amplitudinea acțiunii coagulanților aplicate în tehnologia apei, scoate în evidență domeniul acțiunii acestui tratament a mărit cu mult față de turbidității (limpezire), acțiune la care adeseori este limitată.

Prin urmare, coagularea este o etapă înărră cărora coagularea s-a dovedit a fi eficientă în următoarele cazuri:

- în cazul apelor turbide, cu conținut ridicat de suspensii, fosfați, nitrați, fier, aluminiu, mangan, cupru, zinc, cadmiu, cianuri, cloruri, sulfuri, seleniu, bor, bariu, plumb, etc.

riu, cianuri;

- poluanți organici: culoare, miros, oxidabilitate (COO, COT, CBO), compuși cu azot, sulf, hidrocarburi aromatice policiclice, pesticide, agenți supraactivi și alți activi;

- microorganismele: viruși, bacterii, alge.

Fiecare poluant citat poate fi eliminat într-o proporție optimă, dar condițiile de eliminare sînt adeseori diferite.

Rezultă că procesul de coagulare nu acționează doar asupra coloizilor clasici (minerali, hidrofobi, conform teoriei DLVO), ci și unuia dintre avantajele compușilor inerti sau biotici din care mulți se găsesc dizolvați în apă, determinînd mecanisme de acțiune diferite.

Coagularea și flocularea sînt tratamente fizico-chimice ale apei care preced faza de separare lichid-solid /3/, avînd drept efect crearea unor agregate ușor separabile.

Sensul acordat acestei afirmații și natura mecanismelor care le sînt asociate sînt încă larg discutate.

Deși descriu fenomene diferite, cei doi termeni sînt folosiți de unii autori, în sensul mai larg pentru cuprinderea în întregime a procesului, alții autori îi folosesc doar pentru descrierea unor faze ale sale.

Purchas /13/ face distincție între cei doi termeni, incluzînd în discuție și precipitarea, astfel încît cei trei termeni puși în ordinea precipitare-coagulare-floculare indică procese care formează un spectru continuu. Desigur, reprezentarea este simplificată, ținînd seama de faptul că pot exista suprapuneri în privința mecanismului fiecărui proces în parte, mecanisme care au fost prezentate în capitolul anterior.

Preocupările continui ale specialiștilor în căutarea unui termen unic, mai cuprinzător, pentru fenomenele care se produc în procesul complex de limpezire a apei cu reactivi chimici, sînt prezentate în tabelul 1, /4/.

Cele trei etape indicate precum și fenomenele corespunzătoare nu intervin neapărat întotdeauna.

În particular se pune problema în destabilizare, unde în funcție de natura reactivului utilizat și de compoziția apei tratate, fenomenele aparțin uneia sau alteia din categorii. Ordinea etapelor indicate este însă respectată. O caarecare confuzie este legată de etapele de destabilizare și de transport, deoarece fenomenele legate de cele două (de exemplu mișcarea browniană)

Prezentarea relațiilor dintre termenii și termenii asociați
 stadiile coagularii-flocularii / 31

ETAPE	DEFINIȚIE	TERMINOLOGIE (curență)
1. ORGANA REACTIVULUI (particula sau adjuvant de flo- culare, sau ip- siv, sau flo- culant sau flo- culant)	1.1. Prezența: dizolvare, ionizare, polimerizare..... 1.2. Introducerea în apă caldă, încălzire, contactul reactiv- particule solide 1.3. ... 1.4. ...	Diluție Amestec rapid Floculare
2. TRANSPORTUL PARTICULOR (CONTACT ÎNTR-UN MEDIU COLONIAL)	2.1. Coagularia dubioasă este lactio prin contra- ioni nehidrolizabili (inter-acțiune electrostatică) 2.2. Micșorarea potențialului de suprafață prin adsorb- ția ionilor la suprafața particulelor (hidroxocom- plecși sau alți, reacții chimice) 2.3. Inglobarea într-un precipitat (Sweep flocculation) 2.4. Formarea de punți între particule prin adsorbția specifică a speciilor polimere	Coagulare Floculare Floculare pericinetică Floculare ortocinetică
3. TRANSPORTUL PARTICU- LELOR (Contact între partico.)	3.1. Mișcarea browniană (pentru particule cu $d < 1 \mu m$) 3.2. Mișcarea apei (gradient de viteză G) 3.3. Mișcarea particulelor (sedimentare, flotare.....)	Micro- floculare Flocu- lare
4. SEPARARE	Sedimentare, decantare, flotare, filtrare.....	Agregare

pot accelera prima etapă. Terminologia cea mai curentă asociază destabilizarea coagulării și transportul floculării, cele două fenomene constituind agregarea.

Un mare număr de autori utilizează terminologia lui La Mer și Healy /4,5/, unde coagularea este redusă la fenomenele electrostatice ale destabilizării (etapa 2.1 din tabelul 1), flocularea constituind etapa următoare.

Cea mai mare parte a autorilor americani dau prioritate termenului de coagulare /5/ care reprezintă totalitatea fenomenelor, flocularea nefiind decât transportul particulelor. Alți autori în sfârșit nu folosesc decât termenul de floculare /6,7/.

Trebuie de altfel recunoscut că practica tratării apelor și "tehnica" concretă, corespunzătoare este mai mult legată de floculare decât fenomenele fizico-chimice temporare și adesea misterioase ale coagulării /3/.

De curînd a apărut termenul de microfloculare, care reprezintă un compromis interesant pentru a caracteriza faza litigioasă, care se găsește între "adevărată" coagulare și "adevărată" floculare. Etapa legată de adăusul speciilor coagulante (sau floculante dacă este vorba de formarea de punți), trebuie de asemenea luată în considerare în ansamblul proceselor.

3.2. Teoria procesului de coagulare

Odată cu încercările de elucidare a fenomenelor, care au loc în timpul coagulării, s-a stabilit că procesul de coagulare este rezultatul unor fenomene distincte, care se pot petrece succesiv sau simultan:

- formarea agentului de coagulare prin dizolvarea, difuzia, hidroliza și polimerizarea produșilor de hidroliză;
- destabilizarea dispersiei coloidale stabile, sub influența reactivului de coagulare;
- transportul particulelor destabilizate, asigurînd ciocnirile dintre acestea și provocînd aglomerarea lor.

3.2.1. Fenomenul de destabilizare

Mecanismul prin care acționează produșii de hidroliză ai coagulantului, asupra dispersiei coloidale a constituit obiectul mai multor studii și teorii. Din punct de vedere istoric, s-au formulat două teorii limită /2,15/:

- prima teorie, teoria chimică; admite ipoteza că sarcina

primară a particulelor coloidale crește prin ionizarea grupelor ionogere complexe de la suprafața particulelor, iar destabilizarea se datorește interacțiunilor chimice cu formarea complecșilor și transferul protonilor;

- teoria fizică, se bazează pe teoria dublului strat și pe semnificația factorilor fizici predominanți: adsorbția contraionilor, reducerea potențialului zeta, formarea perechilor de ioni și destabilizarea /15/.

Se admit astăzi, în legătură cu mecanismul coagulării, trei teorii:

- teoria fizică sau teoria comprimării dublului strat;
- teoria adsorbției contraionilor și a neutralizării sarcinii;

- teoria chimică (La Mer) a adsorbției și formării de punți

Teoria fizică a coagulării. Destabilizarea sistemelor coloidale are loc atunci când bariera de energie este suficient de redusă, iar nivelul energetic al aglomeratelor rezultate este mai scăzut decât al celor inițiale. Această scădere se poate realiza, fie prin reducerea potențialului particulelor coloidale (modificarea concentrației ionilor, care determină acest potențial sau adăusul de contraioni), fie prin comprimarea părții difuze a dublului strat electric prin mărirea concentrației ionilor din soluție.

Practic aceste condiții se realizează prin introducerea unor soluții de electroliți cu contraioni nehidrolizabili, așa numiți electroliți indiferenți. În aceste condiții coagularea are loc datorită interacțiunii dintre coagulant și particula coloidală, ea fiind cunoscută și sub denumirea de coagulare nespecifică sau prin contra ioni și este caracterizată printr-o micșorare a vitezei de migrare electroforetică.

Destabilizarea datorată electroliților are drept consecință deci scăderea potențialului electric superficial ca urmare a comprimării dublului strat difuz și a scăderii factorului de respingere. Destabilizarea are loc în condiții optime, când $PZ = 0$. Mărirea acestei acțiuni este determinată de valența și raza contraionului. Cu cât valorile acestora sînt mai mari, cu atât este mai mare capacitatea de adsorbție și de penetrare prin planul de alunecare în stratul de adsorbție și în consecință grosimea stratului difuz se va micșora.

Aplicarea teoriei DLVO la coagularea cu electroliți conduce la concluzia că puterea de coagulare, respectiv concentrația critică de coagulare se distribuie conform regulii Schulze-Hardy, numită și legea inversului puterii a șasea. Expresia matematică a dependenței concentrației critice de coagulare de valența ionilor /16/ este redată de relația:

$$C_1 : C_2 : C_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \quad (1)$$

Ea se poate explica calitativ pe baza izotermei de adsorbție a lui Freundlich.

Decarece diferiții ioni cu aceeași valență, sînt hidratați diferit și acțiunea lor de coagulare este diferită.

O importanță mare o au ioni încărcăți cu sarcină de semn opus, care prin volum și polarizabilitate influențează adsorbția în stratul Stern. Astfel, concentrația critică de coagulare scade cu creșterea polarizabilității, adică cu creșterea capacității de adsorbție a contraionului.

În anumite cazuri se constată că, prin adăugarea unor cantități mai mari de electrolit are loc redizolvarea precipitatului, respectiv restabilizarea sistemului coloidal, concomitent cu schimbarea contraionilor în stratul difuz și schimbarea semnului potențialului Zeta după ce a trecut prin punctul zero.

Această comportare determinată de adsorbția în stratul Stern, sau de schimbul ionic, nu poate fi explicată numai prin teoria DLVO, care explică efectul de destabilizare al contraionilor ca o consecință a comprimării dublului strat electric prin efectul tărierii ionice. Concentrația agentului de coagulare în exces nu poate produce deci restabilizarea dispersiei coloidale, deoarece atracția electrostatică nu poate atinge decît cel mult neutralizarea sarcinilor electrice și nicidecum inversarea lor.

Totodată, teoria fizică nu permite evaluarea corectă a concentrației critice de coagulare. Concentrația critică de coagulare (sau pragul de coagulare), adică concentrația minimă a agentului de coagulare care produce destabilizarea dispersiei, ar trebui să fie dependentă de concentrația încărcării superficiale a colozilor, lucru care în practică se confirmă foarte rar.

Numeroase date experimentale au scos în evidență faptul că domeniul pH-ului optim de hidroliză este mult mai larg, decît al celui de coagulare, fenomen care de asemenea nu poate fi expli-

cat prin teoria DLVO a comprimării dublului strat electric.

Pentru exemplificarea tuturor acestor fenomene, în neconcordanță cu teoria fizică, a fost necesară dezvoltarea altei ipoteze a mecanismului de coagulare.

Teoria coagulării prin adsorbție. La coagularea cu electroliți conținând cationi polivalenți hidrolizabili, sau cu amestecuri de electroliți, destabilizarea dispersiilor hidrofobe diferă foarte mult de cea realizată cu ioni simpli.

Așa cum s-a mai amintit, numeroase date experimentale au scos în evidență faptul că în aceste condiții produșii de hidroliză ai reactivilor de coagulare sînt răspunzători de mecanismul intim al procesului, el avînd^{loc} într-un domeniu de pH mai restrîns decît cel al hidrolizei.

Pe baza acestor constatări Holl și Packham /17/ au elaborat un model propriu pentru mecanismul coagulării. Acest model presupune că, la coagularea că săruri de aluminiu, microcristalele de $Al(OH)_3$ se formează în același timp atît în soluție sub formă de precipitat, cît și pe suprafața particulelor coloidale, care astfel învelite precipită împreună cu $Al(OH)_3$.

Teoria modernă bazată pe acest model nu exclude efectul forțelor electrostatice și mai ales acela al forțelor chimice care se manifestă între particule.

Sistemele coloidale pot fi destabilizate într-un mod eficient cu ioni superficial activi de sarcină contrară, care se adsorb pe suprafața particulei /2,4,17/, datorită fie punților de hidrogen, fie formării de legături coordinative, (formarea de complecși în stratul dublu) și schimbului de ioni.

Energia liberă de adsorbție, potrivit concepției lui Stern, se compune din doi termeni; unul chimic și altul electrostatic /2,18/.

$$\Delta G^0 = \Delta G_c^0 + ZF \Delta \psi \quad (2)$$

unde: ΔG_c^0 - componenta chimică

$ZF \Delta \psi$ - componenta electrostatică

Z - încărcarea ionului sorbat care produce destabilizarea,

F - constanta lui Faraday

$\Delta \psi$ - diferența de potențial dintre suprafața coloidului și volumul soluției.

Separarea energiei de adsorbție în cele două componente, chimică și electrostatică, este foarte dificil de realizat experimental.

Atunci cînd un ion organic monovalent se adsorbe pe o suprafață încărcată contrar, împotriva unei căderi de potențial de 100 mV, termenul coulombian din ecuația (2) este 2,3 kcal/mol, iar energiile standard de adsorbție chimică pentru ioni organici monovalenți tipici, sorbabili, sînt de ordinul -2...-8 kcal/mol. Se observă deci că, în acest caz contribuția chimică o depășește pe cea electrostatică.

În consecință, prin adăugarea unui ion sorbabil la o soluție coloidală, se poate produce o scădere a stabilității sistemului coloidal, urmată la concentrații mai mari de inversarea sarcinii și de destabilizarea dispersiei coloidale.

Ioni polivalenți, independent de compoziția adsorbantului, se adsorb cu mult mai bine decît ioni monovalenți, datorită sarcinii lor mai mari /2/.

Pe lîngă valență și concentrație o influență importantă asupra mărimii adsorbției ionilor o are gradul de hidratare, și anume cît acesta crește, gradul de adsorbție se micșorează.

S-a observat că speciile de ioni sorbabili destabilizează dispersiile coloidale la concentrații mai mici decît ioni nesorbabili.

Tendința de adsorbție specifică a ionilor variază în felul următor:

- ioni anorganici simpli au tendință mică de adsorbție la suprafața solidului, datorită faptului că sînt hidratați și prin urmare, mai puternic atrași de foza apoasă;
- ioni anorganici nehidratați sau slab hidratați au o tendință mai mare de a se adsorbi decît cei hidratați;
- ioni superficial activi polimerizați au tendință mai mare de adsorbție la suprafața solidului decît monomerii respectivi. Aceasta explică de ce polimerii destabilizează colozii la concentrații foarte mici;
- ioni metalici hidralizabili se situează într-o categorie intermediară între polimeri și ioni simpli.

Speciile ionice formate în urma hidrolizei acționează asupra dispersiilor coloidale prin mai multe mecanisme: modificarea tîrziei ionice a soluției, respectiv micșorarea stratului dublu electric; adsorbția în stratul fix; schimb ionic în stratul fix.

În aceste condiții concentrația critică de coagulare este mult mai mică decît cea care prinzătoare regulii Schulze-Hardy.

La concentrații mici de electrolit poate avea loc inversarea sarcinii particulelor, datorită adsorbției speciilor ionice hidrolizate sau a schimbului ionic din stratul fix, care duce la restabilizarea dispersiei. Concentrația de coagulant la care apare fenomenul de restabilizare, poartă denumirea de concentrație critică de restabilizare /16/.

Datele experimentale, care scot în evidență faptul că pH-ul optim de coagulare variază în funcție de diversele substanțe organice prezentate în apă și de anionii anorganici prezenți, pot fi puse deci pe seama produșilor de hidroliză care se formează. S-a observat că o parte din ioni OH, necesari formării hidroxidului, sînt înlocuiți cu alți anioni prezenți. Aceștia concură cu ionul OH la neutralizarea ionului metalic avînd afinități diferite.

În acelaș mod se explică eliminarea unor substanțe organice dizolvate în apă, care, prin grupările $-COOH$ și $-OH$ prezente, formează combinații chelatice foarte stabile, eliminîndu-se prin înglobarea în flocculele de coagulant.

Teoria chimică a coagulării (La Mer). Un al treilea mecanism de destabilizare este cel caracterizat prin predominarea forțelor chimice. El implică adăugarea în sistem a unui compus macromolecular capabil să formeze punți de legătură între particule, datorită proprietății lui specifice de a se adsorbi pe mai multe particule. Substanțele folosite în acest scop pot fi: polimeri neionici solubili în apă, care duc la floclulație indiferent de încărcarea electrică a coloizilor și polimeri ionici, care acționează asupra coloizilor încărcăți cu o sarcină de semn opus sarcinii polimerului. Acest model a fost elaborat de La Mer prin teoria ce-i poartă numele și care presupune că forțele de adsorbție chimică sînt cauza formării punților de legătură care duc în final la floclulație.

Conform teoriei lui La Mer o moleculă polimeră se poate atașa la suprafața particulei coloidale, cu unul sau mai multe puncte de adsorbție, restul moleculelor rămînînd orientate în soluție. Segmentele libere care plutesc în mediul de dispersie pot duce la destabilizare printr-unul din următoarele mecanisme /2/ sau prin amîndouă:

- segmentele libere ale moleculei de polimer sînt adsorbite pe una sau mai multe particule învecinate, formînd punți de polimer;

- segmentele libere acționează între ele printr-un mecanism de interacțiune polimer-polimer, formând o rețea polimeră care împânzește întreaga soluție.

Pentru o floclare eficace, conform teoriei lui La Mer, în cazul ideal, vor trebui ocupate doar jumătate din punctele de adsorbție libere ale particulei de polimer, cealaltă jumătate rămânând liberă pentru adsorbția particulei vecine. În cazul adăugării unui exces de polimer, acesta ocupă toate punctele de adsorbție libere ale particulei și nu se mai formează punți de legătură.

Floclarea cu polimeri, după La Mer, poate fi redată schematic pe baza variației energiei sistemului în timpul procesului (figura 1).

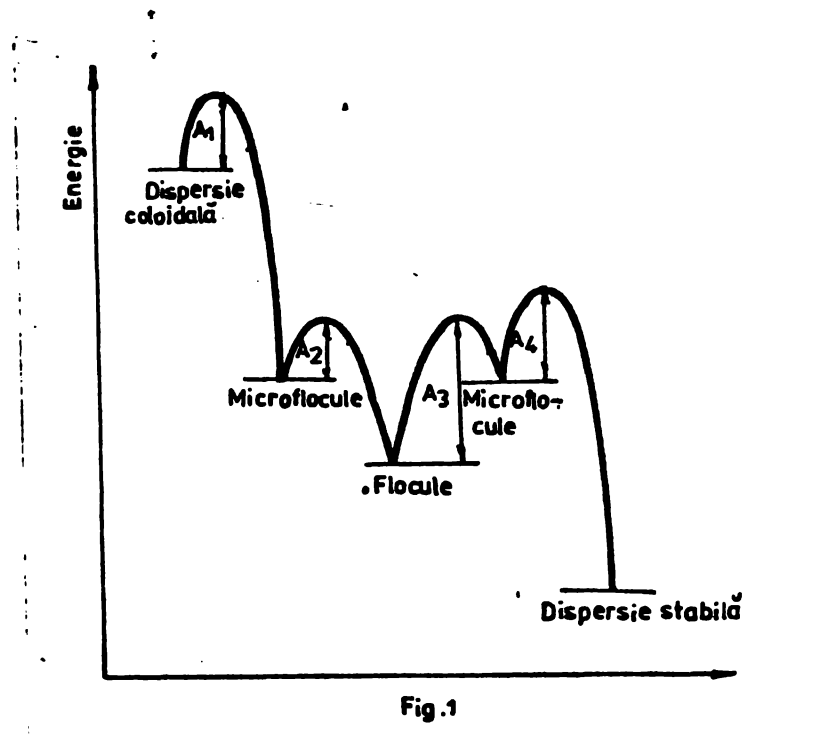


Fig. 1

Examinând figura 1 se observă, că starea cea mai bogată în energie este starea coloidală, totuși pentru formarea "microfloculelor" (mai corect particule coloidale cu molecule polimerice adsorbite) este necesară la început o energie de activare A_1 . În procesul de adsorbție se eliberează energie, astfel încât starea energetică a "microfloculelor" este o stare cu energie mai scăzută. Prin unirea microfloculelor are loc floclarea propriu-zisă, în care se atinge o stare energetică și mai coborâtă. Microfloculele formate sînt relativ stabile, se observă însă că prin aport de energie A_3 adus prin agitare, floclulele se distrug prin ruperea punților de legătură și se obțin din nou microflocule. Prin reamenajare acestea trec într-o stare de energie minimă, care nu mai poate fi floclată din nou.

Pentru explicarea matematică a acestui model de destabilizare, trebuie luată în considerare concentrația fazei disperse, factor determinant în formarea punților de legătură și admitând ipoteza existenței unui grad optim de acoperire a suprafeței pentru destabilizarea optimă /2/.

În acest caz se poate aplica ecuația lui Langmuir,

$$\frac{Ca}{S} = \Gamma = \frac{\Gamma_m \cdot K \cdot Ce}{1 + K \cdot Ce} \quad (3)$$

unde: Ca, Ce - concentrația agentului de destabilizare adsorbit, respectiv rezidual, moli/dm³;

Γ_m - capacitatea de adsorbție, moli agent/m²;

S - concentrația superficială a fazei disperse, m²/dm³;

K - constanta de echilibru pentru reacția adsorbție-desorbție.

Concentrația agentului de destabilizare Ct_θ , necesară pentru a acoperi o anumită suprafață θ , se poate deduce din relația (3) dacă se consideră că:

$$Ct_\theta = Ce + Ca \quad \text{și} \quad \frac{Ca}{S} = \theta \Gamma_m$$

$$\implies Ct_\theta = \frac{\theta}{K(1-\theta)} [1 + K \cdot S \cdot \Gamma_m (1-\theta)] \quad (4)$$

Calculând valorile lui Γ_m, K și θ din curbele experimentale, putem calcula concentrația necesară agentului de destabilizare.

Se pot considera pentru relația (4) două cazuri limită:

a. majoritatea adausului de agent de destabilizare este adsorbit, deci:

$$Ca \gg Ce \quad \text{și} \quad Ct_\theta \approx Ca$$

considerând $\theta = \Gamma / \Gamma_m = Ca / S \Gamma_m$, rezultă

$$Ct_\theta = \Gamma_m \cdot \theta \cdot S \quad (5)$$

În aceste condiții cantitatea de agent de destabilizare, necesară pentru acoperirea suprafeței θ , este proporțională cu concentrația superficială a fazei disperse. Între acești parametri există o relație așa numită stoechiometrică, adică de dependență liniară;

b. majoritatea adausului de agent de destabilizare rămâne nendorbit, deci: $Ca \ll Ce$ și considerând că

$$Ct_\theta \approx Ce \quad \text{și} \quad \theta = \Gamma / \Gamma_m$$

se obține:

$$Ct_\theta = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{1}{K} \quad (6)$$

În aceste condiții, cantitatea de coagulant este independentă de concentrația superficială a fazei disperse, deși cei doi parametri nu se găsesc într-o relație stoechiometrică.

Această analiză indică faptul că Ct_0 poate varia cu θ^n când $0 \leq n \leq 1$.

Ecuația (5) se poate deduce din ecuația (4) când:

$$K \cdot \Gamma_m \cdot S(1-\theta) \gg 1$$

În mod analog, ecuația (6) se poate deduce din ecuația (4) când:

$$K \cdot \Gamma_m \cdot S(1-\theta) \ll 1$$

Din teoria chimică a coagulării se pot desprinde câteva concluzii;

a. coagularea prin punți de legătură este stoechiometrică atunci când Γ_m, K și S sînt mari, sau $\theta \rightarrow 0$;

b. coagularea cu polimeri este nestoechiometrică când Γ_m, K și S sînt mici sau când $\theta \rightarrow 1$;

c. destabilizarea optimă se produce atunci când $\theta = 0,5$;

d. doza de polimer care saturează suprafața coloizilor ($\theta = 1$) produce restabilizarea sistemului;

e. în unele cazuri o suspensie destabilizată poate fi restabilită, printr-o agitare energetică și prelungită care rupe punțile de polimer;

f. există o relație directă între doza de agent de destabilizare și concentrația superficială a fazei disperse. Când între acești doi parametri există o proporționalitate inversă se vorbește de coagularea stoechiometrică. În caz contrar coagularea este nestoechiometrică.

Coprecipitarea sau coagularea de antrenare (sweep flocculation) reprezintă un caz particular de coagulare, bazată pe înglobarea particulelor coloidale în precipitate voluminoase, care se depun ca sediment.

3.2.2. Fenomenul de transport

Fenomenul de transport are rolul de a aduce particulele neutre destabilizate în contact, favorizînd ciocnirile și avînd loc astfel aglomerarea lor. În funcție de mărimea particulelor care suferă transportul, contactul între particule se realizează fie, pe baza difuziei browniene, fie pe baza gradientilor de viteză [2]. În consecință, gradul de turbulență al mediului, precum și faza în

care se găsește procesul, determină fenomenul de transport. Astfel, în faza incipientă, când particulele destabilizate au dimensiuni mici comparabile cu cele ale moleculelor, transportul este asigurat de mișcarea browniană. Procesul se situează în faza pericinetice

Odată cu avansarea procesului, particulele cresc în dimensiuni și mișcarea browniană nu mai poate asigura transportul, datorită coeziunii relativ slabe între diferitele porțiuni de floccule formate, astfel încât pentru realizarea transportului este necesară o anumită turbulență realizată de gradientii de viteză. Procesul se situează în faza ortocinetice.

Frecvența coliziunilor pe unitatea de volum de suspensie a fost legată de diverși factori determinanți, așa cum rezultă din ecuația lui Smolouchovski /19/:

$$N_{12} = \frac{1}{6} \cdot n_1 \cdot n_2 (d_1 + d_2)^3 \cdot G$$

unde: N_{12} - frecvența coliziunilor,

n_1 și n_2 - numărul de particule (1) și (2) pe unitate de volum,

d_1 și d_2 - diametrul acestor particule,

G - gradient mediu de viteză în volumul considerat;

$$G = \left(\frac{P}{\mu v} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

unde: P - puterea disipată pentru agitarea unității de volum,

μ - vâscozitatea absolută a apei.

Deși frecvența coliziunilor crește odată cu creșterea gradientului de viteză, din considerentele amintite, valoarea lui G trebuie să descrească de la începutul până la sfârșitul operației.

Pe de altă parte dacă creșterea diametrului d_1 și d_2 favorizează frecvența coliziunilor, numărul de floccule (n_1 și n_2) se diminuează treptat pe măsura avansării procesului, limitând puterea de agitare și timpul de acțiune.

Pornind de la ipoteza că faza de destabilizare este foarte rapidă și deci că faza de transport este determinantă pentru viteza procesului, viteza întregului proces este dictată de parametri fizici, pe când parametri chimici determină eficacitatea lui

Fenomenul curent asociat coagulării este comprimarea dublului strat electric, caracterizat de ecuațiile formulate de Stern care explică destabilizarea, din păcate pe baza unor ipoteze dificil aplicabile particulelor coloidale ale apelor naturale .

În cele ce urmează vom rezuma aceste ipoteze /3/.

Ipoteza I-a: suprafața este omogenă, adsorbția este localizată și moleculele adsorbite nu sînt dissociate.

Relația generală pentru izoterma de adsorbție se poate scrie astfel /11/:

$$k \cdot T \cdot \ln x = -k \cdot T \cdot \ln W_a - \phi_a - k \cdot T \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} - A \quad (8)$$

unde: k - constanta lui Boltzmann,

T - temperatura absolută,

x - fracția molară a soluției la echilibru cu un strat adsorbit de acoperire θ ,

$k \ln W_a$ - suma tuturor termenilor entropici pentru o moleculă în faza adsorbită, excepție pentru o entropie de configurație egală cu:

$$k \cdot \ln \theta / 1 - \theta$$

ϕ_a - energia diferențială de desorbție pe moleculă,

θ - gradul de acoperire pe molecule adsorbite,

A - constantă.

Dacă se face ipoteza că ϕ_a și θ sînt legate, această ecuație conduce la izoterma Frumkin - Fowler.

Dacă dimpotrivă se face ipoteza că ϕ_a este independentă de θ , ecuația (8) conduce la izoterma lui Langmuir, apoi la ecuația lui Stern - Grahame.

Ecuația (8) se poate scrie:

$$k \cdot T \cdot \ln \frac{\theta}{1-\theta} = k \cdot T \cdot \ln x + k \cdot T \cdot \ln W_a + \phi_a - A \quad (8a)$$

sau

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A_2 \exp. \frac{-\phi_a}{K \cdot T} \quad (9)$$

unde

$$\phi_a = -(\phi_x - k \cdot T \cdot \ln W_a) \quad (10)$$

Ipoteza II-a: ϕ_a este independent de gradul de acoperire θ . Aceasta înseamnă că nu există legături laterale între moleculele adsorbite, deci:

$$\theta = \frac{x}{x + 1/A_2 \exp. \phi_a / K \cdot T} \quad (11)$$

adică izoterma lui Langmuir.

Ipoteza III-a: fracția molară a soluției la echilibru rămîne foarte mică. Aceasta înseamnă:

$$n \ll \frac{1}{A_2} \exp. \frac{\epsilon_a}{k.T}$$

sau că θ este foarte mic ($\theta \ll 1$).

Se poate scrie:

$$\theta = A_2 \cdot x \exp. \frac{-\epsilon_a}{k.T} \quad (12)$$

unde θ este o funcție liniară de x (legea lui Henry)

Ipoteza IV-a: este vorba de ipoteza Stern-Grahame:

$$\theta = \frac{\Gamma}{N_s} \quad (13)$$

unde: Γ = numărul de molecule adsorbite pe unitate de suprafață,
 N_s = numărul maxim de molecule adsorbite pe unitate de suprafață,

$$\Gamma = \frac{N}{N_{1,0}}, N \text{ și } N_{1,0}, \text{ respectiv numărul de ioni solubili și}$$

numărul de molecule de solvent pe unitatea de volum.

In sfârșit, se admite că raza (r) ionilor solubili și acela a moleculelor de solvent este aceeași.

Deci:

$$\frac{N_s}{N_{1,0}} = 2r$$

Ecuatia (12) devine:

$$\Gamma = 2r \cdot A_2 N \cdot \exp. \frac{-\epsilon_a}{k.T} \quad (14)$$

sau:

$$\Gamma' = 2r \cdot A_2 c \cdot \exp. \frac{-\epsilon_a}{k.T} \quad (15)$$

unde: Γ' - numărul de molecule adsorbite pe unitate de suprafață,
 c - concentrația molară a moleculelor adsorbabile

Ecuatia (15) este ecuația lui Grahame-Stern. Pornind de la ea se poate scrie:

$$\phi_a = -z_e \psi - \phi \quad \text{sau} \quad \bar{\mu} = u + z\psi$$

care este energia normală de legătură pe moleculă adsorbită.

$z_e \psi$ reprezintă fracțiunea de energie electrostatică.

ϕ reprezintă fracțiunea de energie chimică.

Fără îndoială că nu există probabil particule cu suprafață omogenă (ipoteză I) în care toate punctele să aibă aceeași încărcare energetică.

Este de asemenea greu de presupus absența legăturilor laterale (ipoteza II) între ionii absorbiți, mai ales în cazul ionilor hidrolizabili.

Este în sfârșit puțin probabil să existe un x sau un θ foarte mici, atunci când practica tratării apelor ne demonstrează că se lucrează în general cu concentrații mari de ioni coagulanți.

Ecuațiile lui Stern și Langmuir nu exclud însă existența fenomenelor electrostatice.

Teoriile asociate, ca teoria DLVO, care ține cont de interacțiunile dintre particule, rămân de un interes practic discutabil.

Numeroși observatori au arătat că fenomenele electrostatice intervin rareori singure și deci "coagularea" în sensul atribuit de La Mer și Healy, în general nu există.

Abateră frecventă de la regula lui Schulze-Hardy, fenomenele de restabilizare, dependența stoechiometrică a dozei de coagulant de concentrația particulelor au contribuit la dezvoltarea teoriei "chimice" a coagulării care în numeroase cazuri joacă un rol preponderent în coagulare.

Este astăzi recunoscut că precipitarea hidroxizilor metalici, atunci când se utilizează săruri de fier sau de aluminiu drept coagulanți, are în coagularea apelor naturale cu încărcare medie un efect determinant /8/.

Fenomenele de formarea punților între particule, descrise de La Mer /5/ și Kitchener /4/ pentru explicarea efectelor polimerilor organici, intervin mai ales când se utilizează destabilizanti cu masă moleculară mare.

Transportul particulelor și în particular cel legat de mișcarea browniană intervine mult mai târziu /9/ decât fenomenele de destabilizare, în concordanță cu succesiunea indicată în tabelul 1.

Conform teoriei originale a floclării pericinetice dată de Smoluchowsky /6, 10/, dacă fiecare coliziune duce la o destabilizare, timpul de înjumătățire al existenței unei suspensii stabile, $t_{1/2}$, este dat de relația:

$$t_{1/2} = 1/8 \cdot \frac{1}{N_0} \cdot D \cdot r \cdot N_0$$

unde D - coeficient de difuzie,

r - raza particulei,

N_0 - numărul de particule prezente (particule/cm³) și unde

$$D = k \cdot T / 6\pi \cdot r \cdot \mu \text{ (ecuația lui Stokes-Einstein)}$$

k - constanta lui Boltzmann,

T - temperatura absolută,

μ - vâscozitatea apei,

deci

$$t_{1/2} = 3 \mu / 4 \cdot k \cdot T \cdot N_0$$

la temperatura ordinară a apei:

$$t_{1/2} \approx 2 \cdot 10^{11} / N_0 \text{ (secunde)}$$

In concluzie cinetică fenomenului ar trebui să fie în general lentă.

Ținând seama că nu toate ciocnirile sînt eficiente Smoluchowski introduce factorul de eficiență al ciocnirilor α , și relația devine:

$$t_{1/2} = 3 \mu / 4 \cdot k \cdot T \cdot N_0 \cdot \alpha$$

Acestei teorii i s-au adus numeroase completări. S-a căutat de exemplu să se țină seama de frînarea apropierii particulelor, datorită moleculelor de apă interstițiale /10/.

Se poate afirma, fără a ține seama de ecuația de mai sus și de concluziile pe care le implică, că flocularea pericinetică are influență mică în practica tratării apelor și ea este independentă de mărimea particulelor. Ives /6/ a calculat importanța relativă a floclării ortocinetice și pericinetice, arătînd că atunci cînd mărimea particulelor depășește 1 μ , floclarea ortocinetică devine rapid preponderentă.

Prima teorie cinetică a floclării a fost dezvoltată de Smoluchowski în condițiile curgerii laminare și a mișcării browniene. Camp introduce o valoare G și alta G_B ca și criterii de studiu a unei instalații de floclare bazată pe un regim laminar obținînd ecuațiile:

$$N_{grad} = \frac{4}{3} G_m \cdot d^3 \cdot n^2 \quad (16)$$

unde N_{gr} - numărul de ciocniri în unitate de timp și unitate de volum ($1/cm^3 \cdot sec$),

G_m - gradient mediu de viteză în fluid ($1/sec$),

d - diametrul particulelor (cm),

n - numărul de particule pe unitate de volum ($1/cm^3$),

$$G_m = \sqrt{\xi_n / \mu} \quad (17)$$

unde ξ_n - viteza de disipare a energiei din bazin ($erg/cm^3 \cdot sec$),

μ - vîscozitatea absolută a lichidului ($g/cm \cdot sec$).

Totuși, practic, nici o instalație nu este exploatată în curent laminar. În regim turbulent, Levich /12/ a derivat ecuația

/18/ pentru a evalua numărul de ciocniri în unitate de timp, pe unitate de volum, într-o suspensie etalon, sub conceptul de turbulență local izotropică și cu condiția de control a vitezei de difuziune viscoasă la distanță mică.

$$N_{\text{turb.}} = 12 \pi \cdot \beta \cdot \sqrt{\epsilon_0 / \mu} \cdot d^3 \cdot n^2 \quad (18)$$

unde: β - constanta = $1 \sqrt{15^3}$

ϵ_0 - viteza efectivă de disipare a energiei din bazin (erg/cm³.sec), putînd fi estimat în mare, $\epsilon_0 = (0,1 \sim 0,15) \epsilon_m$

În deplină concordanță cu ecuațiile (12) și (13), valoarea G a lui Camp poate fi utilizată cantitativ pentru studiul unei instalații turbulente.

Pornind de la ecuația de bază a ciocnirilor primare dintre floccule, numeroși autori /12/ și-au adus contribuția la stabilirea ecuațiilor de coliziune pe parcursul creșterii flocculelor.

Relațiile stabilite au putut explica constatarea empirică conform căreia diametrul flocculelor este invers proporțional cu viteza de rotație a agitatorului.

Din cauza complexității excesive a procesului este lesne de înțeles de ce este foarte greu de stabilit o denumire unanim acceptată /2/.

Socala timișoreană sub conducerea prof.dr.V.Cochei, a adoptat termenul de coagulare, din mai multe motive:

- majoritatea autorilor denumesc coagulare, faza de destabilizare a dispersiei coloidale stabile, fază care este foarte importantă în ansamblul procesului;

- termenul de coagulare este puternic ancorat în terminologia tehnologiei apei, atribuindu-i-se practic un sens mult mai larg decît în chimia coloidală.

Prin coagulare noi înțelegem procesul fizico-chimic complex de tratare a apelor utilizînd reactivi chimici, proces care urmărește îndepărtarea din apă a colozilor, a suspensiilor fine, a unor poluanți dizolvați în apa de tratat, precum și a microorganismelor. Efectul coagulării este deci limpezirea, apurarea și dezinfectarea ei mai mult sau mai puțin avansată.

În privința mecanismelor care guvernează procesul de coagulare, noi considerăm posibilă acțiunea forțelor fizice și chimice, în funcție de fiecare caz în parte. După concepția noastră nu se poate vorbi însă despre acțiunea numai a forțelor fizice sau a ce-

lor chimice, ci doar despre preponderența unora sau a altora în proces, concepție care corespunde în mare, cu aceea a lui Sonthheimer, Stumm, Hahn, Fiessinger, etc.

Forțele care pot acționa în procesul complex al coagulării sînt: forțele de atracție sau respingere coulumbiană; forțele de formare a unor legături chimice, cum ar fi forțele Van der Waals - London, legături de hidrogen, forțe de împinzire a particulelor prin punți de molecule polimere; forțe de adsorbție, sau pur și simplu înglobarea particulelor în suspensie în precipitare gelatinoase și voluminoase. Credem că este greu de găsit un proces de coagulare în care măcar unul din aceste fenomene să nu fie prezent.

3.3. Reactivi de coagulare

3.3.1. Reactivi clasici

Gama agenților de coagulare și a reactivilor ajutători (adjuvanți ai procesului), folosiți azi în tratarea apelor este foarte largă.

Primii agenți de coagulare, folosiți în tratarea apelor, au fost cei anorganici și anume clorura ferică și sulfatul de aluminiu, cu adăugare de reactivi de alcalinizare (lapte de var, etc.). Cu timpul numărul acestor coagulanți a crescut simțitor, adăugîndu-se la cei de mai sus, sulfatul feros, clorosulfatul, clorura de aluminiu, alaunii de fier și aluminiu, alaunii de aluminiu și potasiu, aluminosilicații și chiar aluminatul de sodiu, pentru a cita doar coagulanți clasici de fier și de aluminiu /2/.

Cu timpul au fost încercate și alte substanțe anorganice: hidroxidul și oxidul de calciu, bentonita, permanganatul de potasiu, sărurile de titan, sulfatul sau clorura de cupru, clorura de magneziu, clorura de calciu, precum și policlorurile de aluminiu apărute recent, care permit obținerea unor floccule mari, ușor decantabile, fără adăugare de adjuvanți /2, 20, 21/.

Un rol deosebit îl au și îl vor avea coagulanții anorganici complecși - care sînt amestecuri de săruri de fier, aluminiu, titan, magneziu, calciu, etc. și acizi polisilicici - obținuți prin solubilizare din diferite materii prime.

Ca adjuvant din această categorie, cel mai des utilizat și totodată cel mai vechi, este silicea activă, obținută din silicat alcalin, prin tratare cu un acid mineral. Se mai folosesc fibre de azbest pentru ape cu încărcare mare de substanțe organice /22/.

Dintre reactivii organici naturali sau modificați, în general mai puțin utilizați, putem aminti: dextranul, gelatina, amido-

nul, amidon pregelatinizat, reactivi preparați din gume vegetale ca guran sau carubin /2/.

Reactivii sintetici au avut o slabă răspândire la început. Putem cita dintre acești reactivi de coagulare derivații poliamicici solubili în acizi, complecși ai cromului cu acizi grași, compuși care se găsesc în comerț sub numele de Fobosil.

La mijlocul acestui secol apare o grupă de polimeri sintetici organici folosiți ca adjuvanți ai procesului de coagulare, cunoscuți sub denumirea de polielectroliți. Din punct de vedere chimic, polielectroliții sînt molecule organice polimere, cu vîscozitate mare, cu greutate moleculară mare. Ei pot fi derivați ai poli-acrilonitrilului, în parte hidrolizați la poli-acrilamide sau la acid poli-acrilic, fie copolimeri cu greutate moleculară mare, cum ar fi polietileniminele.

Sînt încă puțin utilizați ca și coagulanți, deși necesită cantități mici și reduc considerabil volumul de nămol produs.

În procesul de coagulare se folosesc și o serie de reactivi auxiliari, de alcalinizare sau de acidulare. La începuturile sale în procesul de coagulare se folosea ca reactiv de alcalinizare laptele de var. Și astăzi, acest compus este încă cel mai utilizat reactiv de alcalinizare. Pe lîngă o serie de alte substanțe alcaline ca soda, hidroxidul de sodiu și chiar hidroxid de potasiu, laptele de var în unele cazuri se folosește chiar ca reactiv de coagulare.

Uneori este necesară oxidarea produșilor de hidroliză ai coagulanților, cum este cazul produșilor de hidroliză ai Fe^{2+} , care trebuie oxidată la produși ferici. Această oxidare se poate face cu oxigenul din apă, atunci cînd acesta este prezent în cantitate suficientă pentru doza de coagulant folosită, cu clor, sau chiar cu ozon, acesta din urmă avînd în egală măsură efecte coagulante. Acțiunea ozonului /14/ pare a fi în unele cazuri (doză de ozon bine determinată și în general scăzută, prezența unor materii organice specifice, turbiditate etc) eficientă în special pentru microfloculare.

3.3.2. Coagulanți anorganici complecși

Una din problemele de cea mai mare importanță în prezent și mai ales în perspectivă, ținînd seama de cantitățile mereu crescînde de ape de suprafață și reziduale care trebuie tratate, constă în găsirea unor noi coagulanți, cu efecte superioare și cu un spectru larg de acțiune, accesibili în cantități mari și care să

poată fi obținuți în condiții economice avantajoase /2/. În acest sens, încercările noastre au fost îndreptate spre obținerea unor coagulanți prin valorificarea unor deșeuri industriale, cum sînt nămolul roșu de fabricarea aluminei, cenușile de pirită, pămînturi decolorante, ape reziduale de mină, ape reziduale din procesul de flotație, etc. În acest mod am obținut un număr mare de coagulanți anorganici complecși, brevetați sau în curs de brevetare. Acestor coagulanți le-am dat denumirea de coagulanți anorganici complecși deoarece au în compoziția lor mai multe elemente active ale procesului de coagulare, spre deosebire de sărurile simple de fier și aluminiu, denumite de noi coagulanți clasici, deoarece aceștia pe de o parte au devenit tradiționali, iar pe de altă parte conțin un singur element activ al coagulării.

Unii dintre acești coagulanți i-am denumit convențional FERALTI, FERIL, etc., denumiri provenite din simbolurile principalelor elemente componente. Coagulanții obținuți prin extracție cu acid sulfuric au fost denumiți cu numele coagulantului și litera S (ex. "FERALTI-S"), iar coagulanții obținuți prin extracție cu acid clorhidric, în mod analog folosind litera C (ex. "FERALTI-C").

Toți coagulanții anorganici complecși mai conțin și acizi polisilicici, ceea ce le conferă toate avantajele prezentei unui adjuvant al coagulării.

Materia primă folosită de noi pentru obținerea coagulanților "FERALTI-C", respectiv "FERALTI-S" a fost nămolul roșu, deșeu de la fabricarea aluminei prin procedeul Bayer, care are un conținut variabil în Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , Na_2O , SiO_2 , etc. /23, 24/.

Compoziția nămolului cu care s-au efectuat încercările de solubilizare a fost următoarea:

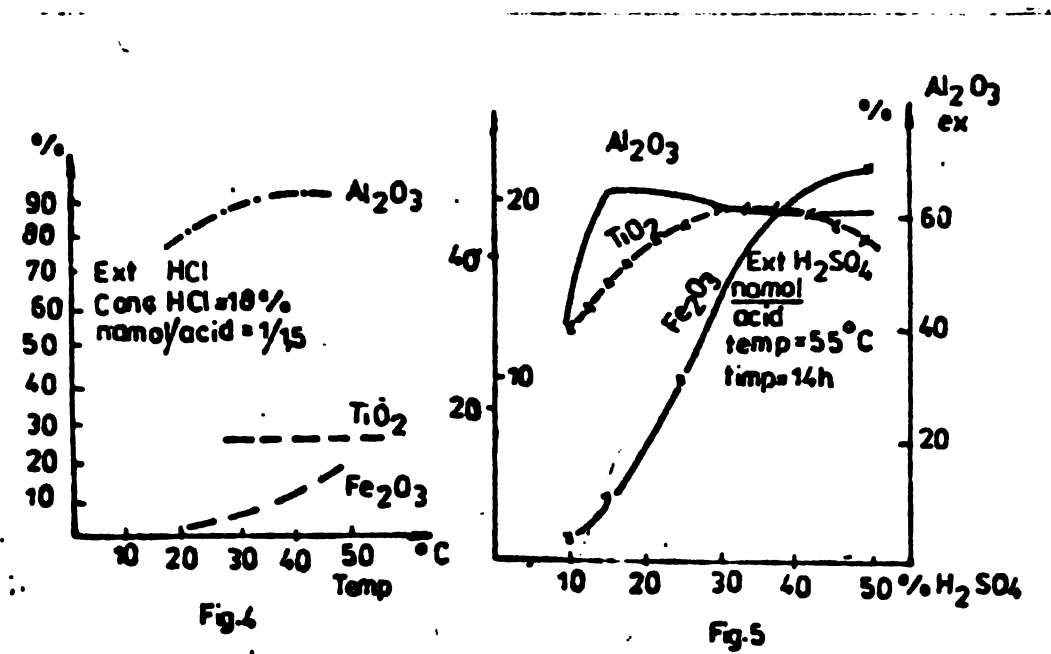
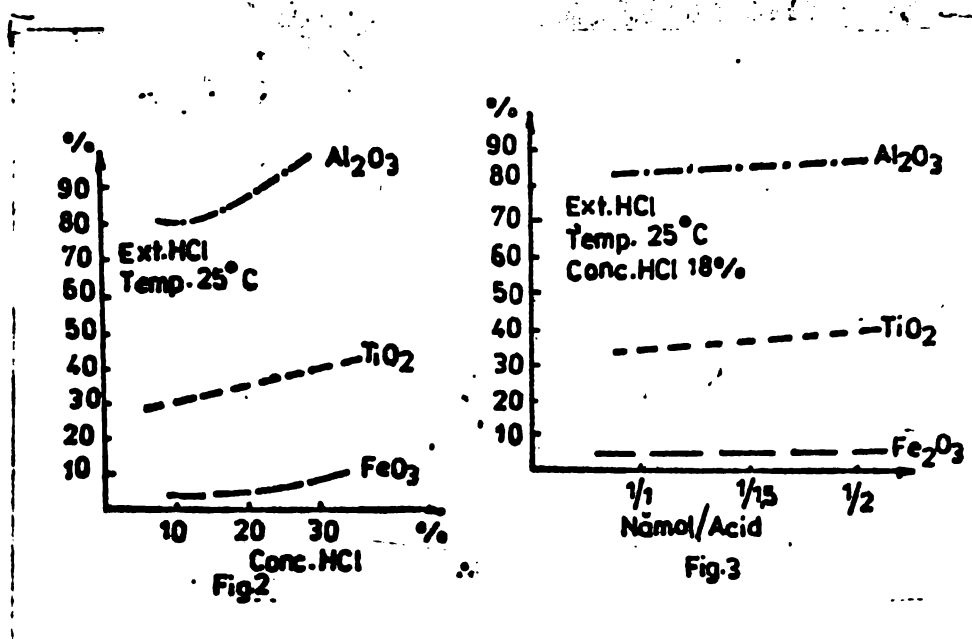
Al_2O_3	5,0%
Fe_2O_3	61,5%
TiO_2	5,0%
CaO	9,0%
Na_2O	3,0%

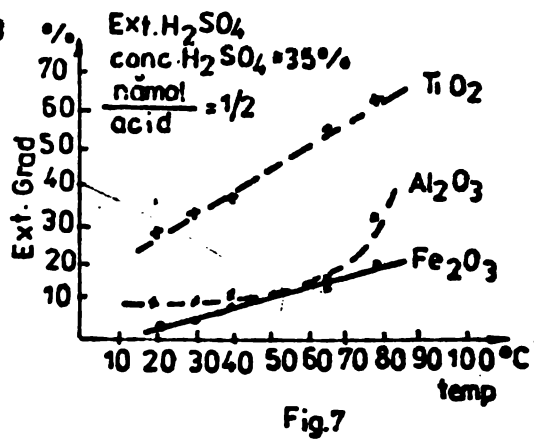
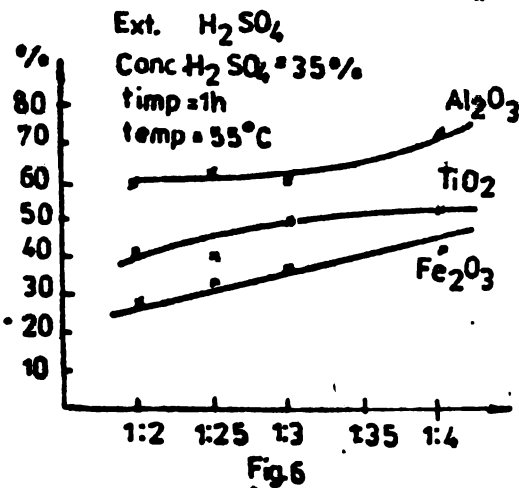
Pentru a stabili formele sub care se găsesc în nămolul roșu componentii principali, s-a efectuat un studiu roentgenografic asupra acestui nămol. În acest scop s-a folosit un contor Geiger-Müller, tip TUR-461, cu radiația $CuK \alpha$. Lungimea de undă a radiației a fost 1,5404 Å. Viteza unghiulară 1°/min. și s-a urmărit domeniul

într-o 5-25°.

Din studiul spectrului rezultă că nămolul conține în proporție de 20-30% componente amorfă. Faza cristalină este constituită din particule cu diametrul sub 30 μ și conține următoarele componente principale: Fe₂O₃; β-Fe₂O₃·H₂O; β-Al₂O₃·3H₂O; TiO₂ (rutil), CaTiO₃ și α-cristobalit. Faza predominantă este Fe₂O₃ (hematit).

Pentru solubilizare s-au utilizat acid sulfuric și acid clorhidric. Parametrii urmăriți au fost: concentrația acidului, raportul nămol/acid și temperatura de extracție. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 2, 3, 4, 5, 6 și 7.





Condițiile în care extracția decurge cu bune rezultate, pentru cei doi agenți de solubilizare folosiți, așa, cum rezultă din diagramele de mai înainte, sînt redată în tabelul 2.

Tabelul 2

Agent de extracție	Cond. de extracție				Grad de solubilizare		
	conc. %	$\frac{\text{nămol}}{\text{acid}}$	temp. °C	timp ore	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %
H ₂ SO ₄	15-40	1/2-1/3	20-60	0,5-2	2,8-15	80-90	50-70
HCl	10-13	1/1-1/3	25-50	0,5-2	4,5-14,5	80-93	25-40

În aceste condiții se poate obține un coagulant care, în funcție de compoziția nămolului și de condițiile de extracție, poate avea următoarea compoziție, față de substanța uscată:

- Fe₂O₃.....5-20%
- Al₂O₃.....5-25%
- TiO₂.....1-3%
- SiO₂.....1-5%
- Insolubile în apă....1-5%

Cenușa de pirită, un deșeu care rezultă în cantități foarte mari la fabricile de acid sulfuric, poate fi, pe lângă alte utilizări spre care se tinde astăzi, o materie primă foarte bună pentru



tru prepararea unui coagulant pe bază de fier și acizi polisilici. Procedeu de obținere al acestui coagulant este analog cu cele descrise anterior obținându-se însă soluții cu concentrație ridicată în Fe(III). Acest lucru permite eliminarea oxidării în procesul de coagulare.

Coagulantul obținut a fost denumit în mod convențional "FERIL" /25,26/.

Tinând seama că materia primă folosită pentru acest coagulant rezultă în uzinele de acid sulfuric, obținerea lui a fost studiată în special sub aspectul utilizării acidului sulfuric ca agent de solubilizare.

Studiul solubilizării a urmărit determinarea condițiilor optime de extracție, concentrația acidului, raportul cenușă/acid și timpul.

Cenușa utilizată a avut următoarea compoziție:

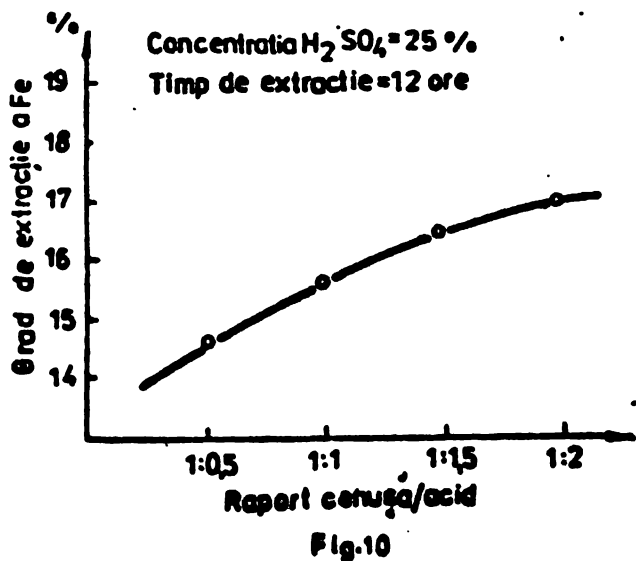
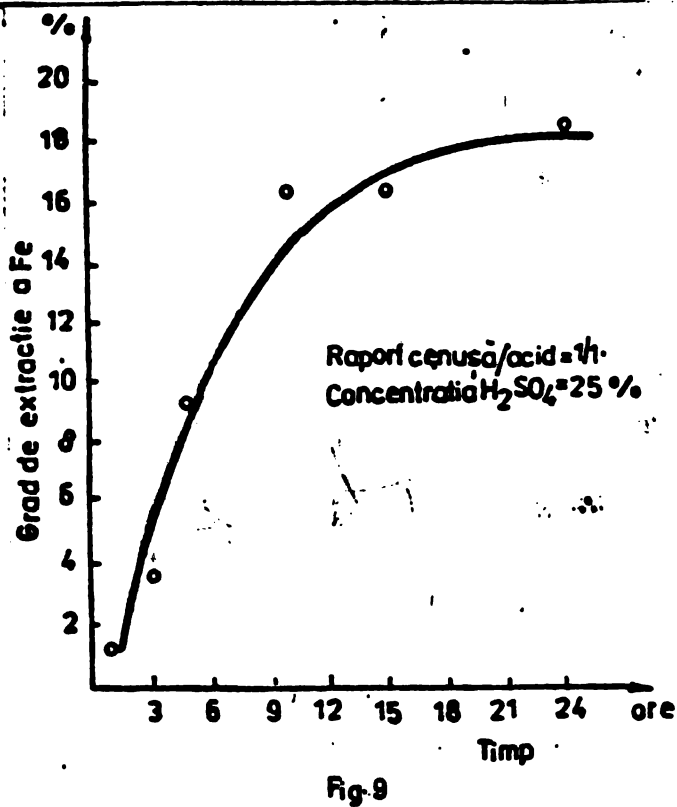
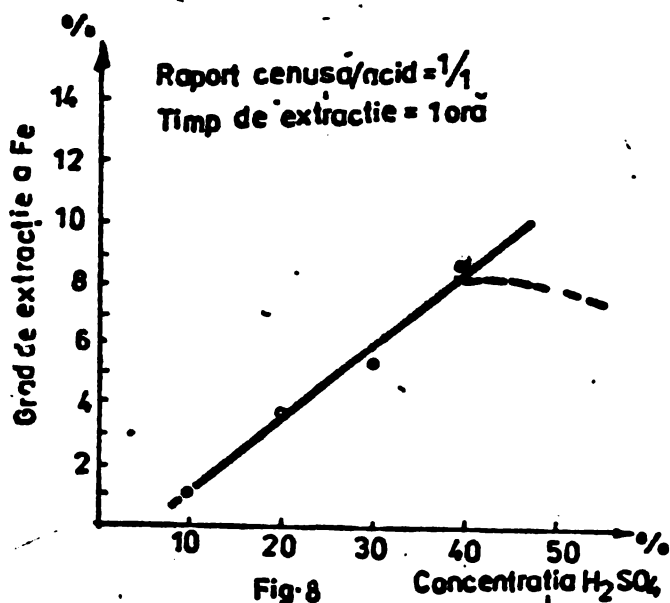
Fe	5,3%
SiO ₂	7,9%
Cu	0,37%
Zn	0,75%
Pb	0,17%
MgO	0,9%
S	1,85%
As	0,05%
Mn	urme

Rezultatele experimentale obținute sînt redată în figurile 8,9,10 și tabelul 3.

Tabelul 3

Extracția	HCl 15%		HCl 20%
	Rap. cenușă/acid=1:1	1:1	1:1,5
Fe	31	32	35

Din cele de mai sus rezultă că, solubilizarea este puternic influențată de concentrația acidului sulfuric și de timpul de extracție, și mai puțin de raportul cenușă/acid. Din tabelul 3 rezultă o solubilizare mai avansată cu acid clorhidric.



Concentrația acidului sulfuric și gradul de extracție al fierului se găsesc într-o dependență liniară. Concentrațiile de acid de peste 45% nu sînt recomandabile, deoarece crește prea mult gradul de extracție al siliciei, ceea ce duce la precipitarea acesteia. Precipitatul gelatinos de acizi silicici înglobează cantități foarte mari de fier solubilizat, ceea ce explică scăderea gradului de extracție al fierului, la concentrații de peste 45% H₂SO₄ (figura 8 - curba punctată).

Timpul de solubilizare influențează sensibil gradul de extracție pînă la un moment dat (figura 9), după care prelungirea sa nu mai este justificată, gradul de extracție crescînd neînsemnat.

Cu creșterea raportului acid/cenușă, creșterea gradului de solubilizare este neînsemnată, acest raport avînd importanță numai în privința asigurării unei cantități suficiente de acid pentru solubilizare. Calcule simple arată că la un raport cenușă/acid de 1/0,5, acidul în exces este de aproximativ 20%, iar la raport 1/1, excesul de acid este de aproximativ 50%.

În cercetările noastre am urmărit determinarea pH-ului optim de hidroliză al coagu-

lanților, dintre care spre exemplificare ne vom ocupa de coagulan-
tul FERIL folocind metoda Packham și constînd în determinarea tur-
bidității după 1 minut /2,27/.

Pentru determinarea pH-ului optim de hidroliză s-a utili-
zat o instalație formată dintr-un înregistrator Carl-Zeiss Jena,
tip G1B1, o celulă de măsurare din sticlă, cu agitator magnetic, a-
șezată într-o cutie opacă pentru orice lumină parazită, o sursă de
lumină și o celulă fotoelectrică /2/. S-au obținut curbe de hidro-
liză de tipul celei din figura 11 unde pentru diferite valori ale

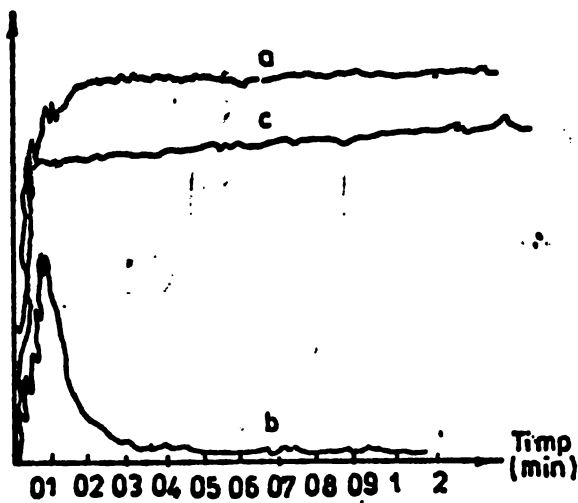


Fig.11

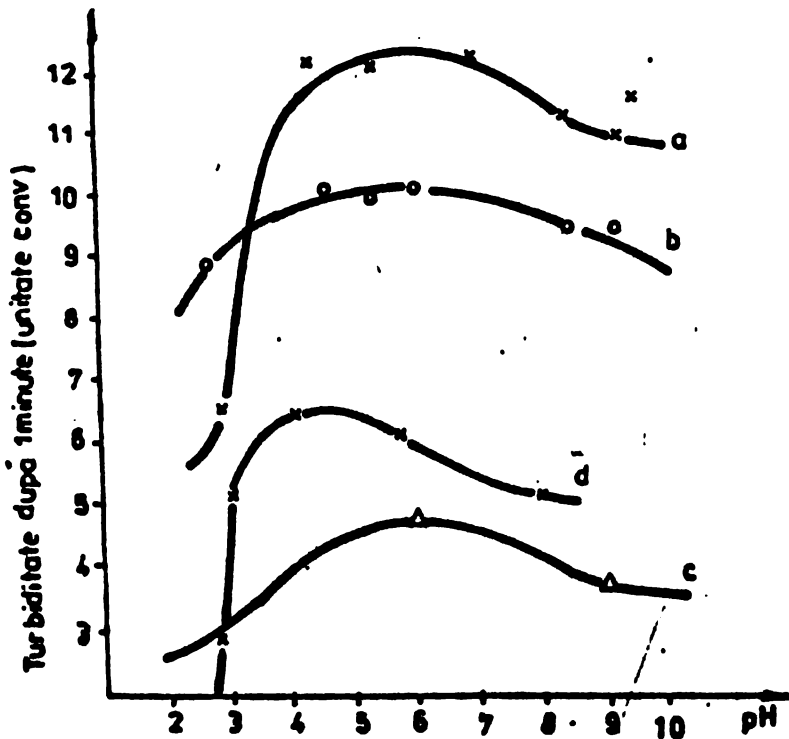


Fig.12

pH-ului, turbiditatea
este reprezentată în
unități convenționale,
în funcție de timp.
Oscilațiile intense
din zona ascendentă a
curbelor se datorește
adausului de reactiv.
Din aceste curbe s-a
determinat valoarea
turbidității după 1
minut, care s-a folosit
ca măsură a gradului
de hidroliză.

Reprezentînd gra-
fic această valoare
în funcție de pH, s-au
obținut curbele din
figura 12.

Curba "a" se re-
feră la extractul sul-
furic, "FERIL-S" pentru
care pH-ul optim se si-
tuează în domeniul 5-7

Curbele "b" și "c"
redau pH-ul de hidro-
liză pentru "FERIL-S"
cu adaus de 300 mg
fosfat monopotasic/dm³
(b) respectiv 500 mg
fosfat monopotasic/dm³
(c).

Se observă o slabă deplasare a pH-ului optim spre domeniul neutru (pH=6-7). În prezența fosfaților, hidroliza începe la un pH mult mai mic decât în absența lui. Astfel la pH=2,5 hidroliza se găsește într-o fază destul de avansată. Acest lucru se datorează precipitării fosfaților de fier și cupru (lucru confirmat de studiul spectrelor în infraroșu) și deci unui fenomen de hidroliză propriu-zis.

Curba "d" redă pH-ul de hidroliză pentru FERIL C"; pH-ul optim se situează în domeniul 4-6.

pH-ul optim de coagulare este strâns legat de pH-ul optim de hidroliză, datorită necesității formării speciilor hidroxocomplexe ale ionilor metalici ai coagulantului.

Corespondența celor două pH-uri optime pentru coagulantul FERIL C este redată în figura 13.

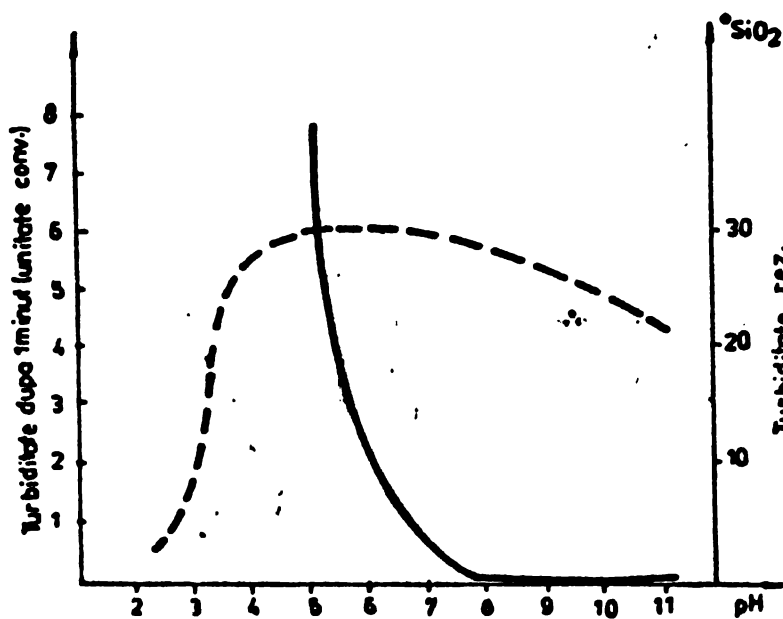


Fig. 13

Din examinarea curbelor se remarcă o bună concordanță între cele două pH-uri.

Pentru o mai bună caracterizare a coagulantului, au fost studiate spectrele în infraroșu și spectrele X ale produșilor de hidroliză, la diferite pH-uri.

Pentru a putea efectua un studiu mai complet al produșilor de hidroliză ai coagulantului din cenuși de pirită, a fost

executat un spectru IR al produșilor de hidroliză ai cuprului, corectarea pH-ului făcându-se cu CaCO_3 (figura 14, curba a).

Acest spectru prezintă următoarele maxime:

- 475 cm^{-1} , banda datorată probabil vibrațiilor de valență Cu-O;
- 850 cm^{-1} , reprezentând o bandă a vibrațiilor de deformare în afara planului ionilor CO_3^{2-} ;
- 1120 cm^{-1} , bandă care este datorată vibrațiilor de deformare simetrică a CO_3^{2-} .

- 1400 și 1480 cm^{-1} , reprezintă benzile vibrațiilor de deformare asimetrică a CO_3^{2-} ;
- 1650 cm^{-1} , datorate HOH;
- 2500-3430, bandă largă corespunzătoare vibrațiilor de valență a legăturii OH din apa asociată, precum și din Cu-OH, pentru aceasta din urmă corespunzând mai cu seamă domeniul de la 3100 cm^{-1} în jos;
- 3580 cm^{-1} , care reprezintă banda apei libere.

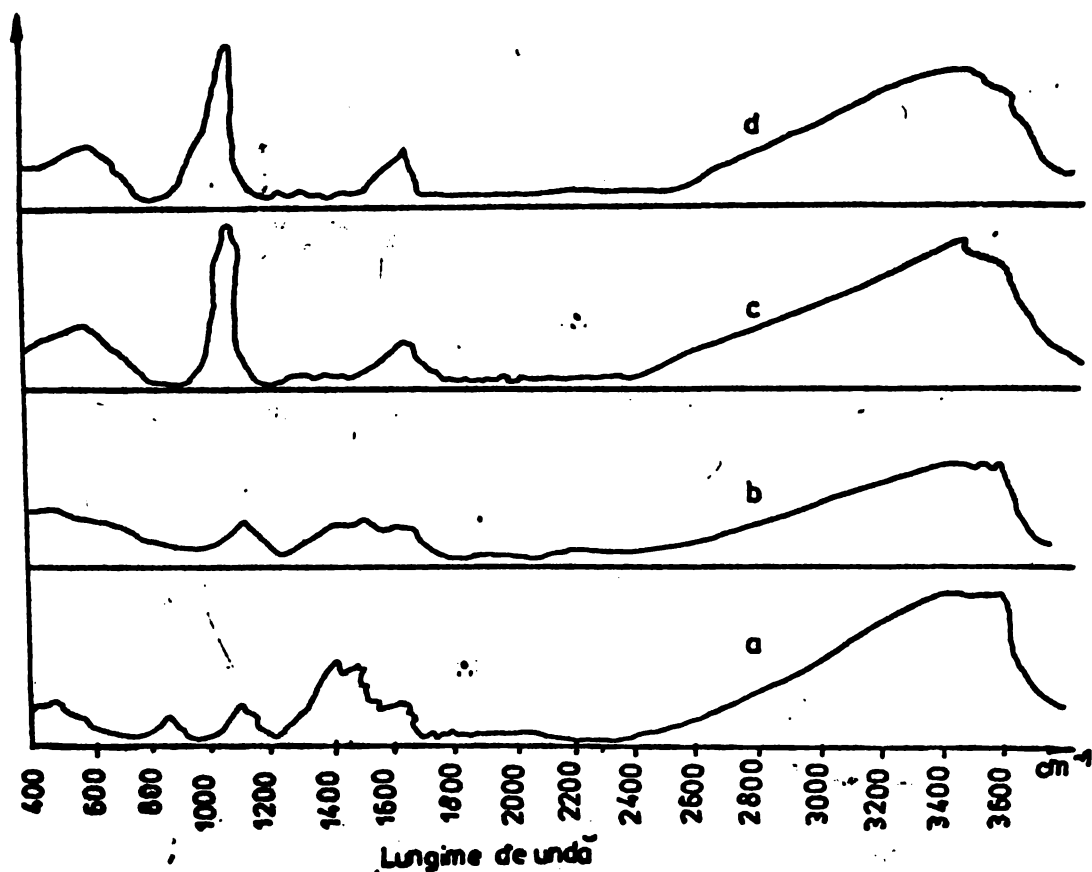


Fig 14

Din studiul spectrului, rezultă că produșii de hidroliză sînt formați din hidroxizi și carbonați bazici ai cuprului.

Maximul de la 3400-3500 cm^{-1} fiind mai prelungit spre lungimi de undă mai mici, rezultă că există o mare cantitate de apă asociată, respectiv OH legați de metal.

Spectrul "b" din figura 14, corespunde produșilor de hidroliză ai coagulantului din conușă de pirită, în apă distilată, în absența ionului ortofosforic. Corectarea pH-ului a fost făcută tot cu carbonat de sodiu. Spectrul este asemănător celui anterior, prezentînd aceleași domenii spectrale, modificările care apar datorîndu-se prezenței fierului. Se remarcă astfel o modificare a raportu

lui de intensitate a benzilor 1400 și 1650 cm^{-1} , acestea rămânând totuși bine definite.

Acest fapt se explică prin scăderea destul de sensibilă a conținutului în CO_3^{2-} , față de apa asociată și OH legați de metal, determinată de prezența în cantități mari a fierului față de cupru. Prolungirea domeniului spectral de la 475 cm^{-1} spre lungimi de undă mai mici este datorată apariției grupărilor Fe-OH.

Din studiul spectrului rezultă deci, că produșii de hidroliză sînt formați din hidroxizi și carbonați bazici.

Spectrul "c" din figura 14 redă compoziția produșilor de hidroliză ai aceluiaș coagulant, în prezența ionului ortofosforic. Spectrul prezintă următoarele benzi:

- 550 cm^{-1} , datorată vibrațiilor simetrice de valență PO_4^{3-}
- 1050 cm^{-1} , datorată vibrațiilor asimetrice de valență PO_4^{3-} ;
- 1660 cm^{-1} , datorată vibrațiilor de deformare OH;
- 3450 cm^{-1} , reprezentînd apa asociată;
- 3560 cm^{-1} , corespunzînd apei libere.

Se remarcă dispariția benzilor din domeniul $1300-1600 \text{ cm}^{-1}$ ceea ce indică lipsa ionului CO_3^{2-} .

Se observă de asemenea o extindere mai puțin importantă a benzii caracteristice vibrațiilor OH de valență, în jur de 3400 cm^{-1} spre numere de unde mai mici, ceea ce se explică printr-o proporție mai mică de grupări OH legate de metal.

Apar în schimb foarte pregnante benzile specifice grupării PO_4^{3-} . Benzile caracteristice fosfaților acizi sau polifosfaților lipsesc. Deci, produșii de hidroliză în acest caz sînt formați în principal din fosfați neutri de fier și cupru și din cantități reduse de hidroxizi și oxihidrați.

S-a observat, din studiul pH-ului optim de hidroliză al coagulantului "FERIL", că hidroliza lui începe cu mult înainte de atingerea $\text{pH} = 3$, în prezența ionului ortofosforic.

Pentru precizarea componentei precipitatului la aceste pH-uri acide, s-a executat un spectru asupra produșilor obținuți în aceste condiții (figura 14 d).

- Acest spectru prezintă următoarele benzi caracteristice:
- 550 cm^{-1} , reprezintă vibrație de valență simetrică PO_4^{3-} ;
 - 600 cm^{-1} , reprezintă vibrația simetrică de valență P-O-P;
 - 920 cm^{-1} , este o bandă foarte slabă care corespunde vibra-

ției de valență asimetrică a legăturii P-O-P.

- 1060 cm^{-1} , reprezintă vibrații asimetrice de valență PO_4^{3-}

- 1050 cm^{-1} , bandă care reprezintă vibrația de deformare OH

- $3200 - 3450 \text{ cm}^{-1}$, corespunde apei asociate și unei cantități mai mici de grupări OH legate de metal.

- 3560 cm^{-1} , reprezintă apa liberă.

Producții cercetați sînt deci constituiți din fosfați complecși de Fe și K cu grupări oxidrilice legate de metal, probabil de tipul $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și fosfat de Cu. Potasiul apare din KH_2PO_4 adăugat în probe. Prozența grupărilor P-O-P se datorează prezenței metafosfatului din fosfatul monopotasic utilizat.

S-a efectuat de asemenea și un studiu cu raze X cu un contor Geiger-Müller TUR-M-61, cu aceleași caracteristici descrise anterior.

Röntgenogramele au un fond intens cu mici oscilații nereproductibile și fără linii de interferență caracteristice. Intensitatea medie a fondului a fost 8×10^3 impulsuri/minut.

Spectrele indică că toate probele sînt "amorfe", adică constau din particule a căror dimensiuni nu ating 40μ . Mărimea probabilă a granulelor este de $5-10 \mu$.

Un alt coagulant anorganic complex, denumit convențional FERALSIFIN a fost obținut prin valorificarea apelor reziduale de la spălarea filtrelor în procesul de preparare a pămînturilor decolorante.

Valorificarea acestor ape reziduale avînd un conținut ridicat de elemente active în coagulare (tabelul 4) și care devin, în cazul deversării în bazinele naturale, elemente poluante, constituie și o măsură concretă de protecție a mediului.

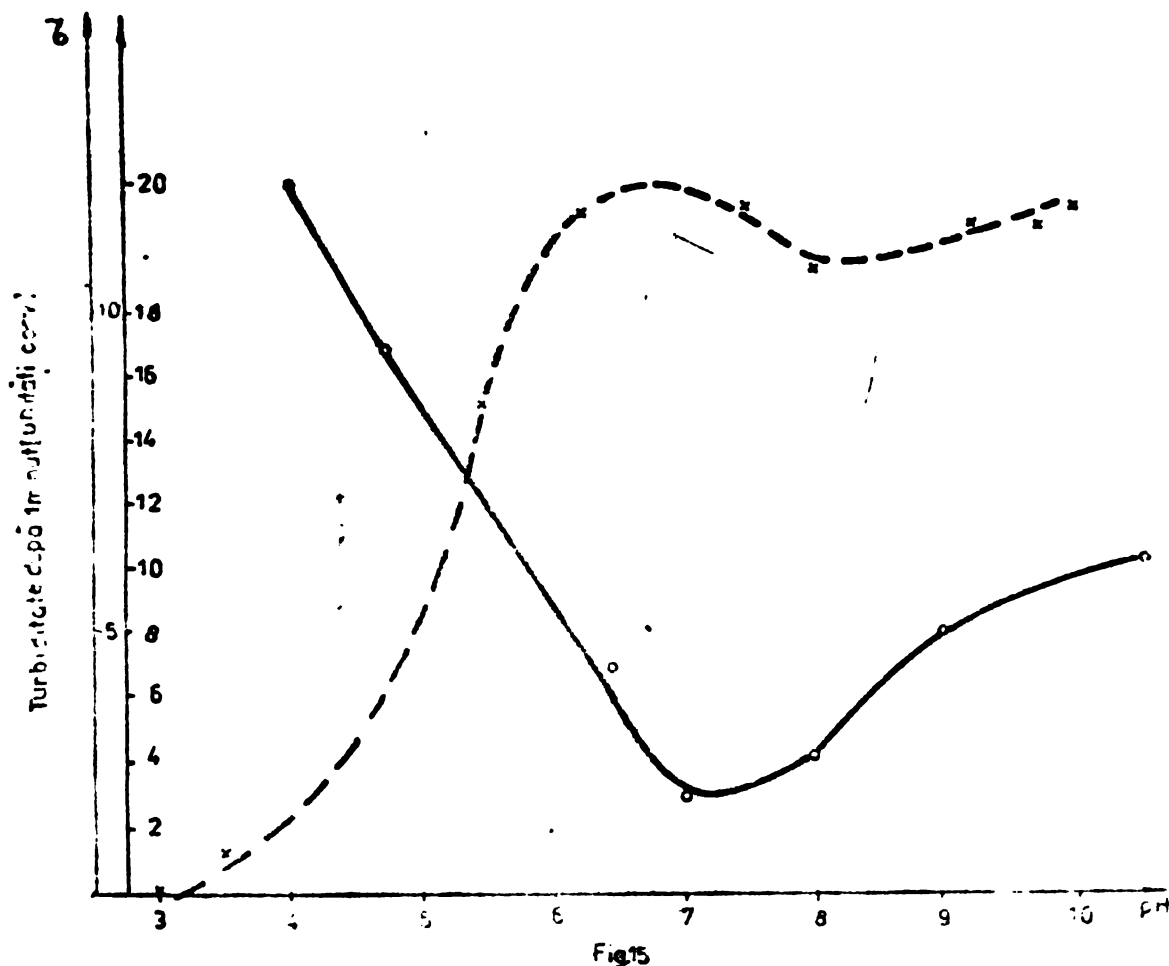
Tabelul 4

Proba	Al mg/dm ³	Fe mg/dm ³	SiO ₂ mg/dm ³	Ca mg/dm ³	Mg mg/dm ³
Apa rezid.1	243	1276,2	238	730	1440
Apa rezid.2	1432,8	3328	376	590	104

Compoziția coagulantului obținut prin folosirea apelor reziduale menționate depinde de condițiile procesului tehnologic de preparare a pămînturilor decolorante și poate varia în limitele prezentate în tabelul de mai sus.

Conform datelor prezentate în figura 15, pH-ul optim de hi-

incizia se situează în domeniul 6,2-7,5 (curba 2), iar pH-ul optim de coagulare în domeniul 5,5-10,5 (curba 1).



După cum se remarcă din figura 15 între pH-ul de hidroliză și pH-ul optim de coagulare există o diferență. În tratarea unei ape de suprafață cu o cantitate de 175°SiO_2 s-a obținut o scădere turbidității apei la un nivel de sulfat de aluminiu de 0,1 echivalenți mg/dm^3 respectiv 0,045 echivalenți gram SIFIN/dm^3 , ceea ce reprezintă 4% din doză de sulfat de aluminiu.

Rezultatele noastre efectuate de vedere coaginerii și a altor coagulanți anorganici complecși din diferite deșeură industriale, s-au putut să preparăm alți noi coagulanți, pe care i-am denumit convențional FERASIFIN și FERASIFLOT și care sunt în curs de brevetare.

După cum rezultă din figura 15, între pH-ul optim de hidroliză și pH-ul optim de coagulare al coagulantului FERASIFIN există o diferență de două concentrații.

În acest caz evident, este eficient să acestor coagulanți s-a realizat un test comparativ de coagulare a unei probe de apă.

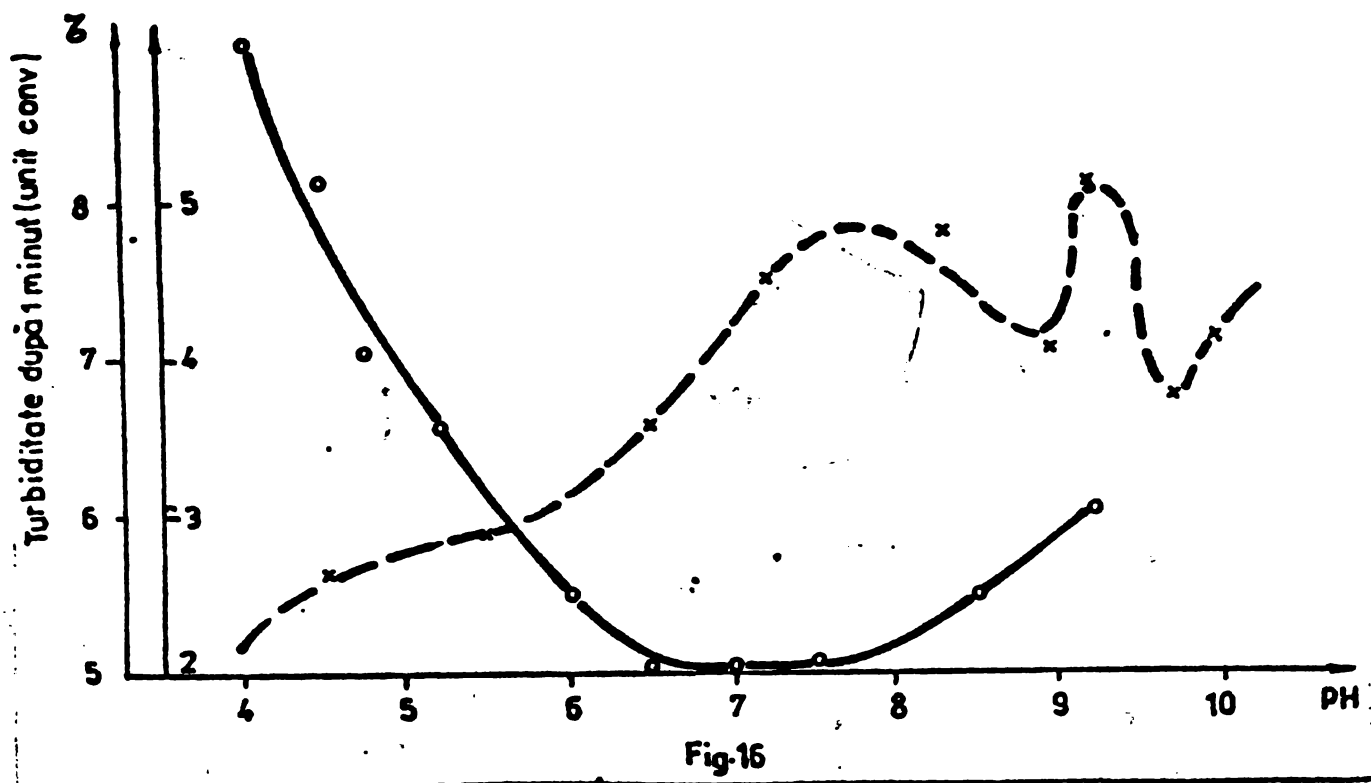


Fig-16

suprafață cu turbiditatea inițială de 115^0SiO_2 . Doza necesară de sulfat de aluminiu a fost de 0,04 echivalenți gram, cea de FERALSIMIN de numai 0,025 echivalenți gram, adică 62,5% din doza de sulfat de aluminiu, iar doza de FERALSIFLOT de 0,189 echivalenți gram, adică 47,36%.

În concluzie, coagulanții anorganici complecși obținuți de noi prezintă față de coagulanții clasici mai multe avantaje, dintre care cele mai importante sînt: spectru larg de aplicabilitate, ei putîndu-se utiliza la tratarea apelor potabile, industriale și la epurarea apelor reziduale; acționează într-un domeniu foarte larg de pH; ameliorarea coagulării, datorită prezenței mai multor elemente active ale coagulării; viteză mare de sedimentare, datorită prezenței silicei active; se obțin din deșeurile industriale, care, ele însele constituie agenți de poluare, iar pentru obținerea lor se pot folosi chiar acizi reziduali; preț de cost redus; proces simplu de fabricare; posibilitatea utilizării instalațiilor existente a stațiilor de tratare și epurare a apei.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. Holluta J., Veröffentlichungen der Abteilung des Lehrstuhls für Wasserchemie, T.H. Karlsruhe, Heft 4, 1969, p.1-24
- /2/. Coheci V., Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicații la epurarea apelor reziduale industriale, Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia" Timișoara, 1971
- /3/. Flossinger F., Coagulation et flocculation, Societe Lyonnaise des Eaux et de l'Eclairage, Paris, Franco, 1977, Sujet spécial nr.3
- /4/. Packham R.F., Sheiham I., Developments in the theory of coagulation and flocculation. Institution of Water Engineers and Scientists, paper presented at University of Lancaster (april 1976)
- /5/. Weber W.J., Physicochemical processes for water quality control Wiley Interscience, New-York 640, 1972
- /6/. Ives K.J., Flocculation rate theories, in the Scientific Basis of Flocculation, NATO Advanced Study Institute, Cambridge, iulie 1977
- /7/. Kawamura S., JAWWA, 68, p.328, 1967
- /8/. Hall E.S., Packham R.F., JAWWA, 57, 1149, 1965
- /9/. Mahn H.H., Stumm W., Jour. Colloid Interface Sci. 28, p.134, 1968
- /10/. Overbock J., Jour. Colloid Interface Sci., 58, p.408, 1977
- /11/. Predali J.J., Cases J.M., Thermodynamics of the adsorption of collectors. Paper 33, Proceedings of the 10th Internat. Mineral Processing Congress, London, april 1973
- /12/. Tambo N.De., Coagul. et flocculation, Departament de Genie Sanitaire, Fac. de Technologie, Université de Hokkaido, Sapporo, 060, Japan, 1977, Sujet special nr.:
- /13/. Purchas D.B., Process Biochemistry 27, 1968, p.17-20
- /14/. Sontheimer H., Flocculation in Wasser treatment, in the Scientific Basis of Flocculation, NATO, Advanced Study Institute, Cambridge, iulie 1977
- /15/. Stumm W., Morgan J., JAWWA aug. 1962, p.971-994
- /16/. Mîndru I., Luca M., Chimia macromoleculilor și colozilor, Ed. didactică și pedagogică, București 1977

- /17/. Axt G., Veröffentlichungen der Abteilung des Lehrstuhls für Wasserchemie, T.H. Karlsruhe, Heft 3, 1967, p. 35-55
- /18/. Stumm W., O'Melia, JAWWA, 1965, p. 514-538
- /19/. Gommella C., Guerrée H., Le traitement des eaux de distribution, Editions Eyrolles, Paris, 1973, p. 55
- /20/. Kinzer K., Zellstoff Pap. Lpz. 13, 1964, p. 181-184
- /21/. Fiessinger F., Bersillon J., Prépolymerisation de l'hydroxyde d'aluminium pour la coagulation des eaux, prix Chemviron 1976
- /22/. Strell M., Wasser und Abwasser 1955, p. 236
- /23/. Cochevi V., Martin A., Sămărghitan P., Husz W., brevet RSR, nr. 55844, 1970
- /24/. Cochevi V., Martin A., Sămărghitan P., Husz W., Buletin IPTV, seria Chimie, tom. 16(30), fasc. 2, 1971, p. 163
- /25/. Cochevi V., Taubert R., Martin A., Husz W., brevet RSR, nr. 56991, 1973
- /26/. Cochevi V., Taubert R., Martin A., Husz W., Dalea V., Seminar sur l'Industrie Chimique et l'Environement, Chem/sem. I/R-12, 1973, Varşovia
- /27/. Packham R.F., J. Appl. Chem., 12, dec. 1969, p. 464
- /28/. Cochevi V., Martin A., Hăiaş L., brevet RSR, nr. 75173, 1980
- /29/. Cochevi V., Martin A., Lörinczi E., Cercetări asupra unor coagulanţi anorganici complecşi şi a utilizării lor în tratarea şi epurarea apelor (sub titlu în Memoriile secţiilor ştiinţifice, ale Academiei RSR, seria IV, tom 3, nr. 2/1980.

4. CONSIDERATII ASUPRA UNOR FACTORI AI PROCESULUI DE COAGULARE.

Realizarea practică a procesului de coagulare este condiționată de o serie de factori fizici și chimici. Eficiența optimă poate fi asigurată doar, ținând cont de acești parametri și de interdependența dintre ei. În cele ce urmează vor fi trecuți în revistă principalii parametri care influențează procesul de coagulare.

4.1. Influența caracteristicilor apei

Natura particulelor în suspensie, determină un anumit comportament al acestora la coagulare. Astfel, caracterul hidrofil sau hidrofob este deosebit de important, el implicând un mecanism preferențial ca de altfel și natura sarcinilor purtate de particule. Grupările active de exemplu ale moleculelor organice (carboxi, fenoxi, metoxi) sînt deosebit de sensibile la condițiile de mediu și induc particulelor o reactivitate chimică.

S-au efectuat cercetări /1/, în scopul caracterizării particulelor, prin sarcina lor - adesea exprimată prin capacitatea de schimb de cationi - fără însă a se putea trage concluzii aplicabile în practică.

Trebuie menționată de asemenea importanța numărului de particule, bare definesc "suprafața activă" /2/, factor determinant pentru flocularea ortocinetică.

Între concentrația particulelor în suspensie și cantitatea optimă de coagulant există o anumită relație, determinată de mecanismul procesului.

Dacă procesul de destabilizare este guvernat de forțe fizice, conform modelului lui Gouy-Chapman, între concentrația fazei de dispersie și doza de coagulant nu există o relație directă, aceasta din urmă fiind determinată de regula lui Schulze-Hardy. În schimb dacă destabilizarea dispersiei coloidale este cauzată de forțe de adsorbție, sau de forțe chimice de formare a punților de legătură, între doza de coagulant Ct_0 , necesară pentru a acoperi o anumită suprafață θ a coloizilor și această suprafață, există o relație stoechiometrică, de proporționalitate liniară:

$$Ct_0 = \Gamma_m \cdot \theta \cdot S$$

unde: Γ_m = capacitatea de adsorbție, moli/dm³;

S = concentrația superficială a fazei de dispersie, m^2/dm^3 .

În practică, apele naturale sau reziduale conțin de multe ori cantități mici de suspensii, sau conțin suspensii care au o concentrație superficială mică. În aceste condiții se poate obține o coagulare satisfăcătoare, fie prin adăugarea unei doze mari de coagulant, când avem de a face cu o coagulare de antrenare nestoechiometrică, sau coprecipitare nestoechiom. fie prin mărirea concentrației suspensiilor prin adăug de bentonită, carbonați, cărbune activ, nămol recirculat, etc.

pH-ul este un parametru deosebit de important deoarece el determină în primul rând încărcarea particulelor, deci stabilitatea lor și apoi precipitarea coagulantului (metalul hidrolizat). Fiecare agent de coagulare are un pH optim de funcționare, legat de necesitatea formării produșilor lui de hidroliză. Studiul pH-ului de hidroliză nu face însă obiectul exclusiv al acestui capitol, importanța lui fiind subliniată și în alte capitole.

Influența pH-ului se manifestă deci în toate fazele procesului. Din acest motiv este necesară studierea mecanismului procesului la pH constant, rareori posibilă în practica tratării apelor cu săruri de fier sau de aluminiu. Așa cum rezultă din figura 1 există o influență simultană a dozei de coagulant și a pH-ului asupra reducerii turbidității cu ajutorul unei sări a unor metale.

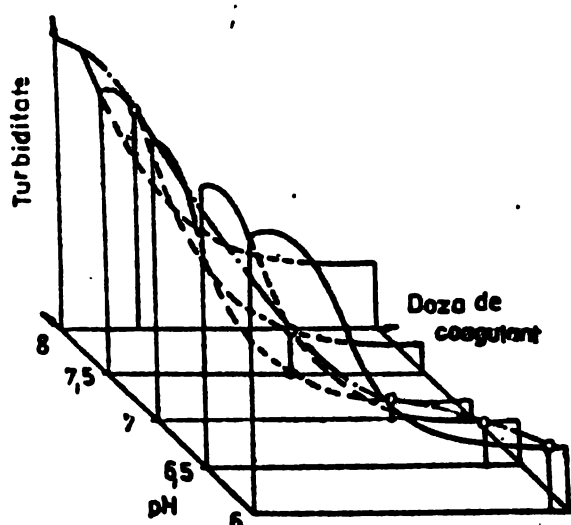


Fig. 1

Linia punctată reprezintă turbiditatea reziduală.

Creșterea rapidă a turbidității la depășirea dozei optime, prin restabilizarea sistemului coloidal, este evident legată de o scădere a pH-ului.

pH-ului trebuie să-i asociem cum indică Kawamura /3/ alcalinitatea, atunci când se utilizează drept coagulanți săruri hidrolizabile. Alcalinitatea se traduce de fapt prin capacitatea apei de a furniza ioni OH^- necesari precipitării coagulantului la pH-ul optim, prin intermediul produșilor de hidroliză.

Natura ionilor prezenti, în special a ionilor fosfat, sulfat calciu /4/ a constituit de asemenea obiect de studiu, scoțându-se în evidență faptul că pH-ul optim de precipitare crește în prezența cationilor și scade în absența anionilor, cu atât mai mult cu cât afinitatea pentru metalul coagulantului este mai mare /4,5/.

Temperatura, reprezintă un alt parametru de care trebuie să se țină seama în procesul de coagulare a unei ape, deoarece are influență asupra tuturor fazelor acestui proces.

Temperatura modifică pH-ul optim de coagulare în special atunci când se utilizează săruri de aluminiu, datorită influenței pe care o exercită asupra vitezei reacțiilor de hidroliză. Aceasta se traduce în general printr-o creștere a dozei de coagulant, odată cu scăderea temperaturii.

4.2. Influența condițiilor tehnice

Natura coagulantului utilizat este determinată, atât de natura apei supusă tratării, cât și de rezultatele care se urmăresc: eliminarea turbidității, a culorii, etc., de modul de separare utilizat, decantare sau flotare, precum și de costul tratării /1/.

Policlorurile de aluminiu, care se aplică de puțin timp în tehnica coagularii, prezintă avantaje nete față de coagulanții clasici și anume: doză redusă, ușurința conducerii procesului, influența nesemnificativă a pH-ului, etc. Ele reduc turbiditatea și materiile organice într-o măsură mai mare decât sulfatul de aluminiu, permit obținerea unor floccule mari și ușor decantabile în absența adjuvanților și prezintă o eficiență sporită pentru o gamă largă de impurificatori.

În același sens acționează coagulanții anorganici complecși precum și polimerii organici care nu fac obiectul acestui capitol.

Există de asemenea reactivi ca: varul, permanganatul, precum și oxidanți ca, clorul sau ozonul, capabili de efecte coagulante. O astfel de acțiune manifestă de exemplu ozonul în cazul anumitor ape cu turbidități medii, în procesele de micelizare-demicelizare.

Prepararea și modul de introducere a coagulantului reprezintă o etapă a cărei importanță nu trebuie neglijată.

Este astăzi cunoscut faptul că înainte de introducerea coagulantului în apă este recomandabil ca acesta să se dilueze, în anumite cazuri chiar sub 0,5% după unii autori /3/. Prohidroliza care are loc în aceste condiții prezintă un efect pozitiv, faza de amestecare rapidă permițând o bună difuziune a coagulantului și un contact optim cu particulele în suspensie, care urmează a fi destă-

bilizate. Se urmărește astfel de a pune în contact coagulantul cu maximum posibil de particule, înainte ca hidroliza lui să avanseze prea mult, deci într-un timp cât mai scurt (mai puțin de o secundă). În practică se preferă deseori, din acest motiv, injectarea directă în conducte, în condițiile unei turbulențe foarte mari ($G > 1000 \text{ sec}^{-1}$).

Peziția coagulării în fluxul tehnologic de tratare al apei, respectiv relațiile cu celelalte faze ale procesului reprezintă un aspect de care trebuie ținut seamă neapărat. Se preferă de exemplu, sărurile de aluminiu, pentru flotajie, iar cele de fier pentru decantare. Decantările suspensionale atenuază importanța fazei de amestec rapid /1/. Existența unor faze de finisare a procesului de tratare a apei, ca adăușul de cărbune activ sau ozonizarea, implică optimizarea fazei de coagulare din fluxul tehnologic. Este în acest sens evident că, ameliorarea îndepărtării substanțelor organice prin coagulare/ chiar cu câteva procente este mai economică, decât utilizarea cărbunelui activ sau a ozonului pentru obținerea aceluiași rezultat.

4.3. Contribuții la stabilirea interdependenței unor factori de bază ai procesului de coagulare /6/

Metodele de laborator care permit testarea valorii unui coagulant și determinarea dozei necesare sînt variate /7/. Cele mai cunoscute sînt măsurarea potențialului zeta, respectiv a mobilității electroforetice, titrarea coloidală și mai ales Jar-testul, convențional însoțit de determinări privind volumul sau coeficientul de compresibilitate a nămolului, etc. În general aceste metode sînt laborioase, /8, 9/.

În scopul determinării rapide a dozelor de coagulant precum și din necesitatea automatizării fluxului de tratare, unele cercetări privind practica procesului de coagulare au urmărit stabilirea de relații matematice, care să exprime interdependența factorilor determinanți ai procesului. Majoritatea acestor cercetări au avut ca scop stabilirea dozei optime de coagulant în funcție de unul sau mai mulți parametri ai apei supuse coagulării. Astfel, Langolier /1/, a urmărit influența turbidității asupra procesului de coagulare; Klacke a stabilit o relație între cantitatea de coagulant și colorația apei, iar Novak, dependența dintre cantitatea de coagulant și valorile polarografice ale coeficientului de limpezire și de oxidabilitate al apei.

V. Coheci și colaboratorii /2/, folosind apa râului Bega,

au stabilit o relație între doza de reactiv necesară coagulării, turbiditate (ca măsură a conținutului în suspensii), oxidabilitate și conductibilitatea apei brute:

$$G = K_0 + K_1 T + K_2 O_{xd} + K_3 (M_{k18} - K_{18}) \quad (1)$$

în care: G - cantitatea de coagulant, mg/dm^3 ;

T - turbiditatea apei, $^{\circ}SiO_2$;

O_{xd} - oxidabilitatea apei, $mg\ KMnO_4/dm^3$;

M_{k18} - conductibilitatea medie a apei;

K_{18} - conductibilitatea apei, la $18^{\circ}C$.

Pentru calculul coeficienților K_0, K_1, K_2 și K_3 s-au folosit rezultatele experimentale, obținute cu ape de suprafață, având turbiditatea pînă la $100^{\circ} SiO_2$.

La verificarea relației pe ape cu caracteristici asemănătoare domeniului studiat, cantitățile de coagulant calculate au fost apropiate de cele determinate prin Jar-test.

În instalații industriale, cantitatea de coagulant necesară a fost mai mică, decît cea care rezultă din formula (1).

Această diferență se datorește caracteristicilor instalațiilor industriale și în primul rînd factorilor hidrodinamici. De aceea, valorile cantităților de coagulant determinate cu relația stabilită anterior, trebuie să fie multiplicare cu un factor de corecție, care se obține, pentru aceeași apă, raportînd cantitatea de coagulant necesară într-o instalație industrială, la cea rezultată din calcul.

Reluînd aceste cercetări s-a urmărit stabilirea unor relații mai exacte, care să fie folosite de uzinele de apă, pentru determinarea cantității optime de coagulant. În acest scop s-au folosit din statisticile uzinei de apă nr. 2 a municipiului Timișoara, datele pe o perioadă de 4 ani. Prelucrînd aceste date la un calculator Felix Q-256 s-a determinat corelația dintre diferiți parametri care influențează procesul, cu ajutorul analizei de regresie. S-a constatat că doza de coagulant este în strînsă corelație cu următorii parametri:

- turbiditate ($\rho = 0,882$); oxidabilitate ($\rho = 0,9$).

Acești 2 indicatori sînt dependenți unul de altul și din această cauză în relația, care exprimă doza optimă de coagulant apare unul singur dintre ei;

- temperatura (t) are o influență mai redusă asupra cantității de coagulant, decît factorii menționați ($\rho = 0,17$);

- variația pH-ului fiind mică (6,9-7,3) nu se va introduce în relație; datele asupra pH-ului apar în variația alcalinității ($\rho = 0,6$);

- celelalte variabile pot fi considerate independente.

Relația de dependență, calculată cu ajutorul ecuațiilor normale pentru stabilirea coeficienților de regresie, este:

$$G = 34,28 + 0,155 T - 17,398 Alc - 0,005 t \quad (2)$$

În această relație temperatura apare cu un coeficient foarte mic, care permite includerea ei liniară în ecuație.

Coefficientul de corelație multiplă calculat, fiind $\rho = 0,996$ formula redă, corect dependența dintre doza de coagulant și factorii studiați.

Pentru a se verifica relația stabilită, în condițiile exploatarei industriale, s-au comparat rezultatele obținute cu această formulă, într-o uzină de tratare a apei, cu cele obținute prin metodele experimentale clasice, găsindu-se abateri foarte mici în valoare absolută, majoritatea în domeniul negativ. De exemplu:

T	Alc.	Cantitatea de coagulant conform formulei	Cantitatea de coagulant folosit de uzină
120	11	33,3	34,0

În continuare, s-a efectuat un studiu comparativ asupra dozelor de reactivi, necesare coagulării aceleiași ape, cu coagulanți diferiți precum și asupra modului în care aceste doze variază în funcție de turbiditate și alcalinitate.

Dependența cantității de coagulant de turbiditate și de alcalinitate poate fi exprimată de relația (3):

$$G = 34,3 + 0,155 T - 17,5 Alc \quad (3)$$

Intrucât în cazul apei studiate, datele experimentale indicau o alcalinitate constantă ($Alc = 1,2$) pe o perioadă de timp suficient de lungă, s-a urmărit stabilirea unei relații pentru aceste condiții. Relația obținută este de forma:

$$G = 11,78 + 0,125 T \quad (4)$$

Domaniul de aplicabilitate se restringe la domeniul $30-60^\circ SiO_2$, subliniindu-se încă odată faptul că, dependența este variabilă pe intervale, obținându-se o aproximare a curbei reprezentative prin segmente de dreaptă.

Dependența liniară caracterizează corect fenomenul, deoarece coeficientul de corelație are valoarea $\rho = 0,862$.

Pentru a cerceta dacă forma generală a relației stabilite se păstrează și pentru alt coagulant, s-a lucrat cu apă sintetică, utilizându-se drept coagulant sulfatul de aluminiu (soluție cu concentrația 10 mg/dm^3) și coagulantul complex FERALTI cu compoziția: $1,96 \text{ mg Fe/cm}^3$; $1,54 \text{ mg Al/cm}^3$; $0,14 \text{ mg Ti/cm}^3$.

În cazul coagulantului FERALTI s-a obținut relația:

$$G = 0,6 + 0,0027 T - 0,306 \text{ Alc} \quad (5)$$

pentru $T = 20-160^\circ \text{SiO}_2$

Pentru același domeniu de turbiditate și coagulant, dar în cazul apei de suprafață studiate, se obține o relație de forma:

$$G = 0,69 + 0,0031 T - 0,35 \text{ Alc} \quad (6)$$

Reprezentând grafic această relație se obține o variație liniară. Se poate trage concluzia că în domeniul obișnuit de turbiditate al apelor de suprafață studiate și la valori constante ale alcalinității, funcția $G=f(T)$ este liniară.

În cazul turbidităților mari, relația nu se mai respectă, dependența cantității de coagulant de turbiditate nefiind liniară, curba luând forma unei funcții $y=x^n$ ($n \in \mathbb{N}$). În consecință se propune o relație de forma:

$$G = K_0 + K_1 T^{-n} - K_2 \text{ Alc} \quad (7)$$

în care coeficienții se determină, de la caz la caz, pe baza datelor experimentale.

În scopul studierii dependenței dozei de coagulant de unii parametri de bază ai coagulării, respectiv a interacțiunii acestora s-a lucrat cu o apă preparată în laborator, dintr-o suspensie de caolin stabilizată cu adăugare de carbonat de sodiu, în cantitate de $0,3-0,4\%$ din cantitatea de caolin. S-au obținut astfel sisteme cu un grad mare de dispersie, foarte stabile.

Doza optimă s-a considerat aceea la care turbiditatea reziduală a fost de 10°SiO_2 și aceasta s-a determinat grafic. Drept reactivi de coagulare s-au folosit sulfatul de aluminiu și coagulantul anorganic complex FERALTI. În toate determinările s-a lucrat la $\text{pH}=7$, urmărindu-se influența temperaturii, a turbidității și oxidabilității asupra dozei de coagulant.

Intervalul de temperatură studiat a fost cuprins între $+5^\circ \text{C}$ și $+22^\circ \text{C}$, intervalul de turbiditate între 112° și 450°SiO_2 și

intervalul de oxidabilitate între 30 și 120 mg $\text{KMnO}_4/\text{dm}^3$, pentru ambii coagulanți.

Rezultatele obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu sînt prezentate în tabelul 1, iar cele obținute la coagularea cu FERALTI în tabelul 2.

Tabelul 1

Dozele optime de sulfat de aluminiu

Nr. crt.	Turbiditatea $^{\circ}\text{SiO}_2$	Temperatura $t=^{\circ}\text{C}$	Oxidabilitatea $\text{O}_{\text{xd}}=\text{mg KMnO}_4/\text{dm}^3$	Doza optimă $\text{mg Al}/\text{dm}^3$
1	450	22	30	30,24
2	450	11	30	31,72
3	450	5,5	30	33,24
4	450	22	60	61,96
5	450	11	60	116,40
6	450	5,5	60	123,96
7	225	22	30	42,32
8	225	11	30	43,84
9	225	5,5	30	51,40
10	225	22	60	122,44
11	225	11	60	128,52
12	225	5,5	60	140,60
13	112,5	22	30	41,56
14	112,5	11	30	42,32
15	112,5	5,5	30	43,84
16	112,5	22	60	75,60
17	112,5	11	60	90,72
18	112,5	5,5	60	102,82
19	450	22	120	199,56
20	450	11	120	219,24
21	450	5,5	120	229,80
22	225	22	120	152,68
23	225	11	120	185,96
24	225	5,5	120	241,92
25	112,5	22	120	148,92
26	112,5	11	120	190,48
27	112,5	5,5	120	226,80

Tabelul 2

Dozele optime de FERALTIS

Nr. crt.	Turbiditatea $^{\circ}\text{SiO}_2$	Temperatura $t=^{\circ}\text{C}$	Oxidabilitatea $\text{O}_{\text{d}}=\text{mg KMnO}_4/\text{dm}^3$	Doza optimă $\text{mg Al}/\text{dm}^3$
1	450	22	30	20
2	450	11	30	22
3	450	5	30	27
4	450	22	60	26,4
5	450	11	60	27
6	450	5	60	33
7	450	22	120	39,1
8	450	11	120	40
9	450	5	120	45
10	225	22	30	14,08
11	225	11	30	20
12	225	5	30	25,2
13	225	22	60	24,3
14	225	11	60	25
15	225	5	60	29,1
16	225	22	120	37
17	225	11	120	39
18	225	5	120	42,1
19	112,5	22	30	13
20	112,5	11	30	18
21	112,5	5	30	23
22	112,5	22	60	23
23	112,5	11	60	24
24	112,5	5	60	27
25	112,5	22	120	35
26	112,5	11	120	37
27	112,5	5	120	40,2

Aceste rezultate au stat la baza stabilirii relației dintre doza de coagulant și principalii factori, care influențează procesul de coagulare: temperatura, turbiditatea și oxidabilitatea.

Pontru coagularea cu sulfat de aluminiu, folosind rezultatele experimentale din tabelul 1, cu ajutorul analizei de regresie,

s-a stabilit relația (8), care exprimă doza optimă de coagulant:

$$y = \bar{y} + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}(x_1^2-14) + b_{22}(x_2^2-14) + b_{33}(x_3^2-14) \quad (8)$$

Pentru calculul coeficienților ecuației și a coeficienților de corelație multiplă și relativă s-au folosit formulele uzuale, obținându-se:

$$b_1 = \frac{x_1y}{x_1^2} = \frac{268,68}{378} = 0,71079$$

$$b_2 = \frac{x_2y}{x_2^2} = -\frac{1450,32}{378} = -3,836$$

$$b_3 = \frac{x_3y}{x_3^2} = \frac{6571,86}{378} = 17,3858$$

$$b_{12} = \frac{x_1x_2y}{(x_1x_2)^2} = \frac{181,84}{5292} = 0,03436$$

$$b_{13} = \frac{x_1x_3y}{(x_1x_3)^2} = \frac{2634,48}{5292} = 0,4978$$

$$b_{23} = \frac{x_2x_3y}{(x_2x_3)^2} = -\frac{3669,84}{5292} = -0,6934$$

$$b_{11} = \frac{x_1^2y}{x_1^4} = \frac{42671,64}{7938} = 5,3756$$

$$b_{22} = \frac{x_2^2y}{x_2^4} = \frac{42041,28}{7938} = 5,2962$$

$$b_{33} = \frac{x_3^2y}{x_3^4} = \frac{51614,7}{7938} = 6,5022$$

Cu acești coeficienți ecuația (8) devine:

$$y = 5,3756 x_1^2 + 5,2962 x_2^2 + 6,5022 x_3^2 + 0,03436 x_1x_2 + 0,4978 x_1x_3 - 0,6934 x_2x_3 + 0,71079 x_1 - 3,8368 x_2 + 17,3858 x_3 - 124,9227 \quad (9)$$

în care:

$$x_1 = \frac{T - 262,5}{37,5}$$

T = turbiditatea, $^{\circ}\text{SiO}_2$

$$x_2 = \frac{6t - 77}{11}$$

t = temperatura, $^{\circ}\text{C}$

$$x_3 = \frac{O_{xd} - 70}{10}$$

O_{xd} = oxidabilitatea,
 $\text{mg KMnO}_4/\text{dm}^3$

Din examinarea ecuației se pot trage următoarele concluzii
- influența scăderii temperaturii se manifestă negativ asupra dozelor de coagulant, mai ales în domeniul temperaturilor coborâte;

- se remarcă existența interacțiunii dintre turbiditate și oxidabilitate și dintre temperatură și oxidabilitate;

- relația permite stabilirea dozei de coagulant, în domenii largi de temperatură și turbiditate, în practica tratării apelor.

În cazul utilizării coagulantului FERALTI s-au folosit datele din tabelul 2 și cu ajutorul aceleiași metode, pentru doza optimă de coagulant s-a obținut formula:

$$y = 22,206 + 0,461 x_1 - 0,687 x_2 + 2,12 x_3 + 0,0052 x_1 x_2 - 0,0109 x_1 x_3 + 0,0439 x_2 x_3 + 0,0881 x_1^2 - 0,05754 x_2^2 + 0,4393 x_3^2 \quad (10)$$

în care x_1, x_2, x_3 au aceeași semnificație ca în ecuația stabilită pentru sulfatul de aluminiu.

Coefficienții ecuației de regresie, calculați în mod analog au valorile:

$$b_1 = 0,461$$

$$b_2 = -0,687$$

$$b_3 = 2,120$$

$$b_{12} = 0,0052$$

$$b_{13} = -0,0109$$

$$b_{23} = 0,0439$$

$$b_{11} = 0,0881$$

$$b_{22} = -0,05754$$

$$b_{33} = 0,4393$$

Din calculul coeficienților de corelație multiplă și relativă se pot trage concluziile:

- turbiditatea și temperatura influențează direct, doza de coagulant, influența turbidității fiind însă mult mai mare. Faptul că temperatura influențează doza de coagulant, într-o măsură mai mică, decât ceilalți parametri și decât în cazul sulfatului de aluminiu se explică prin prezența ionului de aluminiu în cantitate mai mică în coagulantul FERALTI;

- se constată un efect al oxidabilității asupra dozei de coagulant;

- interacțiunea dintre turbiditate și temperatură, precum și cea dintre temperatură și oxidabilitate influențează de asemenea într-o măsură sensibilă cantitatea optimă de coagulant;

- în general dozele de coagulant FERALTI sînt mai reduse decît dozele de sulfat de aluminiu.

In concluzie cele două formule (9) și (10) permit calculul dozei de coagulant în funcție de parametri de bază ai procesului, parametri de care trebuie să se țină seama și care nu pot fi neglijați într-o dozare corectă.

Aplicarea relațiilor stabilite se poate face într-un domeniu larg de temperatură, oxidabilitate și turbiditate.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. Fiessinger F., Coagulation, Société Lyonnaise des Eaux et de l'Eclairage, Paris, E 1-10, Sujet special, nr. 3
- /2/. Stumm W., O'Melia, Jour. AWWA, 1968, p. 514
- /3/. Kawamura S., Jour. AWWA, 68, p. 328, 1976
- /4/. Pacham R.F., Sheiham I., Institution of Water Engineering and Scientists, paper presented at University of Lancaster, 1976, april.
- /5/. Coheci V., Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicație la epurarea apelor reziduale industriale, Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1971.
- /6/. Coheci V., Martin A., Klepp F., Buletin științific I.P.T., fasc. 1, 1979, Tom 24(38), p. 7
- /7/. Tekippe R.J., Ham R.K., Jour. AWWA 1970, 62, p. 594
- /8/. Novak Z., Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 5, 146, 1956
- /9/. Coheci V., colab. Buletin științific I.P.T., Tom 7, fasc. 2, 1962 p. 249

5. HIDROLIZA AGENTILOR DE COAGULARE

Coagularea cu electroliți, conținând cationi polivalenți hidrolizabili, este un proces complex care diferă mult de coagularea cu ioni simpli, datorită formării prin hidroliză a mai multor specii ionice de valență diferită. În aceste condiții, procesul corespunde practic unei coagulări cu amestec de electroliți, în care gradul de hidroliză al cationilor polivalenți joacă un rol deosebit

Mecanismul de acțiune a speciilor ionice rezultate prin hidroliză se modifică, datorită schimbării valenței ionice a soluției și datorită comprimării dublului strat electric, de asemenea datorită absorbției și schimbului ionic în stratul fix.

În ansamblul mecanismelor care intervin în eliminarea chimică a suspensiilor, proceselor de hidroliză trebuie să li se acorde o importanță deosebită.

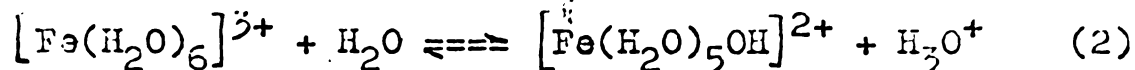
5.1. Hidroliza sărurilor de fier, aluminiu și titan

Reacția de hidroliză a anumitor săruri ale cationilor polivalenți cunoscută de pe timpul lui Berzelius, se poate prezenta în modul următor:



Cationii metalici în soluție apoasă există ca aquacomplecși. În general este dificil să se determine numărul moleculelor de apă ale învelișului hidratat, însă mulți ioni metalici coordonează 4-6 molecule de apă pe ion metalic.

Pentru explicarea reacției de hidroliză a cationilor în soluție apoasă, Werner și Pfeifer, au emis ipoteza eliminării protonilor din moleculele de apă coordonate la ionul metalic:



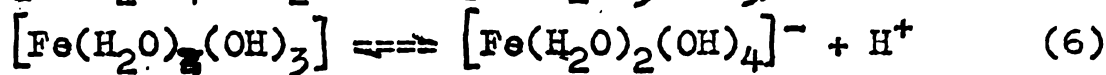
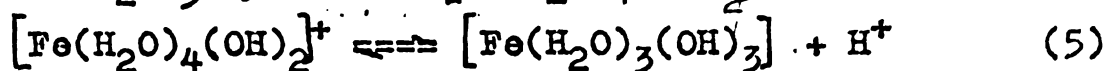
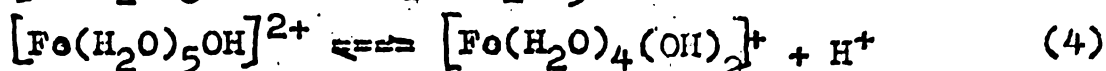
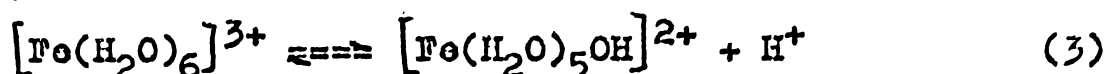
Aciditatea moleculelor de apă din învelișul de hidratare al ionilor este mult mai mare, decât cea a moleculelor de apă ca atare. Intensificarea acidității apei coordonate este rezultatul, al respingerii protonilor moleculelor de apă de către sarcina pozitivă a ionilor metalici, fie al mobilizării perechii de electroni ai hidratului /2,3/.

Conform teoriei lui Brönstedt, ionii metalici hidratați sînt acizi, aciditatea lor crescînd odată cu creșterea sarcinii ionului și cu micșorarea razei.

Ionul aquaferic are o primă constantă de aciditate de același ordin de mărime ca cea a H_3PO_4 .

Baza conjugată din reacția (2) poate la rândul ei să transfere un proton, procesul decurgând în serie, pînă cînd toate moleculele coordonate la ionul metalic pierd cîte un proton.

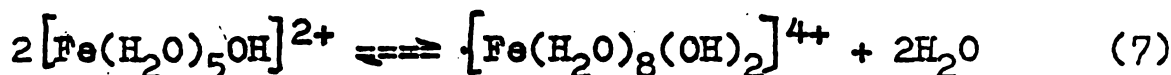
Schema propusă de Brønstedt pentru hidroliza ionului de fier (III) este următoarea:



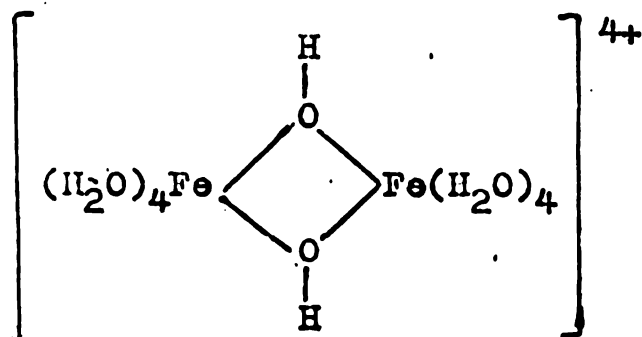
Formarea ionului $[Fe(OH)_4]^-$ are loc la o concentrație atât de mare a ionilor OH^- , care de obicei nu se întîlnește în practica tratării și epurării apelor /3/.

Schema de hidroliză formulată mai sus este ipotetică, adevăratele echilibre neputînd fi realizate.

La valori scăzute ale pH-ului, speciile hidrolizate pot în-
 un număr de două puncte de vedere: în primul rând, acestea pot forma
 re a dimerului feric este:



Ionul dimer este suficient de stabil pentru a crește în soluții de concentrații ale $Fe > 10^{-14}$ M /3/. Cei doi ioni metalici sînt legați probabil prin două punți hidroxo:



Procesele de condensare pot continua în principiu la nesfîrșit, prin pierdere de protoni și formarea de legături "oxo" sau prin acceptare de protoni și formare de legături "ol".

Aceste fenomene denumite oxolațiune respectiv olațiune, conduc la compuși polinucleari, sau compuși condensati, pe scurt policationi /4/.

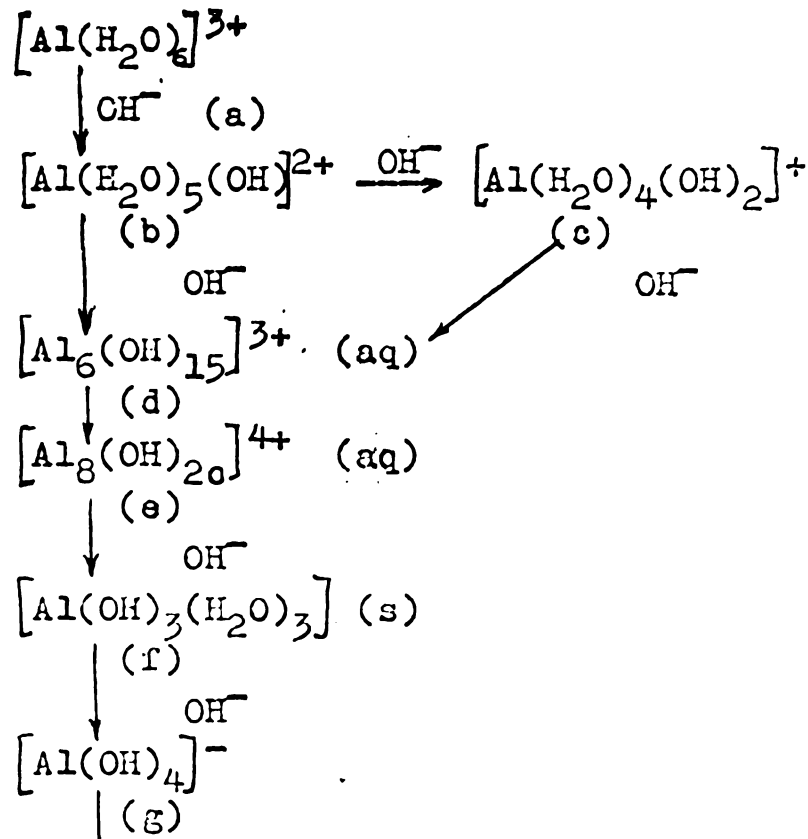
Sucesiunea reacțiilor de hidroliză, duce la o coordonare progresivă a ionului feric cu ionul hidroxil. Deoarece sarcina compuşilor Fe(III) scade prin coordonarea cu grupele hidroxice, respingerea dintre ioni descreşte și tendința de polimerizare crește. În condiții de suprasaturație procesul poate conduce la formarea de hidroxopolimeri coloidal și în final formarea de precipitat.

Formarea hidroxocomplecșilor, polimerizarea și îmbătrânirea au fost puse în evidență prin studiul absorbției în UV.

Sărurile de aluminiu hidrolizează ușor, dar aciditatea ionului de aluminiu este mai mică decât a ionului feric, pH-ul soluțiilor sărurilor de aluminiu prezentând valori similare cu cele ale soluțiilor echimoleculare de acid acetic.

Aparent hidroliza aluminiului este mai complicată decât a fierului și numeroase experimente efectuate nu au elucidat cu certitudine compoziția speciilor hidrolizate.

O schemă ipotetică a hidrolizei în trepte a ionului aluminiu este redată mai jos:

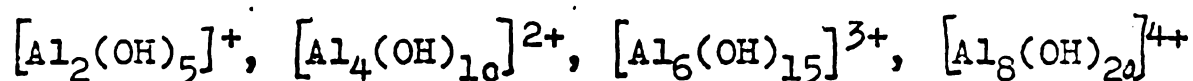


Formarea ionilor hidroxocomplecși de aluminiu corespunzătorilor structurilor (d) și (e) a fost evidențiată de variate cercetări.

Investigațiile potențiometrice ale lui Brosset și colaboratorii, asupra reacțiilor de hidroliză ale aluminiului în prezen-

În unele concentrații variabile de ioni OH^- , au arătat că speciile monomere (b) și (c) nu sînt produșii principali de hidroliză /5/. Brossot a considerat hidroxocomplexul polimer solubil cu un raport stoechiometric $\text{OH}/\text{Al} = 2,5/1$ ca fiind produsul principal de hidroliză, sugerînd că structura cea mai probabilă a acestuia este $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}(\text{aq})$. Datele lui Brossot conduc la concluzia că în mediu alcalin există un singur complex $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ și $\text{Al}(\text{OH})_3$ sînt. Pentru elucidarea compoziției speciilor hidrolizate au utilizat diverse metode: potențiometrice, crioscopice, de difuziune, difuzia luminii, cinetice, conductometrice, schimb ionic, coagulare /5,6,7,8,9,10/, etc., rezultatele fiind variate în funcție de condițiile de lucru.

În numeroase studii experimentale s-a determinat raportul Al/OH , s-a calculat sarcina, determinîndu-se ulterior compoziția. De exemplu pentru raportul $\text{Al}/\text{OH} = 1/2,5$ sînt posibile următoarele specii:



Reacțiile de hidroliză ale $\text{Ti}(\text{IV})$ au constituit de asemenea obiectul unor studii de extracție /11/ cromatografice și electroforetice /12/.

Existența ionului Ti^{+4} s-a stabilit în domeniul de $\text{pH} = 0,5$ iar produșii de hidroliză identificați au fost: $[\text{Ti}(\text{OH})]^{+3}$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{+2}$, $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ și $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

V.N. Savelev și colaboratorii /13/ studiind cinetica hidrolizei TiCl_4 la 20°C , au ajuns la concluzia că este o reacție autocatalitică de ordinul I.

Cinetica reacțiilor de hidroliză a ionilor polivalenți, fiind deosebit de importantă în procesul de coagulare, a constituit obiectul a numeroase studii a căror rezultate sînt deseori controversate.

În general stabilirea echilibrului de hidroliză decurge rapid, atîta timp cît speciile de hidroliză sînt simple dar se stabilește încet în cazul complexelor polinucleare. Hidroxocomplecșii polinucleari sînt cinetic intermediari în tranziția încetă de la ioni liberi la precipitate insolubile și astfel sînt termodinamic instabili.

Deoarece hidroliza este un proces tipic reversibil, starea de echilibru este determinată de concentrația ionilor de hidrogen

în soluție. Ridicarea valorilor pH-ului deplasează echilibrul în sensul dizolvării hidroxizilor și, datorită acestui fapt, formarea sărurilor bazice și a hidroxizilor poate să nu aibe loc.

În prezența altor ioni complecșanți, aceștia pot concura cu ioni OH^- în coordonarea ionului metalic și pot înlocui parțial sau total ioni OH^- în reacția de neutralizare a sarcinii cationului metalic. pH-ul optim de hidroliză va fi deplasat în aceste condiții spre domenii mai acide. Incorporarea anionilor, capabili de a coordina ioni metalici în precipitate bazice, poate deplasa pH-ul optim de hidroliză spre valori mai ridicate.

Acesta este unul dintre factorii care conduc la neconcordanțe aparente în privința rezultatelor diversilor cercetători în domeniul hidrolizei cationilor polivalenti.

În cadrul preocupărilor noastre privind obținerea unor coagulanți anorganici complecși precum și studierea principalelor lor caracteristici s-a determinat pH-ul optim de hidroliză și de coagulare, precum și modul de acțiune a acestor coagulanți, aspecte care vor fi tratate în alt capitol.

Hidroliza agenților de coagulare reprezintă așa după cum s-a mai arătat una din fazele determinante ale coagulării și de aceea cercetările care se întreprind în această direcție au o deosebită importanță, contribuind la desfășurarea în condiții optime a procesului.

Ținând seama de compoziția foarte complexă a coagulanților menționați, de faptul că în majoritatea cazurilor acești coagulanți conțin ca elemente principale fierul și aluminiul, lucrarea de față își propune urmărirea prin măsurători conductometrice, a unor aspecte cinetice ale hidrolizei unor amestecuri de săruri de fier și de aluminiu, în raporturi în care acești ioni metalici se găsesc în coagulanții anorganici complecși.

5.2. Cercetări asupra hidrolizei unor coagulanți anorganici complecși

În prima parte a cercetărilor s-a urmărit influența temperaturii, a mediului de reacție și a concentrației asupra hidrolizei unor soluții de sulfat feros, clorură ferică și sulfat de aluminiu, și în continuare influența aceluiași parametri asupra diferitelor amestecuri de săruri ale cationilor menționați.

Lucrările au fost efectuate cu amestecuri echinormale de clorură ferică, sulfat de aluminiu și de sulfat feros-sulfat de aluminiu, utilizându-se săruri chimic pure. S-a menținut constantă

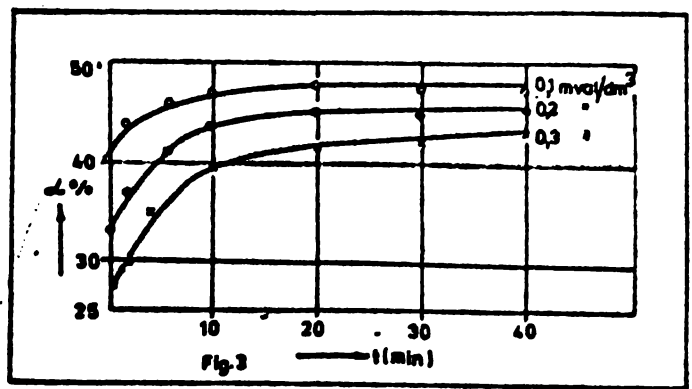
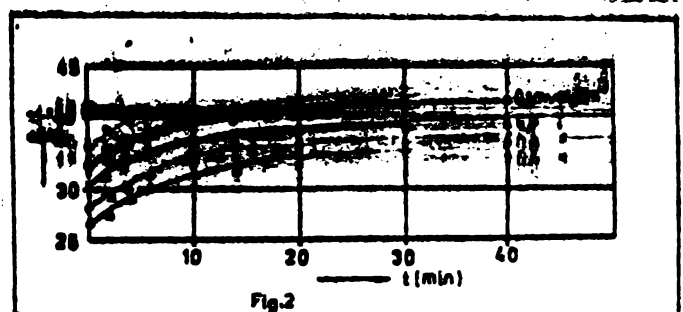
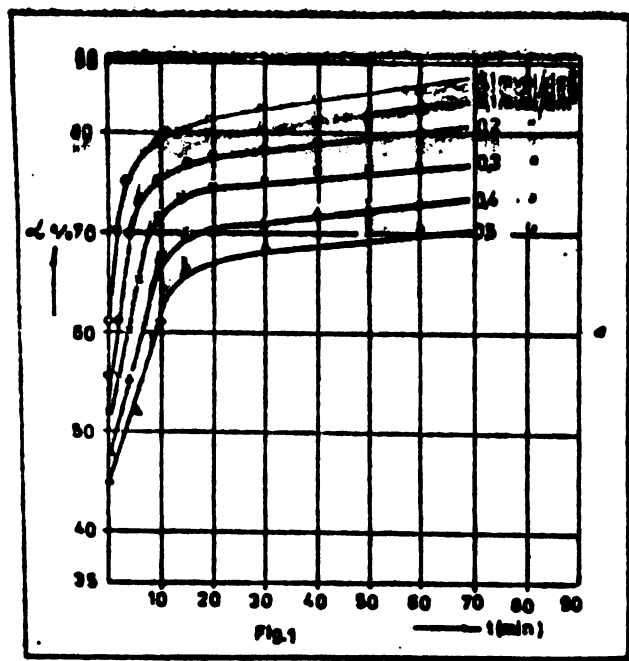
și în aceste soluții s-a variat concentrația celui alt component, de la 0,1 la 0,5 mval/dm³. Toate determinările s-au efectuat la două temperaturi, +20°C și +30°C. S-a folosit ca solvent apa bidistilată și soluție de bicarbonat de sodiu. Excesul de bicarbonat de sodiu față de coagulant a fost de 0,2 mval/dm³, în toate cazurile în care s-a utilizat acest mediu de reacție.

Rezultatele obținute au fost comparate cu cele obținute cu soluțiile unor coagulanți clasici, sulfat feros și sulfat de aluminiu. Hidroliza unei sări, putând fi oprită aproape total prin adăug de acid sau bază slabă, fără modificarea conductibilității soluției, se poate calcula gradul de hidroliză, pentru o anumită diluție, prin măsurători conductometrice. În acest scop s-a folosit relația:

$$\alpha = \frac{\lambda_v - \lambda'_v}{\lambda''_v + \lambda'_v} \quad (8)$$

unde: α = gradul de hidroliză; λ''_v = conductivitatea soluției de sare pură la diluție v; λ'_v și λ_v = conductivitatea echivalentă a soluției de sare în prezență de acid sau bază slabă și respectiv a soluției de acid sau bază tare.

Determinările efectuate în apă bidistilată la 20°C au condus la valori diferite ale gradului de hidroliză, pentru fiecare din cei trei coagulanți clasici. În figurile 1, 2 și 3 este redată



variația gradului de hidroliză a clorurii ferice, sulfatului de a-

luminii și a sulfatului feros, pentru diferite concentrații, la temperatura de +20°C. După 10-15 minute gradul de hidroliză are următoarele valori: $\alpha_{\text{FeCl}_3} = 79\%$; $\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 39\%$; $\alpha_{\text{FeSO}_4} = 43\%$.

Aceste valori corespund concentrației de 0,1 mval/dm³. Se observă din figurile menționate că după 60 minute, gradul de hidroliză atinge valoarea de 85% pentru clorura ferică, și doar de 43% și de 48% pentru sulfatul de aluminiu și respectiv sulfatul feros.

Rezultă de asemenea că variația cea mai mare a lui α cu concentrația o prezintă clorura ferică. Astfel la o variație a concentrației de 0,4 mval/dm³, $\Delta\alpha_{\text{FeCl}_3} = 13\%$; $\Delta\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 9\%$; $\Delta\alpha_{\text{FeSO}_4} = 8\%$.

În continuarea cercetărilor s-au determinat valorile pH-ului, pentru domeniul de concentrație studiat 0,1-0,5 mval/dm³, la +20°C și +3°C, în apă bidistilată, pentru clorură ferică, sulfat de aluminiu și sulfat feros (tabelul 1), precum și pentru amestecurile echinormale de clorură ferică și sulfat de aluminiu, sulfat feros și sulfat de aluminiu, clorură ferică și sulfat feros (tab. 2).

Tabelul 1

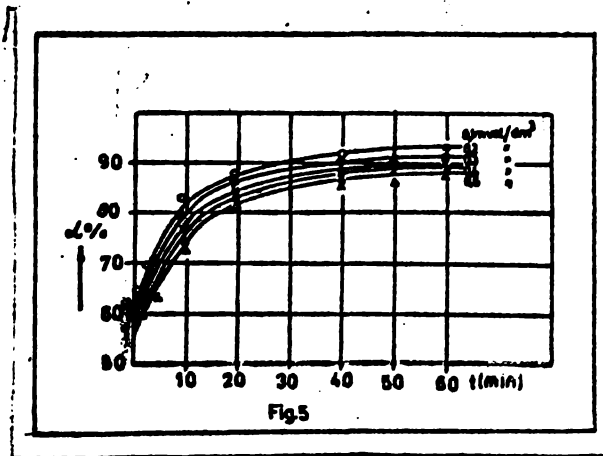
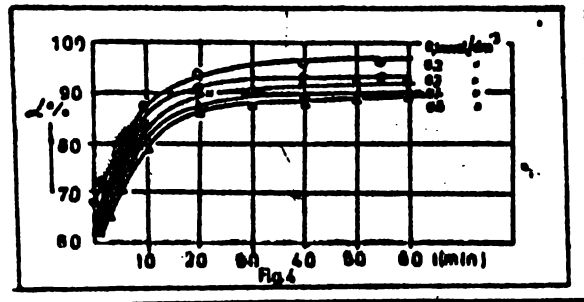
Temp.	Sare	Concentrația				
		0,1 mval/dm ³	0,2 mval/dm ³	0,3 mval/dm ³	0,4 mval/dm ³	0,5 mval/dm ³
3°C	FeCl ₃	4,85	4,76	4,72	4,68	4,64
	Al ₂ (SO ₄) ₃	4,87	4,78	4,74	4,71	4,67
20°C	FeCl ₃	4,70	4,60	4,52	4,46	4,41
	Al ₂ (SO ₄) ₃	4,72	4,62	4,53	4,47	4,42
	FeSO ₄	4,71	4,61	4,54	4,48	4,43

Valorile pH-ului (tab. 1, 2), arată că acidul oliberat prin hidroliză poate fi parțial consumat.

Decarece pH-ul se modifică odată cu modificarea mediului de reacție, s-a menținut constantă temperatura de lucru la 20°C și s-a utilizat ca mediu de reacție, în locul apei bidistilate, soluție de bicarbonat de sodiu în excesul amintit. S-a urmărit, în aceste condiții, variația gradului de hidroliză pentru clorura ferică și sulfatul de aluminiu, în domeniul concentrațiilor 0,1 mval/dm³ - 0,5 mval/dm³, în funcție de timp (figurile 4 și 5).

Tabelul 2

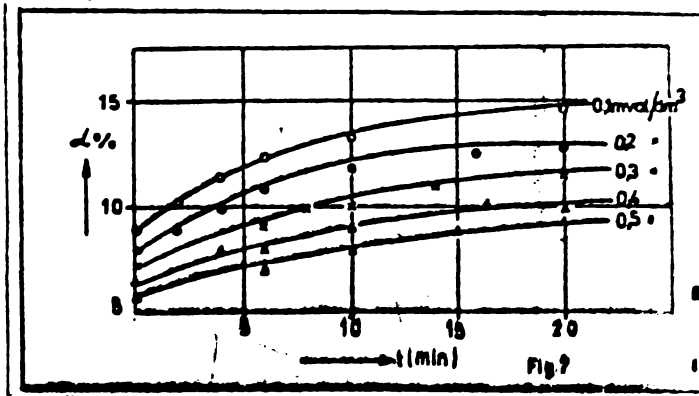
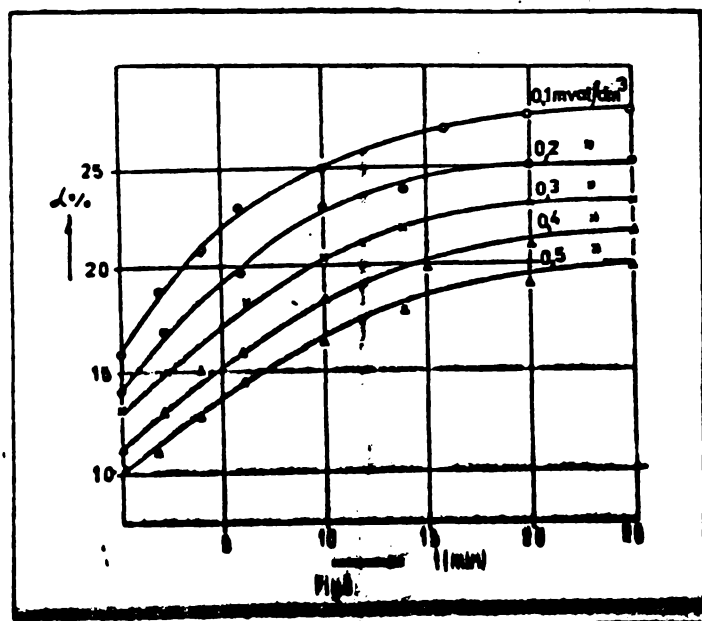
Temp.	Concentrația					
	amestec.	0,1 mval/dm ³	0,2 mval/dm ³	0,3 mval/dm ³	0,4 mval/dm ³	0,5 mval/dm ³
3 ^o C	FeCl ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃	4,84	4,79	4,70	4,66	4,63
20 ^o C	FeCl ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃	4,70	4,58	4,52	4,44	4,40
20 ^o C	FeSO ₄ + Al ₂ (SO ₄) ₃	4,72	4,61	4,52	4,46	4,40
20 ^o C	FeCl ₃ + FeSO ₄	4,68	4,60	4,51	4,45	4,39



Astfel pentru concentrația de 0,1 mval/dm³, în soluțiile de mai sus, după aproximativ 20 minute se obțin următoarele valori pentru gradul de hidroliză: $\alpha_{\text{FeCl}_3} = 95\%$; $\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 90\%$.

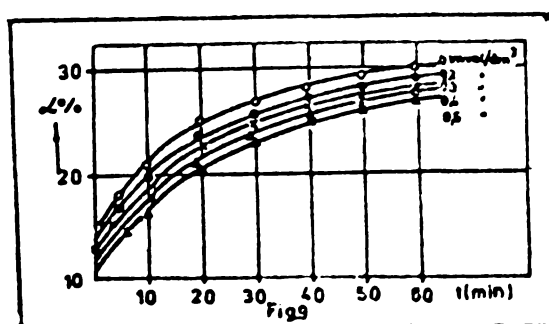
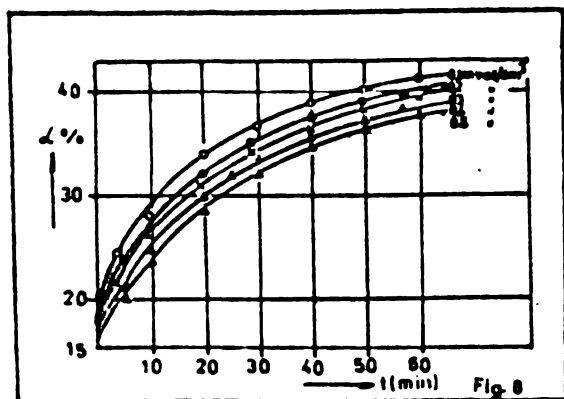
După cum se vede, concentrația soluțiilor influențează în acest caz mai puțin gradul de hidroliză. Astfel, o variație a concentrației de 0,4 mval/dm³ determină o variație a gradului de hidroliză, $\Delta\alpha_{\text{FeCl}_3} = 2,5\%$, respectiv $\Delta\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 3,5\%$.

Pentru urmărirea influenței temperaturii asupra reacției de hidroliză, s-au efectuat, în continuare, încercări în aceleași condiții, dar la +3^oC. Calculând gradul de hidroliză pentru clorura ferică și sulfatul de aluminiu în apă bidistilată la +3^oC și după 20 minute, se obțin, pentru concentrația de 0,1 mval/dm³, următoarele valori: $\alpha_{\text{FeCl}_3} = 25,5\%$ și $\alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 15\%$ (figura 6 și 7).

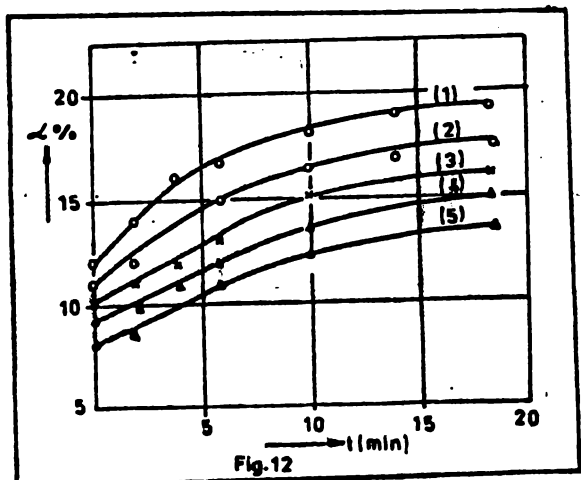


Variatia gradului de hidroliză cu concentrația, cea mai mare tot, pentru clorura ferică, $\Delta \alpha_{\text{FeCl}_3} = 9\%$; $\Delta \alpha_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 5,5\%$.

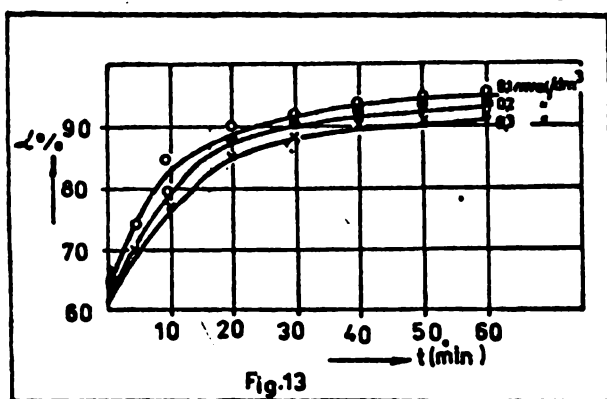
Influența pH-ului asupra gradului de hidroliză a fost pusă în evidență lucrând în medii diferite, așa cum s-a arătat. Astfel, pentru soluția de clorură ferică $0,1 \text{ mval/dm}^3$, utilizând în loc de apă bidistilată soluție de bicarbonat de sodiu ($\Delta \text{pH} = 3,5$), se constată o creștere a lui α de 10% pentru temperatura de 20°C și respectiv 10% pentru 3°C . Creșterea este mai accentuată în cazul sulfatului de aluminiu și anume cu 43% la 20°C și concentrația de $0,1 \text{ mval/dm}^3$, respectiv cu 18% la 3°C (figurile 8 și 9).



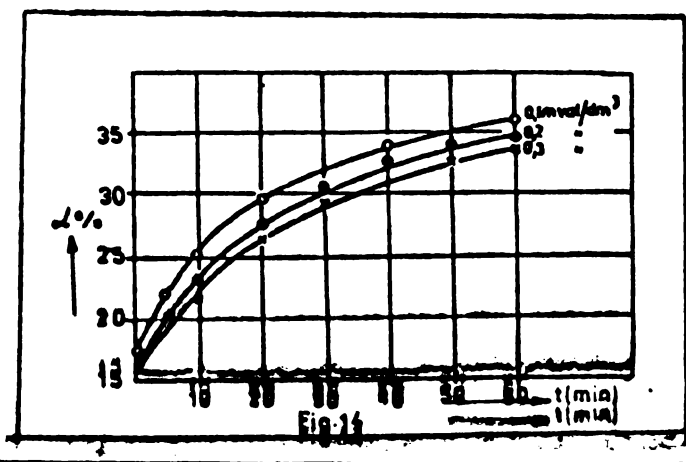
Din cele arătate se constată că atât ridicarea temperaturii cât și a pH-ului determină o creștere a gradului de hidroliză. Astfel, o variație a temperaturii $\Delta t = +17^\circ\text{C}$, la aceeași concentrație ($0,1 \text{ mval/dm}^3$), conduce la o creștere a gradului de hidroliză



Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de clorură ferică și sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³) în apă bidistilată, la 3°C, funcție de timp.



Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de clorură ferică și sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³) în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20°C, în funcție de timp.

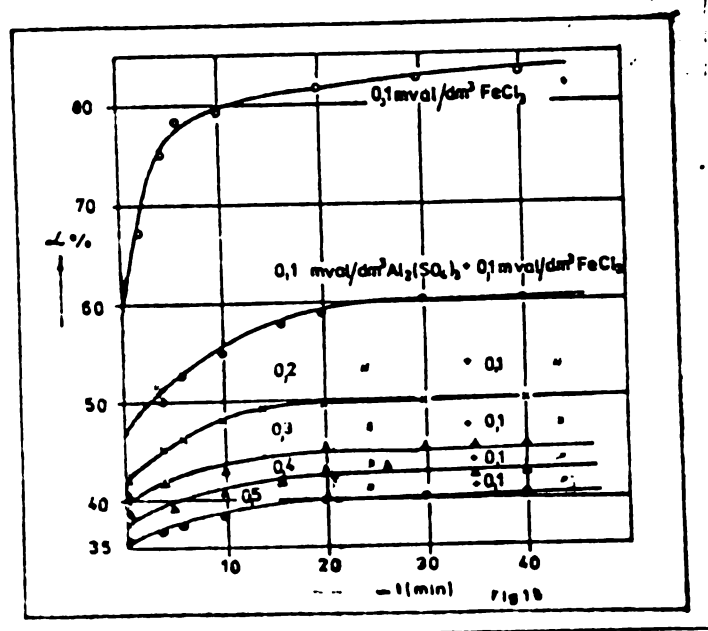


Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de clorură ferică și sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³) în soluție de bicarbonat de sodiu, la 3°C, în funcție de timp.

În cazul amestecului echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu, în apă bidistilată și la temperatura de $+20^{\circ}\text{C}$, pentru concentrația amestecului egală cu $0,1 \text{ mval/dm}^3$, se constată că are loc o creștere a gradului de hidroliză, față de cel al sulfatului de aluminiu cu 22% , dar o scădere față de cel al clorurii ferice cu 19% (figura 10).

Valoarea reală a gradului de hidroliză determinată practic, este cu $3,5\%$ mai mare decât cea calculată din suma variațiilor componentelor individuali, ceea ce indică nu numai un efect cumulativ ci și unul de sinergism. Aceeași variație a gradului de hidroliză, între valorile corespunzătoare celor doi componente, dar mai mare decât media calculată, se observă și în cazul în care s-a variat temperatura, respectiv mediul de reacție (figurile 11-14).

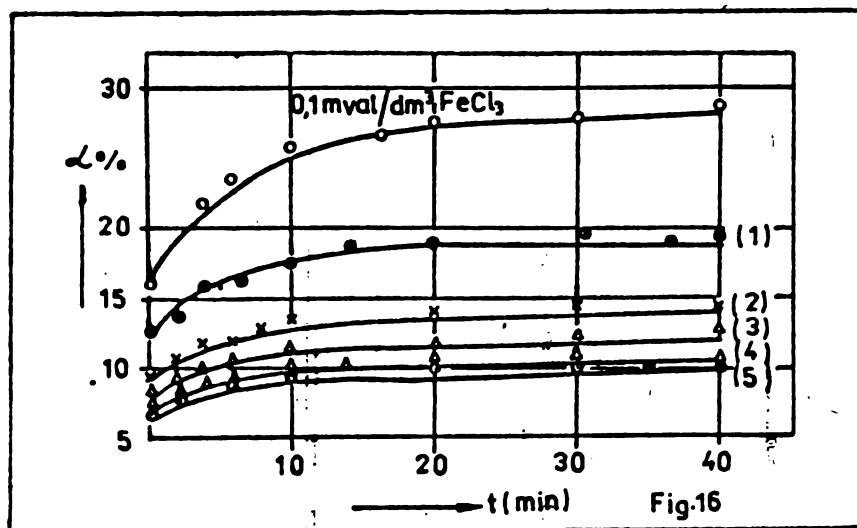
Au fost cercetate de asemenea și amestecurile în care concentrația unui coagulant a fost menținută constantă, $0,1 \text{ mval/dm}^3$, iar a celuilalt coagulant din amestec a fost variată de la $0,1 \text{ mval/dm}^3$ la $0,5 \text{ mval/dm}^3$, urmărindu-se gradul de hidroliză la două temperaturi, $+20^{\circ}\text{C}$ și $+3^{\circ}\text{C}$, și în două medii de reacție, apă bidistilată și soluție de bicarbonat de sodiu în exces (figurile 15-18).



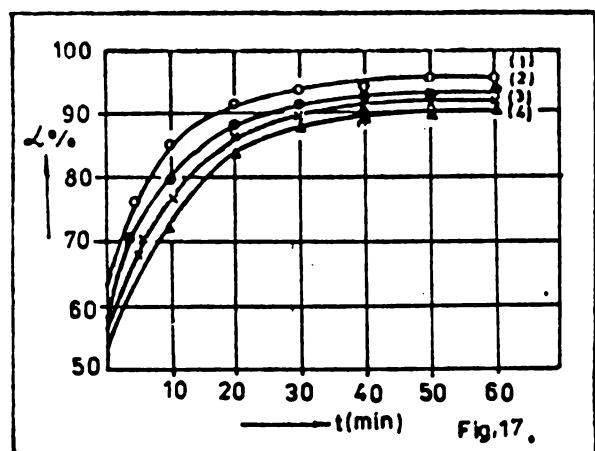
Pentru soluții de sulfat de aluminiu, cu concentrația variind de la $0,1 \text{ mval/dm}^3$ la $0,5 \text{ mval/dm}^3$, în soluție de clorură ferică cu concentrația de $0,1 \text{ mval/dm}^3$, la $+20^{\circ}\text{C}$ și în apă bidistilată, se constată că pe măsură ce concentrația de sulfat de aluminiu crește, gradul de hidroliză scade continuu de la 59% pentru o soluție cu concentrația de $0,2 \text{ mval/dm}^3$ de coagulanți, la aproximativ 41%

pentru soluția cu concentrația de $0,6 \text{ mval/dm}^3$ coagulanți (figura 15).

Această scădere a gradului de hidroliză este valabilă și pentru celelalte condiții, temperatură și mediu de reacție (figurile 16, 17 și 18).



Grădul de hidroliză pentru amestecuri de sulfat de aluminiu ($0,1 \dots 0,5 \text{ mval/dm}^3$) și $0,1 \text{ mval/dm}^3$ clorură ferică în apă bidistilată, la 3°C , în funcție de timp.

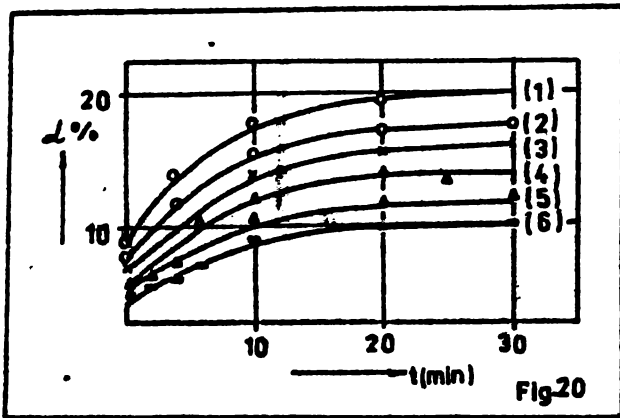


Grădul de hidroliză pentru amestecuri de sulfat de aluminiu ($0,1 \dots 0,5 \text{ mval/dm}^3$) și $0,1 \text{ mval/dm}^3$ clorură ferică în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20°C , în funcție de timp.

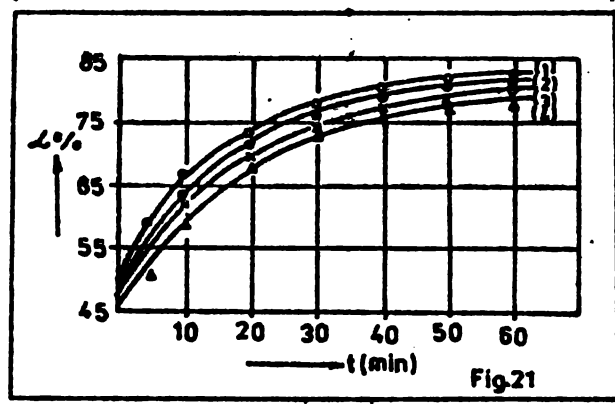
În figurile 19-22 sînt redată rezultatele privitoare la hidroliza unor amestecuri cu concentrații variabile de sulfat de aluminiu și clorură ferică.

Pentru condițiile de lucru, mediu de reacție și temperatură, se constată o variație a gradului de hidroliză care depinde de concentrație cu cea din cazurile studiate anterior și anume, pe măsură ce concentrația clorurii ferice scade în amestec și crește concentrația sulfatului de aluminiu, are loc scăderea gradului de hidroliză, dată fiind diferența dintre gradele de hidroliză ale celor doi componenți din amestecul considerat. Această situație a gradului de hidroliză, pentru toate amestecurile de coagulanți și în toate condițiile de lucru, între valorile individuale ale componenților se poate explica pe baza legii "migrării independente" a lui Kohlrausch.

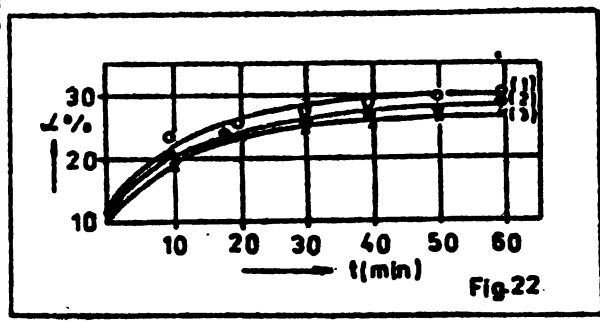
Valorile lui α pentru toate amestecurile studiate, în diversele condiții menționate, sînt însă superioare celor rezultate din calcul.



Gradul de hidroliză pentru amestecuri: (1)-1 mval/dm³ clorură ferică+0,0 mval/dm³ sulfat de aluminiu; (2)-0,9 mval/dm³ clorură ferică+0,1 mval/dm³ sulfat de aluminiu; ... (6)-0,5 mval/dm³ clorură ferică+0,5 mval/dm³ sulfat de aluminiu în apă bidistilată, la 3°C, în funcție de timp.



Gradul de hidroliză pentru amestecuri: (1)-1 mval/dm³ clorură ferică+0,0 mval/dm³ sulfat de aluminiu; ... (6)-0,5 mval/dm³ clorură ferică+0,5 mval/dm³ sulfat de aluminiu, în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20°C, în funcție de timp.



Gradul de hidroliză pentru amestecuri: (1)-1 mval/dm³ clorură ferică; (2)-0,9 mval/dm³ clorură ferică+0,1 mval/dm³ sulfat de aluminiu; (3)-0,8 mval/dm³ clorură ferică+0,2 mval/dm³ sulfat de aluminiu, în soluție de bicarbonat de sodiu, la 3°C, în funcție de timp.

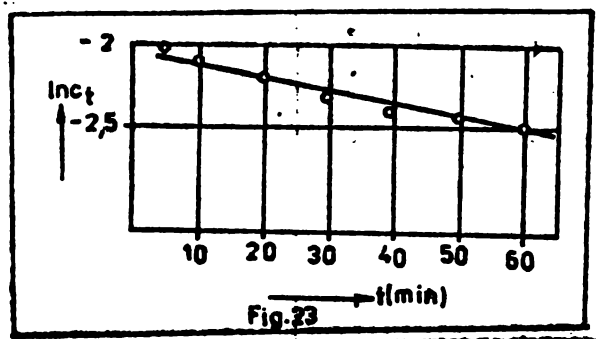
În concluzie, dintre factorii care acționează asupra gradului de hidroliză, în cazurile studiate rezultă din datele practice că influența cea mai pregnantă o exercită pH-ul mediului și temperatura. Rezultatele experimentale, referitoare la hidroliza unor amestecuri de coagulanți, au pus în evidență o creștere a gradului de hidroliză în raport cu valoarea calculată pe baza datelor obținute la hidroliza componentelor, datorată probabil unui efect sinergic.

În continuarea cercetărilor ne-am propus utilizarea acestor date în scopul obținerii constantelor cinetice ale procesului

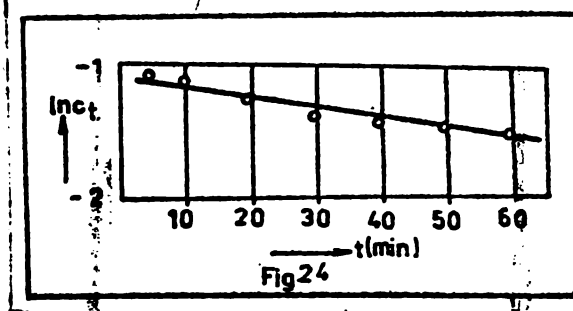
studiat /15/.

Pentru obținerea datelor cinetice s-a recurs la utilizarea ecuațiilor integrale de viteză, în paralel cu metoda diferențială a lui van't Hoff. Utilizând ecuația de viteză $\ln c = f(t)$, corespunzătoare ordinului I, datele obținute se așează pe o dreaptă așa cum se poate observa din figurile 23, 24, 25, care redau valorile obținute pentru clorura fêrică în apă distilată la 20°C.

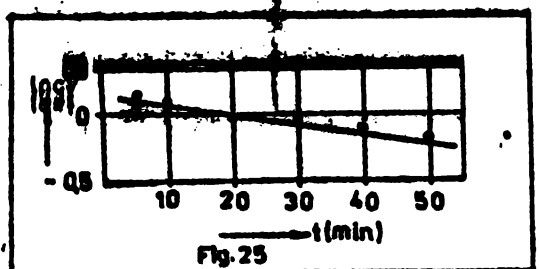
Din pantele dreptelor obținute s-au calculat constantele de viteză ale procesului. În figurile 26, 27, 28 sînt reprezentate valorile obținute în aceleași condiții pentru sulfatul de aluminiu.



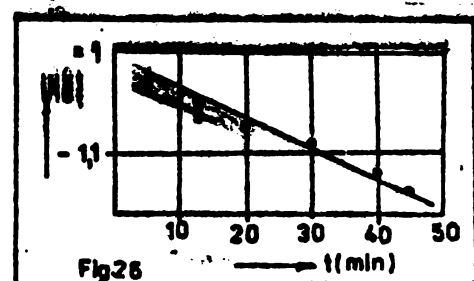
0,1 mval/dm³



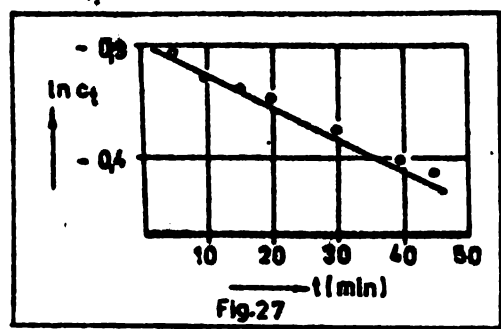
0,2 mval/dm³



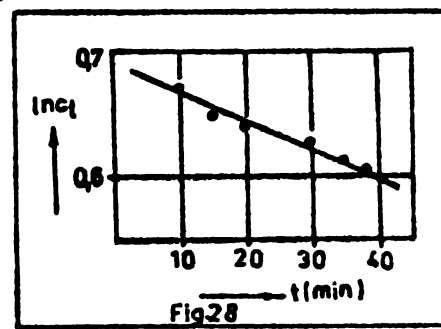
0,5 mval/dm³



0,1 mval/dm³



0,2 mval/dm³



0,5 mval/dm³

Pentru verificarea ordinului de reacție /16/ s-a utilizat metoda diferențială, în varianta vitezelor inițiale, obținute cu concentrații diferite, cînd ecuația generală

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot c^n \quad (9)$$

conduce la expresia:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_{01} - \log c_{02}} \quad (10)$$

în care n reprezintă ordinul reacției, iar c_{01} și c_{02} concentrațiile utilizate. Metoda diferențială a condus de asemenea la valori unitare ale ordinului de reacție.

În tabelul 3 sînt prezentate constantele de viteză, calculate grafic din reprezentarea valorilor funcției $\ln c=f(t)$, pentru fiecare din cele două săruri la temperaturile, respectiv mediile de reacție menționate, iar în tabelul 4, constantele de viteză, obținute în cazul amestecurilor celor două săruri.

Tabelul 3

Valorile constantelor de viteză ale procesului de hidroliză pentru clorura ferică și sulfatul de aluminiu.

Nr. crt.	Coagulant	Temp. °C	Mediul de reacție	Constanta de viteză $k_1 \cdot \text{min}^{-1}$
1.	Clorură ferică	3	apă distilată	0,04
2.	Clorură ferică	20	apă, distilată	0,35
3.	Clorură ferică	3	sol. bicarbonat de sodiu	0,115
4.	Clorură ferică	20	sol. bicarbonat de sodiu	0,56
5.	Sulfat de aluminiu	3	apă distilată	0,022
6.	Sulfat de aluminiu	20	apă, distilată	0,13
7.	Sulfat de aluminiu	3	sol. bicarbonat de sodiu	0,095
8.	Sulfat de aluminiu	20	sol. bicarbonat de sodiu	0,407

Din examinarea datelor prezentate în tabelul 3 se observă influența mai pronunțată a temperaturii asupra constantei de viteză a hidrolizei FeCl_3 (constanta de viteză crește de la 0,04 la 0,35 pentru 17°C), în comparație cu hidroliza sulfatului de aluminiu (k crește de la 0,025 la 0,13 pentru același interval de temperatură).

Prezența bicarbonatului de sodiu determină - cum era de așteptat de altfel - creșteri însemnate ale vitezei de reacție, influența acestuia manifestîndu-se atât prin creșterea pH-ului mediu-lui de reacție cât și prin modificarea activității ionilor implicați în procesul hidrolizei.

Tabelul 4

Valorile constantelor de viteză ale procesului de hidroliză pentru amestecuri de coagulanți

Nr. crt.	Coagulant	Temp. °C	Mediul de reacție	Constanta de viteză $k_1 \cdot \text{min}^{-1}$
1.	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	3	apă distilată	0,0365
2.	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	20	apă distilată	0,25
3.	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	3	sol. bicarbonat de sodiu	0,107
4.	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	20	sol. bicarbonat de sodiu	0,482

În privința constantelor de viteză, referitoare la hidroliza amestecurilor echinormale ale celor două săruri, se poate observa că acestea reprezintă practic valorile medii aritmetrice, obținute pentru cele două săruri separate.

Cu ajutorul constantelor de viteză, prezentate în tabelul 3 și a ecuației lui Arrhenius, transcrisă pentru două temperaturi:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (11)$$

s-au calculat energiile de activare ale proceselor de hidroliză, pentru cele două combinații, în cele două medii de reacție. Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Valorile parametrilor de activare

Nr. crt.	Mediul de reacție	E KJ/mol	A sec ⁻¹	S ₂₉₃ ^x J/mol K
1.	Clorură ferică apă	85,32	9,47 · 10 ¹²	2,81
2.	Clorură ferică soluție bicarbonat de sodiu	62,88	1,51 · 10 ⁹	-69,02
3.	Sulfat de aluminiu apă	70,00	6,50 · 10 ⁹	-56,88
4.	Sulfat de aluminiu soluție de bicarbonat de sodiu	57,34	1,13 · 10 ⁸	-90,58

Cu ajutorul energiilor de activare și constantelor de viteză (la 293^oK) s-au calculat factorii preexponențiali A, ai ecuației lui Arrhenius, ale căror valori, au permis în continuare calculul entropiilor de activare $\Delta S_{293}^{\ddagger}$. Pentru calculul factorului preexponențial A, s-a logaritmat ecuația Arrhenius, obținând:

$$\ln A = \ln k_T + \frac{E}{R \cdot T} \quad (12)$$

unde k_T este constanta de viteză la temperatura T, se exprimă în sec^{-1} .

În vederea obținerii entropiei de activare ΔS^{\ddagger} s-a utilizat relația dintre acest parametru și factorul preexponențial A, relație dedusă din teoria vitezelor absolute de reacție:

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \quad (13)$$

care prin logaritmare conduce la:

$$\Delta S_T^{\ddagger} = R(\ln A - \ln \frac{k_B \cdot T}{h}) \quad (14)$$

În cele două ecuații k_B și h reprezintă constanta lui Boltzmann, respectiv constanta lui Planck. Valorile obținute pentru cei doi parametri de activare, A și $\Delta S_{293}^{\ddagger}$ sînt prezentate în tabelul 5.

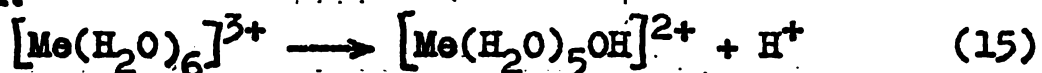
Analizînd valorile energiei de activare se observă că valoarea maximă corespunde hidrolizei clorurii ferice în soluție apoasă, marcată de altfel de coeficientul de temperatură maxim al constantei de viteză pentru hidroliza acesteia. Însemnate scăderi de energie de activare se observă la trecerea de la soluția apoasă la cea cu bicarbonat de sodiu, de unde reiese că prezența acestei sări în mediul de reacție respectiv, ridicarea pH-ului soluției, are ca efect reducerea valorii barierei energetice, care stă în calea formării complexului activat.

Trebuie remarcat faptul că deși energia de activare scade mult, în cazul sulfatului de aluminiu față de clorura ferică, mai ales la soluțiile ce conțin bicarbonat de sodiu, totuși viteza de reacție crește relativ puțin ca urmare a scăderii în același sens și a factorului preexponențial A, ale cărui valori tamponază creșterea vitezei de reacție. Se observă astfel că în cazul soluțiilor

apoase de clorură ferică se obține pentru A o valoare egală cu $9,47 \cdot 10^{12}$, față de $6,50 \cdot 10^9$ pentru sulfat de aluminiu.

Concomitent cu variațiile arătate ale factorului preexponențial se modifică și valorile entropiei de activare. Astfel, de la valoarea mică pozitivă pentru clorura ferică se ajunge în cazul sulfatului de aluminiu, în soluție de bicarbonat de sodiu, la valori negative însemnate. În orice caz toate valorile obținute pentru ΔS^{\ddagger} sînt în concordanță cu ordinul I al reacției, respectiv caracteristice mecanismelor monomoleculare. Diferența de valoare pentru ΔS^{\ddagger} denotă însă că la sulfatul de aluminiu și la reacția în prezență de bicarbonat de sodiu complexul activat se caracterizează printr-o configurație mai ordonată, cu pierderea mai multor grade de libertate de mișcare - în special de vibrație.

Mecanismul monomolecular al hidrolizei presupune eliberarea protonilor din complexul hexaaquametalic, a cărui formare are loc concomitent cu dizolvarea sării în apă. Schematic, hidroliza urmează procesul:



în care Me corespunde cationului Fe^{3+} sau Al^{3+} .

Trăbuie menționat că procesul de hidroliză nu se oprește la etapa de mai sus, ci poate continua, în funcție de condiții-temperatură, mediu - cu eliminarea de protoni de la moleculele de apă rămase în complex. Această posibilitate de continuare a procesului de hidroliză a produșilor hidrolizați primar trebuie implicit să ducă și la complicarea cineticii de reacție, care din ireversibilă trece în consecutivă, și acest fenomen s-a pus în evidență în reprezentările $\ln c=f(t)$, unde la grade avansate de hidroliză punctele experimentale nu se mai plasează pe dreapta respectivă.

În concluzie, din datele obținute asupra variației în timp a gradului de hidroliză s-au calculat parametrii cinetici ai hidrolizei celor două săruri, clorură ferică și sulfat de aluminiu, în soluții apoase și soluții cu bicarbonat de sodiu. Datele obținute arată că procesul se supune unui ordin unitar de reacție, deci hidroliza are loc după un mecanism monomolecular. În sprijinul mecanismului monomolecular vin și datele entropiei de activare, ale cărei valori sînt fie negative, dar mici în valoare absolută, fie chiar pozitive în cazul clorurii ferice: /17/.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. Cochechi V., Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicație la epurarea apelor reziduale industriale, Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1971
- /2/. Stumm W., Metal Ions in Aqueous S.D. Faust, I.V. Hunter "Principii și aplicații în chimia apelor", 1967, pg. 520-534
- /3/. Stumm W., Morgan J., Aquatic Chemistry, SUA, Wiley-Interscience, 1970, p. 242-256
- /4/. Gimblet F., G.R., Inorg. Polymer Chemistry, London. Butterworths, 1963
- /5/. Brosset C., Biedermann G., Sillen L.C. Acta Chem. Scand. 8, 1954, p. 1917.
- /6/. Matjević E., Tezak D., J. Phys. Chem. 57, 1953, p. 951, 65, 1961, p. 826
- /7/. Stumm W., Morgan J., Chemical Aspects of coagulation JAWWA, august 1962, p. 971-987
- /8/. Hem D.J., Robertson E.C., CA 67, 1967, 11878
- /9/. Brönsted N.J., Volquartz K., J. Phys. Chem. 1928, p. 97, 134
- /10/. Zacek K., Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie, Karlsruhe, Heft 3, 1967, p. 61
- /11/. Liberti A., Chiantella V., Corighiano F., J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1963, p. 415
- /12/. Josefowics E., Masłowska I., Olzak D., Chem. Anal., 12(5), 1967, p. 1047
- /13/. Savelev N.V.S., Krijlev D.L., Mokrusin G.S., Chem. Abstr. 68, 1968, p. 99128
- /14/. Martin A., Cochechi V., Bogatu C., Buletin IPT, fasc. 1, 1981
- /15/. Martin A., Cochechi V., Bogatu C., Buletin IPT, fasc. 2, 1981
- /16/. Tribunescu P., Curs de Chimie fizică, vol. II, p. 443, 1967
- /17/. Martin A., Cochechi V., Bogatu C., Cerșetări asupra hidrolizei unor coagulanți anorganici complecși, Al II-lea Congres Național de Chimie, București, sept. 1981 comunicare.

6. COAGULAREA PE FILTRE

6.1. Privire comparativă între cinetica depunerii particulelor prin coagulare și prin filtrare

Cinetica eliminării particulelor în suspensie prin coagulare este analoagă cu cea prin filtrare în filtre cu nisip, ambele procese putând fi considerate ca rezultat a două etape distincte /1/:

- a. transportul care aduce particulele destabilizate în contact, sau în contact cu granulele de nisip ale stratului filtrant;
- b. depunerea care duce la aglomerarea particulelor sau la aderarea particulelor la suprafața granulelor filtrului.

În ambele procese, particulele în suspensie pot fi îndepărtate, numai atunci când prin destabilizare ele devin capabile de coagulare, respectiv de depunere. Rezultatele studiilor întreprinse în domeniul destabilizării sistemelor coloidale pot fi aplicate, principial și în procesul de filtrare prin filtre cu nisip /2,3/.

Având în vedere că atât în procesul de coagulare, cât și în cel de filtrare se impune transportul particulelor pentru realizarea contactelor, se pot compara ecuațiile cinetice elementare, care descriu vitezele celor două procese.

$$\text{coagulare:} \quad - \frac{dn}{dt} = (4\bar{v}^{-1})\alpha \cdot G\phi \cdot n \quad (1)^*$$

$$\text{filtrare:} \quad - \frac{dn}{dL} = (3/2) \frac{(1-f)}{d} \alpha \cdot \eta \cdot n \quad (2)$$

unde: n = concentrația particulelor (număr/cm³)

α = factor de eficacitate al ciocnirilor care reflectă chimismul procesului

ϕ = volumul suspensiilor raportat la unitate de volum

G = gradient mediu de viteză (timp⁻¹), care indică viteza la care are loc contactul între particule prin transport de masă

t = timpul

$(1-f)$ = volumul masei filtrante pe unitate de volum a filtrului, unde f este porozitatea

*Viteza de coagulare pentru particule cu $d < 1 \mu$ fiind influențată de mișcarea browniană este dată de relația (3):

$$- \frac{dn}{dt} = (4\alpha \bar{K}T/3\mu) n^2 \quad (3)$$

unde: μ = viscozitatea; t = temperatura absolută; K = constanta lui Boltzmann

η = factorul frecvenței de contact, care reflectă viteza la care are loc contactul particulelor suspendate cu stratul filtrant.

L = grosimea stratului filtrant

d = diametrul grăunților stratului filtrant

Frecvența de coliziune α a coagulării se poate compara cu factorul frecvenței de contact η în cazul filtrării.

Pentru un singur grăunte filtrant (colector unic), η se definește astfel: /4/

$$\eta = \frac{a}{b}$$

unde: a = frecvența coliziunilor între particulele în suspensie și colector

b = frecvența coliziunilor geometrice posibile între particulele în suspensie și colector.

Eficiența aglomerării particulelor în procesul de coagulare și de eliminare a particulelor prin filtrare (obținută prin integrarea ecuațiilor 1 și 2) depinde de un produs adimensional al parametrilor prezenți în tabelul (1), care au semnificație comparabilă.

Tabelul 1

	α	θ	G	t
Coagulare	Eficiența coliziunilor	Concentrația volumetrică a particulelor în suspensie	gradient de viteză	timp
Filtrare	α	1 - f	η	$\frac{L}{d}$
		Concentrația volumetrică a grăunților mediului filtrant	Factor de frecvență a coliziunilor	numărul colectoarelor
			Posibilități de coliziune	
Parametrii de funcționare și de proiectare	Reactivi	Adjuvanți de coagulare/diametrul granulelor, recircularea nămolului	Aport de energie	timp de retenție/adâncimea coloanei filtrante/diametrul granulei

In faza de transport posibilitatea de contact între particule, respectiv între particule și grăunții stratului filtrant depinde fie de produsul Gt fie de produsul $\alpha \left(\frac{L}{d} \right)$.

După O'Melia pentru evaluarea eficienței decantoarelor suspensionale poate fi folosită oricare din cele două relații, transportul fiind necesar, atât pentru deplasarea particulelor una față de cealaltă, cât și la suprafața grăunților filtranți, sau la suprafața particulelor depuse anterior.

In figura 1 /5/, se ilustrează influența celor mai importanți parametri asupra procesului de coagulare, atât în sistemele naturale cât și în cele de tratare și epurare a apelor. Se evidențiază astfel că atât coagularea cât și filtrarea sînt procese naturale importante.

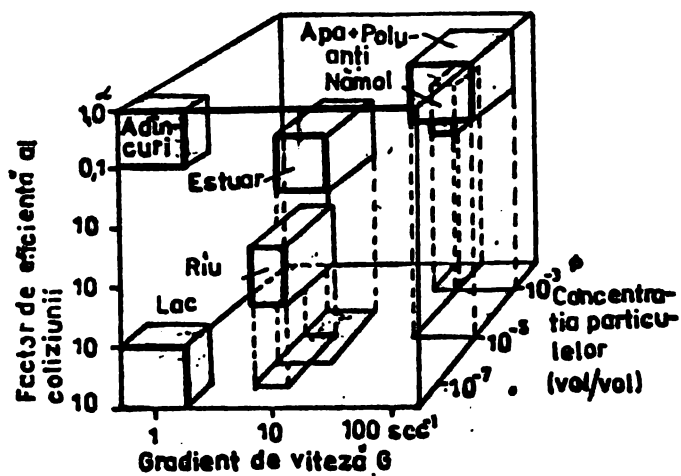


Fig. 1

In apele naturale, datorită timpului îndelungat de retenție sînt asigurate posibilități de contact suficiente cu toate că frecvența ciocnirilor este unică.

Delta fluviilor de exemplu poate fi considerată ca un bazin natural de coagulare cu o eficiență sporită, datorită faptului că α este mai mare din cauza salinității ridicate iar G este mare ca

urmare a fluxului și refluxului. Aici are loc sedimentarea componentelor coloidali de eroziune ai fluviilor.

Dacă se compară procesele de filtrare naturală, de exemplu filtrarea prin scl, cu procesele tehnologice de filtrare lentă sau rapidă (figura 2), se constată că cu toate că vitezele de filtrare sînt diferite se obține o eficiență asemănătoare (produsul $\alpha \cdot \eta \cdot L/d$ este constant). In procesele tehnologice frecvența contactelor este sensibil mai mică (η, L au valori mici iar α valoarea mare), dar viteza de filtrare este mult mai mare, decât la sistemele naturale (la care L și η sînt mari iar α este mic).

Pentru a obține totuși o eficacitate mare de eliminare a particulelor, într-un filtru rapid, trebuie compensate posibilitățile mici de contact existente printr-o mărire a eficacității capa-

cității de aderență (mărimea lui α prin adăugare de reactivi adecvați de destabilizare) așa cum rezultă din tabelul 1.

Legile cinetice ale proceselor menționate permit, în concluzie, stabilirea procesului tehnologic optim de eliminare a particulelor în suspensie.

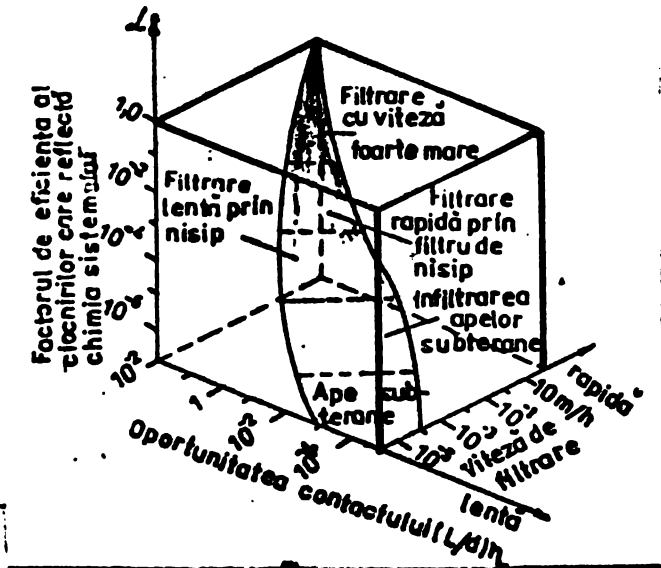


Fig. 2

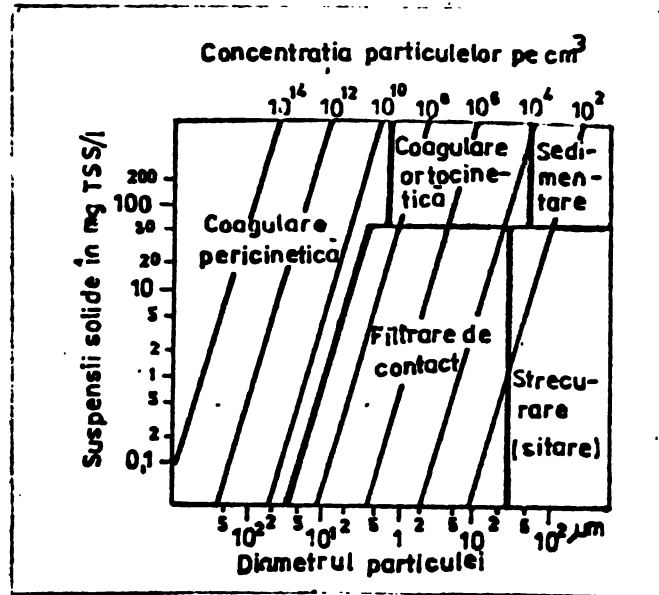


Fig. 3

Pentru eliminarea fosfaților de exemplu /4/, din figura(3) rezultă că procesul corespunzător depinde de concentrația fazei solide în suspensie, precum și de diametrul particulelor. Limitele aplicării diferitelor procese apar astfel net: particulele cu diametre mari ($d > 30-50 \mu m$) se îndepărtează ușor, prin sedimentare conform legii lui Stokes, la concentrații mici aceste particule se pot însă elimina și prin micrositare.

Coagularea urmată de filtrare se poate aplica doar atunci când concentrația particulelor este suficient de mare, pentru a permite frecvențe de contact destul de mari.

Concentrația fazei solide în suspensie, precum și numărul de particule în apele de suprafață, este de cele mai multe ori mică. În aceste condiții separarea cea mai eficientă se poate face, fie prin coagulare urmată de filtrare, fie prin coagulare direct pe filtru. În acest din urmă caz destabilizarea particulelor în suspensie se realizează prin adăugare de săruri de fier, de aluminiu, polielectrolizi, procesul fiind cunoscut sub denumirea de filtrare de contact.

6.2. Cercetări privind influența mărimii particulelor în suspensie asupra procesului de limpezire prin filtre rapide cu nisip

In filtrele rapide de nisip sînt reținute în mare parte suspensii gravitaționale și coloidale, materii organice și minerale, microorganisme și bacterii.

Așa cum s-a mai spus, separarea prin filtrele rapide cu nisip se face sub efectul combinat al mecanismelor de transport și de reținere (atașare-fixare)/8/.

Mecanismul de transport este un proces fizic, hidraulic, atribuit, în funcție de natura și diametrul particulelor în suspensie, efectului difuziei, stării inițiale a particulelor, intercepticii și sedimentării /8, 9/.

Mecanismul de reținere (atașare) este un proces fizico-chimic atribuit interacțiunii dintre forțele moleculare van der Waals și forțele electrostatice. Acest mecanism este influențat de natura și mărimea particulelor în suspensie, de consistența și caracteristicile floccanelor, de pH-ul și temperatura apei, de dozele și natura reactivilor utilizați etc.

Efectul acestor mecanisme asupra procesului de limpezire este influențat, atât de mărimea vitezei de filtrare, cît și de caracteristicile mediului filtrant (grosimea și porozitatea stratului, mărimea, forma și natura mineralogică a granulelor)/8/.

Limpezirea prin filtrele rapide de nisip fiind un proces foarte complex, în cadrul cercetărilor întreprinse, s-a urmărit modul în care sînt reținute, în mediile filtrante, suspensiile de diferite dimensiuni, cu și fără adăsură de reactivi chimici.

Gradientul reținerii, într-un mediu filtrant omogen de grosime X , după Iwasaki /4/ se exprimă printr-o ecuație cinetică de forma:

$$\frac{dc}{dX} = -\lambda \cdot c \quad (4)$$

în care: C = concentrația particulelor în suspensie, exprimată ca masă sau număr de particule, pe unitatea de volum de apă;

X = grosimea stratului filtrant

λ = coeficientul de rezistență al filtrării sau parametrul filtrării

După concepția diferiților autori /8, 9, 10/, parametrul filtrării (λ) se poate exprima în funcție de depozitul specific, durata filtrării t și parametrul inițial λ_0 sub forma:

$$\lambda = \lambda_0(\sigma) \quad (5)$$

$$\lambda = \lambda_0(t) \quad (6)$$

Parametrul inițial al filtrării λ_0 , fiind dependent de concentrația inițială a apei de limpezit C_0 , de viteza de filtrare v_f , de diametrul d și forma ψ a particulelor în suspensie, de diametrul d_p și densitatea ρ a particulelor în suspensie, de temperatura apei T și de alți factori de natură chimică, electrochimică și biologică, se poate exprima sub forma:

$$\lambda_0 = f(C_0, v_f, d, d_p, \psi, T, \rho, \dots) \quad (7)$$

La începutul procesului de filtrare ($t=0$) când filtrul este curat ($\lambda = \lambda_0$), după integrarea și logaritizarea ecuației (4) se obține:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\lambda_0 \cdot X \quad (8)$$

Parametrul inițial al filtrării după Gimbel /11/, se poate interpreta ca fiind o măsură a probabilității de reținere a unor particule în interiorul unității elementare a coloanei filtrante.

Evidențierea acestui aspect se face considerînd (figura 4) o secțiune discretă de filtrare, cu înălțimea ΔX avînd proprietatea de a forma etalonul cel mai mic de reprezentare al coloanei filtrante.

Raportul dintre masa particulelor reținute și a celor intrate în elementul de filtrare de înălțime ΔX , definește gradul elementar de separare γ_0 .

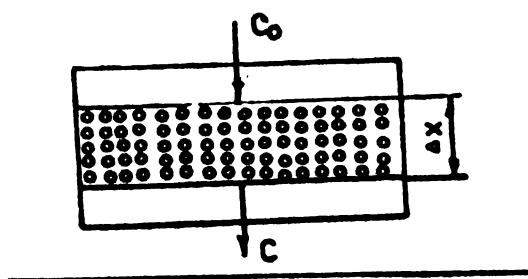


Fig.4

$$\gamma_0 = \frac{(C_0 - C)V}{C_0 V} = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (9)$$

Înlocuind raportul C/C_0 , dat de relația (9), în (8) rezultă:

$$\lambda_0 = -\frac{1}{\Delta X} \ln(1 - \gamma_0) \quad (10)$$

În afară de cazul în care $\gamma_0 \ll 1$ iar $\Delta X = d$ rezultă pentru λ_0 relația:

$$\lambda_0 = \frac{\gamma_0}{d} \quad (11)$$

iar:

$$\gamma_0 = \lambda_0 \cdot d \quad (12)$$

Considerînd structura mediului filtrant formată din n colectoare de diametru d , egal cu diametrul granulelor masei filtran-

te, masa particulelor reținute în unitatea de timp de un colector al elementului de filtrare de secțiune F și înălțimea ΔX se poate determina cu relația;

$$M = \frac{F \cdot v_f (C_0 - C)}{n} = \frac{\tilde{\mu} \cdot d^3 v_f (C_0 - C)}{6 \Delta X (1 - \varepsilon)} \quad (13)$$

în care: $n = 6F \Delta X (1 - \varepsilon) / \tilde{\mu} \cdot d^3$ este numărul colectoarelor din elementul de filtru;

ε = porozitatea mediului filtrant

Masa particulelor în suspensie, intrate în unitatea de timp într-un colector al elementului de filtru se poate exprima prin relația:

$$M_0 = \frac{\tilde{\mu} \cdot d^2}{4} v_f \cdot C_0 \quad (14)$$

Raportul dintre masa particulelor intrate și reținute într-un colector al elementului de filtru definește gradul elementar de separare al unui colector γ_0^* , care se poate exprima prin relația:

$$\gamma_0^* = \frac{M}{M_0} = \frac{2}{3} \gamma_0 \frac{d}{\Delta X} \frac{1}{1 - \varepsilon} \quad (15)$$

În cazul în care $X = d$ rezultă:

$$\gamma_0^* = \frac{3}{2} (1 - \varepsilon) \gamma_0 = \lambda_0 \cdot d \quad (16)$$

Pe baza acestor considerații, efectul mecanismelor de transport și de reținere asupra procesului de limpezire prin filtre rapide cu nisip, se poate exprima în raport cu mărimea și concentrația particulelor în suspensie, cu grosimea straturilor filtrante și cu vitezele de filtrare, cu dozele și natura reactivilor prin intermediul parametrului γ_0^* .

În scopul măririi gradului de încărcare a masei filtrante pe toată înălțimea, au fost realizate filtre de contact, la care coagulantul se introduce direct pe filtru, procesul de coagulare avînd loc în interiorul stratului filtrant. Procedoul, aplicat apelor cu un conținut de suspensii sub 200 mg/dm^3 prezintă avantajul concentrării într-o singură construcție a reacției, decantării și filtrării.

În aceste condiții, polielectrolizii sintetici pot fi utilizați cu mult succes, efectul lor putînd fi evidențiat prin măsurători electroforetice.

Mecanismul de acțiune al polielectroliților depinde de compoziția lor chimică și de caracterul ionic al grupelor active /12/, admitându-se pentru cei cationici un mecanism fizic de neutralizare a sarcinilor electrice ale coloizilor.

Cercetările asupra procesului de limpezire prin filtrele rapide cu nisip, în funcție de mărimea particulelor în suspensie, cu și fără adăusul unor reactivi chimici, le-am executat cu aparatura și instalația de laborator redată în figurile 5, 6 și 7, din dotarea Institutului de chimie a apei de la Universitatea Tehnică din Karlsruhe (RFG), în cadrul Programului PNUD-UNESCO în perioada iulie-august 1979 /7/.

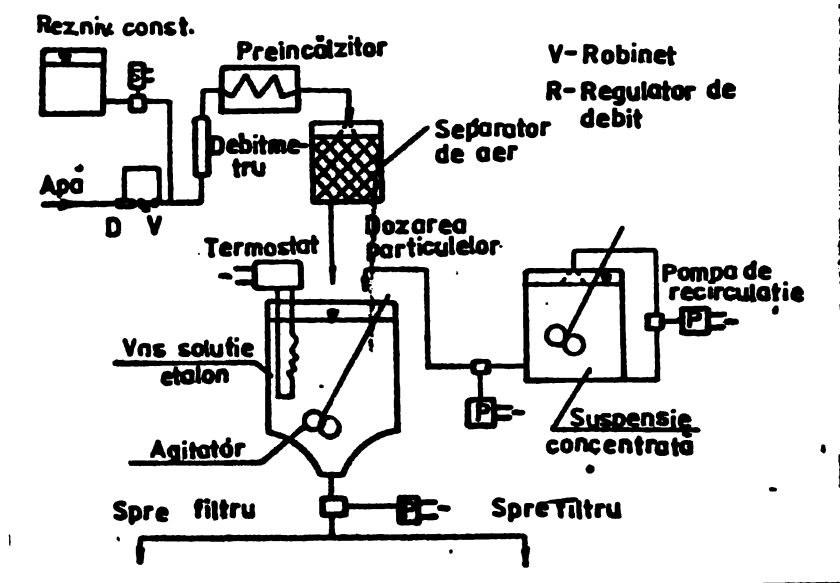


Fig.5

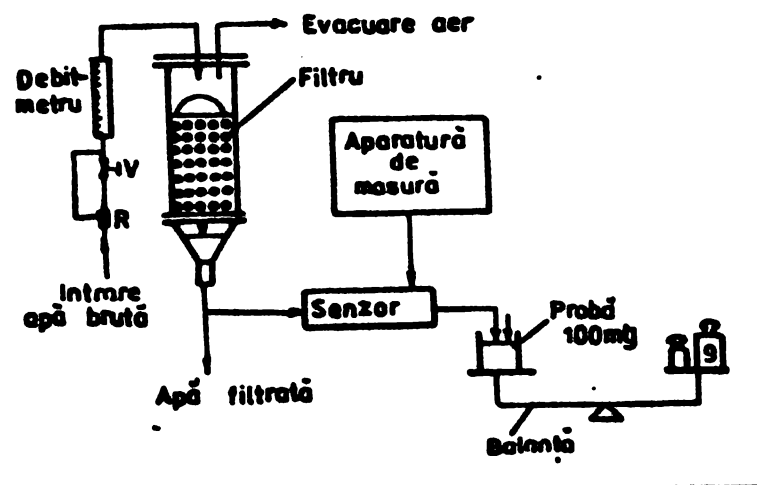


Fig.6

Incercările au fost efectuate, utilizând probe de apă din rețeaua de distribuție a orașului, preparată cu suspensii de cuarț (SIKRON H 200) al cărui diametru nu a depășit 40 μ . Apa astfel preparată cu o concentrație de 10 mg/dm^3 s-a introdus simultan în trei filtre de diametru $D=90$ mm, echipate cu nisip de cuarț, având diametrul granulelor de 1,5-2,0 mm. Grosimea masei filtrante fiind de 10; 15 și 30 cm. Experimentele s-au efectuat, pentru vitezele de 5, 10 și 15 m/h. Pe parcursul desfășurării ciclurilor de filtrare s-au menținut constante: temperatura apei, concentrația inițială a apei din vasul etalon și vitezele de filtrare.

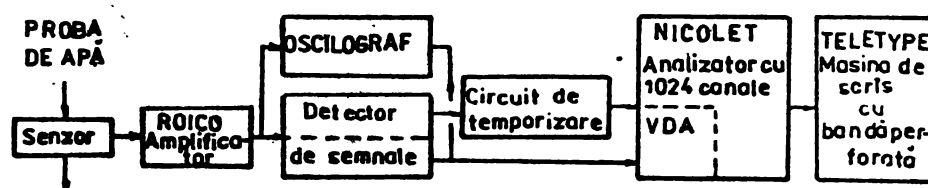


Fig.7

Turbiditatea apei brute și a celei filtrate s-a exprimat prin numărul particulelor colectate într-o probă de 100, respectiv 200 ml.

Particulele din probele de apă, introduse în analizorul de particule de tip ROYCO-MODEL 345, alcătuit dintr-un senzor și un amplificator, au determinat formarea unor impulsuri, care s-au înregistrat la un oscilograf, după care, prin intermediul analizorului de tip NICOLET prevăzut cu 1024 canale, particulele au fost selectate pe dimensiuni și apoi însumate. Canalele caracteristice fiecărei fracțiuni de diametru s-au stabilit cu ajutorul curbei de etalonare.

Experiențele de filtrare s-au efectuat cu și fără adausuri de reactivi chimici. S-a utilizat și testat în acest scop polielecrolitul cationic MEDASOL C-24 de fabricație românească.

Doza optimă de polimer s-a determinat în laborator prin Jar-Test, parametrii de control fiind turbiditatea reziduală măsurată cu un aparat HACH 2100 A și valorile măsurărilor electroforetice efectuate cu ajutorul unui Zetametr manual. S-a considerat valoarea optimă, cea corespunzătoare potențialului zeta egal cu zero ($\zeta = 0$). Pentru o apă cu un conținut de suspensii de 10 mg/dm³, la pH=7 și t=20°C doza de MEDASOL C-24 a fost de 0,9 mg/dm³, așa cum rezultă din figura 8.

Modificările de ordin calitativ de-a lungul straturilor filtrante de 10, 15 și 30 cm, sub influența vitezelor de filtrare de 5, 10 și 15 m/h, în raport cu diametrul particulelor în suspensie în cazul în care apa de limpezit preparată la concentrații de 10 mg/dm³ nu a fost tratată cu reactivi chimici, sînt redată în diagramele din figurile 9, 10, 11. Particulele cu diametrul mai mare de 10 μm sînt reținute, în cazul unei viteze de 5 m/h, în proporție de 99,5 iar pe măsură ce vitezele cresc la 10 și respectiv 15 m/h, reținerea se reduce la 95% și respectiv 88%.

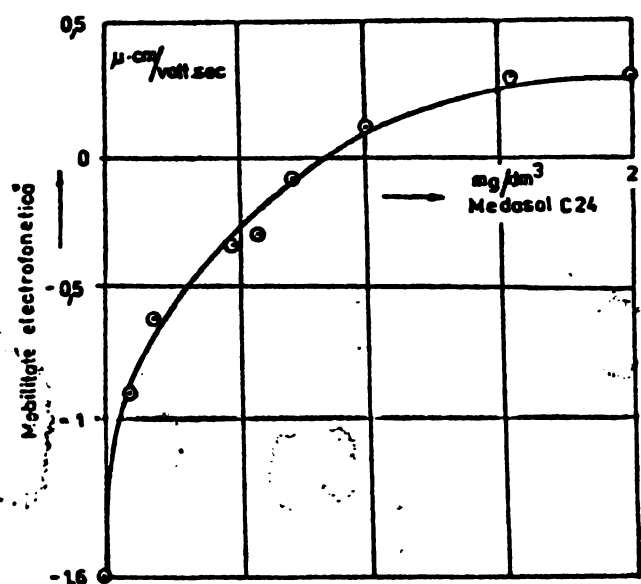


Fig. 8

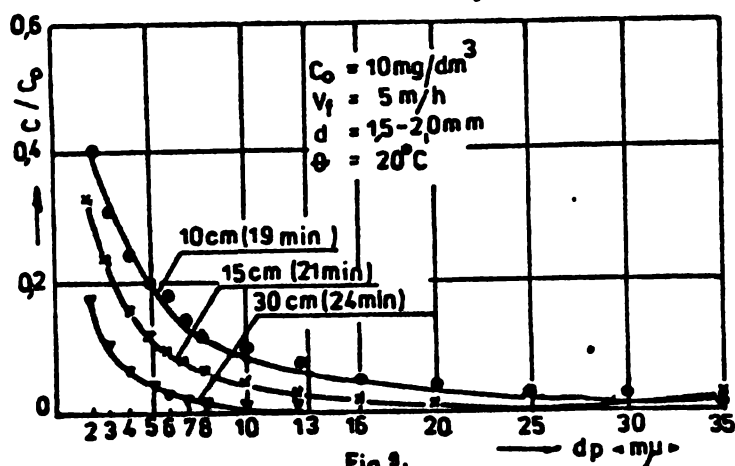


Fig. 9

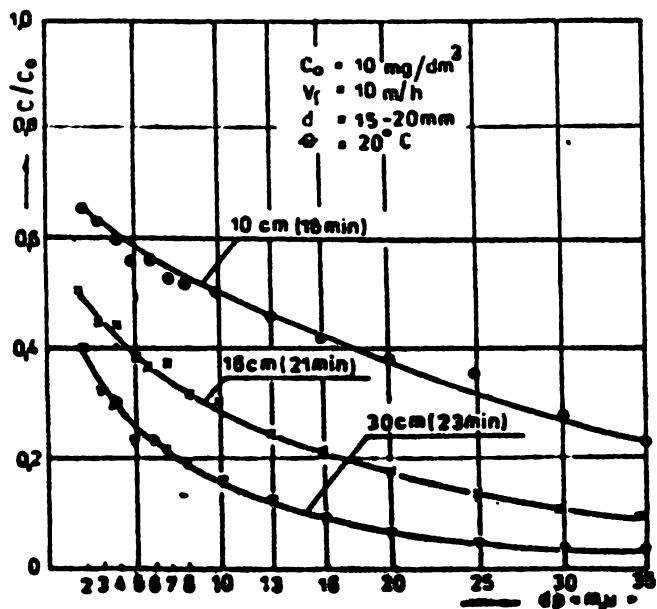
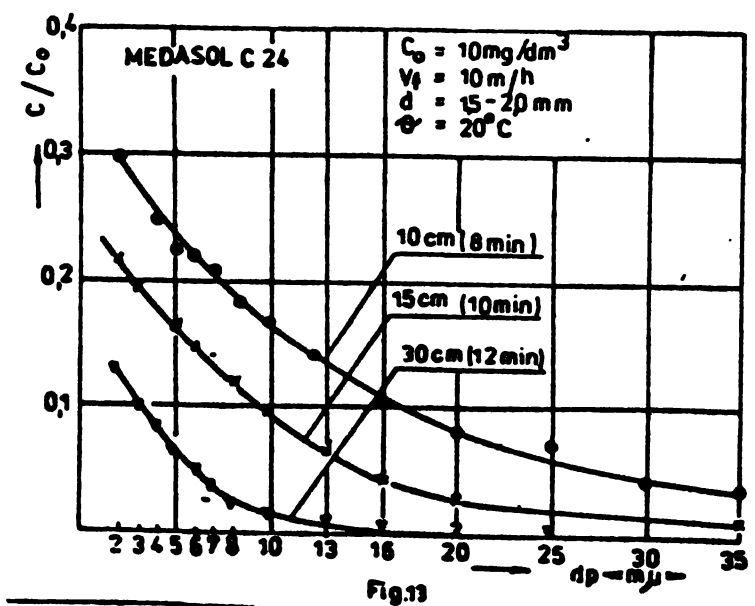
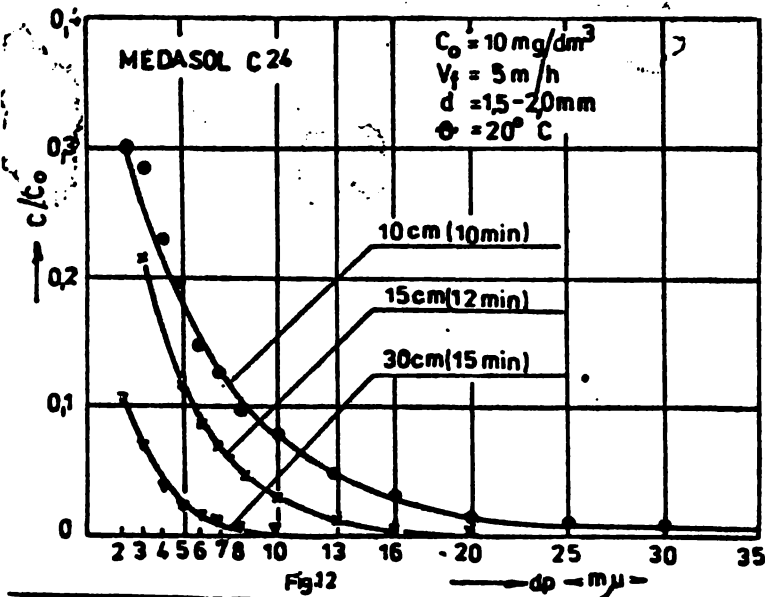
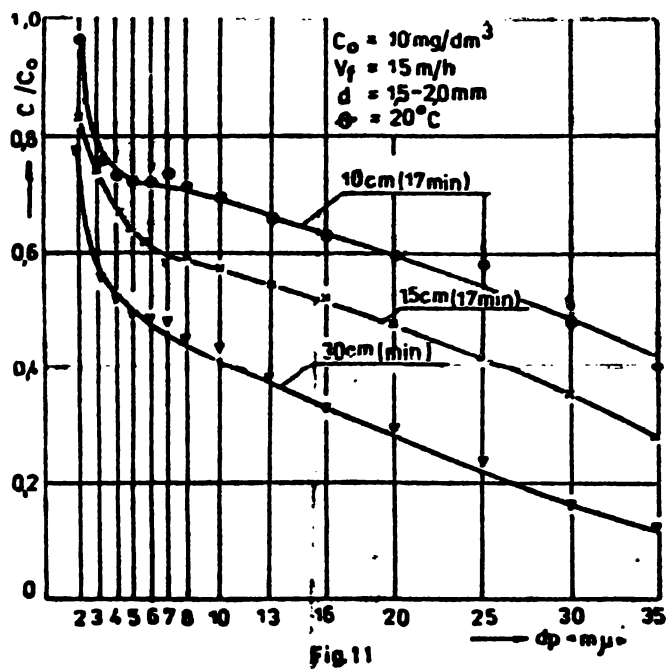


Fig. 10

Modificările calitative stabilite pentru cele trei grosimi de filtru caracteristice, în raport cu diametrul particulelor, în cazul tratării apei cu polielectrolitul românesc MEDASOL C-24, pentru vitezile de 5 și 10 m/h sînt redate în figurile 12 și 13.

În acest caz, efectul de reținere a particulelor ce depășesc 10 μ pentru stratul de 30 cm, este de peste 99,9%. Particulele foarte fine (sub 10 μ) sînt reținute, în lipsa adăusului de polielectrolit, doar în proporție de 50-55%. Prin adăusul de polielectrolit, MEDASOL C-24, în doze de 10 mg/dm³, în cazul unor viteze de 5 și 10 m/h, procentul de reținere a acestor particule crește la 85-90%.

Toate aceste efecte, se reflectă, atât asupra parametrului filtrării λ_0 , cît și asupra gradului elementar de separare γ_0 . Preluând datele experimentale cu și fără utilizarea polielectrolitului MEDASOL C-24, s-a obținut diagrama redată în figura 14, care exprimă dependența gradului elementar de separare în funcție de diametrul particulelor și vitezele de filtrare, cu și fără uti-



lizarea poli-electrolitului MEDASOL C-24. Reprezentările obținute sînt în evidență faptul că în cele două cazuri studiate, gradul elementar de separare se desfășoară după niște drepte care, în zona particulelor de $10 \mu\text{m}$ manifestă o discontinuitate mai mare sau mai mică în funcție de mărimea vitezelor de filtrare.

Vitezele mici de filtrare determină discontinuități mai pronunțate, reflectate de altfel și prin gradul ridicat de separare nu numai a particulelor grosiere, cît și a celor fine. Vitezele de filtrare de peste 12-13 m/h determină, în zona particulelor de $10 \mu\text{m}$ discontinuități inverse, aspect care se reflectă printr-o reținere ceva mai bună a particulelor grosiere, ce depășesc $10 \mu\text{m}$.

În domeniul vitezelor de 12-13 m/h gradul elementar de separare, în raport cu diametrul particulelor, se dezvoltă după o dreaptă (cu pantă continuă) care delimitoa-

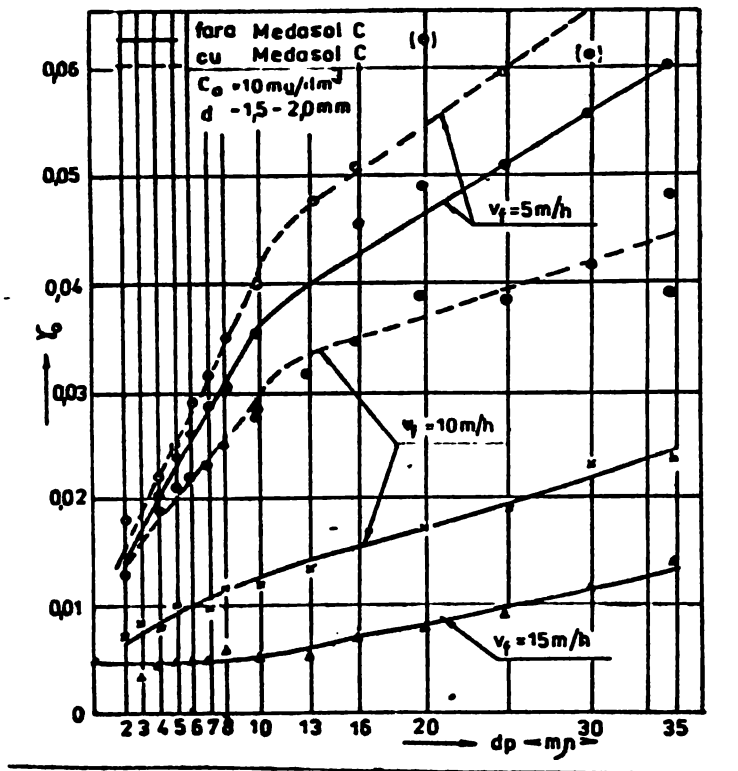


Fig.14.

ași viteză de filtrare, grosimi mai reduse ale stratului filtrant, în comparație cu cazul în care filtrarea se face fără adăsurile de reactivi de coagulare.

Utilizînd în continuare ecuația bilanțului masic:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{1}{v} \frac{\partial \sigma}{\partial t}$$

s-a pus în evidență depunerea specifică σ în funcție de diametrul particulelor d_p , viteza de filtrare v , grosimea stratului filtrant Δx și durata filtrării t [13].

Reprezentările sînt redată în figurile 15, 16 și 17 în absența reactivului de coagulare iar în figura 18, rezultatele obținute în prezență de MEDASOL C-24.

Se observă că dependența este liniară în toate cazurile, astfel că pentru particulele cu $d_p < 10 \mu$ această dependență este redată de ecuația generală:

$$\sigma = K \cdot d_p^\alpha \cdot v^\beta \cdot x^\gamma \cdot t$$

în care: $\alpha = 5/4$

$\beta = 1/4$

$\gamma = - 2/3$

$K = 125 \text{ m}^{-3,83/\text{s}^{0,75}}$

ză domeniul filtrării rapide de cel al filtrării ultrarapide.

Rezultatele obținute sînt în evidență efectul grosimii straturilor filtrante și al vitezelor de filtrare asupra modului de separare a suspensiilor în funcție de mărimea acestora.

Procesul de limpezire prin filtrele rapide cu nisip atunci cînd are loc cu ajutorul adăsurilor de reactivi chimici de coagulare, comportă, pentru aceeași eficiență și aceeași

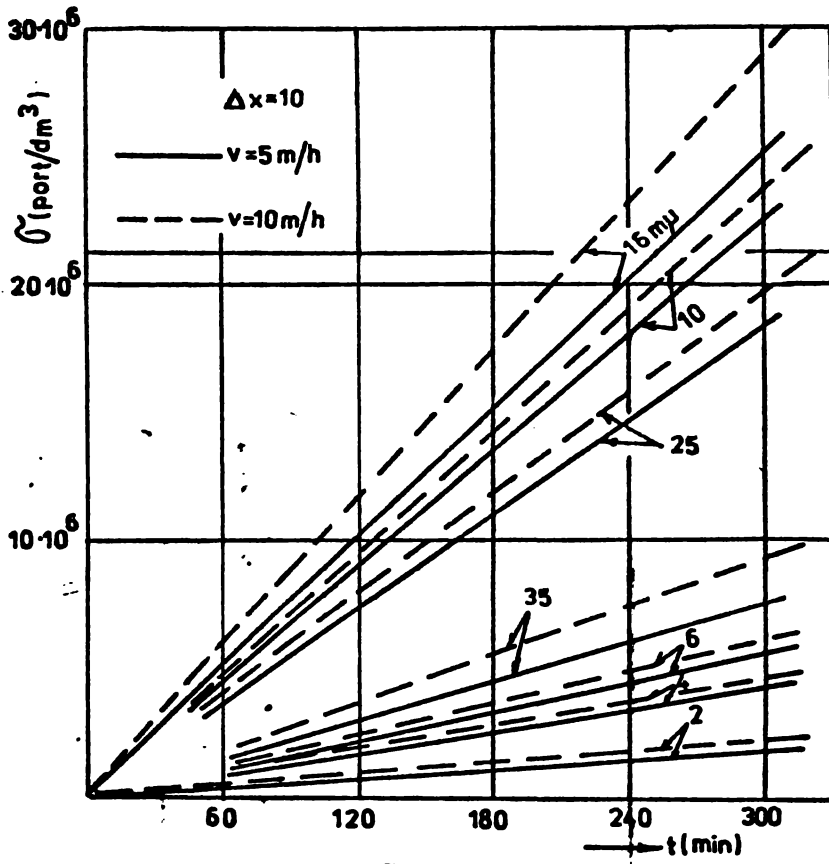


Fig.15

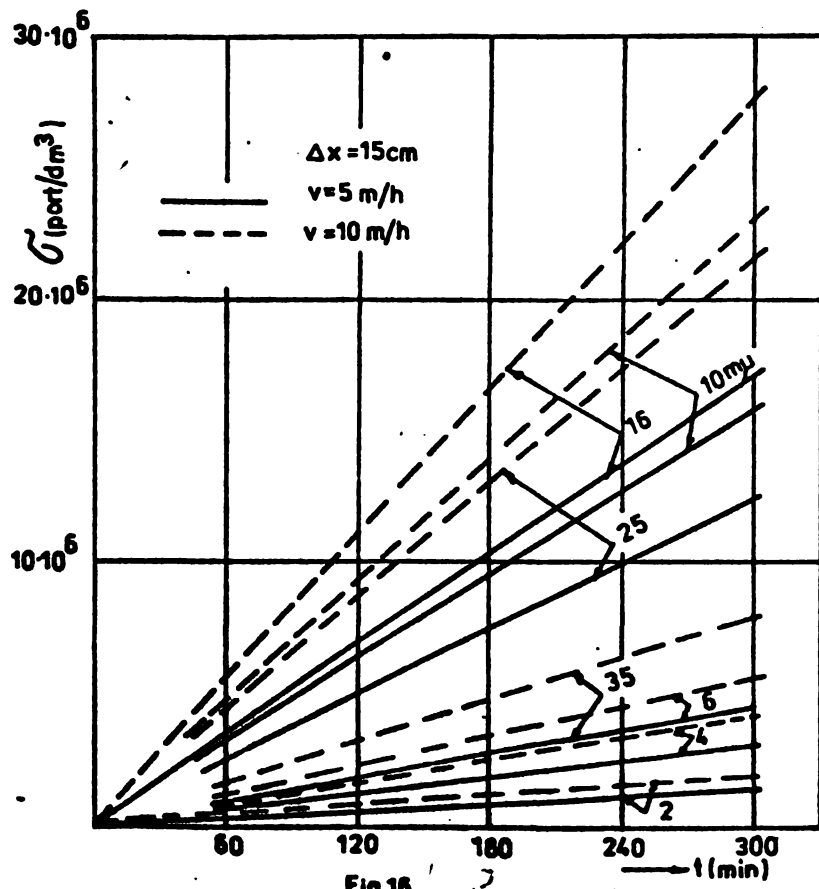
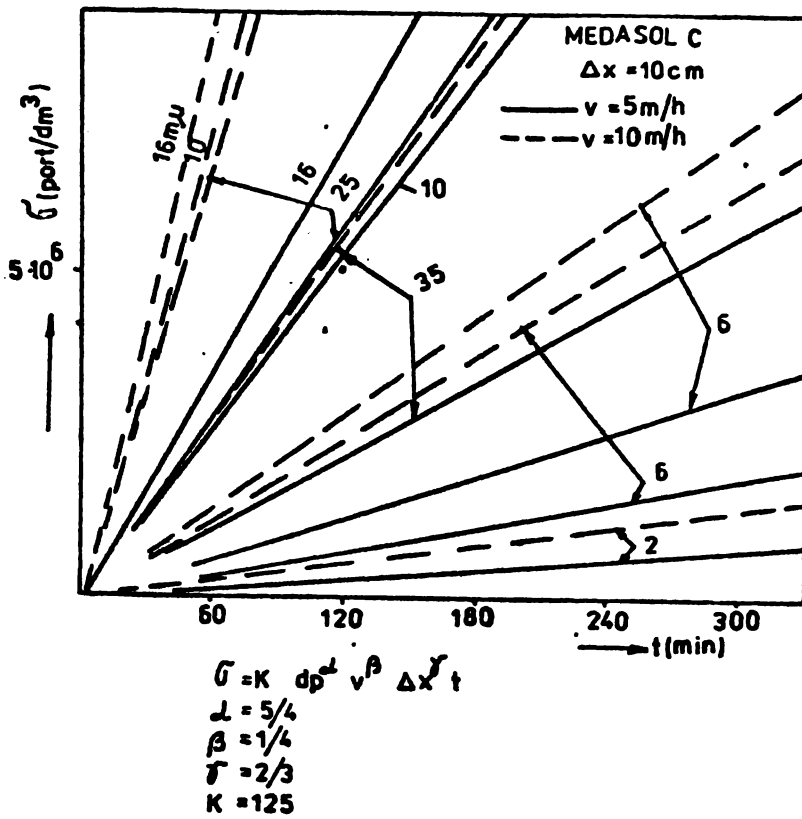
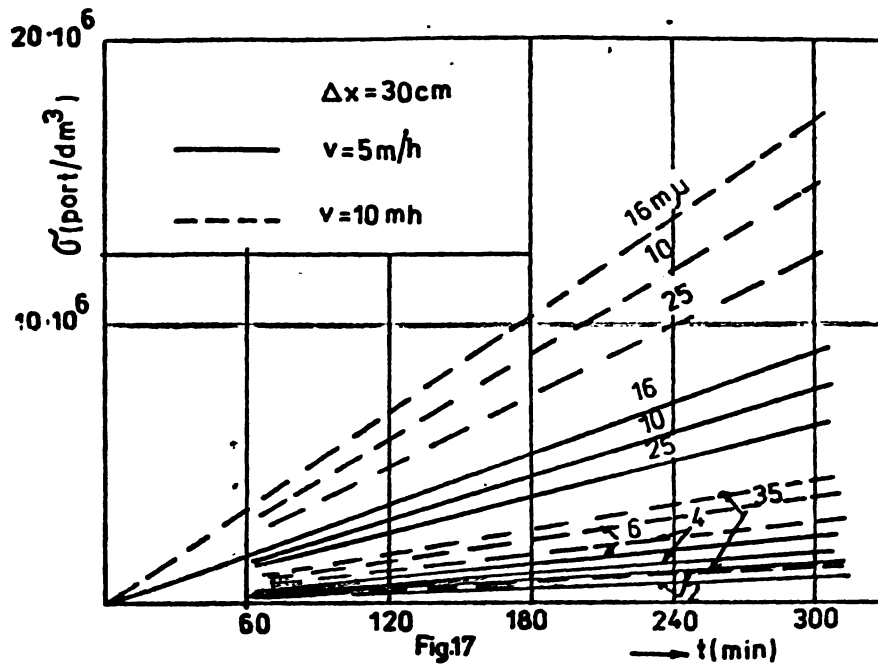


Fig.16



Rezultă astfel ecuația:

$$G = \frac{dp^{5/4} \cdot v^{1/4}}{\Delta x^{2/3}} \cdot t \cdot 125$$

relație care servește pentru determinarea încărcării specifice în

timp, în raport cu parametrii determinanți care intervin în procesul de filtrare.

Ecuția stabilită își găsește o bună aplicabilitate pentru durate ale procesului de filtrare sub 5-6 ore și pentru particule cu $dp < 10^{-12}$ m.

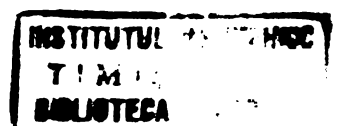
În concluzie, pe baza cercetărilor experimentale s-au verificat cu bune rezultate ipotezele teoretice, punându-se în evidență dependența gradului elementar de separare δ_0 și a depunerii specifice $\bar{\sigma}$ de mărimea particulelor în suspensie, viteza de filtrare și de reactivul de coagulare utilizat.

Rezultă deci că gradul elementar al reținerii particulelor și în consecință parametrul filtrării crește proporțional cu mărimea particulelor și cu adaosul de coagulant și invers proporțional cu creșterea vitezei de filtrare.

Rezultatele obținute pot servi, de asemenea, la stabilirea criteriilor de optimizare a instalațiilor de filtrare industriale.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. O'Melia, C.R., and Stumm W., Am. Water Works Assoc., 1967, 59, p. 1392
- /2/. O'Melia, C.R., The Role of Polyelectrolytes in Filtration Processes EPA 670/2-74-032, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, P.C. 1974
- /3/. Yao K.M., Habilian and C.R. O'Melia Environ. Sci. Technol. 5 p. 1105, 1971
- /4/. Boller M., and Kavanaugh C., Intern. Assoc. Water Pollution Research, Vienna, Workshop, 1975
- /5/. Stumm W., Chemistry of Wastewater Technology, 1978, p. 9
- /6/. Stumm W., und Sigg Laura, Z.f. Wasser und Abwasser-Forschung, 1979, 12, p. 73-83
- /7/. Martin A., Mirel I., Buletin IPT, 1981, fasc. 2
- /8/. Mirel I., Contribuții la studiul procesului de filtrare rapidă în perioada inițială de reținere. Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1974
- /9/. Ives K.I., Theory of Filtration, International Water Supply Confres-Wiena, Special Subject nr. 7, 1969
- /10/. Iwasaki T., Some Notes on Sand Filtration, Journal AWWA, vol. 29, 1937
- /11/. Gimbel R., D., Untersuchungen zur Partikelabscheidung in Schnellfiltern, Dissertation, Universität Karlsruhe (T.H.), 1978



/12/.Cocheși V.,Martin A.,Burtică G.,Mășu S.,Folosirea polielec-
liților,indigeni la tratarea apelor de su-
prafață.Buletin I.P."Traian Vuia" Timișoa-
ra,nr.1,1981

/13/.Martin A.,Mirel I.,Cercetări privind influența mărimii par-
ticulelor în suspensiile asupra procesului
de limpezire prin filtre rapide cu nisip,
"Al II-lea Congres Național de Chimie",Bu-
curești,sept.1981,comunicare.

7. APLICĂȚII ALE PROCESULUI DE COAGULARE ÎN TRATAREA ȘI EPURAREA APELOR

În procesele de potabilizare și de tratare a apelor în scop industrial, coagularea a devenit etapă obligatorie și indispensabilă, câștigându-și un loc bine meritat.

Se apreciază astăzi că după dezinfecție, coagularea este procesul cel mai frecvent folosit și reprezintă cel puțin jumătate din costurile de tratare.

Creșterea masivă a debitelor de ape reziduale și a elementelor impurificatoare frâneză sau chiar anihilează procesele de epurare biologică din bazinele naturale.

Protecția calității apelor naturale, în scopul asigurării surselor de apă potabilă și industrială, implică necesitatea epurării avansate a apelor reziduale înainte de deversare.

În acest context, coagularea s-a dovedit din ce în ce mai eficientă, impunându-se ca o operațiune de cea mai mare importanță, cu efecte multiple, constituind un tratament de eliminare specific.

Necesitatea estimării procesului de coagulare pe de o parte și greutățile semnalate în cazul reactivilor de coagulare clasici au impulsivat preocupările pentru obținerea unor echipamente ieftini, eficiente și ușor accesibili.

În această categorie de preocupări se înscriu și cercetările noastre întreprinse pentru obținerea din diferite deșeurile industriale a coagulanților anorganici complecși.

Studiile efectuate de noi în acest domeniu au fost îndreptate și în direcția aplicării procesului de coagulare la tratarea unor ape de suprafață, precum și la epurarea unor ape reziduale industriale. În continuare vor fi prezentate rezultatele unora din aceste cercetări.

7.1. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale din industria galvanotehnică

Apele reziduale de la acoperiri galvanice au un conținut ridicat de substanțe nocive, fapt ce le încadrează în categoria apelor puternic impurificate și cu acțiune toxică mare. Gradul de impurificare a acestor ape depinde de operațiunile la care au servit suprafețele metalice în procesul acoperirilor galvanice. Caracterul lor nociv se datorește suspensiilor acide sau alcaline și celui de amoniac și ioniilor toxici, de cianuri, cromazi și alți ioni.

Acoperirile galvanice cuprind o serie de operațiuni -

cupare, degresare, zincare, cuprare, nichelare, cromare, etc., care din acestea rezultând ape reziduale cu conținuturi de ioni de poluanți toxici. Prin amestecarea apelor reziduale de diferite proveniențe, rezultă o apă cu nocivitate ridicată, care se poate transmite emisarului. Astfel sînt acidul cianhidric și cianurile simple cu o acțiune letală asupra ființei acvatică, chiar în concentrații reduse, de 0,1-0,2 mg/dm³ /1/. În prezența ioniilor metalelor grele, cianurile simple se stabilizează un timp mai îndelungat în procesul natural de autoepurare. Prezența cianurilor în instalațiile de canalizare centralizate poate pune în pericol viața personalului de deservire, sau poate scade complet din funcționarea instalațiilor de epurare biologică.

Cromul, conținut peste anumite limite în apele reziduale galvanice, prezintă de asemenea o acțiune nocivă asupra emisarului, iar asupra instalațiilor de epurare biologică exercită o influență negativă.

Apele reziduale cercetate de noi /2/ au avut următoarele caracteristici (tabelul 1).

Tabelul 1

Indicatori determinați	U/M	Ape reziduale de la acoperiri galvanice	
		A	B
Miros	-	metalic	migdale amare
Culoare	-	galbenă	gri-verzuie
Temperatură	°C	25,00	25,00
pH	-	13,20	8,50
Turbiditate	°SiO ₂	1380	200
Conductibilitate	mS	18,10	12,00
Suspensii decantabile (după o oră)	mg/dm ³	1280	120
O ₂ -Cr	O ₂ mg/dm ³	45000	10000
Cianuri (CN ⁻)	mg/dm ³	2700	1000
Crom (Cr ⁶⁺)	mg/dm ³	32,60	0

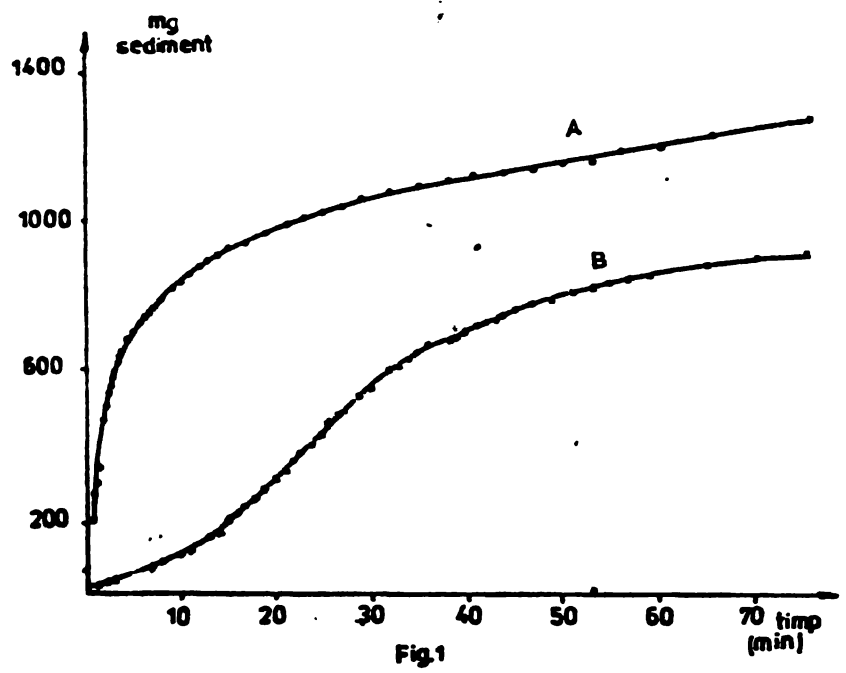
Apa "A" - provenită de la degresare, decapare, cuprare, nichelare, cromare, este puternic bazică, are un conținut ridicat de cianuri, iar cromul se găsește sub formă de cromat.

Apa "B" - este acidă, conținutul de cianuri este mic, lip-

sețe cremul, în schimb conține alte metale grele. Se provin din apele de spălare a pieselor, de la decapare și de la degresare.

S-au întreprins încercări de coagulare asupra acestor ape, în scopul limpezirii lor și a micșorării concentrației ionilor de cian.

Intrucât ambele ape studiate prezentau surpătimi apreciabile în cantitate destul de mare, s-au trasat, înainte de a face cercetările de coagulare, curbile de sedimentare gravimetrică (figura 1).



Din alura curbelor se observă o viteză de sedimentare destul de mare, astfel, după o oră suspensiile gravitaționale s-au depus în cea mai mare parte.

În lucrarea /2/, s-a urmărit utilizarea coagulării ca primă fază a epurării chimice, o curățare mai avansată urmînd a se realiza în etapele următoare. În acest scop s-a studiat eficiența coagulanților anorganici

"FERALTI C" și "FERAL C", stabilindu-se parametri optimi (doza de coagulare, domeniul de pH) și urmărindu-se ca indicatori principali turbiditatea (respectiv culoarea) și conținutul de ioni cian.

Încercările de coagulare cu cei doi coagulanți menționați s-au efectuat comparativ cu un coagulant clasic, clorura ferică.

În toate încercările de coagulare, probele cu reactivi s-au agitat timp de 2 minute cu 300 t/minut, urmînd o agitarea lentă timp de 10 minute cu 30 ture/minut. Probele pentru determinări au fost preluate din supernatant după un timp de sedimentare de 30 minute.

Rezultatele privind stabilirea dozelor optime de coagulant în funcție de indicatorii principali urmăriți în proces, sînt redate în tabelul 2.

Se observă din datele experimentale obținute, că FERALTI C sînt comparabile cu dozele de clorură ferică, iar gradul de eliminare al ionilor de cian, pe cînd de

Tabelul 2

Apă rozi- duală	Doza (mg/dm ³)			Tempe- ratura (°C)	pH	Turbiditate(°SiO ₂)		CN (mg/dm ³)		Obs.
	Al	Ti	suma			ini- țial	re- du- cere	ini- țial	re- nu- cere	
"A"	22,5	4,5	27,0	25,0	9,3	50	96,3	1100	59,3	
	45,0	9,0	54,0	25,0	9,1	41	97,1	800	70,3	
	67,5	13,5	81,0	25,0	8,9	1380	98,6	2700	70,3	
	90,0	18,0	108,0	25,0	8,1	2	99,85	610	77,4	loza ci- timă
	112,5	22,5	135,0	25,0	9,5	39	97,25	980	63,7	
12	4,8	18,6	24,0	6,4	2	99,85	250	90,8		
20	8,0	31,0	24,0	7,4	0	100	2700	225	91,6	
28	11,2	43,4	24,0	6,85	7	99,55	175	93,5	loza ci- timă	
40	16	62,0	24,0	7,0	9	99,2	200	92,6	timă	
"B"	22,5	4,5	27,0	24,0	8,3	30	89,3	950	5,0	
	45,0	9,0	54,0	24,0	8,4	42	85,0	850	15,0	
	67,5	13,5	81,0	24,0	7,4	280	90,0	1000	15,0	
	90,0	18,0	108,0	24,0	7,7	32	88,6	350	65,0	loza ci- timă
	112,5	22,5	135,0	24,0	7,7	33	88,3	350	65,0	timă
4,0	1,6	6,2	24,0	7,5	34	87,8	325	67,5		
12	4,8	18,6	24,0	7,5	60	78,6	328	67,2		
20	8,0	31,0	24,0	7,0	280	73,2	1000	250	75,0	
28	11,2	43,4	24,0	6,8	140	50,0	250	75,0		
40	16	62,0	24,0	6,8	150	53,6	180	81,0	loza ci- timă	
60	-	0	24,0	6,5	5	98,0	200	80,0		
80	-	0	24,0	6,7	6	97,0	180	80,0		
100	-	0	24,0	6,7	5	98,0	170	80,0		

Înălțimea de coagulanți amintiți, sînt mai mari.

Tabelul 3 cuprinde rezultatele privitoare la stabilirea domeniului optim de pH, în care coagulanții FERALTI C și FERAL G, acționează eficace în scopul menționat mai sus.

Pentru coagulantul FERAL G rezultă un domeniu de pH optim între 5,6-8. În cazul coagulantului FERALT C, domeniul optim de pH se situează între 4,5-7.

Odată stabilite condițiile de lucru, s-a trecut la trasarea curbelor de depunere volumetrică, redate în figura 2. Din aceste

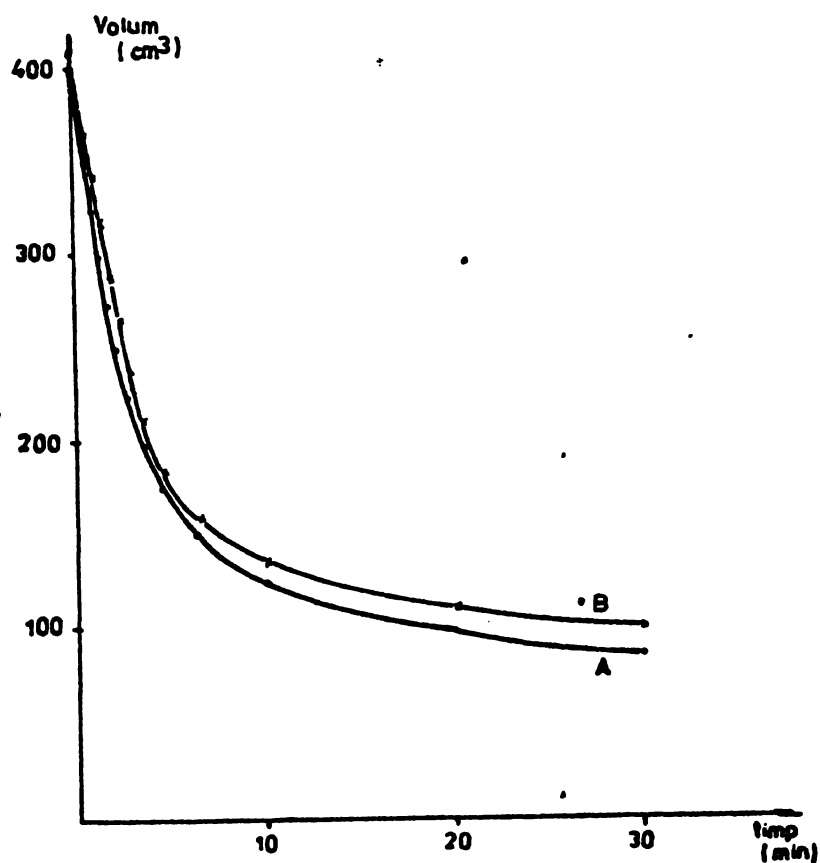


Fig. 2

curbe se constată că depunerea este rapidă, pentru ambii coagulanți, obținându-se un supernatant complet limpede.

Eliminarea ionilor cian se datorează unor fenomene de complexare și adsorbție, generate de producția de hidroliză și coagulanților felecoși. Acest lucru este confirmat de analizele în infraroșu ale precipitatelor depuse după coagulare (figura 3).

Pentru ușurarea interpretării spectrului în infraroșu, s-au trasat

și două spectre, făcute cu Fe^{3+} și Al^{3+} , în apă cu conținut cunoscut de ioni de cian. Din spectrul precipitatului obținut, la coagularea cu Fe^{3+} se observă că apare o bandă în jurul valorii 2080 cm^{-1} , datorită unui complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$, iar în jurul valorii de 1000 cm^{-1} , o altă bandă care ar putea indica prezența ionilor cian puternic adsorbiți (figura 3 I).

Spectrul precipitatului rezultat la coagulare cu Al^{3+} nu prezintă nici o bandă în domeniul care ar indica complexarea sau adsorbția ionilor cian, deci hidroxidul de aluminiu hidratat nu ar putea să nu fixeze, sub nici o formă, ionul cian (figura 3 II).

Spectrul precipitatului obținut în urma coagulării cu

Tabel 2

A F dual	Coagulant	Doza (mg/dm ³)		Tempe- ratura (°C)	pH	Turbiditate (°SiO ₂)		Obs.		
		Al	Flu suma			ini- țial	redu- cere		ini- țial	redu- cere
"A"	FERAL C	90	108	25	8,1	2	99,85	610	77,40	
				25	9,3	1,5	99,01	1040	61,50	
				25	10,7	1380	4	99,75	2700	63,00
				25	11,2	4,5	99,70	1200	55,60	
				25	11,9	2	99,80	2700	0	
"B"	FERALTI C	28	43,4	24	5,8	5	99,65	200	92,60	
				24	6,8	7	99,55	175	93,50	
				24	7,4	1380	98	93,10	2700	87,10
				24	8,5	15	98,80	725	73,20	
				24	9,7	30	97,80	1000	63,00	
"B"	FERAL C	90	108	24	5,7	280	0	175	82,50	
				24	7,2	280	79	71,80	1000	75,00
				24	8,6	81	71,20	312	68,90	
				24	9,4	97	65,30	325	67,50	
				24	4,5	58	79,30	175	82,50	
"B"	FERALTI C	40	62	24	4,7	45	83,60	240	76,00	
				24	6,0	280	17	94,00	1000	67,50
				24	7,6	6	97,80	350	65,00	
				24	9,0	90	67,20	375	62,50	
				24	9,0	90	67,20	375	62,50	

"B" cu FERAL C la pH = 8 (figura 3 III) prezintă două benzi, una

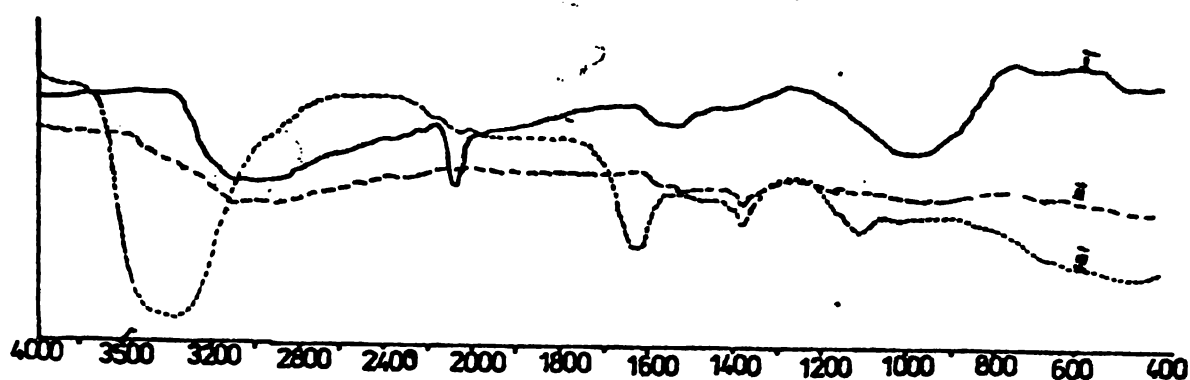


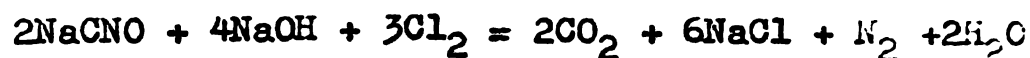
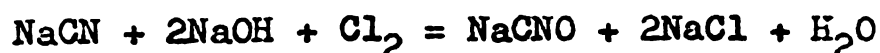
Fig.3

în jurul valorii 2080 cm^{-1} , care trebuia să fie datorată unui complex al ionului cian cu fierul și o altă bandă de 2180 cm^{-1} , care indică probabil adsorbția puternică a ionilor cian pe suprafața hidroxidului hidratat. Adsorbția puternică deplasează banda normală a ionului cian de la 2080 cm^{-1} la valoarea de 2180 cm^{-1} . La acest spectru mai apare o bandă la 1380 , care ar indica prezența în apa reziduală studiată a unor cantități de ulei, eliminate odată cu precipitatul.

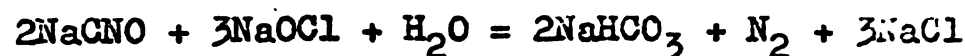
Toate spectrele au fost efectuate cu un spectrograf Perkin Elmer model 457, în domeniul $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, în pastile de KBr, cu fantă normală și viteză medie de înregistrare.

Micșorarea conținutului de ioni cian, pînă la limitele admise, este posibilă, atît prin metode fizico-chimice cît și pe cale biologică. Importanță industrială prezintă metoda acidulării, urmată de insuflare de aer și vapori de apă, procedeele de trecere a cianurilor sub forma unor compuși insolubili și procedeele de distrugere oxidativă /6,7/.

Oxidarea se efectuează în practică, de obicei, cu clor gazos și cu soluții de hipoclorit de sodiu /8,9/, cînd au loc reacțiile:



respectiv:



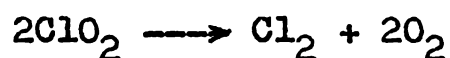
In practica industrială, denocivizarea apelor cu cianuri prin metode oxidative se duce numai pînă la faza de cianat, a cărui toxicitate mai redusă permite evacuarea acestor ape. Pe de altă parte, trecerea cianaților în compuși netoxici ar necesita pe lîngă un consum suplimentar de reactiv și un timp de oxidare mai mare.

In cadrul unor cercetări de laborator s-a aplicat o nouă metodă de oxidare distructivă a cianurilor, folosind în acest scop un amestec de clor și bioxid de clor /10/.

Bioxidul de clor, datorită potențialului său ridicat de oxidare, asigură o viteză de reacție mărită față de ceilalți agenți de oxidare utilizați în prezent, de asemenea permite reducerea consumului de reactivi.

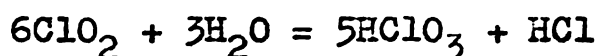
In cercetările noastre, bioxidul de clor necesar a fost obținut prin tratarea cu acid sulfuric concentrat a unei soluții saturate de clorat de potasiu /10/.

Gazul rezultat și colectat la partea superioară a coloanei de reacție, a fost absorbit în două colcane cu umplutură de sticlă, stropite cu apă. Bioxidul de clor se descompune parțial cu formare de clor:



astfel că în gazul rezultat se găsește și clor, alături de bioxid de clor. Utilizînd acest amestec oxidant, de clor și bioxid de clor, care se obține relativ mai ușor decît bioxidul de clor pur, am urmărit o soluție mai economică și totodată cu un efect superior față de cel al folosirii clorului, sau al hipocloritului de sodiu.

Soluția apoasă obținută prin absorbția bioxidului de clor în apă, relativ stabilă la întuneric, se descompune sub influența luminii și a temperaturii, ducînd la formare de acid clorhidric și acid cloric:



- Ținînd seama de aceste considerații, s-au preparat în laborator soluții proaspete înaintea fiecărui tratament al apelor cu conținut de cianuri.

Analiza soluțiilor apoase de bioxid de clor, în scopul stabilirii raportului de bioxid de clor/clor, s-a efectuat după metoda iodometrică.

S-au obținut soluții cu concentrații variabile, între 0,2-0,48 grame ClO_2 la dm^3 și 0,15-0,8 grame clor la dm^3 .

Cu aceste soluții au fost tratate apele cu o concentrație de la 5 la 400 $\text{mg CN}^-/\text{dm}^3$, în mediu alcalin ($\text{pH}=10$) și la temperatura

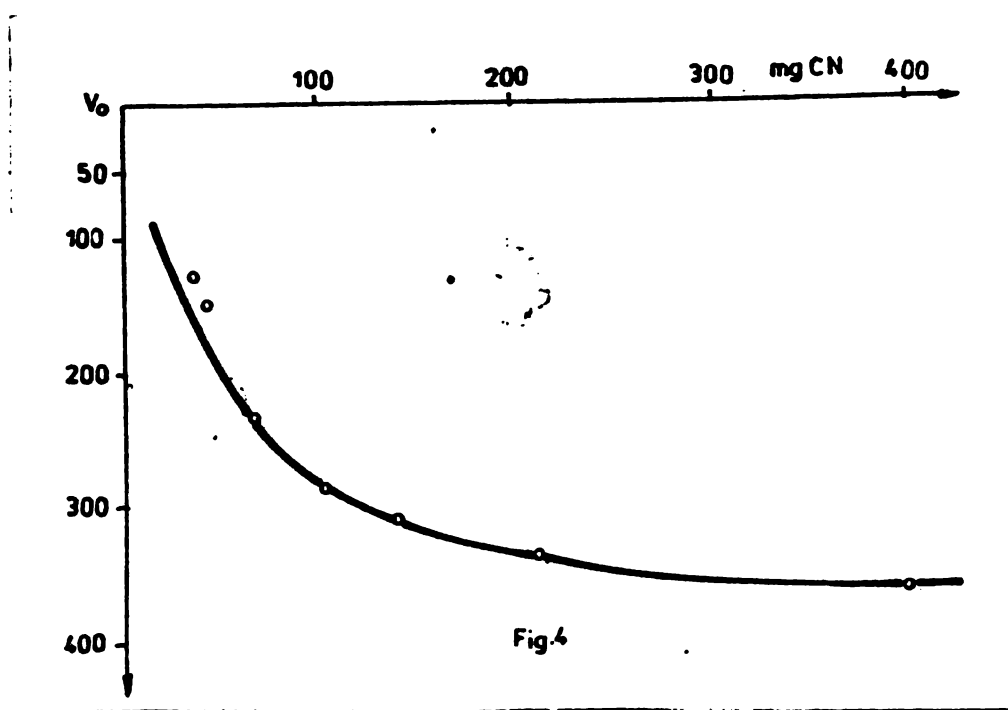
turi de 21-22°C. Adăugarea oxidantului s-a făcut dintr-o biuretă, sub continuă agitare, astfel că temperatura a fost menținută practic constantă.

Instalația folosită a permis un control riguros al conținutului de cianuri existent, prin măsurarea potențialului unui electrod de argint.

Este cunoscut faptul că potențialul electrodului de argint are valori negative în raport cu un electrod de calomel în prezența cianurilor și valori pozitive în cazul eliminărilor complete a cianurilor prin oxidare /11/.

Saltul potențialului electrodului de argint la valori pozitive corespunde îndepărtării totale a cianurilor din soluție.

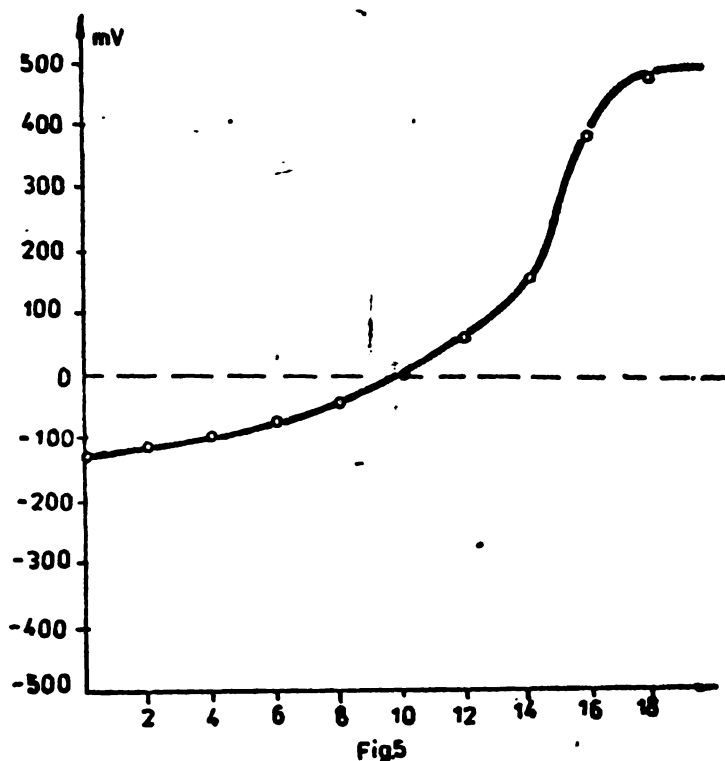
Metoda permite decelarea variațiilor de potențial, pentru concentrații de peste 5 mg CN⁻/dm³, așa cum rezultă și din curba variațiilor potențialului electrodului de argint funcție de concentrația ionului cian (figura 4).



Aspectul general al curbei, care redă scăderea conținutului de cianuri, prin oxidare distructivă cu soluții apoase de clor, are formă de "U", indicând la punctul de inflexiune și la saltul de valori pozitive ale potențialului electrodului de argint, dispariția ionului cian din soluție.

Astfel, în cazul particular al unei soluții care conține 0,030 g CN⁻/dm³, tratată cu o soluție apoasă conținând 0,15 g ClO₂/dm³ și 0,18 g Cl activ/dm³, rezultă o curbă de potențiometrică (figura 5), care redă mersul procesului de eliminare

a cianurilor din soluție și din care se vede că se ajunge, prin metoda propusă de noi, la o eliminare totală a cianurilor din apă.



În continuare, în încercările efectuate, am urmărit comparativ efectul oxidativ al soluțiilor de bioxid de clor și clor, cu al unei soluții de hipoclorit de sodiu asupra cianurilor, în soluții de aceeași concentrație.

Determinările potențiometrice efectuate în acest scop, folosindu-se soluții apoase de bioxid de clor și hipoclorit de sodiu cu conținut egal de clor activ, au condus la curbe edificatoare. Pentru soluțiile de bioxid de clor, s-a considerat efectul oxidant al bioxidului de clor de 1,5 ori

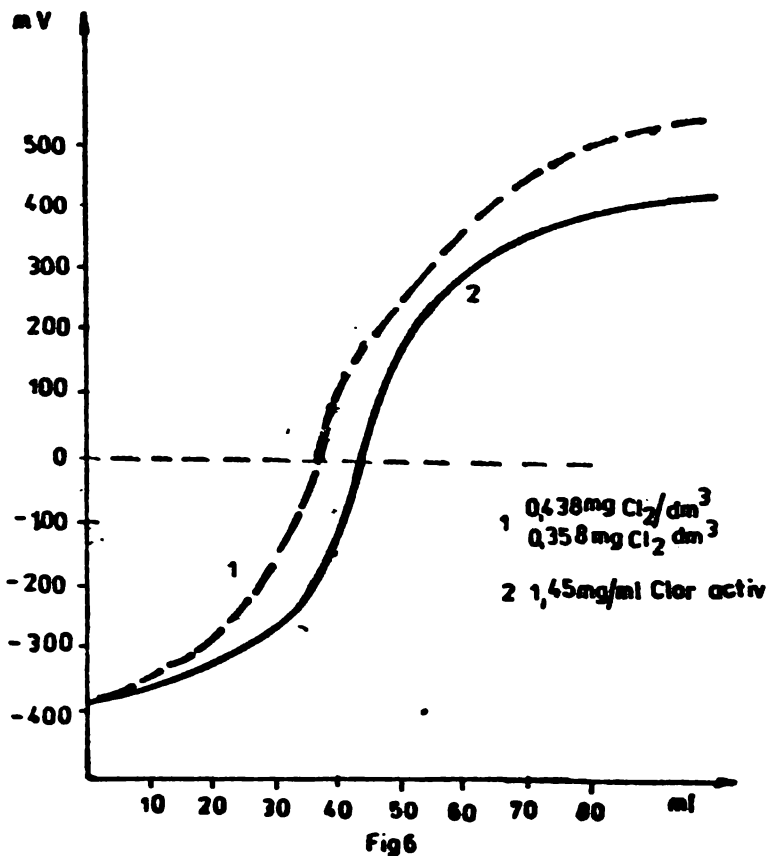
mai mare decât al clorului activ, la care s-a adăugat conținutul de clor prezent în soluție; efectul oxidant total este egal cu suma efectelor celor doi componenți.

Astfel, pornind de la o soluție conținând 0,420 g Cl_2/cm^3 , care a fost tratată cu o soluție de bioxid de clor conținând 420 mg ClO_2/cm^3 și 358 mg Cl activ/ cm^3 , s-au obținut rezultate ilustrate de curba (1) din figura 6.

În paralel, tratând aceeași soluție de cianură cu o soluție de hipoclorit de sodiu, cu un conținut echivalent de clor activ respectiv un efect oxidant identic, s-a obținut curbă (2) din aceeași figură.

După cum rezultă din cele două curbe potențiometrice, în condițiile reprezentate variația potențialului electrochimic este egală în raport cu adaosul de oxidant, efectul oxidativ al soluțiilor de clor și bioxid de clor este superior efectului soluțiilor de hipoclorit de sodiu, în aceleași condiții de lucru.

Din totalitatea datelor experimentale obținute, rezultă că, pentru a epura apele din industrie și la domiciliu,



că folosirea clorului ca primă etapă a epurării chimice, duce atât la îmbunătățirea suspensiilor existente cât și la scăderea conținutului de ioni cian, din apele ceceotate.

Studiindu-se comparativ efectul distructiv al soluțiilor de clor-bioxid de clor, în raport cu cel al soluțiilor de hipoclorit de sodiu, s-a ajuns la concluzia că, prin această metodă nouă propusă, se obțin rezultate superioare.

7.2. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale din industria textilă

Apele reziduale rezultate din industria textilă, în decesebi de la sectoarele de finisaj, au compoziția foarte diferită datorită diverselor tehnologii și a multitudinii substanțelor folosite. Acestea pot provoca, mari oscilații în impurificarea apelor, chiar la aceeași unitate. Astfel, de la vopsitorii ajung în apele reziduale resturi de ape de spălare și limpezire, ceea ce poate conferi acestor ape reziduale, în final, un caracter acid, bazic sau neutru. Deoarece băile de vopsire de obicei sînt epuizate, concentrația lor în coloranți este în general mică.

Apele provenite de la vopsirea cu coloranți direcți, cu coloranți bazici și acizi nu sînt atît de puternic impurificate ca apele rezultate la vopsirile cu coloranți de sulf. Ele pot provoca schimbări bruște ale pH-ului în emisar.

Coloranții de sulf sînt mai nocivi, atît datorită compoziției chimice cît și a adăusului de sulfură de sodiu necesar pentru solubilizare. Din coloranții de sulf se poate dezvolta hidrosulfurat în anumite condiții, atît în emisar cît și în apele reziduale arsepești. Deupra emisarului în care sînt evacuate, se poate

reziduale produc o colorare puternică care poate fi desecri cauza unor perturbări serioase, în procesele fotochimice care au loc în emisar.

Epurarea apelor reziduale de la sectoarele de finisaj ale industriilor textile este dificilă datorită caracterului lor foarte divers și foarte variabil, ceea ce impune culegerea de date experimentale într-un interval lung de timp.

In general, pentru epurarea acestor ape reziduale se folosesc procese ca: separarea, precipitarea reciprocă, coagularea, filtrarea și epurarea biologică. Pentru a obține o uniformizare cât mai mare, deci pentru a ușura tratarea lor, înmagazinarea apelor rezultate pe timp de 24 ore în bazine prevăzute cu un sistem de agitare devine absolut indispensabilă /24/.

Decolorarea apelor reziduale se poate obține prin tratarea cu coagulanți, când concomitent se pot reduce și alte impurități prezente.

Studiind comportarea soluțiilor apoase de coloranți față de ionul de fier, Kehren a ajuns la unele concluzii, dintre care amintim /12/:

- coagularea optimă cu clorură ferică are loc în mediu slab acid ($\text{pH} = 5,5-6,1$);
- într-un mediu neutru pot fi flocluate numai cantități reduse de substanțe colorante, prin folosirea de cantități relativ mari de fier;
- în mediu alcalin, chiar la o coagulare cantitativă, nu are loc limpezirea, pentru concentrații de fier și de coloranți prezenți între 20-100 mg/dm^3 ;
- în mediu mai puternic acid, deși cresc cantitățile de fier nehidrolizat, se elimină în mai mare măsură coloranții.

Apele reziduale cercetate de noi /24/ au provenit dintr-o secție de finisaj, prezentând variații destul de mari în timp în ceea ce privește compoziția (tabelul 4). În compoziția acestor ape intră atât coloranți (de ex. Negru de sulf, Siriuslichtgelb 6B, Maro direct IMR, Negru direct L etc.), cât și substanțe minerale (de ex. sulfură de sodiu, piro-sulfid de sodiu, carbonat și clorură de sodiu).

Metoda tratării apelor de la vopsitorii cu coagulanți reprezintă una din metodele cele mai eficiente, dar ea permite micșorarea, în continuare a concentrației substanțelor organice /14, 15, 16, 17/.

Tabelul 4

Indicatorii determinati	UM	Ape reziduale din industria textilă			
		A	B	C	D
Miros	-	slab	de hidrog. sulfură	sulfurat	-
Culoare	-	negru	roșu-maron	negru	gri-verde
Temperatura	°C	32	29	30	30
pH	-	10,00	9,00	8,95	7,70
Mobilitate elec.	$\mu/s/V/cm$	1,52	1,90	0,645	2,90
Potențial zeta	mV	-19,76	-24,70	-8,38	-37,70
Turbiditatea	SiO_2	660	404	905	2,000
Conductivitatea	mS	3,40	7,00	16,25	11,80
Suspensii decantabile după o oră	mg/dm ³	-	∅	∅	63,20
CCO-Mn	$O_2 mg/dm^3$	160	296	192	280
CCO-Cr	$O_2 mg/dm^3$	1,880	-	-	1,920
Cloruri (Cl ⁻)	mg/dm ³	2,900	-	-	1,000
Sulfati (SO ₄ ²⁻)	mg/dm ³	300	2,678	-	1,294

Cercetările noastre au urmărit micșorarea gradului de impurificare a acestor ape prin aplicarea unor metode fizico-chimice. În acest scop apele au fost supuse succesiv coagulării și adsorbției pe zguri de termocentrală, din care în prealabil s-a extras coagulantul FERAL C /13/.

Înainte de efectuarea încercărilor de coagulare, s-a determinat la toate apele studiate conținutul în suspensii decantabile, precum și mobilitatea electroforetică a coloizilor existenți în aceste ape.

S-a constatat că numai în cazul apei "D" există suspensii decantabile în cantitate măsurabilă, stabilindu-se curba de decantare gravimetrică (figura 7).

Din datele cuprinse în tabelul 4 se observă existența în toate apele uzate a unor coloizi negativi, cu potențiale electrocinetice foarte variabile cuprinse între -8 mV și -38 mV, deci procedeul coagulării apare ca o necesitate.

Încercările de epurare au urmărit stabilirea condițiilor optime pentru coagularea acestor ape, precum și gradul de eficiență al procesului. Ca indicatori s-au folosit CCO-Mn, care este un indicator al conținutului de substanțe oxidabile și turbiditatea, respectiv culoarea.

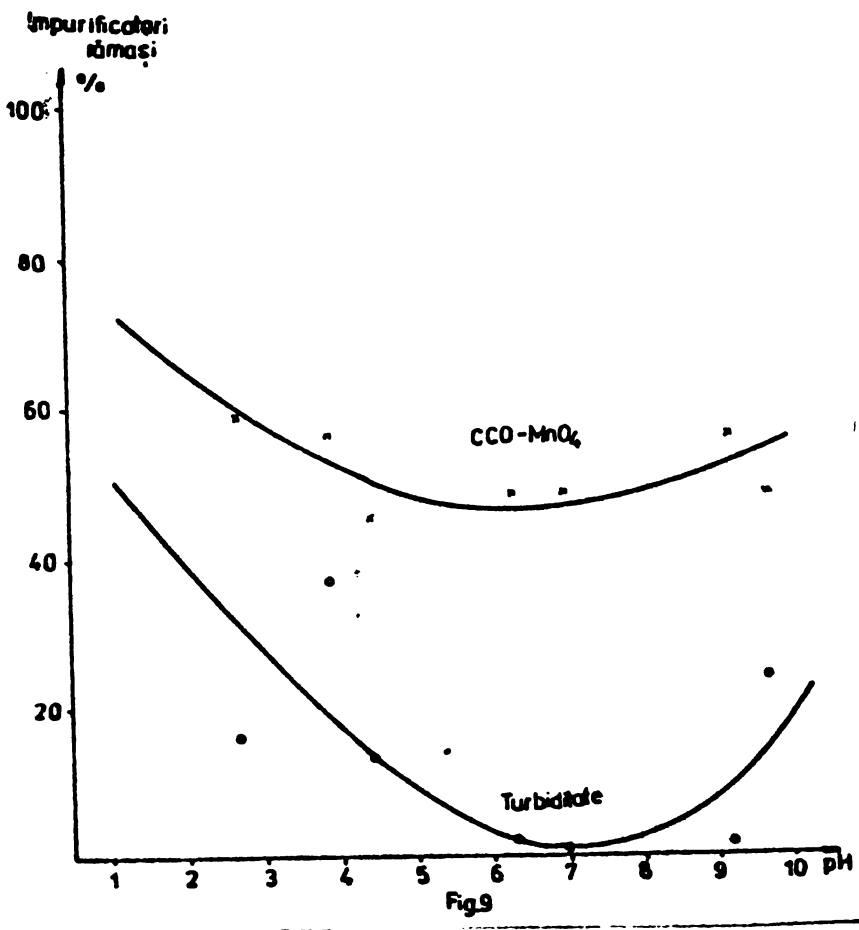


Fig. 9

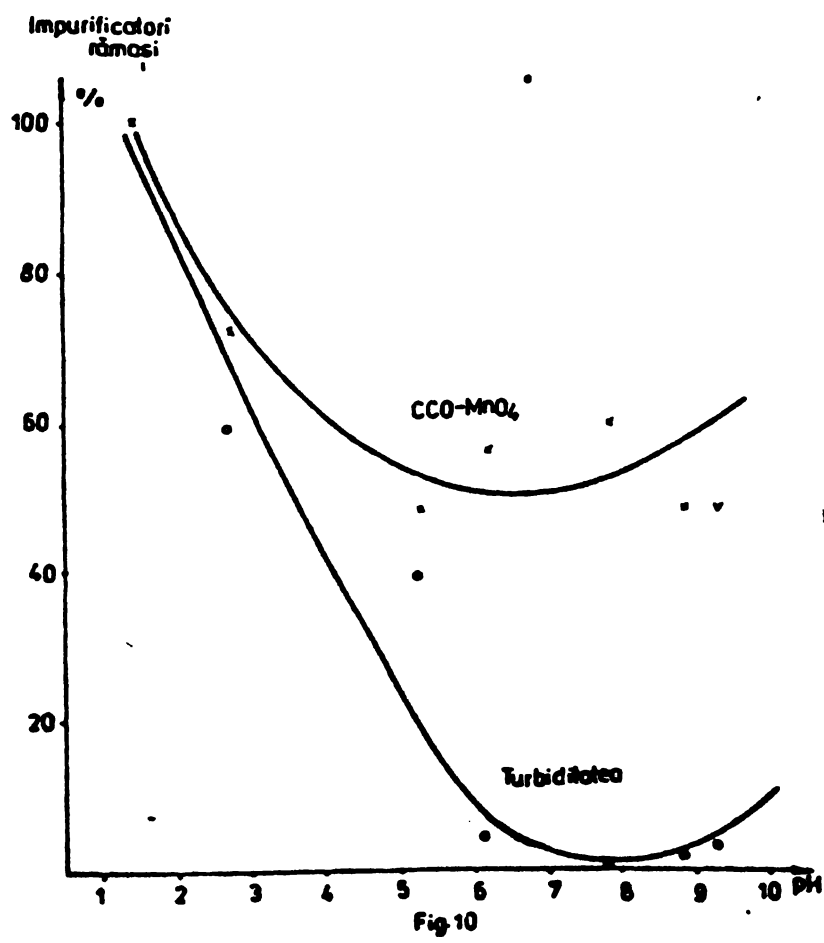
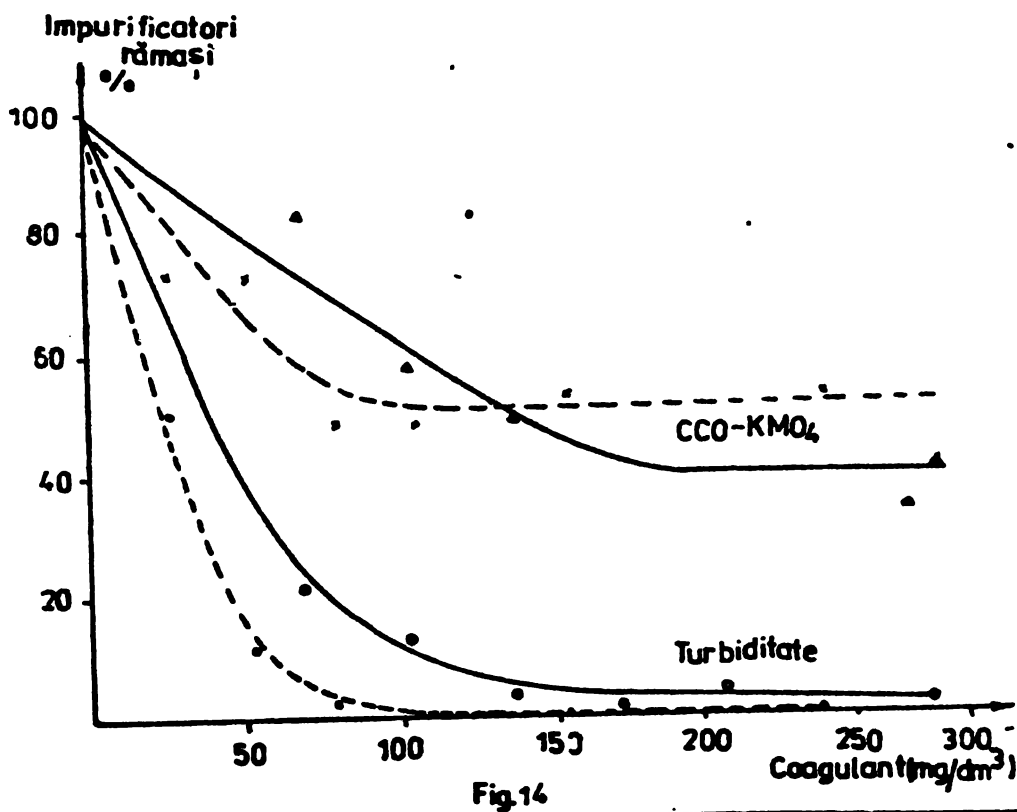
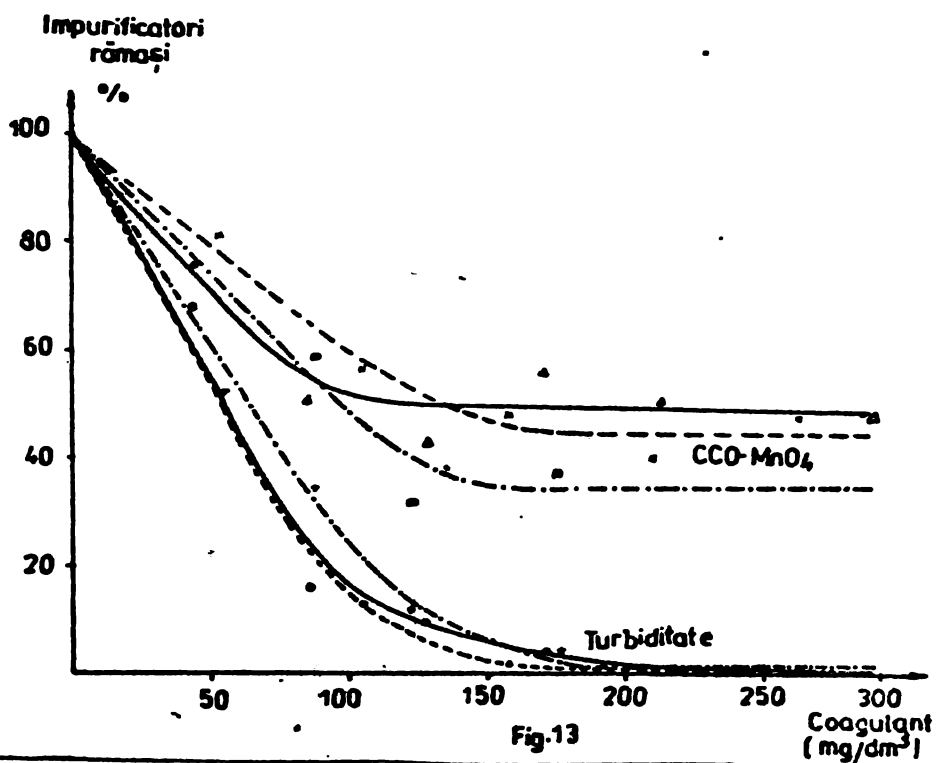


Fig. 10

... baltă - ...
 curcubita ...
 reprezintă ...
 sulfură - ...
 admită că ...
 gularii ...
 procese care favorizează
 epurarea. ...
 în acest ...
 tuie și ...
 zătoare ...
 gura 8), ...
 un pH = 2,5 ...
 purifică ...
 deci în ...
 practic, ...
 hidroliza.

In aceste cazuri
 (apa "A" și ...
 că măsură ...
 acest efect ...
 tar se ...
 cipitării ...
 cu sulf, ...
 lării, ...
 altfel, și ...
 ră /12.17/ ...
 marcat ...
 te ...
 plă ...
 ține un ...
 filor ...
 Doar la pH ...
 mari decât 5,5, ...
 începe ...
 linină și ...
 tăși ...
 zolvate ...
 în ...



După stabilirea condițiilor optime - doză de reactiv și pH - s-a trecut la studiul vitezei de depunere volumetrică și al unor caracteristici a nămolului rezultat în proces. Din corbul de sedimentare volumetrică ale apei "B" (Figura 15) se constată că depunerea este rapidă în cazul ambilor coagulanți, obținându-se

valori constante după 20 minute de sedimentare când supernatantul este complet limpede.

Tabelul 5

Apă reziduală studiată	FERAL C (mg/dm ³)			FERALTI C (mg/dm ³)				Clorură fericească oxidată
	Fe	Al	Total	Fe	Al	Ti	Total	
"A"	240	15	-	-	-	-	-	-
"B"	160	10	170	81	58,2	18	157,2	175
"C"	160	10	170	40,5	29,1	9	78,6	-
"D"	96	6	102	70	28	10,5	108,5	-

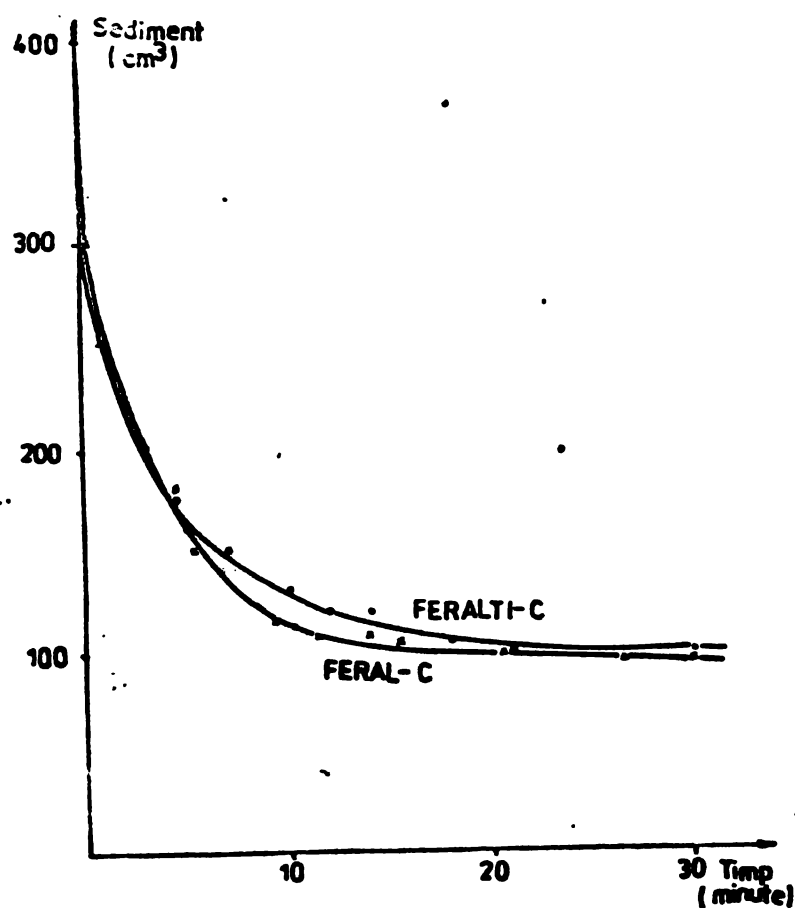


Fig.15

Procesul de sedimentare s-a urmărit și cu ajutorul unui înregistrator prevăzut cu un dispozitiv cu celulă fotoelectrică. Curbele obținute (figura 16) arată că depunerea este mai rapidă în cazul coagulantului FERAL C, în schimb FERALTI C produce o limpezire mai avansată a apei tratate, fapt confirmat de altfel și de unele experiențe arătate mai înainte (vezi figura 15).

Viteza de sedimentare mai mare în cazul FERAL-ului se explică prin faptul că raportul

Fe/Al este mult mai mare decât în cazul FERALTI.

În cazul apelor "B" și "C", tratate cu cantități optime de coagulanți, s-au urmărit, după un timp de sedimentare de 1 oră, câteva caracteristici principale ale nămolurilor decantate. Rezultatele sînt redată în tabelul 6. Se observă că, în cazul ambelor ape, volumul inițial de nămol apos este cu circa 50% mai mic în cazul coagulantului FERAL C, acesta prezentînd și un conținut mai redus

de substanțe minerale.

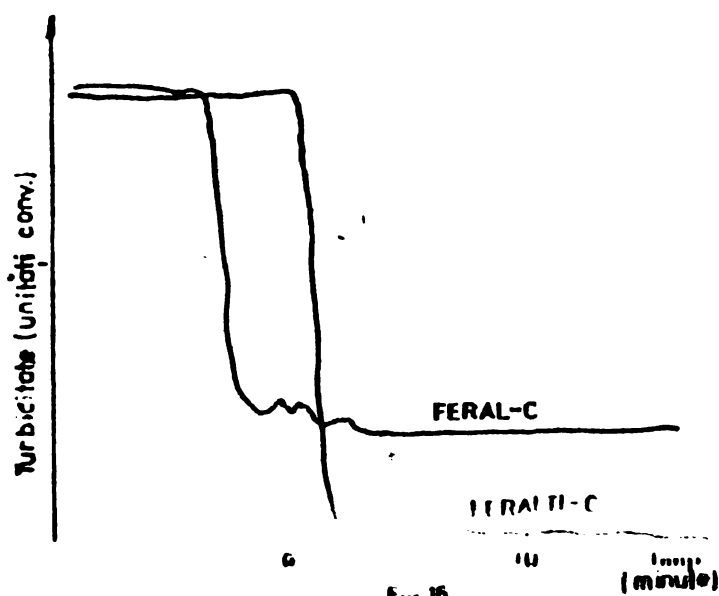


Fig. 16

În continuare s-a făcut încercări cu un polielectrolit cationic, în vederea stabilizării dozei care are de coagulant și în vederea studiului procesului de limpezire. Rezultatele experimentale efectuate asupra apei "D" - după stabilirea preliminară a dozei de coagulant - sunt cuprinse în tabelul 7 și în figura 17.

Se poate observa că și în acest caz, cu 40% în cazul coagulantului "A" și cu 30% în cazul coagulantului "C".

de remarcat că depășirea unei anumite doze de polielectrolit, chiar la doze optime de coagulant, nu contribuie la mărirea eficienței epurării, ci din contră la o impurificare suplimentară a apei, manifestată prin creșterea CCO-Mn.

Tabelul 6

Apa reziduală	Coagulant	Polielectrolit NALCO-600 mg/dm ³	Caracteristicile nămelului			
			Volum inițial cm ³	Umiditate %	Substanțe minerale organice	
"A"	FERAL C	-	40	98,84	75,95	24,05
	FERALTI C	-	70	98,61	79,96	20,04
"C"	FERAL C	-	55	99,13	81,07	19,33
	FERALTI C	-	110	98,90	82,60	10,40
"D"	FERAL C	-	45	99,07	73,04	26,96
		0,129	40	98,91	71,75	28,25
	FERALTI C	-	60	98,69	81,82	18,18
		0,129	50	98,57	77,25	22,75

Efectul polielectrolitului asupra vitezei de sedimentare se poate urmări atât în curbele de sedimentare volumetrică (figurile 17,18) cât și din curbele realizate cu ajutorul înregistratorului cu dispozitiv cu celulă fotoelectrică (figurile 19, 20). Acest efect este mai pregnant în cazul coagulantului FERALTI C

Tabelul 7

Constituent	D o z e		NALCO Temp. 600 °C	pH	Mări- nea flcc.	Turbiditatea MIC	COO-Mn (O ₂ mg/dm ³)	Iniția- lă	Ređu- cerea %	Iniția- lă	Ređu- cerea %	Ređu- cerea %
	Fe	Al (mg/cm ³)										
FERRAL C	96	6	-	102	4	-	123,3	99,3	12	99,3	55,7	
					4		139,9	98,7	26	98,7	50,0	
					4	2000	223,8	96,6	70	96,6	20,0	
					4		223,8	99,5	9	99,5	20,0	
					1		371,7	61,7	700	61,7	0	
					1		-	23,0	1,540	23,0	-	
					4		159,0	98,7	26	98,7	50,0	
					4		127,9	98,1	37	98,1	54,4	
					4	2,000	135,9	98,3	33	98,3	51,5	
					4		143,9	96,8	64	96,8	48,7	
					4		183,2	95,1	98	95,1	34,3	
					3		95,9	99,3	12	99,3	65,6	
FERRITI C	70	28	10,5	109,5	4	2,000	160,9	98,9	22	98,9	42,4	
					4		367,8	98,4	31	98,4	0	
					4		621,6	98,8	22	98,8	0	
					4		164,9	99,4	11	99,4	62,4	
					4		111,9	99,2	15	99,2	60,0	
					4	2,000	127,9	98,7	23	98,7	54,3	
					4		268,8	97,1	58	97,1	25,3	
					4		132,9	99,1	92	99,1	20,0	
					4		104,9	99,9	11	99,9	54,3	
					4		127,9	99,9	2	99,9	54,3	
					4		160,9	98,9	22	98,9	42,4	

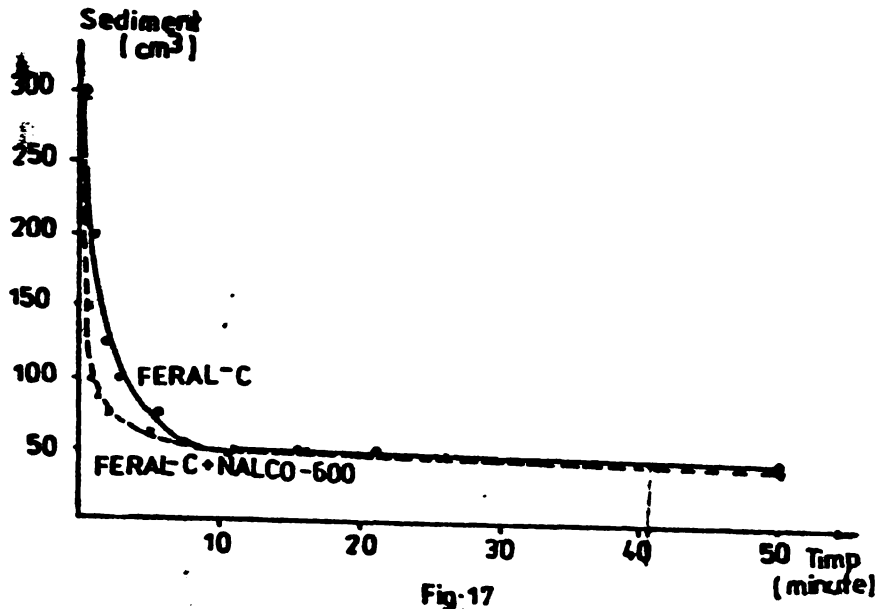


Fig-17

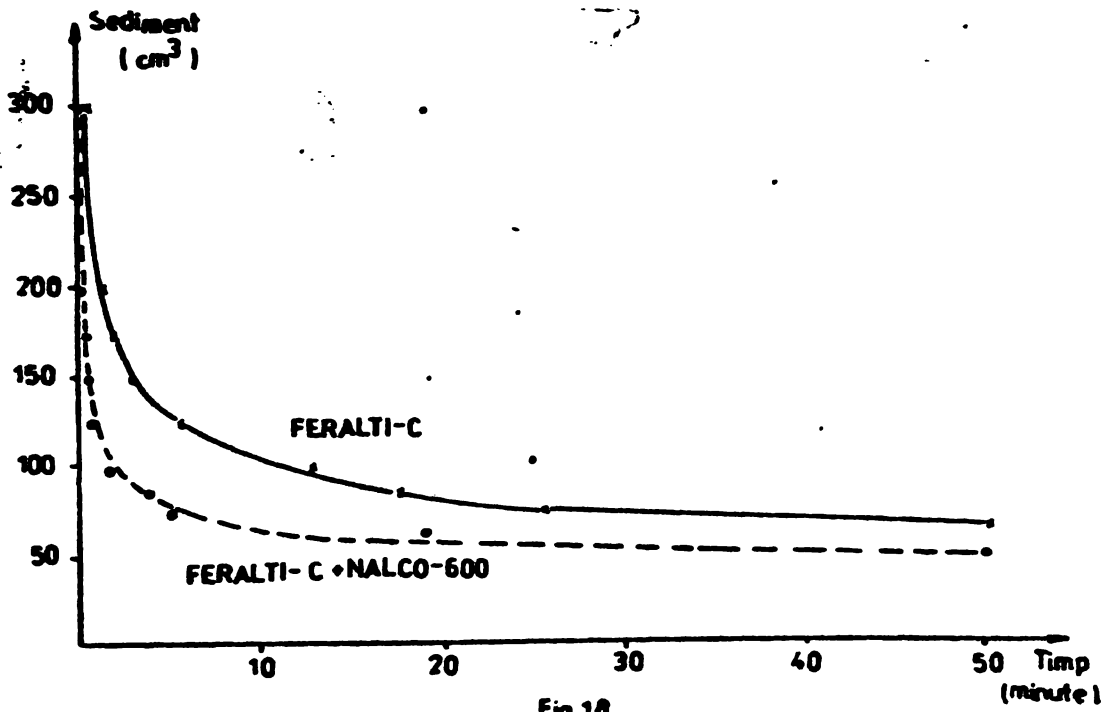


Fig-18

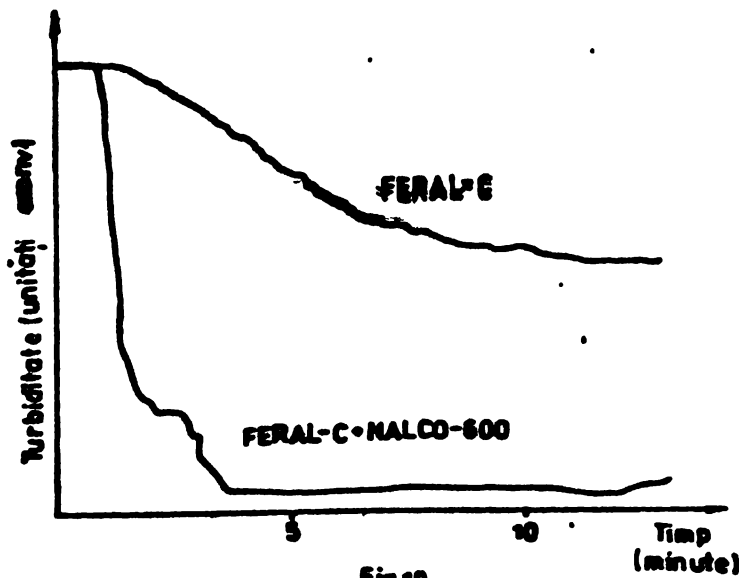
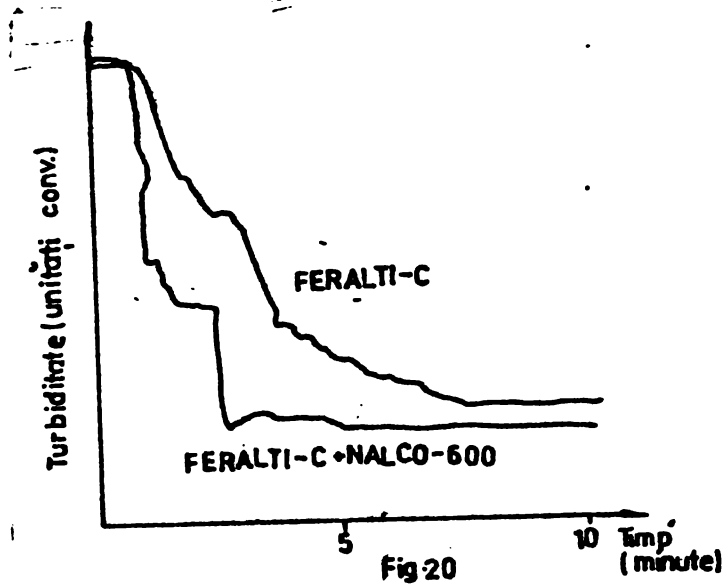


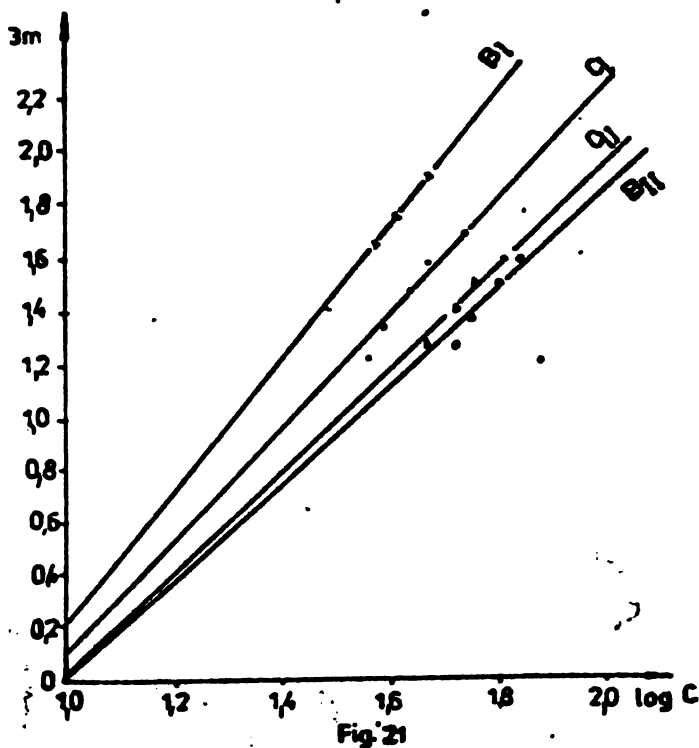
Fig-19

polielectrolitul grăbind sensibil depunerea flocculelor.



. Datele cuprinse în tabelul 6 arată că adaosul de polielectrolit nu influențează sensibil caracteristicile nămolului, în afara unei ușoare compactări a acestuia.

Avându-se în vedere că la obținerea reactivului FERAL C rezultă ca deșeu zgura de termocentrală epuizată, aceasta poate fi folosită ca adsorbant în scopul micșorării conținutului de substanțe organice din apă. În consecință, apele "B" și "C" coagulate, având un $CCO_{2\text{-}Mn}$ de $128 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ pentru apa "B" respectiv de $105 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ în cazul apei "C", au fost supuse probelor de adsorbție.



Studiile s-au efectuat folosind comparativ cărbune activ și zgură de termocentrală netratată chimic. S-a aplicat metoda statică, timpul necesar stabilirii echilibrului de adsorbție, determinat experimental, a fost

de 10 minute. S-a lucrat la temperatura de 25°C , menținută constantă cu ajutorul unui ultratermostat. Din datele cuprinse în tabelul 8 precum și din izotermele de adsorbție (figura 21) se observă că zgura epuizată are o eficiență doar puțin inferioară cărbunelui activ, producând o scădere a oxidabilității cu circa 60%.

Zgura tratată prezintă avantajul că rezultă ca deșeu chiar la obținerea coagulantului studiat, FERAL C. Timpul de adsorbție relativ scurt ar constitui de asemenea un avantaj la aplicarea metodei.

Table B

Apă reziduală	Adsorbent	Tipul	Cantitatea (g)	CCO-lin inițial	Concentrația la echilibru CCO-lin	log C	$\frac{x}{n}$	log $\frac{x}{n}$	a	$\frac{1}{n}$	
				O ₂ mg/dm ³	O ₂ mg/dm ³						
"B"	Cărbune activ (I)		0,5	128	53,6	1,72916	148,8	2,17026	1,522	1,04	
			1,0		47,3	1,67486	60,7	1,90697			
			1,5		41,5	1,61805	57,6	1,76042			
			2,0		37,9	1,57864	45,0	1,65321			
			3,0		37,9	1,57864	33,0	1,47712			
	4,0		37,9	1,57864	22,5	1,35218					
	Zgură ne-tratată (II)			1,0	128	80,4	1,90560	47,6	1,67761	1,024	1,20
				1,5		69,3	1,84073	39,1	1,59218		
				2,0		64,3	1,80821	31,8	1,50243		
				3,0		59,6	1,75511	23,7	1,37475		
4,0					53,1	1,72509	13,7	1,27184			
5,0		53,1	1,72509	14,2	1,17319						
"C"	Zgură ne-tratată (I)		1,0	105	55,7	1,74586	49,3	1,69285	1,259	1,19	
			1,5		47,2	1,67394	38,5	1,58546			
			2,0		44,3	1,64640	30,3	1,48144			
			3,0		39,2	1,59329	21,9	1,34044			
			4,0		36,7	1,56467	17,0	1,23045			
	5,0		36,7	1,56467	12,6	1,13254					
				1,0	105	65,8	1,81623	39,2	1,59329	1,048	1,25
				1,5		56,9	1,75511	30,0	1,50515		
				2,0		53,1	1,72509	25,9	1,41300		
				3,0		46,8	1,67005	18,4	1,28730		
4,0					44,3	1,64640	15,1	1,17899			
5,0		44,3	1,64640	11,1	1,0079						

Din studiile efectuate se desprind următoarele:

- coagulanții FERAL C și FERALTI C se pot folosi cu eficiență la epurarea apelor reziduale din industria textilă;

- au fost stabilite condițiile optime pentru coagularea apelor reziduale studiate, realizându-se o scădere apreciabilă a gradului de impurificare. Adăosul de polielectrolit cationic permite micșorarea dozei de coagulant cu 30% și mărește concomitent viteza de sedimentare;

- epurarea poate fi completată, folosind ca adsorbant zgura de termocentrală epuizată, ceea ce permite reducerea în continuare a încărcării organice. Coagularea ca primă etapă a procesului de epurare a apelor reziduale s-a dovedit a fi deosebit de eficientă în cazul apelor rezultate din industria textilă.

7.3. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale provenite dintr-o uzină chimică anorganică

Apele reziduale luate în studiu, provenite dintr-o uzină chimică anorganică, au prezentat un caracter puternic acid, un conținut ridicat în suspensii și o cantitate de fosfați. Acești impurificatori pot cauza o serie de neajunsuri /18, 19/. Astfel, aciditatea ridicată produce o degradare a faunei și florei, fosfații pot produce eutrofierea emisarului /20/, iar suspensiile pe lângă o serie de inconveniente cunoscute, pot ca prin simpla lor depunere să sterilizeze fundul albiei, producând astfel dereglarea sau distrugerea completă a ciclului biologic.

Principalele date analitice ale acestor ape au fost următoarele:

- pH = 1,5-2,2;
- suspensii gravimetrice = 96,6 mg/dm³;
- reziduu fix = 2400-2600 mg/dm³;
- turbiditatea = 600-700°SiO₂;
- fosfați = 400-480 mg P₂O₅/dm³.

De asemenea în toate probele studiate a fost prezent arsenul.

În cercetările noastre, întreprinse cu scopul de a elimina impurificatorii principali menționați, am procedat la epurarea acestor ape prin aplicarea neutralizării și a coagulării /21, 22/.

Pentru alegerea condițiilor care să asigure, pe de o parte o epurare corespunzătoare, iar pe de altă parte să fie cât mai economică, ne-am orientat studiile spre folosirea unor reactivi cât

mai ieftini, cum sînt coagulanții complecși, obținuți din diferite deșeuri.

Astfel am efectuat cercetări folosind coagulanții noștri FERIL, FERALTI C și FERAL C, iar ca reactiv de neutralizare laptele de var /23,24/.

Primele încercări au urmărit o epurare prin simplă sedimentare. In acest scop apele au fost supuse sedimentării gravitaționale, determinîndu-se la timpi diferiți turbiditatea remanentă, prin prelevarea unor probe de la o adîncime de 5 cm de la nivelul superior al lichidului (tabelul 9).

Tabelul 9

Nr. probei	Timp minute	Turbiditatea în % față de cea inițială
1	15	74,2
2	30	42,8
3	45	38,3
4	60	36,1
5	75	34,1
6	90	23,9
7	120	17,0
8	180	16,8
9	1440	0

Se observă din datele de mai sus oă turbiditatea scade la început foarte rapid, în special în primele 30 minute, apoi această scădere este mai lentă. Se poate considera că din punct de vedere practic sedimentarea se termină în 2 ore.

Asupra suspensiilor, separate din apa brută cu pH = 2,2, s-au efectuat cercetări spectrofotometrice în infraroșu. In figura

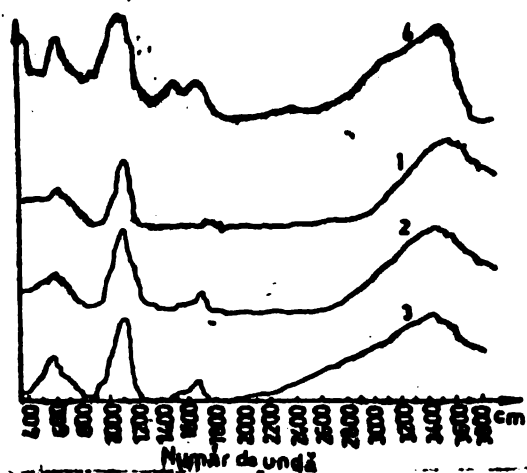


Fig. 22

22 spectrul 1 corespunzînd acestor suspensii, prezintă următoarele domenii:

- 560 cm^{-1} , corespunzător vibrațiilor asimetrice de valență PO_4^{3-} ;
- 1080 cm^{-1} , reprezintă vibrațiile de valență simetrice PO_4^{3-} ;
- 1600-1800 cm^{-1} , domeniul de intensitate redusă, corespunzător vibrațiilor de valență HOH;
- 3000-3500 cm^{-1} , corespunzător apei asociate, domeniu mai puțin prelungit

spre lungimi de undă mai mari, ceea ce indică cantități mai mici

de apă asociată;

- 3550-3600 cm^{-1} , domeniu corespunzător apei libere.

Din studiul acestui spectru rezultă că suspensiile sînt compuse în principal din fosfați bazici. Există o cantitate mică de apă asociată și o cantitate destul de mare de apă liberă.

În prima etapă a studiului de epurare propriu-zisă, s-a urmărit efectul produs de neutralizarea apelor reziduale asupra eliminării turbidității și a fosfaților. În acest sens s-a lucrat cu cantități variabile de lapte de var. După adăugarea reactivului probele au fost agitate timp de 2 minute cu 300 ture/minut; apoi în continuare 10 minute cu 30 ture/minut. După o sedimentare de 30 minute s-au prelevat probe de supernatant la o adîncime de 5 cm. Ca parametri pentru aprecierea rezultatelor s-au folosit turbiditatea remanentă și conținutul rezidual în fosfați. În tabelul 10 se poate urmări efectul neutralizării în cazul apei cercetate.

Tabelul 10

Nr. probei	CaO g/dm^3	pH	Turbiditate % din iniț.	Fosfați rezid. $\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{dm}^3$	Grad de eliminare a fosfaților %
1	0,46	1,7	25	4	99
2	0,92	2,8	19,8	4	99
3	1,38	5,3	16,7	4	99
4	1,61	7,1	1,9	2,2	99,5
5	1,84	8,2	0	2,4	99,5
6	2,30	12,5	0	2,4	99,5

Datele cuprinse în acest tabel arată că adaosul de lapte de var provoacă o scădere accentuată a conținutului în fosfați, chiar la pH-uri acide. Pentru o eliminare cît mai înaintată a substanțelor în suspensie este necesar a se lucra însă la un pH neutru sau slab bazic. În acest caz sedimentarea decurge destul de rapid, obținîndu-se supernatantul limpede.

În continuare s-au efectuat încercări cu coagulanții anorganici complecși, amintiți anterior, lucrîndu-se în condiții identice cu cele specificate mai înainte.

Determinările au urmărit influența variației pH-ului și a dozei de coagulant.

În încercările cu coagulantul din cenușă de pirită - FERIL - s-a folosit o soluție a acestuia cu o concentrație de

INSTITUTUL
T. I. S.

104,0 mg CaO/dm³. În tabelul 11 sînt prezentate datele cu privire la influența pH-ului asupra procesului de epurare.

Tabelul 11

Nr. probei	Coagulant mg/dm ³	pH	Fosfați mg P ₂ O ₅ /dm ³	Turbiditate % din inițial	Observații
1	46	2,8	3,9	17,6	prezent Cu
2	46	3,8	4,0	19,8	prezent Cu
3	46	4,7	4,5	15,4	prezent Cu
4	46	5,8	3,6	4,3	prezent Cu
5	46	6,3	4,0	4,3	
6	46	7,0	4,5	0	
7	46	7,1	3,3	0,5	
8	46	12,1	3,5	0,3	

Din aceste date se poate vedea că rezultatele cele mai bune se obțin la un pH apropiat de domeniul neutru. Deoarece coagulantul conține și cupru, în condițiile pH-urilor acide acesta rămîne în supernatant dar dispare începînd de la un pH în jur de 6.

În privința cantității de coagulant, rezultatele cuprinse în tabelul 12 arată că micșorarea turbidității ca și cantitatea de fosfați eliminați nu este sensibil influențată de doza de coagulant, cînd neutralizarea se face cu lapte de var, din motivele arătate anterior.

Tabelul 12

Nr. probei	Coagulant mg/dm ³	pH	Fosfați mg P ₂ O ₅ /dm ³	Turbiditate % SiO ₂
1	18,4	6,9	4,0	3
2	27,6	7,1	3,8	2
3	46,0	7,0	3,3	0
4	64,4	6,9	3,5	0
5	92,0	6,3	4,0	0
6	138,0	6,7	4,0	0
7	184,0	6,8	2,5	0

În vederea urmăririi efectelor produse de adosul de var, în ob. nr. 10 tabelul de var, s-au făcut încercări de micșorare a dozei de fosfați de neutralizare. Tehnica de lucru este aceeași ca în cercetările de mai înainte. Rezultatele obținute sînt prezentate în

tabelul 13.

Tabelul 13

Nr. probei	Agent de neutralizare	Doza de coagulant mg/dm ³	pH	Turbiditate remanentă °SiO ₂	Fosfați mg P ₂ O ₅ /dm ³
1	Na ₂ CO ₃	52,0	7	0	200
2	NaOH	5,2	7	0	155
3	NaOH	13,0	7	0	175
4	NaOH	26,0	7	0	155
5	Ca(OH) ₂	13,0	7	0	4,8
6	NaOH	-	7	0	165

După cum se vede, coagulantul produce un foarte bun efect de micșorare a turbidității, în schimb cantitatea de fosfați scade puțin, deoarece eliminarea acestora are loc, în cea mai mare parte, prin precipitarea lor sub formă de fosfați insolubili. În samurile de mai sus cantitatea de fier din coagulant a fost insuficientă pentru realizarea acestei precipitări.

Cercetările efectuate în paralel, prin simpla neutralizare a apelor reziduale cu lapte de var și coagularea acestora cu doze variabile de coagulant și neutralizare cu lapte de var, arată că utilizarea coagulantului micșorează într-o anumită măsură volumul de nămol rezultat (tabelul 14).

Tabelul 14

Nr. probei	Coagulant mg/dm ³	CaO mg/dm ³	pH	Turbiditate °SiO ₂	Volum de nămol cm ³
1	-	0,60	7,1	0	105
2	27,6	0,66	6,9	0	100
3	36,8	0,74	6,8	0	85
4	46,0	0,86	7,1	0	85

În continuare cercetărilor, menținând constantă doza de coagulant (46 mg/dm³) și la un pH neutru, s-au efectuat probe pentru stabilirea duratei de depunere, rezultatele fiind consemnate în tabelul 15.

Se observă din datele de mai sus că sedimentarea în aceste condiții are loc rapid.

Tabelul 15

Nr probei	Timpul minute	pH	Turbiditate % din inițială
1	5	7,1	15
2	10	7,1	11
3	15	7,1	3
4	30	7,0	0

Pentru condițiile optime stabilite, s-a efectuat și un studiu al procesului de sedimentare, prin urmărirea deplasării stratului de floccule, din momentul când acesta a ajuns la cota corespunzătoare de 400 cm³ (tabelul 16).

Tabelul 16

Timpul secunda	Deplasarea stratului cm ³
60	300
90	180
135	120
240	100
480	80
840	80

Din cele de mai sus se observă că depunerea poate fi considerată terminată după aproximativ 8 minute.

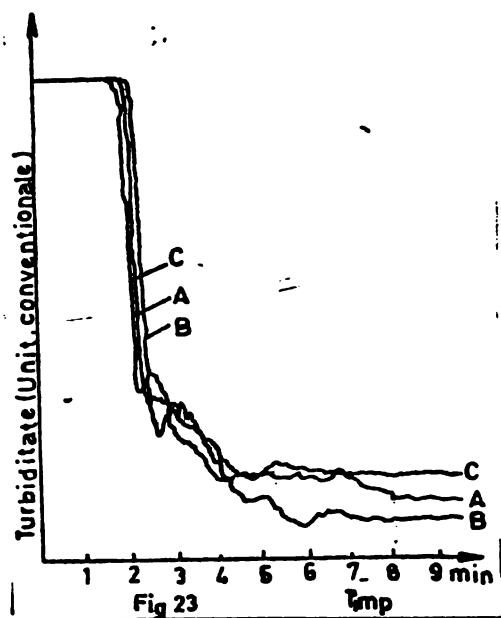
În continuare s-au efectuat încercări de epurare utilizând diferiți polielectrolizi cationici și anume:

1. Sedipur KA (produs BASF)
2. Poliacrilamidă hidrolizată

Deoarece soluțiile diluate ale polielectrolizilor sînt instabile, au fost preparate pentru fiecare serie de încercări soluții proaspete, cu concentrația de 1 g/dm³. Adăugarea polielectrolizilor s-a făcut la 2 minute de la adăugarea coagulantului și de agitare rapidă, menținînd, agitarea rapidă încă 1 minut după adăugarea polielectrolizului. Celelalte condiții de lucru au fost identice ca în încercările anterioare.

Rezultatele obținute indică o influență redusă a polielectrolizilor asupra procesului de epurare. Ca efect pozitiv se poate menționa o îngreunare a flocculelor, ceea ce duce la o viteză

de sedimentare mărită (figura 23).



Sedimentarea a fost urmărită cu un dispozitiv cu înregistrator automat, de tipul celui descris în alte lucrări /23,24/, utilizând probe de apă tratate cu lapte de var (curba A); cu lapte de var și coagulant (curba B); cu lapte de var, coagulant și polielectrolit - Sedipur KA (curba C).

Deoarece cantitatea de nămol care se obține este foarte mare, sedimentarea are loc sub forma unui front de precipitat. De aceea curbele de înregistrare indică viteza de deplasare a acestui front prin fața fasciculului luminos. După trecerea frontului de precipitat, se ajunge la o fază pe care o vom denumi "fază staționară" de sedimentare, când se depun flocculele rămase în urma acestui front.

Ca parametri, pentru studiul eficacității tratării, am luat în considerare viteza de avansare a frontului de precipitat, timpul de avansare a frontului de precipitat, timpul după care se atinge "faza staționară" de sedimentare și turbiditatea remanentă corespunzătoare acestei faze.

Curbele de sedimentare obținute conduc la următoarele concluzii:

- viteza de avansare a frontului de precipitat este ceva mai mică în prezența coagulantului decât în probele obținute prin simplă neutralizare cu lapte de var;

- în urma frontului de precipitat rămâne o turbiditate mai mică la utilizarea coagulantului (24,5% față de inițial) decât în absența lui (32%);

- faza staționară de sedimentare se atinge mai repede la utilizarea coagulantului (cca. 7 minute) decât la probele obținute prin simplă neutralizare cu lapte de var (cca. 8 minute), iar turbiditatea reziduală, după atingerea fazei de sedimentare, este mai redusă la probele la care s-a utilizat coagulant (8% față de turbiditatea inițială) decât la probele fără coagulant (12% față de cea inițială);

- polielectrolitii nu influențează prea mult depunerea

frontului de sediment, dar scurtează mult timpul de atingere a fazei staționare de sedimentare datorită îngreunării flocculelor și, în consecință, conducând la un timp mai scurt de sedimentare.

În continuarea lucrărilor noastre s-au efectuat încercări de eliminare a turbidității apelor studiate, folosind coagulantul FERALTI C.

Avându-se în vedere că fierul existent în soluția de coagulant se găsește în mare parte ca ion bivalent, s-a procedat, în prealabil la oxidarea coagulantului cu ajutorul apei de clor.

Ca și în cazul coagulantului din cenușă de pirită, s-a urmărit influența pH-ului și a cantității de coagulant. Condițiile de lucru au fost similare cu cele menționate în încercările anterioare. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 17.

Tabelul 17

Nr. probei	Doza de coagulant			pH	Turbiditate % din inițială
	Fe	Al (mg/dm ³)	Ti		
1	1,8	5,4	0,06	7,2	8,4
2	3,0	9,0	0,1	6,9	8,2
3	6,0	18,0	0,2	7,3	6,8
4	9,0	27,0	0,3	7,1	0,5
5	12,0	36,0	0,4	7,0	0
6	15,0	45,0	0,5	6,9	0
7				1,7	70,1
8				4,8	31,3
9	9,0	27,0	0,3	5,1	10,0
10				5,8	11,5
11				6,8	0,5
12				12,1	0

Rezultatele studiilor efectuate cu coagulantul FERALTI C relevă capacitatea bună a acestuia de eliminare a turbidității.

În încercările efectuate cu coagulantul FERAL C soluția de coagulant a fost tratată, de asemenea, cu apă de clor în același scop cu cel menționat în cazul de mai înainte.

Ca și în cazurile precedente, s-a urmărit și aici influența variației pH-ului și a cantității de coagulant asupra turbidității. S-a lucrat în aceleași condiții.

Din datele obținute (tabelul 18) rezultă că și în acest caz valorile turbidității reziduale sînt acceptabile, în domenii de pH apropiate de neutru și superioare acestuia.

În scopul evidențierii influenței cantității de coagulant s-a urmărit la pH constant (apropiat de domeniul neutru) variația turbidității.

Tabelul 18

Nr. probei	mg coagulant/dm ³		pH	Turbiditate % din inițială
	Fier	Aluminiu		
1	5,3	0,33	3,2	48,0
2	5,3	0,33	5,8	3,6
3	5,3	0,33	6,2	3,1
4	5,3	0,33	6,9	1,5
5	37,1	2,31	5,8	9,4
6	37,1	2,31	6,0	6,2
7	37,1	2,31	7,6	2,0
8	37,1	2,31	11,0	0

Din datele obținute și consemnate în tabelul 19 se observă că reducerea turbidității se realizează în condiții acceptabile, la o doză de coagulant corespunzătoare probei nr.1. Adăosul de coagulant contribuie la creșterea vitezei de depunere precum și la îmbunătățirea calității sedimentului care se compactează.

Tabelul 19

Nr. probei	mg coagulant/dm ³		pH	Turbiditate % din inițială
	Fier	Aluminiu		
1	5,3	0,33	6,9	1,5
2	10,6	0,66	6,8	1,0
3	15,9	0,99	6,8	4,1
4	37,1	2,31	7,6	2,0
5	47,7	2,98	6,3	6,8

Ținînd seama de faptul că în toate încercările efectuate au rezultat importante cantități de nămol, în continuarea studiilor noastre s-au întreprins o serie de încercări asupra acestuia. În acest scop, s-au efectuat încercări de tratare a apei în condițiile optime stabilite anterior la un pH=7 și cu o doză de coagulant FERIL de 46 mg/dm³. După o decantare de 30 minute, volumul nă-

molului depus a fost de 90 cm^3 . S-a sifonat cu precauție supernatan-
tul, efectuându-se apoi determinări asupra nămolului, obținându-se
următoarele rezultate:

- umiditate 98,7 %
- substanța uscată la 105°C 1,3 %
- substanța calcinată la 600°C 1,16%

S-a efectuat în continuare un studiu de spectrofotometrie
în IR asupra diferitelor tipuri de nămoluri obținute la tratarea
apei cu diferiți reactivi.

Spectrele în IR au fost executate cu un spectrograf IR
Carl Zeiss Jena, model UR-10, în domeniul de frecvență $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

În figura 22 spectrul 2 redă compoziția nămolului obținut
la coagularea apei reziduale cu FERALTI O la $\text{pH}=7,1$ și prezintă
următoarele domenii spectrale:

- 560 cm^{-1} , este o bandă intensă corespunzătoare vibrațiilor
asimetrice de valență $\text{PO}_4^{3-}/25/$;
- 1080 cm^{-1} , reprezintă o bandă corespunzătoare vibrațiilor
de valență simetrice PO_4^{3-} ; este foarte intensă /26/;
- $1400 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, domeniu corespunzător vibrațiilor de
valență Me-OH și NaOH /27,3,28/;
- $2800 - 3430 \text{ cm}^{-1}$, domeniu corespunzător apei asociate
/27,3/;
- $3550 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, domeniu corespunzător apei libere.

Din studiul spectrului rezultă că nămolul este format din
fosfați neutri, oxihidroxizi și hidroxizi, aceștia din urmă fiind în
cantități relativ scăzute față de fosfați.

Spectrul 3 din figura 22 redă compoziția structurală a nă-
molului obținut la coagularea aceleiași ape cu coagulantul FERIL
la $\text{pH}=7,4$. Spectrul obținut este asemănător celui anterior, putân-
du-se concluce că nămolul este format tot din fosfați neutri și
din hidroxizi și oxihidrați.

În figura 22 spectrul 4 redă compoziția nămolului obținut
la neutralizarea apei reziduale cu lapte de var. Spectrul prezintă
aceleași domenii ca cele de mai sus, precipitatul fiind deci for-
mat din fosfați neutri de calciu. Intensificarea benzii de la 1400
 cm^{-1} indică un mare număr de legături Ca-OH, ceea ce presupune pre-
zența hidroxilapatitei în cantitate mare. Fosfații acizi lipsesc.

Studiile de epurare ale unor ape reziduale industriale cu
conținut de fosfați și suspensii au condus la următoarele /29/:

- procesul de simplă sedimentare are drept rezultat o e-

liminare destul de avansată a turbidității;

- spectrul în IR al suspensiilor separate din apa brută indică drept componente principale ai acestora fosfații bazici, precum și prezența unei mici cantități de apă asociată și o cantitate destul de mare de apă liberă;

- tratarea apei cu lapte de var provoacă o scădere accentuată a conținutului de fosfați chiar la pH-uri acide, dar pentru o eliminare cât mai avansată a turbidității este necesar un pH neutru sau slab bazic. Spectrele în IR, efectuate asupra nămelor obținute în acest caz, au arătat că acestea sînt formate din fosfați neutri.

Intensificarea benzii de la 1400 cm^{-1} indică un mare număr de legături Ca-OH, ceea ce presupune prezența hidroxilapatitei în cantitate mare. Fosfații acizi lipsesc;

- epurarea apei cu coagulanții complecși FERIL, FERALPI și FERAL C produce un foarte bun efect de micșorare a conținutului de fosfați și a turbidității, totodată avînd loc și o reducere a volumului de nămol format datorită compactizării acestuia. Viteza de depunere este mai mare în cazul utilizării acestor coagulanți;

- spectrele în IR, efectuate asupra diferitelor nămeluri obținute, au indicat un conținut de fosfați neutri, de oxihidroxizi metalici, aceștia din urmă fiind în cantități relativ scăzute față de fosfați;

- polielectroliții folosiți au prezentat doar un bun efect de îngreunare a flocculelor ceea ce a condus la o viteză de sedimentare mărită, efectul de epurare fiind destul de redus.

7.4. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale orășenești

Testările la scară industrială a coagulantului anorganic complex FERALPI 1 au fost efectuate în stația de epurare a municipiului Timișoara, unde, prin intermediul unui sistem unitar de canalizare, ajung apele menajere și apele uzate industriale de pe raza orașului. Ca o primă caracteristică a acestor ape, se remarcă o preponderență a debitului industrial mai mare de cca. 1,5 ori decât debitul apelor reziduale menajere.

Substanțele poluante dizolvate, emulsiile și suspensiile de natură coloidală sînt reținute evident într-o măsură insuficientă de treapta mecanică, unica fază de epurare aplicată. Astfel în medie se înregistrează eficiențe de cca. 14% pentru CO_2 și COO^- și între 15-40% la suspensiile totale, reduceri care evi-

dent nu pot garanta minimul de protecție a calității apei recepto-
rului. La aceasta se adaugă și faptul că în general stațiile de
preepurare ale apelor reziduale industriale fie că funcționează
nesatisfăcător, fie că se află în stadiul de proiectare sau execu-
ție. Treapta mecanică existentă la stația de epurare, nu este capa-
bilă să rețină impurificatori ca: cianuri, fenoli, detergenți, etc.,
/30/.

Datorită cauzelor menționate, precum și a gradului de dilu-
ție realizabil în canalul Bega, de numai 4:1, în lunile calde, conți-
nutul de oxigen dizolvat scade sub 2 mg/dm^3 .

Calitatea apelor înainte de evacuare la data efectuării
încercărilor trebuia să îndeplinească următoarele condiții limi-
tative:

- conținut total de suspensii	max, 40 mg/dm^3
- CBO_5	max, 21 mg/dm^3
- CCO-Mn	max, 60 mg/dm^3
- conținut de cianuri	max, $0,15 \text{ mg/dm}^3$
- substanțe petroliere	max. $0,26 \text{ mg/dm}^3$
- pH	6,5 - 9

În cadrul cercetărilor a fost efectuat în prealabil de
către colectivul nostru un studiu de laborator, al tratării acestor
ape reziduale cu coagulantul complex FERALTI S.

Atât pregătirea cât și experimentarea propriu-zisă la sca-
ră industrială s-a realizat printr-o strinsă colaborare, între
specialiștii de la catedra de Bazele Tehnologiei Chimice, de la
Oficiul de Gospodărire a Apelor și de la Întreprinderea de Gospo-
dărire Comunală Timișoara.

Studiul prececului de coagulare s-a făcut utilizând suc-
cesiv următorii reactivi, pentru a urmări efectul comparativ: sul-
fat de aluminiu și FERALTI S.

Ca reactivi de alcalinizare s-a folosit laptele de var.

Schema fluxului tehnologic al instalației de epurare a
apelor uzate a municipiului Timișoara, cu micile modificări provi-
zorii făcute, pentru administrarea coagulanților, este prezentată
în figura 24.

Din rezervoarele 1 și 2 s-au introdus coagulantul, respec-
tiv laptele de var, dozarea realizându-se cu ajutorul unor robinete,
etichetate în prealabil pentru unele debite aproximative.

Deoarece în spațiul sorbului pompei există un strat gros
de uleiuri și grăsimi, a fost necesar a se introduce reactivii cu

menținut constant, corectarea dozei făcându-se după fiecare măsurătoare de debit. De asemenea, datorită faptului că doza inițială de FERALTI a fost stabilită pe baza debitului zilei anterioare, în primele ore de experimentare din ziua de 17.02., a existat un subdozaj, debitul influent fiind mult mai mare.

Tabelul 20

Nr. probei	Data	Felul reactivului	Debit mediu apă uzată dm ³ /sec.	Doza medie de reactiv în ioni activi mg/dm ³	Timp de staționare în decantor ore
1	16.02	Sulfat de aluminiu	204	22,8	20,8
2	17.02	FERALTI S	262-278	10,0	2,1-2,2

Din rezultatele probelor cuprinse în tabelul 21 se constată variații ale pH-ului, acesta situându-se în anumite perioade sub valorile optime pentru buna desfășurare a procesului de coagulare cu FERALTI. Acest fapt s-a datorat dificultăților de dozare a laptelui de var, cu instalația improvizată folosită pentru administrarea reactivilor, precum și variațiilor amintite de debit.

Tabelul 21

Nr. probei	Data	Ora prelevării	Temp apei °C	pH	
				inițial	final
1		10		6,4	-
2	16.02	11	10,5	6,4	-
3		12		6,4	-
4		12		-	6,8
5	16.02	13	10,5	-	6,8
6		14		-	6,7
7		7		6,7	-
8		8	14	6,9	-
9	9	6,9		6,8	
10	10	7,2		6,4	
11	17.02	11	14	7,2	7,2
12		12		6,8	7,1
13		13		6,8	7,1
14		13,30		-	7,2
15		14		-	7,2

Totuși în anumite intervale de timp s-a reușit să se mențină pH-ul în limite corespunzătoare (tabelul 21).

După cum s-a menționat, o primă condiție limitativă pentru efluentul stației se referea la consumul chimic de oxigen, determinat cu ajutorul KMnO₄. Rezultatele privitoare la acest indicator sînt redată în tabelul 22.

Tabelul 22

Nr. probei	Efic. medie %	Coagulant sulfat de aluminiu			Coagulant FERALTIS		
		apă brută	apă tratată	reducere	apă brută	apă tratată	reducere
		P_1 mg O_2/dm^3	P_2 mg O_2/dm^3	%	P_1 mg O_2/dm^3	P_2 mg O_2/dm^3	%
1	14	73,1	56,9	22,0	137,5	71,9	48,0
2	14	75,2	57,8	23,0	137,7	71,6	48,0
3	14	79,5	60,4	24,0	120,7	85,0	30,0

Rezultatele prezentate în tabelul 22 cuprind probele care s-au prolovat în perioadele de timp când regimul de funcționare s-a putut menține aprox. constant și ținând seama și de timpul de staționare al apei în decantor, menționat mai înainte.

Comparând eficiența actuală a stației de epurare cu rezultatele privind utilizarea reactivilor de coagulare se constată o evidentă îmbunătățire, mai ales în cazul coagulantului FERALTI. Este de menționat, de asemenea, că în privința celor doi coagulanți doza de FERALTI a reprezentat aproximativ 44% din cea de sulfat de aluminiu, concomitent cu un timp de sedimentare cu 23% mai mic.

Un alt indicator urmărit a fost conținutul în suspensii, tabelul 23, respectiv turbiditatea apei, tabelul 24, ținându-se cont de timpul de staționare al apei în decantor.

Tabelul 23

Nr. probei	Reduc. %	Sulfat de aluminiu			FERALTI S		
		apă brută	apă tratată	reduc.	apă brută	apă tratată	red.
		P_1 mg/ dm^3	P_2 mg/ dm^3	%	P_1 mg/ dm^3	P_2 mg/ dm^3	%
1		436	63	85,5	421	-	-
2	15-40	368	61	83,5	367	-	-
3		470	92	80,5	436	53	86,

Tabelul 24

Nr. probei	Sulfat de aluminiu			FERALTI S		
	apă brută	apă tratată	reduc.	apă brută	apă tratată	red.
	SiO_2	SiO_2	%	SiO_2	SiO_2	%
1	580	55	90,5	380	45	88,5
2	460	52	88,4	380	39	90,0
3	500	58	88,5	380	44	88,7

Folosirea reactivilor de coagulare produce o considerabilă îmbunătățire a procesului de reținere a suspensiilor, inclusiv a

celor coloidale, de minim 80%, în comparație cu tratarea mecanică aplicată în prezent când se atinge maxim 40%. Mai pregnant se manifestă efectul în cazul turbidității apei, când se ating eficiențe de cca. 90%. Deși atât micșorarea turbidității cât și a conținutului de suspensii este aproximativ egală, în cazul ambilor coagulanți, avantajul reactivului FERALTI apare net, dacă se ține seama, că în acest caz s-a utilizat o doză de numai 10 mg/dm³, adică cca. 44% din doza de sulfat de aluminiu (de 22,8 mg Al/dm³), obținându-se concomitent un timp de sedimentare sensibil mai redus.

Conținutul de fosfați, relativ important în cazul efluentului orășenesc al municipiului Timișoara, s-a urmărit prin recoltări de probe medii, în mod continuu. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 25.

Tabelul 25

Nr. probei	Eficiența actuală %	Sulfat de aluminiu			FERALTI S		
		Amonte	Aval	Reducere	Amonte	Aval	Reducere
		mg PO ₄ ³⁻ /dm ³		%	mg PO ₄ ³⁻ /dm ³		%
1		5,00	1,0	80,0	13,2	2,4	82,0
2	max. 20%	5,00	1,4	72,0	8,0	2,6	67,5
3		4,45	1,6	64,0	8,6	2,4	72,0

Eficiența eliminării fosfaților este comparabilă cu datele din literatură, variind pentru sulfat de aluminiu între 64-80%, iar pentru FERALTI între 67-82%.

Recoltarea continuă aplicată pentru determinarea acestui indicator a reprezentat pe de altă parte un control suplimentar al desfășurării experimentării. Astfel, s-a pus în evidență o perioadă de dozaj insuficient al laptelui de var, ceea ce a determinat o eficiență de reținere a PO₄³⁻ de numai 49%. Trebuie subliniat că rezultatele aproape egale în cazul celor doi coagulanți, pentru eliminarea fosfaților, s-au realizat pentru coagulantul FERALTI cu doze sensibil mai reduse decît cele necesitate de sulfatul de aluminiu.

Variațiile alcătorii ale conținutului de detergenți (tabelul 26) nu au permis tragera unor concluzii certe privind posibilitatea de reținere a acestora. Într-adevăr, hidroliza tripolifosfaților (ingredientele cele mai importante în formulele detergenților indigeni) are loc deabia după cca. 3 ore.

Prezența în concentrații mai ridicate a detergenților toc-

mai în perioadele experimentării (concentrații care au atins 8,32 respectiv 4,65 mg/dm³ tabelul 2c) au avut o influență negativă asupra procesului de coagulare, substanțele tensioactive adsorbindu-se pe suprafața suspensiilor, modificând unele proprietăți ale suprafeței solidului, ca de ex. capacitatea de aglomerare.

Tabelul 26

Nr. probei	Sulfat de aluminiu		FERALTI	
	Amonte detergenți mg SA/dm ³	Aval deterg. mg SA/dm ³	Amonte deterg. mg SA/dm ³	Aval deterg. mg SA/dm ³
1	5,12	4,46	4,65	3,30
2	7,04	7,02	4,30	4,16
3	8,32	4,78	4,92	5,28

Atît în apa brută cît și în cea tratată, s-au determinat unii indicatori bacteriologici de impurificare (tabelul 27). Se constată că în special reactivul FERALTI asigură o micșorare considerabilă a numărului de germeni.

Tabelul 27

Indicatori urmăriți	Sulfat de aluminiu			FERALTI S	
	apă brută	apă tratată	reduc. %	apă brută	apă tratată
Germeni tot. nr/cm ³	33680	18710	44	291330	22877
				364000	34200
				164500	13260
Germeni coliformi nr/dm ³	46000	17200	62,5	170000	17000
				220000	26000
				170000	13000

Din analizele sumare efectuate asupra caracteristicilor nămolurilor rezultate după tratarea chimică (tabelul 28), comparativ cu date pentru nămolul netratat, rezultă că aportul de substanțe minerale nu este prea mare, aceasta explicîndu-se prin aglomerarea unor importante cantități de substanță organică la nivelul flocoanelor.

Prezența anionului SO₄²⁻, în compoziția coagulantului FERALTI este avantajasă și prin eliminarea în anumită măsură a efectelor toxice ale metalelor grele conținute de apa uzată, (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, etc.) din aportul de debit industrial, prin reducere la sulfuri, în condițiile mediului anaerob din metantanc și precipitarea metalelor grele menționate, ca sulfuri insolubile. Toxicitatea acestora asupra

bacteriilor metanice este astfel sensibil diminuată. De altfel, adăugarea de sulfatați în nămolul supus fermentării metanice, în prezența unor metale toxice, reprezintă deja o practică utilizată în multe țări, cu bune rezultate.

Tabelul 28

Nr. crt.	Caracteristica	Nămol		
		Netratat	Tratat cu $Al_2(SO_4)_3$	Tratat cu FERALTI
1:	Greutate specifică relativă	1,0062	1,009	1,017
2:	Umiditate, %	98,3	92,8	92,4
3:	Substanță uscată, %	1,7	7,2	7,5
4:	Minerali, % față de subst. uscată	35,5	36,2	36,6
5:	Substanță volatilă, % față de substanță uscată	64,5	63,8	63,4
6:	pH	5,7	-	5,0
7:	Fe total, mg/dm ³	0,6	-	8,7

Datorită prezenței în mici cantități în materia primă din care se obțin coagulanții, a unor elemente nocive cum ar fi Zn, Pb, Mn, sau Cu, cercetările întreprinse au fost îndreptate și spre decelarea acestora în apa tratată cu coagulanții anorganici complecși. Pentru aceasta au fost folosite metodele analitice, curente pentru determinarea acestor elemente în concentrații mici.

Testele efectuate asupra coagulanților complecși la pH de coagulare pînă la 7,5 nu au indicat prezența acestor elemente.

Respectînd pH-ul de coagulare și menținîndu-l în domeniul neutru elementele nocive amintite nu pătrund în apa epurată.

Din experimentările efectuate la stația de epurare a apelor uzate din municipiul Timișoara se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Utilizarea reactivilor de coagulare sulfat de aluminiu respectiv FERALTI asigură o eficiență mult sporită, în comparație cu epurarea mecanică aplicată în prezent (tabelul 29).

Tabelul 29

Indicatori de impurificare	Reducere procentuală		
	Epurare mecanică	Sulfat de aluminiu	FERALTI S
CCO-Mn	14	22-24	40,0
Suspensii totale	15-40	80,5-85,5	86,7
Turbiditate	-	80,4-90,0	88,9-90,0
Nr. de germeni	-	44	91-92
Germeni coliformi	-	62,5	88-92
Fosfați	20	80	82
Mirosul	se menține	-	dispare practic

Aceste efecte mult îmbunătățite s-au obținut în condiții de experimentare dificile și mult diferite de cele optime și anume:

a. debitul de apă uzată și dozele de coagulant și de lapte de var au fost greu de urmărit în instalația improvizată cu care s-a lucrat;

b. necesitatea administrării coagulantului sub sortul pompei, ceea ce a dus la condiții destul de improprii de amestecare;

c. datorită construcției canalului de fugă și a distribuitorului a fost stânjenit procesul de formare a flocculelor și în anumite puncte a avut loc chiar fărâmițarea celor formate;

d. timpul de reacție, necesar formării flocculelor înaintea intrării în decantor, nu a putut fi asigurat în instalația existentă;

e. decantorul radial nu este construit pentru aplicarea acestui procedeu fizico-chimic;

f. separatoarele de grăsimi nu au funcționat, ceea ce a condus la consumuri suplimentare de reactivi.

2. Oxidabilitatea chimică cât și conținutul de suspensii în apa tratată cu reactivi chimici se apropie mult de condițiile limită impuse pentru perioada următoare de dezvoltare (tabelul 30).

Tabelul 30

Indicator	Prevăzut 1975-1980	Realizat prin trat. fizico-chimice	
		sulfat de aluminiu	FERALTI S
CCO-Kn mg O ₂ /dm ³	60	56,9 - 57,8	71,6 - 71,9
Suspensii mg/dm ³	40	61 - 63	56

Avându-se în vedere condițiile improvizate de experimentare, specificate mai sus, se poate admite că, în condiții corespunzătoare de aplicare a coagularii, aceste limite se pot atinge. Este de remarcat, după cum rezultă din datele cuprinse în tabelul 22, că apa uzată a prezentat o impurificare mai accentuată în timpul experimentării cu FERALTI, astfel încât eficiența reală a acestuia depășește în măsură și mai mare pe cea obținută cu sulfatul de aluminiu.

3. Comparând efectele celor doi coagulanți experimentați rezultă că reactivul FERALTI asigură o eficiență mai bună decât sulfatul de aluminiu (tabelul 31).

Rezultatele redate în acest tabel arată că reactivul FERALTI realizează efecte de epurare mai bune, sau cel puțin egale, față de sulfatul de aluminiu.

Folosind însă doze mult mai mici, chiar în condiții de sedimentare și de calitate a apei mai nefavorabile.

4. Analizele bacteriologice arată că utilizarea reactivului FERALTI permite o micșorare în jur de 90% a indicatorilor de impurificare bacteriologică.

5. Analizele efectuate asupra probelor de nămol tratat comparativ cu indicatorii fizico-chimici ai nămolului netratat, deși nu permit concluzii certe, conduc la ideea că eventuale încalțări ale caracteristicilor nămolurilor tratate, supuse ulterior fermentării metanice, nu ar influența negativ calitatea procesului, ci ar determina în mare măsură majorarea volumului util al instalației, prin aportul de substanță minerală, nefermentabilă.

Tabelul 31

Tipul coagu- lantului	Doza mg ioni/dm ³	% din doza de Al ₂ (SO ₄) ₃ 100%	Timp de sedimen- tare ore	CCO-Mn	Sus- Tur- Nr.		
					COO-Mn	pen- sii	bidi- tate
					Reducere %		
Sulfat de aluminiu	22,8	100	2,8	22-24	80,5- 85,5	88,4- 90,5	62,5/ 44
FERALTI S	10,0	44	2,1-2,2	48,0	86,7	88,5- 90,9	90/91

Trebuie remarcat faptul că în general caracteristicile apei brute intrate în stația de epurare în ziua experimentării cu sulfat de aluminiu au fost mai bune la aprox. toți indicatorii cercetați, mai ales CCO-Mn, decât în ziua experimentării coagulantului FERALTI. Apare astfel evidentă superioritatea acestui reactiv și pentru cazuri de impurificare mai avansată.

În concluzie, rezultă posibilitatea îmbunătățirii considerabile a eficienței stației de epurare a municipiului Timișoara prin tratarea apelor cu reactivul FERALTI, într-un flux tehnologic adaptat acestui procedeu fizico-chimic de tratare.

7.5. Folosirea polielectrolitilor indigeni la tratarea apelor de suprafață

7.5.1. Polielectroliti anionici și polimeri naturali

Eficiența coagulării trebuie apreciată în strânsă legătură și cu celelalte faze ale proceselor de tratare și de epurare a apelor (decantare, filtrare), acordându-se o atenție deosebită proprietăților floculelor: densitate, stabilitate, compresibilitate, filtrabilitate.

În privința îmbunătățirii calității floculelor...

tribuție a avut-o descoperirea adjuvanților de coagulare, care asigură formarea unor floccule mari, dense și grele.

Utilizarea adjuvanților de coagulare în tehnologia apei datează din 1936 și i se datorează lui Baylis, care a utilizat în acest scop "silicea activă".

După descoperirea lui Baylis, numărul adjuvanților de coagulare a crescut vertiginos într-un timp foarte scurt. Adjuvanții de coagulare sintetici au fost descoperiți relativ târziu, în jurul anului 1950, dar producția lor a crescut rapid și s-a diversificat foarte mult. Au fost denumiți polielectroliți (de la polimeri electroliți) sau flocculanți. Ei se obțin prin polimerizare, au mază moleculară mare și grupe funcționale ionizabile. În funcție de aceste grupe active, se pot împărți în polielectroliți anionici, cationici și polimeri neionici (care nu prezintă grupe funcționale ionizabile).

Pot fi utilizați singuri sau împreună cu alți agenți de coagulare și sînt eficienți, atît pentru coagularea și floccularea particulelor coloidale, cît și pentru condiționarea nămolurilor.

Polielectroliții anionici conțin grupări ionizabile cu sarcină negativă și au greutatea moleculară de ordinul milionilor. Sînt adjuvanți tipici de coagulare, determinînd mărirea dimensiunilor particulelor în suspensie în majoritatea cazurilor independente de pH-ul, turbiditatea, duritatea apei /31,36/.

Mecanismul de acțiune al polielectroliților depinde de compoziția lor chimică și de caracterul ionic al grupelor active.

Polimerii anionici și neionici se adsorb probabil de particulele coloidale și în continuare se formează punți de legătură, care conduc la împinzirea și destabilizarea sistemului coloidal /32/

Unele din fenomenele implicate în procesul de coagulare sînt influențate de configurația în soluție a polimerului, de viteza de difuziune și de transport, de mărimea și de forma moleculei de polimer.

Un polimer neutru, liniar, flexibil, poate să ia, prin rotație în jurul legăturilor simple, orice configurație compatibilă cu lungimea legăturilor fixe, cu unghiurile respective și cu orice restricție sterică posibilă.

Intr-un polimer liniar ionizat, devenit polion, toate configurațiile compatibile cu caracteristicile sale geometrice rămîn posibile.

Respingerea dintre sarcinile de același fel din polionii

cauzează variația entalpiei libere pentru diferite configurații. Astfel, entalpia liberă a configurațiilor compacte este relativ mare față de entalpia liberă a moleculelor desfășurate /33/.

Într-o soluție cu constantă dielectrică mare, polielectrolitii tind să adopte o configurație întinsă (descolăcită).

Domeniul de acțiune al forțelor de respingere între diferitele grupe ionice ale unui polimer depinde de tăria ionică a soluției, datorită existenței dublului strat difuz de contraioni din jurul poliionului. Contraionii stratului difuz acționează ca un scut care reduce raza efectivă de respingere dintre segmentele de aceeași sarcină ale unui polimer. La soluții cu concentrație mică, numărul absolut de contraioni atrași de polimer fiind foarte mic, protecția lor este insuficientă pentru a preveni respingerea dintre grupele ionizate ale poliionului și în consecință apare o configurație destinsă, descolăcită.

La concentrații ionice mari, numărul contraionilor atrași de poliioni este mare și prin urmare domeniul efectiv de acțiune al forțelor de respingere este micșorat. Segmentele ionizate se vor apropia în acest caz mai mult unele de altele, rezultând o configurație compactă.

O descriere calitativă, reprezentată grafic, a influenței tăriei ionice asupra configurației polielectrolitului în soluție, este redată în figura 25.

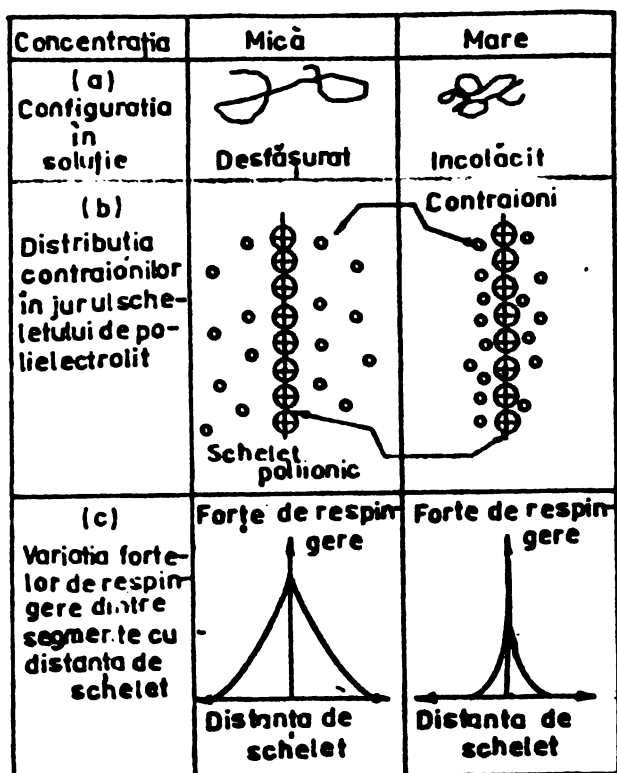


Fig.25

Determinarea eficienței polielectrolitilor anionici și al polimerilor neionici de tip Medasol (elaborați de ICPAO-Mediasol) în procesul de coagulare s-a efectuat, asupra unor ape de suprafață.

Polimerii Medasol sînt produși macromoleculari pe bază de acrilamide, avînd grupe ionizabile în cazul polielectrolitilor anionici și cationici și fără grupe ionizabile în cazul polimerilor neionici.

Cele mai reprezentative produse Medasol testate au fost: Medasol TA 2400, neionic, cu masă moleculară medie; Medasol TA 7500, cationic, cu masă moleculară mare; Medasol TA 2000,

cu masă moleculară medie; Medasol TA 7530, anionic, cu masă moleculară mare.

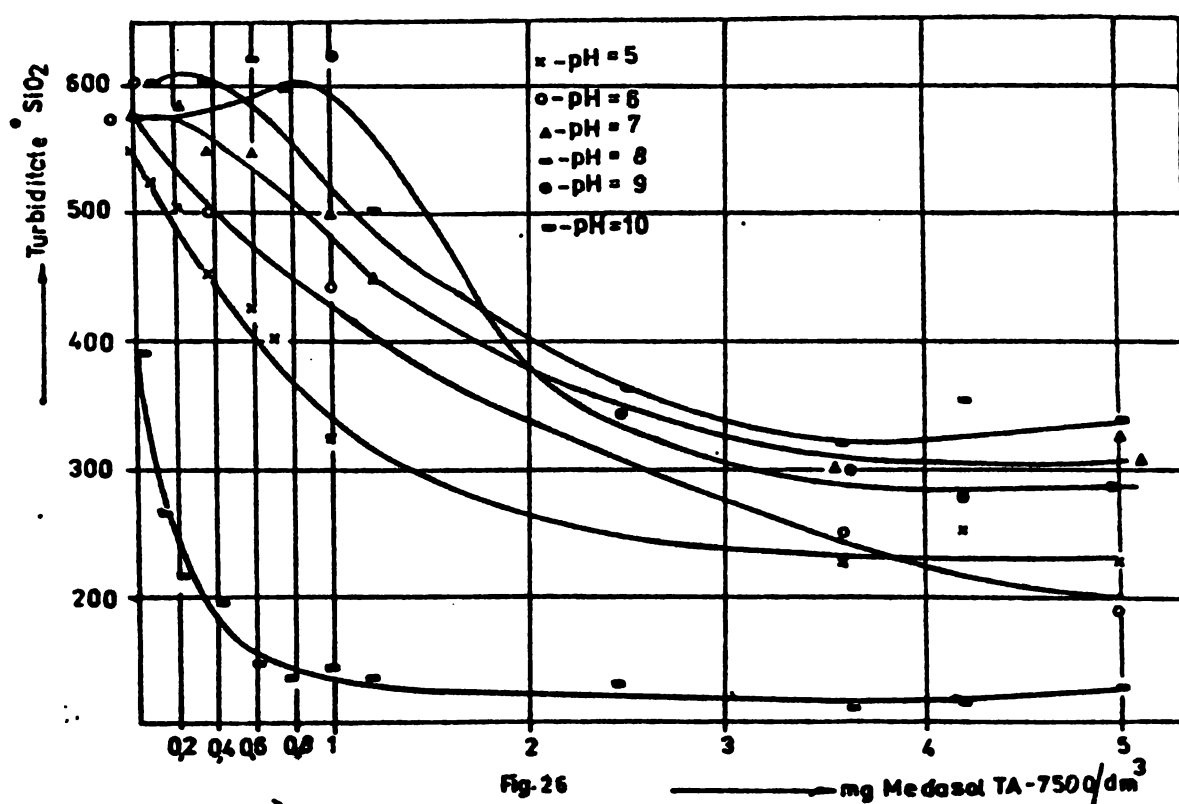
Rezultatele obținute la coagularea cu polielectroliți, utilizați atât ca și coagulanți cât și ca adjuvanți de coagulare, au fost comparate cu cele obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu.

Studiile experimentale de coagulare au fost efectuate după metoda Jar-test. Doza optimă de coagulant s-a considerat aceea pentru care turbiditatea reziduală a fost de 10°SiO_2 .

În condițiile optime, astfel stabilite, s-au efectuat determinări atât asupra calității supernatantului urmărindu-se turbiditatea, oxidabilitatea, potențialul zeta (PZ), curba de sedimentare gravimetrică, cât și asupra nămolului rezultat, pentru care s-au determinat rezistența specifică și coeficientul de compresibilitate, care exprimă cantitativ proprietățile de filtrare ale nămolurilor și care reprezintă parametri determinanți în alegerea procedurilor de condiționare și deshidratare a acestora.

Primul set de determinări a urmărit stabilirea eficienței coagulării folosind doar polielectroliți de tip Medasol. Au fost utilizați polielectroliți anionici și polimeri neionici cu masă moleculară mare (seria 75) și medie (seria 24) ca reactivi de coagulare la probe de apă cu turbidități cuprinse în domeniul $112-118^{\circ}\text{SiO}_2$.

Din figurile 26 și 27 se observă că în cazul utilizării



polimerizărilor neionici Medasol 7500 cu masă moleculară mare, respectiv Medasol 2400 cu masă moleculară medie, la tratarea unei ape de suprafață cu o turbiditate inițială (T_1) de 812°SiO_2 , s-a obținut o reducere a turbidității pînă la 120°SiO_2 , respectiv 250°SiO_2 , adică cu aproximativ 70-85% față de turbiditatea inițială.

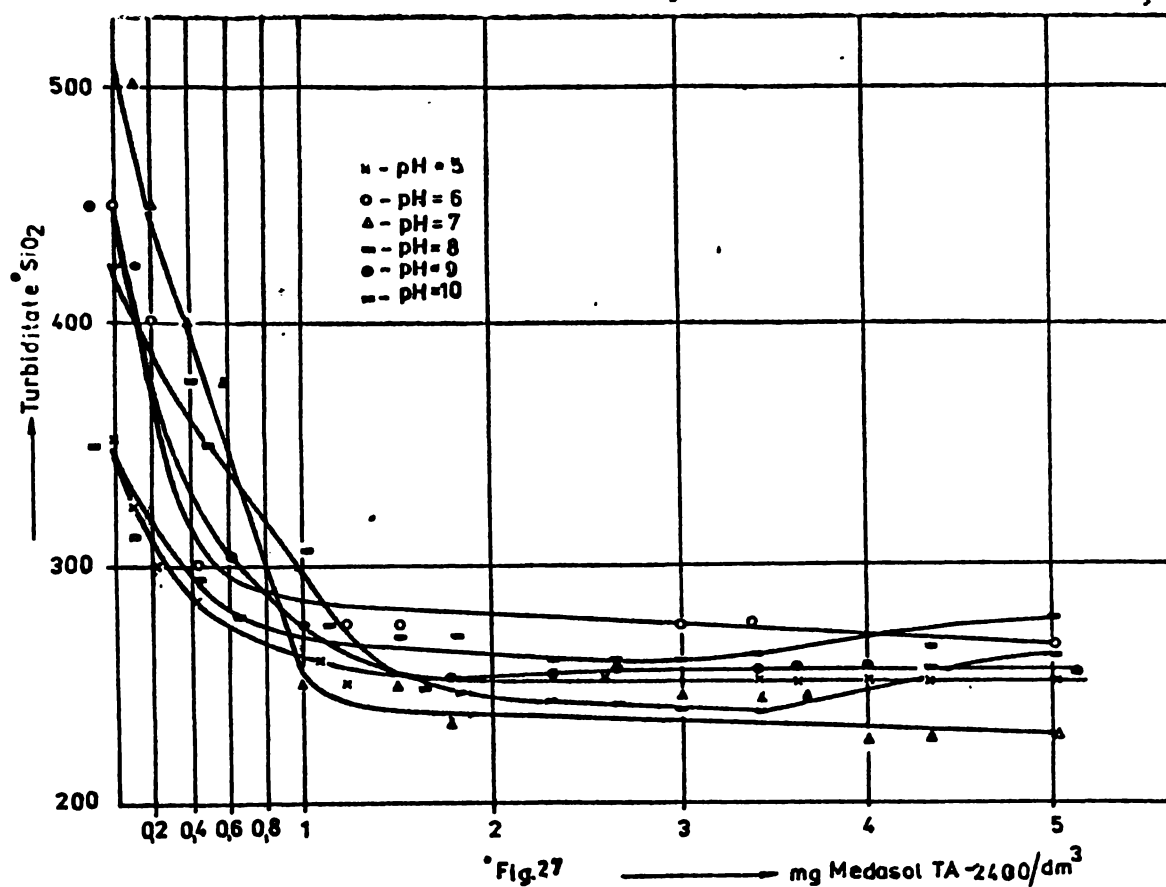


Fig.27

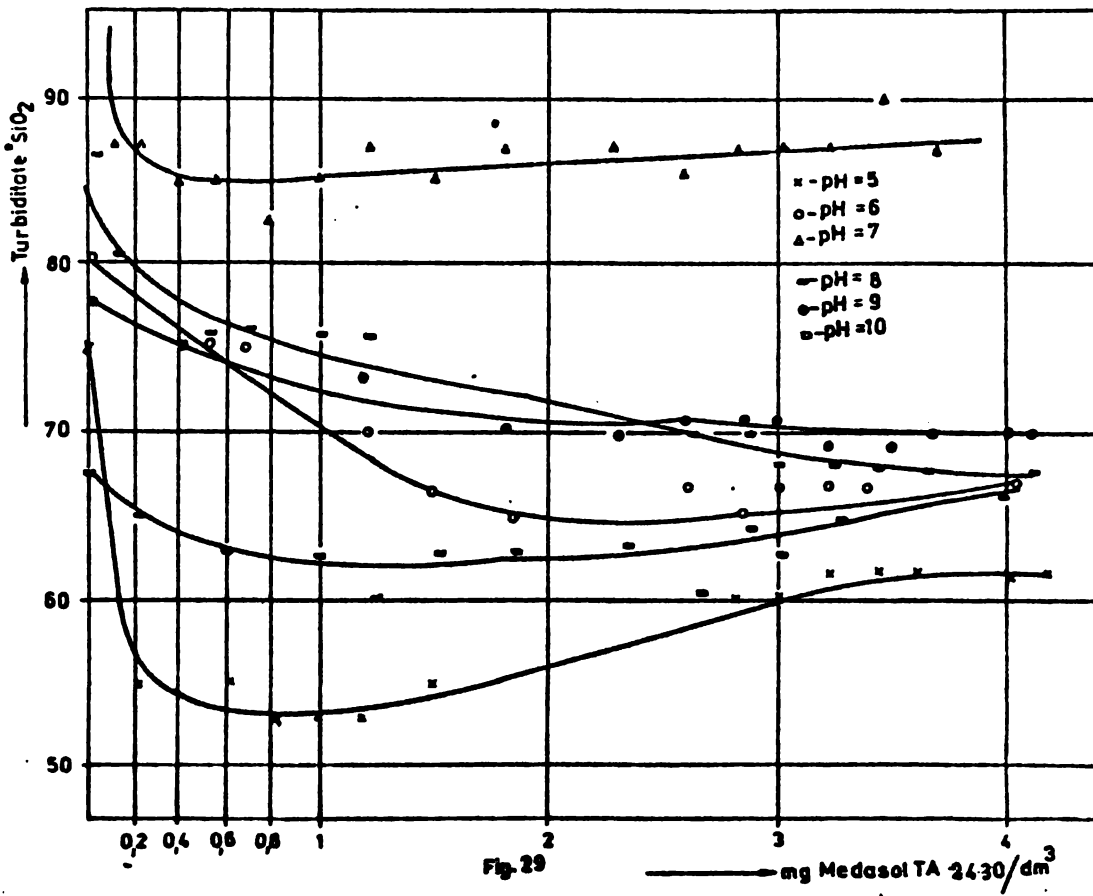
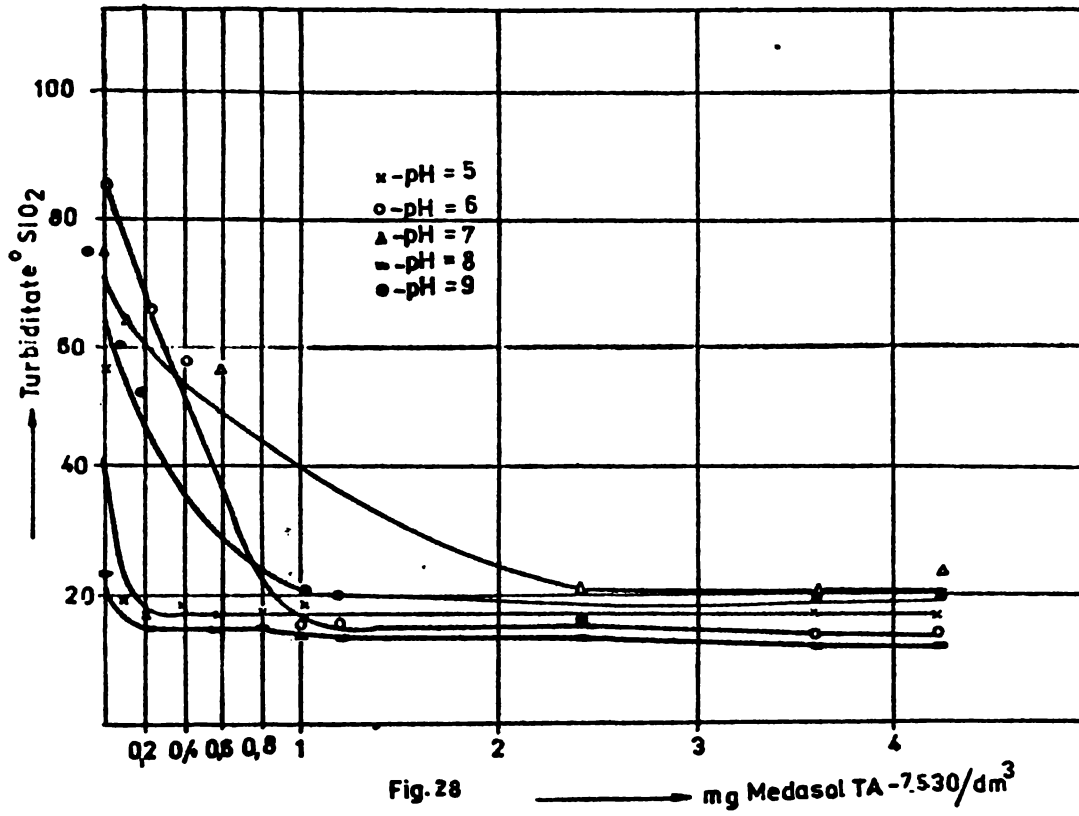
mg Medasol TA-2400/dm³

Din figurile 28, 29 și 30, care se referă la utilizarea polielectroliților anionici Medasol 7530 cu masă moleculară mare, respectiv Medasol 2430 cu masă moleculară medie, la tratarea unor ape de suprafață cu T_1 cuprinsă între 112°SiO_2 și 550°SiO_2 , rezultă că s-a obținut o reducere a turbidității pînă la valori de 15-30 $^{\circ}\text{SiO}_2$, adică cu 80-93% față de turbiditatea inițială, atât la pH-uri de 5 și 6, cît și în domeniul bazic la pH=10.

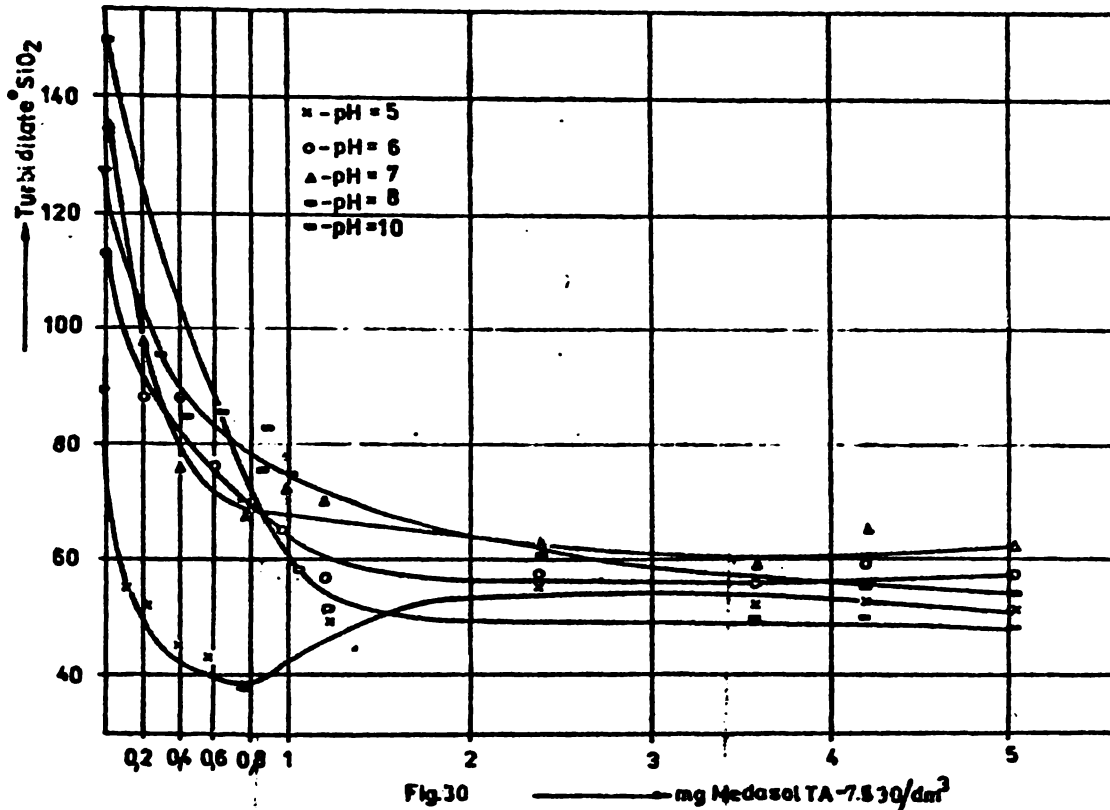
Al doilea grup de determinări a fost efectuat pe probe de apă tratate cu coagulant (sulfat de aluminiu) și polielectroliți.

Utilizarea adjuvanților de coagulare de tip Medasol, anionici și neionici în cantități de 0,04-0,6 mg/dm³, cu permis reducerea dozei de sulfat de aluminiu cu 25%. Rezultatele, obținute la coagularea cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și polielectroliți, sînt apropiate de valori cu cele care se obțin la coagularea numai cu sulfat de aluminiu, tabelul 32.

Varianta oxidabilității organice și variația turbidității



tă spre exemplificare în tabelele 33 și 34. Potențialul Zeta a fost determinat cu un aparat Zeta-metru manual tip ZM-77.



În scopul evidențierii vitezei de depunere a suspensiilor au fost trasate curbele de sedimentare gravimetrică, cu ajutorul unei balanțe Sartorius tip 4000, atât pentru apa brută cât și pentru probele de apă tratate în condițiile menționate mai înainte. Spre exemplificare se dau curbele din figura 31. Din examinarea lor rezultă că, la un timp de sedimentare de cca. 20 minute, se obține o depunere a suspensiilor de aprox. 80% în cazul coagulării cu sulfat de aluminiu, de 88% pentru coagularea cu sulfat de aluminiu și polielectrolit și de 70% pentru apa brută.

Nămolurile, rezultate în urma coagulării apei cu sulfat de aluminiu la doza optimă, au fost studiate comparativ cu cele rezultate la coagularea cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de polielectrolit. În tabelul 35 sînt prezentate rezultatele acestor determinări. Se observă că, atât nămolurile rezultate în urma coagulării cu sulfat de aluminiu cât și cele rezultate în urma coagulării cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de polielectrolit se situează în categoria nămolurilor cu filtrabilitate medie, avînd rezistență specifică (r) convențională de ordinul 10^{11} cm/g. Coeficientul de compresibilitate (S), în ambele cazuri, este mai mic decît unitatea, înseamnă că

Ar. crt.	Turbiditatea inițială a apei	Mediul de polierec-trolit	Doza de sulfat de aluminiu	Doza de sulfat de aluminiu + polielectrolit	Clor - M n (mg O ₂ /dm ³)
1	112,5	Medesol SA 7500	7,5	3,1	2,4
2	525,0	"	24,0	2,7	2,5
3	112,5	Medesol SA 2450	7,5	3,1	3,1
4	525,0	"	24,0	2,7	3,1
5	137,5	Medesol SA 7500	6,0	3,2	3,6
6	137,5	Medesol SA 2450	6,0	3,2	3,1
7	212,5	Sepron AF 30 neionic	28,6	16,0	21,0
8	250,0	Practol 300 neionic	25,0	15,0	10,5

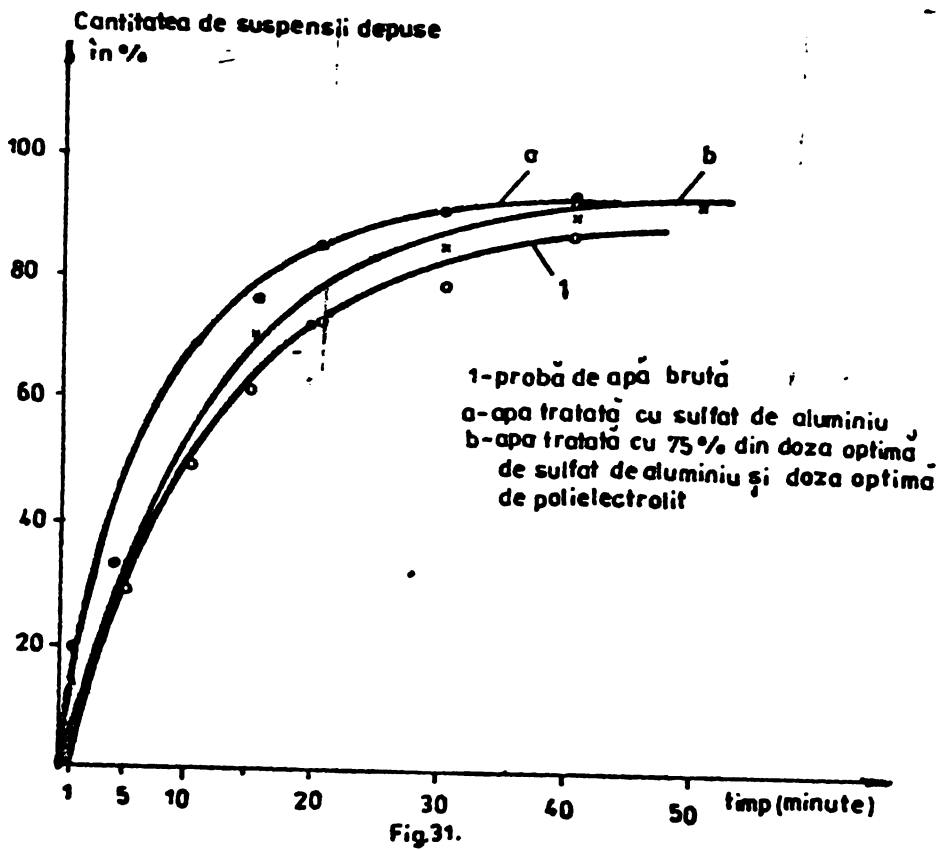
Taboulul 34

Ar. crt.	Turbiditatea inițială	Mediul de polierec-trolit	Doza de sulfat de aluminiu	Doza de sulfat de aluminiu + polielectrolit	Potential electric (mV)
1	110,5	Medesol SA 7500	-16,5	-13,4	-16,6
2	525,0	"	-11,7	-9,7	-10,8
3	112,5	Medesol SA 2450	-16,5	-13,4	-13,8
4	525,0	"	-11,7	-9,2	-11,2
5	137,5	Medesol SA 7500	-18,7	-11,2	-10,2
6	137,5	Medesol SA 2450	-18,7	-11,2	-10,2
7	212,5	Sepron AF 30	-18,4	-13,6	-10,2
8	250,0	Practol 300	-18,4	-13,5	-12,5

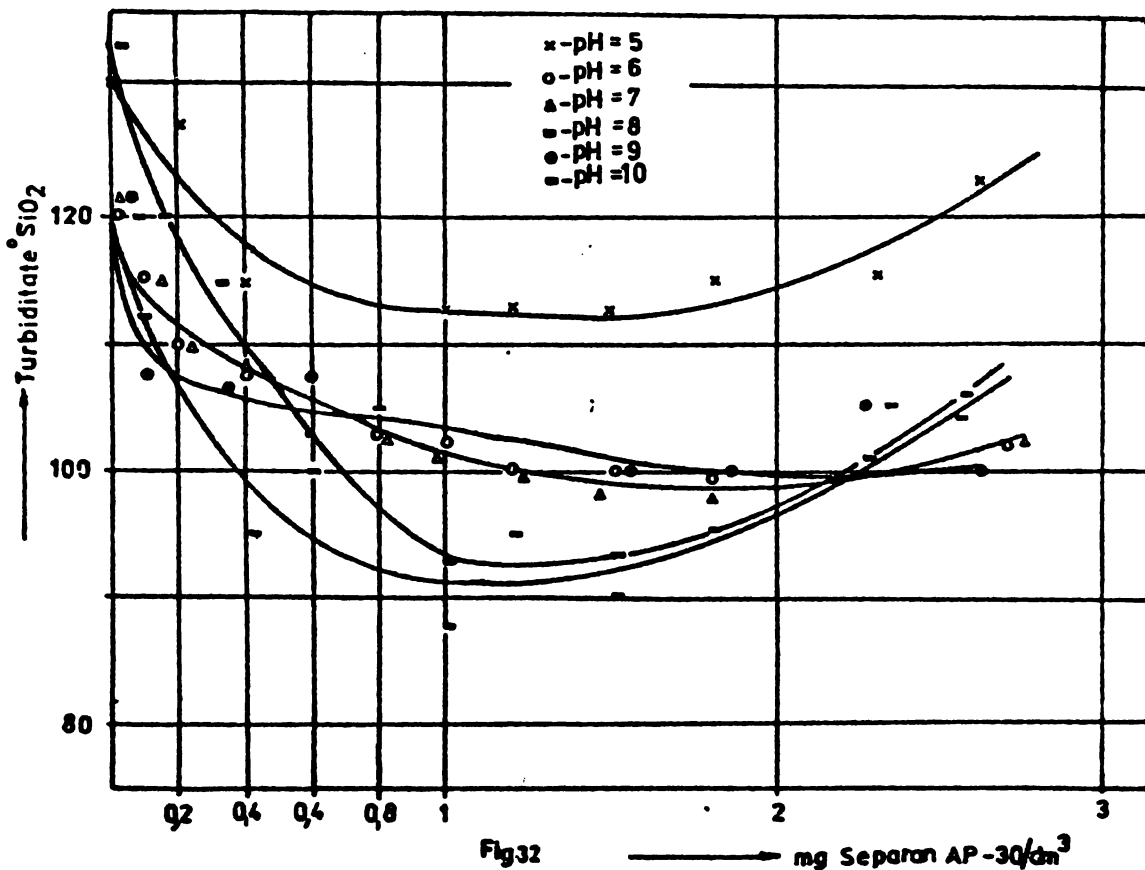
Tabelul 35

Activi de congluar	Presiunea mm Hg	Viscozitatea (η_{sp}/c) g/cm.s	Densitatea nămolului g/cm ³	Panta dreptei (b)	Rezistența specifică (r) g/cm	Coefficient de con- prosiabilitate (s)
Sulfat de a- luminiiu la doza optimă	250 368 455	0,9579.10 ⁻² " "	1,05209 " "	0,230076 0,227200 0,224130	1,1023.10 ¹¹ 1,5962.10 ¹¹ 1,94818.10 ¹¹	0,940
4,5 mg Al ³⁺ /dm ³						
Sulfat de a- luminiiu (75% din doza op- timă) și poli- electrolit Molasol 7530 la doza optimă (0,05 mg/dm ³)	250 368 455	0,9579.10 ⁻² " "	1,075883 " "	0,4939 0,4000 0,3750	2,3594.10 ¹¹ 2,8100.10 ¹¹ 3,25957.10 ¹¹	0,272

ținut la tratarea cu coagulant și polielectrolit anionic. Astfel seria 75 are un coeficient de compresibilitate de 3,5 ori mai mic decât cel obținut la tratarea cu sulfat de aluminiu.



In continuarea cercărilor s-a urmărit eficiența polimerilor indigeni, comparativ cu a produselor similare străine de tip Separan AP 30 (anionic) și Prestol 300 (neionic). Rezultatele obținute pot fi urmărite în figurile 32 și 33 precum și în tabelele 32-34. Din aceste date rezultă că polielectrolizii indigeni de tip



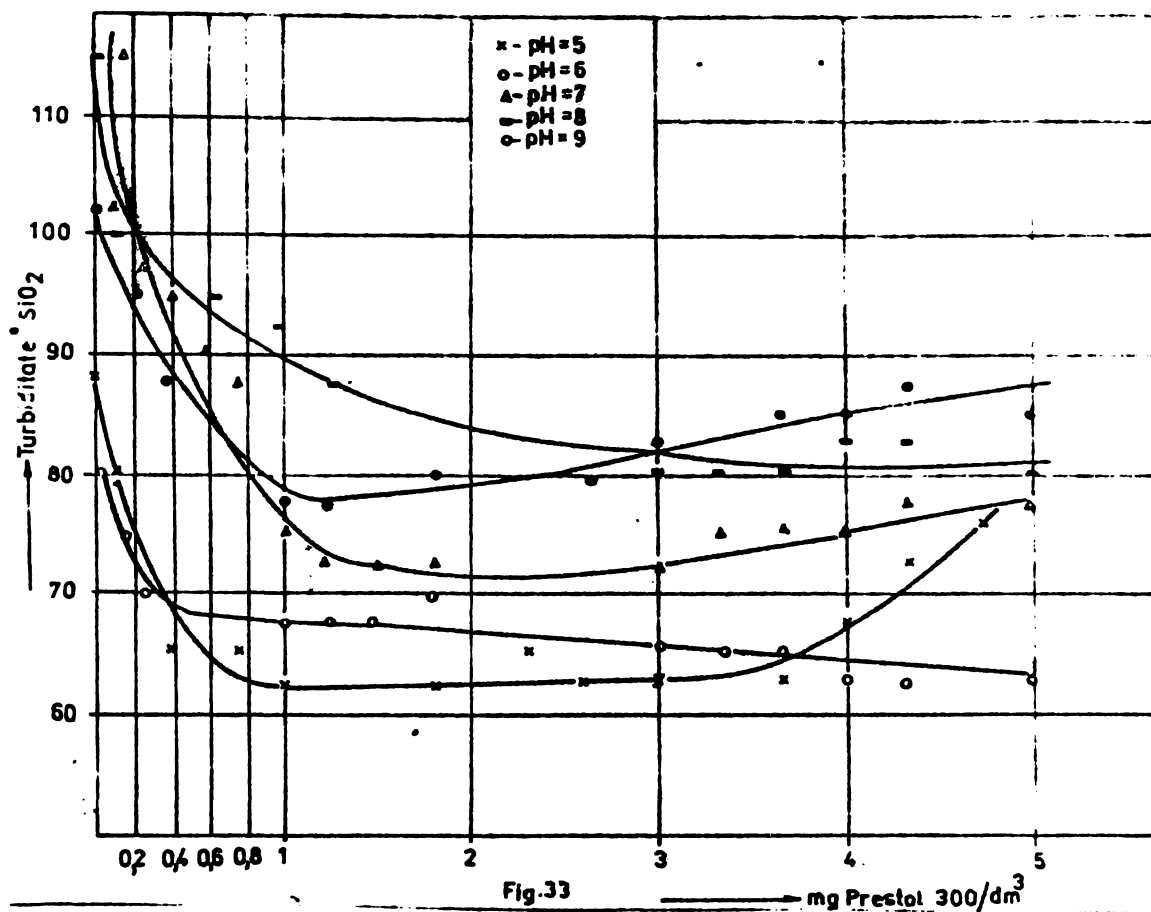


Fig. 33

mediasol au o eficiență similară cu a celor tratate.

Testarea toxicității produselor de tratare a fost efectuată, în colaborare cu catedra de Microbiologie și Medicină din Tulcea, asupra unor culturi microbologice și animale, a șoarecilor și asupra culturilor celulare.

Poli-electrolizii mediasol anionici și cationici au fost studiate de acțiune bacteriostatică și de acțiune toxică asupra culturilor celulare și animale, rezultând că acestea nu au acțiune toxică nici asupra culturilor celulare.

Concluzii. Utilizarea poli-electrolizilor anionici și cationici de sol, siropuri, ca adjuvanți de coagulare, a dus la o mai bună coagulare, realizând până la 80-95% față de turbiditatea inițială, prin tratament cu turbidități cuprinse între 112 și 51° SiO₂.

Poli-electrolizii anionici de tip mediasol, utilizând ca coagulant, în cantități de 0,04-0,6 mg/dm³, au obținut rezultate mai bune, obținându-se turbidități de 70-80, față de turbidități inițiale cuprinse între 112 și 51° SiO₂. Poli-electrolizii cationici de tip mediasol, utilizând ca adjuvanți de coagulare, au obținut rezultate mai bune, obținându-se turbidități de 70-80, față de turbidități inițiale cuprinse între 112 și 51° SiO₂. Cantitatea necesară de coagulant cu 25% cantitatea necesară poli-electrolizilor a fost de 0,04-0,6 mg/dm³, în funcție de intensitatea turbidității. În cazul apei cu turbidități mai mici rezultatele sunt mai bune.

Utilizarea polielectroliților Medasol ca adjuvanți de coagulare au ca efect formarea și depunerea rapidă a flocoanelor. Separarea lor are loc în faza de agitare lentă în amestecul de apă, și cînd la tratarea apei numai cu sulfat de aluminiu este necesar un timp mai mare pentru formarea flocoanelor, iar sedimentarea se face mult mai lent.

Utilizarea polielectrolitului anionic Medasol ca adjuvant de coagulare, la tratarea apelor cu o doză redusă de sulfat de aluminiu, conduce la nămoluri cu coeficient de compresibilitate mic, ceea ce lărgeste gama posibilităților de tratare a acestora.

Polielectroliții indigeni anionici de tip Medasol dau rezultate și au comportare asemănătoare cu cea a polielectrolitului anionic Separan AP 30 al firmei DOW Chemical, iar polimerii neionici de tip Medasol cu produsul Prestol 300 al firmei Bayer.

Polielectroliții Medasol, anionici și neionici, sînt lipsiți de acțiunea bacteriostatică și de acțiune toxică asupra faunei la concentrații mai mici de 0,01%. La concentrații mai mici de 0,001% nu au acțiune toxică nici asupra culturilor celulare.

Avînd în vedere efectele și dozele comparabile cu ale produselor străine se poate trage concluzia că folosirea în tehnologia apei a polielectroliților anionici și a polimerilor neionici indigeni de tip Medasol asigură îmbunătățirea procesului de coagulare și reducerea însemnată a consumurilor de coagulanți minerali, estimată la milioane lei pe an.

7.5.2. Polielectroliți cationici

În continuarea cercetărilor referitoare la utilizare, s-a studiat comportarea polielectroliților cationici indigeni.

Polielectroliții cationici îndeplinesc pe lângă rolurile de adjuvanți și pe aceea de coagulanți propriu-ziși, în cazul apelor încărcate cu coloizi negativi. Capacitatea acestor polielectroliți de a coagula organisme vii le conferă și un caracter bactericid [31]. Se admite că polielectroliții cationici acționează printr-un mecanism fizic de neutralizare a sarcinilor electrice ale coloizilor cu sarcini negative, cu ajutorul grupelor cuaternare de amoniu, avînd loc totodată micșorarea potențialului Zeta (PZ).

Literatura de specialitate semnalează că polielectroliții au dat rezultate bune în numeroase cazuri, iar în altele s-au dovedit ineficace, datorită numeroșilor factori de care depinde acțiunea lor. Aprecierea eficienței lor trebuie făcută numai în funcție de tehnologia de tratare și de caracteristicile apei.

În cercetările întreprinse s-a urmărit debarierea eficienței polielectrolitului cationic de tip Medasol C-24 (obținut de ICPAO Međiaș) în procesul de coagulare a unor probe de apă răzuță, cu o gamă largă de turbidități. În acest sens s-a întreprins testarea Medasolului C-24, atât ca și coagulant cât și ca adjuvant la coagularea cu sulfat de aluminiu.

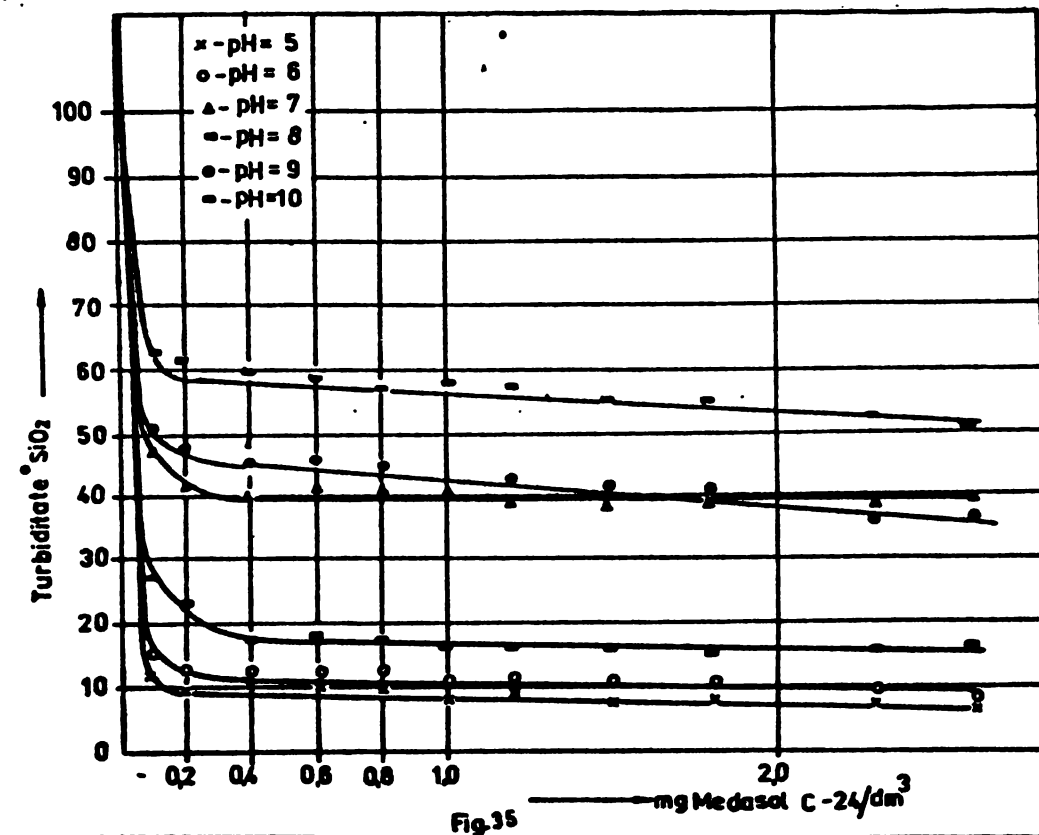
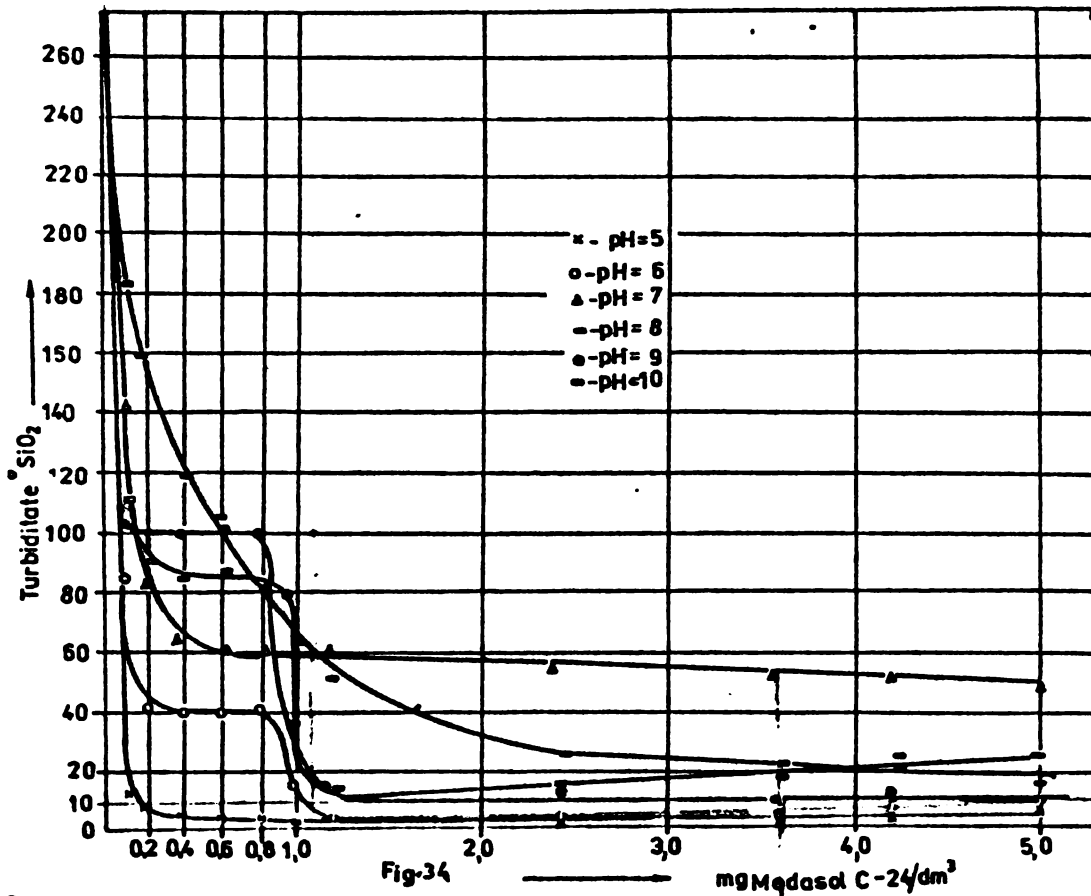
Încercările experimentale de coagulare s-au efectuat după metoda Jar-test. Doza optimă de coagulant s-a considerat aceea, pentru care turbiditatea reziduală a fost de cca. 10^6SiO_2 . Pentru condițiile optime s-au făcut determinări atât asupra calității supernatantului urmărindu-se turbiditatea, oxidabilitatea, potențialul Zeta (PZ), curba de sedimentare gravimetrică, cât și asupra nămolului rezultat stabilindu-se rezistența specifică și coeficientul de compresibilitate, care exprimă cantitativ proprietățile de filtrare ale nămolurilor, parametri determinanți în alegerea procedurilor de condiționare și deshidratare a nămolurilor. Rezultatele obținute la testarea polielectrolitului au fost comparate cu cele obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă.

În prima fază a studiului s-a utilizat polielectrolitul cationic Medasol C-24 drept coagulant, la probe de apă cu turbidități între $230-650^0 \text{SiO}_2$. S-a lucrat cu doze cuprinse între 0 și $0,5 \text{ mg Medasol/dm}^3$ și $\text{pH} = 5-10$, urmărindu-se ca parametru de control turbiditatea reziduală. În figurile 34, 35, 36 este redată variația turbidității funcție de doza de polielectrolit, la diferite pH-uri.

pH-ul optim de coagulare al polielectrolitului cationic Medasol C-24 prezintă două domenii: unul la $\text{pH} = 5-6$ și altul la $\text{pH} = 10$. În primul domeniu se obține o turbiditate reziduală cuprinsă între 4 și $10,5^0 \text{SiO}_2$, ceea ce reprezintă un grad de reducere de $99,7-99,4\%$, iar la $\text{pH} = 10$ se atinge o valoare a turbidității de $10-17^0 \text{SiO}_2$, adică o reducere de $98-97\%$.

În vederea aprecierii efectului polielectrolitului cationic Medasol C-24 ca adjuvant, în asociere cu un coagulant propriu-zis, s-au efectuat coagulări cu doze micșorate de sulfat de aluminiu, reprezentând 75% respectiv 50% din doza optimă și s-a variat adausul de polielectrolit în limitele $0,00-2,00 \text{ mg/dm}^3$. Procesul a fost condus la pH neutru.

Determinările analitice efectuate asupra supernatantului probelor corespunzătoare dozei optime de polielectrolit s-au comparat cu cele obținute la coagularea numai cu sulfat de aluminiu



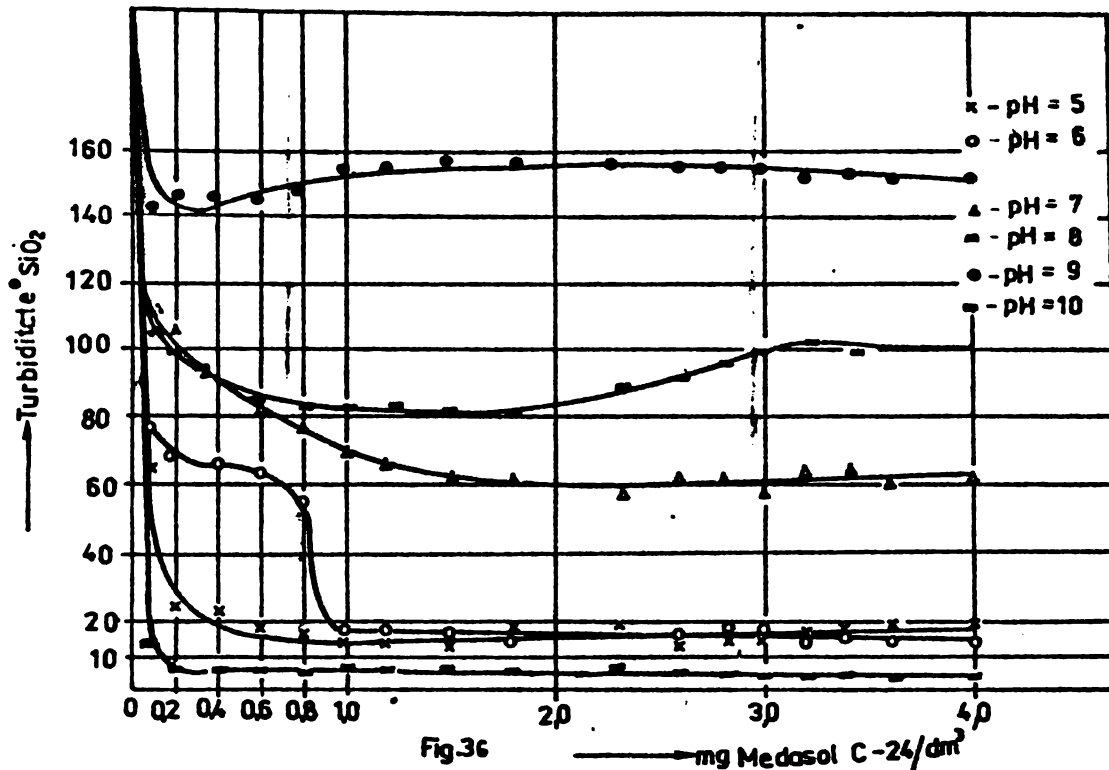


Fig.36

mg Medosol C-24/dm³

la doza optimă.

Pentru toate probele de apă tratate cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu un adaus de polielectrolit corespunzător dozei optime se obține o scădere a turbidității de același ordin de mărime (95-98%) așa cum este redat în tabelul 36.

Cînd s-a utilizat 50% din doza optimă de coagulant și cu adaus de polielectrolit în doză optimă s-au obținut reduceri mai mici de turbidități (57-96%).

În aceste condiții, toți parametri caracteristici prezintă valori comparabile cu cele realizate prin coagulare fără adaus de polielectrolit. Variația oxidabilității, a carbonului dizolvat, a potențialului zeta este redată, spre exemplificare, în tabelul 37-39. Potențialul zeta a fost determinat cu un aparat Zeta-metru manual tip 3M-77, iar carbonul dizolvat cu analizorul pentru carbonul total Bockmann tip 915 A.

În scopul evidențierii vitezei de depunere a suspensiilor au fost trasate curbele de sedimentare gravimetrică cu ajutorul unei balanțe Sartorius Tip 4000, atât pentru apa brută cît și pentru probele de apă tratate în condițiile menționate. Spre exemplificare se dau curbele din figura 37.

Din examinarea lor rezultă că la un timp de sedimentare de 10 minute se obține o depunere a suspensiilor de aprox. 81,7%

Tabelul 36

Nr. crt.	Coagulare cu sulfat de aluminiu + Medasol C-24		Coagulare cu sulfat de aluminiu + Medasol C-24		Grad de turbiditate a apei	Grad de turbiditate a apei
	75% din doza optimă de coag.	50% din doza optimă de coagulant	75% din doza optimă de coag.	50% din doza optimă de coagulant		
	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%
1	4,77	3,57	0,25	2,38	93,29	0,80
2	10,00	6,03	0,35	4,02	96,54	0,35
3	10,50	7,87	0,08	5,32	97,37	0,80
4	3,71	2,65	0,10	1,85	95,11	0,35
5	5,03	3,77	0,10	2,52	95,85	0,20
6	2,68	2,01	0,10	1,34	98,35	0,32
7	4,50	3,37	0,05	2,25	98,15	0,45
8	16,08	12,06	0,15	8,04	90,52	1,70

Tabelul 37

Nr. crt.	Oxidabilitatea COO - Mn (ca O ₂ /dm ³)		Oxidabilitatea COO - Mn (ca O ₂ /dm ³)		Grad de turbiditate a apei	Grad de turbiditate a apei
	Apa brută	Apa tratată cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu + Medasol C-24	Apa brută	Apa tratată cu 50% din doza optimă de sulfat de aluminiu + Medasol C-24		
	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	%	%
1	5,7	2,2	2,7	2,2	38,6	3,1
2	7,7	4,1	2,7	4,1	51,6	3,1
3	25,6	2,9	1,1	2,9	4,3	2,1
4	26,6	2,3	1,9	2,3	8,6	2,1
5	22,1	1,9	1,9	1,9	8,6	2,1
6	25,1	1,4	1,9	1,4	7,2	2,1

Tabelul 38

Nr. Turbidit.		Conținutul de carbon dizolvat (mg C/dm ³)										
ort. inițială a apei		Apă coagulată cu sulfat de aluminiu					Apă inițială la doza optimă					
%SiO ₂		75% din doza optimă + Medasol C-24					50% din doza optimă + Medasol C-24					
		C tot. C anorg. C org. C tot. C anorg. C org.					C tot. C anorg. C org. C tot. C anorg. C org.					
1	205	26,5	22,0	4,5	18,5	3,5	22,5	19,0	3,5	16,5	11,5	5,0
2	275	18,5	13,5	5,0	14,5	5,6	14,4	10,4	4,0	11,5	5,0	5,0
3	400	25,5	17,5	8,0	19,0	8,0	19,5	11,4	8,1	11,5	5,0	5,0
4	425	38,0	19,0	19,0	20,5	3,5	23,0	17,0	6,0	22,5	19,0	3,5
5	500	36,5	18,0	18,5	20,5	15,5	20,5	15,0	5,5	11,5	5,0	5,0

Tabelul 39

Nr. Turbidit.		Potenzeta în mV									
ort. inițială a apei		Apă tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu + Medasol C-24					Apă tratată cu 75% din doza de sulfat de aluminiu + Medasol C-24				
%SiO ₂		C tot. C anorg. C org. C tot. C anorg. C org.					C tot. C anorg. C org. C tot. C anorg. C org.				
1	205	-15,88	-15,88	-9,38	-11,20	-10,30					
2	275	-11,69	-11,00	-9,45	-11,21	-11,02					
3	400	-13,17	-11,21	-10,19	-12,00	-10,28					
4	425	-12,07	-12,00	-9,24	-12,53	-10,28					
5	500	-12,63	-12,53	-10,23	-10,00	-10,28					
6	675	-10,65	-10,00	-10,23	-10,00	-10,28					

pentru coagularea cu sulfat de aluminiu; de 91,9% pentru coagularea cu 75% din doza de coagulant și cu adaus de polielectrolit la doza optimă; de 90,8% pentru coagularea cu 50% din doza optimă de coagulant și cu doza optimă de polielectrolit, respectiv de 49% pentru apa netratată.

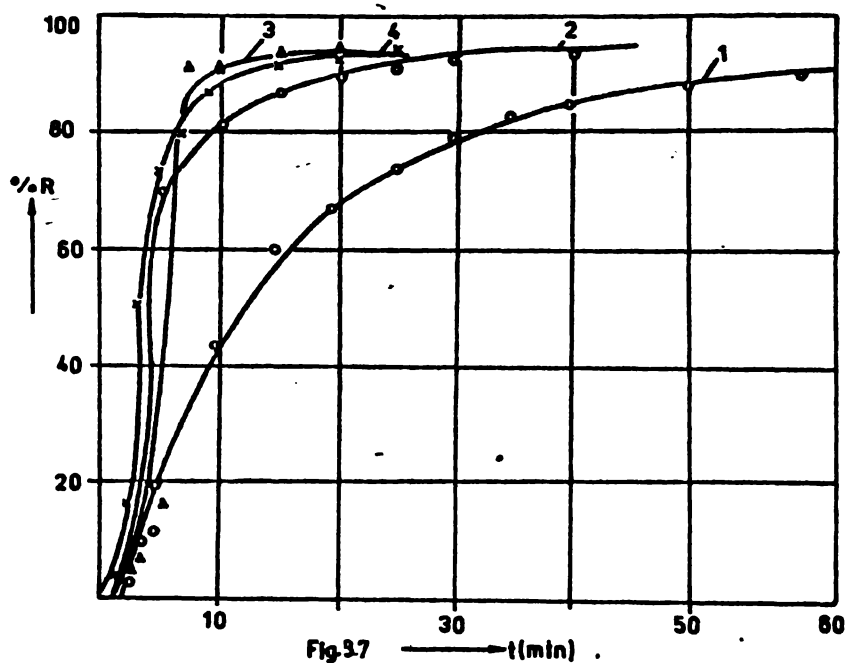


Fig. 37

In vederea stabilirii proprietăților de filtrare ale nămolului rezultat la coagularea cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de polielectrolit, în comparație cu cel rezultat la tratare numai cu doza optimă de sulfat de aluminiu, s-a determinat rezistența specifică a nămolului la diferite presiuni, calculându-se apoi coeficientul de compresibilitate a acestuia.

In tabloul 40 sînt prezentate datele experimentale din care rezultă că, atît nămolul obținut la coagularea cu coagulant clasic cît și cel obținut la coagularea cu coagulant și polielectrolit au rezistență specifică convențională la coagulare de ordinul 10^{10} cm/g, ceea ce le include în categoria nămolurilor ușor filtrabile. Coeficientul de compresibilitate "s" apropiat de unitate indică posibilitatea filtrării nămolului sub vid sau sub presiune.

Testarea toxicității polielectrolitului Medasol C-24 s-a efectuat în colaborare cu catedra de microbiologie a Institutului de Medicină din Timișoara asupra unei culturi microbiene reprezentative, a șoarecilor și asupra culturilor celulare. Medasol C-24 este lipsit de acțiune bacteriostatică și acțiune asupra faunei la concentrații mai mici de 0,05%. În concentrație mai mică de 0,0005%, polielectrolitul amintit nu are acțiune toxică nici asupra culturilor celulare.

Concluzii. Polielectrolitul cationic Medasol C-24, utilizat drept adjuvant de coagulare pentru probele de apă studiate, a necesitat o doză cuprinsă în domeniul 0,05-0,35 mg/dm³, pentru a

Tabellul 40

Reactivi de coagulare	Presiunea mm Hg	Viscozitatea (η , 22°C) g/cm.s	Densitatea nămolului (ρ) g/cm ³	Panta dreptei (b)	Rezistența specifică (r) cm/g	Coefficient de compresibilitate (S)
Sulfat de aluminiu la doza optimă	180	0,94685, 10 ⁻²	1,0772	0,1562	2,689, 10 ¹⁰	
5,03 mg/dm ³	250	"	"	0,3080	7,366, 10 ¹⁰	
	363	"	"	0,2083	7,327, 10 ¹⁰	1,53
	455	"	"	0,2500	10,879, 10 ¹⁰	
Sulfat de aluminiu (75%) din doza optimă	180	0,94685, 10 ⁻²	1,06456	0,2220	3,246, 10 ¹⁰	
și la doza C-24 la doza optimă	250	"	1,06456	0,2380	8,33, 10 ¹⁰	
	363	"	"	0,2500	7,469, 10 ¹⁰	1,10
	455	"	"	0,2500	9,239, 10 ¹⁰	

reducă doza de sulfat de aluminiu cu 25%. În aceste condiții toți parametri caracteristici ai apei tratate prezintă valori comparabile cu cele realizate la coagularea cu doza optimă de coagulant, fără adăugare de polielectrolit /34/.

Utilizarea polielectrolitului cationic Medasol C-24 ca adjuvant de coagulare are ca efect formarea rapidă a flocculelor, urmată de o depunere cu viteze mari a acestora. Separarea lor are loc în faza de agitare lentă în maxim 3 minute, pe când la coagulare numai cu sulfat de aluminiu este necesar un timp mai mare pentru formarea flocculelor, iar sedimentarea lor se face mai lent.

Prin aplicarea polielectrolitului la coagularea cu sulfat de aluminiu se îmbunătățesc caracteristicile de filtrare a nămolului. Se obține un coeficient de compresibilitate apropiat de 1,0, care indică posibilitatea atât a filtrării sub vid cât și sub presiune.

La folosirea unei cantități reduse de coagulant clasic și anume de 50% din doza optimă, cantitatea de polielectrolit necesară este mai mare (0,35-0,45 mg/dm³), iar eficiența procesului este mai redusă decât la folosirea unei cantități de coagulant de 75% din doza optimă și cu adăugare de polielectrolit.

Polielectrolitul Medasol C-24 poate fi utilizat drept agent de coagulare propriu-zis, atât în domeniul acid, pH=5-6, cât și în domeniu bazic pH=10. În aceste condiții, cantități relativ mici de polimer (0,1-0,8 mg/dm³) permit o reducere avansată a turbidității inițiale.

Polielectrolitul Medasol C-24 este lipsit de acțiune bacteriologică și de acțiune toxică asupra faunei la concentrații mai mici de 0,05% și asupra culturilor celulare la concentrații mai mici de 0,0005%.

În cazul utilizării polielectrolitului Medasol C-24 ca adjuvant de coagulare se realizează o reducere cu 20% a costului de reactivi pentru coagulare, față de folosirea exclusivă a sulfatului de aluminiu, indiferent de turbiditatea inițială a apei.

7.6. Contribuția la epurarea prin metoda fizico-chimică a apelor reziduale cu conținut de detergenți

Producția actuală și consumul ridicat de detergenți din zilele noastre contribuie la creșterea concentrației acestora în rețeaua de canalizare a orașelor și implicit în emisari. Efectele dăunătoare ale detergenților se datorează proprietăților lor super-

ficial-active, unei anumite nocivități proprii moleculelor de detergenți și unor însușiri ale substanțelor înșețitoare din produsul comercial.

În țara noastră s-a menținut un ritm ridicat al producției de detergenți, trecându-se treptat de la fabricarea exclusivă a detergenților anionici și la fabricarea altor tipuri de detergenți (neionici și în viitor cationici).

Literatura de specialitate arată că eliminarea detergenților din ape se poate realiza cu eficiență mai mare sau mai mică, folosind diferite procedee ca: spumarea, aerarea, flotația, coagularea, oxidarea, adsorbția, epurarea biologică, schimbul ionic /17,37,38,39,40/.

Substanțele tensioactive anionice pot fi neutralizate cu alte substanțe tensioactive, iar precipitatul format se poate elimina prin decantare. Astfel, pentru agenții cation-activi, care reprezintă doar 0,5-1% din consumul de detergenți, neutralizarea cu substanțele anionice existente în exces în apele reziduale reprezintă una din căile cele mai probabile a tehnologiilor de epurare a viitorului.

În cercetările experimentale întreprinse de noi s-a urmărit eliminarea noilor tipuri de detergenți, alături de cei clasici, ce vor impurifica în viitor probabil apele reziduale ale fabricilor de detergenți, prin aplicarea unor metode fizico-chimice.

Cercetările de laborator s-au întreprins pe ape sintetice, conținând principalele substanțe care vor fi prezente în apele reziduale (materii prime, produse finite, etc.) în raporturi, corespunzând situațiilor celor mai defavorabile, adică la limitele superioare la care vor putea apărea acești impurificatori în apele reziduale.

Caracteristicile amestecurilor de ape reziduale brute sînt redată în tabelul 41. Din interpretarea rezultatelor analizelor de laborator rezultă următoarele caracteristici ale acestor ape:

- aspect tulbure, culoare alb-lăptoasă, pH=9,5 și o turbiditate mare (peste $1000 \text{ U}10_2$);
- încărcare organică ridicată, oglindită de valorile mari ale indicatorilor COO-Mn (peste $1,0 \text{ g/dm}^3$) și COO-Cr (peste $7,5 \text{ g/dm}^3$);
- detergenții anionici și neionici au fost identificați și dozați în apa brută la valori apropiate de cele calculate. De-

tergenții cationici nu au mai fost decolați datorită neutralizării lor de către detergenții anionici;

- conținut ridicat al fosfaților și al sulfatilor și cantitate relativ scăzută de cloruri și de substanțe extractibile.

Tabelul 41

Nr. crt.	Indicatori determinați	UM	AR inițială
1,	Aspect/culoare	-	alb-lăptos
2,	pH	-	9,6-9,8
3,	Turbiditate	$^{\circ}\text{SiO}_2$	1050-1112
4,	Conductibilitate	mS cm^{-1}	5,5-7,0
5,	CCO-Mn	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	1023-1037
6,	CCO-Cr	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	7500-8602
7,	Detergenți anionici	mg/dm^3	900-960
8,	Detergenți cationici	mg/dm^3	0,0
9,	Detergenți neionici	mg/dm^3	610-730
10,	Substanțe extractibile	mg/dm^3	128-186
11,	Cloruri (Cl^-)	mg/dm^3	53-110
12,	Sulfati (SO_4^{2-})	mg/dm^3	1731-1930
13,	Fosfați (PO_4^{3-})	mg/dm^3	880-1370
14.	Subst. organice absorbabile în UV	ξ	0,07-0,10

Având în vedere că apele studiate au turbiditate mare și că încărcarea organică și detergenții pot fi reduși prin coagulare, datorită efectelor secundare de adsorbție și antrenare, ca primă treaptă de epurare s-a aplicat coagularea cu coagulanți clasici și cu coagulantul anorganic complex FERALTI.

Toate încercările de coagulare au condus însă la rezultate nesatisfăcătoare în ceea ce privește reducerea turbidității și a oxidabilității chimice (turbiditatea s-a redus doar cu 8-70%, iar oxidabilitatea cu 6-13%).

Au fost efectuate încercări de epurare aplicând spumarea, flotația și oxidarea, dar și în aceste cazuri s-au obținut scăderi neînsemnate ale turbidității, iar CCO-Mn s-a redus cu max. 43%.

În vederea creșterii eficienței procesului de epurare, s-au urmărit rezultatele aplicării procedurii combinate, de oxidare și de coagulare. În acest scop s-au determinat dozele optime de oxidant și de coagulant (sulfat feros). Procesul de coagulare, aplicat după cel de oxidare, a fost condus la pH=10. S-a obținut, la o doză de $10,4 \text{ g Cl}_2/\text{dm}^3$, corespunzătoare unui raport molar de 4,6

Cl_2 /l CCO-Mn și pentru doza de $100 \text{ mg FeSO}_4/\text{dm}^3$, o scădere importantă pentru majoritatea indicatorilor de impurificare și anume: o reducere a turbidității de 95%, a detergenților anionici de 93% și a oxidabilității chimice de 40%.

Cercetările au urmărit în continuare stabilirea modului cel mai adecvat de adăugare a oxidantului, a coagulantului și de asemenea a pH-ului optim de coagulare. Astfel oxidantul, la doza optimă de $10,4 \text{ g Cl}_2/\text{dm}^3$, a fost adăugat întotdeauna la început, apoi s-a corectat pH-ul de oxidare la o valoare apropiată de 7,0. Timpul de oxidare a fost de 30 minute, asigurându-se o agitare intensă. Sulfatul feros, la doza optimă de $100 \text{ mg FeSO}_4/\text{dm}^3$, s-a adăugat la intervale de timp diferite: după 15 minute (proba 1), după 30 minute (proba 2), sau concomitent cu oxidantul (proba 3). Rezultatele sînt consemnate în tabelul 42.

După cele 30 minute de oxidare pH-ul s-a adus la valoarea 10 cu lapte de var, a urmat o agitare lentă de 10-15 minute și apoi o decantare de 30 minute.

După cele 30 minute de sedimentare s-a măsurat volumul de nămol al fiecărei probe, iar pe probele de supernatant s-au efectuat determinări ale unor indicatori fizico-chimici. În tabelul 42 sînt prezentate rezultatele obținute prin tratarea apelor reziduale concomitent cu oxidant și coagulant.

Analizînd rezultatele obținute la cele 3 probe, se observă că volumul de nămol prezintă valori apropiate ($240-305 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Pentru proba 3, concentrația detergenților anionici ($31,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$) înregistrează o valoare sub limita admisă în general, la evacuarea apelor reziduale ($80 \text{ mg}/\text{dm}^3$), iar eliminarea detergenților anionici este foarte bună (98,8%). Clorurile prezintă valori apropiate pentru toate cele 3 probe. În privința oxidabilității chimice reducerea cea mai accentuată s-a înregistrat tot în cazul probei 3 (cca. 63%).

Un indicator legat de conținutul în substanțe organice al apei oxidate îl constituie substanțele organice absorbabile. Din spectroscopie în UV rezultă că în urma oxidării unor compuși clorurați cu structuri diferite, de cele inițiale, cărora le-am dat denumirea convențională de "S.O.Cl.A." (substanțe organice clorurate absorbabile). Spectrul acestora prezintă o bandă caracteristică, cu un maxim pregnant la 292 nm ($\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ nm}$) și prezintă totodată un efect hipercromic de creștere a intensității de absorbție /41/

prin alcalinizare la $\text{pH}=12$. Apariția în cantități variabile a unor substanțe organice clorurate, diferite ca structură și greutate moleculară de compușii existenți inițial în amestec, este un indiciu că are loc degradarea acestora în produse greu decelabile ca substanțe singulare. Dintre acestea, eventualele combinații, care ar putea fi decelate de o analiză specifică, unor substanțe singulare, ar reprezenta numai "vârful unui aisberg". Ar fi necesare alte cercetări speciale și minuțioase, care să elucideze structura acestor compuși și mecanismul de formare al acestora. Literatura de specialitate mai recentă, se mulțumește cu determinarea lor în "bloc" sub denumirea de TOCl , adică totalitatea compușilor organici clorurați /42/. În cercetările noastre, intensitatea absorbției acestor compuși organici clorurați (EOCLA) în UV a fost considerată un indicator ajutor al caracterizării eficienței procesului de oxidare. Acest indicator pentru seria de probe în discuție (probele 1, 2, 3) din figura 38 prezintă valoarea cea mai mare tot în cazul probei 3.

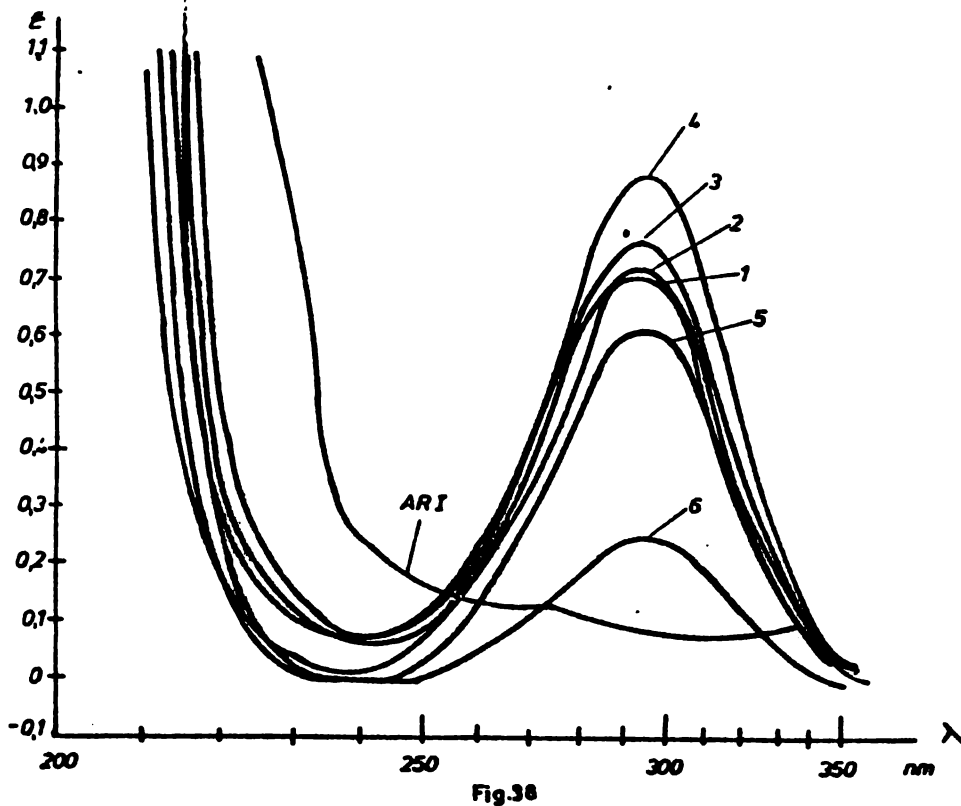


Fig.38

Intrucât majoritatea indicatorilor urmăriți, în cazul probelor de apă oxidate și coagulate, prezintă valori apropiate, doar COO-Mn are o valoare mult mai mică în cazul probei 3, după cum s-a arătat anterior, se poate aprecia că modul de lucru cel mai potrivit constă în introducerea sulfatului feros împreună cu oxidantul, la

început, așa cum s-a lucrat în cazul probei 3. O explicație ar putea-o constitui faptul că FeSO_4 introdus la începutul procesului, ca și coagulant, ar putea servi totodată și drept catalizator pentru procesul de oxidare /43, 44/.

În această variantă s-a lucrat în continuare la diferite pH -uri de coagulare (10; 9,4; 8,6; 7,6 la probele 3, 4, 5 și 6 din

Tabelul 42

Nr. pro- bci	Turbiditate		pH	COO-Mn		SOCLA $\lambda=292$ nm (dil. 1:50)	Detergenți anionici		Fosfați PO ₄ ³⁻ red. %	Cloruri Cl ⁻ red. %	Volum nămol cm ³ /dm ³			
	% ₁₀₂	red. %		O ₂ mg/dm ³	red. %		mg/dm ³	mg/dm ³				mg/dm ³		
ARI 1112	-	-	-	1023	-	0,10	900	-	730	-	1370	53	-	
1	3,5	99,7	10	478	53,3	0,72	23,0	97,4	9,2	98,7	-	17,130	240	
2	3,7	99,7	10	520	49,2	0,73	14,9	98,3	4,5	99,4	-	17,540	305	
3	25,3	97,7	10	383	62,6	0,77	31,5	96,5	9,0	98,8	30,1	97,8	16,710	280

Tabelul 43

Nr. pro- bci	Turbiditate		pH	COO-Mn		SOCLA $\lambda=292$ nm (dil. 1:50)	Detergenți anionici		Fosfați PO ₄ ³⁻ red. %	Cloruri Cl ⁻ red. %	Volum nămol cm ³ /dm ³			
	% ₁₀₂	red. %		O ₂ mg/dm ³	red. %		mg/dm ³	mg/dm ³				mg/dm ³		
3	25,3	97,7	10	383	62,6	0,77	21,5	96,5	9,0	98,8	30,1	97,8	16,710	280
4	90,7	91,8	9,4	406	60,3	0,88	24,0	96,2	14,2	98,1	28,7	97,9	16,860	280
5	64,7	94,2	8,6	407	60,2	0,62	29,9	95,6	10,7	98,5	25,5	98,1	17,470	250
6	64,0	94,2	7,6	636	37,8	0,24	25,6	96,0	8,3	98,9	33,1	97,5	17,300	200

tabelul 43). Urmărind rezultatele obținute pentru probele 3, 4, 5, 6 se constată o reducere satisfăcătoare a oxidabilității chimice pentru probele 3, 4, 5. Volumul de nămol rezultat crește cu pH-ul de coagulare. Detergenții anionici se situează în toate cazurile sub valoarea limită, iar detergenții neionici înregistrează pentru toate cele patru probe scăderi însemnate de 93-99%. Reducerea fosfaților este practic aceeași, realizându-se la pH-urile respective o eliminare a acestora de 97,5-98%. Substanțele organice clorurate aprobabile (SOCLA), așa cum rezultă din spectrele respective (fig. 38), prezintă intensități mari de absorbție pentru probele 3, 4 și 5, spectrul corespunzător probei 6 fiind mult mai slab. Luând în considerare reducerea detergenților, cantitatea de var adăugată și volumul de nămol obținut, se recomandă menținerea pH-ului de coagulare în intervalul 8,5-9,0.

În concluzie rezultă că oxidarea cu clor în prezența sulfatului ferros drept coagulant, urmată de precipitare prin alcalinizare cu lapte de var, reduce impurificarea apelor reziduale inițiale. Astfel, are loc o degradare a substanțelor organice, puse în evidență de indicatorul CCO-Mn (eficiențele realizate variază între 60-65%), detergenții transformându-se în marea lor majoritate (95-97% cei anionici și 98-99% cei neionici) în compuși organici clorurați. Turbiditatea apelor tratate se reduce la valori mici, 25-90^o SiO₂, adică se realizează o eliminare a turbidității de 92-98%, concomitent cu o eliminare avansată a fosfaților la 25-33 mg/dm³, adică o reducere de 97-98%. Această oxidare necesită însă o cantitate mare de clor, rămânând în apă o cantitate mare de clor rezidual. Valoarea clorurilor prezente în apa oxidată prezintă o creștere accentuată, datorită îndecăbi folosirii hipocloritului drept agent de oxidare. Totodată rezultă și o cantitate apreciabilă de nămol, format din hidroxizi de fier, de magneziu, fosfați de calciu, etc.

Deoarece valoarea detergenților anionici rămași este cu mult sub limita admisă, chiar pentru evacuarea lor în rețeaua de canalizare, următoarea etapă a cercetărilor a avut drept scop reducerea consumului de oxidant, în varianta procedurii combinat de oxidare și coagulare. S-au efectuat o serie de determinări, în condițiile optime stabilite anterior, oxidarea făcându-se la pH=7 cu doze de oxidant variind în raportul molar Cl₂/CCO-Mn de la 1,1/1 la 4,6/1.

Drept coagulant s-a utilizat sulfat ferros, în doze de

1cc mg/dm³, la un pH=8,5-8,9. Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 39 și 40. Din cele două grafice se observă că odată cu

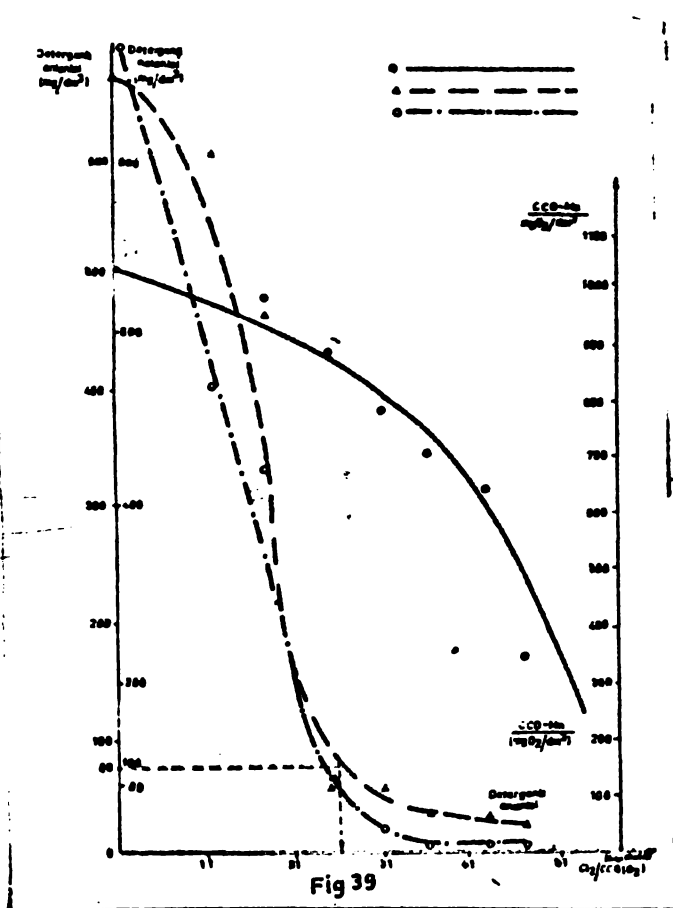


Fig 39

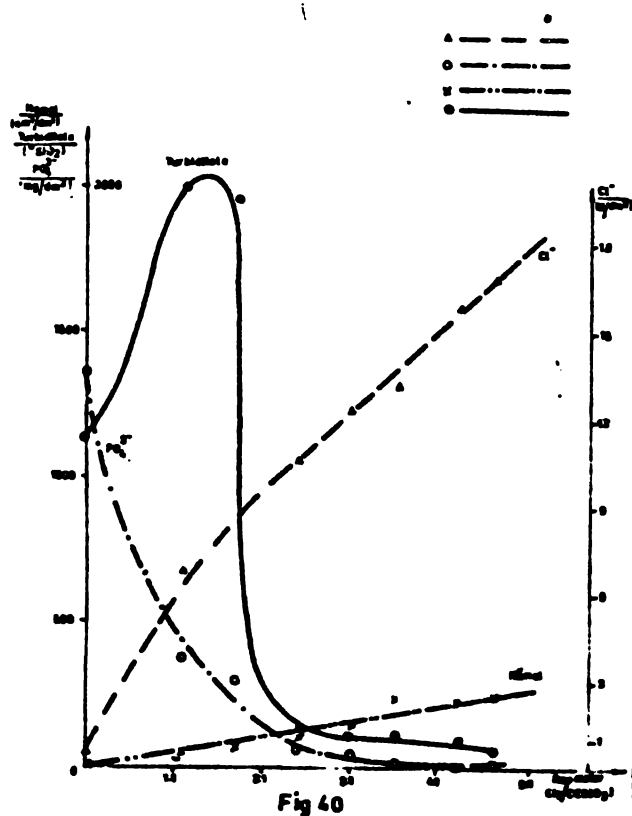
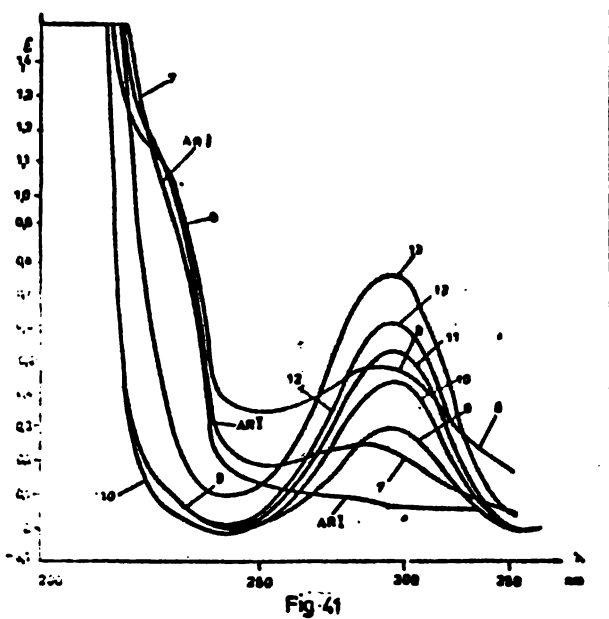


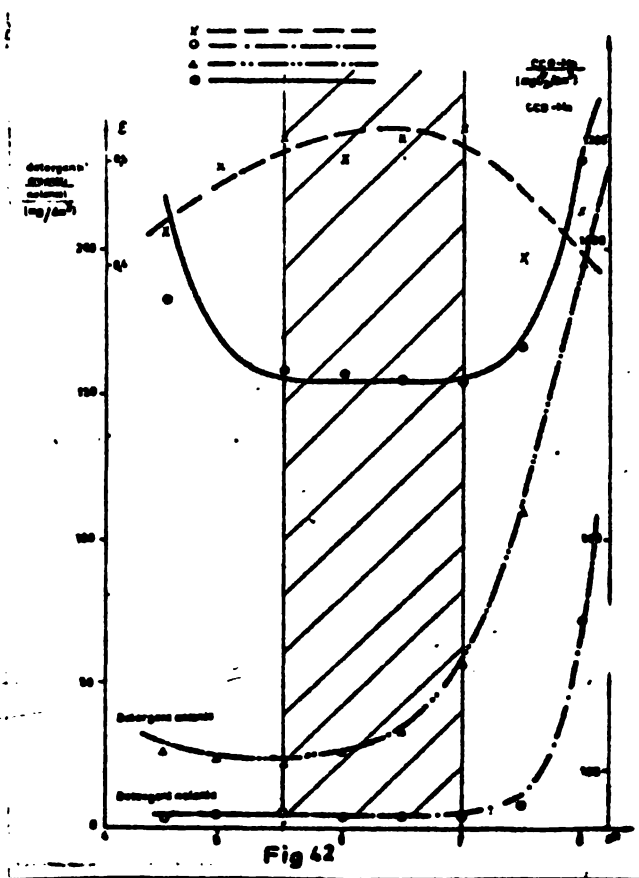
Fig 40

creșterea dozelor de oxidant, peste raportul molar $Cl_2/CCO-Mn = 1/1$ se înregistrează o scădere accentuată a detergentilor și a turbidității apelor. Indicatorul global $CCO-Mn$ descrește mai lent, o scădere mai pregnantă avînd loc deabia la raporturi mari, de peste cea. $4/1-Cl_2/CCO-Mn$. Oxidarea mai lentă a substanțelor organice este confirmată și de valorile intensităților de absorbție ale indicatorului convențional, substanțe organice clorurate absorbabile (figura 41). Aceste arată că dacă la raporturi mici de oxidant/ $CCO-Mn$ se realizează o distrugere a grupelor active de detergent (absorbția maximă în cazul probeilor 7,8 care sînt și deplasate spre stînga), pentru degradarea substanțelor organice sînt necesare raporturi mult mai mari. Deoarece raporturile mari nu se justifică nici economic și nici tehnic, se pot considera drept rapoarte optime, raporturile molare $Cl_2:CCO-Mn$ de 2,5:1 și 3:1, (probele 9 și 10), cînd se obțin reduceri mari ale detergentilor anionici (cca. 92%) și neionici (cca. 95%). Totodată se realizează o reducere a volumului de sîmol și a ciorurilor, apa oxidată avînd valori satisfă-



cătoare pentru principalii, indicatori de impurificare.

Pentru a elimina dificultatea menținerii stricte a valorii pH-ului de oxidare la pH 7, s-au stabilit limitele în care aceasta poate varia fără a perturba bunul mers al procesului. Astfel s-au făcut oxidări la pH-uri cuprinse între 4,5 și 8, iar rezultatele obținute pentru indicatorii de impurificare urmăriți sînt redate în figurile 42 și 43. Din analiza acestor rezultate se observă că domeniul optim al pH-ului proconului de oxidare este cuprins între pH=5,5 și 7. S-a ales valoarea 7 drept limită superioară a acestui interval, deoarece la pH-uri mai mari se înregistrează creșteri destul de însemnate ale unor indicatori de impurificare cum ar fi: consumul chimic de oxigen, detergenți anionici și neionici, turbiditate, fosfați, ceea ce confirmă scăderea capacității de oxidare a clorului la pH-uri alcaline. Limita inferioară pentru pH-ul de oxidare este impusă de faptul că la valori mici consumul chimic de oxigen prezintă o creștere accentuată.



Avînd în vedere considerațiile arătate mai înainte,

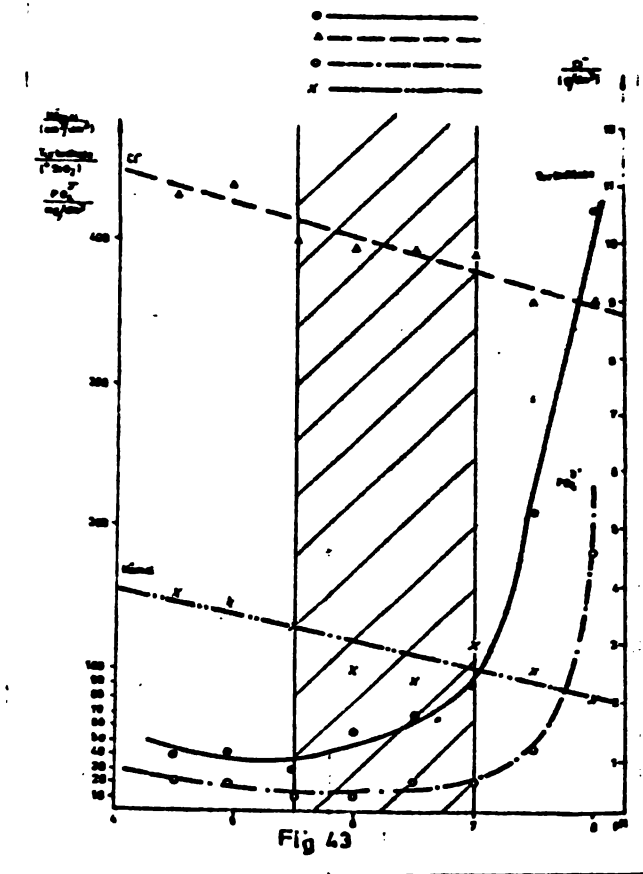


Fig. 43

se poate conchide că pH-ul optim de oxidare poate varia în domeniul de valori cuprins între pH=5,5 și pH=7, dar se recomandă să se lucreze la pH-uri spre limita inferioară a domeniului.

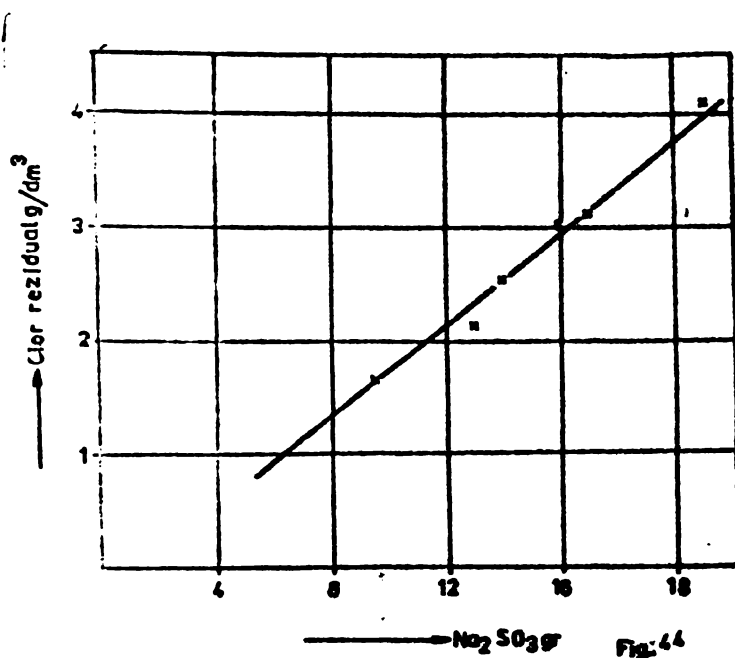
Pentru reducerea impurificării organice totale (CCO-Mn) și a substanțelor organice clorurate s-au făcut încercări de epurare avansată a acestor ape prin metoda adsorbției pe cărbune activ. S-a lucrat cu apă oxidată și coagulată în condiții optime, care a avut CCO-Mn = 353 mg/dm³ substanțe organice clorurate decolabile în UV cu $\Sigma = 0,5$, clor rezidual = 2170

mg/dm³, pH = 8,7.

Intrucât clorul rezidual din apă ar duce la consumuri excesive de adsorbant, a fost necesar ca în prealabil acesta să se îndepărteze din apa tratată. În acest scop s-a aplicat metoda aerării și adausul de substanțe anticlor.

Prin aerarea apei adusă în prealabil la pH=5 clorul se îndepărtează în cca. 15 minute. S-au efectuat și încercări de eliminare a excesului de clor utilizând substanțe anticlor și anume sulfitul de sodiu. S-a lucrat cu un conținut diferit de clor rezidual, cuprins între 1747-4090 mg/dm³. Rezultatele determinărilor au permis stabilirea dependenței dintre cantitatea de clor rezidual și doza necesară de sulfat de sodiu, prezentată în figura 44. Doza de sulfat de sodiu este de cca. 3 ori mai mare decât cea stoichiometric calculată. De remarcat că în probele cu doza optimă de sulfat de sodiu valoarea pH-ului final al apei a fost totdeauna de cca. 6,6.

După eliminarea clorului rezidual s-a trecut la aplicarea metodei adsorbției. Determinările au fost efectuate atât în regim static cât și dinamic. Încercările de adsorbție în regim static au avut ca scop stabilirea timpului optim de contact și trasarea izotermei de adsorbție, indicatorii urmăriți fiind CCO-Mn și spectrul



În UV s-a utilizat cărbune activ indigen, sub formă de pulbere. Din datele analitice obținute și din spectrele UV ale probelor nediluate s-a stabilit că timpul optim este de 15 minute, când reducerea CCO-Mn a fost de 62%.

Izoterma de adsorbție după Freundlich, trasată în coordonate logaritmice, a permis calcularea pantei dreptei ($1/n$) și a distanței la origine ($\log a$) (tabelul 44).

Tabelul 44

Nr. probei	C	$\frac{x}{m}$	$\log c$	$\log \frac{x}{m}$	a	$\frac{1}{n}$
1	181,70	342,6	2,25935	2,53479		
2	134,70	218,7	2,12775	2,33985		
3	102,70	83,4	2,01157	1,92117		
4	102,70	62,6	2,01157	1,79657		
5	106,65	49,3	2,02776	1,69285	1,39	1,05
6	94,95	43,0	1,97749	1,63347		
7	90,97	37,4	1,95890	1,57287		
8	87,05	33,3	1,93977	1,52114		
9	83,07	30,0	1,91944	1,47712		

Urmărind spectrele în UV ale apei după adsorbție (figura 45), se observă că față de apa oxidată, conținutul în substanțe organice clorurate absorbabile a scăzut, practic nemaiapărând picul de la lungimea de undă caracteristică acestora. Încercările de adsorbție în regim dinamic s-au făcut în colțane cu cărbune activ indigen granulat la un debit de $0,25 \text{ dm}^3/\text{h}$. După fiecare treaptă de adsorbție s-a determinat CCO-Mn și s-au trasat spectrele în UV (figura 46). Rezultatele obținute după cele trei trepte de adsorbție sînt prezentate în tabelul 45. Se observă că după adsorbție nu se mai evidențiază prezența substanțelor organice clorurate absorbabile, iar CCO-Mn s-a redus pînă la $55,3 \text{ mg/dm}^3$, ceea ce reprezintă o reducere de 84%.

În concluzie, în urma experimentărilor efectuate pe apele reziduale cu conținut de detergenți, s-a stabilit că, dintre procedeele studiate cea mai mare eficiență în epurarea acestor ape re-

ziduale a prezintă aplicarea procedurii combinat de oxidare și coagulare, urmat de adsorbție /45/.

Tabloul 45

Nr. treptelor	I	II	III
CCO-Mn inițial, mg O ₂ /dm ³	353	353	353
CCO-Mn rezidual, mg O ₂ /dm ³	189,5	110,5	53,3
% reducere	46,0	68,7	84,3

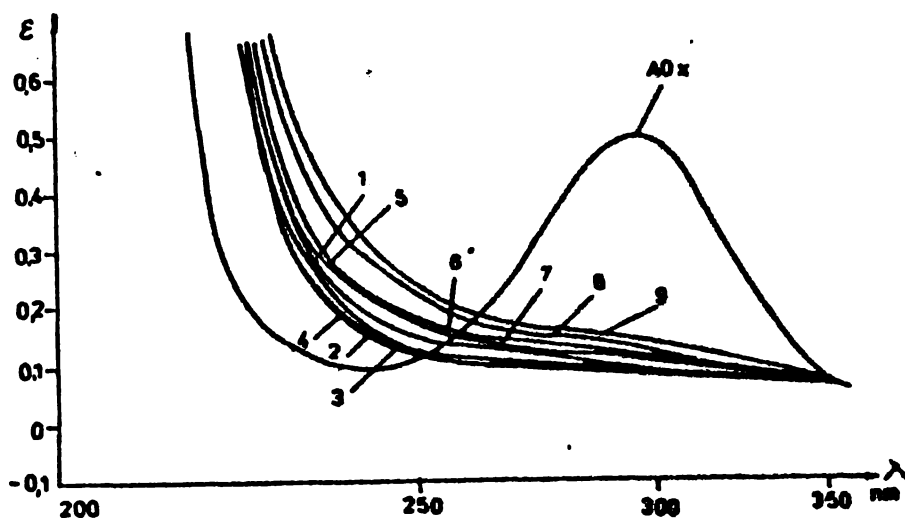


Fig. 45

Prin aplicarea acestor metode fizico-chimice caracteristicile apelor epurate sînt următoarele: pH = 6,5; turbiditate 2,5°D₁₀; CCO-Mn = 53,3 mg/dm³; detergenți anionici = 0; detergenți neionici = 2; substanțe organice clorurate absorbabile = absente.

Acstea valori arată că prin tehnologia de epurare fizico-chimică stabilită se poate realiza o epurare avansată a apelor reziduale cu coajă și detergenți.

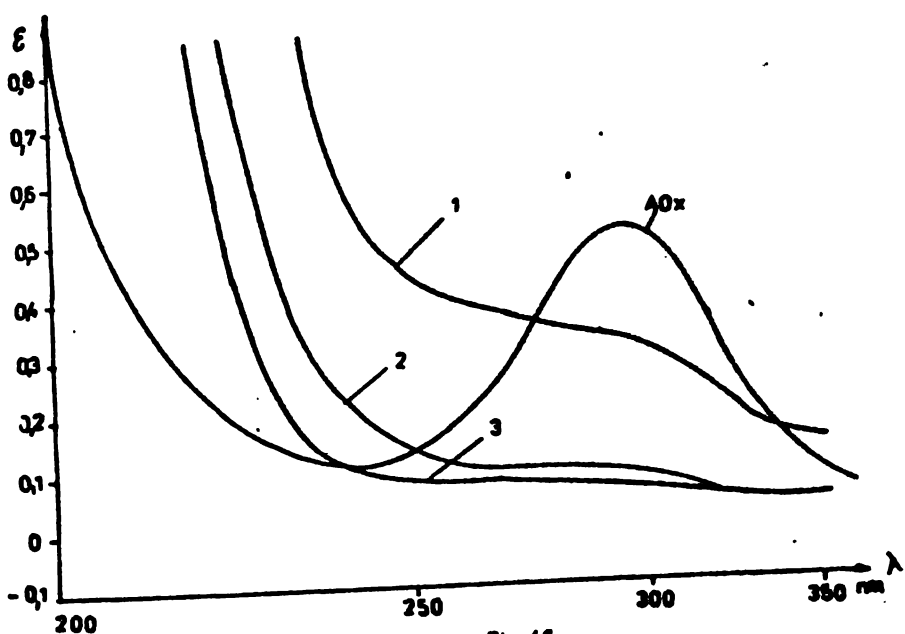


Fig. 46

BIBLIOGRAFIE

- /1/. Mainck F., Stoof H., Kohlachütter H., Industrielle Abwässer, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1960, p. 510
- /2/. Cocheci V., Taubert R., Martin A., Vlăd L., Sămărășitan P., Dalea V., Lőrinczi A., Husz W., Buletin științific și tehnic al IPT "Traian Vuia" Timișoara, tom 16(30), fasc.1, 1971, p.27-46
- /3/. Nakamoto K., Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 166, New York, (1963)
- /4/. Horington E.F., Kynaston W., Chem.Soc. 1955, p.3555
- /5/. Enshwiller G., Compt.rom., 238, 1954, p.1414
- /6/. Simon M., L'eau 229, 1966, p.17
- /7/. Wirz W.W., Galvanotechnik, 1, 1960, p.1
- /8/. Wirz W.W., Galvanotechnik 5, 1964, p.47
- /9/. Oehme F., L'eau, 237, 1966, p.39-41
- /10/. Cocheci V., Taubert R., Martin A., Bul.St.și Tehnic, IPT, tom 14 (28) fasc.2, 1969, p.497
- /11/. Oehme F., Galvanotechnik 5, 1961, p.111
- /12/. Sierp F., Die dewerblichen und industriellen Abwässer, 463, Spring Verlag, Berlin, 1967.
- /13/. Cocheci V., Taubert R., Winter F., Retezen E., Bul.St.și Tehnic al IPT "Traian Vuia" Timișoara, tom.12(26) fasc.1, 1967
- /14/. Jung H., Schröder W., Textil-Praxis 5, 534, 1950
- /15/. Torcsay F., Mag.Text.Techn.7, 322, 1965
- /16/. Hamburger B., Textil-Praxis 1, 39, 1966
- /17/. Negulescu M., Epurarea apelor uzate industriale, 228, 1968, Ed. Tehnică, București, 228, 120
- /18/. Huber L., Die 3.Reinigungsstufe und die Wasser- und Abwasserbelüftung, vol.12 R.Oldenbourg, München, 1965, p.149
- /19/. Ohle W., Vom Wasser 20, 11, 1953
- /20/. Warnet J., Die 3.Reinigungsstufe und die Wasser- und Abwasserbelüftung, vol.12, R.Oldenbourg, München, 1965, p.9
- /21/. Owen R., Sew.and Ind.Wast.25, 548, 1953.
- /22/. Stamm W., First I., Int.Conf.Wast.Poll.Constr.London 1962(1964)

- /23/. Cocheci V., Martin A., Sămărghitan P., Husz W., Bul. St. și Tehn. IPT, fasc. 2, 1971.
- /24/. Cocheci V., Taubert R., Martin A., Husz W., Vlad L., Sămărghitan P., Dalea V., Lörinczi E., Bul. St. și Tehn. IPT, Fasc. 1/1971, p. 27-46
- /25/. Bhagavantam S., Venkatavagudu T., Proc. Indian Acad. Sci., 9A, 224, 1953
- /26/. Maarsen J.W., Smit M.C. Matze, J. Rec. Fran. Chim. 76, 731, 1957
- /27/. Ribbon J.H., J. Chem. Phys., 5, 166, 1937
- /28/. Benedict W.S., Garlar N., Plyer E.K., J. Chem. Phys., 24, 1, 199, 1956
- /29/. Cocheci V., Taubert R., Martin A., Husz W., Bul. St. și Tehn. IPT, tom. 17(31), fasc. 1, 1972, p. 21-30
- /30/. Cocheci V., Martin A., Vlad L., Dalea V., Husz W., Lörinczi E., Bul. IP "Traian Vuia" Timișoara, tom. 19 (33), fasc. 2, 1974
- /31/. Cocheci V. și colaboratorii, Bazele Tehnologiei Chimice, vol. II, Litografie IPT "Traian Vuia" Timișoara 1979, p. 68.
- /32/. Black A.P., Ball A.L., Bondet E.A., Journ. AWWA, februarie 1959, p. 247-263
- /33/. Kaspar D.R., Theoretical and experimental investigation of the flocculation of charged particles in aqueous solution by polyelectrolytes of opposite charge, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1971
- /34/. Cocheci V., Martin A., Burtică G., Mășu S., Bul. St. și Tehn. IPT "Traian Vuia" Timișoara nr. 1, fasc. 1 1981, p. 1
- /35/. Cocheci V., Martin A., Burtică G., Mășu S., Bul. St. și Tehn. IPT "Traian Vuia" Timișoara nr. 1, fasc. 1, 1981, p. 15
- /36/. Cohen J.M., Rourke G.A., Woodward R.L., Natural and Synthetic Polyelectrolytes as Coagulant Aids, JAWWA, aprilie 1958, p. 50, 463
- /37/. Convai R., Biodegradation Testing of Typical Detergents in "Industrial Usage", A.S.R. 55-1966
- /38/. Beckmanns I., Enlèvement des détergents dans les eaux, in La Tribune du Coagulateur, 22, partie, nr. 304, 1969, p. 125
- /39/. Anasta V., Removal of synthetic detergents from industrial effluent waters in Chem. Prom, 1963, 13, p. 128

- /40/. Vaicum L., Biodegradabilitatea detergenților, Ed. Acad., 1976
- /41/. Pogany I., Banciu M., Metode fizice în chimia organică, Ed. științifică, 1972
- /42/. Kühn W., Sander R., Bildung und Verhalten von polaren organischen Chlorverbindungen, Angler-Sanato Institut der Universität Karlsruhe, 1979, p.171
- /43/. Weber W.I., Physico-chemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, New York, 1971, p.363
- /44/. Laubusch E.I., Chlorine Waste-water chlorination, Reinhold Publ. Corp, New York, 1969, p.415
- /45/. Coșeci V., Martin A., Lörinczi E., Vlah L., Burtică G., Dintr-un Sul.șt.și tehnic, seria Chimie, fasc.1, 1982 (sub tipar).

8. C O N C L U Z I I

Cercetările întreprinse asupra procesului de coagulare, etapă esențială în tratarea și epurarea apelor, au dus la o serie de concluzii dintre care vom menționa pe cele mai importante.

1. Multitudinea efectelor procesului de coagulare, aplicat în tehnologia apei, a scos în evidență că domeniul acțiunii acestui tratament depășește cu mult eliminarea turbidității (limpezirea), acțiune la care adeseori este limitat. În privința mecanismelor care guvernează coagularea, considerăm posibilă, în funcție de diferitele condiții, preponderența una sau altora din factorii: forțe de atracție sau respingere coulombiană; forțe de formare a unor legături chimice cum ar fi forțele van der Waals-London, legături de hidrogen, forțe de împingere a particulelor prin punți de molecule polimere; forțe de adsorbție sau pur și simplu înglobarea particulelor în suspensie în precipitate gelatinoase și voluminoase.

2. Ținând seama de cantitățile marcu crescînde de coagulanți cercetările efectuate în vederea lărgirii gamei lor, au condus la obținerea avantajosă din punct de vedere economic, pornind de la unele deșuri industriale, a coagulanților anorganici complecși denumiți convențional FERALTEI, FERIL, FERAKIMIN, FERABIMIN, FERABIMILON.

3. Pentru o caracterizare mai aprofundată și mai completă a coagulanților anorganici complecși s-au stabilit domeniile optime ale pH-urilor de hidroliză și de coagulare, au fost studiate spectrele în infraroșu și spectrele X ale produșilor de hidroliză la diferite pH-uri.

4. Ținînd seama că în coagularea cu săruri ale metalelor polivalente, procesul de hidroliză joacă un rol foarte important, s-au efectuat cercetări pentru determinarea influenței temperaturii, a mediului de reacție, precum și a concentrației asupra hidrolizei unor amestecuri de săruri ale cationilor polivalenți, în raporturi în care acțiunea se găsește în coagulații anorganice complecși. Pe baza datelor obținute s-au dat unii parametri cinetici ale procesului, cu ajutorul ecuațiilor integrale de viteze și prin metoda diferențială a lui van't Hoff. Rezultat la obținut asupra variației în timp a produsului de hidroliză, ar putea fi aplicat asupra entropiei de activare au dus la concluzia că procesul depune unui ordin unitar de reacție, hidroliza avînd loc după un mecanism monomolecular.

5. Cercetările întreprinse în scopul stabilirii dozei optime de coagulant în funcție de parametri determinanți ai procesului, au permis stabilirea unor relații de interdependență a principalilor factori ai coagulării. Astfel pentru coagulații sulfat de aluminiu și FERALTI S, pe baza a numeroase determinări și cu ajutorul analizei de regresie s-au stabilit relații, care exprimă doza optimă, de coagulant în funcție de temperatură, oxidabilitate, turbiditate.

6. Studiile întreprinse în vederea coagulării direct pe filtre rapide cu nisip, în scopul concentrării într-o singură instalație a coagulării, decantării și filtrării au permis stabilirea unei relații de interdependență între depunerea specifică și principalii parametri care o determină: diametrul particulelor în suspensie, viteza de filtrare, grosimea straturii filtrant, durata filtrării. Ecuația stabilită își găsește o bună aplicabilitate pentru durate ale procesului de filtrare sub 5-6 ore și pentru particule cu $d < 10-12 \mu$.

S-a pus în evidență de asemenea că, gradul elementar al reținerii particulelor și în consecință parametrul filtrării, crește proporțional cu mărimea particulelor și cu adăusul de coagulant și invers proporțional cu creșterea vitezei de filtrare. Rezultatele obținute pot servi de asemenea, la stabilirea criteriilor de optimizare a instalațiilor industriale de filtrare.

7. În vederea stabilirii eficienței procesului de coagulare în general și a coagulanților anorganici complecși în special s-a întreprins studii privind aplicarea acestora la diferite tipuri de apă pentru a se reduce la minimum pierderile de coagulant și a turbidității. În urma acestor studii s-au obținut rezultate obținute.

a. Aplicarea coagulării la purificarea apei potabile, prin utilizarea dintr-o uzină mecanică și fiind un coagulant activ în suspensii și fosfați, determină o reducere foarte înaltă a conținutului de fosfați și a turbidității, în cazul surselor de apă cu ioni anorganici complecși FERRIL, FERALTI și FERAL S. Astfel s-a realizat și o micșorare a volumului de sămole, necesită ca și a gradului de competitivare a acestuia. Procesul decurge cu o viteză de deplină mare.

Spectrele în IR, înregistrate asupra sămelorilor de apă potabilă obținute, au indicat un conținut de fosfor și matri și de coagulant activ metalici în cantități relativ scăzute, față de sursă.

Laptele de vac provine și din sursă de coagulant activ.

ținutului de fosfați chiar la pH-uri acide, dar pentru o eliminare mai avansată a turbidității este necesar un pH neutru sau slab bazic. Spectrele în IR, efectuate asupra nănelurilor obținute în acest caz, au arătat că acestea sînt formate din fosfați neutri. Intensificarea benzii de la 1400 cm^{-1} indică un număr mare de legături Ca-OH , ceea ce presupune prezența hidroxiapatitei în cantitate mare. Lipsesc fosfații acizi.

Foliol electroliți utilizați au avut doar un efect de adjuvanți de coagulare, conducînd la o viteză mai mare de sedimentare, efectul de epurare fiind redus.

b. Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale din industria galvanotehnică a condus la rezultate, care demonstrează că folosirea acestui proces, ca primă etapă a epurării chimice duce atît la îndepărtarea suspensiilor existente, cît și la micșorarea conținutului de ioni CN^- din aceste ape.

În scopul unei eliminări foarte avansate a ionului cian s-a elaborat o nouă metodă oxidativă, folosind soluții de clor-bioxid de clor, care dă rezultate foarte bune.

c. Coagularea ca primă etapă a procesului de epurare a apelor reziduale din industria textilă, care au o compoziție foarte complexă, datorită multitudinii substanțelor folosite în special în sectoarele de finisaj, s-a dovedit a fi deosebit de eficientă, prin folosirea coagulanților anorganici complecși PARAL și PARALTIQ, realizîndu-se o scădere apreciabilă a gradului de impurificare. Adăsurile de polielektrolit permit micșorarea dozei de coagulant cu 30%, mărind concomitent viteza de sedimentare.

d. Aplicarea coagulării la epurarea unor ape reziduale cu conținut complex de detergenți și cu turbiditate ridicată a condus la rezultate nesatisfăcătoare în privința reducerii turbidității și a oxidabilității chimice.

Studiindu-se eficiența unor procedee combinate de epurare a acestor ape reziduale, s-a ajuns la elaborarea unui proces tehnologic cuprinzînd o etapă de oxidare și coagulare, urmată de adsorbție.

Prin aplicarea acestui procedeu fizico-chimic, caracteristicile apelor epurate au fost următoarele: $\text{pH}=6,5$; turbiditate $2,5$; $^{\circ}\text{SiO}_2$; $\text{COO-Mn}=55,3\text{ mg/dm}^3$; detergenți anionici = \emptyset ; detergenți cationici = \emptyset ; substanțe organice clorurate absorbabile = absente.

Aceste valori atestă că prin tehnologia de epurare propusă se poate realiza o epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de detergenți.

e. In scopul determinării eficienței polimerilor indigeni de tip MEDASOL (elaborați de ICPAO-Mediaș) s-au efectuat studii cu privire la aplicarea acestora în tratarea unor ape de suprafață.

Cercetările au reliefat că, utilizarea polielectroliților cationici și anionici și a polimerilor neionici la tratarea apelor de suprafață conduce la îmbunătățirea procesului de tratare a apei, în cazul utilizării lor ca adjuvanți de coagulare. Doza de sulfat de aluminiu, necesară tratării apei, se reduce cu 25%.

Utilizând polielectroliții cationici și anionici la coagularea cu sulfat de aluminiu, se îmbunătățesc caracteristicile de filtrare a nămelurilor, obținute, ceea ce permite lărgirea gamei posibilităților de tratare a acestora.

Utilizarea polielectroliților cationici de tip MEDASOL ca agenți de coagulare, în doze de 0,1-1,8 mg/dm³ și la pH=5-6 sau pH=10 realizează o reducere a turbidității cu 97-99,7%, în funcție de valoarea inițială a turbidității.

Folosirea polielectroliților anionici de tip Medasol ca agenți de coagulare, a condus în condiții optime de pH (5,5-10) la reduceri de maxim 93% din turbiditatea inițială; iar polimerii neionici au condus la reduceri de maxim 85% din turbiditatea inițială.

Polielectroliții indigeni, de tip Medasol, au fost testați comparativ cu produsele similare străine cu prestigiu pe piața internațională. Începăturile au demonstrat că polielectroliții anionici de tip Medasol dau rezultate și au comportare asemănătoare cu cea a polielectrolitului anionic Separan AP, 30, iar polimerii neionici de tip Medasol cu produsul Praestol 300.

Testările produșilor Medasol pe culturi celulare a indicat lipsa toxicității sub 0,0005% pentru polielectrolitul cationic și sub 0,0001% pentru produșii anionici sau neionici, iar testările bacteriostatice și testările asupra faunei au indicat lipsa toxicității sub limita de 0,5% pentru cei cationici, respectiv de 0,01% pentru anionici și neionici.

Prețul de cost al tratării apelor, utilizând doza optimă de sulfat de aluminiu și de polielectrolit Medasol se reduce cu 8-40% față de prețul de cost al tratării clasice doar cu sulfat de aluminiu, în funcție de gradul de încărcare al apei.

8. Pentru urmărirea comportării la scară industrială a coagulanților anorganici complecși, au fost efectuate încercări cu coagulantul FERALTI S și comparativ cu sulfat de aluminiu, într-o stație de epurare orășenească, în care ajung apele reziduale menajere

și industriale de pe raza orașului respectiv, debitul apelor reziduale industriale fiind de 1,5 ori mai mare, decât al apelor reziduale menajere.

Deși încercările de coagulare au fost efectuate într-o instalație improvizată pentru administrarea reactivilor, care nu putea asigura evident condiții optime, stația de epurare nefiind prevăzută cu faza de coagulare, rezultatele obținute au fost întru-tul corespunzătoare, evidențiind următoarele:

- introducerea fazei de coagulare a dus la creșterea substanțială a eficienței epurării. S-au obținut rezultate deosebit de bune la principalii indicatori, folosind FERALTI S, în doze care au reprezentat doar 44% din doza de sulfat de aluminiu folosită, concomitent cu un timp de sedimentare cu 23% mai mic;

- analizele bacteriologice au arătat că folosirea reactivului FERALTI S permite o reducere în jur de 90% a indicatorilor de impurificare bacteriologică.

9. Prezenta teză reprezintă sinteza și sistematizarea unui material experimental din 3 brevete de invenție și din 18 note științifice în colaborare, publicate în diverse reviste de specialitate.