

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE TRATARE A APELOR DE ADÂNCIME PRIN OXIDARE CU DIOXID DE CLOR ȘI CLOR

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

Ing. DALILA MARȘAVINA

Conducător științific: prof.dr.ing. AUREL IOVI
Referenți științifici: prof.dr.ing. CHIRIAC ADRIAN
C.S.I.dr.ing. SAVI CECILIA
prof..dr.ing. NEGREA PETRU

Ziua susținerii tezei: 29.10.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | 12. Ingineria sistemelor |

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2010

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

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

„Încearcă nu să fii un om de succes,
ci un om de valoare”
Albert Einstein

Cuvânt înainte

Prezenta Teză de doctorat este rezultatul studiilor efectuate în perioada 2000 – 2009, prin activitatea complexă desfășurată în cadrul companiei de apă Aquatim din Timișoara.

Lucrare își propune abordarea unei problematici importante și actuale de cercetare, în domeniul alimentărilor cu apă.

Vreau să cred că munca mea, concretizată în această Teză de doctorat, va contribui într-o măsură cât de mică la îmbunătățirea condițiilor de calitate privind alimentarea cu apă potabilă, nu doar pentru locuitorii municipiului Timișoara, ci și pentru aceia din județul Timiș, care, cu siguranță, au nevoie de sprijinul unor specialiști cu suflet și competență.

Cu acest prilej mulțumesc tuturor celor care, prin îndrumarea profesională continuă și prin suportul moral, au contribuit decisiv la finalizarea acestei lucrări.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat, Prof.dr.ing. Aurel Iovi, care mi-a coordonat activitatea cu profesionalism și m-a îndrumat, în toți acești ani, într-o manieră elegantă și distinsă.

Adresez mulțumirile mele membrilor comisiei de doctorat, care prin analiza atentă și aprecierile asupra lucrării, au certificat valoarea intrinsecă a Tezei de doctorat: doamnei C.S.I dr.ing Cecilia Savii, domnului Prof. Univ.dr.ing. Adrian Chiriac și domnului Prof.dr.ing. Petru Negrea.

Vreau să îi mulțumesc doamnei Prof.dr.ing. Georgeta Burtică care, cu generozitate mi-a împărtășit cunoștințele și experiența dumneaei și mi-a coordonat o anumită perioadă activitatea de cercetare.

Mulțumesc în mod deosebit domnului Director General Ilie Vlaicu, care a crezut întotdeauna în activitatea de cercetare care trebuie să se îmbine armonios cu activitatea de producție și m-a încurajat pe parcursul elaborării Tezei de doctorat.

Adresez, de asemenea, mulțumiri pentru ajutorul primit, mai ales în finalizarea tezei, domnului Dr.chim. Corneliu Bogatu.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele, fiului meu Cosmin și soțului meu Liviu, care cu dragoste mă susțin și alături de ei, pot să spun în fiecare zi că viața e frumoasă.

Dedic această Teză de doctorat părinților mei, cu cele mai alese gânduri de respect și mulțumire.

Timișoara, octombrie 2010

Dalila Marșavina

Marșavina, Dalila

Contribuții la studiul proceselor de tratare a apelor de adâncime prin oxidare cu dioxid de clor și clor

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 45, Editura Politehnica, 2010, 158 pagini, 93 figuri, 84 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-194-8

Cuvinte cheie: oxidare, filtrare, clor, dioxid de clor, clorit, clorat, raport masic, zeolit, stație pilot

Rezumat,

Rezumat: Studiile de laborator și în faza pilot realizate în teza de doctorat se referă la tratarea apelor de adâncime prin oxidarea compușilor humici, a fierului, manganului și amoniacului cu dioxid de clor și clor. S-a evidențiat că procesul de oxidare cu dioxid de clor a compușilor humici a fost dependent de raportul masic oxidant: carbon organic și pH, iar produșii de reacție au fost cloritul, cloratul și cloroformul. În cazul tratării apelor de adâncime, fierul și manganul au fost oxidați de dioxid de clor și clorit la hidroxid feric și dioxid de mangan, iar prin clorul introdus amoniacul a fost convertit în mono- și dicloramină. Concentrațiile cloroformului format s-au corelat linear cu timpii de reacție corespunzători. Prin utilizarea în procesul de filtrare a apei de adâncime aerate a unui filtru zeolitic manganizat în faza pilot, s-au obținut eficiențe mai mari decât cele determinate pentru un filtru cu nisip cuarțos, iar concentrațiile minime ale manganului din efluentul filtrului manganizat au fost sub limita admisă. A fost elaborată o tehnologie brevetată pentru tratarea apelor de adâncime aerate, cu dioxid de clor și clor prin filtrare pe zeolit. Rezultatele obținute în laborator au fost confirmate prin studii în faza pilot, care au evidențiat oxidarea avansată a fierului și manganului prin aerare, tratare cu dioxid de clor și clorit, urmată de separarea precipitatelor prin filtrare pe zeolit în două faze.

CUPRINS

Titlu	Pag.
Introducere	7
Partea întâi: Studii teoretice	9
Capitolul I. Clasificarea apelor în funcție de caracteristicile fizico-chimice	9
1. Considerații generale	9
2. Compușii fierului și manganului din ape	10
3. Reacțiile fierului și manganului în sisteme apoase	12
4. Sisteme disperse ale fierului și manganului	12
5. Necesitatea îndepărtării fierului și manganului din apă	14
A. Dezavantajele prezenței fierului	14
B. Dezavantajele prezenței manganului	14
Capitolul II. Factorii fizico-chimici care influențează procesul de deferizare-demanganizare a apei	16
1. Factorii chimici	16
A. Natura minerală sau organică a compușilor de fier și mangan	16
B. Alcalinitatea bicarbonatică și pH-ul apei	16
C. Dioxidul de carbon și duritatea temporară a apei	17
D. Oxigenul și potențialul de oxido-reducere	18
E. Complecșii humici și ferobacteriile	20
F. Compușii azotului și clorurile	20
G. Compușii sulfului	21
H. Temperatura și rezistivitatea apei	21
2. Prescripții și normative	22
Capitolul III. Procedee de tratare aplicate apelor de adâncime	23
1. Aerarea	23
A. Considerații generale	23
B. Instalații de aerare deschise	23
C. Instalații de aerare în amestecătoare sau oxidatoare sub presiune	25
2. Tratarea apelor de adâncime cu reactivi chimici	25
A. Procedee chimice de eliminare a CO ₂	25
B. Procedee chimice de oxidare	26
C. Utilizarea fosfaților în procesul de deferizare-demanganizare	30
3. Filtrarea	31
A. Considerații generale	31
B. Prefiltre	31
C. Filtre suspensionale	32
D. Filtre rapide	32
E. Filtre sub presiune	33
F. Filtre de contact tubulare	34
G. Filtre cu cărbune activ	34
H. Filtre biologice	34
I. Filtre cu mase cationice sau schimbători de ioni	34
J. Filtre catalitice	35
K. Filtre cu zeoliți	36
4. Tratarea apelor cu complecși humici de fier și mangan	37
5. Metode speciale de tratare	37

6 Cuprins

A. Osmoza reversibilă	37
B. Electrodializa	38
C. Distilarea	38
6. Alegerea schemei tehnologice de tratare	38
A. Alegerea schemei tehnologice pe baza încercărilor efectuate pe stații pilot	39
B. Alegerea schemei tehnologice pe baza indicatorilor fizico -chimici ai apei brute	39
C. Procedee de tratare aplicate la stațiile de tratare apă subterană din Timișoara	40
Partea a doua: Studii experimentale	44
Capitolul IV. Caracterizarea fizico-chimică a apelor de adâncime	44
1. Starea apelor subterane	44
2. Calitatea surselor de apă de adâncime care alimentează stațiile de tratare apă din Timișoara	45
A. Analiza variației concentrațiilor de fier	52
B. Analiza variației concentrațiilor de mangan	53
C. Analiza variației concentrațiilor de amoniu	54
D. Concluzii	55
Capitolul V. Studii asupra oxidării compușilor humici cu dioxid de clor și clor	56
1. Modul de lucru	56
2. Oxidarea compușilor humici cu dioxid de clor	57
A. Evoluția gradului de oxidare în funcție de rapoartele masice dioxid de clor : carbon organic	57
B. Formarea cloritului și cloratului	62
C. Formarea cloroformului	66
3. Oxidarea compușilor humici cu clor	67
A. Evoluția gradului de oxidare în funcție de rapoartele masice clor:carbon organic	67
B. Formarea cloroformului	72
C. Concluzii	73
Capitolul VI. Tratarea apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor	75
1. Modul de lucru	75
2. Oxidarea fierului și manganului cu dioxid de clor și clorit	75
3. Transformarea amoniacului în cloramine și formarea cloroformului	80
4. Concluzii	84
Capitolul VII. Utilizarea zeolitului indigen pentru reținerea manganului din ape într-o instalație pilot	86
1. Modul de lucru	86
2. Îndepărtarea manganului din ape de adâncime	86
3. Concluzii	91
Capitolul VIII. Studii în faza pilot pentru tratarea apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor prin filtrare pe zeolit	92
1. Schema stației pilot	92
2. Precipitarea și separarea avansată a fierului și manganului din ape de adâncime	94
A. Ciclul întâi. Oxidarea fierului și manganului cu exces de dioxid de clor	94
B. Ciclul al doilea. Oxidarea fierului și manganului cu dioxid de clor utilizând rapoarte stoichiometrice	112
C. Ciclul al treilea. Oxidarea fierului și manganului cu dioxid de clor utilizând rapoarte masice mai mici decât cele stoichiometrice	130
Capitolul IX. Concluzii finale și contribuții originale	146
BIBLIOGRAFIE	151

INTRODUCERE

Apa, ca o componentă a ecosistemului global, este o resursă deosebit de importantă pentru viață. Apa servește nu doar nevoilor primare ale omului, dar este și cheia pentru menținerea sănătății și dezvoltarea prin agricultură, pescuit, generarea de electricitate, industrie, transport, turism etc. În același timp apa este vitală și pentru toate ecosistemele de pe glob, cerințele pentru o apă curată fiind într-o dinamică continuă. Faptele, însă, arată că ne confruntăm cu o criză mondială a apei.

România, de asemenea, se confruntă cu o serie de probleme în alimentarea cu apă potabilă. Un exemplu ar fi dificultățile de a asigura constant, în cantități îndestulătoare o „apa curată și sanogenă”, așa cum prevăd Directivele europene. Dintre cauze pot fi amintite, întreruperile frecvente în furnizarea apei potabile și vechimea rețelelor de distribuție, care nu permit o apă sigură la consumator, 24 ore din 24 ore [1,2].

Alimentarea cu apă potabilă în sistem centralizat a localităților și a populației, pe lângă elementele de confort pe care le aduce locuinței, prezintă avantajul calității și siguranței, datorită posibilităților de tratare, de supraveghere și control permanent al apei introduse în rețea.

Realizarea condițiilor optime în domeniul alimentării cu apă și al canalizării din România necesită o serie de măsuri cum sunt: reabilitarea și modernizarea sistemelor de alimentare cu apă și canalizare; accesul la tehnologii performante, formarea și perfecționarea continuă a personalului din sfera serviciilor de alimentare cu apă și canalizare, colaborarea și dezvoltarea relațiilor cu firme de specialitate în domeniu.

Utilizarea unor indicatori specifici poate pune în evidență principalele caracteristici cantitative și calitative ale alimentării cu apă în țara noastră. În sistemele alimentare cu apă și canalizare se înregistrează o serie de disfuncții, cu repercursiuni dintre cele mai grave asupra calității vieții populației.

Asigurarea eficienței proceselor de tratare și a calității apei potabile necesită: gospodărirea rațională a actualelor resurse de apă și promovarea unui consum durabil al apei din toate sursele existente; realizarea unor sisteme de alimentare cu apă performante și îmbunătățirea calității apei pentru alinierea la normele Uniunii Europene; extinderea sistemului centralizat de alimentare cu apă, atât în mediul urban, cât mai ales în mediul rural, care în prezent înregistrează cea mai mare rămânere în urmă; măsuri sporite de reducere a poluării râurilor și lacurilor a căror apă este folosită în scop potabil; respectarea legislației în vigoare cu referire la prevenirea și combaterea poluării; conștientizarea populației, atât pentru reducerea pierderilor și a risipei de apă, cât și pentru protejarea surselor de apă.

În consecință, activitatea de cercetare cuprinsă în prezenta teză de doctorat a avut drept scop aducerea unor contribuții teoretice și experimentale la optimizarea tehnologiilor utilizate în domeniul tratării apelor de adâncime.

Obiectivele propuse, subordonate scopului enunțat, sunt:

- Studiu bibliografic privind problematica legată de apele de adâncime, în scopul potabilizării acestora;
- Caracterizarea unor ape din bazinul hidrografic Timiș-Bega, frontul de captare apă subterană Bazoș-Urseni, sursă care alimentează parțial municipiul Timișoara; precizarea și evaluarea unor indicatori specifici, reprezentativi;

- Studii experimentale de laborator privind evoluțiile principalelor variabile de proces la tratarea apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor, în diferite condiții, prin utilizarea unor probe de apă sintetică și de adâncime;
- Studii experimentale în faza pilot, privind optimizarea procesului de tratare a apelor de adâncime din bazinul hidrografic Timiș-Bega;
- Testarea unei tehnologii inovative de potabilizare a apelor de adâncime, utilizând dioxidul de clor, ca agent oxidant și zeolitul natural provenit din zona Mirșid România, ca material filtrant, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice și microbiologice, pentru obținerea apei potabile calitativ conformă cu legislația Europeană în vigoare.

Lucrarea este structurată în două părți, Partea întâi - Studii teoretice (Capitolele I-III) și Partea a doua - Studii experimentale (Capitolele IV-IX), cuprinde 176 de pagini, 84 tabele, 93 figuri și 114 referințe bibliografice.

PARTEA ÎNTÂI STUDII TEORETICE

CAPITOLUL I

CLASIFICAREA APELOR ÎN FUNCȚIE DE CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Fiecare categorie de apă este asociată unei caracteristici determinate de modul sub care se prezintă în natură, în funcție de adâncimea sa. De aici rezultă trei categorii:

- *Ape de suprafață și freatice* – straturi de apă la câțiva metri adâncime care sunt susceptibile să urmeze destul de repede variațiile de temperatură înconjurătoare, funcție de anotimp;
- *Ape subterane* – începând de la 6,0-8,0 m până la 80,0-100,0 m adâncime, care au temperatura constantă, apropiată de aceea a rocilor în care se găsesc;
- *Ape de mare adâncime* – la adâncimi cuprinse între 100,0-150,0 m. Temperatura acestor ape este influențată de treptele geotermice.

Prezența fierului și manganului în ape se datorează fenomenelor de alterare a rocilor, determinată de factori fizici și de factori chimici. Apa în stare pură (pH=7,0) are o acțiune de descompunere destul de slabă, pe când soluțiile acide și cele alcaline descompun mineralele într-un ritm mult mai rapid. Oxigenul, dioxidul de carbon, acidul azotic, acidul sulfuric, complexii humici, amoniacul și clorurile sunt cele mai importante substanțe care, dizolvate în apele naturale, accelerează descompunerea rocilor, împreună cu acțiunea organismelor.

Agresivitatea carbonică, provocată de dioxidul de carbon, are un rol foarte important în alterare. Efectul de atacare a mineralelor silicice de către apele încărcate cu dioxid de carbon este foarte mare.

De asemenea, prezența compușilor sulfului în apă este foarte importantă. Procesele care duc la formarea de hidrogen sulfurat – care este unul dintre cei mai importanți agenți reducători din natură – sunt: descompunerea bacteriană a sulfoproteinelor, reducerea bacteriană a sulfaților, acțiunea bacteriană asupra sulfului liber, precum și reacția sulfurilor cu dioxid de carbon și apă sau formarea hidrogenului sulfurat prin descompunerea compușilor organici sulfuroși [3, 4].

În soluție acidă, în condiții reducătoare, fierul tinde să intre în soluție sub formă bivalentă feroasă. Fierul feros predomină asupra fierului feric, deoarece cantitatea de oxigen disponibilă în litosferă nu este suficientă pentru a oxida toate elementele electropozitive până la starea de oxidare cea mai avansată.

Curgerea apei și temperatura ridicată, precum și variația de nivel a apelor freatice sunt alți factori de accelerare a procesului de dizolvare a fierului și manganului în apă.

În apa freatică curgătoare există o alimentare continuă cu substanțe agresive și o intensificare a transportului produșilor de agresivitate.

În general apele cu conținut de CO_2 liber peste 15 mg/dm^3 , cu duritate temporară medie și un conținut de SO_4^{2-} peste 50 mg/dm^3 , precum și apele moi și foarte moi cu un conținut de O_2 mai mare de 5 mg/dm^3 , se consideră ape care pot solubiliza fierul și manganul.

Fenomenele de solubilizare ale fierului și manganului, așa cum se prezintă în natură ca fenomene de ordin electrochimic, constau din reacția de oxidare a metalului prin care acesta pierde electroni și intră în soluție ca ioni pozitivi sau se combină cu ionii negativi pe care îi întâlnește în soluție.

Studiul apelor feruginoase și manganose comportă deci cunoașterea apei ca element motor al fenomenului de dizolvare a fierului și manganului, a contactului dintre apă și aceste două elemente și a acțiunii reciproce dintre ele. Este deci foarte importantă cunoașterea caracteristicilor apelor care facilitează fenomenul de solubilizare a metalelor [5-8].

2. COMPUȘII FIERULUI ȘI MANGANULUI DIN APE

Fierul poate fi găsit în toate apele din natură, originea sa fiind minerală sau organică.

Fierul de origine minerală poate fi sub formă de compuși insolubili (tabelul 1) sau sub formă de compuși solubili (tabelul 2) și sub formă de compuși feroși (Fe^{2+}), ca urmare a dizolvării fierului în apele lipsite de oxigen, în prezența dioxidului de carbon agresiv din aceste ape și sub formă de compuși ferici (Fe^{3+}), care provin din oxidarea compușilor feroși. Raportul dintre aceste două stări depinde, în principal, de conținutul apei în oxigen și dioxid de carbon, respectiv de gradul de aerare și de aciditate al apei.

Fierul de origine organică poate fi găsit sub formă de complecși humici.

- În apele *subterane freatice* fierul se poate găsi sub formă de săruri organice complexate, sub formă de bicarbonat feros, sulfat feros sau hidroxid feric.
- În apele *subterane de adâncime* fierul poate fi prezent ca bicarbonat, sulfat feros sau în combinație cu săruri organice acide.

Tabelul 1. Compușii insolubili ai fierului

Compușii Fe^{2+} (feroși)		Compușii Fe^{3+} (ferici)	
Compusul	Formula	Compusul	Formula
Oxid	FeO	Oxid	Fe_2O_3
Hidroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hidroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Sulfură	FeS	Oxihidroxid	$\text{FeO}(\text{OH})$
Disulfură	FeS_2	Oxid fero-feric	Fe_3O_4
		Sulfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Tabelul 2. Compușii solubili ai fierului

Compușii Fe^{2+} (feroși)		Compușii Fe^{3+} (ferici)	
Compusul	Formula	Compusul	Formula
Carbonat	FeCO_3 solubil în apă cu CO_2	Clorură	FeCl_3
Bicarbonat	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	Fluorură	FeF_3
Clorură	FeCl_2	Bromură	FeBr_3
Iodură	FeI_2		
Bromură	FeBr_2		
Sulfat	FeSO_4		

Nativ fierul se găsește în stare metalică, Fe^0 (fier teluric și meteoric) ori în stările de oxidare Fe^{2+} , Fe^{3+} – respectiv în combinații feroase și în combinații ferice.

Compușii manganului se găsesc sub formă de compuși insolubili (tabelul 3) sau sub formă de compuși solubili (tabelul 4).

Manganul apare în ape foarte des alături de fier, dar poate apărea și singur sub formă bivalentă solubilă.

- În apele *subterane freatice* cu conținut ridicat de substanțe organice, care provoacă lipsa de oxigen, acolo unde este semnalată prezența acizilor humici sau în care s-au infiltrat ape de suprafață poluate, apare prezența manganului.
- În apele *subterane de mare adâncime* manganul apare ca rezultat al unei stări reduse fără oxigen.

Tabelul 3. Compușii insolubili ai manganului

Compușii Mn^{2+}		Compușii Mn^{3+}		Compușii Mn^{4+}	
Compusul	Formula	Compusul	Formula	Compusul	Formula
Hidroxid	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Oxihidroxid	$\text{MnO}(\text{OH})$	Dioxid	MnO_2
		Hidroxid	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	Sulfură	MnS_2
		Oxid	Mn_2O_3	Sulfat	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$
Oxid sau protoxid	MnO	Oxid mangano-manganic	Mn₃O₄		

Tabelul 4. Compușii solubili ai manganului

Compușii Mn^{2+}		Compușii Mn^{3+}	
Compusul	Formula	Compusul	Formula
Clorură	MnCl_2	Clorură	MnCl_3
Bromură	MnBr_2	Bromură	MnBr_3
Iodură	MnI_2	Iodură	MnI_3
Fluorură	MnF_2	Fluorură	MnF_3
Sulfat	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$		
Sulfură	MnS		
Carbonat	MnCO_3		
Compușii Mn^{4+}		Compușii Mn^{6+}	
Compusul	Formula	Compusul	Formula
Tetraclorură	MnCl_4	Trioxid	MnO_3
Tetrabromură	MnBr_4	Acid manganic	H_2MnO_4
Tetraiodură	MnI_4		
Tetrafluorură	MnF₄		

Din punct de vedere al deferezării - demanganizării interesează atât starea solubilă cât și cea insolubilă a compușilor de fier și mangan.

Manganul se găsește în stări de oxidare de la Mn^0 la Mn^{7+} și formează combinații mai stabile în stările de oxidare joase. Manganul bivalent se oxidează în mediu bazic formând dioxidul de mangan (MnO_2), cel mai stabil compus al manganului.

Manganul prezintă o variație mare a proprietăților în funcție de variația valenței, ceea ce determină ca sărurile sale să disocieze ca săruri bazice și acide. Acest lucru se explică astfel: creșterea cifrei de oxidare, n , duce la scăderea razei ionice, iar forța de atracție (determinată de valoarea raportului sarcină/raza ionica a Mn^{n+}) crește [5].

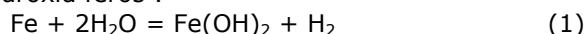
Compușii Mn^{6+} sunt oxidanți puternici. Se reduc la dioxid de mangan în mediu alcalin și la mangan bivalent în mediu acid.

Gazele dizolvate în ape sunt : azotul, oxigenul, dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat, amoniacul și metanul.

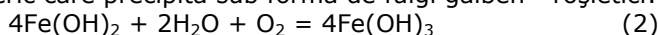
Primele trei sunt comune gazelor prezente în atmosferă și se găsesc în toate apele care au contact cu atmosfera. Ultimele trei gaze sunt asociate cu metabolismul și respirația bacteriilor. Hidrogenul sulfurat este produs prin reducerea bacteriană a sulfatilor în condiții anaerobe, pe când amoniacul și metanul rezultă prin descompunerea biologică anaerobă a substanței organice [9-17].

3. REACȚIILE FIERULUI ȘI MANGANULUI ÎN SISTEME APOASE

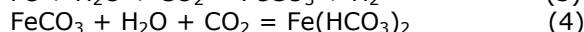
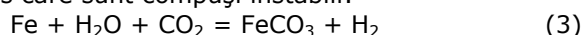
Fierul metalic prin pierderea de electroni în mediu umed, în absența oxigenului, se transformă în hidroxid feros :



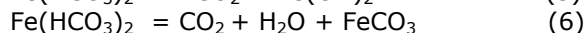
Hidroxidul feros este un produs instabil care în prezența oxigenului se transformă în hidroxid feric care precipită sub formă de fulgi galben - roșietici:



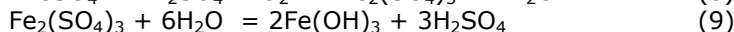
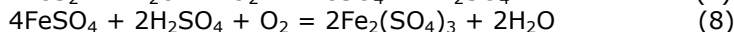
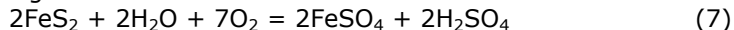
În apele lipsite de oxigen și cu conținut mare de dioxid de carbon se formează carbonatul și bicarbonatul feros care sunt compuși instabili:



Prin eliminarea dioxidului de carbon, bicarbonatul feros se transformă în hidroxid feros sau în carbonat feros care precipită :



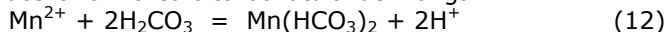
Sulfura de fier și sulfatul de fier sunt compuși instabili care trec în compuși ferici în prezența oxigenului:



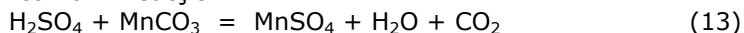
În condiții reducătoare, manganul din apă, în stările de oxidare +3 și +4 aflat în compuși, se dizolvă conform reacțiilor:



Reacțiile (10 și 11) au loc atunci când apa brută conține o cantitate importantă de materii organice, iar distrugerea acestora se produce cu consum de oxigen și când în apă se creează condiții reducătoare, favorabile dizolvării manganului din sol [19-21]. Prezența acidului carbonic agresiv duce la formarea bicarbonatului de mangan:



Descompunerea piritelor duce la eliberarea acidului sulfuric și dizolvarea manganului din sol conform reacției :



4. SISTEME DISPERSE ALE FIERULUI ȘI MANGANULUI

Compușii de fier și mangan se pot găsi în apă în cele trei stări de dispersie: moleculară, coloidală și gravimetrică (tabelul 5).

Dispersiile moleculare sunt formate din molecule simple sau ioni ai Fe^{2+} , Mn^{2+} și Fe^{3+} .
Dispersiile coloidale sunt formate din dispersii de substanță cu organizare superioară denumite micelle. În acest domeniu se găsesc compușii ferici și manganici care constituie faza solidă dispersă, mediul de dispersie fiind apa; ei constituie hidrosoli denumiți "suspensiuni" și fac parte din categoria solilor hidrofobi, faza dispersă formată din micelle fiind ușor hidratată [18-22].
Dispersiile simple gravimetrice sau suspensiile sunt formate prin coagularea micelilor compușilor coloidalii ai fierului și manganului.

Tabelul 5. Sisteme disperse ale compușilor de fier și mangan în apă

Sistemul dispers	Compuși	Dimensiune particule faza dispersata d, m μ	Gradul de dispersie $D = 1/d \text{ cm}^{-1}$	Proprietăți
<i>Dispersii moleculare</i>	Ioni : Fe^{2+} la pH<7,8 Mn^{2+} la pH<9,5 Fe^{3+} la pH<3,0	$d < 1$	$D > 10^7 \text{ cm}^{-1}$	Nu se depun Trec prin toate filtrele Dializează Difuzează Nu se pot detecta la ultramicroscop
<i>Disperse coloidale</i> a)Faza dispersă : micelle b)Mediul de dispersie : apă	Compuși coloidali neprecipitați : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Mn}(\text{OH})_4$ Complecși humici de : fier și mangan	$1 < d < 100$	$D = 10^5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$	Nu se depun vizibil Trec prin filtre foarte fine, dar sunt reținute de ultrafiltre Nu dializează Difuzează foarte puțin Vizibile la microscop obișnuit
<i>Dispersii simple sau suspensii</i>	Rezultă din precipitarea : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ la pH>3 și în prezența O_2 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pentru pH=5,1...7,8 în absența O_2 $\text{Mn}(\text{OH})_4$	$d > 100$	$D < 10^5 \text{ cm}^{-1}$	Precipită sau se depun Nu trec prin filtre fine Nu dializează Nu difuzează Vizibile la microscop obișnuit

După cum rezultă din tabelul 5 apa încărcată cu CO_2 și în absența O_2 , începând de la valoarea pH=5,1 până la pH=7,8, transportă ioni ai Fe^{2+} și $\text{Fe}(\text{OH})_2$ coloidal.

În prezența aerului, începând de la valoarea pH=3 se produce oxidarea Fe^{2+} și a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, iar fierul trivalent precipită sub formă de fulgi ai $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Deoarece oxidarea cu ajutorul oxigenului dizolvat în apă a compușilor manganului bivalent solubil și trecerea lor în compuși ai manganului tetravalent insolubil începe numai la $\text{pH}=7,8$ și poate fi terminată numai la $\text{pH}=9,5$, rezultă că apa naturală va transporta manganul în general sub formă de soluție, precipitarea acestuia fiind foarte rară în condiții naturale.

5. NECESITATEA ÎNDEPĂRTĂRII FIERULUI ȘI MANGANULUI DIN APĂ

A. Dezavantajele prezenței fierului

Apa cu conținut de fier mai mic de $0,2 \text{ mg/dm}^3$ și de mangan mai mic de $0,1 \text{ mg/dm}^3$ nu dăunează sănătății sau dezvoltării organismului. Peste aceste limite poate provoca uneori tulburări și apa devine greu digestibilă.

Apa cu conținut de fier peste $0,2 \text{ mg/dm}^3$ utilizată în scopuri potabile și industriale prezintă numeroase dezavantaje.

Apa are o culoare galben opalescentă, un gust neplăcut, acru, iar apele cu o concentrație de fier bivalent mai mare de 3 mg/dm^3 au un gust metalic. În contact cu aerul, apa capătă o culoare roșietică din cauza oxidării fierului bivalent la fier trivalent ; apa pătează astfel rufele la spălat și obiectele sanitare, făcând depozite de oxizi de fier în instalații.

Un conținut de fier sau mangan de numai $0,1 \text{ mg/dm}^3$ favorizează dezvoltarea ferobacteriilor respectiv a manganobacteriilor care pot fi găsite în izvoare, puțuri, lacuri, rezervoare și conducte, producând uneori neajunsuri foarte mari cum ar fi :

- apa capătă o turbureală brună, datorită bacteriilor moarte, iar descompunerea acestora provoacă gust și miros neplăcut și favorizează dezvoltarea altor microorganisme ca urmare a creșterii substanței organice;
- se formează depozite mari în conducte, aparate de măsură, rezervoare, micșorând secțiunea de trecere, până la obturarea completă;
- bacteriile moarte pot bloca filtrele de nisip;
- bacteriile vii secretă o substanță mucilaginoasă și din acest motiv, în cazul în care ajung la filtre, formează bulgări în nisipul din filtre;
- ferobacteriile au posibilitatea de a extrage fierul de care au nevoie în metabolismul lor, distrugând suprafețele metalice.

Una din manifestările tipice ale coroziunii bacteriene este formarea tuberculilor pe pereții interiori ai conductelor. Acești tuberculi sunt constituiți din $\text{Fe}(\text{OH})_3$ întărit prin filamente de bacterii feruginoase. Tuberculii conțin adesea la interior un lichid negru cu miros de H_2S produs de bacterii reducătoare ale sulfatilor, în timp ce ferobacteriile vii ocupă părțile externe ale acestora [23-28]. În cavitățile tuberculilor, în condiții anaerobe, se desfășoară procesul de reducere al sulfatilor prin bacteriile reducătoare de sulf și care acționează asupra ionilor de Fe^{2+} , precipitându-i sub formă de sulfură de fier, FeS . Ionii de Fe^{2+} neprecipitați sub formă de FeS , difuzează spre suprafață, unde oxidarea lor în oxid feric provoacă creșterea tuberculilor prin straturi noi.

B. Dezavantajele prezenței manganului

Apa cu conținut de mangan peste $0,1 \text{ mg/dm}^3$ utilizată în scopuri potabile și industriale prezintă numeroase dezavantaje.

Limita de percepere prin gust a manganului este de 0,5 mg/dm³.

Manganul dizolvat nu schimbă culoarea apei, deoarece nici pentru concentrații de câteva mg/dm³ manganul bivalent nu este oxidat de oxigenul dizolvat în apă și în contact cu aerul la un pH < 7,8 al apei.

Compușii de Mn insolubili se depun în conducte în punctele unde apa circulă cu viteză redusă, iar în cazul unor variații bruște de presiune aceste depuneri se pot desprinde ajungând la consumator sub formă de „apă neagră”.

Depunerile de mangan au o consistență păstoasă și uneori se pietrifică, mărirind coeficientul de frecare în conducte. Apar astfel efecte secundare ale depunerii de mangan în conducte. Substanțele organice se pot depune împreună cu compușii de mangan. Acestea formează un mediu de cultură pe care se pot dezvolta alte microorganisme, producând fenomenul de „reînsămânțare”. Dezinfecția apei devine astfel o problemă, în special în lunile de vară când temperatura apei crește [29-35].

Prezența manganului prezintă inconveniente în diferite procese de fabricație: industria textilă, celulozei, hârtiei, a vopselelor, la spălătorii etc.

CAPITOLUL II

FACTORII FIZICO-CHIMICI CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESUL DE DEFERIZARE-DEMANGANIZARE A APEI

1. FACTORII CHIMICI

A. Natura minerală sau organică a compușilor de fier și mangan

Problema originii minerale sau organice a fierului și manganului în apă este de fapt o problemă a caracterului distinct a două categorii de ape : ape bogate în acizi humici, cu un caracter deosebit de agresiv și corodant și ape în care nu a fost semnalată prezența acizilor humici. Prezența fierului și a manganului sub formă organică este deosebit de dificil de tratat, situație agravată și de faptul că prezența substanțelor organice alături de cea a fierului și manganului dă posibilitatea fero- și manganobacteriilor să se dezvolte.

Fierul se găsește în apă sub formă de compuși minerali sau sub formă de compuși organici ai acizilor humici, ai unor acizi grași și respectiv combinat cu substanțe organice (complexat), de obicei sub formă de săruri acide [5].

B. Alcalinitatea bicarbonatică și pH-ul apei

Alcalinitatea influențează procesul de eliminare a CO_2 și de oxidare a fierului bivalent. Pentru apele la care alcalinitatea permanentă P este egală cu zero, alcalinitatea totală m se datorează bicarbonaților. Din punct de vedere al deferizării - demanganizării apei, cazul cel mai favorabil este atunci când alcalinitatea P este egală cu zero și alcalinitatea m este mai mare decât 2 mval/dm^3 . În cazul apelor cu alcalinitate bicarbonatică mare, eliminarea dioxidului de carbon se poate obține prin aerare și prin aceasta se crează condiții favorabile insolubilizării compușilor de fier și mangan, deoarece viteza de oxidare a fierului bivalent crește odată cu creșterea alcalinității bicarbonatice.

În precipitarea hidroxizilor pH-ul are un rol important (tabelul 6). Atkins a stabilit valorile pH-ului la care precipită unii hidroxizi [9].

După Atkins precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ începe la $\text{pH}=3,0$, deci sub formă de soluție, ioni ai Fe^{3+} pot fi transportați numai în ape foarte acide care sunt rare în condiții naturale. Precipitarea fierului ca hidroxid feros $\text{Fe}(\text{OH})_2$ începe la $\text{pH}=5,1$, dar este incompletă la $\text{pH}=7,0$. Din această cauză sărurile feroase pot fi transportate în cantități considerabile în apele naturale, pe când sărurile ferice nu. Ionii de mangan în soluție pot fi transportați până la $\text{pH}=8,0-9,5$.

Tabelul 6. Valorile de pH pentru precipitarea Fe și Mn

Metalul	pH
Fe^{3+}	3,0
Fe^{2+}	5,1
Mn^{2+}	8,0

În funcție de pH, apa transportă : coloizi organici de fier sau fier adsorbit de aceștia, ioni ai Fe^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (foarte rar deoarece acesta este foarte instabil) și $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și $\text{Mn}(\text{OH})_4$ sub formă coloidală.

Valoare pH-ului influențează procesul de aerare a apei și al tratării apei cu substanțe oxidante, alcaline și coagulante.

C. Dioxidul de carbon și duritatea temporară a apei

Din întreaga cantitate de dioxid de carbon dizolvat în apă numai o parte (aproximativ 1%) este prezent sub formă de acid carbonic, restul rămânând gaz dizolvat. Apa subterană are în general un conținut de 15 – 40 mg/dm^3 CO_2 care poate ajunge la 150 mg/dm^3 , în special în zone în care are loc descompunerea substanțelor organice sub acțiunea microorganismelor.

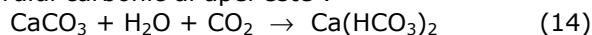
Concentrațiile mari de CO_2 din apa subterană se datorează CO_2 din sol care provine din:

- oxidarea (arderea) materiilor organice și respirația microorganismelor, care produce CO_2 , H_2O și N_2 ;
- oxidarea sulfurilor care generează acidul sulfuric și atacă carbonații din rocile calcaroase și dolomitice, cu producere de CO_2 .

Dioxidul de carbon dizolvat în apă este cel mai important factor care ține în stare de soluție fierul și manganul. Realizarea unei bune deferizări - demanganizări se bazează pe posibilitatea eliminării dioxidului de carbon dizolvat care conferă apei proprietăți agresive.

O apă care dizolvă calcarul, funcție de compoziția sa chimică, nu poate depune un strat protector de calcar pe suprafețele cu care vine în contact. Toți factorii de agresivitate față de calcar sunt în mod indirect factori de coroziune, în primul rând acidul carbonic, calciul, clorurile, sulfații și oxigenul. Fenomenele care mențin fierul și manganul în stare de solubilitate sunt de natură atât electrochimică, cât și chimică și depind de fondul carbonic al apei : acidul carbonic H_2CO_3 , ionul bicarbonat HCO_3^- și carbonat CO_3^{2-} și ionul de calciu Ca^{2+} .

Ecuția de bază a echilibrului carbonic al apei este :



Din punct de vedere al conținutului de dioxid de carbon , respectiv al fenomenului chimic de agresivitate, apele se împart în:

- ape încrustante – ape care depun și precipită calcarul;
- ape agresive – ape care atacă și dizolvă calcarul;
- ape la echilibru carbonic – ape care nu au nici o tendință de a dizolva sau precipita calcarul.

Prin disocierea acidului carbonic în apă se eliberează protoni, iar eliminarea CO_2 duce la creșterea pH-ului. Formele dioxidului de carbon, aflat în echilibru în ape, sunt prezentate în figura 1.

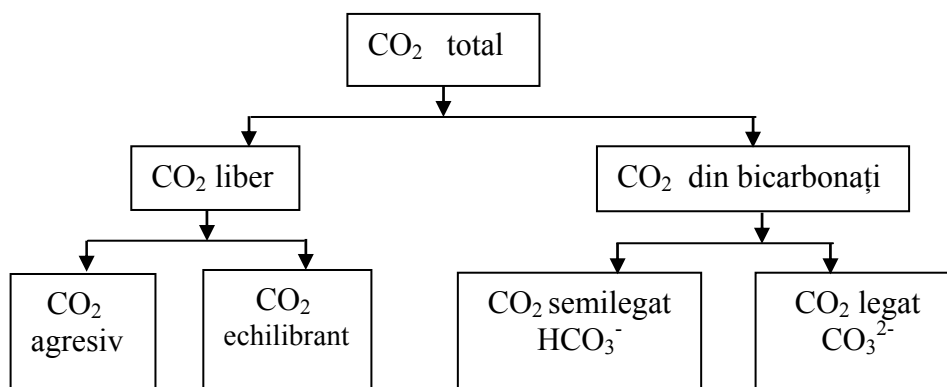


Figura 1. Forme ale dioxidului de carbon aflate în echilibru în apă

Între elementele care constituie fondul carbonic al apei există relații de echilibru în care intră și constante care sunt străine fondului carbonic. Este obligatoriu ca o analiză de apă să fie astfel stabilită încât să permită calculele necesare și determinările pentru elemente care nu fac parte din fondul carbonic.

Pentru determinarea caracterului agresiv, analiza chimică trebuie să furnizeze:

- echilibrul anioni-cationi;
- pH;
- H_2CO_3 liber;
- CO_2 total;
- temperatura apei.

Duritatea temporară este conferită de bicarbonatul de calciu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, care la contactul cu aerul se descompune, precipitând CaCO_3 .

Creșterea durității temporare face să crească necesarul de dioxid de carbon de echilibru. Acțiunea corozivă a dioxidului de carbon se manifestă numai atunci când cantitatea de CO_2 depășește 15 mg/dm^3 într-o apă cu duritate temporară medie.

Duritatea mică a apelor, între 0 și 6°d , constituie un factor important de agresivitate. Apa cu duritate mică, având o acțiune de levigare a hidroxidului de calciu și simultan o scădere a valorii pH, provoacă o descompunere a hidrosilicaților și permite un contact direct cu fierul și manganul din aceștia.

În concluzie, relațiile dintre duritatea temporară, pH și conținutul de CO_2 indică conținutul de CO_2 liber agresiv din apă care trebuie eliminat în vederea insolubilizării compușilor de fier și mangan.

D. Oxigenul și potențialul de oxido-reducere

1 dm^3 apă poate conține, la saturație, oxigen dizolvat între $14,6 \text{ mg}$ la 0°C și $7,7 \text{ mg}$ la 30°C . Apele cu duritate temporară mică și foarte mică (sub 6°d) devin agresive la un conținut de oxigen peste 5 mg/dm^3 .

O mare importanță în reglarea cantității de CO_2 și O_2 din sol o are fotosinteza – procesul chimic prin care se formează compuși organici din CO_2 și H_2O .

Oxigenul este foarte reactiv având o mare afinitate pentru electroni. Această proprietate este utilizată în procesul de deferizare - demanganizare, prin aerarea apei. Astfel, oxizii inferiori de Fe și Mn trec în oxizi cu o stare superioară de oxidare.

Acest proces este influențat, în special, de alcalinitatea bicarbonatică și de valoarea pH a apei.

Fenomenul de oxidare și reducere este un transfer de electroni, ceea ce arată că între cele două sisteme există o diferență de potențial. S-a format astfel o serie a tensiunilor electrochimice în care s-a fixat convențional ca punct nul potențialul unui electrod normal de hidrogen (la 18°C) concentrația electrolitului fiind de 1 ion g/dm³ (tabelul 7).

Fierul și manganul sunt elemente reducătoare care se oxidează prin cedare de electroni. Formarea soluțiilor de Fe și Mn și precipitarea lor constituie reacții de oxido-reducere sau reacții redox. Potențialul redox, necesar pentru oxidarea Fe și Mn, scade cu creșterea valorii pH al apei. Introducerea de O₂ în apă ridică valoarea potențialului redox.

Tabelul 7. Potențiale de oxido-reducere

Metale	Red	Ox + e ⁻	E _o , V
Nenobile ușor oxidabile, reducătoare	Mn ²⁺	Mn ³⁺ + e ⁻	+1,51
	2H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	+1,23
	Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻	+1,10
	Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻	+0,77
	Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻	+0,44
	4OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	+0,25
	H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻	0,00
Oxidante	Mn(OH) ₂ + OH ⁻	Mn(OH) ₃ + e ⁻	-0,40
	Fe(OH) ₂ + OH ⁻	Fe(OH) ₃ + e ⁻	-0,56
	S²⁻	S + 2e⁻	-0,48

Potențialul E_h, pH, temperatura și conținutul de săruri caracterizează starea de stabilitate a Fe²⁺ și Fe³⁺ în apă.

Corectarea potențialului E_h. Potențialul redox crește prin introducerea în apă a oxigenului și prin eliminarea H₂S. La același potențial E_h, câmpul de precipitare al Fe(OH)₃ crește odată cu micșorarea valorii (HCO₃)⁻. Potențialul normal redox variază linear în funcție de pH și anume pentru o creștere de pH cu o unitate, potențialul normal redox scade cu 0,06 V.

Valoarea potențialului redox este un indice prețios în alegerea schemei tehnologice de deferizare - demanganizare, dar această valoare trebuie întotdeauna interpretată împreună cu alcalinitatea bicarbonatică și conținutul de dioxid de carbon liber al apei.

E. Complecșii humici și ferobacteriile

Complecșii humici sunt elemente reducătoare pentru fier, rezultând complecși humici de fier, soluții coloidale foarte stabile. Deoarece particulele de humus sunt încărcate negativ, ele adsorb ioni pozitivi și formează compuși humici denumiți humați. Compușii humici ai Fe^{3+} sunt insolubili, dar devin ușor solubili la schimbarea pH-ului.

Aproape toate apele de suprafață conțin materii humice, iar în cazul captărilor prin mal, materiile humice pătrund în stratul de apă freatic captat.

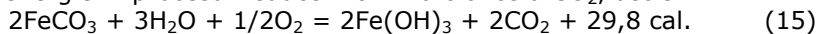
Prezența complecșilor humici de fier și mangan indică o categorie de ape agresive prin conținutul lor în acizi humici, a căror origine o constituie apele acide bogate în CO_2 și al căror caracter complexant și dizolvant, în special pentru metale, este foarte dăunător.

Trecerile fierului și manganului în cele trei forme – organică, minerală redusă, minerală oxidată – este influențată de unele microorganisme, care sunt ferobacteriile, iar oxidarea fierului în mediu acid nu poate să apară chimic, decât prin intervenția acestora.

Ferobacteriile se împart în trei grupe: mineralizante, oxidante și reducătoare.

Bacterii mineralizante sunt specifice fierului. Sunt aerobe și anaerobe. Cele aerobe atacă materia organică, eliberând fierul sub formă oxidată, insolubilă de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Cele anaerobe distrug materia organică eliberând fierul sub formă redusă, uneori reduc și sulful formând H_2S și FeS .

Bacteriile oxidante, aerobe – denumite siderobacterii sau ferobacterii – sunt caracteristice ciclului fierului, trăiesc în ape curgătoare, ape stagnante, puțuri și soluri. Mediul trebuie să aibă O_2 dar nu prea mult, Fe^{2+} , pH relativ scăzut, conținut ridicat de CO_2 , săruri feroase, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, substanțe organice, azot. Utilizează Fe^{2+} ca sursă de energie în procesul reducerii chimio-trofice a CO_2 , astfel :



Astfel, datorită bacteriilor oxidante aerobe se formează compuși ai Fe^{3+} și Mn^{4+} .

anaerobe – oxidează Fe^{2+} în prezența nitraților; alt grup, care provoacă anaerob corodarea conductelor metalice, sunt sulfobacteriile. Ele oxidează suprafața metalului, trec fierul în soluție și reduc sărurile de sulf.

Bacteriile reducătoare sunt anaerobe, dar suportă și prezența oxigenului.

Abundența ferobacteriilor într-o apă indică prezența materiei organice, a Fe^{2+} și a Mn^{2+} . Ele provoacă neplăceri mari prin cantități mari de depozite nămolose, colorate brun, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Cantitatea de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitat de o bacterie poate întrece de 500 de ori greutatea ei. Același lucru se poate spune despre manganobacterii [16,18].

F. Compușii azotului și clorurile

Amoniacul (NH_3) poate ajunge în apă prin contaminarea de la latrine sau se datorează unei acțiuni biologice, fiind produs de microorganismele care au consumat oxigenul din substanțele organice azotate.

Anhidrida azotoasă (N_2O_3) este un element component al azotiților, care se datorează fie prezenței bacteriilor nitrificante care oxidează amoniacul, fie transformării azotaților în azotiți prin consumarea oxigenului. Prezența lor indică existența compușilor amoniacali care nu au avut timp să se oxideze complet.

Anhidrida azotică (N_2O_5) se găsește în soluție sub formă de acid azotic, sau sub formă de azotați de Ca, Mg sau Fe, a căror prezență indică o contaminare veche în care produșii amoniacali sunt incomplet mineralizați.

În cazul apelor cu conținut de amoniac, azotiți, azotați este întotdeauna necesară tratarea cu clor [36-39].

În urma proceselor consumării oxigenului din apă, datorită transformării azotiților în azotați, în timpul filtrării se poate produce scăderea potențialului redox.

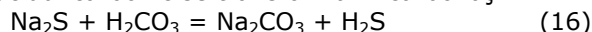
Clorurile prezente în apele naturale pot fi de natură minerală, prin dizolvarea rocilor sau de natură organică, prin contaminarea apei de la latrine sau deșeuri. Pentru ca prin acțiunea lor să nu fie atacat fierul, respectiv apa să nu fie corozivă față de conducte, este admis un conținut de cloruri în apă de maximum 30 mg/dm³.

Prezența ionilor Cl⁻, poate deplasa echilibrul reacției de formare a bicarbonatului de calciu, determinând apariția dioxidului de carbon agresiv, chiar fără a participa direct la reacție.

G. Compușii sulfului

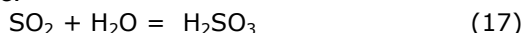
Hidrogenul sulfurat se găsește în apele minerale sulfuroase și în locurile unde putrezesc resturile plantelor și animalelor. Gaz incolor, cu miros neplăcut are o solubilitate mijlocie în apă.

Deoarece hidrogenul sulfurat este un acid mai slab decât cel carbonic, este scos de acesta din sulfuri, iar acidul carbonic se transformă în carbonați :

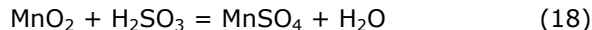


Hidrogenul sulfurat poate fi oxidat în soluție apoasă și este deci un agent reducător. Chiar oxigenul din aer oxidează încet hidrogenul sulfurat dizolvat în apă.

Oxizii sulfului sunt, de asemenea, foarte reducători, de exemplu dioxidul de sulf este un agent reducător puternic:



Acidul sulfuros este reducător puternic, reducând manganul tetravalent la mangan bivalent :



În sol sau în apele subterane se găsesc sulfații că săruri ale acidului sulfuric. Metalele cu potențiale de oxidare mai ridicate decât hidrogenul reacționează cu acidul sulfuric, formând sulfații respectivi [40].

Acidul sulfuric reacționează cu sărurile de potasiu și sodiu ale feldspațiilor, trecând în sulfați solubili care vor pătrunde în apa freatică. În acest mod solurile și apele freactice se îmbogățesc în sulfați, în special în zonele în care are loc o aerare suficientă. Sulfații se mai formează și prin descompunerea biologică a substanțelor organice, prin transformarea H₂S în sulfat prin acțiunea bacteriilor sulfatice.

Concentrațiile prevăzute de normele de calitate pentru apa potabilă, de 200 mg/dm³, sunt cu mult superioare concentrațiilor admise din punct de vedere al solubilizării și corodării fierului. Din acest punct de vedere este admisă pentru sulfați concentrația maximă de 50 mg/dm³ [41].

H. Temperatura și rezistivitatea apei

Temperatura apei influențează concentrația la saturație a gazelor în apă, în cazul de față a O₂, CO₂ și H₂S, prin coeficientul de absorbție α. Temperatura apei influențează procesul de aerare : solubilitatea CO₂ și O₂ scade odată cu creșterea temperaturii. Temperatura influențează valoarea potențialului de oxido-reducere și anume acesta scade odată cu creșterea temperaturii apei.

Rezistivitatea depinde de cantitatea de electrolit aflată în apă. Rezistivitatea poate fi folosită pentru controlul calității chimice a apei. Măsurând rezistivitatea apei se pot constata modificările intervenite în mineralogia ei. Astfel, se poate constata

22 Factorii fizico-chimici care influențează procesul de deferizare-demanganizare a apei - II

dacă apele subterane sunt influențate de infiltrații directe ale apelor de suprafață sau ale celor din precipitații, deoarece apele subterane sunt, în general, mai mineralizate.

O rezistivitate ridicată, însoțită de o duritate scăzută și un pH acid, indică o apă cu un efect puternic de solubilizare și corodare a fierului.

2. PRESCRIȚII ȘI NORMATIVE

Limitele admise ale fierului și manganului în ape sunt următoarele:

- conform normelor de calitate pentru apa potabilă conținutul de fier admisibil în apa potabilă este de maxim 0,2 mg/dm³, pentru mangan este de 0,05 mg/dm³;
- în normativul OMS (Organizația mondială a Sănătății) este indicat conținutul maxim de 0,1 mg/dm³ pentru Fe și 0,05 mg/dm³ pentru Mn;
- în standardele U.S.P.H.S. (Public Health Service Drinking Water Standards) conținutul de fier în apa potabilă este permis până la 0,3 mg/dm³, ținând cont de necesitățile de fier ale organismului, iar conținutul de mangan până la 0,05 mg/dm³;
- în GOST 2874-45 se indică un conținut maxim de 0,3 mg/dm³ Fe.

Normele din alte țări indică pentru apa tratată o limită maximă de 0,01-0,03 mg/dm³ pentru Mn sau de maxim 0,1 mg/dm³ pentru Fe+Mn. În afara condițiilor de potabilitate impuse, este necesară respectarea valorilor impuse pentru ca apa să nu fie agresivă (tabelul 8):

Tabelul 8. Limite de corozivitate admise în ape

Caracteristici	U.M.	Limite
Mineralizare	mg/dm ³	250
Rezistivitate	ohm • cm	3000
Duritate temporară	grade	6,7-11,2
Sulfați	mg/dm ³	<50
Cloruri	mg/dm ³	<30
Oxigen dizolvat	mg/dm ³	6-8
CO₂ liber	mg/dm ³	10-20
pH	unități	7,0
Fier dizolvat	mg/dm ³	0,2
Mangan	mg/dm ³	0,1
H₂S	mg/dm ³	absent
Cupru	mg/dm³	0,2

Acțiunea corozivă a apelor fiind legată de ciclul fierului și manganului în natură și de prezența lor sub formă solubilă în apă, cunoașterea datelor din tabelul 8 este foarte importantă din punct de vedere al alegerii schemelor de deferizare – demanganizare.

CAPITOLUL III

PROCEDEE DE TRATARE APLICATE APELOR SUBTERANE

1. AERAREA

A. Considerații generale

Directivele Uniunii Europene privind calitatea apei nu dau indicații pentru concentrația oxigenului dizolvat, dar face referire că aceasta nu trebuie să fie mai mică decât 75% din concentrația la saturație.

Aerarea se folosește pentru diverse scopuri cum ar fi:

- creșterea concentrației de oxigen dizolvat pentru oxidarea poluanților conținuți într-o apă cu oxigen scăzut;
- strippingul gazelor dizolvate care pot cauza blocarea aerului în filtre;
- îndepărtarea dioxidului de carbon, creșterea pH-ului urmată de reducerea agresivității apei pentru a crea apoi condițiile precipitării fierului și manganului;
- îndepărtarea gazelor dizolvate cum ar fi hidrogenul sulfurat sau a urmelor de substanțe organice volatile;
- îndepărtarea radonului radioactiv din apa subterană (acolo unde e cazul).

Aerarea este un proces de transfer de masă limitat de situația de echilibru. Procedul aerării are la bază asigurarea unui contact intim între apă și aer, prin mărirea suprafeței de contact dintre bulele de apă și aer.

Conținutul la saturație al apei în oxigen, la 10°C, este de 11,35 mg/l.

Relațiile care exprimă randamentul de introducere a oxigenului și de eliminare a dioxidului de carbon sunt legate de tipurile instalațiilor de aerare. Stabilirea sistemului de aerare este în funcție de debitul apei tratat, de cantitatea de oxigen necesară în raport cu concentrația de Fe²⁺ și Mn²⁺, de indicatorii fizico-chimici ai apei, de utilajul disponibil, de condițiile tehnice specifice, etc.

Instalațiile folosite pentru aerarea apei se împart în două categorii: instalații de aerare deschise și instalații de aerare în amestecătoare sau oxidatoare sub presiune.

B. Instalații de aerare deschise [5,18]

Instalațiile de aerare deschise sunt indicate în general atunci când apa conține dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, substanțe organice volatile sau alte gaze dizolvate. Funcționează în condiții atmosferice normale. Ventilarea optimă a camerei

24 Factorii fizico-chimici care influențează procesul de deferizare-demanganizare a apei - II

de aerare are o mare importanță în eliminarea gazelor și asigurarea oxigenului necesar oxidării compușilor bivalenți ai fierului și manganului. Aceste instalații sunt de mai multe tipuri, prezentate în continuare.

Instalații de împrăștiere a apei în aer

Sistemele folosite sunt următoarele:

- *Picurarea apei* se realizează prin dușuri, cu o împrăștiere de circa 1-2 $\text{dm}^3/\text{s}\cdot\text{m}^2$, de la o înălțime de circa 2,50 m, pe planșee cu rigole de colectare sau direct pe bazinele de decantare sau deasupra filtrelor rapide;
- *Pulverizarea apei* se realizează cu ajutorul pulverizatoarelor de diferite tipuri (sprinklere) care necesită o presiune a apei de 7,0-8,0 m H_2O și realizează o dispersare mai fină a picăturilor de apă în aer. În general se obține o încărcare de 1-2 $\text{dm}^3/\text{s}\cdot\text{m}^2$ la o presiune a apei de 7,50 m H_2O și la o viteză de circa 12,0 m/s. Randamentul instalației de pulverizare a apei este în funcție de tipul pulverizatorului folosit, diametrul picăturilor de apă, înălțimea coloanei de apă, durata de aerare, sistemul de ventilare adoptat. Tipurile de pulverizatoare folosite sunt cu orificii, cu fante, elicoidale, tangențiale, de șoc, cu ajutoraj conic divergent în care este introdus un con central, cu talgere (tip Dresden) etc;
- *Jgheaburi multiple*. Acest sistem constă din trecerea apei prin 2-5 jgheaburi cu fundul perforat, așezate unul deasupra altuia. Jgheaburile pot fi umplute cu cocs, prezentând un avantaj suplimentar prin efectul catalitic pe care îl are cocsul la oxidarea fierului și manganului. Un dezavantaj îl constituie întreținerea materialului filtrant care este rapid colmatat și prezintă pericolul dezvoltării bacteriilor în stratul filtrant;
- *Cascade succesive*. Constă din trecerea apei de la un nivel la altul printr-o serie de deversoare care pot fi prevăzute cu o creastă cu muchii în formă de dinți de fierăstrău;
- *Cascade din plăci cu fante*. Constă din 5 jgheaburi cu fante, amplasate unul deasupra altuia;
- *Cascade din plăci perforate*. Cascada se construiește din 8-11 plăci perforate cu găuri de ϕ 7 mm, din masă plastică, suprapuse. Conducta de distribuție a apei este plasată deasupra plăcii superioare;
- *Cascade turn peste grătare din tuburi tip KIWA*. Acestea sunt turnuri de pulverizare a apei cu încărcare mare, aproximativ 250,0 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, în care apa este distribuită preliminar prin duze cu talgere la partea superioară a turnului, peste tuburi de masă plastică așezate în 40 straturi perpendiculare pe o înălțime de aproximativ 2 m.

Instalații pentru barbotarea mecanică a apei

Instalațiile de aerare din această categorie sunt:

- *Oxidatoare rotative cu ax orizontal cu palete sau perii*. Acest tip de aerare este folosit în tehnologia de tratare de la Stația de tratare apă Urseni din Timișoara.

Barbotarea apei prin agitarea ei cu rotoare, instalate în bazine de formă specială, oferă o eficiență bună în privința introducerii oxigenului în apă, dar o eficiență medie în privința eliminării dioxidului de carbon. Randamentul rotoarelor cu ax orizontal este în funcție de lungimea paletelor, de turație și de gradul de imersie a paletelor în apă.

Rotorul cu palete tip Passavant poartă denumirea de oxifloculator și a dat rezultate foarte bune la următoarele caracteristici : diametrul rotorului de 50 cm, o turație de 120 rot/min și o imersie a paletelor în apă de 13 cm. Astfel

s-a obținut o introducere de 4200 g oxigen în apă pe metru linear de rotor și oră, la un consum de energie de 1,3 kWh/m de rotor.

Rotorul cu perie tip Kessener se compune de asemenea dintr-un ax orizontal pe care sunt montate lamele metalice (sau din material plastic) de 2,3 și 5 cm lățime;

- *Barbotarea apei cu aer comprimat* se poate realiza în bazine de apă deschise și dă rezultate numai la apele cu duritate temporară mare. După barbotarea cu aer, apa poate fi trecută prin cascade succesive pentru a se obține un efect îmbunătățit al oxidării fierului.

Instalații de injecție de aer în apă

Instalațiile de aerare din această categorie sunt:

- *Aerare intensivă tip Inka.* Acest sistem de aerare constă în conducerea apei brute într-un bazin peste plăci orizontale perforate. Prin partea inferioară este insuflat aerul. Eficiența acestui sistem este în funcție de încărcarea bazinului, presiunea aerului, înălțimea spumei formate. Poate atinge efecte de eliminare a CO₂ de 90%;
- *Aerare intensivă tip Erben.* Apa brută este condusă sub o presiune de 5,0-15,0 m H₂O deasupra unei plăci perforate, prin care pulverizându-se parcurge un tub de difuzare în care în permanență este introdus aer. Gazele sunt evacuate prin conducte de aer. Efectul de eliminare a CO₂ este de 80% [5,12,18,42].

C. Instalații de aerare în amestecătoare sau oxidatoare sub presiune

Aerarea sub presiune prezintă mai multe dificultăți. Prin aerarea sub presiune se introduce oxigen puțin, iar H₂S și CO₂ liber nu se pot îndepărta. În practică valorile de oxigen sunt situate la maximum 5 mg/dm³, producându-se astfel o piedică în calea oxidării fierului bivalent datorită lipsei de oxigen. Cantitatea de aer comprimat necesară este, în general, de 10-15% din debitul apei de tratat și în funcție de conținutul apei în fier.

Aerul comprimat este introdus în amestecătoare de aer sau oxidatoare. Amestecătoarele de apă-aer se folosesc înainte de filtrele sub presiune. Deoarece timpul de reacție are un rol important în procesul deferizării, amestecătoarele apă-aer trebuie amplasate cât mai departe, înaintea filtrelor sau utilizarea unei conducte de legătură între amestecător și filtru sub formă de buclă [5, 41].

2. TRATAREA APELOR DE ADÂNCIME CU REACTIVI CHIMICI

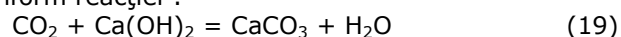
A Procedee chimice de eliminare a CO₂ [5]

Hidroxidul de calciu – Ca(OH)₂

În schemele tehnologice de deferizare - demanganizare a apei, în care nu se face o aerare prealabilă a apei sau în care aerarea nu este suficientă, îndepărtarea CO₂ se poate realiza prin tratare chimică cu reactivi : CaO, Na₂CO₃, NaOH etc.

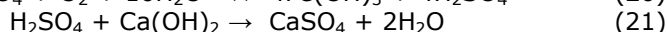
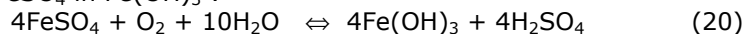
Soluția de apă de var este foarte alcalină. Soluția saturată are valoarea pH=12. Apa de var se folosește pentru :

- legarea CO₂ liber conform reacției :



Creșterea durtății apei este de 0,63 °d la 10 mg/dm³ CO₂ legat.

- neutralizarea acizilor minerali existenți sau puși în libertate, de exemplu la oxidarea FeSO₄ în Fe(OH)₃ :



- ridicarea valorii pH a apei. Această proprietate îl face utilizabil la apele cu conținut de mangan.
- precipitare și dedurizare :



Prin tratarea apei cu Ca(OH)₂ se obține o ridicare a alcalinității bicarbonatice la 2,4 mval/dm³ și se folosește în procesul de deferizare - demanganizare la apele cu alcalinitate bicarbonatică sub 2 mval/dm³ și uneori între 2-4 mval/dm³ la ape cu conținut mare de mangan și acolo unde nu poate fi realizată o aerare satisfăcătoare. Această tratare are dezavantajul că provoacă o creștere a durtății apei și dedurizarea ulterioară este costisitoare.

Carbonatul de sodiu – Na₂CO₃

Adaosul de carbonat de sodiu provoacă ridicarea alcalinității apei până la 2,4-2,6 mval/dm³, dar nu produce ridicarea valorii pH. Nu se recomandă la tratarea apelor care pe lângă fier conțin și mangan.

Hidroxidul de sodiu – NaOH

Adaosul de hidroxid de sodiu provoacă ridicarea alcalinității apei la 2,4 mval/dm³ și valoarea pH la 9,5 și nu ridică durtatea apei, fiind foarte recomandat la tratarea apelor cu conținut mare de fier și mangan.

B. Procedee chimice de oxidare

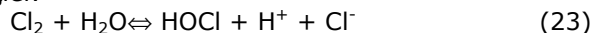
Introducerea oxigenului în apă, în scopul deferizării - demanganizării, se poate obține prin utilizarea următorilor reactivi: clor, hipoclorit de sodiu, dioxid de clor, permanganat de potasiu, ozon etc.

Clorul

Clorul a fost primul reactiv folosit pentru dezinfectia apelor în scop potabil, începând din 1900, atât în SUA cât și în Europa. În prezent, clorul este cel mai utilizat dezinfectant pentru potabilizarea apelor.

Când clorul gazos este adăugat în apă, au loc două reacții: hidroliza și ionizarea.

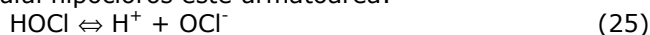
Hidroliza are loc conform reacției:



Constanta de stabilitate pentru această reacție este:

$$K = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ la } 25^\circ \text{C} \quad (24)$$

Reacția de ionizare a acidului hipocloros este următoarea:

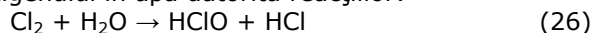


Valorile constantelor de ionizare pentru intervalul 0-25⁰ C sunt prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9. Constantele de ionizare ale HOCl funcție de temperatură.

Temperatură, °C	0	5	10	15	20	25
K _i * 10 ⁸ , mol/l	2,0	2,3	2,6	3,0	3,3	3,7

Clorul permite introducerea oxigenului în apă datorită reacțiilor:



Oxigenul din acidul hipocloros este foarte activ. Acesta oxidează substanțele organice existente, coloizii protectori, înlătură substanțele cu gust și miros neplăcut și fenolii. Acidul clorhidric care se formează consumă, la neutralizare, duritatea temporară din apă. Pentru oxidarea fierului din apă, din practică a rezultat că este necesară o doză de clor de 1,6 mg Cl₂/dm³ pentru 1 mg/dm³ Fe²⁺.

Principalele avantaje pe care le prezintă acest reactiv sunt:

- dezinfecție bacteriană, în condițiile unor costuri minime;
- amoniacul este oxidat la azot, prin clorinare la breakpoint;
- asigurarea securității apei potabile, prin menținerea unei doze reziduale de clor în apă.

Dezavantajele procedurii se referă la: tehnica securității în ce privește înmagazinarea și manipularea clorului gazos; nu este indicat la tratarea apelor ce conțin mai mult de 0,33 ppm Fe și 0,1 ppm Mn și formează compuși organici halogenați, toxici pentru organism și care pot denatura proprietățile organoleptice ale apei. Acești compuși se formează prin reacțiile de substituție și adiție ale clorului cu fragmente constitutive ale compușilor humici ce conțin grupe funcționale alocoolice, fenolice, cetonice, etc. Clorul rezidual este nociv pentru sănătate [48-54].

Clorul se comportă diferit în funcție de valoarea pH a apei, doza de clor crescând odată cu creșterea valorii pH.

Pentru utilizarea clorului se folosesc instalații de dozare automată a clorului gazos comprimat în butelii sau instalații de preparare și dozare cu clorură de var.

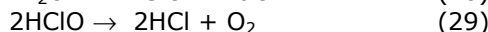
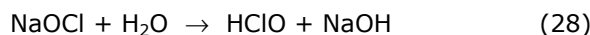
În procesul de deferizare - demanganizare se aplică procedee de preclorare, clorare și clorare în exces a apei.

- preclorarea apei constă din tratarea apei brute cu clor înainte de intrarea în decantoare sau filtre. O mare parte din clor se consumă cu substanțele organice din apa brută.
- clorarea apei se folosește după filtrare și se aplică în special pentru menținerea condițiilor bacteriologice necesare unei ape potabile. În procesul de deferizare-demanganizare se obișnuiește clorarea apei direct în filtre pentru a menține cantitatea de oxigen necesară pentru oxidarea catalitică a Fe²⁺ și a unui potențial redox peste 0,14 V, fără de care poate apare fenomenul de redizolvare a fierului.
- clorarea în exces a apei cu doze de 5-10 mg/dm³ se folosește în cazul prezenței fero- și manganobacteriilor.

Deoarece fierul și manganul devin solubili în mediu acid, apele cu conținut mare de Fe și Mn nu vor fi tratate cu clor.

Hipocloritul de sodiu

Hipocloritul de sodiu NaOCl este folosit de asemenea la ape în care fierul și manganul se află sub formă organică și în general la ape puternic poluate. Reacția în apă este următoarea :



Oxigenul format este foarte reactiv.

Dioxidul de clor

Considerații generale

Dioxidul de clor a fost descoperit în 1814 de Sir Humphrey Davey. Stația de tratarea apei din New York a fost prima care a utilizat dioxidul de clor, în 1944. În prezent, numărul stațiilor de tratare ce folosesc în mod curent acest reactiv este de aproximativ 500 în UE și 900 în SUA. Producția zilnică mondială de dioxid de clor este de aproximativ 2.200 tone.

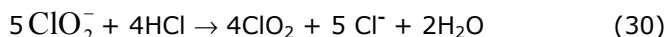
Dioxidul de clor este eficient într-un domeniu larg de pH și s-a dovedit util pentru controlul gustului, mirosului, al dezvoltării algelor, oxidarea fierului și manganului. Oxidează fenolii fără a produce clorofenoli. Preoxidarea cu dioxid de clor îmbunătățește procesul de coagulare și prelungește durata de funcționare a filtrelor.

Mirosul este evident la o concentrație de 0,1 ppm în aer. Poate fi comprimat sub forma unui lichid de culoare închisă, are punctul de fierbere 11°C și punctul de topire -59°C. Comprimat, dioxidul de clor lichid este exploziv la temperaturi mai mari de 40°C. Dioxidul de clor este de 10 ori mai solubil în apa decât clorul, dar nu reacționează cu apa; există în apă sub formă de gaz dizolvat [55-62].

Prepararea dioxidului de clor

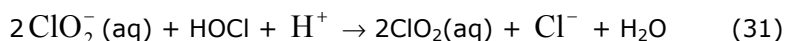
Metodele principale de preparare a dioxidului de clor sunt:

1. Clorit – acid clorhidric. Când dioxidul de clor este produs din clorit de sodiu prin activarea cu acid clorhidric, compoziția finală este dependentă de temperatură, eficiența și viteza agitării, concentrația cloritului de sodiu, concentrația acidului clorhidric, pH-ul reacției. Stoichiometria generală a reacției este:



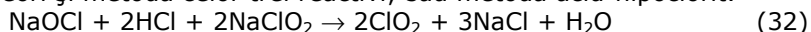
Când reacția este catalizată de prezența ionilor de clorură, activarea acidă a cloritului de sodiu are un randament maxim de 80% în dioxid de clor.

2. Clorit – clor. Ionii de clorit reacționează în soluții apoase cu clorul rezultând dioxid de clor:



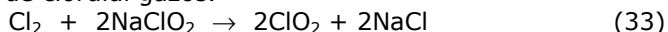
Pentru a avea un randament mai mare se utilizează un exces de clor care coboară pH-ul și accelerează viteza de reacție. Această metodă are un randament mai mare decât prima metodă. S-au raportat randamente maxime când pH-ul este în domeniul 3,5÷4,0.

3. Acid clorhidric, hipoclorit de sodiu și clorit de sodiu. Această metodă este denumită uneori și metoda celor trei reactivi; sau metoda acid-hipoclorit.



Procedeul necesită un exces de acid clorhidric pentru producerea acidului hipocloros. Un avantaj al acestui proces este acela că nu este necesar clorul gazos: Randamentele obținute prin această metodă pot ajunge până la 99%.

4. Metoda gaz-solid. Prin această metodă se produce dioxid de clor de înaltă puritate în aer sau azot. Clorul gazos este trecut printr-un cartuș conținând un pat fix de clorit de sodiu solid. Se utilizează un exces de clorit de sodiu pentru a asigura transformarea completă de clorului gazos.



Se produce dioxid de clor pur fără ioni de clorit, clorat sau clor elementar [60].

Utilizarea dioxidului de clor la tratarea apelor

Acest oxidant are avantajele majore:

- procesul de dezinfecție nu este afectat de variații în domeniul de pH=5-9;
- nu reacționează cu amoniacul și azotul organic;

- dioxidul de clor este un agent puternic de inactivare a virusilor;
- reacțiile de substituție cu substanțele humice din ape și formarea de compuși halogenați, au loc în măsura redusă.

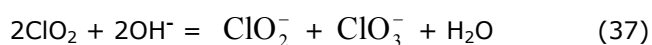
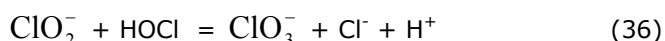
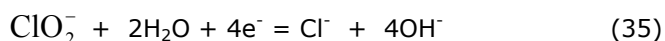
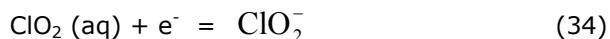
Concentrațiile de ClO_2 sunt dependente de conținutul organic și anorganic al apelor. Acestea sunt cuprinse între 1-5 mg/l, doza maximă raportată fiind de 12 mg/l. În ultimii 20 de ani dioxidul de clor a fost utilizat pe scară largă în țările industriale, la tratarea apelor naturale și industriale. Alegerea punctului de introducere a dioxidului de clor este dependentă de procesul de tratare precum și de apa care este tratată. Caracterizarea corespunzătoare a apei și alegerea punctelor de introducere a dozelor de dioxid de clor au un rol important în ce privește eficiența procesului de tratare cu dioxid de clor.

Obiectivele principale ale unui număr mare de cercetări îl constituie realizarea siguranței calității apei și minimizarea formării produșilor de reacție secundari (trihalometani, compuși aromatici și alifatici halogenați), prin optimizarea procesului de tratare, îndepărtarea avansată a compușilor organici înaintea tratării, monitorizarea funcționării și dezvoltarea de tehnologii noi. Aceste obiective se pot realiza prin aplicarea combinată, secvențială sau simultană, a doi sau trei reactivi, realizând în acest mod dezinfecția interactivă.

Extinderea utilizării dioxidului de clor, se datorează reactivității cu substanțele organice din ape. Un exemplu sunt reacțiile cu derivații fenolici. Acțiunea dioxidului de clor asupra compușilor fenolici poate conduce la formarea de chinone și clorochinone sau la desfacerea ciclului aromatic și formarea de compuși alifatici, cum sunt acizii carboxilici, oxalic, maleic, fumaric și dioxidul de carbon. Când poziția para a fenolului nu este substituită, poate avea loc clorinarea acestui compus, ca etapă intermediară în procesul de oxidare la chinonă și acid hipocloros. În majoritatea cazurilor compușilor organici dizolvați în apele naturale, cum sunt acizii humici și fulvici, această poziție este ocupată.

Dioxidul de clor este eficient pentru inactivarea microorganismelor patogene, cum sunt Legionella, E.Coli, Cryptosporidium și Giardia [63-68].

Utilizarea dioxidului de clor la tratarea apelor se datorează reactivității deosebite cu majoritatea compușilor organici. Substanțele humice dizolvate în apele naturale sunt rezistente la oxidare. În procesul de oxidare dioxidul de clor este redus la clorit și clorat conform reacțiilor:



Cloritul se formează în proporție de 50-70 %, iar cloratul și clorura aprox. 30 % din concentrația inițială a dioxidului de clor. Cloritul este relativ stabil în prezența compușilor organici, dar poate fi oxidat la clorat de clorul liber, utilizat ca dezinfectant secundar. În mediu alcalin ($\text{pH} > 9$), dioxidul de clor disproporționează la clorat și clorit. Din acest motiv, în procesele de tratare la care se aplică dedurizarea, dioxidul de clor trebuie introdus după neutralizare. Dioxidul de clor și cloritul reacționează cu fierul și manganul, rezultând hidroxidul feric și dioxidul de mangan.

Descompunerea fotochimică afectează concentrațiile dioxidului de clor, cloritului și cloratului. Lumina solară sau ultravioletă poate mări concentrațiile cloritului din bazinele neacoperite, ce conțin apa cu dioxid de clor rezidual [68-74].

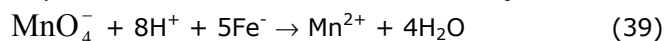
Permanganatul de potasiu

Permanganatul de potasiu KMnO_4 , atât în stare solidă cât și în soluție, este o substanță puternic oxidantă. În soluție acidă are efect de oxidare mai puternic decât în soluție alcalină.

În afară de regenerarea filtrelor, se mai folosește pentru oxidarea coloizilor protectori, la precipitarea fierului și manganului din acizi humici, la apa cu conținut mare de FeSO_4 , FeCO_3 și cu substanțe organice care îi strică mirosul și gustul (mercaptani, olefine, aldehide etc.).

Se folosesc diferite metode de deferizare - demanganizare prin tratarea apei cu KMnO_4 :

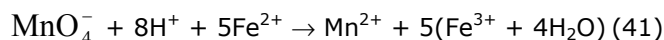
- în soluție acidă , permanganatul se reduce de la treapta de oxidare heptavalentă la treapta de oxidare bivalentă conform reacției :



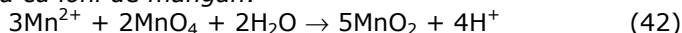
- în soluție neutră, slab acidă sau alcalină, reducerea se face numai până la treapta de oxidare tetravalentă :



- în soluție acidă cu ioni de Fe^{2+} :



- în soluție neutră cu ioni de mangan:



Dioxidul de mangan are proprietatea de a absorbi ionii de Mn^{2+} împiedicând oxidarea lor.

Cantitatea teoretică de KMnO_4 pentru oxidarea Mn^{2+} este de 1 : 1. Reacția dintre KMnO_4 și Mn^{2+} , fiind dependentă de pH, necesită reglarea acestuia.

Ozonul

Ozonul O_3 este produs prin ionizarea unei atmosfere de aer sau oxigen sub influența unui câmp de înaltă tensiune (10000-15000 V) în aparate denumite ozonizoare. Folosirea ozonului în scopul deferizării - demanganizării, este recomandabilă la apele cu complecși humici de fier și mangan.

Ozonizarea apei cu doza de 2-6 mg/dm^3 , urmată de filtrare, duce la scăderea Fe în apă de la 3,60 la 0,15 mg/dm^3 și a Mn de la 0,12 la 0,05 mg/dm^3 . Mărirea sau scăderea dozei de ozon nu are urmări asupra eficienței tratării. Apa brută tratată cu ozon este trecută în rezervoare de contact și apoi în filtre [75-88].

C. Utilizarea fosfaților în procesul de deferizare - demanganizare

Folosirea fosfaților are drept scop păstrarea particulelor dispersate de fier oxidat, pentru a nu crea probleme prin aglomerarea lor.

Deoarece există tipuri diferite de fosfați care reacționează diferit în funcție de caracteristicile fizico-chimice ale apei, este necesară determinarea tipului de fosfat cel mai eficient, a concentrației sale optime și a valorii pH la care rezultatul este optim. Fosfații care se utilizează în mod curent în tratarea apei sunt ortofosfații : fosfat trisodic Na_3PO_4 , fosfat disodic Na_2HPO_4 , fosfat monosodic NaH_2PO_4 , fosfat diamonic $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și polifosfați : hexametafosfat sodic $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6$, tripolifosfat

sodic $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, pirofosfat tetrasodic $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Aceștia se aplică întotdeauna înainte de aerarea sau clorarea apei.

3. FILTRAREA [5,18]

A. Considerații generale

Principiul filtrării constă în reținerea particulelor solide din apă la trecerea acesteia printr-un material filtrant oarecare. În cazul deferizării - demanganizării apei, procesul este mai complex, intervenind anumite fenomene fizico-chimice și de oxidare catalitică. Filtrarea mai depinde de starea minerală sau organică în care se găsește fierul în apă și de caracteristicile fizico-chimice ale apei.

Viteza de filtrare este un element de bază al filtrării și se exprimă :

$$v = \frac{Q}{A} [\text{m/h}] \quad (43)$$

unde:

Q = debitul de apă , în m^3/h ;

A = aria suprafeței orizontale a nisipului, m^2 .

Dintre diferitele tipuri de filtre folosite amintim următoarele tipuri: filtre suspensionale, filtre rapide, filtre de contact, filtre sub presiune, filtre de contact tubulare.

O singură treaptă de filtrare nu este recomandabilă la ape cu duritate temporară mică, cu conținut mare de fier, cu conținut de mangan, cu potențial redox scăzut etc. În astfel de situații se recomandă folosirea a două trepte de filtrare, în prima treaptă fiind reținute suspensiile solide, culoarea și cu precădere fierul la pH scăzut, iar în treapta a doua se reține manganul care a fost precipitat la pH mai ridicat ($\text{pH} > 9,0$).

În procesele de deferizare - demanganizare se utilizează următoarele scheme de filtrare:

- dubla filtrare;
- filtre suspensionale urmate de filtre rapide;
- prefiltre urmate de filtre rapide deschise sau sub presiune.

Materialele de filtrare utilizate în mod curent sunt:

- nisip cuarțos (pentru filtre rapide, filtre de contact, filtre sub presiune);
- cocs metalurgic, marmură, pietriș (pentru prefiltre);
- nisip de diatomit (pentru filtrări speciale);
- masă granulară cationică;
- zeoliți (în scopul reținerii catalitice a fierului și manganului).

B. Prefiltre

Folosirea prefiltrelor se face în scopul reținerii unei părți din masa în suspensie, fapt care permite utilizarea unor viteze mai mari în filtrele rapide și a unor cicluri mari de filtrare. În general, în cazul apelor care pe lângă fier conțin și mangan, efecte mai bune au fost obținute la prefiltrele cu cocs metalurgic, acesta având un efect catalitic asupra oxidării compușilor manganoși.

În cazul apelor cu duritate mică și foarte mică și conținut mare de CO₂, rezultate satisfăcătoare au fost obținute cu prefiltre de marmură sau dolomit ars. La ape brute cu conținut mare de fier, prefiltrele cu marmură se îmbâcsesc repede, necesitând înlocuirea materialului filtrant, nefiind recomandate din acest motiv.

C. Filtre suspensionale

Acest tip de filtre a fost introdus în unele țări și în procesele de deferizare-demanganizare și se aplică după ce apa brută a fost aerată și dezacidulată pe cale chimică. Filtrele suspensionale au o eficacitate mare la ape cu conținut de fier mai mare de 10-30 mg/l, putându-se obține grade de deferizare de 85 până la 90%.

Principiul acestor filtre se bazează pe combinarea acțiunii gravitației și pe contactul realizat între apa afluentă și stratul suspensional de floccule prin care trebuie să treacă. În felul acesta se obține un efect mai bun de reținere a flocculelor de Fe(OH)₃.

Echilibrul stratului de floccule format, cu rol de filtru, prin care apa brută trece de jos în sus, este în funcție de viteza ascensională a apei. La o viteză ascensională prea mare, se produce o expansiune a stratului de floccule și se atinge starea limită superioară. Dacă viteza ascensională este prea mică, particulele încep să se depună, adică se produce starea limită inferioară.

Gradul de deferizare este influențat de mărimea, densitatea și capacitatea fizico-chimică de adsorbție a flocculelor, de viteza ascensională a apei, de condițiile de curgere și de temperatura apei, precum și de înălțimea zonei de flocculare, adică de durata de trecere a apei prin această zonă. Acești factori determină și dimensiunile filtrelor suspensionale.

O exploatare bună a acestor filtre necesită o îndepărtare regulată a nămolului din bazinul de îngroșare.

În general, filtrele suspensionale se recomandă numai în cazul unei exploatare constante ca debit și fără întreruperi în funcționare și vor fi întotdeauna urmate de filtre rapide.

D. Filtre rapide

Filtrele rapide reprezintă o treaptă obligatorie a schemelor tehnologice de deferizare. Pot funcționa cu nivel liber (filtre rapide deschise) și sub presiune (filtre închise). Alegerea tipului de filtru rapid, deschis sau închis, este foarte importantă, fiind determinată de calitățile fizico-chimice ale apei brute (conținutul : Fe, Mn, O₂, H₂S, CO₂, natura fierului și manganului în apă, duritatea temporară), de treptele anterioare de tratare.

Caracteristica principală a filtrelor rapide cu nisip, într-o instalație de deferizare, este capacitatea de reținere a fierului și aceasta depinde de:

- natura minerală sau organică a fierului în apă;
- conținutul de fier în apa brută;
- viteza de filtrare;
- grosimea stratului filtrant;
- granulozitatea stratului filtrant;
- ciclul de filtrare.

Procesul de filtrare depinde de gradul de oxidare a fierului din apă, de felul în care s-a efectuat oxidarea fierului, de cantitatea de O₂ în apă, de reacția pH, de duritatea temporară a apei etc.

În procesul de filtrare, fierul poate atinge un anumit grad de oxidare (Fe^{2+} , Fe^{3+} sau $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$).

Filtrarea fierului trivalent. Filtrarea Fe^{3+} implică reținerea în stratul filtrant a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coloidal, reținere care se bazează numai pe adsorbție electrocinetică, adică numai dacă sarcina electrică a fierului și a materialului filtrant au semne contrare. Valoarea pH trebuie să fie astfel încât potențialul să aibă o valoare cât mai mică, permițând în felul acesta precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$, stare în care reținerea în masa filtrantă se bazează pe efectul de adsorbție al forțelor Van der Waals. Datorită epuizării forței de adsorbție, în cazul filtrării $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitat, acesta pătrunde tot mai adânc în stratul filtrant, provocând o deteriorare a lui. Un ciclu optim de filtrare rezultă din îmbinarea următorilor parametrii: durata de filtrare (min.24h), rezistența maximă admisibilă a stratului filtrant (pierderea de sarcină pe filtru) și conținutul minim de fier în influent.

Filtrarea fierului bivalent. Viteza de filtrare în cazul filtrării fierului bivalent depinde de înălțimea stratului filtrant, conținutul mediu de oxigen, diametrul efectiv al granulei și temperatură. Fierul trebuie să se găsească în apă numai sub formă bivalentă, conținutul de fier în apa brută să fie de maximum 10 mg/dm^3 , valoarea pH să fie cuprinsă între 6,6 și 7,6, diametrul granulelor de nisip $\phi=0,0875-2,0 \text{ mm}$, temperatura între $8-18^\circ\text{C}$ și să se mențină o valoare constantă a pH-lui în timpul filtrării. Filtrarea Fe^{2+} nu se poate realiza în filtre sub presiune unde nu se poate realiza un conținut mare de O_2 .

Filtrarea amestecului de fierului bivalent și trivalent. La valori pH mai mari, după aerare, o parte a fierului ajunge la filtre sub formă de Fe^{3+} . Cu cât conținutul de Fe^{3+} este mai mare, înălțimea stratului filtrant necesar este mai mică, deoarece adsorbția fierului trivalent se face mai rapid decât oxidarea și adsorbția fierului bivalent.

În procesul de filtrare a mai fost constatată următoarea particularitate care trebuie luată în considerație: consumarea în timpul filtrării a oxigenului dizolvat în apă, fapt care provoacă o redizolvare a Fe^{3+} în Fe^{2+} care trece prin filtre. Redizolvarea Fe^{3+} în timpul filtrării se datorează amoniacului existent în apa brută, care provoacă o nitrificare a apei în timpul filtrării și consumării oxigenului în timpul filtrării de către ferobacterii. Aceasta provoacă o reducere a potențialului de oxido-reducere și o scurtare a ciclului de filtrare. Pentru înlăturarea acestor neajunsuri este necesar să se studieze posibilitatea floculării fierului coloidal înainte de filtrare și totodată crearea unor condiții aerobice în timpul filtrării.

E. Filtre sub presiune

Studierea acestei posibilități este necesară acolo unde debitul de apă tratat este mare, iar prin adoptarea unei viteze mari de filtrare se reduce considerabil suprafața de construcție necesară.

Filtrele sunt echipate cu două straturi distincte: masa de contact (cocs, zgură sau spărturi de cărămidă) care este parcursă de jos în sus de către apa brută și stratul filtrant propriu zis din nisip, care este parcurs de sus în jos de către apa brută.

Granulozitatea nisipului este cea de la filtrele rapide deschise.

Odată cu apa brută se introduce și aer comprimat, amestecul făcându-se într-un amestecător. Deoarece cantitatea de O_2 introdusă în apă este mică și nu se poate obține eliminarea CO_2 , acest tip de filtre nu se recomandă la ape cu conținut mare de Fe^{3+} și cu mult CO_2 .

F. Filtre de contact tubulare

Acest tip de filtre nu se utilizează la ape care conţin compuşi care împiedică procesul de deferizare cum ar fi : acizi humici, cloruri şi conţinut mare de CO₂ liber. Filtrele tubulare sunt de fapt filtre suspensionale în care apa brută aerată este introdusă prin partea inferioară a aparatului. Aparatul este prevăzut cu corpuri cilindrice de filtrare din ceramică poroasă, fixate într-o placă intermediară, care asigură zona de separare dintre influent şi efluent. Apa curată este evacuată la partea superioară a aparatului de filtrare.

Curăţirea filtrului şi regenerarea corpurilor filtrante de ceramică nu se face cu apă şi aer comprimat, deci nu sunt necesare pompe şi suflante. Curăţirea se face la un interval de 60-120 zile şi constă de obicei din îndepărtarea nămolului de Fe(OH)₃ şi din schimbarea corpurilor filtrante. Corpurile vechi se spală cu acid clorhidric (10%).

Aceste aparate de filtrare pot fi utilizate ca filtre deschise sau sub presiune, în special în instalaţii mici. Pot fi combinate mai multe aparate de filtrare.

Folosirea aerării sub presiune nu este recomandată înainte de filtrele tubulare.

G. Filtre cu cărbune activ

La tratarea apelor cu complecşi humici de fier şi mangan se folosesc, pentru eliminarea culorii, a mirosului şi a excesului de clor, filtre cu cărbune activ.

Cărbunele activ este produs prin carbonizarea diferitelor esenţe de lemn, după care se tratează cu vapori de apă la 100^oC, sau se impregnează cu soluţie concentrată de clorură de zinc sau acid fosforic, la temperatura de 500-700^oC. Întrebuinţarea cărbunelui activ se bazează pe fenomenul de adsorbţie, datorită porozităţii lui mari care determină o suprafaţă laterală foarte mare a granulelor foarte fine de cărbune activ, în raport cu greutatea lui (200-1250 m²/g).

Filtrele cu cărbune activ granulat sunt, de obicei, filtre sub presiune care funcţionează cu o viteză de filtrare de 20,0-50,0 m/h. Grosimea stratului de cărbune este de 2,0-3,0 m, iar granulozitatea de 1,5-3,0 mm.

După 1-2 luni de funcţionare, cărbunele activ îşi pierde capacitatea de adsorbţie şi trebuie reactivat prin tratare cu vapori de apă. După o perioadă mai lungă de folosire, cărbunele trebuie regenerat prin tratare termică.

H. Filtre biologice

Pentru îndepărtarea fierului şi în special a manganului, atunci c nd concentraţia acestor elemente în apa brută se menţine constantă, se folosesc, după aerare, filtre biologice, adică filtre lente, cu nisip „format” , la care eliminarea fierului şi a manganului se face cu participarea fero- şi manganobacteriilor.

Stratul filtrant în acest caz are o granulozitate de 3 mm şi o înălţime de 1,40 m. La o viteză de 0,60 m/zi s-a obţinut oxidarea unui conţinut de mangan de 0,5-0,8 mg/dm³ şi a amoniacului de 0,8-2,0 mg/dm³.

 n cazul atrofierii manganobacteriilor din diverse motive, reţinerea manganului încetează.

I. Filtre cu mase cationice sau schimbători de ioni

Schimbătorii de ioni sunt substanţe naturale sau sintetice care au proprietatea de a schimba ionii lor cu ionii din soluţia cu care vin în contact.

Pentru eliminarea fierului și manganului, procedeul cu mase cationice constă din trecerea apei printr-un filtru rapid sub presiune, având ca material filtrant o masă granulară, care are proprietatea de a ceda cationul Na, respectiv H, reținând în locul lor cationul fier. Din acest motiv aceste mase se numesc și mase cationice sau schimbătoare de ioni.

După un timp de funcționare această masă își pierde capacitatea de schimb prin pierderea ionilor de sodiu și hidrogen și trebuie regenerată cu o soluție de NaCl pentru masa cationică de sodiu și cu H₂SO₄ pentru masa cationică de hidrogen.

În scopul utilizării la maximum a cationilor, se folosesc mai multe filtre cu masă cationică dispuse în serie. Apa brută trece mai întâi prin filtrele cu masa cationică cea mai epuizată și apoi prin cele cu materialul mai proaspăt. În acest fel, în primele filtre fierul și manganul se rețin prin fenomenul de adsorbție, iar în ultimele filtre prin schimb de ioni.

Acest procedeu este unul foarte scump și există pericolul inactivării masei cationice prin îmbâcsirea cu substanțe organice, deci impune eliminarea prealabilă a substanțelor organice cu cărbune activ [89, 90].

J. Filtre catalitice

Eliminarea manganului nu poate fi făcută întotdeauna prin aceleași procedee ca și fierul, deoarece manganul necesită o valoare pH > 7,8...9,5, respectiv o capacitate mai mare de oxidare decât fierul și nu reușește întotdeauna la o simplă aerare și filtrare. În cazul manganului fenomenele de oxidare sunt mult mai complicate.

Fierul reprezintă un singur sistem redox, între fierul solubil bivalent și cel insolubil trivalent, pe când sistemul redox al manganului este superior cu 2,3 și 4 valențe.

Legea variației vitezei de oxidare a fierului și manganului a fost stabilită de Morgan și Stumm [91]:

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2][\text{OH}^-] \quad (44)$$

$$\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = K_0[\text{Mn}^{2+}] + K[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_2] \quad (45)$$

În cazul oxidării manganului se constată că în formulă mai există un al doilea termen care exprimă concentrația produsului final, adică a dioxidului de mangan, și care are o constantă a vitezei propriie. Rezultă că reacția decurge mai rapid când există de la început o anumită cantitate de MnO₂. Este vorba de fenomenul de autocataliză, datorită căruia așa numitele filtre de demanganizare necesită, înainte de a funcționa satisfăcător, un timp mai îndelungat de „formare”. Aceasta se explică prin faptul că procesul oxidării manganului trece prin mai multe faze, cu viteze de reacții diferite. Precipitarea manganului este influențată de potențialul redox, iar oxigenul are efect la pH mai mare de 7,8. Din această cauză manganul bivalent poate rămâne în soluție chiar la barbotare cu aer, când fierul este precipitat. De asemenea, combinațiile de mangan precipitate pot fi solubilizate într-o apă săracă în oxigen, pe când combinațiile de fier precipitate se solubilizează numai după consumarea completă a oxigenului. S-a demonstrat și experimental faptul că filtrele de eliminare a Mn necesită un timp de „formare”, iar după apariția unui înveliș de culoare închisă (MnO₂ care s-a format în câteva săptămâni) se poate vedea efectul bun al eliminării manganului. Cu ajutorul acestui proces catalizator

este posibil s a se elimine manganul în modul în care se elimin a fierul, adic a numai prin aerare  i filtrare.

Nisipiul se poate manganiza  i artificial, sp al ndu-l alternativ cu soluție de sulfat de mangan  i soluție de permanganat de potasiu. Aceast a tratare serve te numai la demararea procesului de formare a MnO_2 pe granula de nisip.

K. Filtre cu zeoliți

Filtrele catalitice pot avea stratul filtrant format din zeoliți. Zeoliții sunt aluminosilica i cristalini hidrata i ai elementelor din grupa I  i II, în special Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, care se caracterizeaz a prin capacitatea de a- i pierde sau c astiga reversibil apa  i de a- i schimba cationii constituen i f ar a modific ari majore ale structurii.

 n structurile zeolitice, o parte din siliciu tetravalent este substituit de aluminiu trivalent, d and na tere unei deficien e de sarcin a pozitiv a, care este echilibrat a de prezența cationilor mono  i bivalenti. Cationii de compensa ie sunt slab lega i  i pot fi  nlocui i cu cationi din soluție, conferind zeoliților proprietatea de schimb ionic [92].

Din zeoliții naturali descoperi i, cea mai larg a utilizare o au mordenitul, chabazitul, erionitul  i clinoptilolitul [93-95].

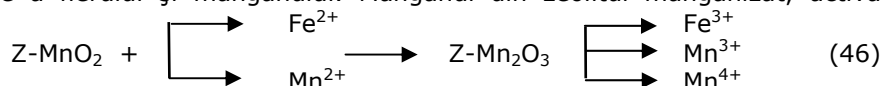
Principalele caracteristici ale zeoliților sunt:

- stabilitatea structural a în condiții deosebite (termic a, mecanic a, în mediu acid)
- capacitatea de adsorb ie-desorb ie (prin cavit a ile interioare  i canale)
- capacitatea de schimb ionic

Procedeul de deferizare - demanganizare cu zeolit natural manganizat se aplic a în cazul apelor cu con inut de Fe  i Mn sub form a de s aruri minerale, cu con inut ridicat de oxigen dizolvat  i pH mare.

Procesul de deferizare - demanganizare are la baz a, probabil, urm atorul chimism:

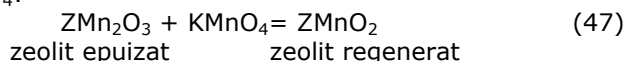
Mecanismul de eliminare a fierului  i manganului este complex. El se caracterizeaz a prin acțiunea cumulat a a proceselor de schimb ionic, adsorb ie  i de oxidare a fierului  i manganului. Manganul din zeolitul manganizat, activat prin



tratare cu $KMnO_4$, Cl_2 sau O_2 dizolvat este adus la un grad de oxidare foarte avansat, care s a asigure oxidarea fierului  i manganului din ap a  i trecerea acestora în hidroxizi hidrata i, u or separabili.

Sp alarea filtrului se face cu ap a tratat a, la fel ca  i în cazul filtrelor cu nisip, deoarece patul filtrant oxideaz a fierul  i manganul bivalent în oxizi insolubili care sunt re inu i în masa filtrant a,  mb acsind-o.

Una din metodele de regenerare a posibilit a ii de oxidare a zeolitului este tratarea cu soluție de $KMnO_4$:



zeolit epuizat zeolit regenerat

Pentru a m ari viteza de oxidare a ionilor de Fe^{2+}  i Mn^{2+} au fost studia i o serie de cationi  i anioni cu efect catalitic pentru proces. Astfel s-a constatat c a ionii de cupru, cobalt bivalent  i anionul $H_2PO_4^-$ au efect catalitic asupra vitezei de oxidare a Fe^{2+} .

4. TRATAREA APELOR CU COMPLECȘI HUMICI DE FIER ȘI MANGAN

Complecșii humici de fier și mangan se formează prin adsorbirea ionilor pozitivi de Fe și Mn prezenți în soluție, de către particulele de humus încărcate negativ. Acești complecși sunt foarte greu de tratat deoarece substanțele humice joacă rol de coloizi de protecție foarte rezistenți, împiedicând precipitarea fierului și manganului. Se pune astfel problema de destabilizare a coloizilor humici protectori, în vederea precipitării hidroxidului feric coloidal și a hidroxizilor de mangan coloidali.

Descrescerea activității protectoare a coloizilor humici de fier și mangan poate fi declanșată prin oxidarea substanțelor coloidale sau prin adăugarea în apă a unor electroliți dizolvați care, în funcție de pH-ul apei, au ca efect descrescerea sau încetarea acțiunii protectoare.

În această situație este necesară utilizarea unor substanțe chimice oxidante și coagulante, adjuvanți și reactivi de alcalinizare pentru menținerea valorii pH în domeniul optim floculării.

În general, stabilitatea solilor (a căror particule sunt încărcate cu sarcini pozitive) se datorează potențialului ξ cu valori ridicate (0,3-0,5V). Coagulantul necesar trebuie să fie un electrolit anionic care are rolul de a conduce la un proces de aglomerare a particulelor, ca urmare a modificării structurii stratului dublu și înlăturării rezistenței mecanice a păturilor de solvatare a ionilor difuzi din jurul particulelor coloidale. Concentrația minimă de coagulant C, în mg/dm³, care poate provoca coagularea evidentă într-un timp relativ scurt se numește prag de coagulare.

Coagularea se produce la un ξ_{critic} și este cu atât mai rapidă cu cât valoarea ξ este mai apropiată de zero. Valoarea potențialului ξ este în funcție de valoarea pH a apei, de alcalinitatea și durezza temporară a apei.

Dintre reactivii de coagulare folosiți în cazul complecșilor humici de fier și mangan amintim sulfatul de aluminiu [Al₂(SO₄)₃·18H₂O] și sulfatul feros [FeSO₄·7H₂O] [96-99].

5. METODE SPECIALE DE TRATARE [5,18]

A. Osmoza reversibilă

Procedeul de osmoză reversibilă separă substanța dizolvată dintr-o soluție pe baza gradientului de presiune care determină trecerea solventului printr-o membrană. Alegerea materialului membranei, configurația și condițiile de operare sunt determinante pentru obținerea rezultatului dorit. Cele mai des utilizate materiale pentru membrane sunt : acetat de celuloză, poliamide și compozite în filme subțiri, dar prin continuarea cercetărilor au fost introduse o serie de alte materiale superioare. Configurația acestora este diversă : înfășurare spiralată, fibre tubulare, sisteme plate sau tubulare.

Parametrii de operare specifici sunt:

- presiunea, care în general este dictată de materialul membranei
- viteza de extragere, care este raportul dintre apa de alimentare supra apa tratată

- viteza de trecere, care este debitul apei care trece prin unitatea de suprafață a membranei

Viteza de trecere a apei prin membrană este proporțională cu diferența de presiune prin membrană. Pentru un anumit tip de membrană viteza de trecere este cu atât mai mare cu cât presiunea apei este mai mare. Viteza depinde de asemenea de grosimea membranei și de temperatura apei de alimentare.

Osmoza reversibilă se poate aplica în scopul îndepărtării poluanților din apa subterană, deși este un procedeu de tratare scump.

Metoda nu este indicată pentru tratarea apelor cu concentrații reduse de compuși organici. Compușii organici cu molecule mici trec prin membrane cu viteze mai mari decât compușii anorganici. De asemenea trebuie avută grija să nu apară fenomenul de precipitare în interiorul celulei, de aceea se lucrează în general la $5,5 < \text{pH} < 7,5$. Pe apa subterană metoda a fost testată în special pentru îndepărtarea sulfatilor și a nitraților.

B. Electrodializa

Electrodializa este o combinație a metodei pe membrane și a metodei de schimb ionic. Electrodializa folosește schimbători de ioni în formă de membrană. Forța motrice de deplasare prin membrană este dată de curentul electric. Ionii sunt îndepărtați din apă și trec prin membrană, fiind atrași de sarcinile electrice de semn opus din cealaltă parte a membranei.

Avantajul acestui sistem este că timpul de staționare poate controla cantitatea de substanță dizolvată îndepărtată, iar sistemul se poate desfășura în mod continuu fără să necesite regenerare. Dezavantajul este că apa trebuie să transporte un curent electric. Cu cât purificarea este mai avansată, cu atât cantitatea de curent înglobat este mai mare, deci costurile de tratare sunt mai mari.

C. Distilarea

Distilarea constă în evaporarea urmată de condensarea fluxului de apă. Compușii anorganici nu se evaporă odată cu apa, apa condensată fiind astfel purificată. Procesul necesită încălzirea apei până la evaporare urmată de răcirea vaporilor de apă rezultați pentru condensarea acestora. Compușii organici volatili se vor evapora și apoi condensa odată cu apa.

Procedeul de încălzire și apoi condensare este foarte costisitor. Totuși sau dezvoltat noi tehnologii în domeniu prin folosirea efectelor multiple ale distilării. Practic se folosește aceeași energie de mai multe ori în timpul procesului.

Efectele multiple ale distilării au aplicații largi în special în proiecte de desalinizare a apei în Orientul Mijlociu. Metoda rămâne încă costisitoare pentru tratarea apelor subterane.

6. ALEGEREA SCHEMEI TEHNOLOGICE DE TRATARE [18,42]

La baza alegerii unei scheme tehnologice de tratare stau următorii parametrii : calitatea apei brute și debitul de apă care trebuie tratat. Acesta din urmă se stabilește după ce au fost efectuate niște studii hidrogeologice pentru stabilirea potențialului acviferului.

Conform STAS 9295/73, stațiile de deferizare - demanganizare, în funcție de debitul tratat, se proiectează:

- pentru $Q \geq 50 \text{ dm}^3/\text{s}$, pe baza unor studii experimentale efectuate în stații pilot fixe sau mobile, dimensionate pentru un debit redus ce va fi stabilit în funcție de importanța stației;
- pentru $Q < 50 \text{ dm}^3/\text{s}$, pe baza unor studii experimentale efectuate în stații pilot mobile sau pe baza datelor obținute din experimentări în laborator sau de la instalații în funcțiune, care tratează apa aceleiași surse.

A. Alegerea schemei tehnologice pe baza încercărilor efectuate pe stații pilot

Schema tehnologică a unei instalații pilot trebuie să fie cât mai flexibilă și să cuprindă:

- instalații de aerare;
- instalații cu două trepte de filtrare cu nivel liber;
- instalații cu două trepte de filtrare sub presiune;
- instalații necesare pentru tratare cu reactivi: clor, var, coagulant, permanganat de potasiu;
- instalații pentru decantare suspensională;
- instalații pentru decantarea apei de spălare.

Debitul unei stații pilot este cuprins, de obicei, între 1 și 3 dm^3/s .

Stația pilot trebuie să fie prevăzută cu aparate de măsură pentru debit, pierderi de sarcină și să fie dotată cu robinete și dispozitive de luat probe din fiecare punct reprezentativ al schemei tehnologice.

Condițiile de efectuare a experimentelor în stația pilot:

- experimentele se vor efectua în toate cazurile la sursa de apă;
- experimentele vor cuprinde cel puțin o perioadă pe timp de iarnă, la temperaturi ale aerului sub 0°C ;
- în timpul experimentelor se va verifica influența nivelurilor apelor subterane ale sursei de apă asupra proprietăților apei brute și asupra procesului de tratare;
- materialul filtrant ales va fi același pentru stația pilot și pentru cea definitivă;
- analizele de laborator se vor efectua la fața locului;
- proiectul stației va cuprinde instrucțiuni detaliate privind desfășurarea experimentărilor.

Datele furnizate de stația pilot vor fi folosite pentru stabilirea schemei tehnologice și ai parametrilor stației definitive.

Schema stației definitive se va stabili pe baza unei comparații tehnico-economice între variantele pentru care stația pilot a furnizat parametrii de dimensionare, luându-se în considerare atât cheltuielile de investiție, cât și cele de exploatare (reactivi, energie electrică etc.).

B. Alegerea schemei tehnologice pe baza indicatorilor fizico-chimici ai apei brute

Pentru instalații de alimentare cu apă cu debite mici de tratat, pentru localități mici de exemplu, proiectarea se poate face pornind de la anumite criterii determinate de indicatorii fizico-chimici ai apei (tabelul 10).

La baza alegerii schemei tehnologice de tratare a apelor cu conținut de fier și mangan stă posibilitatea îndepărtării dioxidului de carbon agresiv. Îndepărtarea

dioxidului de carbon agresiv, alături de efectul pe care acesta îl are în menținerea în stare de solubilitate a fierului și manganului, este și o problemă a eliminării agresivității apei, pentru a împiedica atacarea conductelor. Eliminarea CO₂ este influențată de alcalinitatea bicarbonatică, respectiv de duritatea temporară a apei, ceea ce constituie punctul de plecare al determinării schemei tehnologice de deferizare - demanganizare. pH-ul este un indicator prețios pentru stabilirea necesității eliminării CO₂.

Tabelul 10. Indicatori fizico-chimici necesari în vederea stabilirii schemei de tratare

Indicatorul	U.M.
1 Natura Fe și Mn din apa brută : minerală sau complecși humici	
2 Alcalinitatea bicarbonatică a apei	mvali/dm ³
3 Conținutul ionilor de Fe ²⁺ și Fe ³⁺	mg/dm ³
4 Conținutul de O ₂ dizolvat	mg/dm ³
5 Conținutul de HS ₂	mg/dm ³
6 Conținutul de sulfați	mg/dm ³
7 Potențialul de oxido-reducere al apei E _h înainte și după aerare	mV
8 Valoarea pH înainte și după aerare	unități
9 Rezistivitatea apei	Ohm · cm
10 Prezența ferobacteriilor	
11 Conținutul de amoniac și amine	mg/dm ³
12 Duritatea temporară	°d
13 Substanțe organice (în KMnO ₄)	mg/dm ³
14 Conținutul de cloruri	mg/dm ³
15 Conținutul de nitrați	mg/dm ³
16 Conținutul de nitriți	mg/dm ³
17 Gust	grade
18 Culoare	grade Pt
19 Miros	grade

Problema oxidării fierului și manganului și trecerea acestora din formă solubilă la cea insolubilă este problema modificării fondului carbonic al apei.

În concluzie, pentru a cunoaște dacă este posibilă insolubilizarea fierului și a manganului prin aerare, este necesară cunoașterea durității temporare a apei și a alcalinității bicarbonatice și carbonatice a apei.

C. Procedee de tratare aplicate la stațiile de tratare apă subterană din Timișoara

Apa subterană care caracterizează pânza freatică care alimentează fronturile de captare ale orașului Timișoara are un conținut mare de fier, mangan și amoniu.

Schema procesului de tratare a apei subterane la Stația de tratare apă Urseni este prezentată în figura 2.

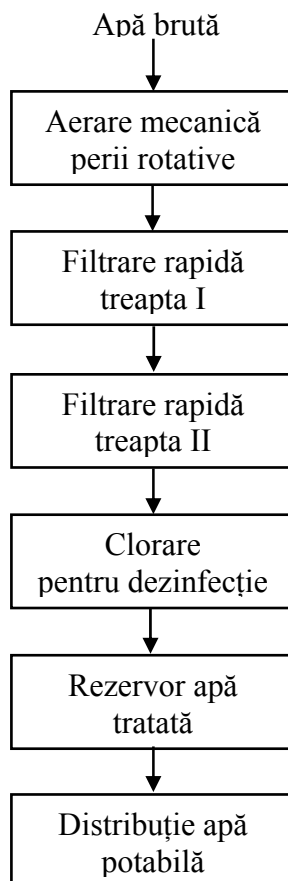


Figura 2. Schema procesului de tratare a apei la Stația de tratare Urseni

Apa brută provine din cele 56 de foraje ale celor două fronturi de captare, debitul total de apă tratat în Stația de tratare apă Urseni fiind de aproximativ 580 l/s.

Calitatea apei brute este:

Fe = 4,5 mg/dm³; Mn = 0,6 mg/dm³;

NH₄⁺ = 1,0 mg/dm³; O₂ = 0,2 mg/dm³.

Calitatea potabile distribuite este:

Fe < 0,05 mg/dm³; Mn < 0,05 mg/dm³;

NH₄⁺ < 0,05mg/dm³; O₂ = 4,0 mg/dm³.

Treapta de aerare are ca scop creșterea concentrației de oxigen în apă, desorbția unor gaze dizolvate (CO₂, H₂S, CH₄) și oxidarea parțială a fierului bivalent și a manganului bivalent. Procedul folosit este aerarea mecanică și se realizează în 8 bazine de aerare.

În treapta I de filtrare se rețin oxizii de fier rezultați în urma aerării (în proporție de 90 %) și o parte din oxizii de mangan, procesele de oxidare continuând în stratul filtrant.

În treapta II de filtrare se rețin oxizii de mangan, procesul de oxidare a manganului fiind unul de oxidare catalitică în stratul filtrant. Dezinfecția apei cu clor se face după treapta a II-a de filtrare, astfel încât să se asigure un clor liber rezidual de 0,5 mg/l la apa distribuită în rețeaua orașului.

Procesul de oxidare catalitică a manganului nu este foarte eficient atunci când viteza de filtrare în treapta a II-a este mai mare de 4 m/h, ceea ce înseamnă un debit tratat mai mare de 500 l/s. Pentru îmbunătățirea procesului de oxidare și reținere a manganului în treapta II-a de filtrare se poate încerca înlocuirea stratului de nisip cuarțos cu un zeolit natural manganizat, acesta având un dublu efect de filtrare, al doilea fiind de chemosorbție, manganul reacționând chimic cu zeolitul natural.

Schema procesului de tratare a apei subterane la Stația de tratare apă Ronaț este prezentată în figura 3.

Apa brută provine din cele 6 de foraje ale frontului de captare, debitul total de apă tratat în Stația de tratare apă Ronaț fiind de aproximativ 20 l/s.

Treapta de aerare are ca scop creșterea concentrației de oxigen în apă, desorbția unor gaze dizolvate (CO_2 , H_2S , CH_4) și oxidarea parțială a fierului bivalent și a manganului bivalent. Procedeele folosite sunt aerarea mecanică.

Înainte de filtrare se practică o clorare a apei aceasta având ca scop principal oxidarea manganului, care nu avea loc doar în condițiile unei simple aerări.

În treapta de filtrare se rețin oxizii de fier și mangan rezultați în urma aerării și a oxidării cu clor, fiind reținut fierul în proporție de 96,7 %, iar manganul în proporție de 95,0 %.

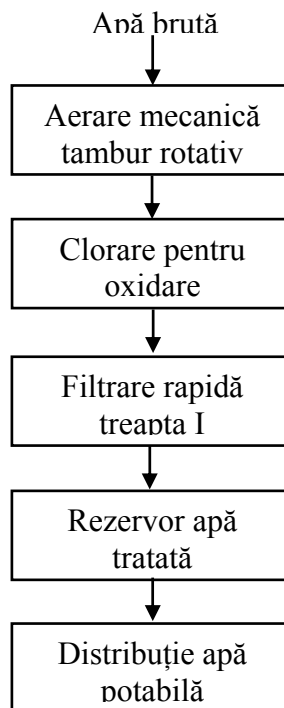


Figura 3. Schema procesului de tratare a apei la Stația de tratare Ronaț

Procedeul de oxidare cu clor, care a fost ales pentru oxidarea manganului nu este benefic din punct de vedere al trihalometanilor care se formează și care nu sunt de dorit a fi produși.

Calitatea apei brute este:

$\text{Fe} = 0,6 \text{ mg/dm}^3$; $\text{Mn} = 1,0 \text{ mg/dm}^3$;

$\text{NH}_4^+ = 0,35 \text{ mg/dm}^3$; $\text{O}_2 = 0,2 \text{ mg/dm}^3$.

Calitatea potabile distribuite este:

$\text{Fe} < 0,05 \text{ mg/dm}^3$; $\text{Mn} < 0,05 \text{ mg/dm}^3$;

$\text{NH}_4^+ < 0,05 \text{ mg/dm}^3$; $\text{O}_2 = 4,0 \text{ mg/dm}^3$.

Și în acest caz se poate încerca înlocuirea stratului de nisip cuarțos cu un zeolit natural manganizat, acesta având un dublu efect de filtrare, care este benefic din punct de vedere al reținerii manganului.

PARTEA A DOUA

STUDII EXPERIMENTALE

CAPITOLUL IV

CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A APELOR DE ADÂNCIME

1. STAREA APELOR SUBTERANE

În teritoriul bazinului Timiș-Bega a fost instituită o rețea de puncte de observație (foraje) care au ca scop stabilirea regimului de variație a nivelurilor piezometrice, temperaturilor și a chimismului apelor subterane.

Sistemul de monitorizare a calității apelor, gestionat de Administrația Bazinală de Apă Banat este integrat în Sistemul Național de Monitorizare a Calității Apei (SNMCA) și are ca scop: cunoașterea și evaluarea calității resurselor de apă, aprecierea stării și tendinței de evoluție a resurselor în vederea elaborării deciziilor în domeniul gospodăririi cantitative și calitative a apelor.

Urmare a creșterii cerințelor de apă, atât în mediu urban, cât și în mediul rural, a schimbării din punct de vedere calitativ al apelor de suprafață, precum și a celor de adâncime (cu conținut crescut de nitrați) în unele zone, se impune o permanentă monitorizare a apelor.

Fiecare tip de sursă prezintă caracteristici proprii, fizico-chimice și biologice, variind de la o zonă la alta în funcție de compoziția mineralogică a zonelor străbătute, de timpul de contact, de temperatură, de condițiile climatice, etc, cu efect direct asupra tehnologiei de tratare adecvate.

Multitudinea substanțelor chimice naturale prezente în sursele de apă, cât și a celor ajunse prin poluare, precum și a germinilor face imposibilă determinarea exhaustivă și frecventă a lor. De aceea se folosesc mai mulți indicatori pentru supravegherea curentă a calității apei.

Prin urmărirea calității apei din stratul freatic s-au determinat următorii indicatori fizico-chimici caracteristici pentru verificarea balanței ionice și indicatori specifici de poluare a zonei respective : temperatura, pH, conductivitate/reziduu fix, CCO-Mn, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , fenoli. Frecvența recoltărilor de probe din foraje a fost de două ori pe an, recoltări efectuate în perioadele cu precipitații bogate din primăvară și din perioada de secetă (vară - toamnă).

Cele mai grave situații de poluare a stratului acvifer freatic, cu depășirea limitei maxime admise, s-a înregistrat la: substanțe organice, amoniu, fosfați, azotiți și fenoli. Depășirile limitelor privind calitatea apei subterane s-au înregistrat în cea mai mare parte în zona complexelor zootehnice din bazinul Timiș-Bega și în zona Margina.

2. CALITATEA SURSELOR DE APĂ DE ADÂNCIME CARE ALIMENTEAZĂ STAȚIILE DE TRATARE APĂ DIN TIMIȘOARA [99]

În prezent, municipiul Timișoara este alimentat cu apă potabilă provenită din două surse: apă de suprafață (canalul Bega și râul Timiș) și apă de adâncime (foraje).

Consumul de apă al municipiului Timișoara a scăzut foarte mult în ultimii 20 de ani. În figura 4 este prezentată evoluția consumului de apă în perioada 1990–2003.

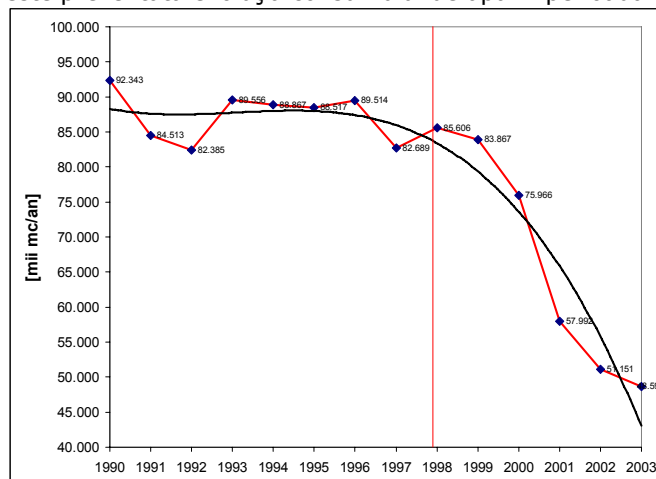


Figura 4. Consumul de apă al municipiului Timișoara în perioada 1990–2003

Consumul de apă a scăzut dramatic odată cu procesul de contorizare din perioada 1998–2001, ajungând de la 290 l /om x zi la 135 l/om x zi.

Sursele de apă de adâncime sunt reprezentate din foraje amplasate în diferite zone ale municipiului Timișoara:

- 40 de puțuri de medie adâncime (120-150 m) amplasate la est de municipiul Timișoara, între Stația de tratare apă Urseni și pădurea Bazoșul Vechi, pe o lungime de circa 30 km;
- 4 grupuri de fântâni de medie adâncime (60-80 m), amplasate în zona de sud-est a municipiului Timișoara;
- 6 foraje de medie adâncime (100-150 m) amplasate în partea de vest a municipiului Timișoara.

Apa de adâncime are, în general, caracteristici constante (temperatură, compoziție fizico-chimică și microbiologică) și este relativ ușor de tratat.

Pentru a îmbunătăți calitatea apei potabile furnizate consumatorilor, s-a luat în considerare creșterea ponderii apei de adâncime în totalul apei potabile distribuite. Astfel, dacă în anul 1999 ponderea apei de adâncime era de 18%, la sfârșitul anului 2008 s-a ajuns la 31%.

Calitatea surselor de apă din municipiul Timișoara este atent monitorizată în laboratoarele specializate din cadrul Aquatim Timișoara.

În tabelele 11-13 sunt prezentate valorile pentru indicatorii de calitate pentru apa provenită din sursele de apă de adâncime din zona Bazoș-Urseni, în perioada 2007-2009.

În tabelele 14-16 sunt prezentate valorile pentru indicatorii de calitate pentru apa provenită din sursele de apă de adâncime din zona Ronaț, în perioada 2007-2009.

În tabelele 11-16 sunt prezentate și valorile impuse de legislația românească și normele în vigoare [41].

Tabelul 11. Calitatea apei brute la Stația de tratare Urseni Timișoara - anul 2007

Parametru	U.M	Valori admise	Valori măsurate		
			minim	mediu	maxim
Aciditate*	mval/l	-	0,4	0,7	1,4
Alcalinitate*	mval/l	-	4,4	5,4	6,4
Aluminiu	mg/l	0,20	0,01	0,03	0,06
Amoniu	mg/l	0,500	0,368	0,919	1,970
Arsen	mg/l	0,010	0,010	0,019	0,028
Azot anorganic*	mg/l	-	0,00	7,61	18,68
Azot Total*	mg/l	-	3,14	12,84	25,50
Cadmium	mg/l	0,005	0,000	0,001	0,001
Calciu*	mg/l	-	31	58	90
CBO5*	mgO ₂ /l	-	0,08	0,31	0,59
Cianuri (libere)	mg/l	0,01	0,002	0,002	0,002
Cloruri	mg/l	250	75	117	210
Conductivitate	μs/cm	2500	725	829	991
Crom (total)	mg/l	0,05	0,01	0,01	0,01
Cupru	mg/l	0,10	0,01	0,01	0,01
Detergenți anioni activi	mg/l	0,20	0,04	0,17	0,47
Duritate totala	°G	min 5	6	12	16
Fier	mg/l	0,20	2,19	4,34	8,80
Fosfor Total*	mg/l	-	0,19	0,45	0,75
Magneziu*	mg/l	-	8	13	16
Mangan	mg/l	0,05	0,34	0,64	0,97
Materii în suspensie*	mg/l	-	4	28	150
Nitrați	mg/l	50	0,0	1,4	2,5
Nitriți	mg/l	0,50	0,005	0,033	0,100
Nichel	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01
Oxidabilitate-CCO-Cr*	mgO ₂ /l	-	1,84	3,05	5,29
Oxidabilitate-CCO-Mn	mgO ₂ /l	5,0	1,58	2,29	3,67
Oxigenul dizolvat*	mg/l	-	0,1	0,6	1,0
Pesticide organoclorurate	mg/l	0,0005	0,0000	0,0004	0,0005
pH	Unit	≥6,5; ≤9,5	6,8	7,0	7,2
Plumb	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,04
Potasiu*	mg/l	-	2	3	4
Reziduu fix*	mg/l	-	423	487	649
Reziduuului filtrabil, total*	mg/l	-	454	514	778
Seleniu	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,03
Sodiu	mg/l	200	76	91	116
Sulfați	mg/l	250	3	6	12
Temperatura apă*	°C	-	10	15	21
Turbiditate	NTU	≤5	0,7	7,4	20,4
Zinc	mg/l	5,00	0,02	0,02	0,02
Bacterii coliforme totale (C.T.)	nr. /100 cmc.	0	0	3	13
N.T.G. 37 gr.C	nr. colonii/cmc.	20	1	2	18

* nenormat

Tabelul 12. Calitatea apei brute la Stația de tratare Urseni Timișoara - anul 2008

Parametru	U.M	Valori admise	Valori măsurate		
			minim	mediu	maxim
Aciditate*	mval/l	-	0,3	0,7	1,1
Alcalinitate*	mval/l	-	4,4	5,1	5,8
Aluminiu	mg/l	0,20	0,01	0,03	0,08
Amoniu	mg/l	0,500	0,400	0,964	1,270
Arsen	mg/l	0,010	0,010	0,016	0,025
Azot anorganic*	mg/l	-	3,17	8,91	13,67
Azot Total*	mg/l	-	5,81	14,01	22,34
Cadmiu	mg/l	0,005	0,001	0,001	0,003
Calciu*	mg/l	-	29	50	78
CBO5*	mgO ₂ /l	-	0,14	0,51	1,60
Cianuri (libere)	mg/l	0,01	0,002	0,002	0,002
Cloruri	mg/l	250	102	123	210
Conductivitate	μs/cm	2500	726	839	991
Crom (total)	mg/l	0,05	0,01	0,01	0,01
Cupru	mg/l	0,10	0,01	0,01	0,01
Detergenți anioni activi	mg/l	0,20	0,47	0,47	0,47
Duritate totala	°G	min 5	10	12	16
Fier	mg/l	0,20	2,06	3,84	4,62
Fosfor Total*	mg/l	-	0,15	0,40	0,64
Magneziu*	mg/l	-	7	15	19
Mangan	mg/l	0,05	0,36	0,66	1,00
Materii în suspensie*	mg/l	-	5	22	73
Nitrați	mg/l	50	0,2	0,5	1,5
Nitriți	mg/l	0,50	0,005	0,018	0,084
Nichel	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01
Oxidabilitate-CCO-Cr*	mgO ₂ /l	-	2,34	4,28	8,00
Oxidabilitate-CCO-Mn	mgO ₂ /l	5,0	1,66	2,35	2,96
Oxygenul dizolvat*	mg/l	-	0,1	0,7	1,0
Pesticide organoclorurate	mg/l	0,0005	0,0001	0,0002	0,0005
pH	Unit	≥6,5; ≤9,5	6,9	7,0	7,1
Plumb	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,04
Potasiu*	mg/l	-	1	2	3
Reziduu fix*	mg/l	-	394	476	540
Reziduuului filtrabil, total*	mg/l	-	408	498	612
Seleniu	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,02
Sodiu	mg/l	200	20	79	143
Sulfati	mg/l	250	6	8	9
Temperatura apă*	°C	-	8	13	16
Turbiditate	NTU	≤5	1,4	7,7	18,2
Zinc	mg/l	5,00	0,02	0,02	0,02
Bacterii coliforme totale (C.T.)	nr. /100 cmc.	0	0	1	8
N.T.G. 37 gr.C	nr. colonii/cmc.	20	0	2	28

* nenormat

Tabelul 13. Calitatea apei brute la Stația de tratare Urseni Timișoara - anul 2009

Parametru	U.M	Valori admise	Valori măsurate		
			minim	mediu	maxim
Aciditate*	mval/l	-	0,5	0,7	1,4
Alcalinitate*	mval/l	-	4,6	5,5	6,8
Aluminiu	mg/l	0,20	0,01	0,02	0,07
Amoniu	mg/l	0,500	0,710	1,009	1,560
Arsen	mg/l	0,010	0,010	0,014	0,025
Azot anorganic*	mg/l	-	1,41	3,47	6,89
Azot Total*	mg/l	-	2,29	6,02	11,50
Cadmiu	mg/l	0,005	0,001	0,001	0,001
Calciu*	mg/l	-	29	51	60
CBO5*	mgO ₂ /l	-	0,07	0,70	2,42
Cianuri (libere)	mg/l	0,01	0,002	0,002	0,002
Cloruri	mg/l	250	92	124	185
Conductivitate	μs/cm	2500	759	849	1088
Crom (total)	mg/l	0,05	0,01	0,01	0,01
Cupru	mg/l	0,10	0,01	0,01	0,01
Detergenți anioni activi	mg/l	0,20	0,00	0,03	0,20
Duritate totala	°G	min 5	10	12	14
Fier	mg/l	0,20	2,30	4,15	5,44
Fosfor Total*	mg/l	-	0,05	0,58	1,72
Magneziu*	mg/l	-	7	16	19
Mangan	mg/l	0,05	0,45	0,65	0,87
Materii în suspensie*	mg/l	-	4	14	27
Nitrați	mg/l	50	0,2	0,8	2,3
Nitriți	mg/l	0,50	0,008	0,015	0,059
Nichel	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01
Oxidabilitate-CCO-Cr*	mgO ₂ /l	-	3,60	3,50	15,40
Oxidabilitate-CCO-Mn	mgO ₂ /l	5,0	1,70	2,38	3,73
Oxigenul dizolvat*	mg/l	-	0,1	0,8	2,6
Pesticide organoclorurate	mg/l	0,0005	0,0001	0,0001	0,0002
pH	Unit	≥6,5; ≤9,5	6,9	7,0	7,3
Plumb	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01
Potasiu*	mg/l	-	2	3	4
Reziduu fix*	mg/l	-	450	495	750
Reziduuului filtrabil, total*	mg/l	-	462	508	761
Seleniu	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01
Sodiu	mg/l	200	35	87	178
Sulfati	mg/l	250	3	5	10
Temperatura apă*	°C	-	9	13	15
Turbiditate	NTU	≤5	2,3	6,8	10,4
Zinc	mg/l	5,00	0,02	0,02	0,02
Bacterii coliforme totale (C.T.)	nr. /100 cmc.	0	0	1	9
N.T.G. 37 gr.C	nr. colonii/cmc.	20	0	1	4

* nenormat

Tabelul 14. Calitatea apei brute la Stația de tratare Ronaț Timișoara - anul 2007

Parametru	U.M	Valori admise	Valori măsurate		
			minim	mediu	maxim
Aciditate*	mval/l	-	0,4	0,7	1,0
Alcalinitate*	mval/l	-	6,4	8,3	11,7
Aluminiu	mg/l	0,20	0,02	0,06	0,10
Amoniu	mg/l	0,500	0,150	0,328	0,490
Arsen	mg/l	0,010	0,010	0,030	0,140
Azot anorganic*	mg/l	-	1,83	7,77	15,60
Azot Total*	mg/l	-	6,00	12,76	23,60
Cadmium	mg/l	0,005	0,000	0,001	0,001
Calciu*	mg/l	-	46	78	124
CBO5*	mgO ₂ /l	-	0,11	0,35	0,60
Cianuri (libere)	mg/l	0,01	0,002	0,002	0,002
Cloruri	mg/l	250	14	21	34
Conductivitate	μs/cm	2500	81	776	822
Crom (total)	mg/l	0,05	0,01	0,01	0,01
Cupru	mg/l	0,10	0,01	0,01	0,01
Detergenți anioni activi	mg/l	0,20	0,04	0,17	0,23
Duritate totala	°G	min 5	9	19	24
Fier	mg/l	0,20	0,33	0,54	0,80
Fosfor Total*	mg/l	-	0,01	0,42	1,79
Magneziu*	mg/l	-	3	19	28
Mangan	mg/l	0,05	0,80	1,01	1,20
Materii în suspensie*	mg/l	-	3	9	19
Nitrați	mg/l	50	0,6	1,0	1,6
Nitriți	mg/l	0,50	0,005	0,016	0,040
Nichel	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01
Oxidabilitate-CCO-Cr*	mgO ₂ /l	-	2,55	2,93	3,30
Oxidabilitate-CCO-Mn	mgO ₂ /l	5,0	0,38	0,92	2,00
Oxigenul dizolvat*	mg/l	-	0,3	0,9	1,6
Pesticide organoclorurate	mg/l	0,0005	0,0000	0,0003	0,0005
pH	Unit	≥6,5; ≤9,5	7,2	7,4	7,6
Plumb	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,09
Potasiu*	mg/l	-	2	2	3
Reziduu fix*	mg/l	-	231	410	487
Reziduuului filtrabil, total*	mg/l	-	243	422	495
Seleniu	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,02
Sodiu	mg/l	200	8	41	57
Sulfați	mg/l	250	19	22	28
Temperatura apă*	°C	-	10	15	21
Turbiditate	NTU	≤5	0,4	3,5	37,6
Zinc	mg/l	5,00	0,02	0,02	0,02
Bacterii coliforme totale (C.T.)	nr. /100 cmc.	0	0	3	13
N.T.G. 37 gr.C	nr. colonii/cmc.	20	0	2	27

* nenormat

Tabelul 15. Calitatea apei brute la Stația de tratare Ronaț Timișoara - anul 2008

Parametru	U.M	Valori admise	Valori măsurate		
			minim	mediu	maxim
Aciditate*	mval/l	-	0,4	0,8	1,4
Alcalinitate*	mval/l	-	7,3	8,1	8,8
Aluminiu	mg/l	0,20	0,01	0,02	0,06
Amoniu	mg/l	0,500	0,150	0,317	0,508
Arsen	mg/l	0,010	0,010	2,092	12,500
Azot anorganic*	mg/l	-	2,90	9,38	19,90
Azot Total*	mg/l	-	0,10	12,45	23,18
Cadmiu	mg/l	0,005	0,001	0,001	0,001
Calciu*	mg/l	-	40	72	92
CBO5*	mgO ₂ /l	-	0,21	0,35	0,65
Cianuri (libere)	mg/l	0,01	0,002	0,002	0,002
Cloruri	mg/l	250	18	23	34
Conductivitate	μs/cm	2500	669	794	863
Crom (total)	mg/l	0,05	0,01	0,01	0,01
Cupru	mg/l	0,10	0,01	0,01	0,01
Detergenți anioni activi	mg/l	0,20	0,23	0,23	0,23
Duritate totala	°G	min 5	18	20	24
Fier	mg/l	0,20	0,30	0,50	0,67
Fosfor Total*	mg/l	-	0,12	0,32	0,36
Magneziu*	mg/l	-	20	29	34
Mangan	mg/l	0,05	0,50	0,96	1,20
Materii în suspensie*	mg/l	-	2	8	16
Nitrați	mg/l	50	0,2	0,5	1,0
Nitriți	mg/l	0,50	0,005	0,014	0,100
Nichel	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01
Oxidabilitate-CCO-Cr*	mgO ₂ /l	-	1,58	3,12	6,00
Oxidabilitate-CCO-Mn	mgO ₂ /l	5,0	0,49	1,17	3,94
Oxigenul dizolvat*	mg/l	-	0,3	0,9	1,3
Pesticide organoclorurate	mg/l	0,0005	0,00004	0,00016	0,00050
pH	Unit	≥6,5; ≤9,5	7,4	7,5	7,7
Plumb	mg/l	0,01	0,01	0,03	0,09
Potasiu*	mg/l	-	1	2	3
Reziduu fix*	mg/l	-	440	473	501
Reziduuului filtrabil, total*	mg/l	-	447	485	514
Seleniu	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01
Sodiu	mg/l	200	22	49	68
Sulfatți	mg/l	250	19	22	27
Temperatura apă*	°C	-	8	13	16
Turbiditate	NTU	≤5	1,0	2,5	4,8
Zinc	mg/l	5,00	0,02	0,02	0,02
Bacterii coliforme totale (C.T.)	nr. /100 cmc.	0	0	1	9
N.T.G. 37 gr.C	nr. colonii/cmc.	20	0	1	13

* nenormat

Tabelul 16. Calitatea apei brute la Stația de tratare Ronaț Timișoara - anul 2009

Parametru	U.M	Valori admise	Valori măsurate		
			minim	mediu	maxim
Aciditate*	mval/l	-	0,5	0,8	1,2
Alcalinitate*	mval/l	-	7,4	8,0	8,4
Aluminiu	mg/l	0,20	0,01	0,02	0,11
Amoniu	mg/l	0,500	0,182	0,302	0,360
Arsen	mg/l	0,010	0,010	0,011	0,013
Azot anorganic*	mg/l	-	1,76	4,03	6,64
Azot Total*	mg/l	-	3,43	6,48	11,46
Cadmium	mg/l	0,005	0,001	0,001	0,001
Calciu*	mg/l	-	41	77	93
CBO5*	mgO ₂ /l	-	0,15	0,60	1,20
Cianuri (libere)	mg/l	0,01	0,002	0,002	0,002
Cloruri	mg/l	250	19	24	32
Conductivitate	μs/cm	2500	669	785	813
Crom (total)	mg/l	0,05	0,01	0,01	0,01
Cupru	mg/l	0,10	0,01	0,01	0,02
Detergenți anioni activi	mg/l	0,20	0,00	0,17	0,23
Duritate totala	°G	min 5	12	19	23
Fier	mg/l	0,20	0,33	0,48	0,65
Fosfor Total*	mg/l	-	0,07	0,39	1,41
Magneziu*	mg/l	-	13	30	55
Mangan	mg/l	0,05	0,88	1,01	1,22
Materii în suspensie*	mg/l	-	2	10	25
Nitrați	mg/l	50	0,1	0,7	1,9
Nitriți	mg/l	0,50	0,008	0,010	0,020
Nichel	mg/l	0,02	0,01	0,01	0,01
Oxidabilitate-CCO-Cr*	mgO ₂ /l	-	0,00	4,06	5,00
Oxidabilitate-CCO-Mn	mgO ₂ /l	5,0	0,45	0,86	1,43
Oxigenul dizolvat*	mg/l	-	0,4	1,1	2,6
Pesticide organoclorurate	mg/l	0,0005	0,00010	0,00014	0,00019
pH	Unit	≥6,5; ≤9,5	7,1	7,4	7,8
Plumb	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01
Potasiu*	mg/l	-	2	3	5
Reziduu fix*	mg/l	-	415	484	560
Reziduuului filtrabil, total*	mg/l	-	424	495	565
Seleniu	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01
Sodiu	mg/l	200	32	56	103
Sulfati	mg/l	250	6	21	25
Temperatura apă*	°C	-	10	13	15
Turbiditate	NTU	≤5	1,3	3,0	5,0
Zinc	mg/l	5,00	0,02	0,02	0,02
Bacterii coliforme totale (C.T.)	nr. /100 cmc.	0	0	2	15
N.T.G. 37 gr.C	nr. colonii/cmc.	20	0	1	3

* nenormat

Apa de adâncime din municipiul Timișoara, comparativ cu apa de suprafață prezintă valori ridicate la următorii indicatori fizico-chimici: conductivitate, calciu, cloruri, fier, managan, amoniu și duritatea totală. Apa de suprafață prezintă valori mai ridicate la indicatorii: pH, turbiditate, oxigen dizolvat, CCO-Mn și indicatorii microbiologici.

A. ANALIZA VARIAȚIEI CONCENTRAȚIILOR DE FIER

Concentrația medie a fierului din apa de adâncime a fost de 4,15mg/l în anul 2009, comparativ cu concentrația de 0,22mg/l a fierului din apa de suprafață.

În tabelul 17 sunt prezentate valorile concentrațiilor fierului la intrarea în Stația de tratare a apei Urseni pe anul 2009.

Tabelul 17. Valori fier - anul 2009

Interval de timp	Concentrație fier [mg/l]		
	minim	mediu	maxim
Ianuarie	2,35	2,65	3,45
Februarie	2,30	3,60	4,89
Martie	4,05	4,49	4,93
Aprilie	4,16	4,47	4,78
Mai	4,02	4,31	4,6
Iunie	4,40	4,51	4,61
Iulie	4,20	4,51	4,62
August	3,99	4,04	4,09
Septembrie	3,49	3,96	4,42
Octombrie	4,08	4,37	4,66
Noiembrie	3,60	4,04	4,47
Decembrie	4,17	4,81	5,44

În figura 5 este prezentată variația concentrațiilor fierului la intrarea în Stația de tratare a apei Urseni pe anul 2009.

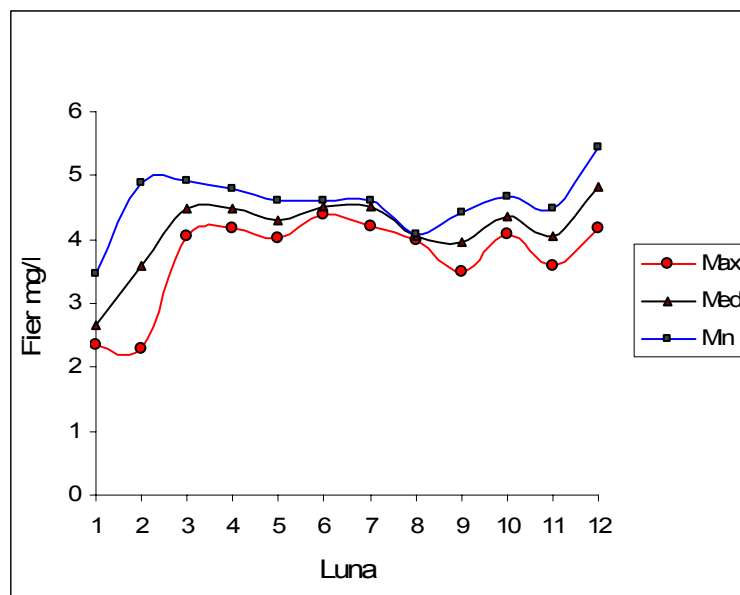


Figura 5. Variația concentrațiilor fierului în apa brută

B. ANALIZA VARIAȚIEI CONCENTRAȚIILOR DE MANGAN

Concentrația medie a manganului din apa de adâncime a fost de 0,65mg/l în anul 2009, comparativ cu concentrația de 0,32mg/l a manganului din apa de suprafață.

În tabelul 18 sunt prezentate valorile concentrațiilor manganului la intrarea în Stația de tratare a apei Urseni pe anul 2009.

Tabelul 18. Valori mangan - anul 2009

Interval de timp	Concentrație mangan [mg/l]		
	minim	mediu	maxim
Ianuarie	0,48	0,52	0,60
Februarie	0,60	0,65	0,70
Martie	0,61	0,66	0,70
Aprilie	0,60	0,63	0,65
Mai	0,45	0,63	0,80
Iunie	0,60	0,74	0,87
Iulie	0,51	0,57	0,65
August	0,60	0,67	0,72
Septembrie	0,50	0,60	0,69
Octombrie	0,60	0,64	0,76
Noiembrie	0,65	0,66	0,69
Decembrie	0,62	0,64	0,65

În figura 6 este prezentată variația concentrațiilor manganului la intrarea în Stația de tratare a apei Urseni pe anul 2009.

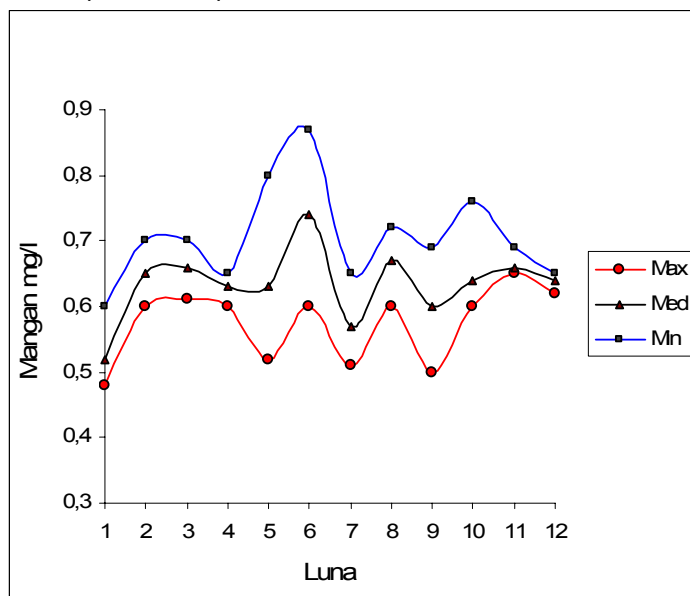


Figura 6. Variația concentrațiilor manganului în apa brută

C. ANALIZA VARIAȚIEI CONCENTRAȚIILOR DE AMONIU

Concentrația medie a ionului amoniu din apa de adâncime a fost de 1,01mg/l în anul 2009, comparativ cu concentrația de 0,06mg/l din apa de suprafață.

În tabelul 19 sunt prezentate valorile concentrațiilor amoniului la intrarea în Stația de tratare a apei Urseni pe anul 2009.

Tabelul 18. Valori amoniu - anul 2009

Interval de timp	Concentrație amoniu [mg/l]		
	minim	mediu	maxim
Ianuarie	1,060	1,080	1,230
Februarie	0,960	1,055	1,150
Martie	0,990	0,993	0,996
Aprilie	0,900	0,965	1,030
Mai	0,950	0,975	1,000
Iunie	0,710	0,890	1,070
Iulie	0,980	1,270	1,560
August	0,880	0,920	0,960
Septembrie	0,740	0,855	0,970
Octombrie	1,000	1,060	1,120
Noiembrie	0,796	0,798	0,800
Decembrie	1,140	1,270	1,400

În figura 7 este prezentată variația concentrațiilor amoniului la intrarea în Stația de tratare a apei Urseni pe anul 2009.

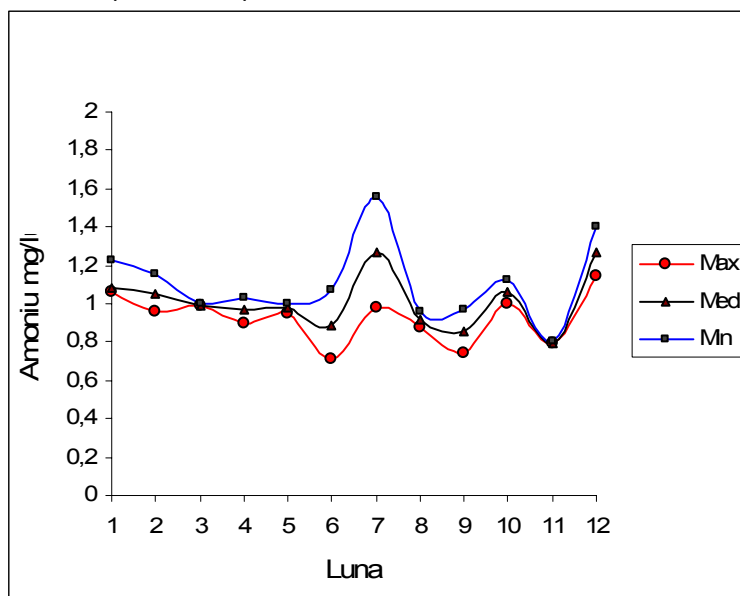


Figura 7. Variația concentrațiilor amoniului în apa brută

D. CONCLUZII

Apa de adâncime are, în general, caracteristici constante (temperatură, compoziție fizico-chimică și microbiologică).

Variația calității apei la intrarea în stația de tratare poate să apară datorită pornirii sau opririi unor foraje de pe frontul de captare, foraje care pot să aducă un aport mai mare sau mai mic de fier, mangan sau amoniu.

Calitatea apei de adâncime din zona Bazoș-Urseni prezintă următoarele valori medii la intrarea în Stația de tratare: Fier = 4,5 mg/l; Mangan = 0,6 mg/l; Amoniu = 1,0 mg/l; Nitriți = 0,005 mg/l; pH = 7,0 mg/l.

Sursele de apă de adâncime, față de cele de suprafață nu sunt reglementate în privința calității, analiza calității făcându-se prin raportare la Legea Calității Apei Potabile [41].

CAPITOLUL V

STUDII ASUPRA OXIDĂRII COMPUȘILOR HUMICI CU DIOXID DE CLOR ȘI CLOR

1. MODUL DE LUCRU

Pentru studiul oxidării compușilor humici s-a utilizat produsul solid furnizat de Fluka, având următoarele caracteristici: acid humic $\geq 70\%$, acid fulvic $\approx 15\%$, K_2O 11-12% solubilitate min. 98%, pH=9,9. Prin dizolvare în apă distilată a fost preparată o soluție stoc conținând 200 mg/l. Concentrația soluției, exprimată în carbon organic, a fost de 140 mg/l.

S-au preparat soluții în apă distilată conținând rapoartele masice oxidant:carbon organic, R= 1:3, 1:2, 2:3, 2:2, 3:2 (mg/l:mg/l) la pH=7,1 și 8,12. Rapoartele exprimate în mg oxidant:mg carbon organic sunt R= 0,33:1, 0,50:1, 0,66:1, 1:1, 1,5:1 (mg/l:mg/l). Pentru menținerea constantă a pH-ului s-au utilizat soluții tampon din fosfat disodic (0,1M) și acid clorhidric (0,1M). Soluțiile stoc de oxidanți au conținut de 2,2 g/l dioxid de clor și 2,5 g/l hipoclorit de sodiu, pentru clor. Dioxidul de clor s-a obținut prin reacția solid-solid dintre clorat de potasiu și acid oxalic și a fost captat în apă distilată. Analiza dioxidului de clor, a clorului și cloritului s-a efectuat prin metoda titrimetrică cu N, N-dietil-p-fenilendiamină și sulfat dublu de fier (II) și amoniu (DPD-FAS), iar cloratul prin metoda iodometrică [101-103].

Prin reacția clorului sau dioxidului de clor cu N, N-dietil-p-fenilendiamina în soluție apoasă la pH= 6,2÷6,5 se formează un compus semichinonic, colorat în roșu. Metoda permite determinarea sumei concentrațiilor clorului și dioxidului de clor, precum și a clorului, dioxidului de clor și cloritului, iar prin diferență se obține concentrația cloritului.

Reactivii utilizați pentru analiza clorului, dioxidului de clor și a cloritului au fost următorii: soluție tampon pH =6,2-6,5, din 24 g Na_2HPO_4 , 46 g KH_2PO_4 și 800 mg EDTA, dizolvați într-un litru (1 L) apă distilată; soluție indicator: 1,1 g sulfat anhidru de N, N-dietil-p-fenilendiamină, 200 mg EDTA și 8 ml H_2SO_4 (1:3) în 1 L apă distilată; soluție de sulfat dublu de fier și amoniu: 1,106 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ și 1 ml H_2SO_4 (1:3) în 1 L apă distilată; soluție de glicină, 10 g în 100 ml apă distilată; soluție de H_2SO_4 , prin diluția a 5 ml acid sulfuric concentrat în 100 ml apă distilată; soluție de bicarbonat de sodiu, 27,5 g în 500 ml apă distilată.

Pentru analiza dioxidului de clor, în vasul de titrare se introduc 2 ml soluție de glicină, 100 ml probă de apă, iar într-un vas separat 5 ml soluție tampon, 5 ml soluție indicator și 200 mg EDTA: conținutul celor două vase se amestecă și se efectuează titrarea până la dispariția culorii roșii. Glicina reacționează instantaneu cu clorul formând acidul cloroaminoacetic și permite doar determinarea dioxidului de clor.

Clorul se determină împreună cu dioxidul de clor, fără a introduce glicina; pentru determinarea clorului total, în aceeași probă se introduc 1 ml H_2SO_4 (1:3), câteva cristale de KI; după 2 minute se neutralizează cu 5 ml soluție $NaHCO_3$ și se titrează până la dispariția culorii roșii. Cloritul se determină prin diferența dintre clorul total și concentrațiile cumulate ale clorului și dioxidului de clor.

Pentru a determina cloratul, a fost analizată iodometric suma speciilor, dioxid de clor, clor, clorit și clorat; prin diferența dintre suma acestora și cea a primelor 3 componente determinate mai sus, a fost obținut cloratul.

Au fost utilizați reactivii: KBr 5%, HCl concentrat, KI, soluție saturată de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, tiosulfat de sodiu 0,10 N, soluție indicator amidon, 5 g/l.

În vasul de reacție se introduc 1 ml KBr, 10 ml HCl, 15 ml probă; conținutul este agitat și menținut la întuneric 20 minute. Se adaugă 1 g KI sub agitare, iar conținutul este transferat în vasul de titrare ce conține 25 ml soluție saturată de Na_2HPO_4 și se titrează cu tiosulfat de sodiu în prezență de amidon. Carbonul organic a fost analizat cu instrumentul TOC-CPN Shimadzu, iar trihalometanii cu un gaz-cromatograf PERKIN-ELMER "Auto System XL" cu detector cu captură de electroni (ECD) și coloană capilară PE-5.

2. OXIDAREA COMPUȘILOR HUMICI CU DIOXID DE CLOR

A. Evoluția gradului de oxidare în funcție de rapoartele masice dioxid de clor : carbon organic

Concentrațiile compușilor humici au fost estimate prin analiza carbonului organic. Rezultatele obținute privind oxidarea lor pentru diferite rapoarte masice dioxid de clor:carbon organic (R), la pH = 7,1 și 8,12, sunt prezentate în tabelele 20-23.

Pentru R = 1:3-3:1 (mg/l:mg/l), la 30 de minute după introducerea oxidantului în probele de compuși humici, au reacționat 0,40-0,56 mg/l ClO_2 la pH = 7,1. Procesul de oxidare a fost lent: în cazul rapoartelor 1:3-3:1 (mg/l:mg/l), în timp de 6 ore a reacționat 85% și respectiv 40% din dioxidul de clor introdus, tabelul 20 și figura 8. La pH = 8,12, s-au determinat 87% și 50%, de asemenea după 6 ore, tabelul 21 și figura 9.

Carbonul organic din probele tratate cu dioxid de clor a prezentat variații reduse.

La pH=7,1 și rapoartele masice menționate, după 30 minute de contact, carbonul organic s-a diminuat cu 0,18- 0,35 mg/l. Gradul de oxidare a compușilor humici, exprimat prin diminuarea carbonului organic a fost de 6,0-17,5% după 30 de minute și 13,3-35% după 6 ore, tabelul 22 și figura 10 [98]. Mărirea pH-ului a contribuit puțin la creșterea gradului de oxidare: pentru aceiași timpi, s-au determinat 12-25% și respectiv 20-40%, tabelul 23 și figura 11.

Tabelul 20. Dependența concentrațiilor dioxidului de clor rezidual de rapoartele masice ClO₂ : TOC și timp, la pH=7,1

Timp [min]	Rapoarte masice ClO ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații dioxid de clor rezidual [mg/l]				
15	0,77	0,84	1,7	1,8	2,68
30	0,60	0,72	1,45	1,57	2,44
60	0,42	0,60	1,3	1,43	2,24
90	0,35	0,54	1,2	1,3	2,12
120	0,27	0,48	1,1	1,25	2,05
240	0,23	0,42	0,90	1,15	1,90
480	0,15	0,35	0,85	1,10	1,80

Tabelul 21. Dependența concentrațiilor dioxidului de clor rezidual de rapoartele masice ClO₂ : TOC și timp, la pH=8,12

Timp [min]	Rapoarte masice ClO ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații dioxid de clor rezidual [mg/l]				
15	0,7	0,76	1,5	1,58	2,4
30	0,54	0,65	1,32	1,4	2,1
60	0,37	0,53	1,13	1,22	1,9
90	0,31	0,47	1	1,1	1,78
120	0,24	0,41	0,92	1,05	1,7
240	0,2	0,36	0,75	0,96	1,6
480	0,13	0,3	0,72	0,92	1,5

Eficiențele scăzute se datorează structurilor aromatice greu oxidabile din compoziția substanțelor humice [104].

Tabelul 22. Dependența concentrațiilor carbonului organic de rapoartele masice ClO₂ : TOC și timp, la pH=7,1

Timp [min]	Rapoarte masice ClO ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații carbon organic [mg/l]				
15	2,9	1,93	2,8	1,82	1,7
30	2,82	1,85	2,7	1,76	1,65
60	2,75	1,8	2,6	1,7	1,6
90	2,73	1,76	2,56	1,64	1,52
120	2,7	1,72	2,5	1,6	1,5
240	2,62	1,68	2,44	1,53	1,4
480	2,6	1,64	2,4	1,5	1,3

Tabelul 23. Dependența concentrațiilor carbonului organic de rapoartele masice ClO₂ : TOC și timp, la pH= 8,12

Timp [min]	Rapoarte masice ClO ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații carbon organic [mg/l]				
15	2,7	1,82	2,66	1,7	1,6
30	2,64	1,7	2,57	1,6	1,5
60	2,6	1,66	2,48	1,54	1,44
90	2,54	1,62	2,4	1,5	1,4
120	2,5	1,6	2,35	1,46	1,35
240	2,43	1,55	2,32	1,43	1,3
480	2,4	1,5	2,3	1,4	1,2

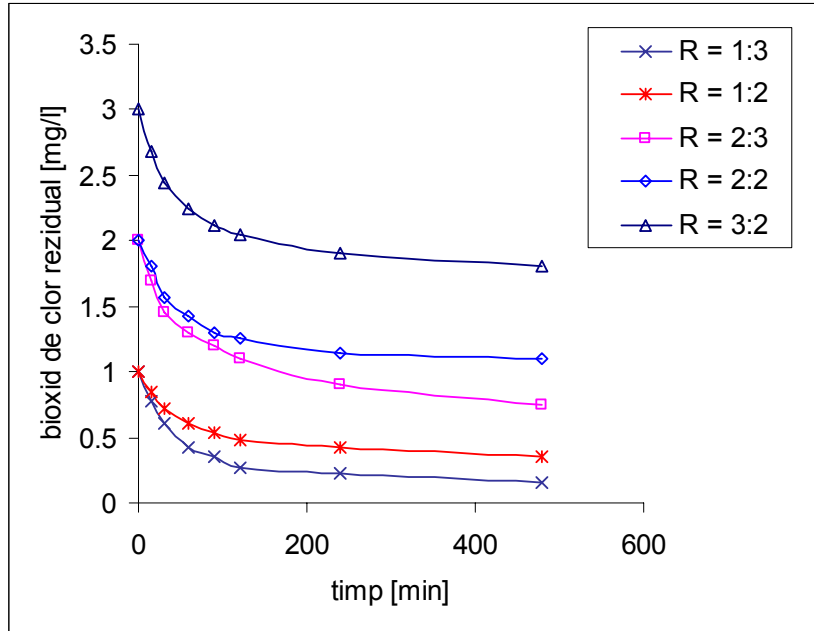


Figura 8. Variația concentrațiilor dioxidului de clor rezidual funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la $\text{pH}=7,1$

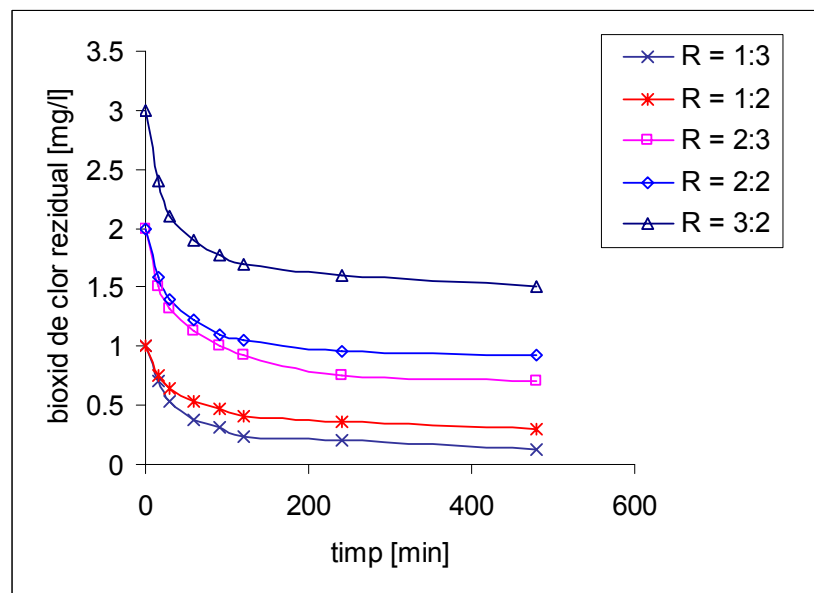


Figura 9. Variația concentrațiilor dioxidului de clor rezidual funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la $\text{pH}=8,12$

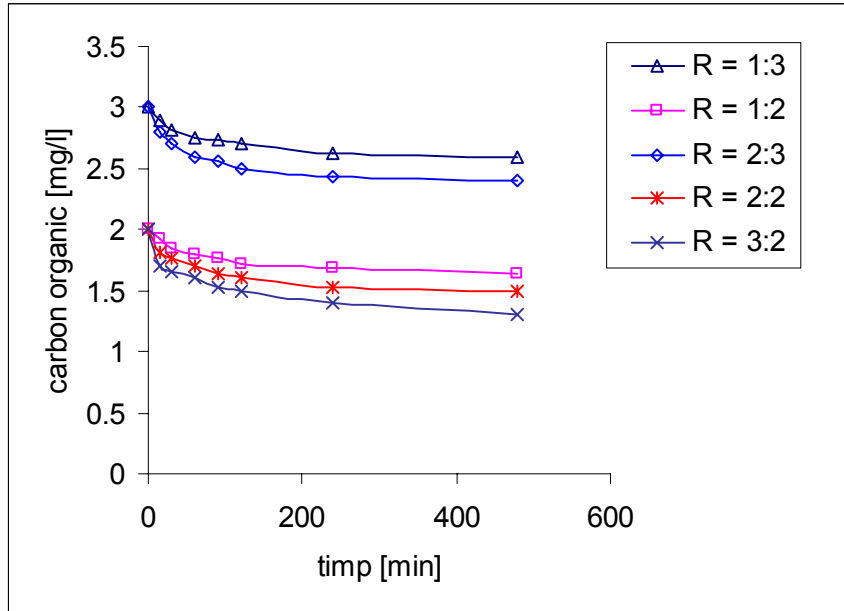


Figura 10. Variația concentrațiilor carbonului organic funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=7,1

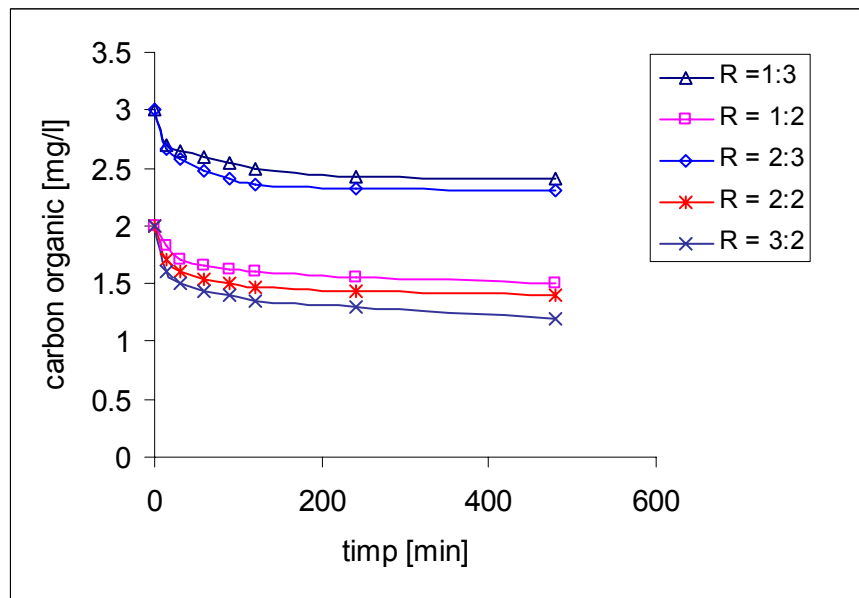
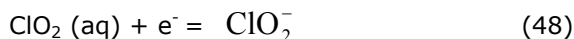


Figura 11. Variația concentrațiilor carbonului organic funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=8,12

B. Formarea cloritului și cloratului

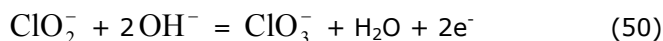
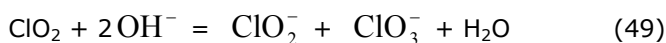
În timpul procesului de oxidare a compușilor humici, dioxidul de clor este redus la clorit, conform reacției:



Formarea cloritului pentru rapoartele masice dioxid de clor:carbon organic 1:3-3:1 (mg/l:mg/l) funcție de timp, la pH= 7,1 și 8,12 este prezentată în tabelele 24 și 25 și în figurile 12 și 13.

După 30 de minute de la introducerea dioxidului de clor în probele conținând acizi humici, cloritul format a fost cuprins în domeniul 0,20-0,38 mg/l la pH=7,1, tabelul 24. Cloritul a reprezentat 50-69,7% din dioxidul de clor reacționat după acest timp. După 6 ore, rezultatele au fost similare, 50,4-68,8%. La pH=8,12, deși concentrațiile cloritului format după 30 de minute, 0,18-0,47 mg/l, au fost apropiate de cele determinate la pH=7,1, ponderea lor din dioxidul de clor reacționat a fost mai mică, 47-58,3%. Rezultatele obținute după 6 ore au fost apropiate de cele menționate anterior, 49,2-62%.

Cloratul a fost identificat la ambele valori ale pH-ului. Formarea cloratului s-a produs conform reacțiilor:



Concentrațiile acestui produs secundar în funcție de rapoartele masice dioxid de clor :carbon organic (mg/l :mg/l) au fost minime, 0,11-0,17 mg/l la pH=7,1 și 0,13-0,22 mg/l la pH=8,12 (tabelele 26 și 27 și figurile 14 și 15).

Formarea cloritului în proporție medie mai mică la pH=8,12, 57,8%, decât la pH=7,1, 62,9%, simultan cu creșterea concentrațiilor cloratului, a arătat că la pH mai ridicat s-a intensificat formarea acestuia.

Tabelul 24. Dependența concentrațiilor cloritului de rapoartele masice ClO_2 : TOC și timp, la pH=7,1

Timp [min]	Rapoarte masice ClO_2 : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații cloritului [mg/l]				
15	0,12	0,08	0,14	0,17	0,18
30	0,20	0,16	0,26	0,30	0,38
60	0,3	0,25	0,38	0,44	0,52
90	0,38	0,30	0,45	0,52	0,64
120	0,42	0,34	0,48	0,55	0,7
240	0,48	0,41	0,54	0,6	0,78
480	0,52	0,44	0,58	0,63	0,80

Tabelul 25. Dependența concentrațiilor cloritului de rapoartele masice ClO_2 : TOC și timp, la pH= 8,12

Timp [min]	Rapoarte masice ClO_2 : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații cloritului [mg/l]				
15	0,14	0,1	0,16	0,18	0,21
30	0,23	0,18	0,32	0,35	0,47
60	0,34	0,28	0,42	0,48	0,58
90	0,40	0,33	0,48	0,55	0,64
120	0,43	0,36	0,53	0,60	0,7
240	0,5	0,40	0,58	0,65	0,8
480	0,54	0,43	0,63	0,67	0,82

Tabelul 26. Dependența concentrațiilor cloratului de rapoartele masice ClO_2 : TOC și timp, la pH=7,1

Timp [min]	Rapoarte masice ClO_2 : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații cloratului [mg/l]				
15	0,015	0,02	0,025	0,03	0,05
30	0,026	0,032	0,046	0,055	0,07
60	0,046	0,056	0,07	0,084	0,11
90	0,065	0,074	0,087	0,11	0,13
120	0,076	0,09	0,10	0,12	0,14
240	0,1	0,11	0,12	0,14	0,16
480	0,11	0,12	0,132	0,15	0,17

Tabelul 27. Dependența concentrațiilor cloratului de rapoartele masice ClO_2 : TOC și timp, la $\text{pH} = 8,12$

Timp [min]	Rapoarte masice ClO_2 : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații cloratului [mg/l]				
15	0,017	0,023	0,03	0,034	0,06
30	0,023	0,036	0,045	0,059	0,085
60	0,05	0,06	0,074	0,1	0,13
90	0,068	0,077	0,1	0,13	0,16
120	0,08	0,094	0,12	0,15	0,18
240	0,12	0,13	0,15	0,18	0,21
480	0,13	0,15	0,17	0,19	0,22

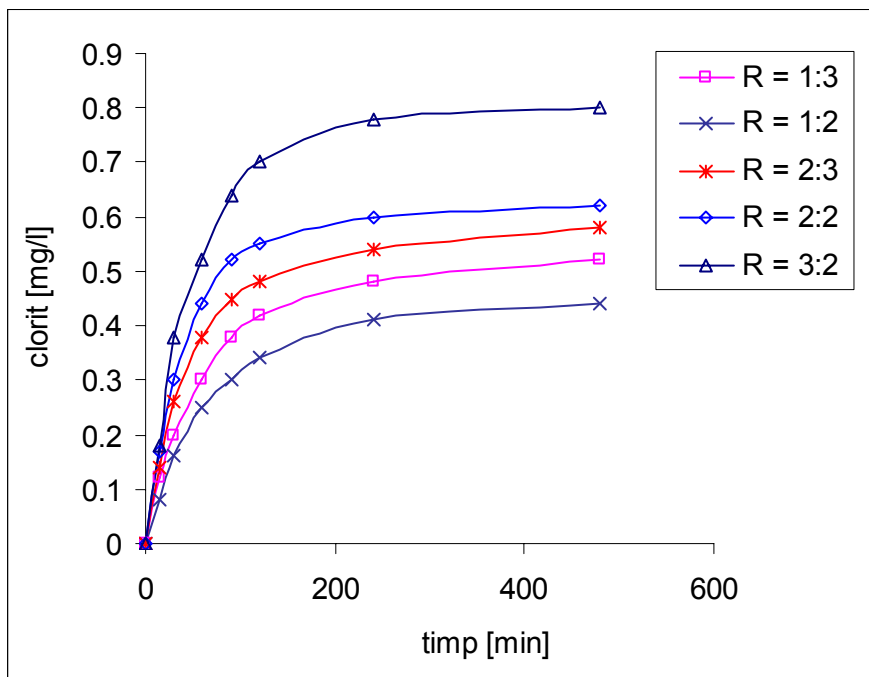


Figura 12. Variația concentrațiilor cloritului funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la $\text{pH} = 7,1$

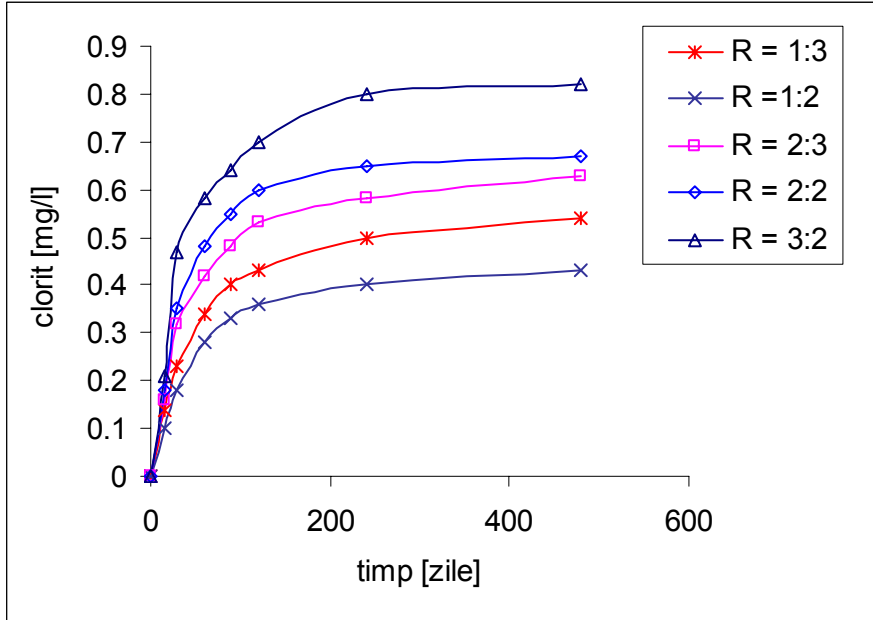


Figura 13. Variația concentrațiilor cloritului funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=8,12

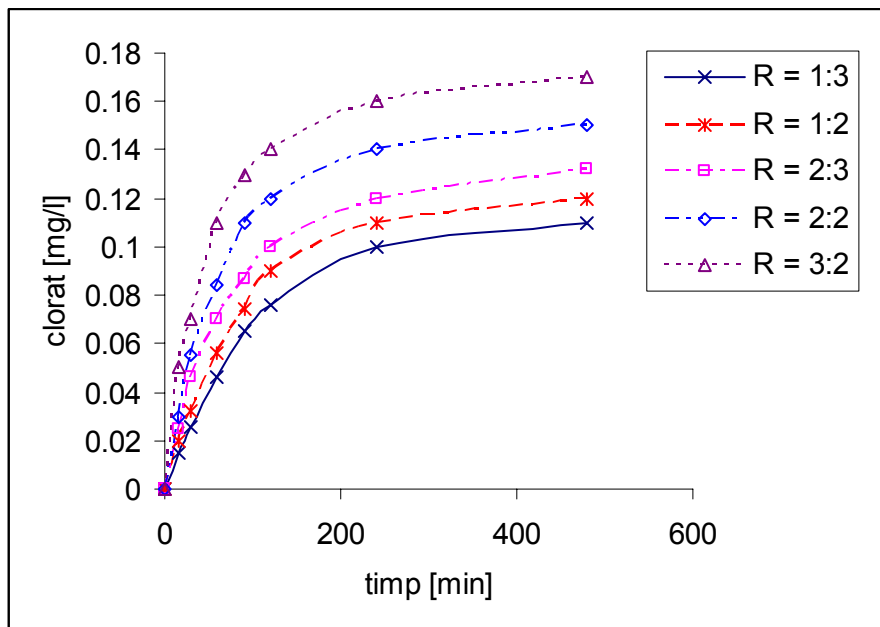


Figura 14. Variația concentrațiilor cloratului funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=7,1

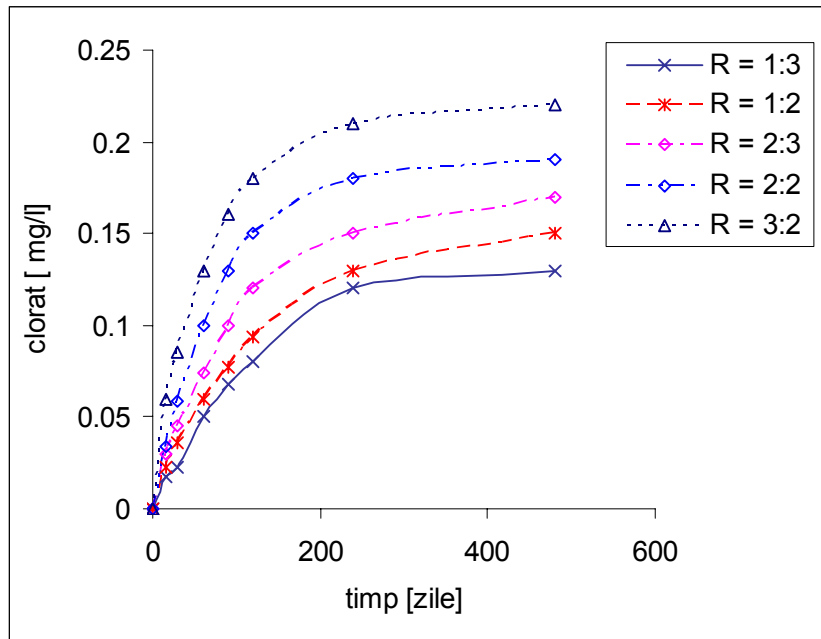


Figura 15. Variația concentrațiilor cloratului funcție de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=8,12

C. Formarea cloroformului

Compușii humici sunt constituiți din acizi humici, fulvici și himatomelanici. Acești acizi au structuri macromoleculare, care prezintă grupe funcționale alcoolice, fenolice, cetonice, aldehydice. Compușii corespunzători, metahidroxibenzeni, metilcetone, β -dicetone etc., participă în reacții de oxidare și substituție cu reactivii utilizați pentru dezinfectia apelor în scop potabil [58-62, 105].

Prin descompunerea parțială a dioxidului de clor are loc formarea unor concentrații mici de clor. Reacțiile de substituție ale clorului cu substanțele humice au produs cloroform în concentrații minime, tabelul 28. Pentru rapoartele masice studiate ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) concentrațiile cloroformului determinate la pH=7,1 au fost 0,28-1,10 $\mu\text{g/l}$. Deși la pH=8,12 concentrațiile au fost mai mari, 0,42-1,8 $\mu\text{g/l}$, ele sunt mult sub limita maximă admisă în apa potabilă, de 100 $\mu\text{g/l}$.

Datele experimentale s-au prelucrat cu MS Excel și s-au determinat corelații lineare între concentrațiile cloroformului și rapoatele masice ClO_2 : TOC corespunzătoare (figura 16), formate la pH=7,1 și pH=8,12.

După 30 de minute, carbonul organic conținut în probele de compuși humici tratate cu dioxid de clor, s-a diminuat cu 0,18-0,50 mg/l. Cum ponderea carbonului din cloroform a fost de ordinul microgramelor, rezultă că cea mai mare parte a substratului organic a fost subiectul unor reacții de oxidare și nu de substituție.

Tabelul 28. Variația concentrațiilor CHCl_3 format pentru rapoarte masice ClO_2 : TOC (R) funcție de pH, la 20°C

Nr. probă	R [mg/l: mg/l]	Concentrație cloroform [$\mu\text{g/l}$]	
		pH=7,1	pH=8,12
1	0,33 :1	0,28	0,42
2	0,50 :1	0,41	0,68
3	0,66 :1	0,5	0,87
4	1,0 :1	0,75	1,3
5	1,5 :1	1,1	1,8

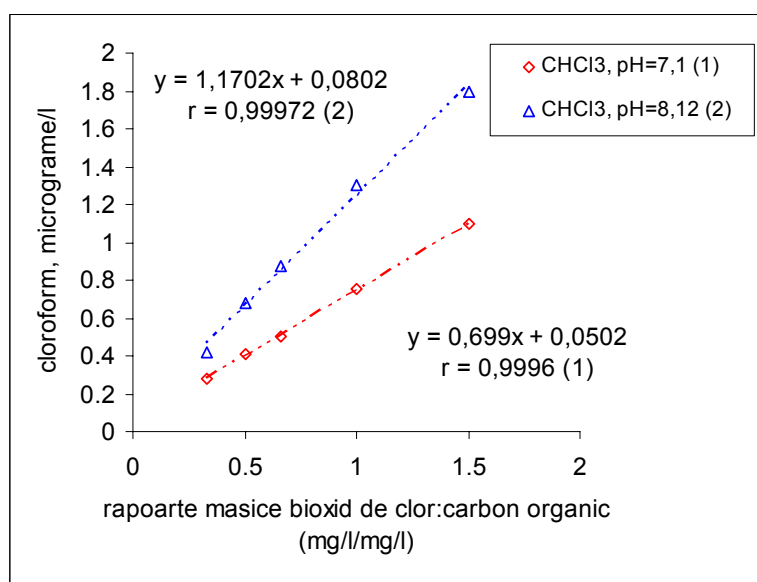


Figura 16. Dependentele concentrațiilor CHCl_3 de rapoartele masice ClO_2 : TOC (mg/l:mg/l) și pH

3. OXIDAREA COMPUȘILOR HUMICI CU CLOR

A. Evoluția gradului de oxidare în funcție de rapoartele masice clor:carbon organic

Pentru studiul procesului de oxidare cu clor a compușilor humici, concentrațiile de clor utilizate au fost aceleași cu ale dioxidului de clor, menționate anterior. Consumul clorului pentru rapoartele masice clor:carbon organic 1:3-3:1 (mg/l:mg/l)

după 30 de minute de contact la pH=7,1, s-au situat în domeniul 0,50-0,80 mg/l. Datele experimentale obținute privind dependența concentrației clorului rezidual la diferite pH-uri sunt prezentate în tabelele 29 și 30 și în figurile 17 și 18.

În cazul rapoartelor 1:3 și 1:2, clorul a reacționat complet în timp de 4 ore. La rapoartele următoare, 2:3-3:2, clorul rezidual determinat după 6 ore a fost de 0,60-1,4 mg/l. Mărirea pH-ului la 8,12 nu a intensificat reacțiile clorului cu substanțele humice: după 30 de minute s-au consumat 0,45-0,90 mg/l clor. De asemenea, după 4 ore nu s-a mai determinat clor rezidual pentru primele două rapoarte, iar pentru următoarele trei, clorul rezidual analizat după 6 ore a fost de 0,45 -1,20 mg/l. Datele experimentale obținute privind dependența concentrației clorului rezidual la diferite pH-uri sunt prezentate în tabelele 31 și 32 și în figurile 19 și 20.

Participarea carbonului organic în reacțiile cu clorul a fost redusă la ambele valori ale pH-ului. De exemplu, la pH=7,1, după 30 de minute s-au consumat 0,07-0,23 mg/l carbon organic, iar după 6 ore 0,20-0,38 mg/l. Gradul de oxidare a fost dependent de raportul masic clor:carbon organic (mg/l:mg/l) 6,6-19% la pH=7,1 și 10-22% la pH=8,12. Valorile sunt de aproximativ două ori mai mici decât cele determinate pentru dioxidul de clor.

Tabelul 29. Dependența concentrațiilor clorului rezidual de rapoartele masice Cl₂ : TOC și timp, la pH=7,1

Timp [min]	Rapoarte masice Cl ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații clor rezidual [mg/l]				
15	0,7	0,75	1,5	1,7	2,5
30	0,5	0,6	1,3	1,5	2,2
60	0,34	0,45	1,1	1,3	1,9
90	0,2	0,34	0,95	1,1	1,7
120	0,12	0,26	0,84	1,0	1,6
240	0,05	0,14	0,76	0,9	1,55
480	-	-	0,6	0,7	1,4

Tabelul 30. Dependența concentrațiilor clorului rezidual de rapoartele masice Cl₂ : TOC și timp, la pH=8,12

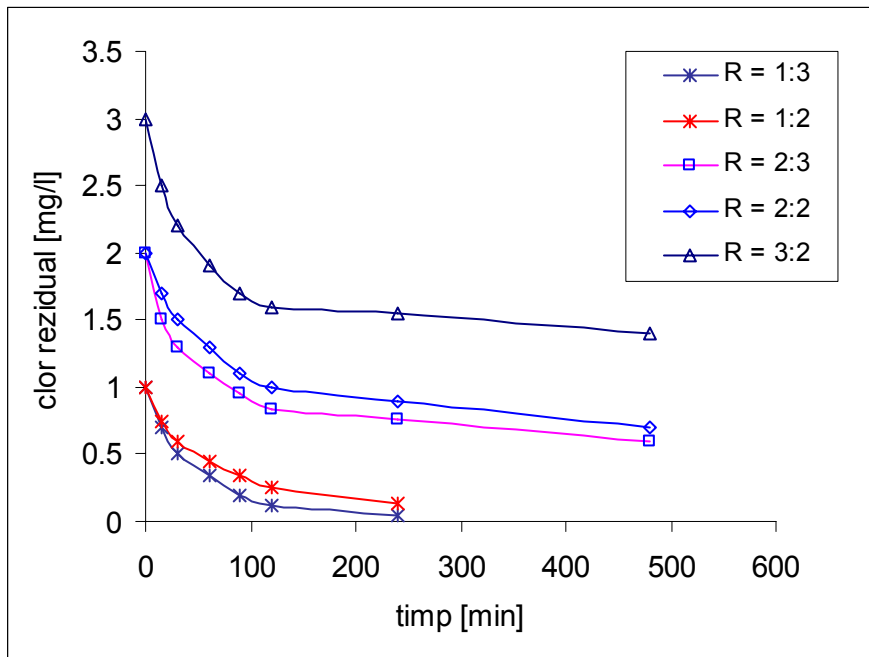
Timp [min]	Rapoarte masice Cl ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații clor rezidual [mg/l]				
15	0,6	0,7	1,4	1,6	2,35
30	0,45	0,56	1,2	1,4	2,1
60	0,3	0,42	0,96	1,1	1,7
90	0,17	0,3	0,85	1	1,5
120	0,1	0,2	0,76	0,9	1,4
240	0,02	0,05	0,65	0,8	1,3
480	-	-	0,45	0,6	1,2

Tabelul 31. Dependența concentrațiilor carbonului organic de rapoartele masice Cl₂ : TOC și timp, la pH=7,1

Timp [min]	Rapoarte masice Cl ₂ : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații carbon organic [mg/l]				
15	2,95	1,96	2,9	1,86	1,82
30	2,93	1,9	2,84	1,82	1,77
60	2,9	1,87	2,78	1,76	1,72
90	2,87	1,83	2,76	1,74	1,68
120	2,85	1,8	2,73	1,73	1,66
240	2,82	1,76	2,67	1,7	1,64
480	2,8	1,76	2,65	1,68	1,62

Tabelul 32. Dependența concentrațiilor carbonului organic de rapoartele masice Cl_2 : TOC și timp, la $\text{pH}=8,12$

Timp [min]	Rapoarte masice Cl_2 : TOC [mg/l:mg/l]				
	1:3	1:2	2:3	2:2	3:2
	Concentrații carbon organic [mg/l]				
15	2,9	1,9	2,9	1,82	1,8
30	2,86	1,84	2,8	1,8	1,77
60	2,82	1,8	2,75	1,75	1,69
90	2,8	1,78	2,7	1,7	1,64
120	2,78	1,75	2,67	1,67	1,60
240	2,73	1,72	2,63	1,64	1,58
480	2,7	1,7	2,6	1,62	1,56

Figura 17. Variația concentrațiilor clorului rezidual funcție de rapoartele masice Cl_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la $\text{pH}=7,1$

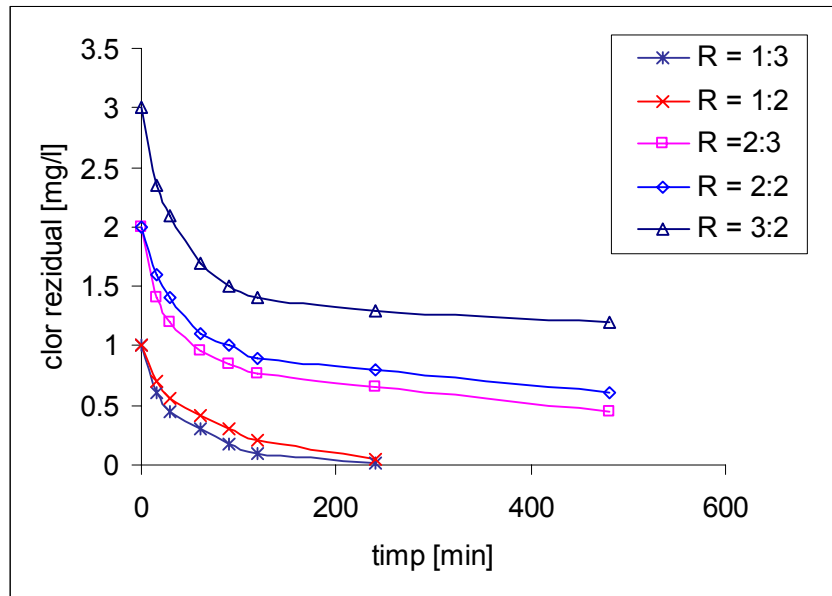


Figura 18. Variația concentrațiilor clorului rezidual funcție de rapoartele masice Cl_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=8,12

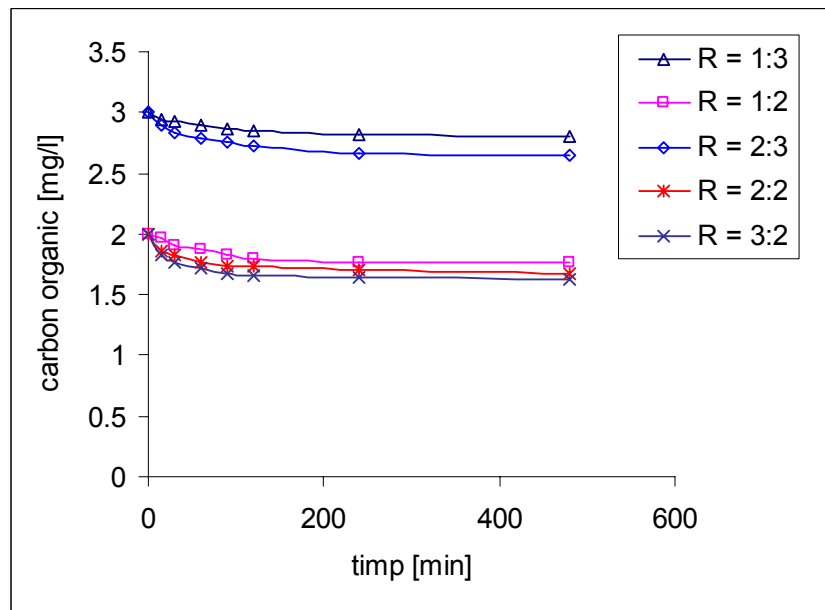


Figura 19. Variația concentrațiilor carbonului organic funcție de rapoartele masice Cl_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=7,1

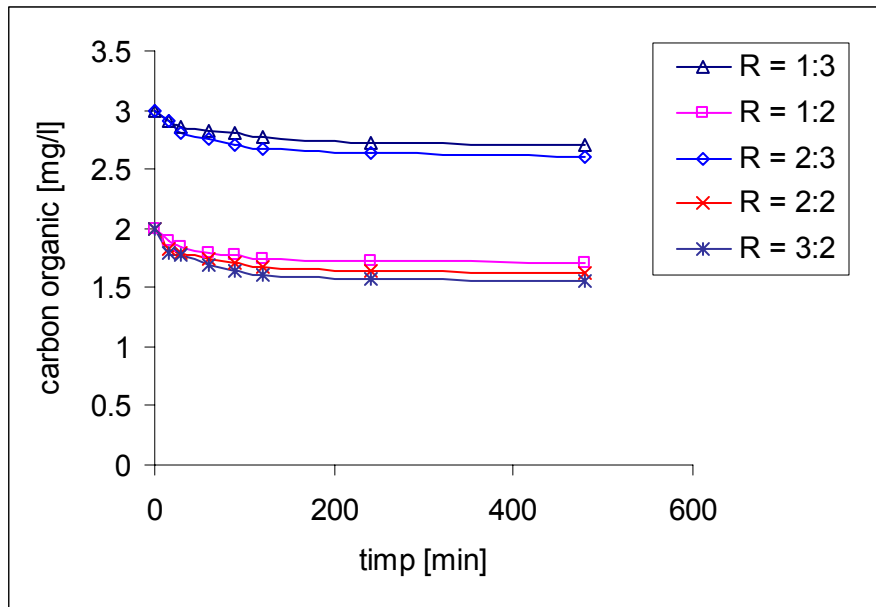


Figura 20. Variația concentrațiilor carbonului organic funcție de rapoartele masice Cl_2 : TOC (mg/l:mg/l) și timp, la pH=8,12

B. Formarea cloroformului

Prin tratarea substanțelor humice cu clor, cloroformul s-a format în concentrații semnificativ mai mari decât cele obținute în cazul dioxidului de clor, tabelul 33. La pH=7,1 s-au determinat 12,8-35,7 $\mu\text{g/l}$ cloroform după șase ore de contact. Concentrațiile mai mari obținute la pH=8,12, 14,6-40,3 $\mu\text{g/l}$, se explică prin creșterea randamentului reacției haloforme cu pH-ul [58].

Datele experimentale obținute au fost prelucrate cu programul MS Excel și s-au determinat corelații lineare între concentrația cloroformului și rapoartele masice între Cl_2 :TOC și pH (figura 20¹).

Și în cazul clorului au fost obținute corelații lineare între valorile cloroformului format și rapoartele masice ClO_2 :TOC corespunzătoare, la pH=7,1 și pH=8,12.

Formarea cloroformului în concentrații de 22-45 ori mai mari decât în cazul utilizării dioxidului de clor, arată că reacțiile dintre clor și substanțele humice sunt predominant de substituție și mai puțin de oxidare.

Tabelul 33. Variația concentrațiilor CHCl_3 format pentru rapoarte masice Cl_2 : TOC (R), funcție de pH, la 20°C

Nr. probă	R [mg/l: mg/l]	Concentrație cloroform [$\mu\text{g/l}$]	
		pH=7,1	pH=8,12
1	0,33	12,8	14,6
2	0,5	15,6	18,5
3	0,66	20,5	23,3
4	1,0	26,4	30,6
5	1,5	35,7	40,3

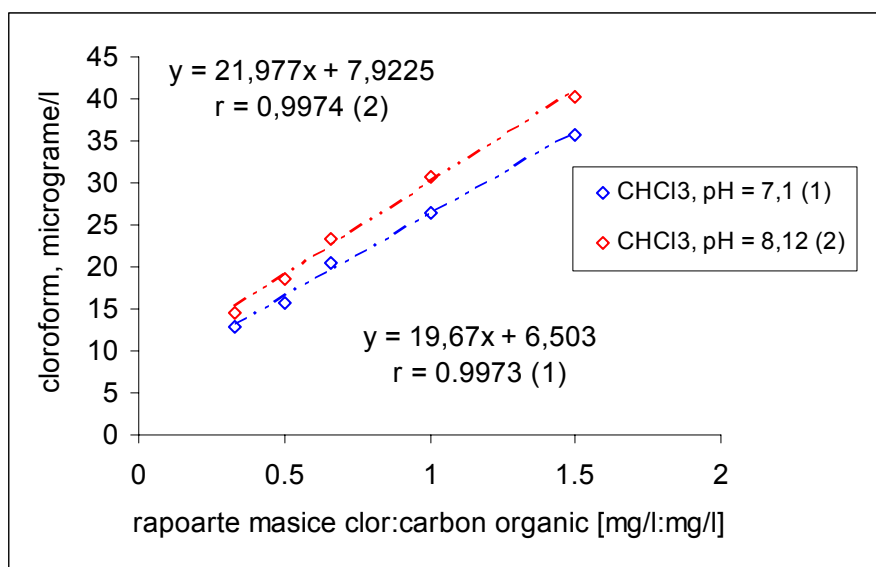


Figura 20¹. Dependențele concentrațiilor CHCl_3 de rapoartele masice Cl_2 : TOC (mg/l:mg/l) și pH

C. Concluzii

Tratarea compușilor humici cu dioxid de clor s-a efectuat pentru rapoartele masice ClO_2 :TOC cuprinse în intervalul 1:3-3:1 (mg/l:mg/l), la pH=7,1 și 8,12. (1:3, 1:2, 2:3, 2:2, 3:2). La pH=7,1, în 6 ore a reacționat 40-85% din dioxidul de clor introdus, iar la pH=8,12, 50-87%. Procesul de oxidare a fost lent iar gradul de oxidare a compușilor humici cu dioxid de clor la cele două valori ale pH-ului,

exprimat prin diminuarea carbonului organic, a fost de 13,3-35% și respectiv 20-40%, după 6 ore.

În procesul de oxidare, dioxidul de clor a fost redus la clorit și clorat. Pentru rapoartele masice studiate, concentrațiile cloritului format după 6 ore au fost de 0,54-0,82 mg/l la pH=7,1 și 0,52-0,80 mg/l la pH=8,12. Cloritul a reprezentat 50,4-68,8% din dioxidul de clor reacționat la pH=7,1 și 49,2-62% la pH=8,12. Cloratul s-a format în concentrații minime pentru ambele valori ale pH-ului, 0,11-0,22 mg/l.

Tratarea substanțelor humice cu clor a fost studiată în aceleași condiții utilizate pentru dioxidul de clor. Pentru R = 1:3 și 1:2 (mg/l:mg/l) clorul a reacționat complet în timp de 4 ore la ambele valori ale pH-ului, iar pentru R= 2:3-3:2 (mg/l:mg/l), clorul rezidual determinat după 6 ore a fost de 0,60-1,4 mg/l, la pH=7,1 și 0,45-1,20 mg/l la pH=8,12.

Gradul de oxidare a compușilor humici cu clor la cele două valori ale pH-ului, exprimat prin diminuarea carbonului organic, a fost de aproximativ două ori mai mic decât pentru dioxidul de clor, 6,6-19% și respectiv 10-22%, după 6 ore.

Prin reacțiile substanțelor humice cu clorul rezultat din descompunerea dioxidului de clor a avut loc formarea cloroformului, în concentrații minime 0,28-1,8 $\mu\text{g/l}$. În cazul tratării substanțelor humice cu clor, la aceleași concentrații utilizate pentru dioxidul de clor, cloroformul s-a format în concentrații de 22-45 de ori mai mari, 12,8-40,3 $\mu\text{g/l}$. Aceasta a arătat că reacțiile dintre clor și substanțele humice sunt predominant de substituție și mai puțin de oxidare.

Concentrațiile cloroformului s-au corelat linear cu cele ale rapoartelor masice oxidant:carbon organic (mg/l:mg/l); coeficienții de corelare au avut valorile de $r=0,9997$ și $0,9996$ pentru oxidarea cu dioxid de clor și $r=0,9974$ și $0,9993$ pentru clor.

CAPITOLUL VI

TRATAREA APELOR DE ADÂNCIME CU DIOXID DE CLOR ȘI CLOR

1. MODUL DE LUCRU

Probe de apă de adâncime au fost tratate cu dioxid de clor și combinat, dioxid de clor în amestec cu clor, pentru oxidarea fierului și manganului. Faza de oxidare a fost urmată de decantare și filtrare pe zeolit indigen, pentru separarea precipitatelor formate.

Dioxidul de clor obținut prin reacția solid-solid dintre clorat de potasiu și acid oxalic, a fost captat în apă distilată, rezultând o soluție având concentrația de 2,5 g/l. Analiza dioxidului de clor, a clorului și cloritului s-a realizat prin metoda DPD-FAS, menționată în capitolul anterior. Folosind această metodă se pot de asemenea determina clorul, mono- și dicloramina. În flaconul de titrare, peste soluțiile de tampon și indicator s-au introdus 100 ml apă; volumul soluției de sulfat dublu de fier (II) și amoniu (FAS) utilizat la titrare până la schimbarea culorii roșii dată de indicatorul DPD, reprezintă clorul liber (A, ml). În continuare s-a adăugat în probă iodură de potasiu, 1mg, pentru dezvoltarea culorii dată de prezența monocloraminei, iar apoi 1g pentru cea corespunzătoare dicloraminei. Volumele succesive de FAS folosite la titrare, B (ml) și C (ml) s-au utilizat pentru calculul mono- și dicloraminei. Amoniacul a fost determinat prin titrare cu 0,02N acid sulfuric în prezență de indicator mixt, rosu de metil și albastru de metilen [101].

Filtrarea probelor s-a efectuat prin utilizarea unui filtru zeolitic indigen de proveniență Mirșid, cu dimensiunea particulelor de 0,3-1,2 mm, într-o coloană cu înălțimea de 30 cm, diametrul interior de 2,5 cm, iar debitul probei filtrate a fost de 1,5-2,0 l/h.

Fierul și manganul au fost determinați utilizând spectrofotometrul cu absorbție atomică metoda cu cuptor și flacăra, aparat Perkin-Elmer, „ANALYST 100”. Analiza compușilor organici a fost determinată prin indicatorul global carbon organic total (TOC), cu un instrument Shimadzu. Indicatorii principali determinați pentru probele de apă de adâncime (I) și (II), sunt prezentați în tabelul 34.

2. OXIDAREA FIERULUI ȘI MANGANULUI CU DIOXID DE CLOR ȘI CLORIT [106-108]

Pentru tratarea probelor de apă de adâncime au fost utilizate succesiv următoarele concentrații de dioxid de clor: 2,10 mg/l (1), 3,04 mg/l (2) și 4,15 mg/l (3) pentru proba (I); 2,15 mg/l (4), 3,10 mg/l (5) și 4,06 mg/l (6) pentru proba (II), tabelul 1. Dozele alese au fost mai mici decât cele stoichiometrice, de 5,82 mg/l proba (I) și 6.16 mg/l proba (II), pentru a investiga oxidarea fierului și manganului cu ionul clorit.

Dioxidul de clor a reacționat în cea mai mare parte, 67,9-80,4%, în primele 15 minute după introducerea lui în probele de apă. Pentru dozele de 2,10-2,15 mg/l și 3,04-3,10 mg/l, oxidantul a reacționat complet în 30 de minute. S-a determinat ClO_2 rezidual, 0,01-0,15 mg/l, pentru concentrațiile de 4,06-4,15 mg/l, după 40 de minute, tabelele 34, 35 și figurile 21, 22.

Cloritul format în primele minute, 0,70-1,56 mg/l, a urmat o evoluție descendentă funcție de timp, ajungând după 40 de minute la 0,14-0,40 mg/l, tabelul 36 și figurile 23 și 24. Scăderea cloritului simultan cu reducerea concentrațiilor fierului și manganului, a arătat implicarea lui în aceste reacții [106].

După agitare lentă timp de 30 minute urmată de decantare 60 minute, au fost determinate concentrațiile fierului și manganului din cele trei probe, tabelul 37. Separarea fierului prin fazele de oxidare și decantare a fost dependentă de concentrațiile dioxidului de clor utilizat și a fost cuprinsă între 64,1-93,5%, iar cea a manganului între 29,1-77,1%. Prin utilizarea dozei de 4,15 mg/l ClO_2 , concentrațiile reziduale determinate au fost de 0,25 mg/l pentru fier și 0,11 mg/l pentru mangan. După filtrarea pe zeolit indigen, s-au obținut 0,17 mg/l și respectiv 0,03 mg/l, valori care sunt sub maximele admise [107].

În varianta în care faza de decantare a fost înlocuită cu cea de coagulare-decantare cu policlorura de aluminiu prehidrolizată (PAC), la doza optimă de 3,5 mg/l, proba (I), s-au obținut rezultate similare, tabelul 37. Și în aceasta variantă, s-au determinat concentrații sub maximele admise: 0,12 mg/l fier, 0,02 mg/l mangan.

La tratarea probei de apă de adâncime (II), după decantare și filtrare a avut loc separarea avansată a fierului și manganului din apă în proporție de 96,5% și respectiv 95,0%. Concentrațiile remanente au fost 0,15 mg/l și respectiv 0,02 mg/l. Utilizarea fazei de coagulare cu policlorura de aluminiu prehidrolizată (PAC), la doza optimă de 3,5 mg-l, înaintea filtrării, a condus la rezultate apropiate de cele obținute prin decantare, proba (II) [108].

Dozele optime pentru oxidarea avansată a fierului și manganului au reprezentat 67-70% din cele stoichiometrice, datorită participării ionului clorit în reacțiile de oxidare.

Carbonul organic din probele de apă tratate cu dioxid de clor a scăzut în mică măsură. Pentru proba (I) gradul de oxidare a fost de 5,7-12%, iar pentru proba (II) 6,0-9,6%, la 40 de minute după introducerea ClO_2 . Introducerea clorului 2,5-3,5 mg/l alături de dioxidul de clor, 4,06-4,15 mg/l, nu a avut influență semnificativă asupra gradului de oxidare a compușilor organici: acesta s-a mărit cu 2,4-3,7%.

Tabelul 34. Indicatorii principali ai probelor de apă (I) și (II)

No.	Indicator	Proba (I)	Proba (II)	UM
1	pH	7,2	7,4	-
2	Carbon organic	2,1	2,5	mg/l
3	Azotiți	0,005	0,005	mg/l
4	Azotați	5,0	5,0	mg/l
5	Amoniac	1,15	0,84	mg/l
6	Turbiditate	1,7	1,5	NTU
7	Fier	3,9	4,3	mg/l
8	Mangan	0,48	0,40	mg/l
9	Calciu	58	60	mg/l
10	Duritate	9,8	10,2	°dH
11	Cloruri	140	148	mg/l
12	Conductivitate	865	854	$\mu\text{S/cm}$
13	Sodiu	120	110	mg/l
14	Magneziu	20,5	17,5	mg/l

Tabelul 35. Variația concentrațiilor dioxidului de clor funcție de timp la tratarea probelor de apă de adâncime (I) și (II)

timp [min]	dioxid de clor [mg/l] Proba (I)			dioxid de clor [mg/l] Proba (II)		
	0	2,10	3,04	4,15	2,15	3,1
5	1,10	1,90	2,70	0,96	1,75	2,40
10	0,50	0,90	1,60	0,42	0,82	1,30
15	0,22	0,50	0,95	0,21	0,44	0,83
20	0,12	0,28	0,63	0,10	0,26	0,50
30	0,01	0,03	0,25	0,015	0,02	0,15
40	-	-	0,01	-	-	0,025

Tabelul 36. Variația concentrațiilor cloritului funcție de timp la tratarea probelor de apă de adâncime (I) și (II)

timp [min]	clorit [mg/l] Proba (I)			clorit [mg/l] Proba (II)		
	(1)	2	3	4	5	6
5	0,70	1,10	1,56	0,64	0,98	1,40
10	0,45	0,80	1,20	0,39	0,76	1,10
15	0,28	0,45	0,70	0,24	0,42	0,65
20	0,20	0,60	0,57	0,17	0,31	0,50
30	0,18	0,30	0,42	0,16	0,25	0,36
40	0,17	0,28	0,40	0,14	0,22	0,34

Tabelul 37. Variația concentrațiilor fierului și manganului funcție de dozele de ClO₂ (1)-(6) și fazele tratării probelor de apă (I), (II); randamentele pe fază

faza	Fier [mg/l]			Mangan [mg/l]		
	Proba (I)					
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
decantare (I)	1,4	0,38	0,25	0,34	0,28	0,11
decantare (I), η [%]	64,1	90,25	93,5	29,1	41,6	77,1
filtrare (I)	1,2	0,25	0,17	0,26	0,12	0,03
filtrare (I), η [%]	69,2	93,5	95,6	45,8	75,0	93,7
coagulare (I)	1,35	0,34	0,30	0,28	0,16	0,08
coagulare (I), η [%]	65,3	91,2	92,3	41,6	66,6	83,3
filtrare (I)	1,10	0,2	0,12	0,22	0,10	0,02
filtrare (I), η [%]	71,8	94,8	96,9	54,1	79,1	95,8
	Proba (II)					
	(4)	(5)	(6)	(4)	(5)	(6)
decantare (II)	2,1	0,76	0,30	0,32	0,14	0,06
decantare (II), η [%]	51,1	82,3	93,0	20,0	65,0	85,0
filtrare (II)	1,7	0,55	0,15	0,20	0,08	0,02
filtrare (II), η [%]	60,4	87,2	96,5	50,0	80,0	95,0
coagulare (II)	1,96	0,60	0,22	0,36	0,20	0,11
coagulare (II), η [%]	54,4	86,6	94,8	10,0	50,0	72,5
filtrare (II)	1,6	0,40	0,10	0,18	0,10	0,04
filtrare (II), η [%]	62,7	90,7	97,6	55,0	75,0	90,0

Tabelul 38. Concentrațiile carbonului organic după tratarea probelor de apă de adâncime cu ClO₂ și Cl₂

Agent oxidant	conc. agent oxidant [mg/l]	TOC [mg/l]	η [%]
ClO ₂	2,10	1,98	5,6
ClO ₂	3,04	1,88	10,4
ClO ₂	4,15	1,85	12,0
ClO ₂ + Cl ₂	4,15 + 3,5	1,77	15,7
ClO ₂	2,15	2,37	5,2
ClO ₂	3,10	2,3	8,0
ClO ₂	4,06	2,26	9,6
ClO ₂ + Cl ₂	4,06+ 2,5	2,20	12,0

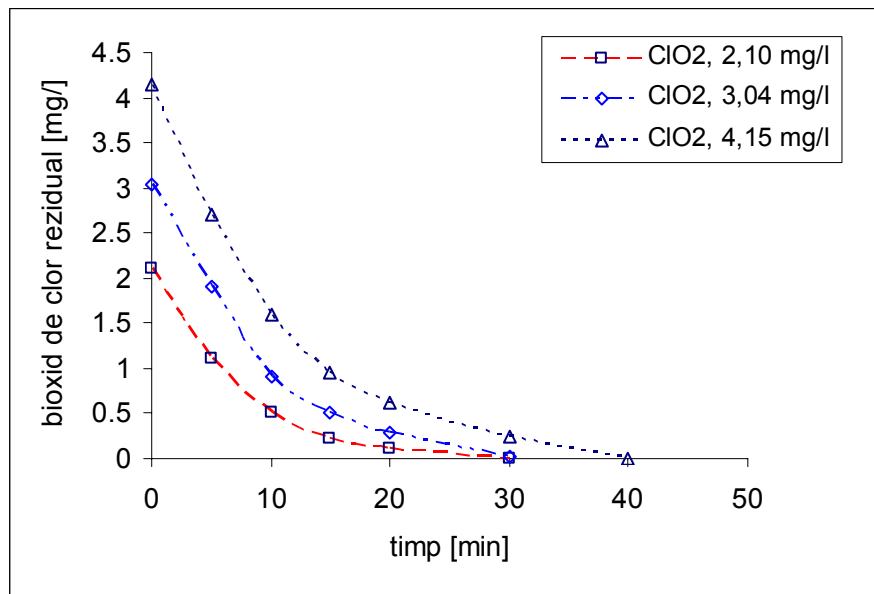


Figura 21. Evoluția concentrațiilor dioxidului de clor funcție de timp la tratarea probei de apă de adâncime (I)

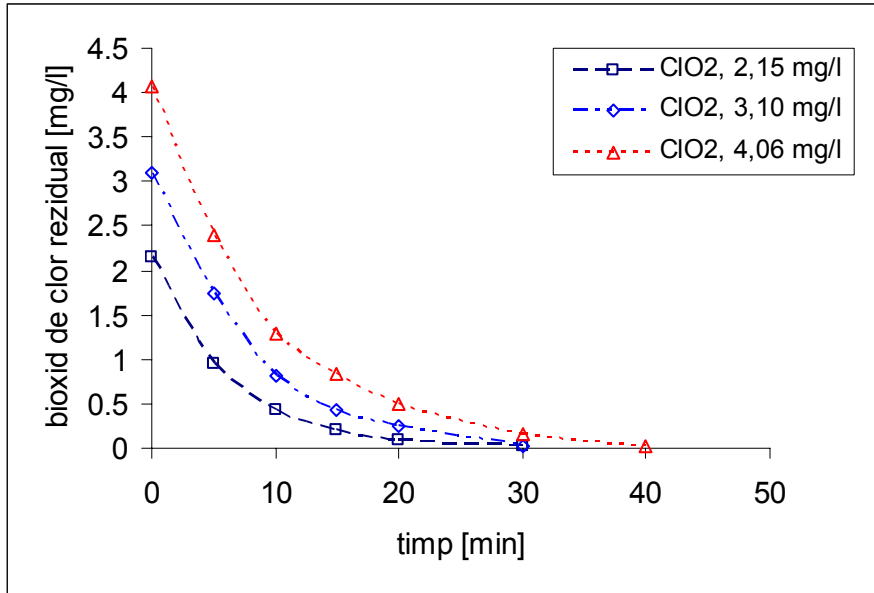


Figura 22. Evoluția concentrațiilor dioxidului de clor funcție de timp la tratarea probei de apă de adâncime (II)

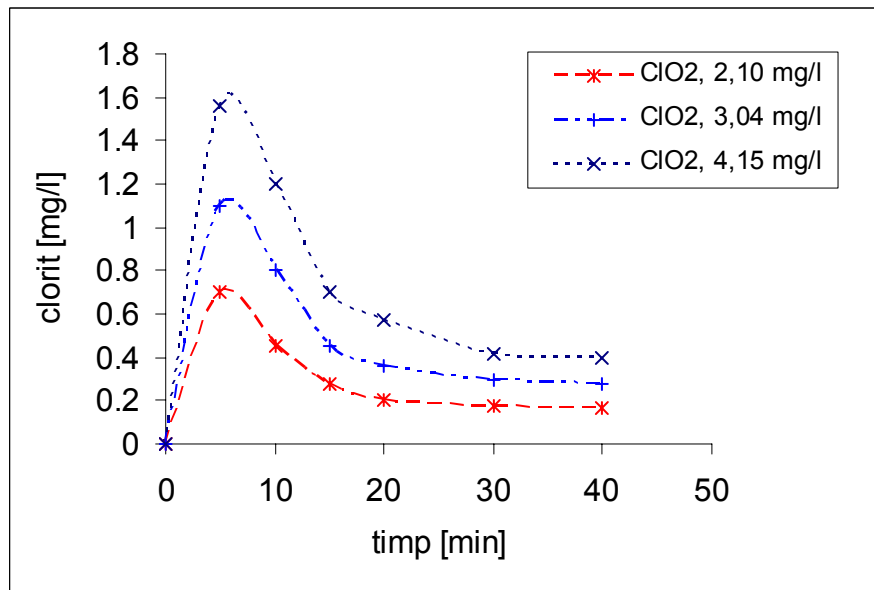


Figura 23. Evoluția concentrațiilor cloritului funcție de timp la tratarea probei de apă de adâncime (I)

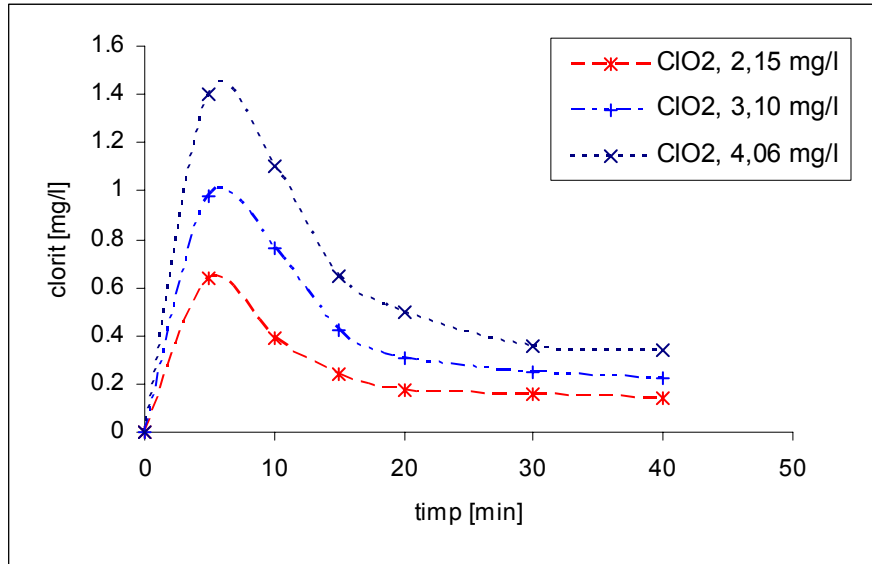
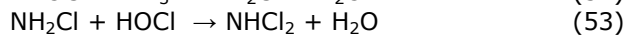
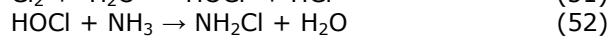


Figura 24. Evoluția concentrațiilor cloritului funcție de timp la tratarea probei de apă de adâncime (II)

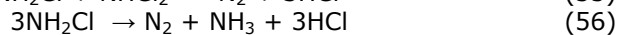
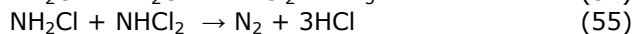
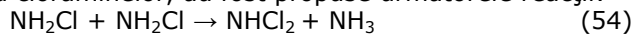
3. TRANSFORMAREA AMONIACULUI ÎN CLORAMINE ȘI FORMAREA CLOROFORMULUI

Probele de apă de adâncime au conținut amoniac în concentrații mai mari decât limita admisă, de 0,50 mg/l, tabelul 39. Pentru diminuarea lui s-a utilizat clorul, care hidrolizează în apă și reacționează cu amoniacul formând monocloramina și dicloramina:



Formarea cloraminelor a fost investigată prin tratarea probelor de apă (I) și (II) simultan cu dozele de dioxid de clor de 4,1 mg/l și 4,06 mg/l: în cele două probe s-au introdus 3,5 mg/l și respectiv 2,5 mg/l clor, pentru a realiza raportul masic clor:amoniac de 3:1 (mg/l:mg/l). La acest raport și pentru valorile de pH= 7,2 și 7,4 ale celor două ape, monocloramina a fost specia principală iar dicloramina s-a format în concentrații minime, tabelul 39 și figurile 25 și 26. Concentrațiile monocloraminei determinate după 30 de minute de la introducerea clorului, 1,80-2,50 mg/l, s-au diminuat lent în interval de 24 de ore, cu 16-27,7%. Datorită stabilității sale, NH₂Cl asigură dezinfectia apei timp mai îndelungat decât clorul. Dicloramina formată în concentrații de 0,32-0,56 mg/l, s-a diminuat de asemenea în funcție de timp, cu 46,4-50%.

Pentru transformarea cloraminelor, au fost propuse următoarele reacții:



Prin utilizarea unui raport masic clor:amoniac mai mic decât cel stoichiometric, 4,2:1 (mg/l:mg/l), o parte din amoniacul existent în probe a rămas liber, 0,34-0,43 mg/l, tabelul 39. Concentrațiile lui au scăzut lent în funcție de timp, iar după 24 de ore s-au determinat 0,10-0,15 mg/l.

Datorită tratării probelor de apă cu dioxid de clor și clor, a avut loc formarea cloroformului, tabelul 40. În cazul tratării numai cu dioxid de clor s-au format concentrații minime de cloroform, 0,50-1,60 $\mu\text{g/l}$, tabelul 7. Prin utilizarea programului MS Excel, au fost determinate corelații lineare între concentrațiile cloroformului și timpii de reacție dintre oxidant și carbonul organic din ape, figurile 27 și 28.

Când probele au fost tratate simultan cu dioxid de clor și clor, s-au format concentrații mai mari de cloroform, 8,7-11,2 $\mu\text{g/l}$. Și în această variantă dependențele dintre concentrații și timpii corespunzători au fost lineare (figura 29). Deși cloroformul s-a format în concentrații mai mari în cazul utilizării clorului, acestea au fost de aproximativ 10 ori mai mici decât maximul admis, de 100 $\mu\text{g/l}$.

Tabelul 39. Variația concentrațiilor monocloraminei, dicloraminei și amoniacului în funcție de timp, la tratarea probelor de apă de adâncime (I) și (II) cu dioxid de clor și clor

timp [min]	Proba (I)			Proba (II)		
	NH ₂ Cl [mg/l]	NHCl ₂ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]	NH ₂ Cl [mg/l]	NHCl ₂ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]
0	0	0	1,15	0	0	0,84
30	2,50	0,56	0,43	1,80	0,32	0,34
60	2,45	0,50	0,41	1,70	0,30	0,32
120	2,40	0,46	0,37	1,66	0,27	0,03
180	2,32	0,42	0,34	1,60	0,24	0,28
240	2,24	0,38	0,30	1,56	0,21	0,24
360	2,20	0,35	0,25	1,45	0,20	0,18
1440	2,10	0,30	0,15	1,30	0,16	0,10

Tabelul 40. Dependența concentrațiilor cloroformului format la tratarea probelor de apă (I) și (II) de timpul de contact și concentrațiile oxidanților

timp [min]	Proba (I)				Proba (II)			
	ClO ₂ [mg/l]			ClO ₂ +Cl ₂ [mg/l]	ClO ₂ [mg/l]			ClO ₂ +Cl ₂ [mg/l]
	2,15	3,04	4,10	4,1+3,5	2,15	3,04	406	4,06+2,5
	Concentrații cloroform [$\mu\text{g/l}$]							
10	0,10	0,13	0,20	2,8	0,15	0,21	0,36	1,6
15	0,14	0,20	0,38	4,2	0,22	0,34	0,54	2,5
20	0,21	0,32	0,56	5,7	0,34	0,50	0,82	3,8
30	0,36	0,50	0,85	8,4	0,52	0,77	1,26	6,0
40	0,50	0,72	1,2	11,2	0,68	1,1	1,60	8,7

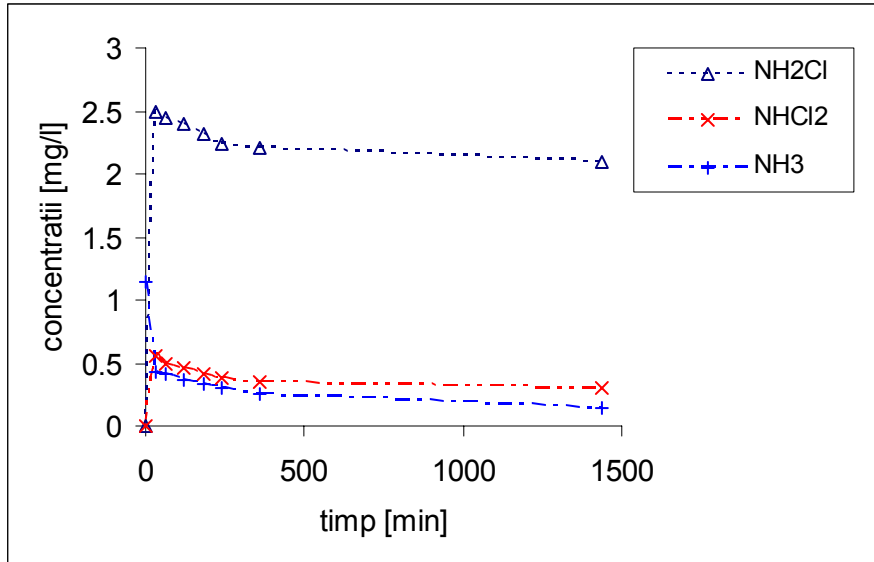


Figura 25. Evoluția concentrațiilor monocloraminei, dicloraminei și amoniacului funcție de timp, la tratarea probei de apă (I) cu dioxid de clor și clor

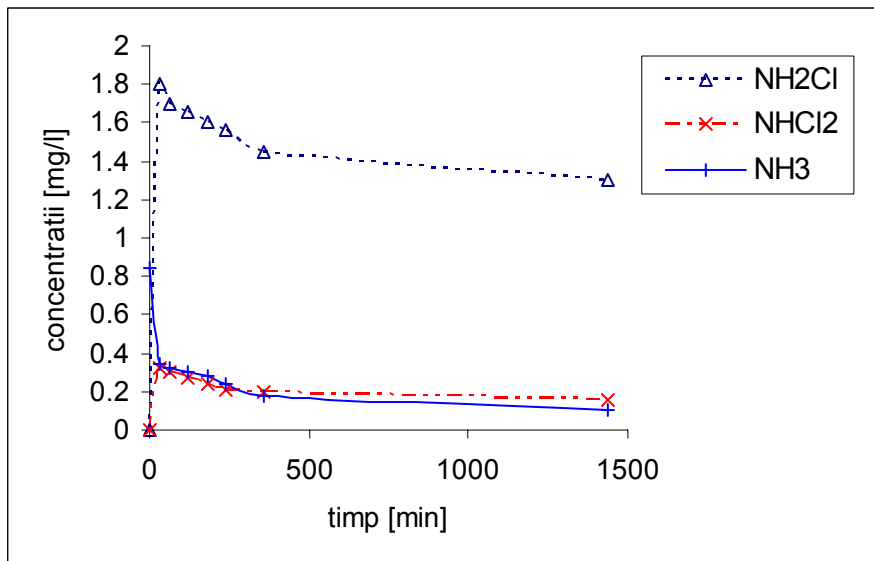


Figura 26. Evoluția concentrațiilor monocloraminei, dicloraminei și amoniacului funcție de timp, la tratarea probei de apă (II) cu dioxid de clor și clor

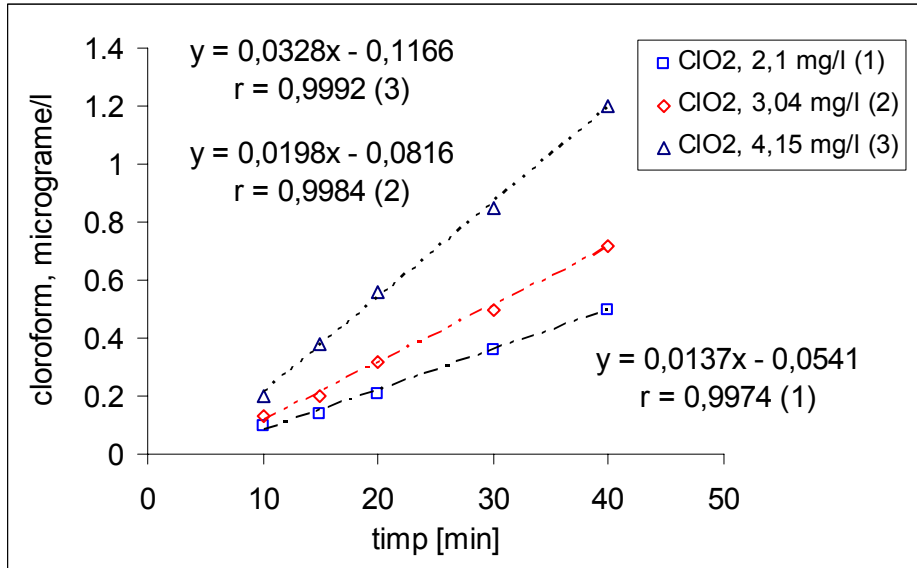


Figura 27. Dependențele concentrațiilor CHCl_3 format la tratarea probei de apă (I) cu ClO_2 , de timp

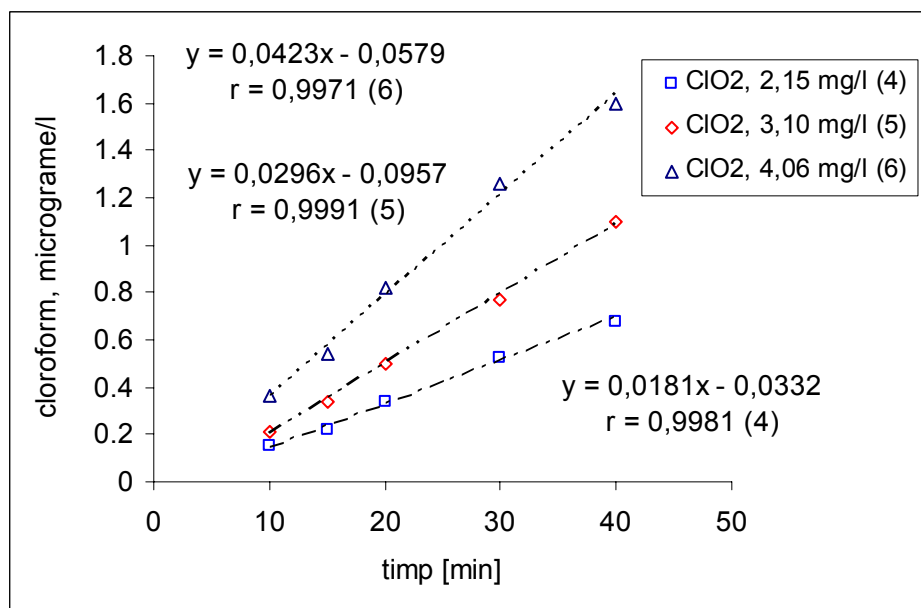


Figura 28. Dependențele concentrațiilor CHCl_3 format la tratarea probei de apă (II) cu ClO_2 , de timp

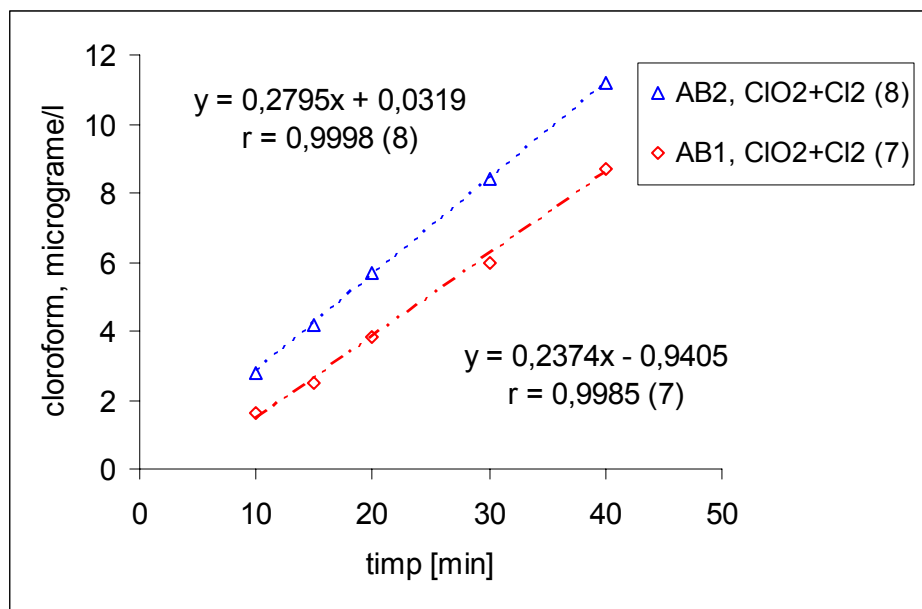


Figura 29. Dependentele concentrațiilor CHCl_3 format la tratarea probelor de apă (I) și (II) cu ClO_2 (4,05 mg/l ; 4,15 mg/l) și Cl_2 (3,5 mg/l; 2,5 mg/l), de timp

4. CONCLUZII

Tratarea probelor de apă de adâncime cu doze de dioxid de clor mai mici decât cele stoichiometrice cu 33-67%, a evidențiat participarea ionului clorit în procesele de oxidare ale fierului și manganului. ClO_2 a reacționat în cea mai mare parte, 67,9-80,4%, în primele 15 minute după introducerea lui în probele de apă. Pentru concentrațiile de 2,10-3,10 mg/l oxidantul a reacționat complet în 30 de minute, iar pentru 4,06-4,15 mg/l, a fost determinat ClO_2 rezidual, 0,01-0,15 mg/l, după 40 de minute.

Cloritul format în primele minute, 0,70-1,56 mg/l, a urmat o evoluție descendentă, ajungând la 0,17-0,40 mg/l după 40 de minute. Scăderea cloritului simultan cu reducerea concentrațiilor fierului și manganului, a arătat implicarea lui în aceste reacții. După decantare timp de 60 de minute urmată de filtrare pe zeolit natural, concentrațiile remanente ale fierului și manganului din probele tratate au fost sub maximele admise, 0,15-0,17 mg/l și respectiv 0,02-0,03 mg/l.

Dozele optime pentru oxidarea avansată a fierului și manganului au reprezentat 67-70% din cele stoichiometrice, datorită participării ionului clorit în reacțiile de oxidare.

Gradul de oxidare al carbonului organic din probele de apă tratate cu dioxid de clor a fost de 5,6-12%. Prin tratarea combinată cu dioxid de clor și clor, randamentele au fost de 12-15,7%.

Utilizarea clorului împreună cu dioxidul de clor a permis transformarea amoniacului din apele de adâncime în mono- și dicloramină. Pentru concentrații ale amoniacului de 1,15 mg/l și 0,84 mg/l și rapoarte masice clor:amoniac de 3:1 (mg/l:mg/l), s-au format 1,80-2,50 mg/l NH_2Cl și 0,32-0,56 mg/l NHCl_2 . Concentrațiile cloraminelor s-au diminuat lent în timp de 24 de ore, cu 16-27,7% și respectiv 46,4-50%. Amoniacul nereacționat a avut valori minime, 0,10-0,15 mg/l, după același interval.

Prin tratarea probelor de apă de adâncime cu dioxid de clor s-a format cloroform în concentrații minime, 0,50-1,60 $\mu\text{g/l}$. În cazul tratării combinate, dioxid de clor și clor, concentrațiile cloroformului au fost mai mari, 8,7-11,2 $\mu\text{g/l}$. În ambele variante, s-au determinat corelații lineare în CHCl_3 format și timpii de reacție corespunzători, cu $r \geq 0,9971$.

CAPITOLUL VII

UTILIZAREA ZEOLITULUI INDIGEN PENTRU REȚINEREA MANGANULUI DIN APE ÎNTR-O INSTALAȚIE PILOT

1. MODUL DE LUCRU [100, 111]

Pentru experimentarea eficienței utilizării tufului indigen de proveniență din zona Mirșid, în procesul de reținere a manganului din ape de adâncime, s-a realizat un studiu în faza pilot, la Stația de tratare apă Urseni din Timișoara. În cadrul studiului au fost echipate două filtre, unul cu nisip cuarțos, filtrul 1, și altul cu zeolit, filtrul 2 (figura 30). Pentru manganizarea filtrului zeolitic, zeolitul a fost menținut într-o soluție de permanganat de potasiu, 0,10 g/l, timp de 7 zile. După această perioadă, filtrul a fost spălat cu apă aerată și filtrată din treapta întâi a stației de tratare până la constatarea absenței permanganatului de potasiu din efluent.

În vederea studiului eficienței filtrelor din stația pilot echipate cu nisip cuarțos și zeolit tratat, pentru îndepărtarea manganului din apele de adâncime, acestea au fost alimentate cu apă aerată, de la intrarea în treapta a 2-a de filtrare din stația industrială, conform schemei:

apă brută de la foraje → aerare → filtrare treapta I → filtre pilot.

În stația pilot au fost monitorizați următorii parametri:

- debit alimentare filtre, [l/s];
- ciclul de funcționare al filtrelor, [nr.];
- înălțimea nivelului apei deasupra stratului filtrant, [cm];
- presiunea, [atm].

2. ÎNDEPĂRTAREA MANGANULUI DIN APE DE ADÂNCIME

Valorile indicatorilor din apa brută de la intrarea în stația industrială de tratare sunt prezentați în tabelul 41. Concentrațiile medii ale fierului, manganului și amoniacului din apa brută au avut valorile de 4,59 mg/l, 0,70 mg/l și respectiv 1,08 mg/l. Pentru studiul eficienței procesului de reținere a manganului în filtrele conținând zeolit și nisip cuarțos, acestea au fost alimentate cu apă de adâncime aerată și filtrată timp de 41 de zile. Concentrațiile medii ale indicatorilor pentru apa de alimentare a filtrelor din instalația pilot sunt prezentate în tabelul 42.

La intrarea în pilot, concentrațiile fierului, manganului și amoniacului au avut valorile medii de 0,12 mg/l, 0,28 mg/l și respectiv 0,43 mg/l, tabelul 42 [109]. Un ciclu de funcționare a filtrelor a fost de 5-6 zile, după care acestea au fost spălate cu apă de alimentare. Evoluția comparativă a concentrațiilor manganului din efluenții filtrelor zeolitic și cu nisip cuarțos în primele 10 zile este prezentată în tabelul 43 și în figura 31. În primele 7 zile, valorile manganului din efluentul filtrului conținând nisip cuarțos, 0,30-0,31 mg/l, au fost inferioare celor ale filtrului zeolitic, 0,45-0,50 mg/l. Concentrațiile mai mari ale manganului din efluentul filtrului zeolitic au arătat că spălarea lui după etapa de manganizare a fost incompletă. Din ziua a 8-

a de funcționare manganul din efluentul filtrului zeolitic și-a redus concentrațiile până la 0,19 mg/l. Cele corespunzătoare filtrului cu nisip s-au menținut constante.

Rezultatele privind evoluția manganului pentru următoarele 16 zile sunt prezentate în tabelul 44 și în figura 32. Concentrațiile manganului din efluenții celor două filtre au devenit apropiate, 0,29-0,37 mg/l, în zilele 13 și 14 de funcționare. În următoarele două zile manganul din efluentul filtrului conținând zeolit s-a diminuat la 0,10-0,16 mg/l, iar cel din efluentul filtrului cu nisip a rămas constant. După spălarea filtrelor și reluarea procesului, concentrațiile manganului din apa filtrată pe filtrul zeolitic au continuat să scadă până la 0,02 mg/l, în ziua 26 de funcționare, ciclul 5. Această variație a avut loc și pentru ciclurile următoare, 6-8, la sfârșitul cărora concentrațiile manganului din apa filtrată pe zeolit a avut valori net favorabile, de 0,01-0,04 mg/l, comparativ cu cele din apa filtrată pe nisip, 0,27-0,30 mg/l, tabelul 44 și figura 33.

Tabelul 41. Caracteristicile apei brute la intrarea în stația industrială de tratare

Indicator de calitate	Valori determinate		
	min	med	max
Aciditate [mvali/l]	0,8	0,9	1,1
Alcalinitate [mvali/l]	4,6	5,2	5,9
Calciu [mg/l]	40	58	69
Cloruri [mg/l]	127	152	182
Duritate totală [°G]	11	12,2	13,8
Fier [mg/l]	3,19	4,59	5,47
Mangan [mg/l]	0,56	0,70	0,92
Amoniu [mg/l]	0,75	1,08	1,32
Azotiți [mg/l]	0,018	0,063	0,289
Oxigen [mg/l]	0,4	0,5	0,7
pH [unități]	7,0	7,3	7,6
Turbiditate [NTU]	0,5	1,4	2,9
Conductivit. [mS/cm]	812	909	947

Tabelul 42. Caracteristicile apei brute la intrarea în stația pilot

Indicator de calitate	Valori determinate		
	min	med	max
Aciditate [mvali/l]	0,5	0,7	0,9
Alcalinitate [mvali/l]	4,4	5,2	6,1
Calciu [mg/l]	38	59	70
Cloruri [mg/l]	120	148	175
Duritate totală [°G]	10,4	12,3	14,9
Fier [mg/l]	0,07	0,12	0,21
Mangan [mg/l]	0,17	0,28	0,46
Amoniu [mg/l]	0,20	0,43	0,70
Azotiți [mg/l]	0,016	0,059	0,266
Oxigen [mg/l]	3,1	4,1	5,1
pH [unități]	7,2	7,4	7,7
Turbiditate [NTU]	0,2	0,4	0,8
Conductivit. [mS/cm]	770	895	971

Tabelul 43. Evoluția concentrațiilor Mn din efluenții filtrelor cu nisip (EF1) și zeolit (EF2), în primele 10 zile de funcționare

timp [zile]	Concentrații Mn [mg/l]	
	EF1	EF2
1	0,30	0,21
2	0,31	0,46
3	0,33	0,52
4	0,31	0,52
5	0,31	0,50
6	0,31	0,46
7	0,26	0,45
8	0,28	0,43
9	0,33	0,32
10	0,30	0,19

Tabelul 44. Evoluția concentrațiilor Mn din efluenții filtrelor cu nisip (EF1) și zeolit (EF2), în zilele 11-41 de funcționare

timp [zile]	Concentrații Mn [mg/l]		timp [zile]	Concentrații Mn [mg/l]	
	EF1	EF2		EF1	EF2
11	0.24	0.28	27	0.30	0.21
12	0.22	0.33	28	0.29	0.23
13	0.29	0.37	29	0.29	0.08
14	0.28	0.34	30	0.29	0.02
15	0.31	0.16	31	0.28	0.02
16	0.31	0.10	32	0.27	0.28
17	0.21	0.32	33	0.28	0.27
18	0.22	0.42	34	0.27	0.15
19	0.30	0.44	35	0.28	0.06
20	0.28	0.24	36	0.28	0.01
21	0.25	0.09	37	0.31	0.32
22	0.29	0.24	38	0.29	0.23
23	0.30	0.27	39	0.29	0.08
24	0.30	0.10	40	0.32	0.09
25	0.31	0.02	41	0.30	0.04
26	0.30	0.02	-	-	-

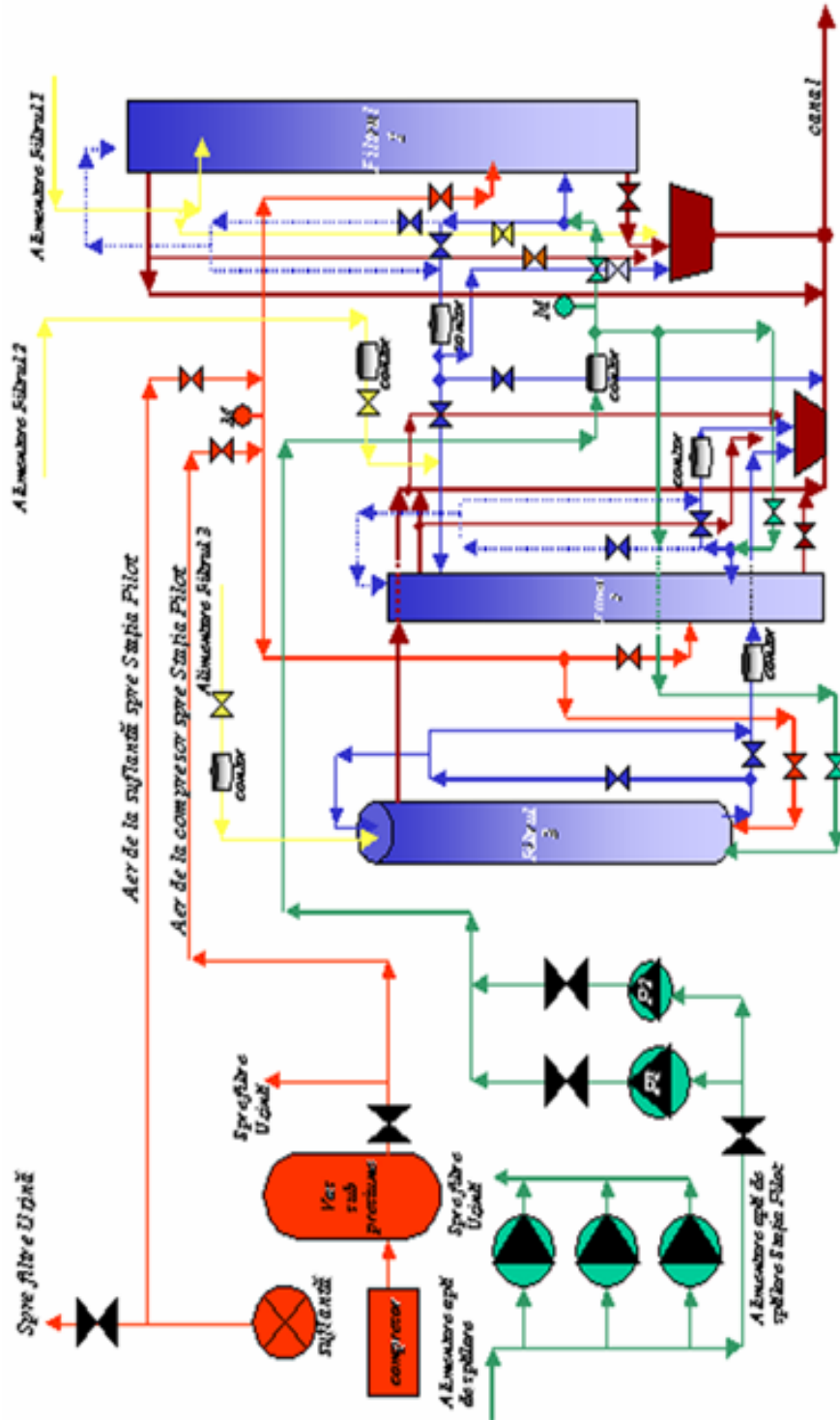


Figura 30. Schema instalației pilot de la Stația de tratare apă Urseni

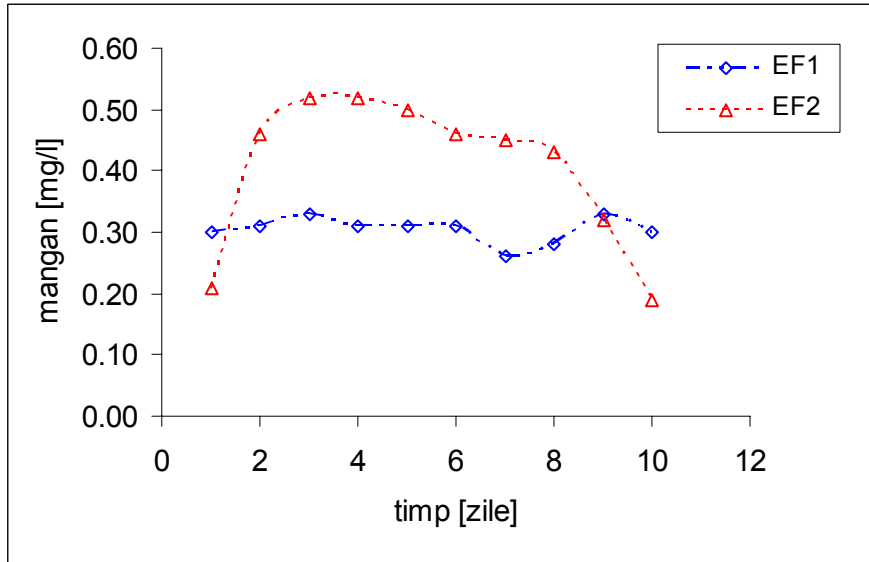


Figura 31. Evoluția concentrațiilor manganului din efluenții filtrelor cu nisip (EF1) și zeolit (EF2), în primele 10 zile de funcționare a pilotului

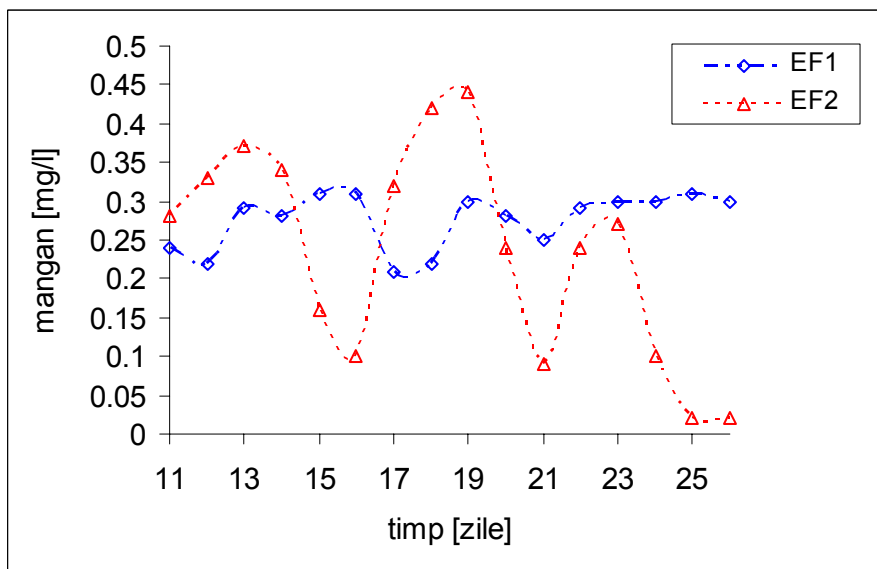


Figura 32. Evoluția concentrațiilor manganului din efluenții filtrelor cu nisip (EF1) și zeolit (EF2), în zilele 11-26 de funcționare a pilotului

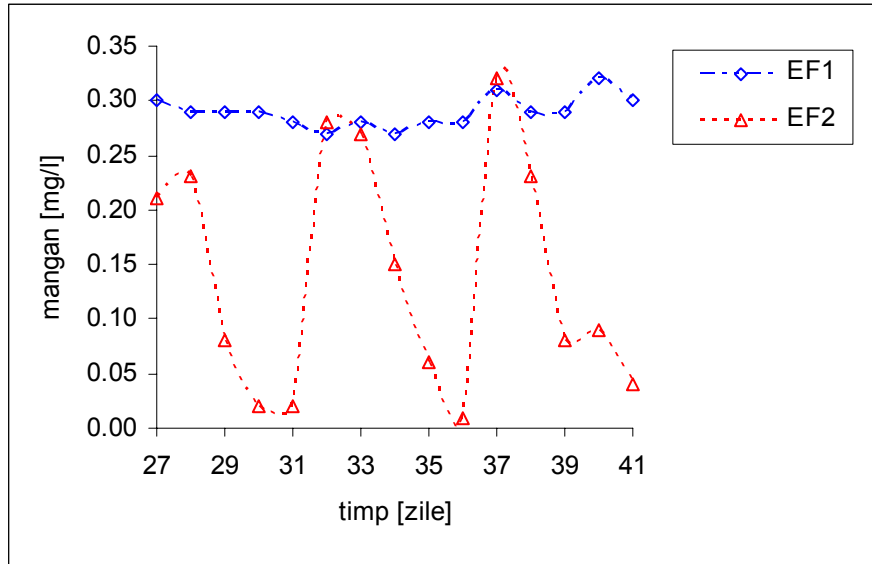


Figura 33. Evoluția concentrațiilor manganului din efluenții filtrelor cu nisip (EF1) și zeolit (EF2), în zilele 27-41 de funcționare a pilotului

3. CONCLUZII

Filtrul echipat cu tuf vulcanic în procesul de filtrare a apei de adâncime aerate s-a comportat mai eficient decât filtrul cu nisip cuarțos. Concentrațiile minime ale manganului din efluentul filtrului zeolitic au fost de 0,01-0,04 mg/l, fiind sub limita maximă admisă. Pentru efluentul filtrului cu nisip, concentrația minimă a fost de 0,21 mg/l. Rezultatele obținute au arătat că zeolitul manganizat permite reținerea avansată a manganului din apă.

CAPITOLUL VIII

STUDII ÎN FAZA PILOT PENTRU TRATAREA APELOR DE ADÂNCIME CU DIOXID DE CLOR ȘI CLOR PRIN FILTRARE PE ZEOLIT

1. SCHEMA STAȚIEI PILOT

Stația pilot utilizată pentru studiul tratării apelor de adâncime aerate (figura 34), a cuprins următoarele faze succesive:

- filtrare pe zeolit (filtrul 1);
- oxidare cu dioxid de clor și clor;
- filtrare pe zeolit (filtrul 2).

Aerarea apei s-a realizat în instalația pentru tratarea apelor de adâncime din Stația de tratare apă Urseni Timișoara.

Apa aerată a fost preluată printr-un racord prevăzut cu robinet în vasul pentru influent, V1. Din acesta apă a fost pompata în filtru F1, cu ajutorul pompei P1. Debitul și presiunea pe filtrul F1 au fost indicate de rotametrul Q1 și manometrul M1. Apa filtrată a fost evacuată pe la partea inferioară a filtrului F1, iar după amestecul cu soluția conținând ClO_2 și Cl_2 a intrat în amestecătorul static AS și apoi în camera de reacție V2. Din aceasta, apa tratată cu reactivi a fost trimisă prin intermediul pompei P2 în filtrul F2. Debitul pompei P2 a fost reglat la o valoare mai mică decât debitul pompei P1. Pentru indicarea debitului și presiunii pe filtrul F2 s-au utilizat rotametrul Q2 și manometrul M2. Efluentul filtrului F2 a fost acumulat în vasul pentru colectare V3 și utilizat pentru spălarea filtrelor F1 și F2. Surplusul de apă tratată fost deversat în rețeaua de canalizare.

Soluția de ClO_2 preparată în instalația OXIPERM a fost stocată în vasul V4. Dozarea soluției conținând oxidantul s-a realizat prin pompă în efluentul filtrului F1. Soluția a fost preparată zilnic, înainte de pornirea instalației. Instalația a funcționat timp de 26 de zile, câte 16 ore pe zi.

Spălarea filtrelor s-a efectuat cu apa stocată în vasul pentru colectarea efluentului din filtrul F2., pompată cu ajutorul pompei P3 și aerul furnizat de compresorul C. Spălarea filtrelor s-a efectuat la sfârșitul fiecărui ciclu de tratare.

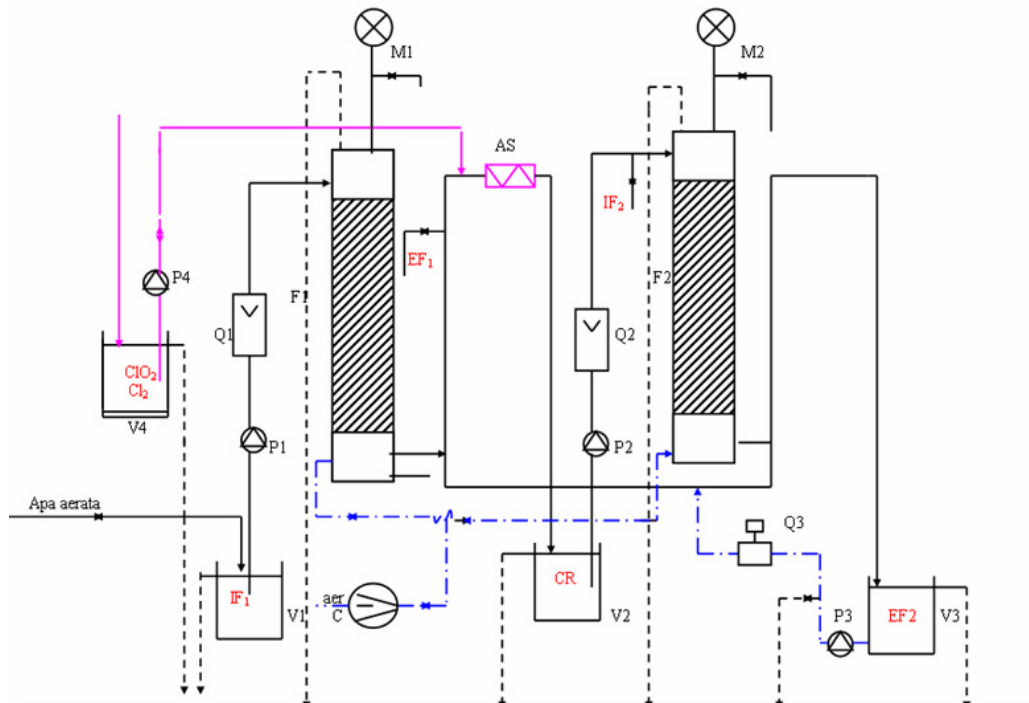
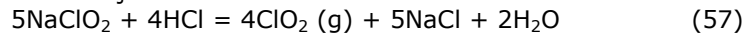


Figura 34. Schema stației pilot inovative pentru tratarea apelor de adâncime

Dioxidul de clor este produs de instalația Oxiperm Pro / OCD-162 prin reacția dintre hipocloritul de sodiu și acidul clorhidric:



Datorită descompunerii parțiale a ClO_2 , s-a format și clor:



Raportul masic dintre dioxidul de clor și clor a fost 1: 0,47 mg/l:mg/l.

Componentele și caracteristicile tehnice ale aparatelor de măsură din stația pilot, sunt prezentate în tabelul 46.

Tabelul 46. Caracteristici tehnice ale componentelor stației pilot utilizată la tratarea apelor de adâncime aerate

Componente	Caracteristici
F1- filtru tuf Mirșid	granulație 1÷5 mm, $D_i = 125$ mm, $H_u = 1$ mm
F2- filtru tuf Mirșid	granulație 0,4 ÷ 1,6mm, $D_i = 125$ mm, $H_u = 1$ mm
V1- vas influent	$V_u \cong 45$ l
V2- vas reacție	$V_u \cong 45$ l
V3- vas apă tratată	$V_u \cong 180$ l
V4-vas soluție ClO_2 și Cl_2	$V_u \cong 30$ l

P1 pompa peristaltică	Q= 30 ÷ 120 l/h, H= 10 m
P2- pompa peristaltică	Q= 30 ÷ 120 l/h, H= 10 m
P3- pompa centrifugă	Q _{max} =1500 l/h, H _{max} = 20m
P4- pompa peristaltică	Q=1÷ 8 l/h, H=10m
C- compresor aer	Q=190 l/min, P=10 bar
Q1,Q2 - rotametre	Q _{max} = 250 l/h
Q3- debitmetru	1GPM=3.785l/min ??
M1, M2- manometre	P= -1÷ 1.5 bar

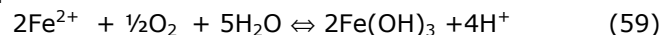
2. PRECIPITAREA ȘI SEPARAREA AVANSATĂ A FIERULUI ȘI MANGANULUI DIN APE DE ADÂNCIME

A. Ciclul întâi. Oxidarea fierului și manganului cu exces de dioxid de clor

În cadrul ciclului întâi s-au analizat cele 3 faze ale procesului de tratare.

Faza întâi. Filtrarea apei aerate pe filtru zeolitic F1

Indicatorii analizați pentru determinarea eficienței fazei de filtrare a apei aerate au fost următorii: fier, mangan și amoniac. Variația concentrațiilor fierului din apa aerată în funcție de timp este prezentată în tabelul 47 și figura 35. În cadrul studiilor derulate timp de 10 zile, acestea s-au situat în domeniul 1,70-3,16 mg/l. Concentrațiile determinate în apa filtrată au fost de 0,10-0,67 mg/l. Separarea fierului s-a realizat cu randamente de 78,80-98,40%, pentru viteza de filtrare a apei de 7 m/h, figura 36. Prin aerarea apei de adâncime s-a realizat oxidarea ionilor de Fe²⁺ conform reacției:



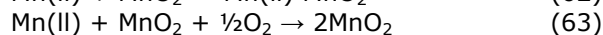
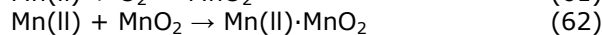
Conversia ionilor feroși la hidroxid feric, combinată cu filtrarea pe zeolit a facilitat separarea avansată a metalului. Oxidarea ionilor Fe (II) cu oxigen este dependentă de pH. Studiile experimentale asupra acestei reacții au condus la expresia vitezei de reacție:

$$-d[\text{Fe}(\text{II})]/dt = k[\text{Fe}(\text{II})][\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2} \quad (60)$$

Relația evidențiază că reacția de oxidare este de ordinul 2 în raport cu ionul hidroxil: creșterea pH-ului cu o unitate contribuie la mărirea vitezei de reacție de 100 de ori. Valoarea constantei de viteză este: $k = 1.5 \times 10^{13} \text{ l}^2/(\text{mol})^2(\text{atm})(\text{min})$.

La pH ≤ 6,5 reacția se desfășoară lent; dar, la pH= 6,9 și 7,2 timpii pentru ca reacția să aibă loc în proporție de 90% pentru $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$ și 20⁰ C în soluții conținând tampon bicarbonat, sunt de aproximativ 43 și respectiv 8 minute.

Reacția de oxidare a manganului divalent cu oxigen, este de asemenea dependentă de pH. Pentru formarea dioxidului de mangan a fost propus un mecanism constând din următoarele etape [91]:



În condiții similare oxidarea manganului (II) este mult mai lentă decât cea a fierului (II). Etapa a doua, reprezintă un proces de adsorbție care se reflectă în compoziția nestoichiometrică a produșilor de oxidare ($MnO_{1,3}$ – $MnO_{1,9}$). Timpii de reacție pentru realizarea procesului în proporție de 90% sunt de aprox. 50 și 80 de minute la pH = 9,5 și respectiv 9,3, pentru presiunea de 1 atm și 25° C.

Separarea manganului prin filtrare s-a realizat în măsură redusă comparativ cu cea a fierului datorită valorilor pH-ului, care în perioada experimentelor s-au situat între 7,1-7,4. Concentrațiile existente în apa aerată, 0,65-1,50 mg/l, s-au diminuat prin filtrarea pe filtrul zeolitic până la 0,30-0,74 mg/l, tabelul 48 și figura 37. Eficiențele pentru îndepărtarea Mn (II) prin aerare și filtrare au fost cuprinse între 24,2-54,6%, figura 38.

Concentrațiile oxigenului din apa aerată și filtrată, au fost de 7,0-7,8 mg/L și respectiv 6,9-7,8 mg/L, tabelul 49. Aceste valori sunt apropiate de concentrația de echilibru a oxigenului dizolvat în apă la 25° C, 8,18 mg/l. Filtrarea apei aerate pe filtrul zeolitic, nu a influențat concentrațiile oxigenului, figura 39. Oxigenul introdus prin aerare a fost consumat în totalitate pentru oxidarea fierului și parțial a manganului din probele de apă de adâncime.

Amoniacul prezent în probele de apă aerată, 0,58-0,95 mg/l, s-a diminuat după filtrare până la 0,22-0,41 mg/l, tabelul 50 și figura 40. Eficiențele pentru îndepărtarea NH_3 în prima faza de filtrare s-au situat în intervalul 52,3-72,2% (figura 41). Separarea amoniacului s-a realizat prin adsorbție și schimb ionic [111].

Concentrațiile medii ale indicatorilor remanenți din apă filtrată analizați în timp de 10 zile, au fost următoarele: fier = 0,24 mg/l, mangan = 0,51 mg/l, amoniac = 0,31 mg/l. Pentru fier și mangan valorile determinate sunt peste maximele admise, de 0,20 mg/l și respectiv 0,50 mg/l; în cazul amoniacului valoarea medie este sub limita impusă, de 0,5 mg/l.

Tabelul 47. Dependența concentrațiilor fierului din apa aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	Fe [mg/l]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	3,16	0,67	78,80
2	2	2,76	0,44	84,06
3	3	2,97	0,44	85,18
4	4	5,08	0,31	93,90
5	5	2,05	0,08	96,10
6	6	2,50	0,04	98,40
7	7	2,38	0,12	94,96
8	8	2,03	0,16	92,12
9	9	1,76	0,13	92,61
10	10	1,70	0,10	94,12

η^* randamentul procesului de filtrare

Tabelul 48. Dependența concentrațiilor manganului din apa aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	Mn [mg/L]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	0,65	0,30	53,85
2	2	0,80	0,51	36,2
3	3	0,78	0,50	35,90
4	4	1,50	0,68	54,6
5	5	0,65	0,39	40,0
6	6	0,76	0,55	27,63
7	7	0,91	0,66	27,47
8	8	0,70	0,53	24,2
9	9	1,20	0,74	38,33
10	10	0,69	0,43	37,68

 η^* randamentul procesului de filtrareTabelul 49. Dependența concentrațiilor O₂ din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

Nr. proba	Timp [zile]	O ₂ [mg/l]	
		influent	efluent
1	1	7,2	7,0
2	2	7,8	7,8
3	3	7,5	7,2
4	4	7,0	7,1
5	5	7,4	7,5
6	6	7,3	7,0
7	7	7,4	7,7
8	8	7,2	6,9
9	9	6,8	7,0
10	10	7,0	6,9

Tabelul 50. Dependența concentrațiilor NH₃ din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

Nr. proba	Timp [zile]	NH ₃ [mg/l]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	0,69	0,29	57,9
2	2	0,90	0,35	61,1
3	3	0,72	0,20	72,2
4	4	0,88	0,38	56,8
5	5	0,58	0,22	62,1
6	6	0,86	0,41	52,3
7	7	0,95	0,36	62,1
8	8	0,74	0,32	56,75
9	9	0,64	0,26	59,37
10	10	0,76	0,35	53,94

 η^* randamentul procesului de filtrare

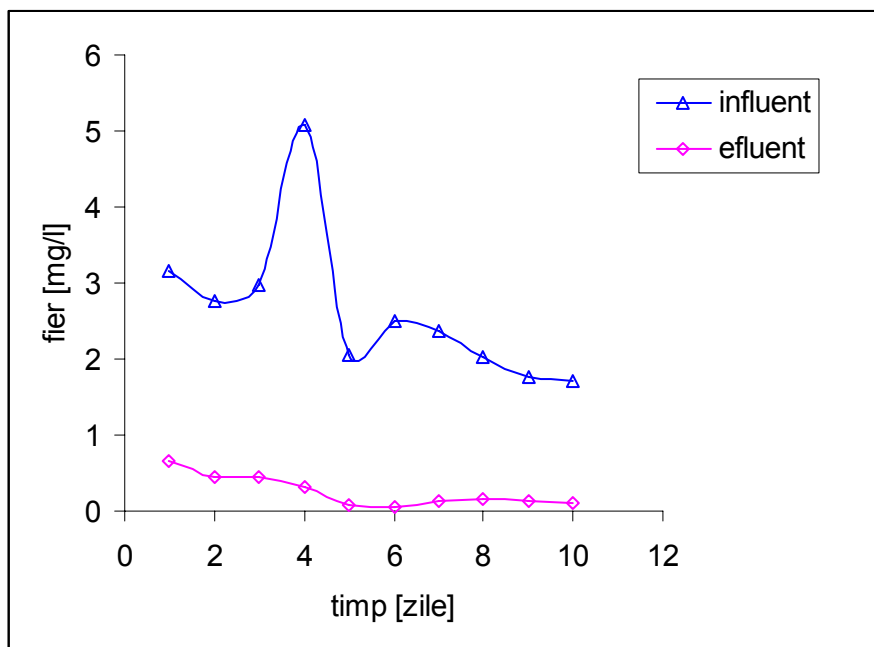


Figura 35. Dependența concentrațiilor fierului din apa aerată (influent) și filtrată pe filtrul zeolitic F1 (efluent) de timp

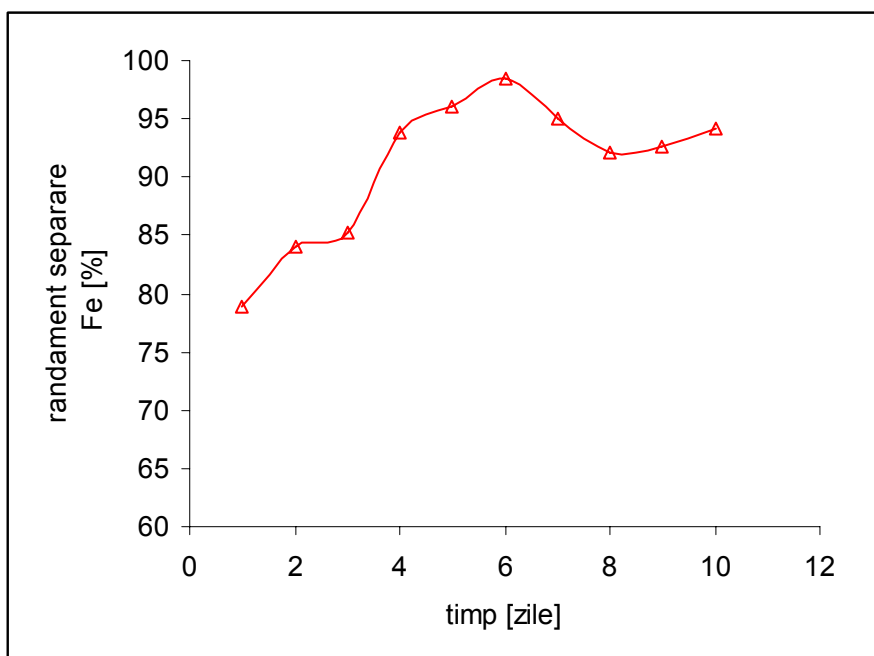


Figura 36. Dependența randamentelor de separare a fierului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1 de timp

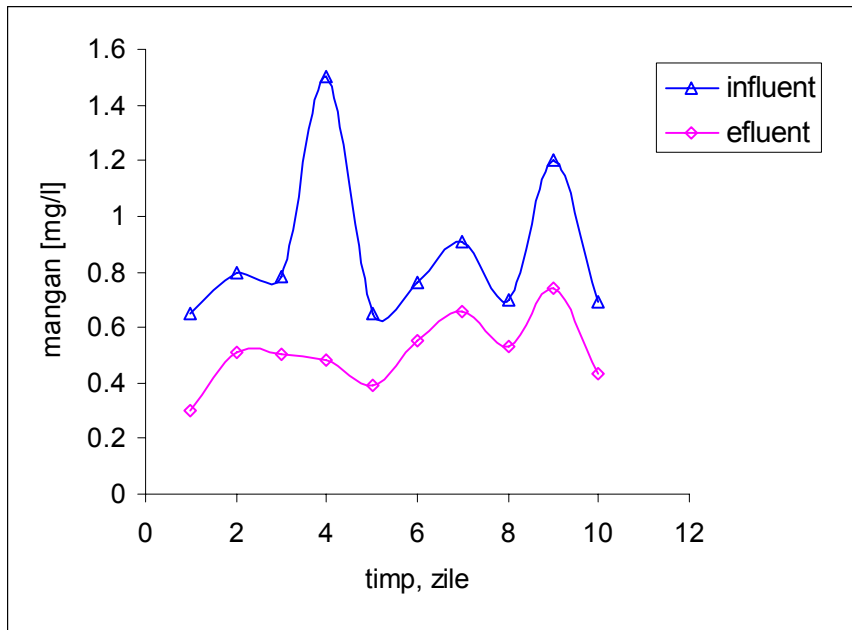


Figura 37. Dependența concentrațiilor manganului din apa aerată (influent) și filtrată pe filtrul zeolitic F1(efluent) de timp

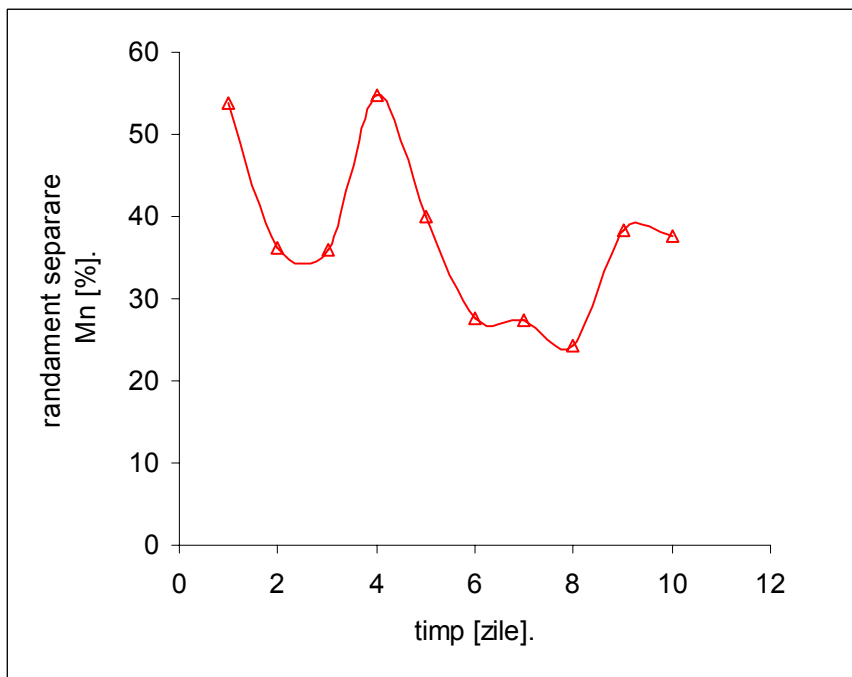


Figura 38. Dependența randamentelor de separare a manganului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1 de timp

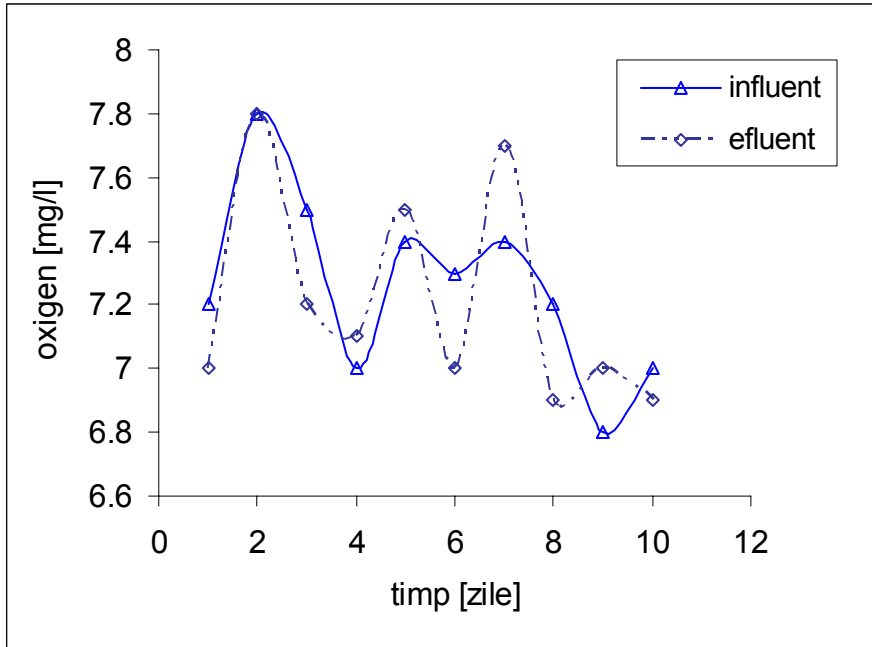


Figura 39. Dependența concentrațiilor oxigenului dizolvat din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

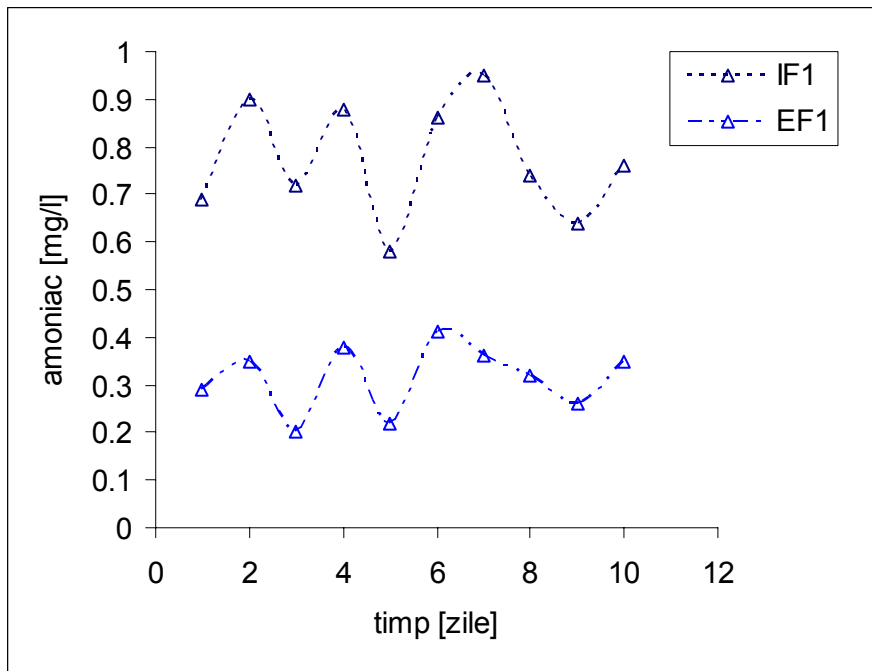


Figura 40. Dependența concentrațiilor amoniacului din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

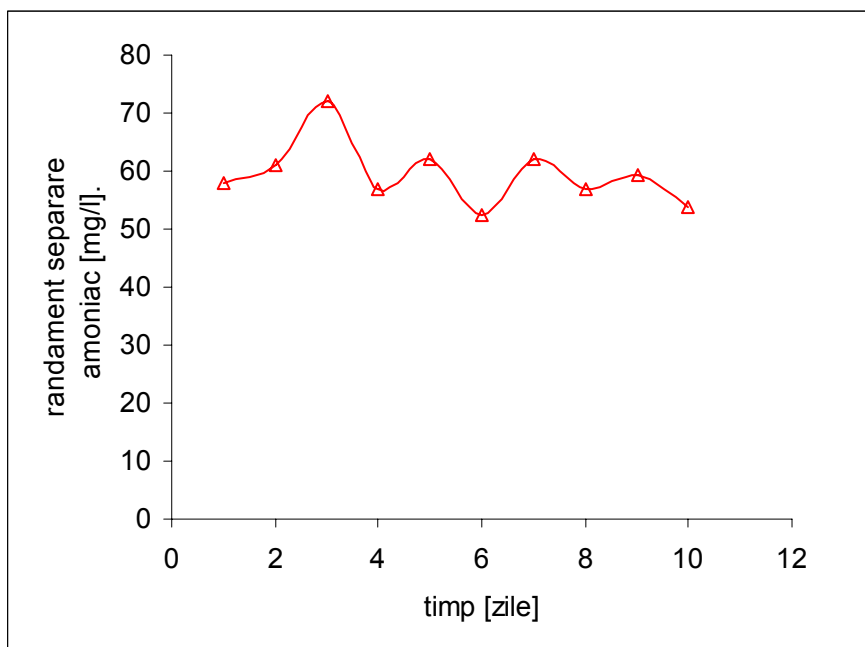


Figura 41. Dependența randamentelor de separare a ionilor de amoniu din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1 de timp

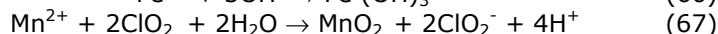
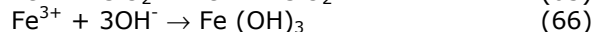
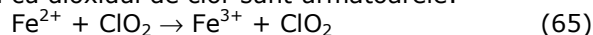
Faza a doua. Oxidarea avansată a fierului și manganului cu ClO_2 și filtrarea precipitatelor pe filtru zeolitic F2

Pentru îndepărtarea avansată a fierului și manganului din probele de apă aerată filtrate anterior pe zeolit natural, s-au utilizat soluții de dioxid de clor în amestec cu clor. Dozarea oxidanților s-a efectuat în timp de 10 zile astfel încât să existe un raport superior celui stoichiometric între $\text{Fe}:\text{ClO}_2$ și $\text{Mn}:\text{ClO}_2$ și anume 1:1,5. Debitul soluției conținând oxidanți a fost reglat zilnic în funcție de concentrațiile celor două metale din camera de reacție, figura 34.

Concentrațiile fierului și manganului din camera de reacție sunt prezentate în tabelele 51 și 52. Valorile acestora sunt aproape identice cu cele determinate la ieșirea din filtrul zeolitic F1, figurile 42 și 43. Pentru calculul dioxidului de clor necesar la oxidarea acestor ioni s-a utilizat relația:

$$D_{\text{ClO}_2} = (C_{\text{Fe}} \cdot 1,2 + C_{\text{Mn}} \cdot 2,5) \times 1,5 \quad (64)$$

Reacțiile fierului și manganului cu dioxidul de clor sunt următoarele:



Concentrațiile dioxidului de clor și ale clorului calculate și introduse în camera de amestec au fost cuprinse în domeniile de 1,72-3,05 mg/l și respectiv 0,81-1,26 mg/l, tabelele 53 și 54 și figurile 44 și 45. Procesele de oxidare cu ClO_2 au avut loc în 30 minute, timpul de staționare a apei în camera de reacție. Precipitatele formate au fost în continuare separate prin filtrare pe filtrul zeolitic F2. Concentrațiile fierului (II) și manganului (II) din efluenții filtrului, analizați pe o perioadă de 10 zile, au

VIII.2. precipitarea și separarea avansată a fierului și manganului din ape de adâncime 101

arătat că valorile reziduale au fost minime în ambele cazuri: 0,01-0,03 mg/l pentru fier și respectiv 0,01-0,048 mg/l pentru mangan. Acestea s-au situat sub concentrațiile maxim admise, de 0,20 mg/l pentru fier și 0,50 mg/l pentru mangan.

Prezența dioxidului de clor rezidual în efluenți, în concentrații de 0,58-1,20 mg/l, reprezentând aprox. 34,9% din oxidantul introdus, a demonstrat că nu este necesară introducerea unui exces peste valorile stoichiometrice pentru realizarea oxidării avansate a celor două metale, tabelul 55 și figura 46. Cloritul rezultat, 0,66-1,10 mg/l, a reprezentat 51-65% din dioxidul de clor reacționat.

Tabelul 51. Evoluția concentrațiilor fierului din camera de reacție (CR), intrare și ieșire filtrul zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Concentrația fierului [mg/l]		
		CR	Intrare filtru F2	Ieșire filtru F2
1	1	0,83	0,58	0,02
2	2	0,38	0,35	0,01
3	3	0,41	0,37	0,01
4	4	0,24	0,21	0,01
5	5	0,17	0,17	0,03
6	6	0,25	0,24	0,02
7	7	0,21	0,2	0,028
8	8	0,15	0,13	0,03
9	9	0,11	0,1	0,012
10	10	0,1	0,08	0,01

Tabelul 52. Evoluția concentrațiilor manganului din camera de reacție (CR), intrare și ieșire filtrul zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. Proba	Timp [zile]	Concentrația manganului [mg/l]		
		CR	Intrare filtru F 2	Ieșire filtru F2
1	1	0,29	0,25	0,01
2	2	0,42	0,4	0,02
3	3	0,47	0,44	0,05
4	4	0,73	0,72	0,04
5	5	0,41	0,41	0,025
6	6	0,53	0,52	0,032
7	7	0,68	0,67	0,035
8	8	0,51	0,5	0,03
9	9	0,76	0,74	0,048
10	10	0,42	0,40	0,022

Tabelul 53. Concentrațiile ClO_2 calculate pentru oxidarea Fe (II) și Mn (II)

Nr. proba	Timp [zile]	ClO_2 (Fe) [mg/l]	ClO_2 (Mn) [mg/l]
1	1	1,5	1,08
2	2	0,68	1,6
3	3	0,74	1,76
4	4	0,43	2,74
5	5	0,31	1,54
6	6	0,45	1,98
7	7	0,38	2,55
8	8	0,27	1,91
9	9	0,2	2,85
10	10	0,18	1,54

Tabelul 54. Concentrațiile ClO_2 și Cl_2 dozate în probele de apă din camera de reacție

Nr. proba	Timp [zile]	ClO_2 [mg/l]	Cl_2 [mg/l]
1	1	2,58	1,2
2	2	2,28	1,1
3	3	2,5	1,2
4	4	3,17	1,5
5	5	1,85	0,87
6	6	2,43	1,15
7	7	2,93	1,26
8	8	2,18	1,05
9	9	3,05	1,44
10	10	1,72	0,81

Tabelul 55. Concentrațiile ClO_2^- și ClO_2 rezidual din efluenții filtrului zeolitic F2

Nr. proba	Timp [zile]	ClO_2^- [mg/l]	ClO_2 rez. [mg/l]
1	1	1,1	0,85
2	2	0,86	0,79
3	3	0,88	0,9
4	4	1,1	1,2
5	5	0,73	0,62
6	6	0,94	0,77
7	7	0,98	1,05
8	8	0,72	0,75
9	9	1,05	1,1
10	10	0,66	0,58

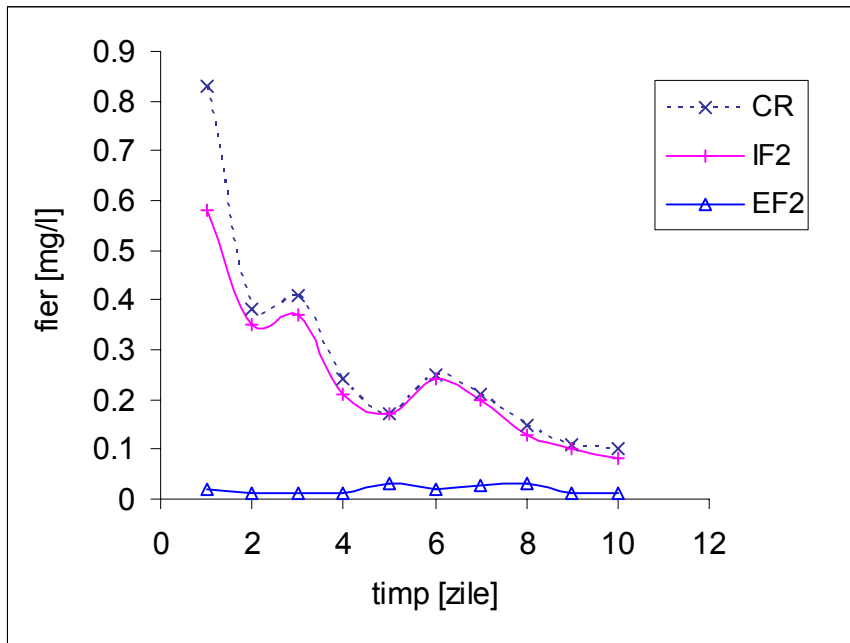


Figura 42. Concentrațiile fierului din camera de reacție, influențul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

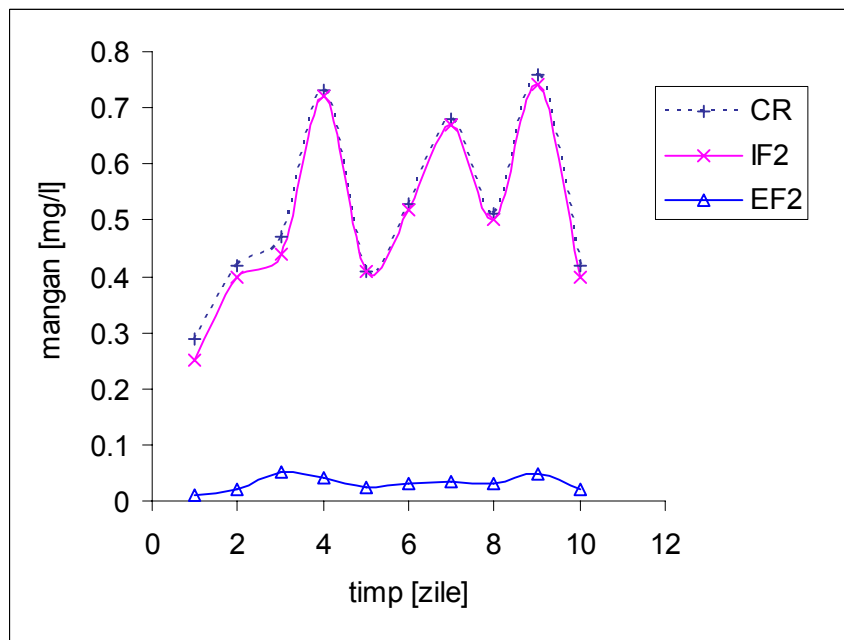


Figura 43. Concentrațiile manganului din camera de reacție, influențul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

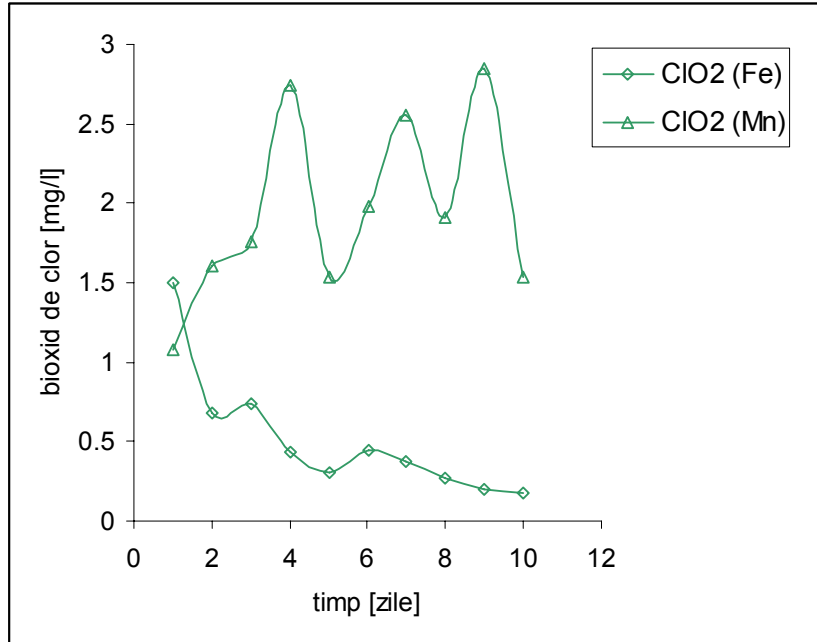


Figura 44. Concentrațiile dioxidului de clor utilizate pentru oxidarea Fe (II) și Mn (II) în camera de reacție

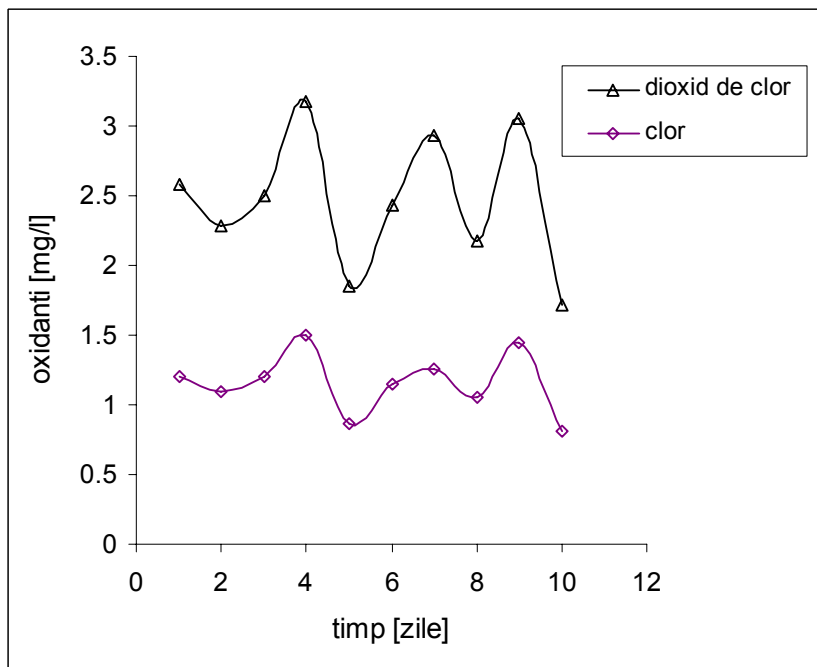


Figura 45. Concentrațiile dioxidului de clor și clorului introduse în camera de reacție, în funcție de timp

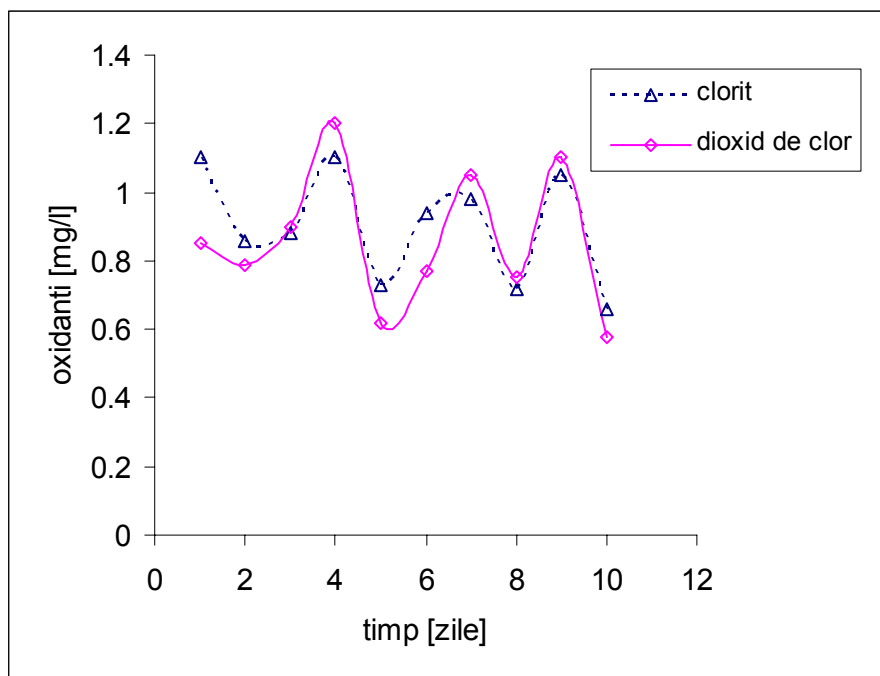
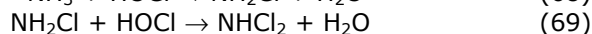
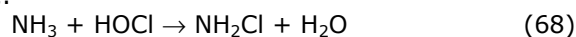


Figura 46. Concentrațiile cloritului și dioxidului de clor rezidual din efluenții filtrului zeolitic F2

Faza a treia. Conversia ionilor de amoniu în cloramine

Prin analiza comparativă a concentrațiilor amoniacului din influentul filtrului zeolitic F1 și din camera de amestec, s-a determinat că o parte din acesta nu a mai fost regăsit în camera de reacție în proporție de 52.4-73.1%, datorită proceselor de reținere în zeolit, tabelul 56 și figura 47. Amoniacul remanent din apă prin reacția cu clorul introdus o dată cu dioxidul de clor, a fost convertit în mono – și dicloramină, conform reacțiilor de substituție:



Suma concentrațiilor cloraminelor din influentul filtrului F2 în timp de 10 zile a fost cuprinsă în intervalul 0,62-1,26 mg/l. și este prezentată în tabelul 57 și figura 48. Concentrațiile cloraminelor nu s-au modificat semnificativ prin filtrarea probelor de apă: valorile din efluent au reprezentat 88-94,1% din cele determinate în influent (tabelul 58). Raportul masic mediu dintre clorul introdus odată cu dioxidul de clor și amoniacul remanent după filtrare, a fost 3,8:1 mg/l:mg/l. Specia dominantă a fost monocloramina, 0,46-0,78 mg/l, reprezentând 77,1-86,4% din suma cloraminelor determinate în efluentul filtrului zeolitic F2, tabelul 59 și figura 49. Dicloramina s-a format în concentrații minime, 0,10-0,26 mg/l.

Pentru ca raportul dintre clor și amoniac a fost mai mic decât cel stoichiometric, 4,2:1, mg/l:mg/l, amoniacul a reacționat parțial, 0,13-0,26 mg/l. Concentrațiile remanente din apele tratate, 0,03-0,13 mg/l, au reprezentat 60-

86,6% în cele calculate conform reacțiilor de formare a cloraminelor, tabelul 59 și figura 50.

Sintetic, rezultate obținute în cadrul ciclului 1 de tratare, sunt prezentate în figurile 51-54. Utilizând concentrațiile medii pentru analiza datelor, se observă că fierul a fost separat în cea mai mare parte în prima faza de filtrare (F1), 89 %. Prin oxidare cu dioxid de clor și filtrare în faza a doua (F2), s-au obținut concentrații minime, 0,18 mg/l.

În cazul manganului, rezultatele obținute în prima faza sunt mai mici decât pentru fier, 37,6 %. Manganul a fost oxidat și separat în cea mai mare parte în faza a doua, când s-a determinat concentrația reziduală medie de 0,022 mg/l. Amoniacul a fost îndepărtat prin filtrare în prima faza în proporție de 62,1%, iar prin conversia în cloramine valoarea remanentă a fost minimă, 0,092 mg/l, figura 20.

Compușii formați prin introducerea ClO_2 și Cl_2 , clorit, monocloramina și dicloramina, au avut următoarele concentrații medii: 0,90 mg/l, 0,69 mg/l și respectiv 0,19 mg/l, figura 21. Prezența dioxidului de clor rezidual, 0,86 mg /l, arata că oxidantul a fost utilizat în exces.

Tabelul 56. Concentrațiile NH_3 separat (1) și dizolvat (2) din probele de apă de adâncime tratate

Nr. proba	Timp [zile]	NH_3 (1) [mg/l]	NH_3 (2) [mg/l]
1	1	0,45	0,29
2	2	0,57	0,3
3	3	0,49	0,18
4	4	0,55	0,35
5	5	0,36	0,22
6	6	0,45	0,41
7	7	0,59	0,36
8	8	0,42	0,32
9	9	0,38	0,26
10	10	0,41	0,35

Tabelul 57. Evoluția amoniacului din camera de reacție și a cloraminelor ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2$) din influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	NH_3 [mg/l] CR	Cloramine [mg/l]	
			IF2	EF2
1	1	0,29	1,05	0,88
2	2	0,30	1,06	0,91
3	3	0,18	0,62	0,56
4	4	0,35	1,1	0,99
5	5	0,22	0,74	0,69
6	6	0,41	1,26	1,1
7	7	0,36	1,15	1,03
8	8	0,32	1,02	0,97
9	9	0,26	0,84	0,77
10	10	0,35	1,1	1,05

Tabelul 58. Distribuția NH_2Cl și NHCl_2 din efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	NH_2Cl [mg/l]	NHCl_2 [mg/l]
1	1	0,73	0,15
2	2	0,75	0,16
3	3	0,46	0,10
4	4	0,78	0,21
5	5	0,56	0,13
6	6	0,80	0,30
7	7	0,77	0,26
8	8	0,69	0,28
9	9	0,60	0,17
10	10	0,83	0,22

Tabelul 59. Concentrațiile NH_3 reacționat pentru formarea cloraminelor și liber din probele de apă tratate

Nr. proba	Timp [zile]	Amoniac [mg/l]		
		reacționat	liber	
			calculat	analizat
1	1	0,21	0,08	0,05
2	2	0,22	0,08	0,045
3	3	0,13	0,05	0,03
4	4	0,24	0,11	0,08
5	5	0,16	0,06	0,04
6	6	0,26	0,15	0,13
7	7	0,25	0,11	0,10
8	8	0,23	0,09	0,07
9	9	0,18	0,08	0,06
10	10	0,23	0,12	0,10

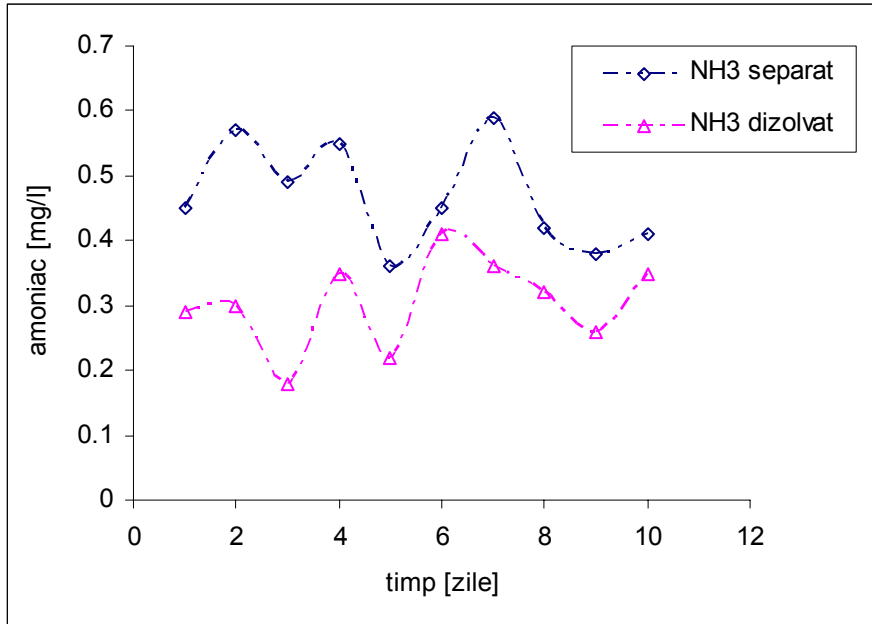


Figura 47. Dependențele concentrațiilor amoniacului volatil și legat sub formă de cloramine din camera de reacție de timp

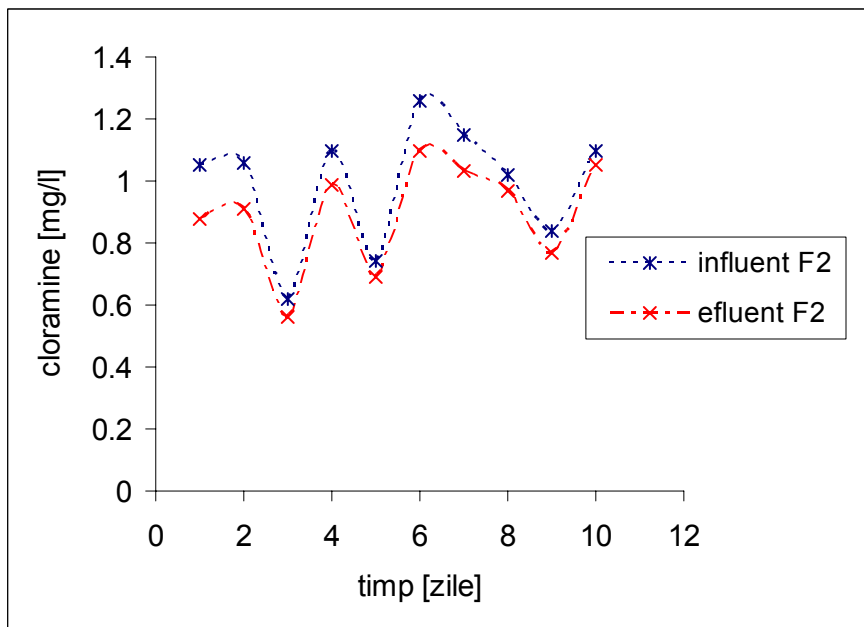


Figura 48. Dependențele concentrațiilor cloraminelor ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2$) din influentul și efluentul filtrului zeolitic F2 de timp

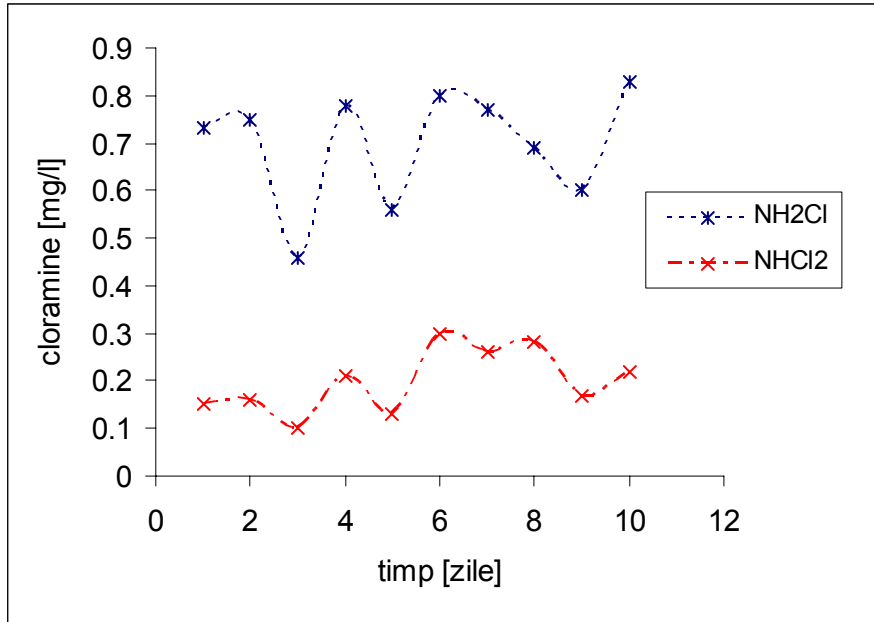


Figura 49. Variațiile concentrațiilor mono - și dicloraminei din influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

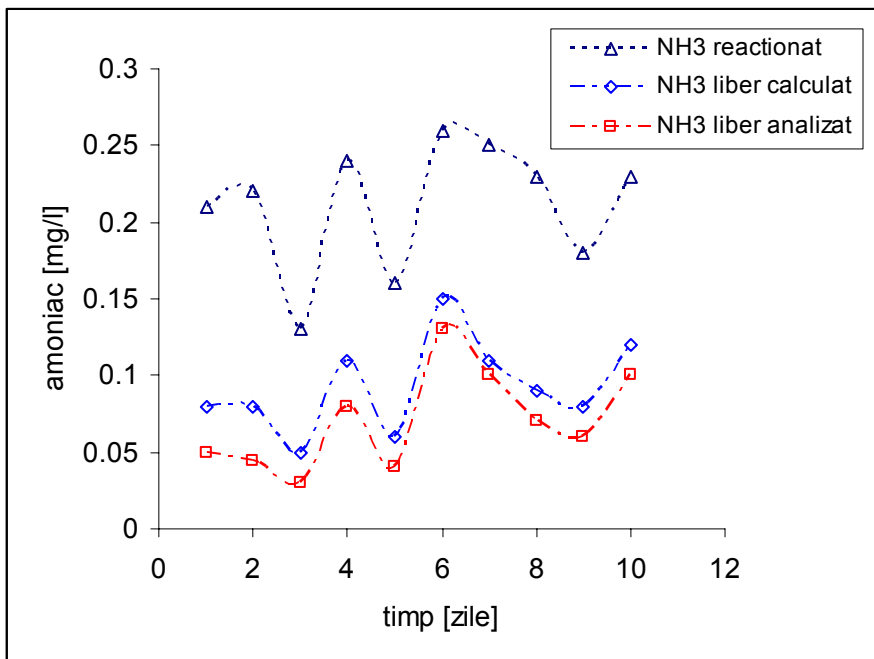


Figura 50. Dependențele concentrațiilor amoniacului reacționat cu clorul și liber de timp

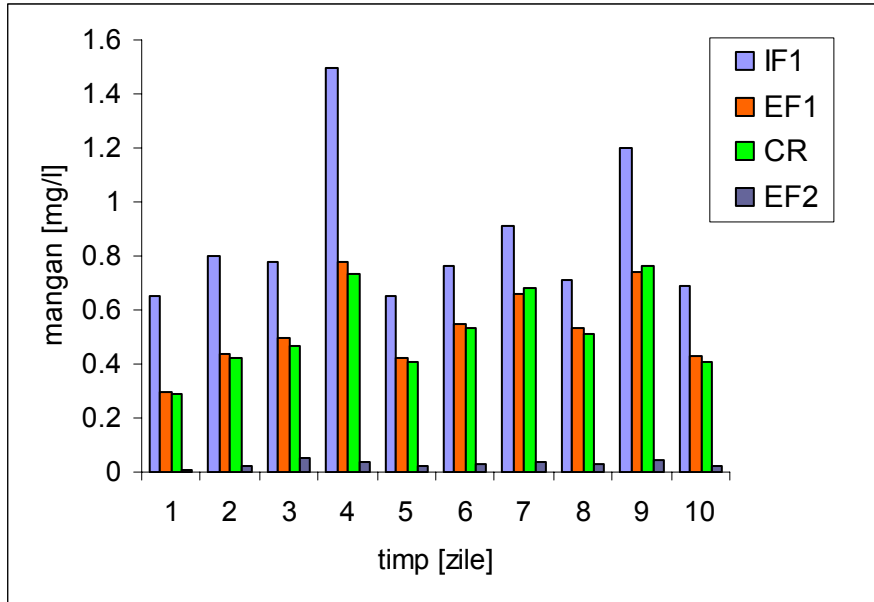


Figura 51. Evoluția concentrațiilor medii ale Fe {II} în funcție de fazele tratării pentru ciclul 1 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CR = camera de reacție; EF2 = efluent filtrul 2

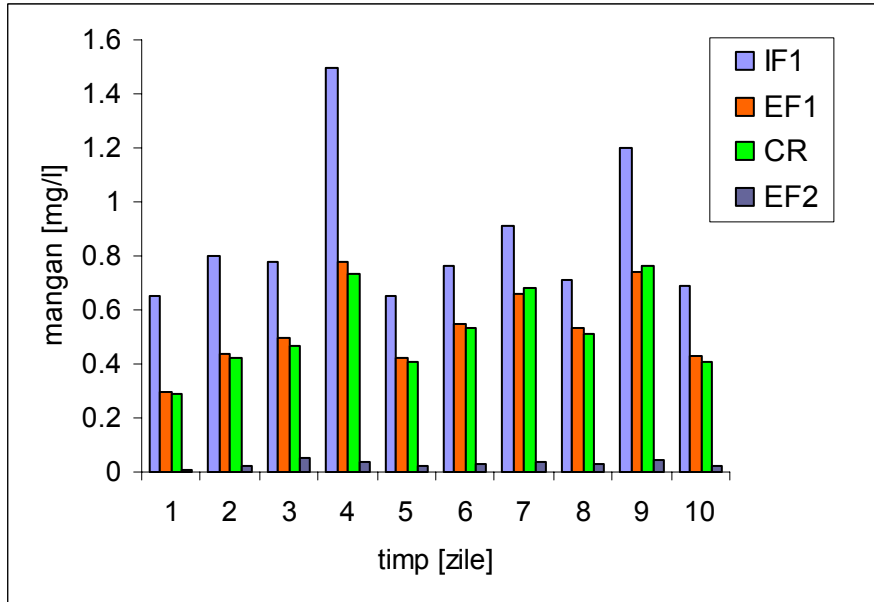


Figura 52. Evoluția concentrațiilor medii ale Mn {II} în funcție de fazele tratării pentru ciclul 1 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CR = camera de reacție; EF2 = efluent filtrul 2

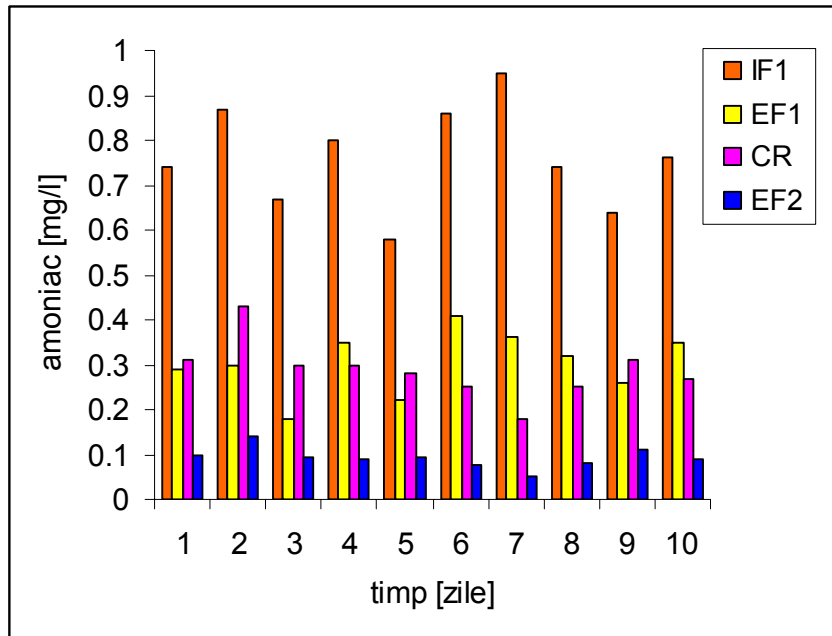


Figura 53. Evoluția concentrațiilor medii ale NH_3 în funcție de fazele tratării pentru ciclul 1 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CR = camera de reacție; EF2 = efluent filtrul 2

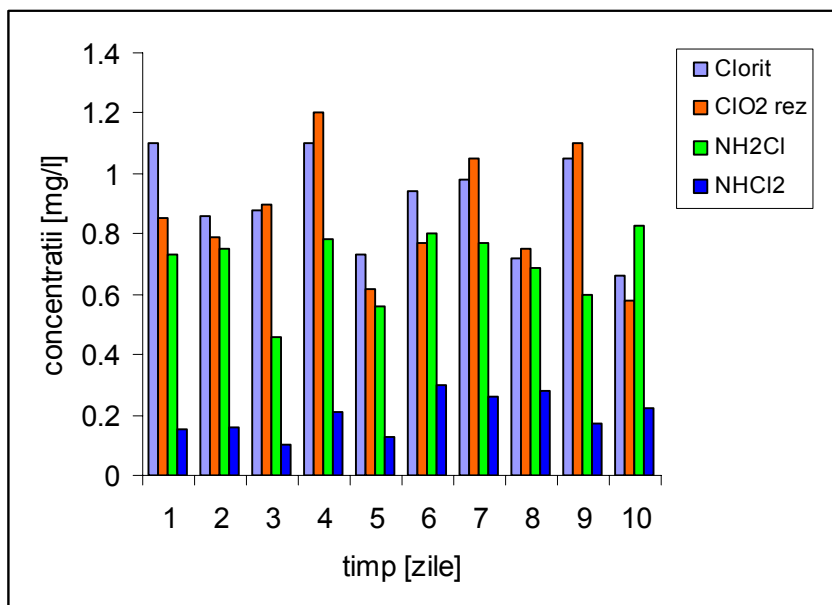


Figura 54. Evoluția concentrațiilor medii ale mono-, dicloraminei, cloritului și dioxidului de clor rezidual din efluentul filtrului zeolitic F2, pentru ciclul 1 de funcționare

Concluzii

În prima fază a procesului de tratare, separarea fierului și manganului din probe de apă de adâncime s-a efectuat prin oxidarea lor cu aer și filtrarea precipitatelor formate pe zeolit natural având granulația de 1-5 mm, cu viteza de 7 m/h. Separarea amoniacului a avut loc prin adsorbție și volatilizare. Îndepărtarea Fe(II), Mn(II) și NH₃ s-a realizat în proporție de 78,80-98,40% pentru fier, 24,2-54,6% pentru mangan și 52,3-72,2% pentru amoniac.

Utilizarea raportului masic superior celui stoichiometric, Fe(II):ClO₂ și Mn(II):ClO₂ de 1:1,5, a permis oxidarea avansată a metalelor iar prin filtrare pe zeolit natural s-au obținut valori reziduale minime, 0,01-0,03 mg/l pentru fier și respectiv 0,01-0,048 mg/l pentru mangan. Prezenta dioxidului de clor rezidual în efluenți, în concentrații de 0,58-1,20 mg/l, reprezentând aprox. 34,9% din oxidantul introdus, a arătat că nu este necesar introducerea unui exces față de raportul stoichiometric pentru realizarea oxidării avansate a celor două metale. Cloritul rezultat a reprezentat 51-65% din dioxidul de clor reacționat.

Amoniacul remanent după aerare-filtrare a fost convertit parțial în mono- și dicloramina prin reacțiile de substituție cu clorul, introdus o dată cu dioxidul de clor. În condițiile de pH = 7,1-7,4 și raport masic mediu între clor și amoniac, 3,8:1 mg/l:mg/l, specia dominantă a fost monocloramina, 0,46-0,78 mg/l, iar dicloramina s-a format în concentrații reduse, 0,10-0,26 mg/l. Concentrațiile remanente ale amoniacului din apele tratate a fost de 0,03-0,13 mg/l.

B. Ciclul al doilea. Oxidarea fierului și manganului cu dioxid de clor utilizând rapoarte stoichiometrice

În cadrul ciclului al doilea s-au analizat cele 3 faze ale procesului de tratare.

Faza întâi. Filtrarea apei aerate pe filtru zeolitic

Ciclul doi de tratarea apelor de adâncime a avut loc de asemenea timp de 10 zile. În această perioadă concentrațiile ionilor ferosi din probele de apă s-au situat în intervalul 0,53-1,53 mg/l, tabelul 60 și figura 55. Prin aerare și filtrare pe zeolit indigen, valorile inițiale au scăzut la 0,14-0,34 mg/l. Concentrațiile manganului, 0,56-0,82 mg/l, s-au diminuat până la 0,40-0,64 mg/l, tabelul 61 și figura 56. Similar celor determinate în cazul primului ciclu de tratare, randamentele de separare a fierului prin oxidare cu oxigenul din aer urmată de filtrare, 74,2-88,37% au fost superioare celor obținute pentru mangan, 17,4-47,9%, figurile 57 și 58. La valorile pH-lui probelor de apă, pH = 7,2-7,5, oxidarea manganului are loc în proporție redusă.

Concentrațiile oxigenului din probele de apă aerate și filtrate au fost similare, 6,8-7,6 mg/l și respectiv 6,9-7,8 mg/l, tabelul 62. Valorile lor apropiate arată că oxigenul introdus în apă prin aerare a fost consumat în procesele de oxidare ale fierului și manganului, figura 59.

Amoniacul din apele de adâncime aerate, 0,54-0,91 mg/l, s-a diminuat după filtrare pe filtrul zeolitic F1 până la 0,18-0,43 mg/l, tabelul 63 și figura 60. Randamentele pentru separarea amoniacului prin procesele de adsorbție și volatilizare au fost cuprinse în intervalul 53,7-76,2%, figura 61.

Valorile medii ale indicatorilor din apa filtrată timp de 10 zile pe filtrul zeolitic F1, au fost următoarele: fier = 0,20 mg/l, mangan = 0,47 mg/l, amoniu = 0,29 mg/l.

Tabelul 60. Dependența concentrațiilor fierului din apa aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	Fe [mg/l]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	1,53	0,34	78
2	2	0,75	0,12	84,6
3	3	0,89	0,23	74,2
4	4	0,53	0,14	73,5
5	5	1,45	0,18	87,6
6	6	1,29	0,15	88,37
7	7	1,4	0,24	82,86
8	8	1,37	0,28	79,56
9	9	1,1	0,21	80,1
10	10	0,91	0,12	86,81

 η^* randamentul procesului de filtrare

Tabelul 61. Dependența concentrațiilor manganului din apa aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	Mn [mg/l]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	0,56	0,4	28,5
2	2	0,69	0,57	17,4
3	3	0,61	0,42	31,1
4	4	0,59	0,43	27,1
5	5	0,80	0,45	43,7
6	6	0,72	0,40	44,4
7	7	0,73	0,38	47,9
8	8	0,82	0,52	36,5
9	9	0,81	0,64	20,9
10	10	0,77	0,56	27,2

 η^* randamentul procesului de filtrareTabelul 62. Dependența concentrațiilor O₂ din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

Nr. proba	Timp [zile]	O ₂ [mg/l]	
		influent	efluent
1	1	7,4	7,5
2	2	7,1	7,3
3	3	7,6	7,8
4	4	7,6	7,1
5	5	7,2	7,0
6	6	7,3	7,0
7	7	7,0	7,2
8	8	7,2	6,9
9	9	6,8	7,0
10	10	7,0	6,9

Tabelul 63. Dependența concentrațiilor NH₃ din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

Nr. proba	Timp [zile]	NH ₃ [mg/l]		η* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	0,68	0,31	54,4
2	2	0,91	0,43	63,7
3	3	0,83	0,3	63,8
4	4	0,65	0,3	53,8
5	5	0,79	0,28	64,6
6	6	0,66	0,25	62,1
7	7	0,55	0,18	76,2
8	8	0,54	0,25	53,7
9	9	0,71	0,31	56,3
10	10	0,62	0,27	56,4

η* randamentul procesului de filtrare

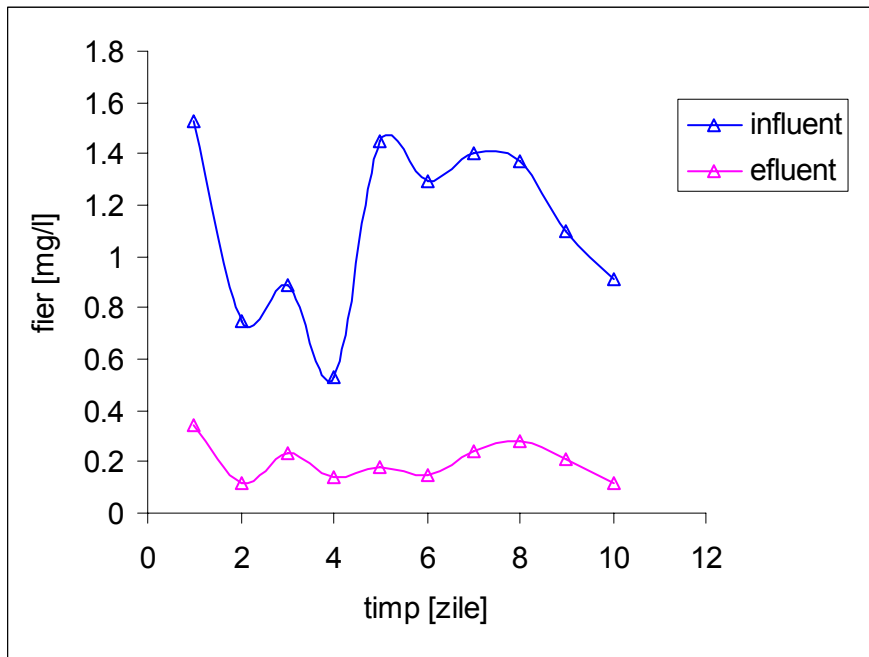


Figura 55. Dependența concentrațiilor fierului din apa aerată (influent) și filtrată pe filtrul zeolitic F1(efluent) de timp

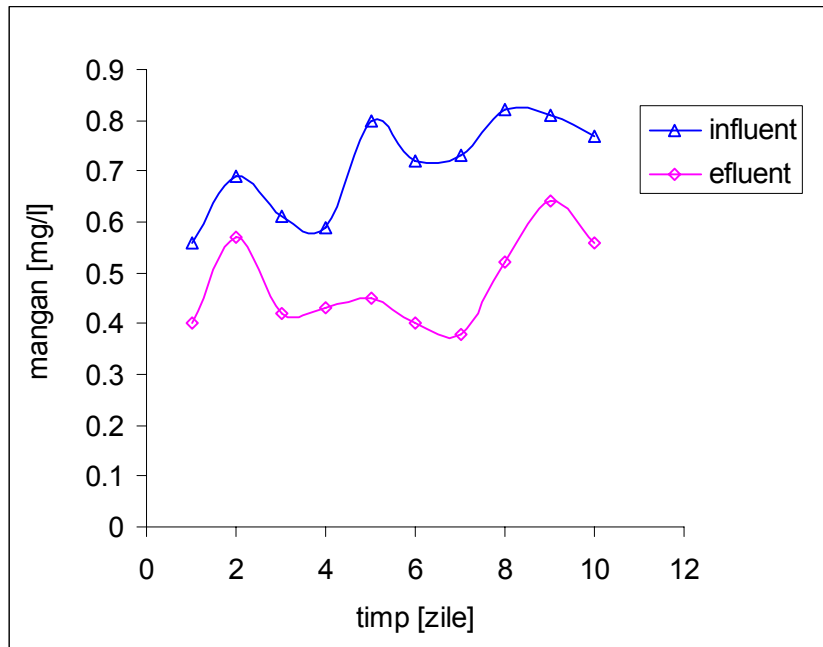


Figura 56. Dependența concentrațiilor manganului din apa aerată (influent) și filtrată pe filtrul zeolitic F1(efluent) de timp

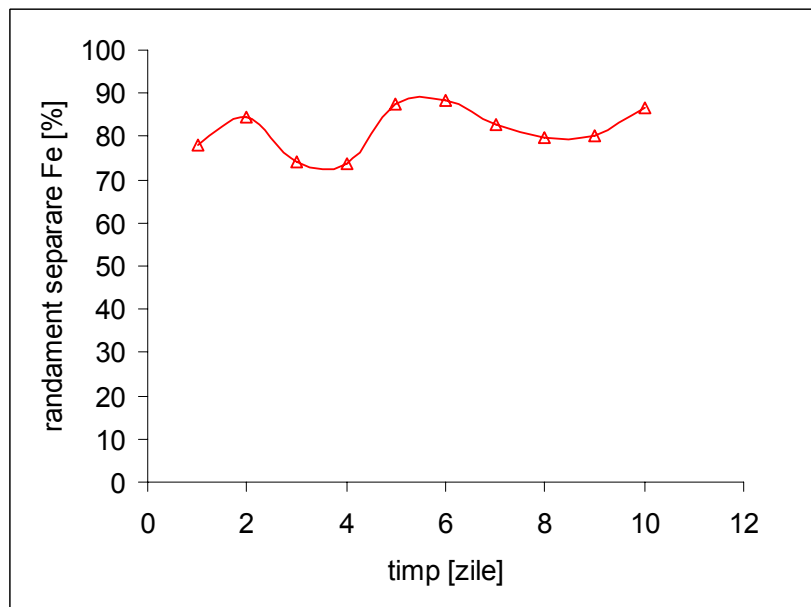


Figura 57. Variația randamentelor de separare a fierului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1, în funcție de timp

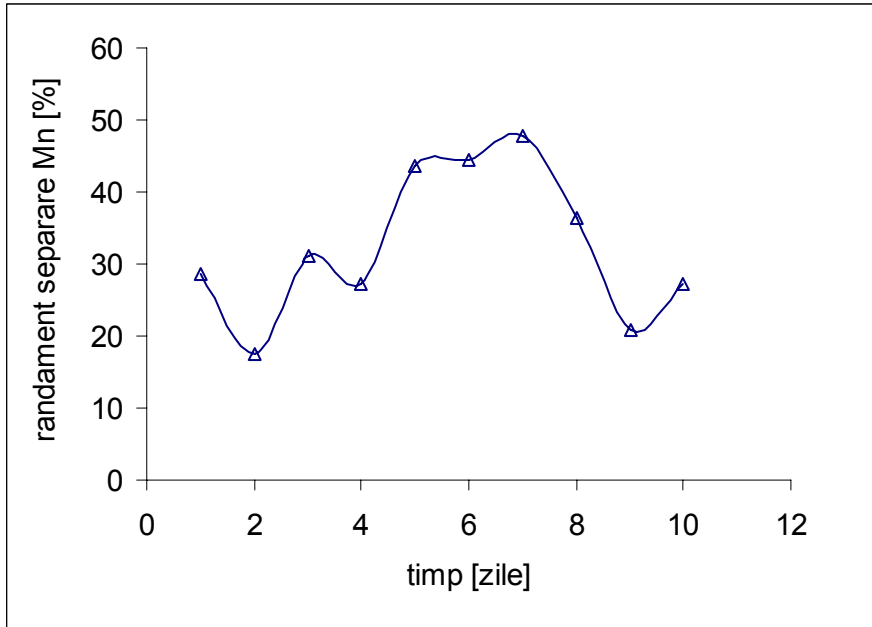


Figura 58. Variația randamentelor de separare a manganului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1, în funcție de timp

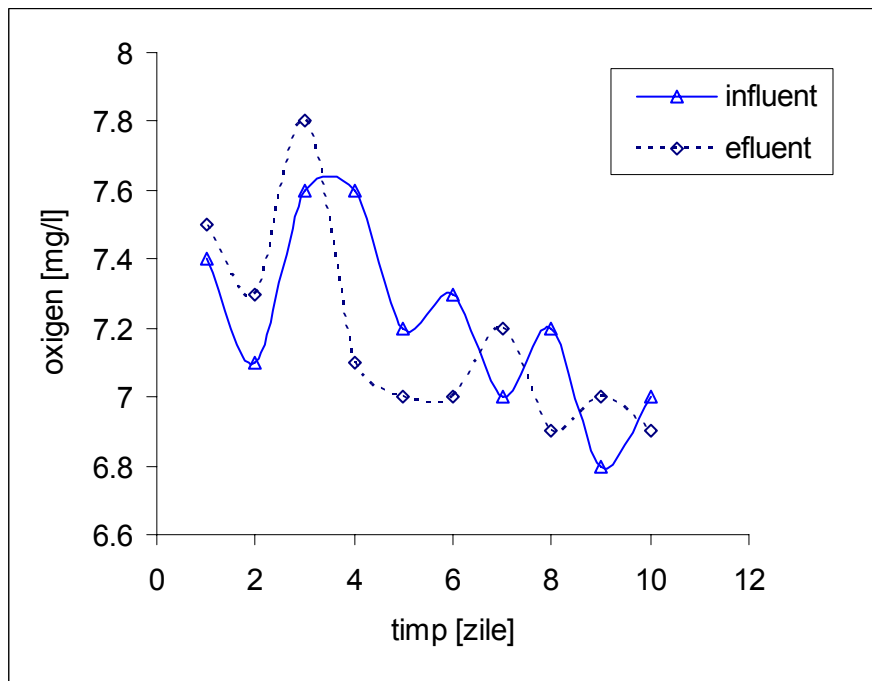


Figura 59. Dependența concentrațiilor oxigenului dizolvat din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

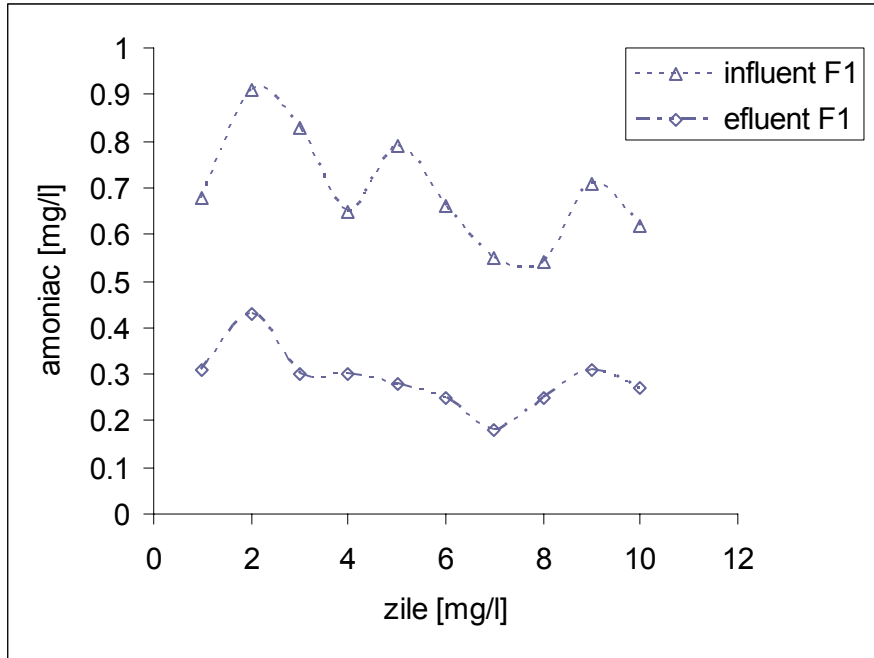


Figura 60. Dependența concentrațiilor amoniacului din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

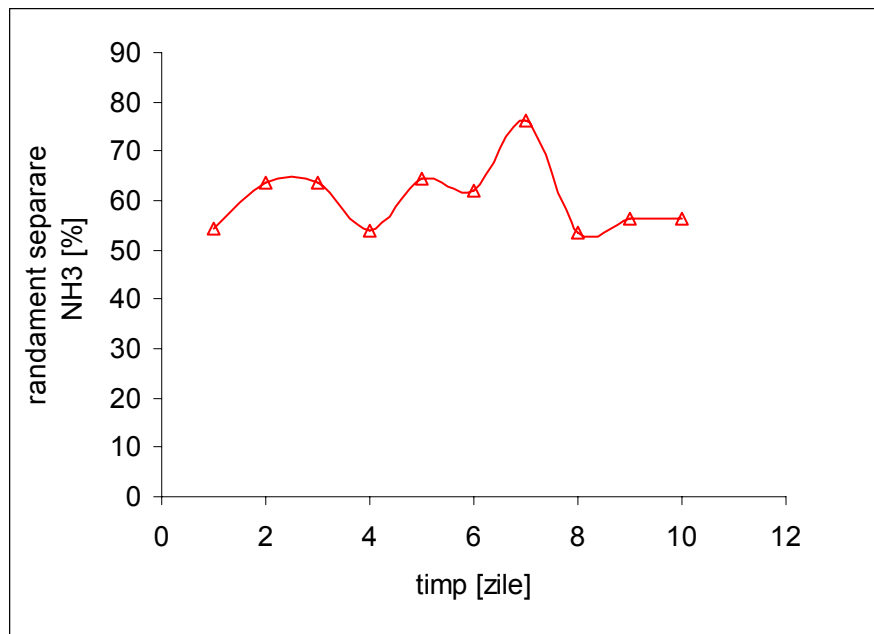


Figura 61. Variația randamentelor de separare a amoniacului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1, în funcție de timp

Faza a doua. Oxidarea avansată a fierului și manganului cu ClO₂ și filtrarea precipitatelor pe filtru zeolitic

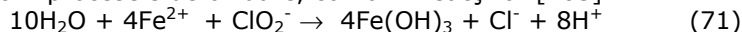
În ciclul 2 de tratare a apelor de adâncime pentru faza de oxidare a fierului și manganului s-au utilizat rapoarte Fe(II):ClO₂ și Mn(II):ClO₂ stoichiometrice, tabelele 64 și 65 și figurile 62 și 63. Pentru calcul concentrațiilor de dioxid de clor conform stoichiometriei, s-au folosit concentrațiile fierului și manganului determinate în camera de reacție:

$$D_{\text{ClO}_2} = C_{\text{Fe}} \cdot 1,2 + C_{\text{Mn}} \cdot 2,5 \quad (70)$$

Concentrațiile de dioxid de clor calculate pentru oxidarea Fe (II) și Mn (II) sunt prezentate în tabelul 66 și figura 64. Debitul soluției stoc conținând dioxid de clor și clor a fost reglat în funcție de concentrațiile fierului și manganului. O dată cu dioxidul de clor a fost introdus și clor, concentrațiile oxidanților situându-se între 1,21-1,79 mg/l și respectiv 0,56-0,84 mg/l, tabelul 67 și figura 65.

Oxidarea fierului și manganului din camera de reacție în timp de 30 de minute a fost urmată de filtrarea precipitatelor rezultate, hidroxidul feric și dioxidul de mangan pe filtrul zeolitic F2. Valorile remanente ale fierului și manganului din efluentul filtrului F2 au arătat ca, s-au realizat procese de oxidare și separare avansată a celor două metale: concentrațiile reziduale au fost 0,02-0,12 mg/l pentru fier și 0,01-0,05 mg/l pentru mangan, figurile 62 și 63. Pentru ambele metale valorile sunt sub cele maxim admise.

Și în cazul acestui ciclu a fost determinat dioxid de clor rezidual, 0,06-0,19 mg/l, reprezentând 3,9-14,2 % din concentrațiile introduse, tabelul 68 și figura 66. Cloritul format prin reducerea dioxidului de clor, 0,24-0,36 mg/l, a reprezentat 20,41-27,82 % din dioxidul de clor care a reacționat cu ionii de Fe(II) și Mn(II). Aceste observații demonstrează că și în cazul utilizării rapoartelor stoichiometrice între fiecare din cele două metale și dioxidul de clor, oxidantul a fost în exces față de concentrația necesară. În tratarea apelor cloritul format prin utilizarea dioxidului de clor reprezintă în medie 50-70 % din ClO₂, când nu participă în diferite reacții [60]. Faptul că a fost determinat în proporții mai reduse cu 29,5-42,2 %, iar concentrațiile remanente ale fierului și manganului au fost minime, arată că și cloritul a participat în procesele de oxidare, conform reacțiilor [105]:



Deși prin reacțiile de mai sus rezultă un exces de ioni de hidrogen, nu a avut loc variația pH-ului, datorită alcalinității apelor, de 5,1- 5,7 mval/l.

Tabelul 64. Evoluția concentrațiilor fierului din camera de reacție, intrare și ieșire filtrul zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Concentrația fierului [mg/l]		
		CR	Intrare filtru F2	Ieșire filtru F2
1	1	0,33	0,30	0,12
2	2	0,10	0,09	0,03
3	3	0,24	0,20	0,1
4	4	0,12	0,10	0,05
5	5	0,18	0,14	0,02
6	6	0,13	0,12	0,04
7	7	0,22	0,18	0,05
8	8	0,26	0,21	0,07
9	9	0,16	0,13	0,04
10	10	0,11	0,12	0,11

Tabelul 65. Evoluția concentrațiilor manganului (mg/l) din camera de reacție, intrare și ieșire filtrul zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Concentrația manganului [mg/l]		
		CR	Intrare filtru F 2	Ieșire filtru F2
1	1	0,38	0,36	0,02
2	2	0,55	0,52	0,03
3	3	0,43	0,37	0,04
4	4	0,42	0,35	0,01
5	5	0,44	0,42	0,02
6	6	0,42	0,38	0,02
7	7	0,45	0,42	0,03
8	8	0,52	0,48	0,03
9	9	0,64	0,60	0,02
10	10	0,57	0,53	0,05

Tabelul 66. Concentrațiile ClO_2 calculate pentru oxidarea fierului și manganului din camera de reacție

Nr. proba	Timp [zile]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]
1	1	0,39	0,95
2	2	0,12	1,4
3	3	0,29	1,1
4	4	0,14	1,05
5	5	0,22	1,1
6	6	0,16	1,05
7	7	0,26	1,12
8	8	0,31	1,3
9	9	0,19	1,6
10	10	0,13	1,4

Tabelul 67. Concentrațiile ClO_2 și Cl_2 dozate în apa din camera de reacție

Nr. proba	Timp [zile]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]
1	1	1,34	0,63
2	2	1,52	0,71
3	3	1,39	0,65
4	4	1,19	0,56
5	5	1,32	0,62
6	6	1,21	0,57
7	7	1,38	0,65
8	8	1,61	0,76
9	9	1,79	0,84
10	10	1,53	0,72

Tabelul 68. Concentrațiile ClO_2^- și ClO_2 rezidual din efluentul filtrului zeolitic F2 și ponderea lor față de ClO_2 introdus în camera de reacție

Nr. proba	Timp [zile]	ClO_2^- rez. [mg/l]	ClO_2^- rez. % (1)	ClO_2 rez. [mg/l]	ClO_2 rez. % (2)
1	1	0,32	27,82	0,19	14,2
2	2	0,36	24,65	0,06	4,0
3	3	0,31	24,8	0,14	10,2
4	4	0,24	21,42	0,07	5,9
5	5	0,26	21,31	0,10	7,6
6	6	0,24	21,23	0,08	6,6
7	7	0,29	23,2	0,13	9,4
8	8	0,34	23,28	0,15	9,3
9	9	0,36	21,17	0,09	5,1
10	10	0,3	20,41	0,06	3,9

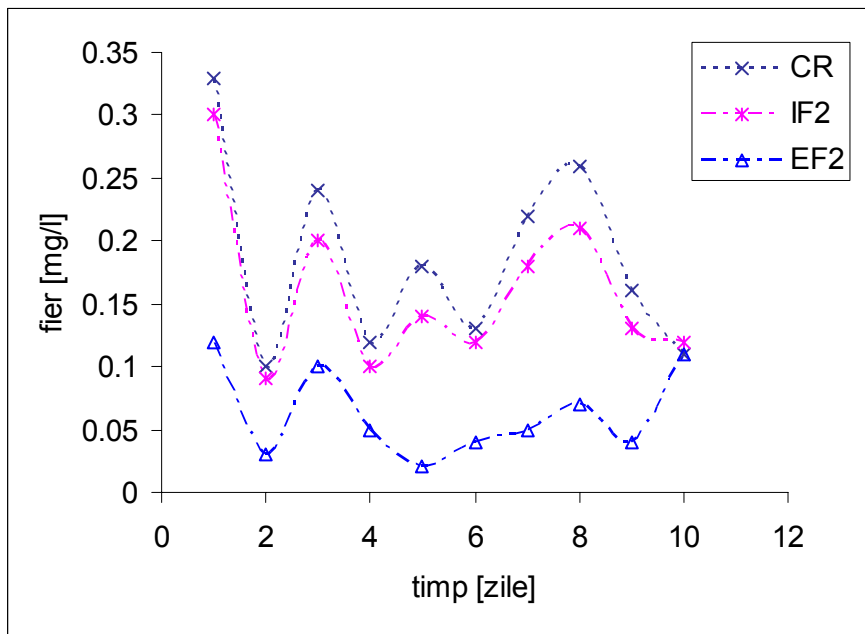


Figura 62. Concentrațiile fierului din camera de reacție, influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

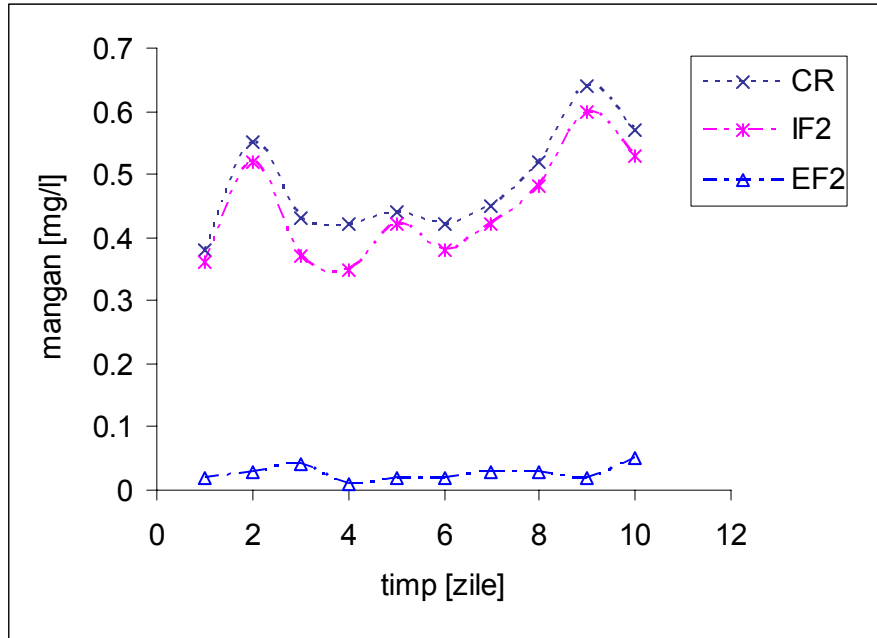


Figura 63. Concentrațiile manganului din camera de reacție, influențat și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

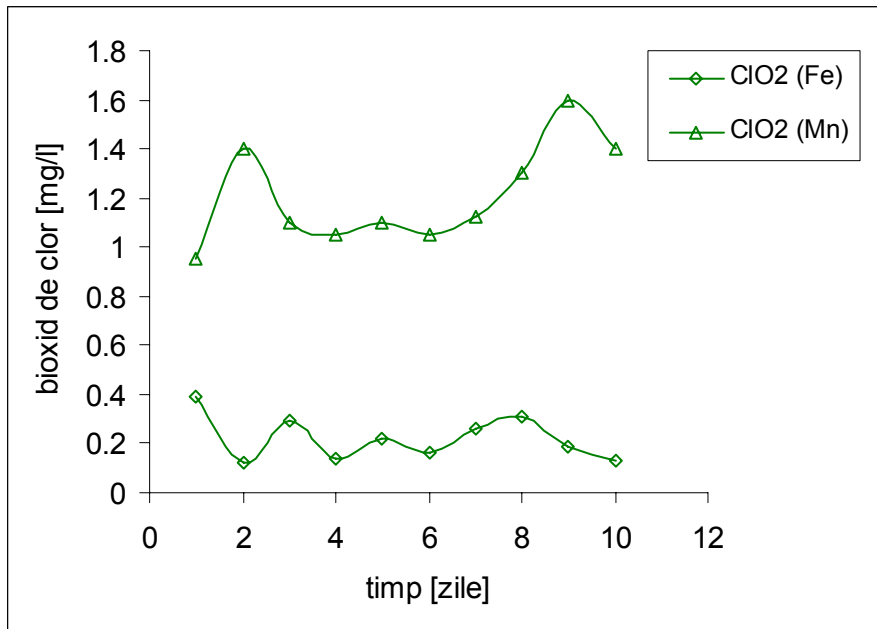


Figura 64. Concentrațiile dioxidului de clor calculate pentru oxidarea Fe (II) și Mn (II) din camera de reacție

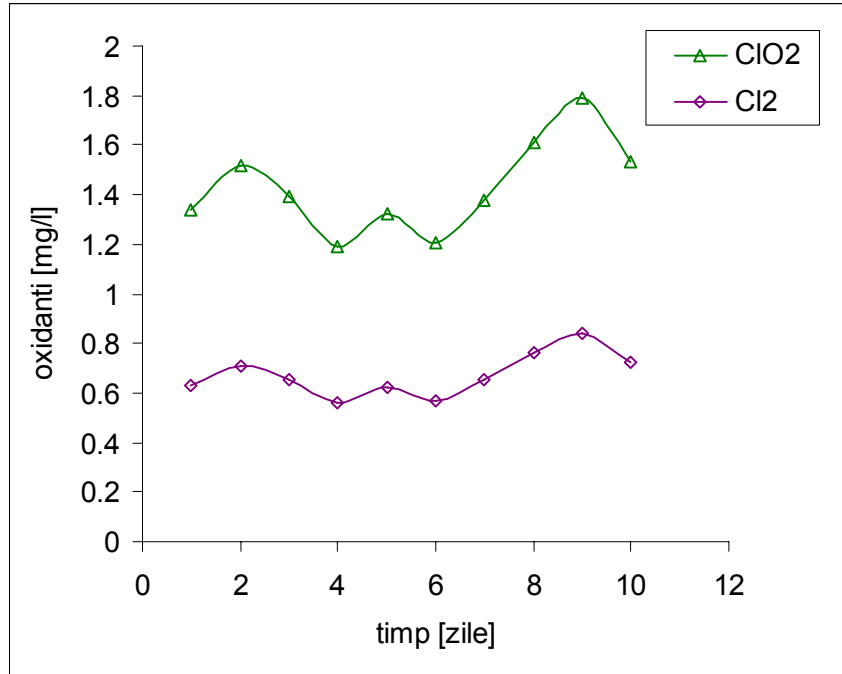


Figura 65. Concentrațiile dioxidului de clor și clorului introduse în camera de reacție, în funcție de timp

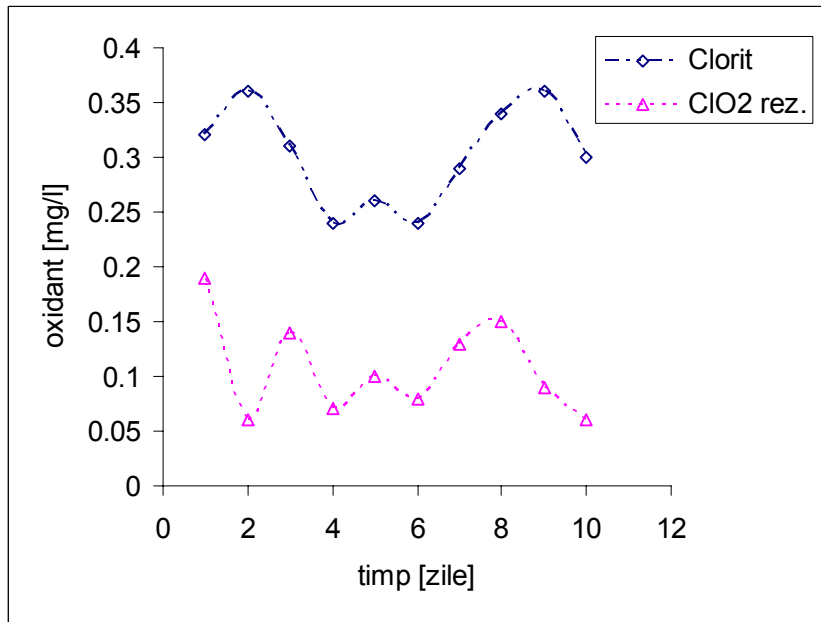


Figura 66. Concentrațiile cloritului și dioxidului de clor rezidual din efluentii filtrului zeolitic F2

Faza a treia. Conversia amoniacului în cloramine

Analog celor determinate în cazul primului ciclu, concentrațiile amoniacului din camera de reacție au fost mai mici cu 53,7-76,2% decât cele din influentul filtrului zeolitic F1, tabelul 69 și figura 67. Diminuarea importantă a amoniacului din probele de apă de adâncime s-a realizat prin procesele adsorbție și schimb ionic [111]. Rezultatele obținute sunt apropiate de cele înregistrate în cazul primului ciclu, pentru prima fază de filtrare. Amoniacul rămas în apa filtrată, 0,18-0,43 mg/l, a reacționat cu clorul 0,56-0,84 mg/l introdus simultan cu dioxidul de clor, rezultând monocloramina și dicloramina, conform reacțiilor de substituție [112]. Raportul masic dintre concentrațiile medii ale clorului introdus în camera de reacție și amoniacul dizolvat a fost 2,3:1 (mg/l:mg/l).

Concentrațiile cumulate ale mono- și dicloraminei din influentul filtrului zeolitic F2 s-au situat între 0,63-1,08 mg/l, tabelul 70 și figura 68. Procesul de filtrare a avut influență minimă asupra cloraminelor: în efluentul filtrului s-au determinat 0,56-1,02 mg/l, cu 5,5-11,1% mai puțin decât în influent. Specia principală a fost monocloramina, 0,37- 0,83 mg/l, iar dicloramina s-a format în concentrații minime 0,05-0,19 mg/l, tabelul 71 și figura 69. Distribuția cloraminelor din probele de apă de adâncime tratate în modul menționat a fost următoarea: $\text{NH}_2\text{Cl} = 76,05\text{-}88,10\%$ și $\text{NHCl}_2 = 11,9\text{-}23,95\%$.

Pentru raportul masic clor : amoniac = 2,3:1, amoniacul este în exces față de clor: reacția completă are loc pentru raportul 4,2 :1. În tabelul 72 este prezentată evoluția concentrațiilor amoniacului reacționat și dizolvat (liber) din probele de apă. Concentrațiile amoniacului dizolvat din efluentul filtrului zeolitic F2, au reprezentat 79,2% din cele calculate, conform bilanțului masic pentru formarea monocloraminei și a dicloraminei.

Rezultatele centralizate pentru ciclul 2 de tratare sunt prezentate în figurile 71-74. Concentrațiile medii determinate pentru fier după prima fază de filtrare, 0,19 mg/l și 0,05 mg/l după a doua, sunt ambele sub limita admisă de 0,20 mg/l, figura 71. Randamentul mediu pentru separarea fierului în prima fază a fost 83 %.

În cazul manganului, valoarea medie obținută după prima fază a fost 0,49 mg/l, și 0,028 mg/l după cea de a doua. Similar celor obținute în cadrul ciclului 1, randamentele pentru îndepărtarea manganului au fost de 29,07% în prima etapă și 93,8% în a doua.

Amoniacul a fost îndepărtat prin reținere pe filtrul zeolitic, 41,5% și conversie în mono- și dicloramina, 67,8%. Amoniacul remanent în probele de apă tratate în modul descris, a avut concentrația medie, 0,092 mg/l. Compușii anorganici care s-au format prin introducerea oxidanților, dioxid de clor rezidual, clorit, mono- și dicloramina, au avut concentrații minime în efluent: 0,107 mg/l, 0,30 mg/l, 0,53 mg/l și respectiv 0,12 mg/l.

Tabelul 69. Concentrațiile NH_3 separat (1) și dizolvat (2) în probele de apă de adâncime filtrate (F1)

Nr. proba	Timp [zile]	NH_3 (1) [mg/l]	NH_3 (2) [mg/l]
1	1	0,37	0,31
2	2	0,58	0,43
3	3	0,53	0,3
4	4	0,35	0,3
5	5	0,51	0,28
6	6	0,41	0,25
7	7	0,37	0,18
8	8	0,29	0,25
9	9	0,40	0,31
10	10	0,35	0,27

Tabelul 70. Evoluția cloraminelor (NH_2Cl + NHCl_2) în influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Cloramine [mg/l]	
		IF2	EF2
1	1	0,78	0,71
2	2	1,08	1,02
3	3	0,75	0,67
4	4	0,74	0,68
5	5	0,71	0,63
6	6	0,63	0,57
7	7	0,45	0,42
8	8	0,63	0,56
9	9	0,77	0,71
10	10	0,67	0,63

Tabelul 71. Distribuția NH_2Cl și NHCl_2 în efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	NH_2Cl [mg/l]	NHCl_2 [mg/l]
1	1	0,59	0,12
2	2	0,83	0,19
3	3	0,57	0,1
4	4	0,54	0,14
5	5	0,52	0,11
6	6	0,47	0,07
7	7	0,37	0,05
8	8	0,43	0,13
9	9	0,54	0,17
10	10	0,49	0,14

Tabelul 72. Concentrațiile NH_3 reacționat pentru formarea cloraminelor și liber din probele de apă de adâncime tratate

Nr. proba	Timp [zile]	Amoniac [mg/l]		
		reacționat	liber	
			calculat	analizat
1	1	0,185	0,125	0,10
2	2	0,256	0,174	0,14
3	3	0,178	0,122	0,095
4	4	0,176	0,124	0,09
5	5	0,168	0,112	0,092
6	6	0,150	0,100	0,078
7	7	0,107	0,073	0,05
8	8	0,150	0,100	0,08
9	9	0,183	0,127	0,11
10	10	0,160	0,110	0,09

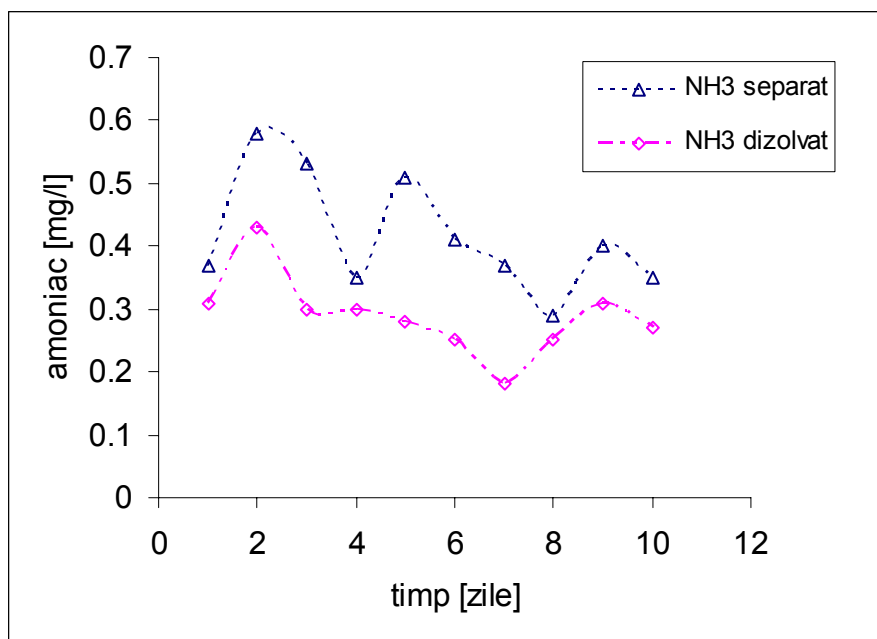


Figura 67. Dependențele concentrațiilor amoniacului separat prin filtrare și dizolvat în camera de reacție de timp

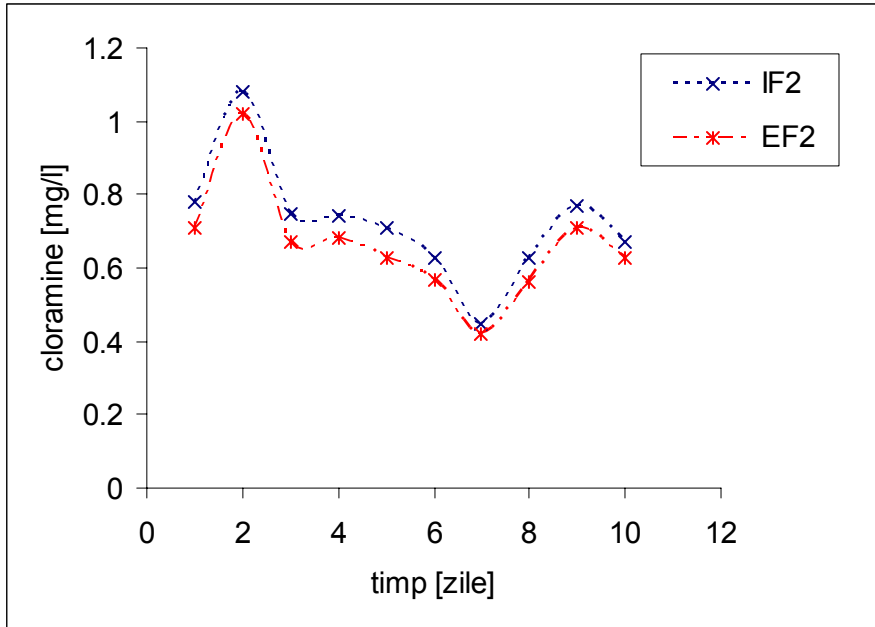


Figura 68. Dependențele concentrațiilor cloraminelor ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2$) din influentul și efluentul filtrului zeolitic F2 de timp

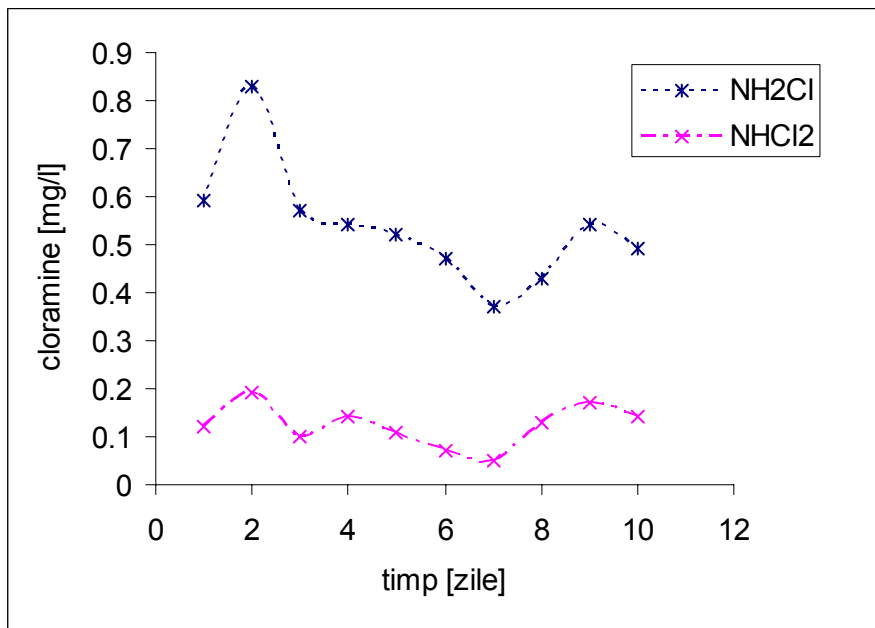


Figura 69. Variațiile concentrațiilor mono- și dicloraminei din efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

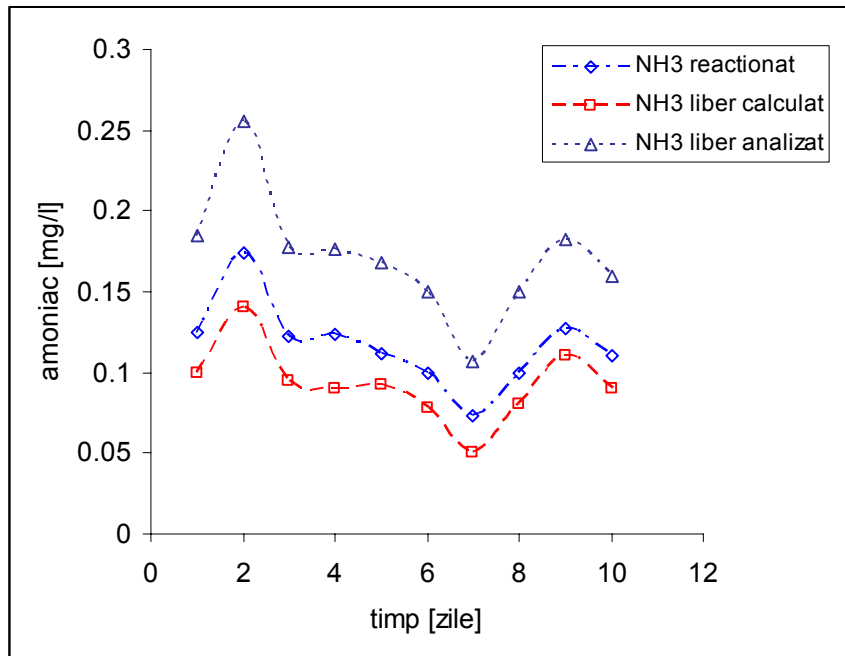


Figura 70. Dependențele concentrațiilor amoniacului reacționat cu clorul și liber de timp

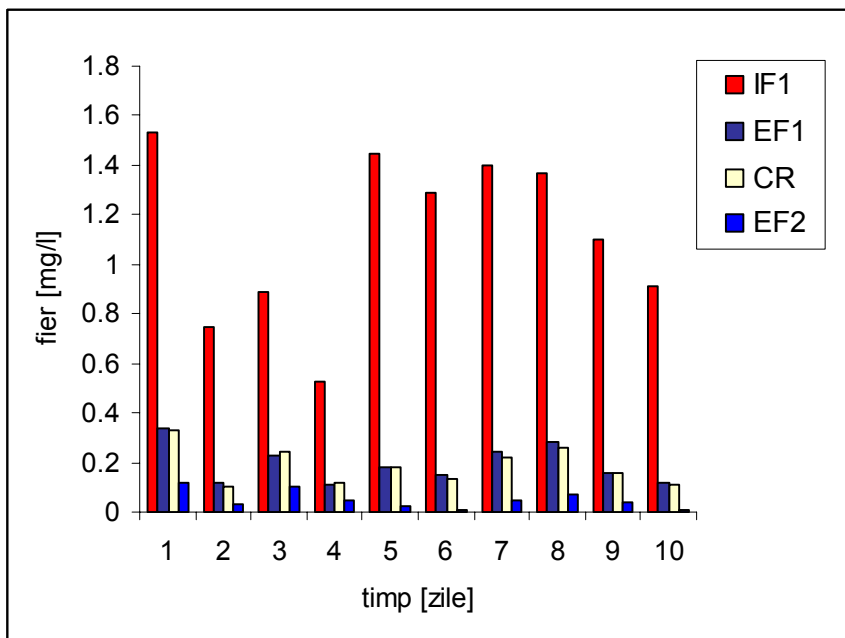


Figura 71. Evoluția concentrațiilor medii ale Fe (II) în funcție de fazele tratării pentru ciclul 2 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtru 1; CR = camera de reacție; EF2 = efluent filtru 2

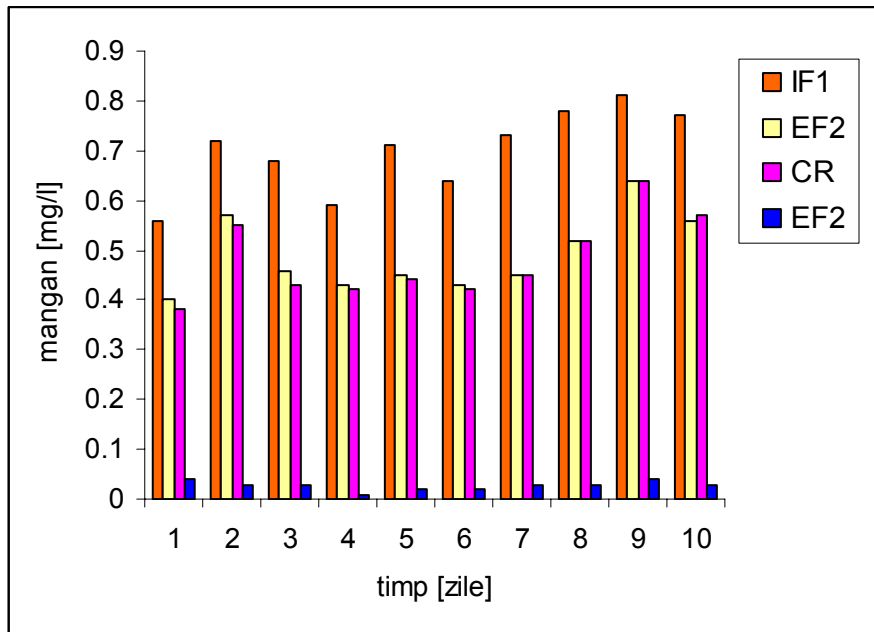


Figura 72. Evoluția concentrațiilor medii ale Mn {II} în funcție de fazele tratării pentru ciclul 2 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtru 1; CR = camera de reacție; EF2=efluent filtrul 2

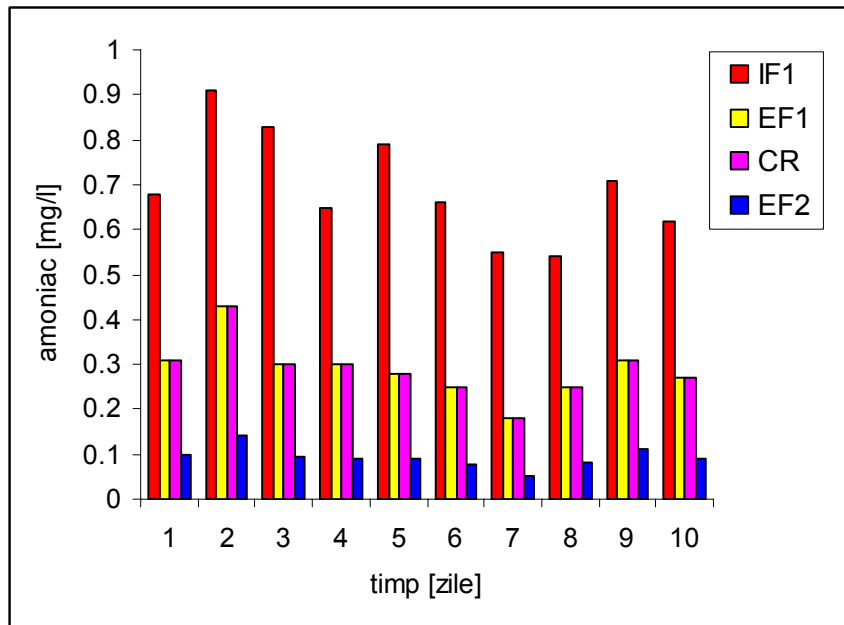


Figura 73. Evoluția concentrațiilor medii ale NH₃ în funcție de fazele tratării pentru ciclul 2 de funcționare; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CR = camera de reacție; EF2 = efluent filtrul 2

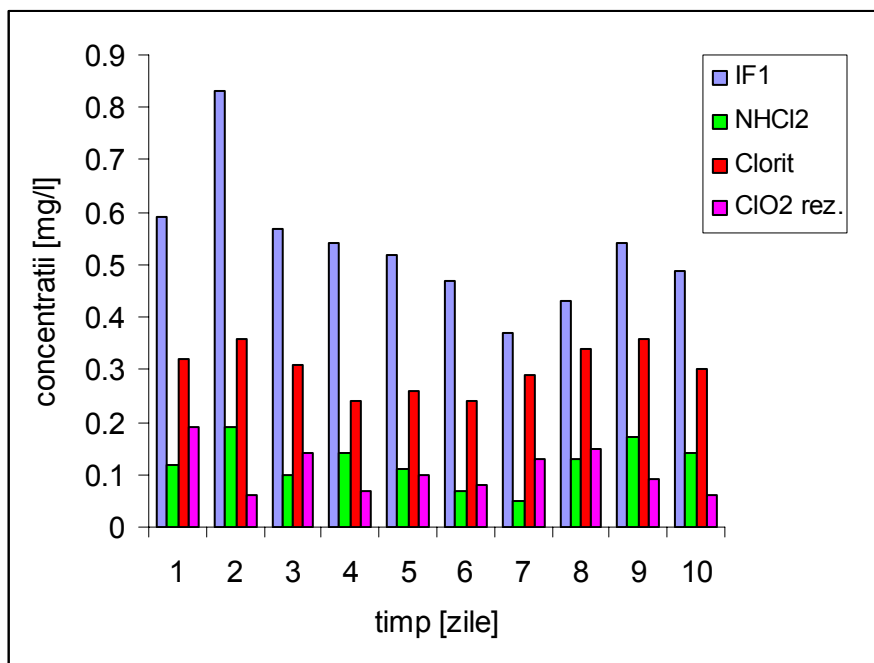


Figura 74. Evoluția concentrațiilor medii ale mono-, dicloraminei cloritului și dioxidului de clor rezidual din efluentul filtrului zeolitic F2 pentru ciclul 2 de funcționare

Concluzii

Concentrațiile inițiale ale fierului și manganului din probele de ape de adâncime, 0,53-1,53 mg/l și respectiv 0,56-0,82 mg/l, s-au diminuat prin aerare-filtrare pe zeolit natural la 0,11-0,34 mg/l. și respectiv 0,40-0,64 mg/l. În mod similar, a avut loc îndepărtarea amoniacului, de la 0,54-0,91 mg/l la 0,18-0,43mg/l.

În cadrul ciclului 2 de tratarea apelor de adâncime, au fost utilizate rapoarte Fe(II):ClO₂ și Mn(II):ClO₂ stoichiometrice. O dată cu dioxidul de clor a fost introdus și clor, concentrațiile oxidanților situându-se între 1,21-1,79 mg/l și respectiv 0,56-0,84 mg/l. Oxidarea fierului și manganului în timp de 30 de minute a fost urmată de filtrarea precipitatelor rezultate, hidroxidul feric și dioxidul de mangan pe filtrul zeolitic F2. Valorile remanente ale fierului și manganului din efluentul filtrului F2 au arătat că s-au realizat procese de oxidare și separare avansată a celor două metale: concentrațiile reziduale au fost 0,02-0,12 mg/l pentru fier și 0,01-0,05 mg/l pentru mangan.

Dioxidul de clor rezidual, 0,06-0,19 mg/l, a constituit 3,9-14,2% din concentrațiile introduse. Cloritul format prin reducerea dioxidului de clor, 0,24-0,36 mg/l, a reprezentat 20,41-27,82% din ClO₂ care a reacționat cu ionii de Fe(II) și Mn(II). Determinarea cloritului în proporții mai reduse decât valorile medii în care acesta se formează, 50-70% și concentrațiile remanente minime ale fierului și manganului, arata că ionul clorit a participat în procesele de oxidare ale acestora.

Eficiențele pentru îndepărtarea amoniacului prin filtrare au fost de 53,7-76,2%, iar cel remanent, 0,18-0,43 mg/l, a fost convertit în mono- și dicloramina prin reacțiile de substituție cu clor. Raportul masic dintre concentrațiile medii ale clorului și amoniacului dizolvat a fost 2,3:1 mg/l:mg/l. Specia principala a fost monocloramina, 0,37-0,83 mg/l, iar dicloramina s-a format în concentrații minime 0,05-0,19 mg/l. Distribuția cloraminelor din probele de apă de adâncime tratate în modul menționat a fost următoarea: $\text{NH}_2\text{Cl} = 76,05\text{-}88,10\%$ și $\text{NHCl}_2 = 11,9 - 23,95\%$.

Pentru raportul menționat, amoniacul a fost în exces față de clor; amoniacul rezidual din apa tratată a avut concentrațiile de 0,05-0,14 mg/l.

C. Ciclul al treilea. Oxidarea fierului și manganului cu dioxid de clor utilizând rapoarte masice mai mici decât cele stoichiometrice

În cadrul ciclului al treilea s-au analizat cele 3 faze ale procesului de tratare.

Faza întâi. Filtrarea apei aerate pe filtru zeolitic F1

Pentru ciclul 3 de experimente tratarea apelor de adâncime s-a realizat timp de 6 zile. Concentrațiile ionilor de Fe (II) din probele de apă s-au situat în intervalul 1,70-2,38 mg/l, tabelul 73 și figura 75. Prin aerare și filtrare pe zeolit indigen, acestea au scăzut la 0,13-0,31 mg/l. Manganul a prezentat concentrații de 0,40-0,46 mg/l; după filtrare s-au obținut 0,31-0,45 mg/l, tabelul 74 și figura 76. Și pentru acest ciclu de tratare randamentele de separare a fierului prin oxidare cu oxigenul din aer urmată de filtrare, 86,3-92,6 % au fost superioare celor obținute pentru mangan, 3,2-7,5 %, figurile 74 și 78. La valorile pH-ului probelor de apă tratate, 7,2-7,6, oxidarea manganului are loc în proporție redusă.

Concentrațiile amoniacului din probele de ape au fost apropiate de cele determinate în cazul primelor două cicluri, 0,42-0,73 mg/l. După filtrare concentrațiile s-au redus la 0,26-0,45 mg/l, tabelul 75 și figura 79. Randamentele obținute pentru separarea amoniacului după filtrarea pe filtrul zeolitic F2 au fost mai reduse decât în cazul ciclurilor anterioare și s-au situat între 33,8-42,8%, figura 80.

Concentrațiile medii ale indicatorilor din apa filtrată în interval de 10 zile au fost după cum urmează: fier = 0,206 mg/l, mangan = 0,40 mg/l, amoniu = 0,35 mg/l. În cazul fierului și manganului sunt mai mari decât maximele admise, iar pentru amoniac valoarea medie este sub cea maxim admisă.

Tabelul 73. Dependența concentrațiilor Fe (II) din apa aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	Fe [mg/l]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	2,05	0,28	86,3
2	2	2,22	0,31	86,03
3	3	2,38	0,22	90,07
4	4	2,03	0,16	92,1
5	5	1,76	0,13	92,6
6	6	1,7	0,14	91,7

Tabelul 74. Dependența concentrațiilor Mn (II) din apa aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	Mn [mg/l]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	0,44	0,42	4,76
2	2	0,46	0,43	6,98
3	3	0,4	0,37	7,5
4	4	0,46	0,43	6,5
5	5	0,47	0,45	4,2
6	6	0,41	0,31	3,2

 η^* randamentul procesului de filtrareTabelul 75. Dependența concentrațiilor NH₃ din apă aerată de timp, înainte și după filtrare pe filtrul zeolitic F1

Nr. proba	Timp [zile]	NH ₃ [mg/L]		η^* filtrare [%]
		influent	efluent	
1	1	0,57	0,33	42,1
2	2	0,73	0,45	38,3
3	3	0,62	0,41	33,8
4	4	0,42	0,26	38,1
5	5	0,58	0,35	39,6
6	6	0,56	0,32	42,8

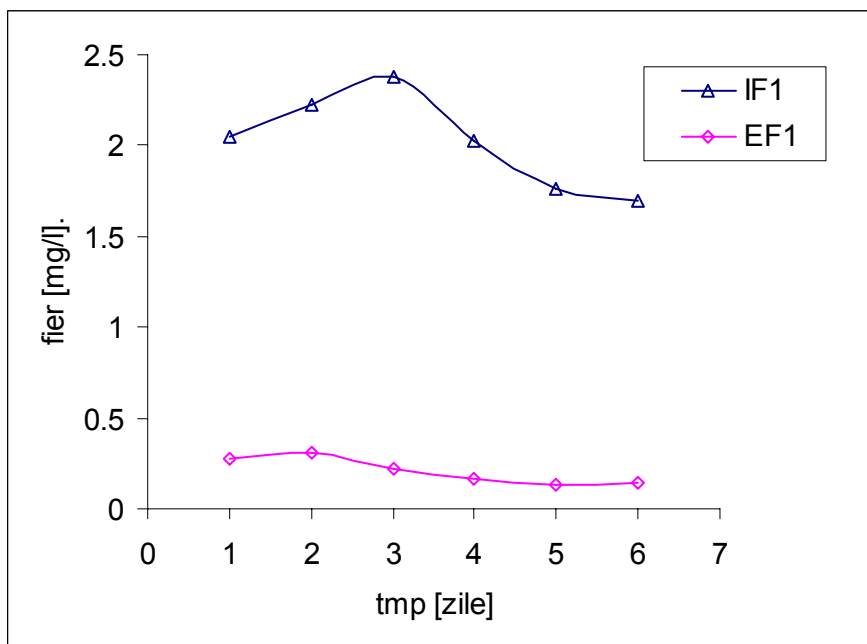
 η^* randamentul procesului de filtrare

Figura 75. Dependența concentrațiilor fierului din apa aerată (influent) și filtrată pe filtrul zeolitic F1(efluent) de timp

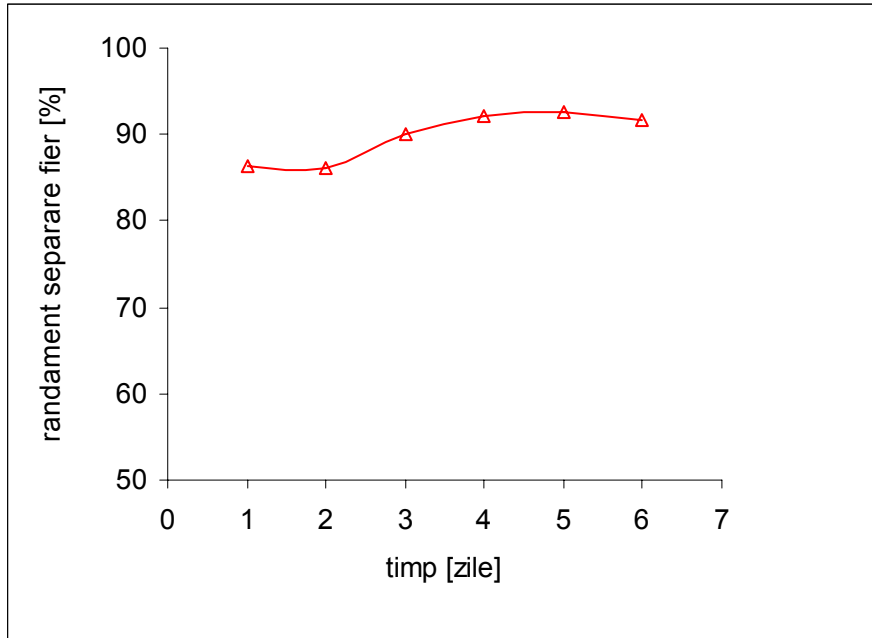


Figura 76. Variația randamentelor de separare a fierului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1, în funcție de timp

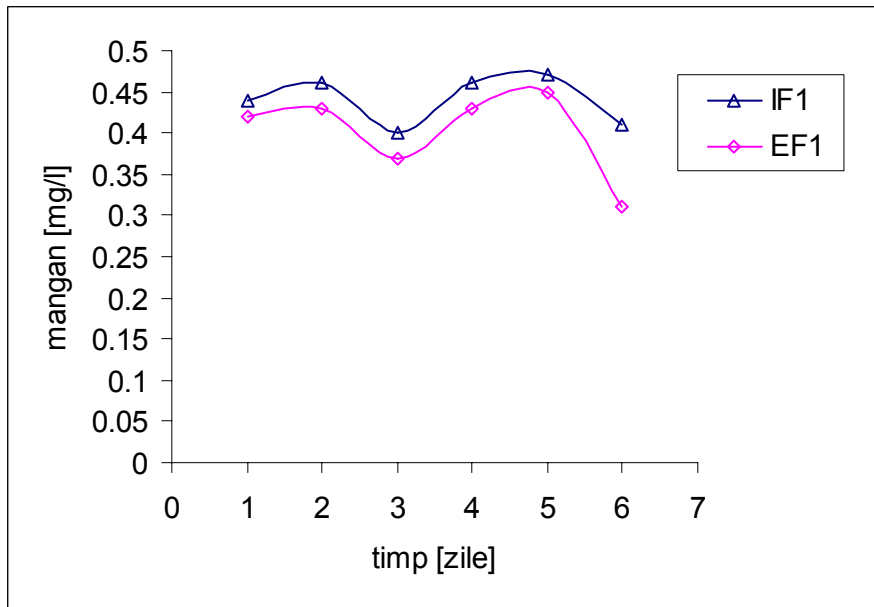


Figura 77. Dependența concentrațiilor manganului din apa aerată (influent) și filtrată pe filtrul zeolitic F1(efluent) de timp

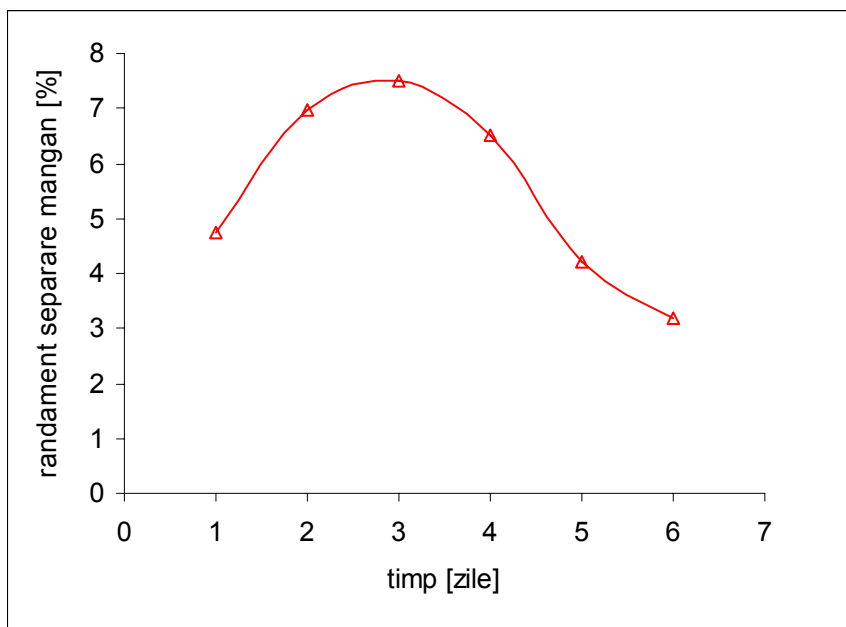


Figura 78. Variația randamentelor de separare a manganului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1, în funcție de timp

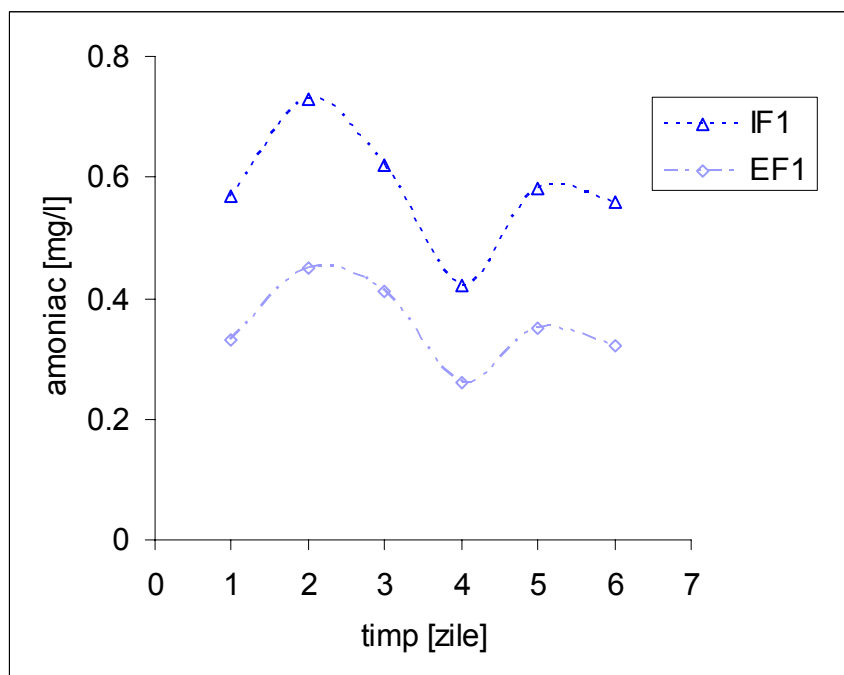


Figura 79. Dependența concentrațiilor amoniacului din influentul și efluentul filtrului zeolitic F1 de timp

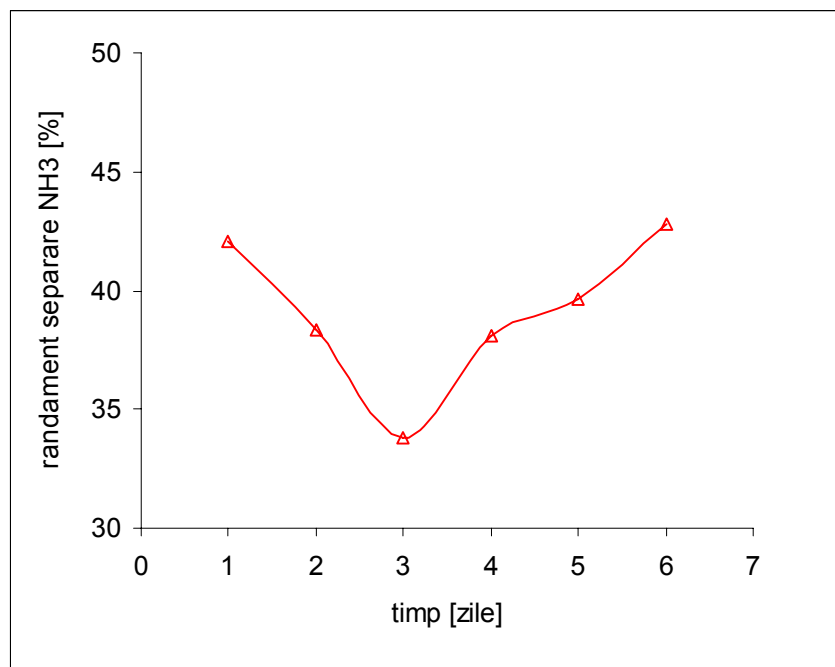


Figura 80. Variația randamentelor de separare a amoniacului din apa filtrată pe filtrul zeolitic F1, în funcție de timp

Faza a doua. Oxidarea avansată a fierului și manganului cu ClO₂ și filtrarea precipitatelor pe filtrul zeolitic F 2

În cadrul ciclului 3 de tratare a apelor de adâncime în stația pilot, pentru oxidarea fierului și manganului a fost utilizat un raport inferior celui stoichiometric, Me(II):ClO₂ = 1: 0,8. Pentru calculul dioxidului de clor necesar s-au folosit concentrațiile fierului și manganului determinate în camera de reacție, tabelele 76, 77 și figurile 81, 82.

$$D_{\text{ClO}_2} = C_{\text{Fe}} + C_{\text{Mn}} \cdot 2 \quad (73)$$

Valorile dioxidului de clor necesar pentru fiecare din cele două metale, sunt prezentate în tabelul 78 și figurile 83 și 84. Simultan cu dioxidul de clor a fost introdus și clor, concentrațiile celor doi oxidanți situându-se între 0,57-1,12 mg/l și respectiv 0,27-0,53 mg/l, tabelul 79 și figura 83.

Prin oxidarea fierului și manganului din camera de amestec cu dioxid de clor în timp de 30 de minute, a avut loc formarea precipitatelor de hidroxid feric și dioxid de mangan. Filtrarea acestora pe filtrul zeolitic F2 cu granulația de 0,4-1,5 mm a permis separarea avansată a celor două metale. Concentrațiile reziduale au fost 0,073-0,18 mg/l pentru fier și 0,02-0,07 mg/l pentru mangan, tabelele 76 și 77. Se observă că valorile medii pentru apa tratată timp de 6 zile au fost 0,11 mg/l fier și 0,048 mg/l mangan. Deși sunt superioare celor determinate în cazul ciclurilor precedente, sunt sub limitele maxim admise.

În decursul experimentelor acestui ciclu nu a fost determinat dioxid de clor rezidual. Cloritul format prin reducerea oxidantului, 0,11-0,22 mg/l, a reprezentat 15,2-19,6 % din dioxidul de clor introdus în camera de amestec, tabelul 80 și figura 85.

VIII.2. precipitarea și separarea avansată a fierului și manganului din ape de adâncime 135

În procesele de oxidare, de exemplu ale compușilor organici, valorile cloritului rezidual reprezintă 50-70 % din concentrațiile dioxidului de clor utilizate [113]. Acest fapt, cumulat cu valorile reziduale minime ale fierului și manganului din efluentul filtrului zeolitic F2, demonstrează participarea ionului clorit în procesele de oxidare ale fierului și manganului. Rezultatele obținute sunt în acord cu datele menționate în literatura privind oxidarea ionilor de Fe (II) și Mn (II) cu clorit și cu cele proprii, obținute în laborator și brevetate [114].

Tabelul 76. Evoluția concentrațiilor Fe (II) din camera de reacție (CR), intrare și ieșire filtrul zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Concentrațiile fierului [mg/l]		
		CR	Intrare filtru F2	Iesire filtru F2
1	1	0,26	0,24	0,13
2	2	0,33	0,3	0,18
3	3	0,21	0,17	0,11
4	4	0,14	0,13	0,08
5	5	0,15	0,13	0,09
6	6	0,12	0,11	0,073

Tabelul 77. Evoluția concentrațiilor Mn (II) din camera de reacție (CR), intrare și ieșire filtrul zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Concentrațiile manganului [mg/l]		
		CR	Intrare filtru F 2	Iesire filtru F2
1	1	0,41	0,39	0,06
2	2	0,4	0,37	0,02
3	3	0,38	0,35	0,05
4	4	0,42	0,38	0,04
5	5	0,42	0,3	0,05
6	6	0,23	0,2	0,07

Tabelul 78. Concentrațiile ClO₂ calculate pentru oxidarea Fe (II) și Mn (II)

Nr. proba	Timp [zile]	Fe (II) [mg/l]	Mn (II) [mg/l]
1	1	0,25	0,82
2	2	0,32	0,8
3	3	0,20	0,76
4	4	0,135	0,84
5	5	0,145	0,84
6	6	0,115	0,46

Tabelul 79. Concentrațiile ClO_2 și Cl_2 dozate în camera de reacție

Nr. proba	Timp [zile]	ClO_2 [mg/l]	Cl_2 [mg/l]
1	1	1,07	0,5
2	2	1,12	0,53
3	3	0,96	0,44
4	4	0,975	0,46
5	5	0,985	0,47
6	6	0,575	0,27

Tabelul 80. Concentrațiile ClO_2^- rezidual din efluentul filtrului zeolitic F2 și ClO_2^- rezidual procentual din ClO_2

Nr. proba	Timp [zile]	ClO_2^- rez. [mg/l]	ClO_2^- rez. %
1	1	0,18	16,8
2	2	0,22	19,6
3	3	0,16	16,6
4	4	0,17	17,4
5	5	0,15	15,2
6	6	0,11	19,1

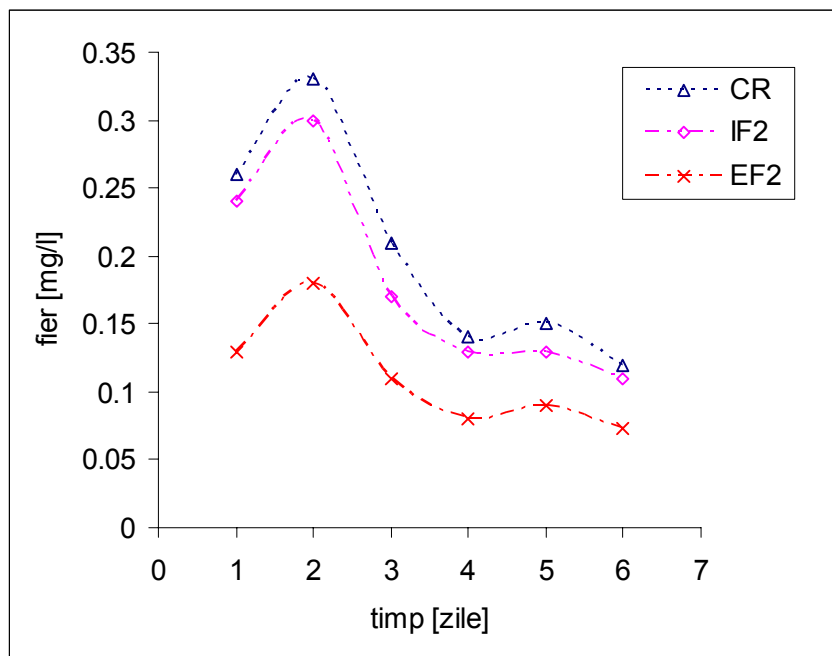


Figura 81. Variația concentrațiilor fierului din camera de amestec, influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

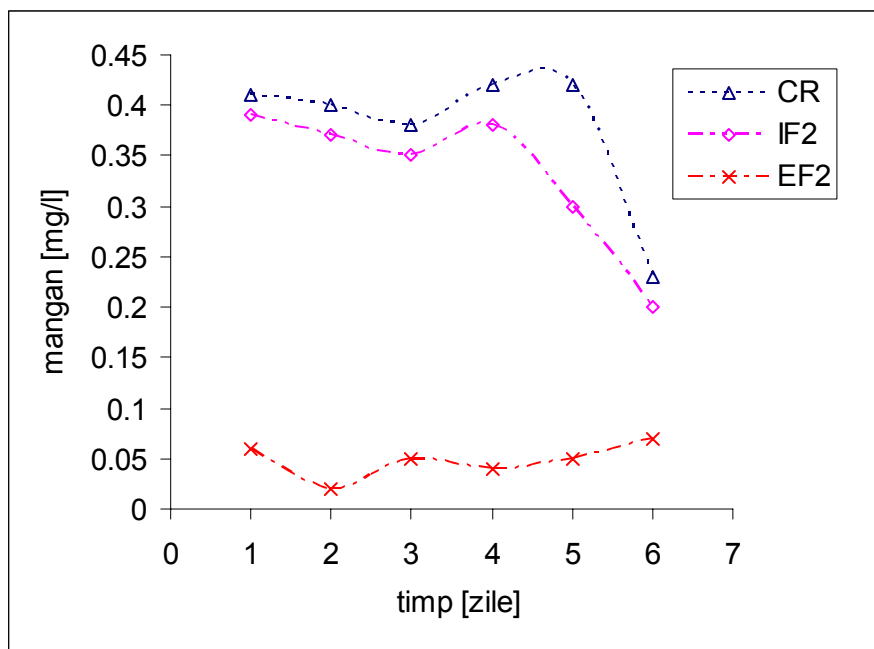


Figura 82. Variația concentrațiilor manganului din camera de amestec, influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

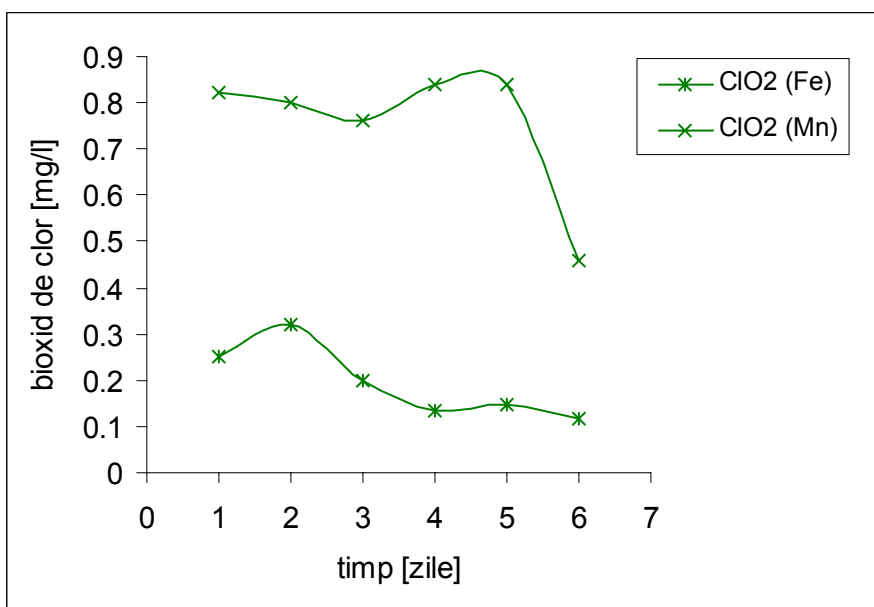


Figura 83. Concentrațiile dioxidului de clor necesar pentru oxidarea Fe (II) și Mn (II) în funcție de timp

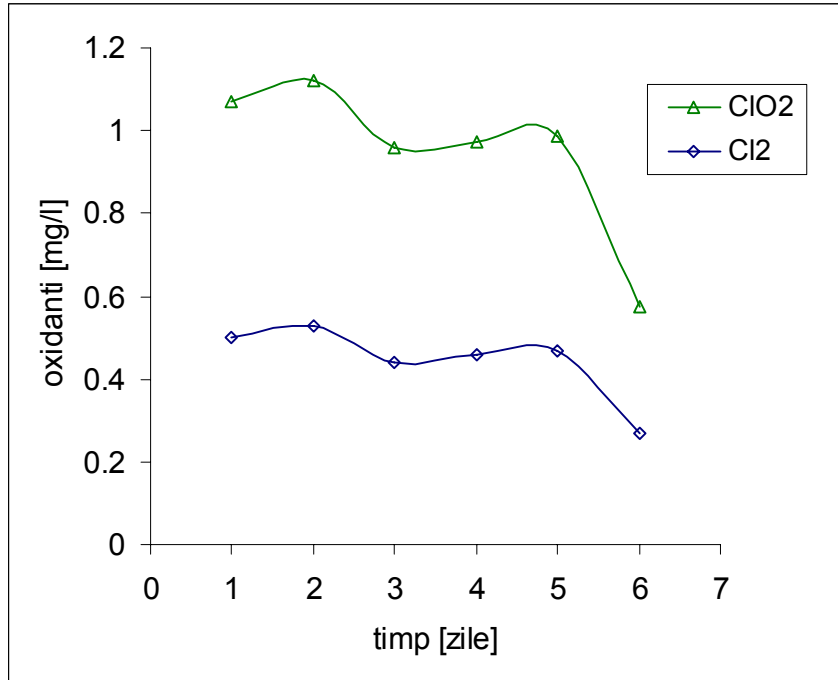


Figura 84. Concentrațiile dioxidului de clor și clorului introduse în camera de amestec, în funcție de timp

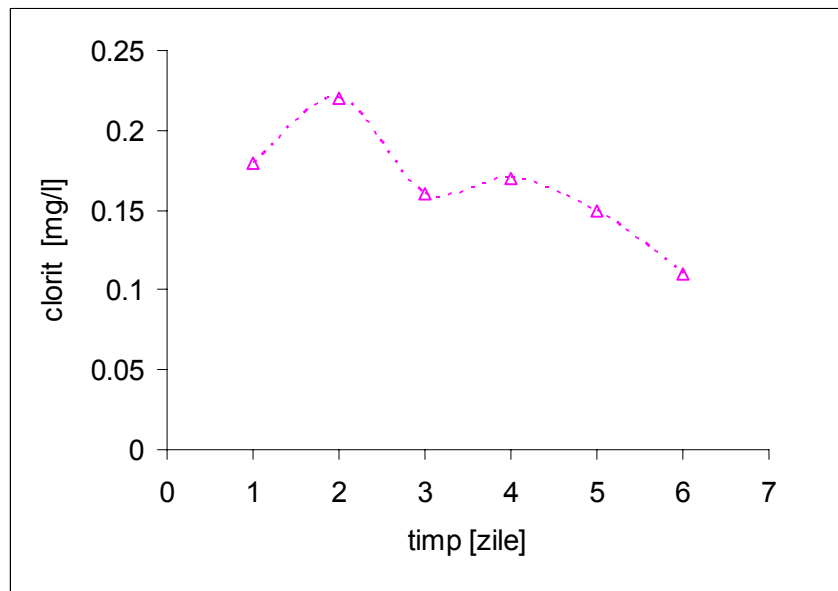


Figura 85. Concentrațiile clorului rezidual din efluentul filtrului zeolitic F2

Faza a treia. Conversia ionilor de amoniu în cloramine

Concentrațiile amoniacului separat în cadrul ciclului 3 prin filtrare, pe filtrul zeolitic F1, au fost mai reduse decât cele determinate pentru ciclurile anterioare, 33,8-42,8%, tabelul 81 și figura 86. Amoniacul remanent în apa filtrată din camera de reacție, 0,26-0,45 mg/l, a reacționat cu clorul 0,27-0,53 mg/l introdus simultan cu dioxidul de clor, rezultând formarea cloraminelor, mono- și dicloramina, tabelul 82 și figura 87. Raportul masic dintre concentrațiile medii ale clorului și amoniacului dizolvat în probele de apă filtrate a fost 1,26:1 mg/l:mg/l.

Concentrațiile cumulate ale celor două cloramine din influentul filtrului zeolitic F2 s-au situat între 0,22-0,40 mg/l. Similar celor observate în ciclurile anterioare, procesul de filtrare a avut influența mică asupra cloraminelor; în efluentul filtrului suma celor două cloramine a reprezentat 0,19-0,38 mg/l, cu 5,0-13,6% mai puțin decât cea din influent. Datorită raportului masic mai mic între clor și amoniac, concentrațiile monocloraminei au fost inferioare celor determinate în cazul ciclurilor anterioare 0,15-0,28 mg/l. Dicloramina s-a format în concentrații minime, 0,06-0,12 mg/l, tabelul 83 și figura 88. Distribuția cloraminelor în apele tratate în modul descris a fost apropiat de cea obținută în cazurile anterioare, $\text{NH}_2\text{Cl} = 67,5-78,9\%$ și $\text{NHCl}_2 = 21,1-32,5\%$.

Pentru raportul masic clor:amoniac = 1,26:1, amoniacul a fost în exces față de clor. Concentrațiile amoniacului reacționat și remanent în probele de apă sunt prezentate în tabelul 84 și figura 89. Valorile amoniacului liber determinate în efluentul filtrului zeolitic F2, 0,13-0,31 mg/l, au reprezentat 75,6-86,8% din cele calculate.

Sintetic, rezultatele obținute în decursul ciclului doi de tratare a apelor de adâncime sunt prezentate în figurile 90-93. Se observă că, în timp ce fierul a fost îndepărtat în proporție maximă prin filtrarea apei aerate în prima etapă, manganul este separat în mică măsură. Pentru îndepărtarea avansată a manganului, a fost necesară oxidarea cu dioxid de clor și clorit. Amoniacul a fost parțial separat prin reținere în filtrul zeolitic F1, parțial convertit în cloramine, iar o parte a rămas sub formă de amoniac dizolvat, figura 92.

Concentrațiile compușilor formați în apă prin procesul de tratare, monocloramina, dicloramina și cloritul sunt sub limitele maxim admise de 4,5 mg/l, 0,8 mg/l și 1,0 mg/l, figura 93.

Tabelul 81. Concentrațiile NH_3 separat (1) și dizolvat (2) din probele de apă de adâncime tratate

Nr. proba	Timp [zile]	NH_3 (1) [mg/l]	NH_3 (2) [mg/l]
1	1	0,24	0,33
2	2	0,28	0,45
3	3	0,21	0,41
4	4	0,16	0,26
5	5	0,23	0,35
6	6	0,24	0,32

Tabelul 82. Evoluția cloraminelor ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2$) din influentul și efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	Cloramine [mg/l]	
		IF2	EF2
1	1	0,4	0,38
2	2	0,39	0,37
3	3	0,35	0,34
4	4	0,37	0,35
5	5	0,38	0,35
6	6	0,22	0,19

Tabelul 83. Distribuția NH_2Cl și NHCl_2 din efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

Nr. proba	Timp [zile]	NH_2Cl [mg/l]	NHCl_2 [mg/l]
1	1	0,28	0,1
2	2	0,25	0,12
3	3	0,26	0,08
4	4	0,26	0,09
5	5	0,26	0,09
6	6	0,15	0,06

Tabelul 84. Concentrațiile NH_3 reacționat pentru formarea cloraminelor și liber din probele de apă de adâncime tratate

Nr. proba	Timp [zile]	Amoniac [mg/l]		
		reacționat	liber	
			calculat	analizat
1	1	0,095	0,235	0,2
2	2	0,093	0,357	0,31
3	3	0,083	0,327	0,26
4	4	0,088	0,172	0,13
5	5	0,090	0,260	0,21
6	6	0,052	0,267	0,23

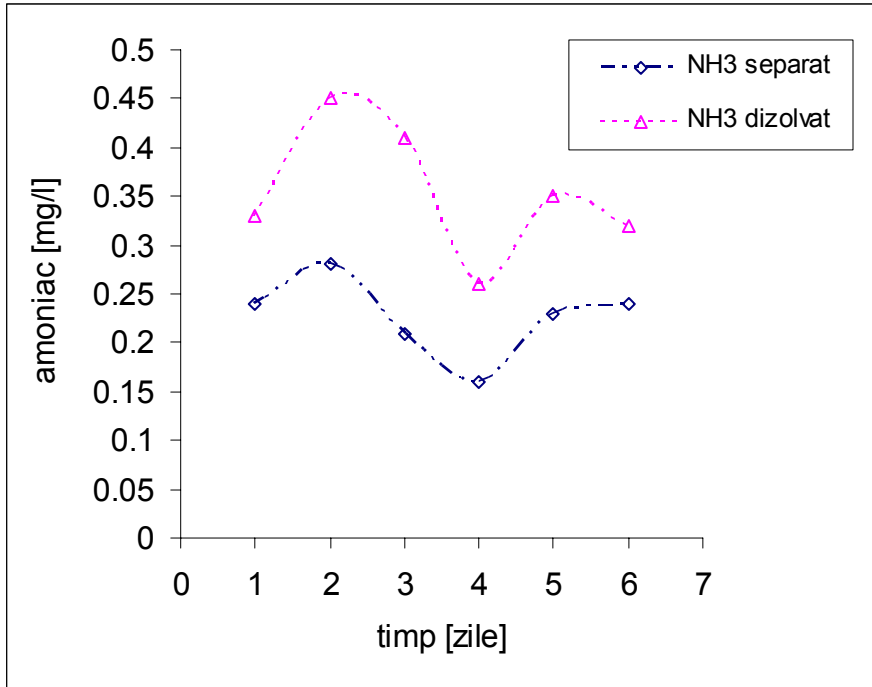


Figura 86. Dependențele concentrațiilor amoniacului separat și dizolvat din camera de amestec, în funcție de timp

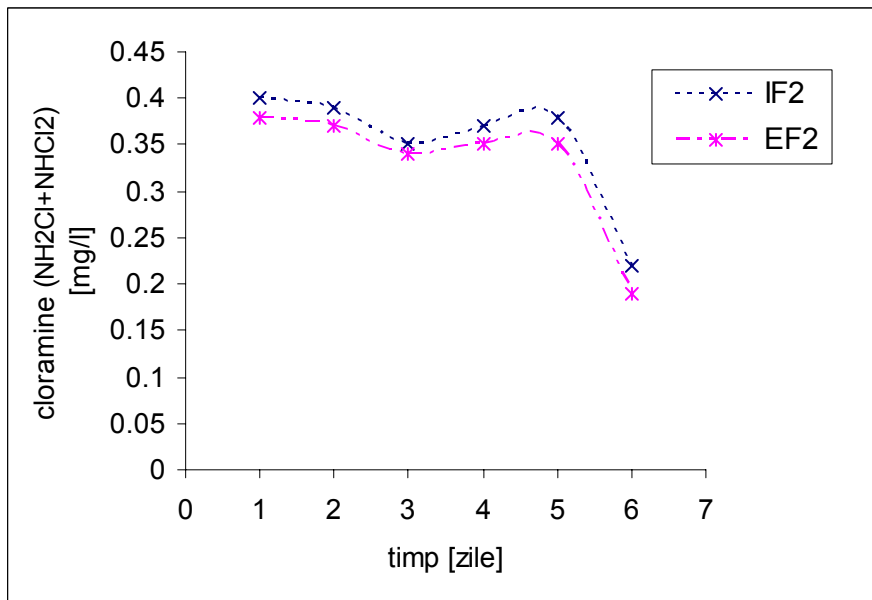


Figura 87. Dependențele concentrațiilor cloraminelor ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2$) din influentul și efluentul filtrului zeolitic F2 de timp

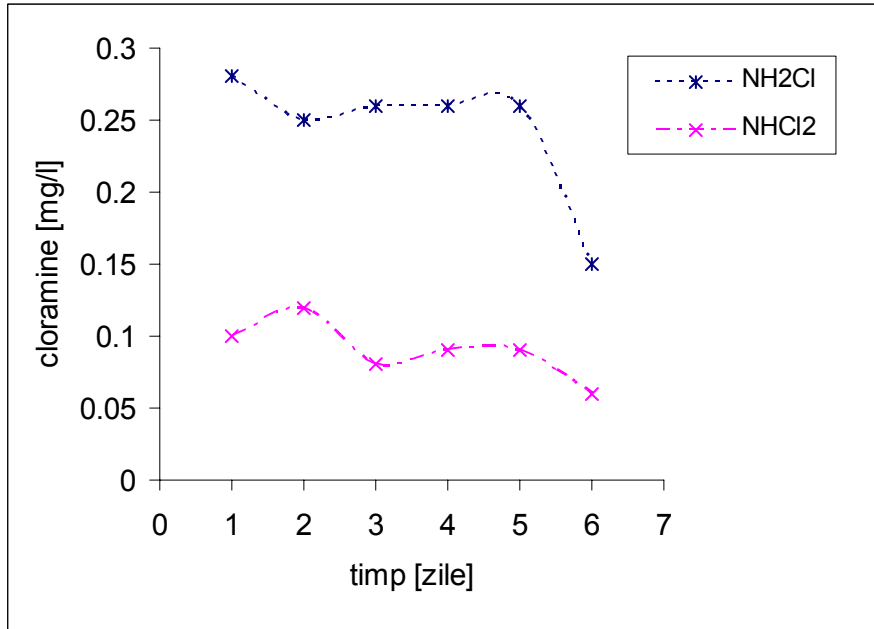


Figura 88. Variațiile concentrațiilor mono- și dicloraminei din efluentul filtrului zeolitic F2, în funcție de timp

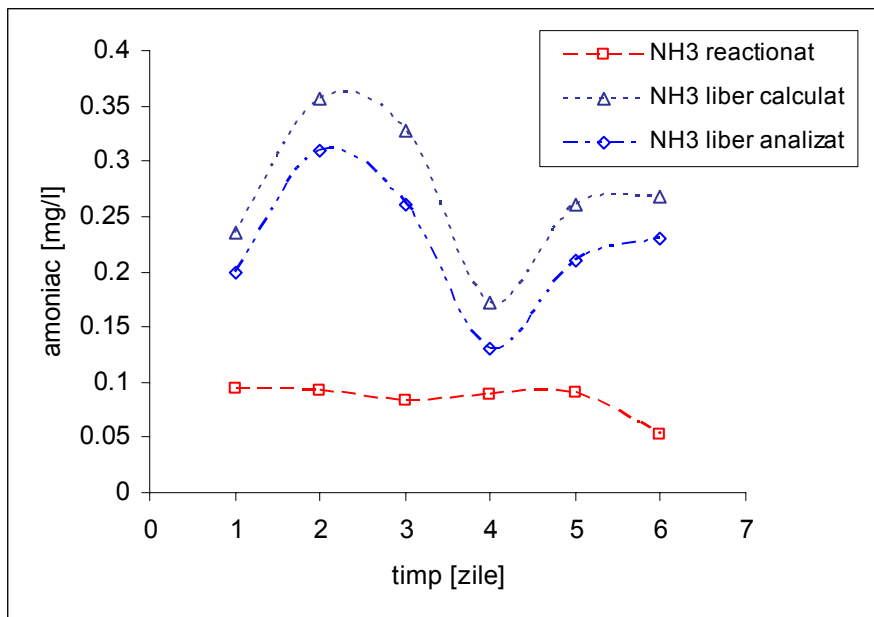


Figura 89. Dependențele concentrațiilor NH₃ care a reacționat cu clorul și liber de timp

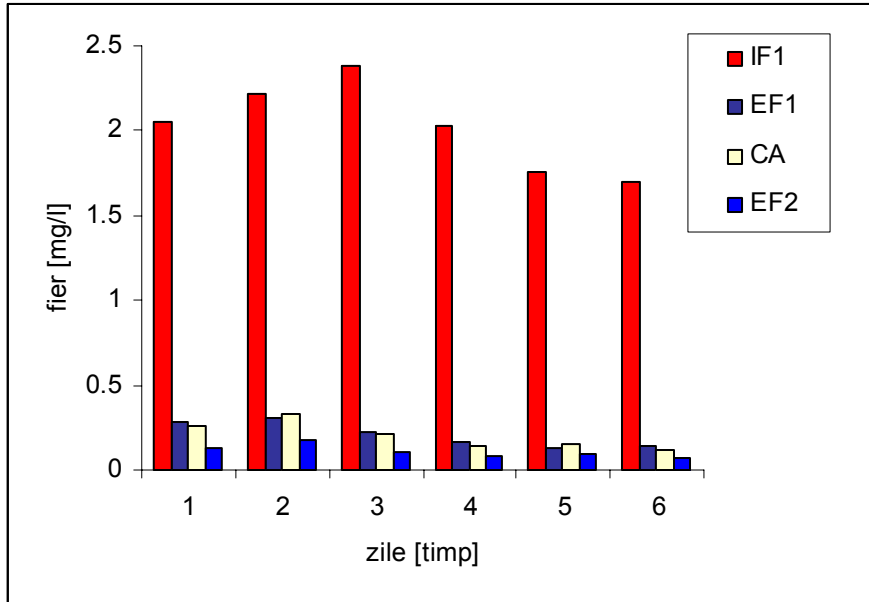


Figura 90. Evoluția concentrațiilor Fe {II} în funcție de fazele tratării pentru ciclul 3 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CA = camera de amestec; EF2 = efluent filtrul 2

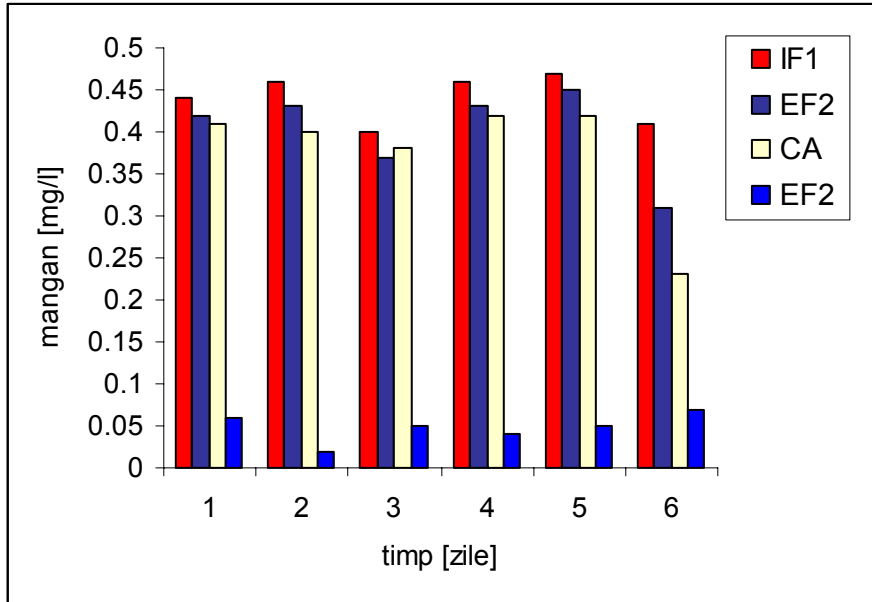


Figura 91. Evoluția concentrațiilor Mn {II} în funcție de fazele tratării pentru ciclul 3 de experimente; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CA = camera de amestec; EF2 = efluent filtrul 2

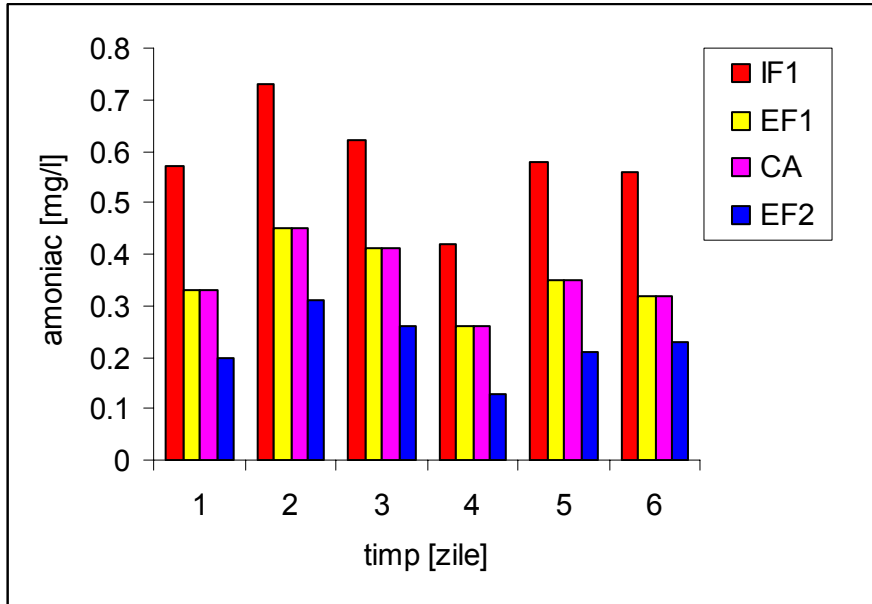


Figura 92. Evoluția concentrațiilor NH_3 în funcție de fazele tratării pentru ciclul 3 de funcționare; IF1, EF1 = influent, efluent filtrul 1; CA = camera de amestec; EF2 = efluent filtrul 2

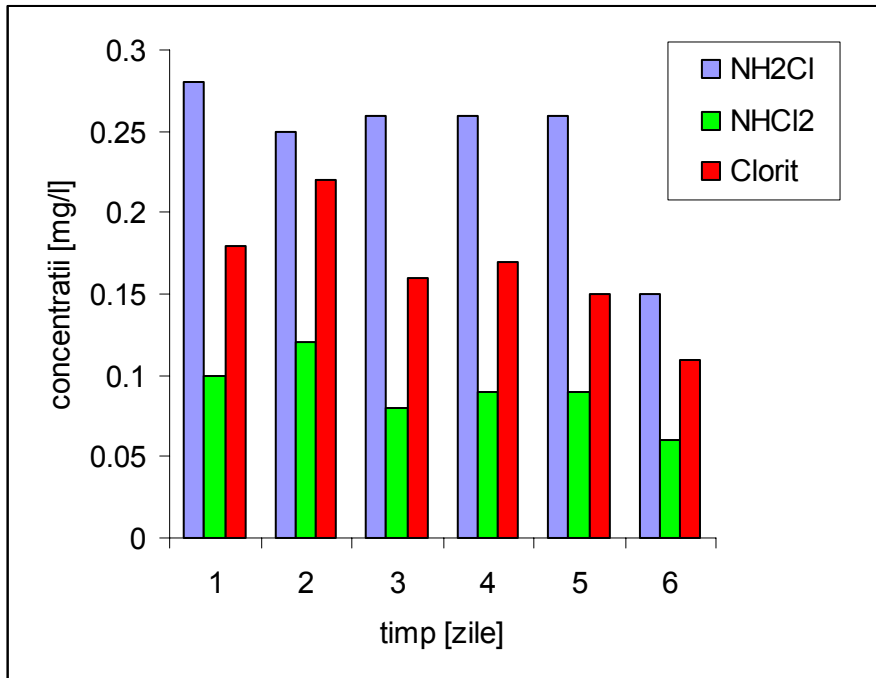


Figura 93. Evoluția concentrațiilor mono-, dicloraminei și cloritului din efluentul filtrului zeolitic F2, pentru ciclul 3 de funcționare

Concluzii

Pentru ciclul 3 de experimente, tratarea apelor de adâncime s-a realizat timp de 6 zile. Concentrațiile ionilor de Fe (II) și Mn (II) din probele de apă s-au situat în intervalul 1,70-2,38 mg/l și respectiv. 0,40-0,46 mg/l. Valorile remanente după prima fază de filtrare au scăzut la 0,13-0,31 mg/l și respectiv 0,31-0,45 mg/l. Și pentru acest ciclu de tratare randamentele de separare a fierului prin oxidare cu oxigenul din aer urmată de filtrare, 86,3-92,6 % au fost superioare celor obținute pentru mangan, 3,2-7,5 %. Amoniacul prezent în concentrații situate în intervalul 0,42-0,73 mg/l, s-a diminuat prin filtrare cu 33,8÷42,8%.

Pentru oxidarea fierului și manganului a fost utilizat un raport masic inferior celui stoichiometric, $Me(II):ClO_2 = 1: 0,8$. Simultan cu dioxidul de clor a fost introdus și clor, concentrațiile celor doi oxidanți fiind 0,57-1,12 mg/l și respectiv 0,27-0,53 mg/l.

După oxidarea ionilor de Fe (II) și Mn (II) cu dioxid de clor și filtrarea precipitatelor formate pe filtrul zeolitic F2 , concentrațiile reziduale au fost de 0,073-0,18 mg/l și respectiv 0,02-0,07 mg/l.

În decursul studiilor nu a fost determinat dioxidul de clor rezidual, iar cloritul format prin reducerea oxidantului a avut valori minime, 0,11-0,22 mg/l, datorită participării sale în reacțiile de oxidare ale fierului și manganului.

Amoniacul remanent în apa filtrată din camera de amestec, 0,26-0,45 mg/l a reacționat cu clorul, raportul masic dintre concentrațiile medii ale reactanților fiind 1,26:1 mg/l:mg/l. Datorită raportului masic mic între clor și amoniac, concentrațiile monocloraminei au fost inferioare celor determinate în cazul ciclurilor anterioare 0,15-0,28 mg/l; dicloramina s-a format în concentrații minime, 0,06-0,12 mg/l.

Amoniacul a fost în exces față de clor, iar amoniacul rezidual din apa tratată a avut concentrațiile de 0,13-0,31 mg/l.

CAPITOLUL IX

CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Una din clasificările apelor, ca resurse naturale, este asociată criteriului adâncimii. Apele subterane – subiectul prezentei lucrări - reprezintă o categorie bine definită, cu proprietăți specifice, avantaje și dezavantaje în perspectiva exploatării ca apă de consum. Ca orice alt tip de resursă, apelor de adâncime le sunt asociate caracteristici determinate de modul sub care se prezintă în natură, în funcție de adâncimea lor. Prin urmare, cunoașterea caracteristicilor generale ale acestui tip de ape reprezintă primul pas pentru abordarea căilor de tratare și potabilizare, fără a neglija unele particularități datorate poziției geografice sau altor cauze.

Abordarea studiului tratării în scopul potabilizării, în prezenta lucrare, a presupus stabilirea unor obiective, după cum s-a menționat în Introducere. Modul concret în care lucrările de cercetare teoretice și experimentale au fost realizate, concluziile studiilor efectuate precum și contribuțiile originale sunt prezentate în cele ce urmează.

STUDII DE CERCETARE FUNDAMENTALĂ

Studiul bibliografic realizat a avut ca obiectiv delimitarea vastului material documentar, prin selectarea informațiilor utile desfășurării cercetării pe tema aleasă, și anume, tratarea apelor subterane. S-au colectat date privind:

- proprietățile fizico-chimice ale apelor subterane, cum sunt: natura, particularitățile și implicațiile prezenței impurităților microbiologice, organice și anorganice; compoziția chimică, originea, specițiile și reactivitatea principalelor elemente chimice, cu accent pe compușii fierului, manganului și amoniului, în mediul complex oferit de apele subterane; evidențierea efectelor variației proprietăților acido-bazice și oxido-reducătoare precum și a mecanismelor de reacție;
- punerea la punct a documentației privind prescripțiile normative referitoare la limite admise de concentrații și alte prevederi atât referitoare la apele subterane cât și la calitatea apei potabile, consultând atât legislația națională cât și ce europeană;
- factorii fizico-chimici care influențează procesele de deferizare și demanganizare;
- procedee de tratare uzuale și speciale aplicate apelor subterane, citate în literatură până la ora actuală, dar și procedee aplicate în stațiile de tratare din municipiul Timișoara, accentul fiind pus pe studiul chimismului și fenomenologiei procedeelelor chimice de oxidare, trecând în revistă principalii oxidanți utilizați, clorul, hipocloritul, dioxidul de clor, permanganatul de potasiu, ozonul, cu relevarea avantajelor și dezavantajelor; s-au prezentat operații și utilaje importante în procesul tratării apelor, cum sunt filtrarea și tipurile importante de filtre.

Pe baza datelor colectate din literatură s-au conturat principiile de bază pentru proiectarea studiilor experimentale:

- s-au stabilit parametrii cheie în activitatea de proiectare a unei tehnologii de tratare în faza pilot, și anume: indicatorii fizico-chimici ai apei brute și debitul de apă care trebuie prelucrat;

- pentru fiecare studiu experimental în parte am stabilit chimismul procesului (oxidarea compușilor humici, a fierului, a manganului, mecanismul de formare a cloritului, cloratului, a cloraminelor, cloroformului, etc.).

Pentru a cerceta mecanismul și condițiile optime ale oxidării compușilor humici cu dioxid de clor și clor s-au proiectat următoarele experimente:

- studiul evoluției gradului de oxidare în funcție de rapoartele masice dioxid de clor : carbon organic; clor: carbon organic și pH, în timp;
- studiul procesului de formare a cloritului și cloratului ca produse secundare; dependența concentrațiilor cloritului și cloratului de raportul masic dioxid de clor:carbon organic și pH, în timp;
- studiul procesului de formare a cloroformului, ca produs secundar în reacția clorului cu substanțe humice; variația concentrațiilor CHCl_3 format la diferite rapoarte masice clor: carbon organic (R), în funcție de pH.

S-au proiectat parametrii de control ai eficienței tratării apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor prin:

- studiul oxidării fierului și manganului cu dioxid de clor și clorit;
- studiul procesului de transformare a amoniacului în cloramine și formarea cloroformului.

Rezultatele cercetării care a făcut obiectul tezei sunt publicate în 14 lucrări științifice, o carte publicată la Editura Politehnica și Brevetul de invenție Nr. 123025, eliberat în 30.07.2010.

STUDII EXPERIMENTALE

Studiile experimentale s-au realizat atât în faza de laborator cât și la scară pilot. Metoda de tratare a apelor de adâncime aleasă a fost cea prin oxidare, agentul de oxidare ales fiind dioxidul de clor, în principal, dar și amestecul dioxid de clor cu clor.

Oxidarea compușilor humici cu dioxid de clor și clor

Tratarea compușilor humici cu **dioxid de clor** s-a efectuat prin utilizarea de probe de apă sintetice preparate în următoarele condiții (contribuție originală):

- 5 rapoartele masice, $R = \text{ClO}_2:\text{TOC}$, respectiv 1:3, 1:2, 2:3, 2:2, 3:2 (mg/l:mg/l);
- 2 valori ale $\text{pH}=7,1$ și $\text{pH}=8,12$.

Dioxidul de clor, în ambele situații, pe lângă participarea la reacția de oxidare a compușilor humici, parțial s-a redus la clorit și clorat. Cloratul s-a format în concentrații minime pentru ambele valori ale pH-ului, 0,11-0,22 mg/l.

La $\text{pH}=7,1$ după 6 ore :

- dioxidul de clor a reacționat în proporție de 40-85%;
- gradul de oxidare a compușilor humici cu dioxid de clor, exprimat prin diminuarea carbonul organic, a fost de 13,3-35%;
- concentrațiile cloritului format au fost de 0,54-0,82 mg/l, corespunzând unui procent de 50,4-68,8% de dioxid de clor transformat;

La $\text{pH}=8,12$, după 6 ore:

- dioxidul de clor a reacționat în proporție de 50-87%;
- gradul de oxidare a compușilor humici cu dioxid de clor, exprimat prin diminuarea carbonul organic, a fost de 20-40%;
- concentrațiile cloritului format au fost de 0,52-0,80 mg/l, corespunzând unui procent de 49,2-62% de dioxid de clor transformat.

Tratarea compușilor humici cu **clor** a fost studiată în aceleași condiții utilizate pentru dioxidul de clor (contribuție originală).

- Pentru $R = 1:3$ și $1:2$ (mg/l:mg/l) clorul a reacționat complet în timp de 4 ore la ambele valori ale pH-ului;
- Pentru $R = 2:3$ și $3:2$ (mg/l:mg/l), clorul rezidual determinat după 6 ore a fost de 0,60-1,4 mg/l, la $pH=7,1$ și 0,45-1,20 mg/l la $pH=8,12$.

Gradul de oxidare a compușilor humici cu clor la cele două valori ale pH-ului, exprimat prin diminuarea carbonului organic, a fost de aproximativ două ori mai mic decât pentru dioxidul de clor, 6,6-19% și respectiv 10-22%, după 6 ore.

În cazul tratării substanțelor humice cu clor, s-a observat apariția cloroformului, ca produs secundar, în concentrații de 12,8-40,3 $\mu\text{g/l}$, respectiv de 22-45 de ori mai mari, față de concentrația cloroformului generat de clorul rezultat prin descompunerea dioxidului de clor (0,28-1,8 $\mu\text{g/l}$). Aceasta se explică prin faptul că reacțiile dintre clor și substanțele humice sunt predominant de substituție și mai puțin de oxidare.

Datele experimentale s-au prelucrat cu programul Microsoft Excel.

Concentrațiile cloroformului s-au corelat linear cu cele ale rapoartelor masice oxidant:carbon organic (mg/l:mg/l); coeficienții de corelare au avut valorile de $r = 0,9997$ și $0,9996$ pentru oxidarea cu dioxid de clor și $r = 0,9974$ și $0,9993$ pentru clor.

Tratarea apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor

La tratarea apelor de adâncime cu **dioxid de clor**, acesta a reacționat în cea mai mare parte, 67,9-80,4%, în primele 15 minute după introducerea lui în probele de apă. Pentru concentrațiile de 2,10-3,10 mg/l, oxidantul a reacționat complet în 30 de minute, iar pentru 4,06-4,15 mg/l, a fost determinat ClO_2 rezidual, 0,01-0,15 mg/l, după 40 de minute.

Cloritul format în primele minute, 0,70-1,56 mg/l, a urmat o evoluție descendentă, ajungând la 0,17-0,40 mg/l după 40 de minute. Scăderea concentrațiilor cloritului simultan cu cele ale fierului și manganului, a arătat implicarea cloritului în oxidarea acestor metale. După decantare timp de 60 de minute, urmată de filtrare pe zeolit natural, concentrațiile remanente ale fierului și manganului din probele tratate au fost sub maximele admise, 0,15-0,17 mg/l și respectiv 0,02-0,03 mg/l.

Dozele optime de dioxid de clor pentru oxidarea avansată a fierului și manganului au reprezentat 67-70% din cele stoichiometrice, datorită participării ionului clorit în reacțiile de oxidare.

Gradul de oxidare a carbonului organic din probele de apă tratate cu dioxid de clor a fost de 5,6-12%, iar prin tratarea combinată cu dioxid de clor și clor, randamentele au fost de 12-15,7%.

Utilizarea clorului împreună cu dioxidul de clor a permis transformarea amoniacului din apele de adâncime în mono- și dicloramină. Pentru concentrații ale amoniacului de 1,15 mg/l și 0,84 mg/l și rapoarte masice clor:amoniac de 3:1 (mg/l:mg/l), s-au format 1,80-2,50 mg/l NH_2Cl și 0,32-0,56 mg/l NHCl_2 . Concentrațiile cloraminelor s-au diminuat lent în timp de 24 de ore, cu 16-27,7% și respectiv 46,4-50%. Amoniacul nereacționat a avut valori minime, 0,10-0,15 mg/l, după același interval.

Prin tratarea probelor de apă de adâncime cu dioxid de clor s-a format cloroform în concentrații minime, 0,50-1,60 $\mu\text{g/l}$. În cazul tratării combinate, dioxid de clor și clor, concentrațiile cloroformului au fost mai mari, 8,7-11,2 $\mu\text{g/l}$. În

ambele variante, s-au determinat corelații lineare între CHCl_3 format și timpii de reacție corespunzători, cu $r \geq 0,9971$.

Pe baza datelor experimentale obținute în laborator, s-au proiectat și realizat **instalațiile pilot** privind procesul de obținere și testare a zeolitului manganizat, respectiv procesul complex, original de tratare a apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor, prin filtrare pe zeolit natural.

Reținerea manganului pe zeolit natural indigen într-o instalație pilot

Prin utilizarea, în procesul de filtrare, a unui filtru zeolitic manganizat, s-au obținut eficiențe mai mari decât cele determinate pentru un filtru cu nisip cuarțos.

Concentrațiile minime ale manganului din efluentul filtrului zeolitic manganizat au fost de 0,01-0,04 mg/l, fiind sub limita maximă admisă.

Pentru efluentul filtrului cu nisip, concentrația minimă a fost de 0,21 mg/l. Rezultatele obținute au arătat că zeolitul manganizat permite reținerea avansată a manganului din ape.

Tratarea apelor de adâncime cu dioxid de clor și clor și filtrare pe zeolit, în fază pilot

În cadrul studiilor privind tratarea apelor de adâncime în faza pilot, s-au utilizat fazele de tratare: aerare - filtrare pe zeolit indigen treapta 1- oxidare cu dioxid de clor și clor - filtrare pe zeolit indigen treapta 2- cloraminare. Studiile s-au derulat în 3 cicluri: primele două de 10 zile fiecare, iar al treilea de 6 zile.

În prima fază a procesului de tratare, separarea fierului și manganului din probe de apă de adâncime s-a efectuat prin oxidare cu oxigen în procesul de aerare și filtrarea precipitatelor formate pe zeolit natural având granulația de 1-5 mm, cu viteza de 7 m/h. Concentrațiile fierului din probele de apă de adâncime, 0,53-3,16 mg/l, și ale manganului, 0,40-1,50 mg/l, au fost îndepărtate prin aerare-filtrare pe zeolit, în proporție de 74,2-98,40% și respectiv 3,2-54,6% .

În mod similar, a avut loc reținerea amoniacului în filtrul zeolitic, concentrațiile inițiale din ape, 0,42-0,95 mg/l, diminuându-se cu 33,8-76,2%.

Ciclurile pentru tratarea apelor de adâncime în stația pilot s-au diferențiat prin rapoartele masice Fe(II):ClO_2 și Mn(II):ClO_2 : acestea au fost superioare cu 50% rapoartelor stoichiometrice în primul ciclu, corespunzătoare rapoartelor stoichiometrice în al doilea ciclu, și mai mici cu 20% decât aceste rapoarte, în al treilea ciclu. O dată cu dioxidul de clor a fost introdus în ape și clor, format prin descompunerea dioxidului de clor.

Utilizarea raportului masic suprastoichiometric, Fe(II):ClO_2 și Mn(II):ClO_2 de 1:1,5, a permis oxidarea avansată a metalelor, iar prin filtrare pe zeolit natural s-au obținut valori reziduale minime, 0,01-0,03 mg/l, pentru fier și respectiv 0,01-0,048 mg/l pentru mangan. Prezența dioxidului de clor rezidual în efluenți, în concentrații de 0,58-1,20 mg/l, reprezentând aproximativ 34,9% din oxidantul introdus, a arătat că nu este necesară introducerea unui exces față de raportul stoichiometric pentru realizarea oxidării avansate a celor două metale. Cloritul rezultat a reprezentat 51-65% din dioxidul de clor reacționat.

Când dioxidul de clor a fost utilizat în concentrații corespunzătoare stoichiometriei, valorile reziduale au fost minime, 0,06-0,19 mg/l. Cloritul format prin reducerea dioxidului de clor, 0,24-0,36 mg/l, a reprezentat 20,41-27,82% din ClO_2 care a reacționat cu ionii de Fe(II) și Mn(II) . Determinarea cloritului în proporții mai reduse decât valorile medii în care acesta se formează (50-70%) și concentrațiile remanente minime ale fierului și manganului, 0,02-0,12 mg/l și respectiv 0,01-0,05 mg/l, au arătat că ionul clorit a participat în procesele de oxidare.

În varianta în care dioxidul de clor a fost utilizat în concentrații mai mici cu 20% decât cele corespunzătoare stoichiometriei, în apele filtrate pe zeolit nu a fost determinat dioxid de clor rezidual, iar cloritul a avut valori minime, 0,11-0,22 mg/l, datorită participării sale în reacțiile de oxidare ale fierului și manganului. Concentrațiile medii ale fierului și manganului din apele tratate au fost mai mici decât maximele admise.

Amoniacul remanent în apă după faza de aerare-filtrare a fost convertit în mono- și dicloramină prin reacțiile de substituție cu clorul, introdus o dată cu dioxidul de clor. În condițiile de pH= 7,1-7,4 și rapoartele masice medii între clor și amoniac, 3,8:1, 2,3:1, 1,26:1 (mg/l:mg/l), specia dominantă a fost monocloramina, 0,15-0,83 mg/l, iar dicloramina s-a format în concentrații reduse, 0,05-0,26 mg/l. Concentrațiile remanente ale amoniacului din apele tratate au fost de 0,03-0,31 mg/l.

Studiile experimentale realizate în faza pilot au evidențiat eficiența tehnologiei originale de tratare a apelor de adâncime.

Metoda de tratare a apelor de adâncime în scop potabil, prin utilizarea proceselor de oxidare cu dioxid de clor și clor, urmată de filtrare pe zeolit natural, a fost brevetată.

BIBLIOGRAFIE

1. European Union Directive 2000/60 EC: Water Framework Directive, Made by European Parliament and Council, OJL 327, 22 December 2000, 1
2. Kallis G., Butler D., The EU Water Framework Directive: Measures and Implications, *Water Policy*, 3, 2001, 125
3. Patroescu C., Ganescu I., *Analiza apelor*, Scrisul Românesc, Craiova, 1980
4. Ionescu T., Constantinescu S., Marcoci G., Motoc M., Petre I., *Analiza apelor*, Editura Tehnică, București, 1968
5. Nitescu S., *Deferizarea și demanganizarea apei*, Editura Tehnică, București, 1977
6. Rojanschi V., *Cartea operatorului din stații de tratare a apelor*, Editura Tehnică, București, 1996
7. S.Manescu S., Cucu M., Diaconescu M. L., *Chimia sanitară a mediului*, Editura Medicală, București, 1994
8. Tardat H. M., Beaudry J. P., *Chimie des Eaux*, Les editions Le Griffon d'argile, Sainte-Foy, Quebec, 1992
9. Nyer E. K., *Ground water treatment technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
10. *** World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, Printed în France, 2nd ed., Volume 1, Geneva, 1993
11. Manescu A., Nimereala I., *Exploatarea captarilor din apele subterane*, Editura Tehnică, București, 1974
12. Stevenson D. G., *Water Treatment Unit Processes*, Imperial College Press, London, 1998
13. Trofin P., *Alimentari cu apa*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972
14. Monitorul Oficial al Romaniei, Partea I, Nr.582/30.06.2004, LEGEA 311/26.06.2004 pentru modificarea și completarea Legii 458/2002
15. Tchobanoglous G., Schroeder E. D., *Water Quality*, Addison-Wesley Publishing Company, California, United States of America, reprinted 1987
16. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G., *Desalination*, 130, 2000, 255
17. Berbenni P., Pollic A., Canziani R., Liliana Stabile L., Nobili F., *Bioresource Technology*, 74, 2000, 109
18. Teodorescu M., *Procese fizico-chimice din cadrul deferizarii și demanganizarii apei*, Editura Tehnică, București, 1977
19. Vaaramaa K., Lehto J., *Desalination*, 155, 2003, 157
20. Henderson R., Carlson K., Gregory, *Water Research*, 35, 18, 2001, 4464
21. Okoniewska E., Lach J., Kacprzak M., Neczaj E., *Desalination*, 206, 2007, 251
22. Wolthoorn A., Temminghoff E. J .M., Weng L., van Riemsdijk W. H., *Applied Geochemistry* 19, 2004, 611
23. Choo K. H., Lee H., Choi S. J., *Journal of Membrane Science*, 267, 2005, 18
24. Gouzinis A., Kosmidis N., Vayenas D. V., and Lyberatos G., Pergamon, PII: S0043-1354, 00471-5, 1997
25. Katsoyiannis I., Zouboulis A., Althoff H., Bartel H., *Chemosphere*, 47, 2002, 325
26. Tremblaz C. V., Beaubien A., Charles P. and Nicell J. A., Pergamon, PII: S0273 - 1223, 00573 - 3, 1998
27. Sharma S. K., Petrusevski B., Schippers J.C., IHE Delft, oct. 2001
28. Fernández-Gálvez J., Barahona E., Iriarte A., Mingorance M. D., *Science of the Total Environment*, 378, 2007, 67

29. Ayoko G. A., Kirpal Singh K., Balarea S., Kokot S., *Journal of Hydrology*, 336, 2007, 115
30. Pacini V. A., Ingallinella A. M., Sanguinetti G., *Water Research*, 39, 2005, 4463
31. Coro E., and Laha S., Pergamon, PII: S0043-1354, 00440-1, 2000
32. Mondal P., Balomajumder C., Mohanty B., *Journal of Hazardous Materials*, 144, 2007, 420
33. Katsoyiannis I. A., Zouboulis A. I., *Water Research*, 38, 2004, 1922
34. Al-Rehaili A. M. and Alabdula'AlyA. I., Pergamon, PII: S0043-1354, 00040-8, 1999
35. Roccaro P., Barone C., Mancini G., Vagliasindi F.G.A., *Desalination*, 210, 2007, 205
36. Almasri M. N., *Environmental Impact Assessment Review*, 27, 2007, 220
37. Joosten L. T. A., Buijze S.T., Jansen D. M., *Environmental Pollution*, 102, S1, 1998, 487
38. Soares M.I.M., *Water Research*, 36, 2002, 1392
39. Gheju M., Bogatu C., Savescu E., **Marsavina D.**, Puiulet M., *Chemical Bulletin "Politehnica" University Timisoara*, 51(65), 2006, 67
40. Soares M.I.M. Soares, *Water Research*, 36 (2002) 1392
41. Monitorul Oficial al Romaniei, Anul XIV – Nr.552, 29 iulie 2002, LEGEA 458 privind calitatea apei potabile
42. Paslarasu I., Teodorescu M., *Alimentari cu apa*, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1981
43. US EPA, *Drinking Water Priority Rulemaking: Microbial and Disinfection Byproduct Rules*, Office of Water (4607), *Ground Water and Drinking Water*, EPA 815-F-98-010, December, 1998
44. Lu W., Kiene L., Levi Y., *Water Research*, 33 (3), 1999, 827
45. Jykns B. W., Koffskey W. and Miller R. G., *Journal American Water Works Association*, 78 (11), 1986, 66
46. Pisigan R.A., Singley J. E., *Journal American Water Works Association*, 79 (2), 1987, 62
47. Rennecker J. L., Driedger A.M., Rubin S. A., Marinas B. J., *Water Research*, 34 (17), 2000, 4121
48. Cairo P. R., Lee G. R., Aptowicz B. S., and Blankenship W. M., *Journal American Water Works Association*, 71 (8), 1979, 450
49. Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering, Collection, Treatment, Disposal*, McGraw-Hill Book Company, Printed în the USA, 1972
50. Coheci V., Martin A., Bogatu C., *Simposion „Probleme actuale ale protectiei, tratarii și epurarii apelor în Romania”*, Institutul Politehnic Timisoara, 4-6 octombrie, 1984
51. Ozdemir O. N., Ger A. M., *Water Research*, 32 (11), 1998, 3307
52. Bocelli D.L., Tryby M.E., Uber J.G., Summer R.S., *Water Research*, 37, 2003, 2654
53. Coheci, V., Adriana Martin, *Bazele tehnologiei chimice*, vol. II, Anexa, *Procese de oxidare și dezinfectie a apei*, Institutul Politehnic Traian Vuia, Timisoara, 1984
54. Nikolau A.D., Kostopoulou M.N., Lekas T.D., *Global Nest the Int. Journal*, 1 (3), 1999, 143
55. U.S. EPA, *Combined Sewer Overflow Technology Fact Sheet*, EPA 832-F-99-034, Office of Water, Washington, D.C., 1999
56. Brosillon S., Wolbert D., Lemasale M., Roche P., Mehrseikh A., *Water Research*, 40 (11), 2006, 2113
57. Dodd M.C, Huang C.H., *Environmental Science & Technology*, 38 (21), 2004, 5607.
58. DORE, M., *Chimie Des Oxidants Et Traitement Des Eaux*, Technique et Documentation – Lavoisier, 11, rue Lavoisier F75384, Paris Cedex 08, France, 1989

59. Canadian Environmental Protection Act, Chlorinated Wastewater Effluents, Minister of Supply and Services, Canada, Catalog No. 40-215/12E, ISBN 0-662-20470-0, 1993, 21
60. US EPA, Office of Water, Guidance Manual, *Alternative Disinfectants and Oxidants*, EPA-815-R-99-014, Washington DC 20460-0003, 1999, 41.
61. Katz A., Narkis N., *Water Research*, 35(1), 2001, 101
62. Blatchley E.R., Hunt B.A., Dugiralla R., Thompson J.E., Zhao J., Halaby, T., Cowger R.L., Straub C.L., Alleman J.E., *Water Research*, 31 (7), 1997US EPA, Office of Water (4601), Simultaneous Compliance Guidance Manual for the Long Term 2 and Stage 2 DBP Rules, EPA-815-R-07-017, Washington DC 20460, 2007, 52
64. Volk C.J., Hoffmann R., Chauret C., Gagnon G.A., Ranger G., Andrews R.C., *J. Environ. Eng. Sci.*, 1 (15), 2002, 323
65. Rand J. L., Hoffmann R., Alam M. Z., Chauret C., Cantwell R., Andrews R.C., Gagnon G.A., *Water Research*, 41 (9), 2007, 1939
66. Junli H., Li W., Nenqi R., Li, X.L., Fun S.R., Guanle Y., *Water Research*, 31(3), 1997, 455
67. Junli H., Li, W., Nenqi R., Fang M.A., *Water Research*, 31 (3) 1997, 607
68. Hubber M.M., Kerhonen S., Ternes T. A., von Gunten U., *Water Research*, 39 (15), 2005, 3607
69. Chauret C.P., Radziminski C.Z., Lepuil M., Creasco R., Andrews C. R., *Applied and Environmental Microbiology*, 67 (7), 2001, 2993
70. Downing S., Rondeau B., Marckini S., Proceedings of the Fifth International Symposium Chemical Oxidation Technology for the Nineties – Nashville, USA, February 15-17, 6, 1995, 115
71. Danielescu D.C., Bogatu C., *Annals of West University of Timisoara, Series of Chemistry*, 16 (4), 2007, 113
72. Vlaicu I., Anghelus A., Bogatu C., *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2 (1), 2001, 91
73. Veschetti E., Citti G., Belluatti M., Borelli E., Colombino M., Ottaviani M., *Electronic Journal of Environmental, Agricultural, and Food Chemistry*, 2 (2), 2003, 1
74. Wricke B.G., Schmidt W., Muller U., Werner P.W., Kuhn W., *DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe/Dresden, S-17-78/86*, Germany, 1995
75. McGuire M. J., Suffet I.H, Radziul J. V., *Journal American Water Works Association*, 70 (10), 1978, 565
76. Sontheimer H., *Journal American Water Works Association*, 71 (11), 1979, 612
77. Glaze W. H., *Chemical Oxidation: Technologies For The Nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 17-19, vol.III, 1993, 1
78. Boncz M. A., Bruning H., Rulkens W. H., Sudhölter E. J. R., Harmsen G. H. and Bijsterbosch J. W , *Water Science and Technology* , 35 (4), 1997, 65
79. Tanaka J., Matsumura M., *Advances in Environmental Research*, 7, 2003, 835
80. Long B. W., Miller R.F. and Rosenblatt A.A, *Pilot Study: Chemical Oxidation: Technologies For The Nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, Aprilie 15-17, vol. VI, 1996, 26
81. Chang C.C., Lin J.G., Chao A.C, *Chemical Oxidation: Technologies For The Nineties*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 15-17, vol.V, 1995, 128

82. Singer P.C., Harrington G. W., Cowman G.A., Smith M. E., Schechter D. S., Harrington L.J., *American Water Works Association Research Foundation*, Order Number 90766, 1998
83. Speitel G.E., Symons J .M., *American Water Works Association Research Foundation*, Order Number 90758, 1998
84. Batterman S., Zhang L., Wang S., *Water Research*, 34 (5), 2000, 1652
85. Botau D., Bogatu C., Gheju M., Iovi A., *Revista de Chimie*, 52 (3), 2001, 256
86. Committee Report, *Journal American Water Works Association*, 71 (10), 1979, 588
87. Fisher I., Kastl G., Sathasiva A., Chen P., van Leeuwen J., Daly R., Holmes M, *Water Science and Technology*, 4 (4), 2004, 235
88. Bismo S., Sutrasno K., Saksno N., Karamah E. F., Rahardjo A., *World Applied Science Journal*, 7 (4), 2009, 472
89. Ursoiu I., Iovi A., **Marşavina D.**, Strambeanu N., Rus V., *Zilele Academice Timișene*, mai 1999, 246
90. Doula M. K., *Water Research*, 40, 2006, 3167
91. Stumm W., Morgan J. J., *Aquatic Chemistry*, Wiley and Sons, USA, 1981
92. Barlokova D., Ilaysky J., *International Symposium on Water Management and Hydraulic Engineering*, Ohrid, Macedonia, 1-5 September 2009, paper A43
93. Barlokova D., *Slovak Journal of Civil Engineering*, 2, 2008, 8
94. Vujevic D., Ppicevic S., *Water Research*, 38, 14-15, 2004, 3373
95. Campos V., Buchler P. M., *Environmental Geology*, 52, 6, 2007, 1187
96. Spengler S., Benefield L, Jenkins S. R., *Separation Science and Technology*, 18, 2, 1983, 135
97. Retezan M., **Marşavina D.**, Angheluş A., *Instalațiile pentru Construcții și Confortul Ambiental*, Simpozion național cu participare internațională, Ediția a 5-a, Universitatea Politehnica din Timișoara, vol.1, 1996, 43
98. Retezan M., **Marşavina D.**, Bodor K, *Instalațiile pentru Construcții și Confortul Ambiental*, Conferința cu participare internațională, Ediția a 7-a, Timișoara vol.1, 1998, 15
99. Petca Gh., **Marşavina D.**, Bodor K., *Zilele Academice Timișene* Ediția a VI-a, mai 1999
100. Clesceri L.S., Greenberg A.F., Trussel R.R., *Selected Physical and Chemical Standard Methods for Students*, 17th Edition, Washington DC, 1990.
101. Clesceri L.S., Greenberg A.F., Trussel R.R., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association 1015, Washington DC, 2005, 1995
102. Manea F., **Marşavina D.**, Ursoiu I., *Principii, metode și aplicații în analiza apei*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2004
103. Bogatu C., Botau D., Vlaicu I., Chis D., **Marşavina D.**, Iovi A., *Chemical Bulletin of "Politehnica" University Timisoara*, 50 (64), 2005, 95
104. Zarnescu C., **Marşavina D.**, Gal H., *Instalațiile pentru Construcții și Confortul Ambiental*, Conferința cu participare internațională, Ediția a 7-a, Timișoara, aprilie, 1998, 52
105. Bogatu C., Chiş D., **Marşavina D.**, D.Botau, Pode R., Bebeslea A., *Proceeding of 8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research*, Hungary-Roumania-Serbia and Montenegro, CD, Szeged, Hungary, ISBN: 963-219-675-9, April 19-21, 2005
106. **Marşavina D.**, Burtica G., Vlaicu I., *Al XXXV-lea Simpozion de Comunicări Stiințifice*, Agenția de Cercetare pentru Tehnică și Tehnologii Militare, Bucuresti, 27-28 mai, 2004, ISBN 973-03501-6

107. Bodor K., Pacala A., Vlaicu I., **Marşavina D.**, Anghel M., Anghelina A., Environmental Engineering and Management Journal, September/October 2007, 6 (5), 401
108. Petca Gh., **Marşavina D.**, Nanu E., Zilele Academice Timişene, mai 1999, 43
109. Vlaicu I., **Marşavina D.**, Cherniceanu M., Seminar „Riscul poluării surselor de apă”, ARA, Timişoara, 2002
110. Burtică G., Vlaicu I., Bodor K., **Marşavina D.**, Pode R., Zilele Academice Timişene, vol. rezumate, mai 2001, 52
111. Kyirana S., Darkrim F., Gicqule A., Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 12th century, Montpellier, France, 8-13 July, 2001
112. **Marşavina D.**, Bogatu C., Pode V., Coheci L., Leszczynska D., Beqa L., Environmental Engineering and Management Journal, trimis spre publicare, 2010
113. Bogatu C., Pode V., Vlaicu I., Leonte E., **Marşavina D.**, Revista de Chimie, 60, 2009, 735
114. Bogatu C, Vlaicu I., Chis D., Botău D., **Marşavina D.**, Ladislau A., Brevet de invenție Nr. 123025/30.07.2010