

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA  
MEDIULUI

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL  
PROCESULUI DE TRATARE A  
APELOR GEOTERMALE UZATE  
TERMIC PRIN METODA  
SCHIMBULUI IONIC**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducător științific  
Prof.univ.dr.ing. AUREL IOVI**

**Doctorand  
CARMEN GHERGHELEȘ**

**TIMIȘOARA  
2009**

---

---

## CUPRINS

<b>CAPITOLUL 1 INTRODUCERE.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPITOLUL 2 STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ZĂCĂMINTELOR</b>	
<b>GEOTERMALE .....</b>	<b>13</b>
2.1. Caracteristicile geologice ale zonei de vest a României.....	13
2.2. Considerații hidrogeologice și geochimice .....	14
2.3. Caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale din Zona de Vest a României .....	15
<b>CAPITOLUL 3 CONCEPTE FUNDAMENTALE REFERITOARE LA PROCESELE DE SCHIMB IONIC .....</b>	<b>21</b>
3.1. Descrierea procesului de schimb ionic .....	22
3.2. Tipuri de schimbători de ioni.....	24
3.2.1. Caracteristicile principalelor clase de schimbători de ioni utilizați în tratarea apei.....	26
3.3. Parametrii procesului de schimb ionic.....	33
3.4. Variante tehnologice de realizare a procesului de schimb ionic .....	34
3.4.1. Schemele tehnologice de tratare prin schimb ionic .....	35
3.4.1.1. Procedeu de dedurizare și decarbonatare .....	36
3.4.1.2. Procedeu de demineralizare fără desiliciere .....	37
3.4.1.3. Procedeu de demineralizare completă .....	38
3.4.1.4. Procedeu de îndepărtare a ionului azotat .....	39
3.4.1.5. Procedeu Carix .....	39
3.5. Elemente de proiectare tehnologică a utilajelor de schimb ionic....	40
<b>CAPITOLUL 4 PROCESE DE ELIMINARE A SĂRURILOR DIN APĂ .....</b>	<b>43</b>
4.1. Importanța sărurilor din apă și echilibrul calco-carbonic .....	43
4.2. Utilizarea reactivilor pentru dedurizarea apei .....	45
4.2.1. Dedurizarea cu hidroxid de calciu .....	45
4.2.2. Dedurizarea cu carbonat de sodiu .....	48
4.2.3. Dedurizarea cu hidroxid de sodiu .....	48
4.2.4. Precipitarea sărurilor utilizând diferiți reactivi.....	49
4.2.5. Utilaje pentru dedurizarea apei.....	50
<b>CAPITOLUL 5 CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA POTABILĂ ȘI INDUSTRIALĂ .....</b>	<b>52</b>
5.1. Condiții de calitate pentru apa potabilă .....	52
5.2. Condiții de calitate pentru apa industrială .....	55
5.3. Condiții de calitate pentru apa de irigații .....	56
5.4. Condiții de calitate pentru apa din complexe zootehnice.....	57

<b>CAPITOLUL 6 STUDII CU PRIVIRE LA TRATAREA APELOR GEOTERMALE PRIN METODA SCHIMBULUI IONIC.....</b>	<b>59</b>
6.1. Generalități.....	59
6.2. Tratarea apelor geotermale uzate termic utilizând procesul de schimb ionic.....	60
6.3. Obiectivele propuse și metodele alese la tratarea apelor geotermale uzate termic de la sonda studiată .....	60
6.3.1. Descrierea aparatului de schimb ionic.....	61
6.3.2. Caracteristicile rășinilor schimbătoare de ioni utilizate în studiul dedurizării și demineralizării apei geotermale.....	63
6.3.3. Metodele alese pentru studiul tratării apei geotermale uzate termic la sonda 4795 Calea Aradului .....	65
6.4. Caracteristicile fizico-chimice ale apei geotermale colectate din sonda 4795 Calea Aradului .....	67
6.5. Izotermele adsorbției.....	68
6.5.1. Izoterma liniară.....	69
6.5.2. Izoterma Freundlich .....	69
6.5.3. Modelul Langmuir .....	69
<b>Capitolul 7 CERCETĂRI EXPERIMENTALE UTILIZATE LA TRATAREA APEI GEOTERMALE UZATE TERMIC .....</b>	<b>74</b>
7.1. Echiparea sondei 4795 Calea Aradului .....	74
7.2. Caracteristicile exploatării sondei geotermale de către beneficiar .....	75
7.3. Procedee folosite la tratare a apei geotermale uzate termic de la Sonda 4795 Calea Aradului .....	76
7.3.1. Dedurizarea apei geotermale uzate termic .....	76
7.3.1.1. Spălarea în contracurent .....	77
7.3.1.2. Dedurizare.....	78
7.3.1.3. Regenerarea .....	80
7.3.1.4. Rezultate și calcule.....	81
7.3.1.5. Concluzii.....	88
7.3.2. Studiul demineralizării apei geotermale uzate termic. ....	88
7.3.2.1. Procedura .....	88
7.3.2.2. Spălarea în contracurent .....	88
7.3.2.3. Regenerarea (CATION).....	89
7.3.2.4. Regenerarea (ANION) .....	90
7.3.2.5. Demineralizarea .....	90
7.3.2.5. Rezultate și calcule.....	91
7.3.2.6. Concluzii.....	103
<b>CONCLUZII .....</b>	<b>104</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>107</b>



## **PARTEA I**

# **STUDII ASUPRA APELOR GEOTEMALE. CONSIDERAȚII TEORETICE PRIVIND METODELE DE TRATARE A APELOR GEOTERMALE**

## CAPITOLUL I INTRODUCERE

Apa a fost și rămâne un factor primordial pentru existența și evoluția materiei vii, sub toate formele sale și o componentă valoroasă pentru activitățile umane, fără de care nu se poate concepe dezvoltarea economică și socială. Astfel, primele aglomerări urbane s-au dezvoltat în jurul unor surse de apă, iar majoritatea activităților industriale, comerciale, din agricultură, zootehnie sau transport, utilizează apă de diferite calități, în cantități ce depind de gradul de dezvoltare națională, respectiv regională.

Deși apa este substanța cea mai răspândită pe suprafața globului, volumul de apă ce poate fi, cu ușurință, utilizat de către oameni este relativ mic, prezentând o arie de particularități privind accesul și modul de utilizare. Astfel, aproximativ 1 miliard de oameni nu au acces la apă de calitate corespunzătoare, iar 2 miliarde de oameni nu beneficiază de condiții sanitare acceptabile.

Relația noastră cu apa nu este numai de natură bio-fizică, ci și de natură economică, socială și culturală, iar semnificațiile acestor relații influențează modul în care se poate ajunge la opțiuni durabile privind managementul resurselor de apă. Etapa „durabilă” implică, în orice domeniu, în primul rând, o schimbare de viziune managerială și adoptarea unor soluții viabile vizând toate etapele circuitului natural și al celui antropic.

În sectorul energetic din majoritatea statelor europene s-au produs transformări majore determinate de necesitatea creșterii siguranței în alimentarea cu energie a consumatorilor, iar în cadrul acestei cerințe, sursele regenerabile de energie oferă o soluție viabilă, inclusiv aceea de protecție a mediului înconjurător.

Necesitatea de asigurare a unei dezvoltări energetice durabile, concomitent cu realizarea unei protecții eficiente a mediului înconjurător a condus – în ultimii 10 – 15 ani – la intensificarea preocupărilor privind promovarea resurselor regenerabile de energie și a tehnologiilor industriale suport. În acest context, în multe țări europene dezvoltate (Franța, Italia, Germania, Austria), posesoare de resurse geotermale similare cu cele ale României, preocupările s-au concretizat prin valorificarea acestora pe plan local/regional, prin conceperea și realizarea unor tehnologii eficiente și durabile, care au condus la o exploatare profitabilă, atât în partea de exploatare a resurselor (tehnologii de foraj și de extracție din sondele geotermale), cât și în instalațiile utilizatoare de la suprafață [1].

În funcție de temperatura înregistrată la sursele hidrogeotermale (valorificate prin foraj și extracție) din România, geotermia de „joasă entalpie” se înregistrează la ape de adâncime cu temperaturi cuprinse între 25°C și 60°C, iar geotermia de temperatură medie („ape mezotermale”), cuprinde ape cu temperatura de la 60°C până la maximum 125°C [2].

Resursele geotermale de joasă entalpie se utilizează la încălzire și la prepararea apei calde pentru consum, în imobile rezidențiale (locuințe), anexe industriale, terțiare –

## INTRODUCERE

---

servicii (birouri, spații de învățământ și educație, spații comerciale și sociale, spitale etc.) sau construcții agrozootehnice (sere, solarii, ferme pentru creșterea animalelor etc.).

Limita economică de foraj pentru ape geotermale nu depășește, în general, 3.300 m și a fost atinsă numai în anumite zone (de exemplu, bazinul geotermal București Nord sau perimetrele Snagov – Balotești).

În anul 1990, în România se aflau în exploatare curentă 64 de sonde, pentru utilizări locale diverse, precum asigurarea încălzirii și apei calde la ansambluri de locuințe, clădiri cu destinație publică sau industriale, construcții agrozootehnice etc [3].

În prezent se află în funcțiune aproximativ 75 de sonde de tip hidrogeotermal, în zone geografice diferite, iar potențialul energetic exploatabil în condiții economice depășește 100 mii tep/an.

Energia echivalentă produsă și livrată utilizatorilor conectați la capul de exploatare al sondei depășește 30 000 tep, cu un grad mediu de folosire anuală a potențialului maxim de peste 20%.

Criza energetică mondială a determinat căutarea unor noi surse de energie. În acest context, energia geotermală constituie un potențial energetic a cărui valoare este, în prezent, în atenția cercetătorilor din domeniu. Prin utilizarea directă se înțelege utilizarea energiei termice a fluidului geotermal prin transfer de căldură direct unui utilizator sau prin intermediul altui fluid.

Domeniile de utilizare directă sunt:

- încălzirea încăperilor și prepararea apei calde menajere;
- utilizări industriale (sere, acvacultură, piscicultură);
- balneologie;
- utilizări industriale (uscarea cherestelei, a inului, pasteurizarea laptelui etc.).

Domeniul de utilizare depinde de temperatura fluidului geotermal. Principalele domenii în care energia geotermală poate fi utilizată, în condiții de eficiență economică, au fost studiate de Lindal, care a realizat diagrama prezentată în figura 1.1 [4].

Un pas înainte în optimizarea sistemului de valorificare a energiei geotermale implică găsirea unor noi întrebuințări ale apei geotermale prin utilizarea în cascadă. Diagrama Lindal este un punct de pornire în identificarea eventualelor utilizări în cascadă a căldurii provenite din apa geotermală. Utilizarea în cascadă reprezintă folosirea directă a energiei apelor geotermale provenite de la o sondă geotermală de către mai mulți beneficiari conectați în serie, fiecare dintre aceștia având drept agent termic primar apa uzată termic evacuată de precedentul consumator. Pentru exemplificare: producerea de energie electrică – încălzirea spațiilor – prepararea apei calde menajere – uscarea lemnului – pasteurizarea laptelui – sere – creșterea animalelor – piscicultură – acvacultură – balneologie – recuperarea căldurii reziduale cu ajutorul pompelor de căldură. În mod uzual se poate face o grupare a lor, inseriind 3 – 4 tipuri de utilizări, în funcție de principalii parametri ai apei geotermale disponibile la capul sondei (debit, temperatură, mineralizare), precum și de specificul zonei în care este utilizată această resursă.

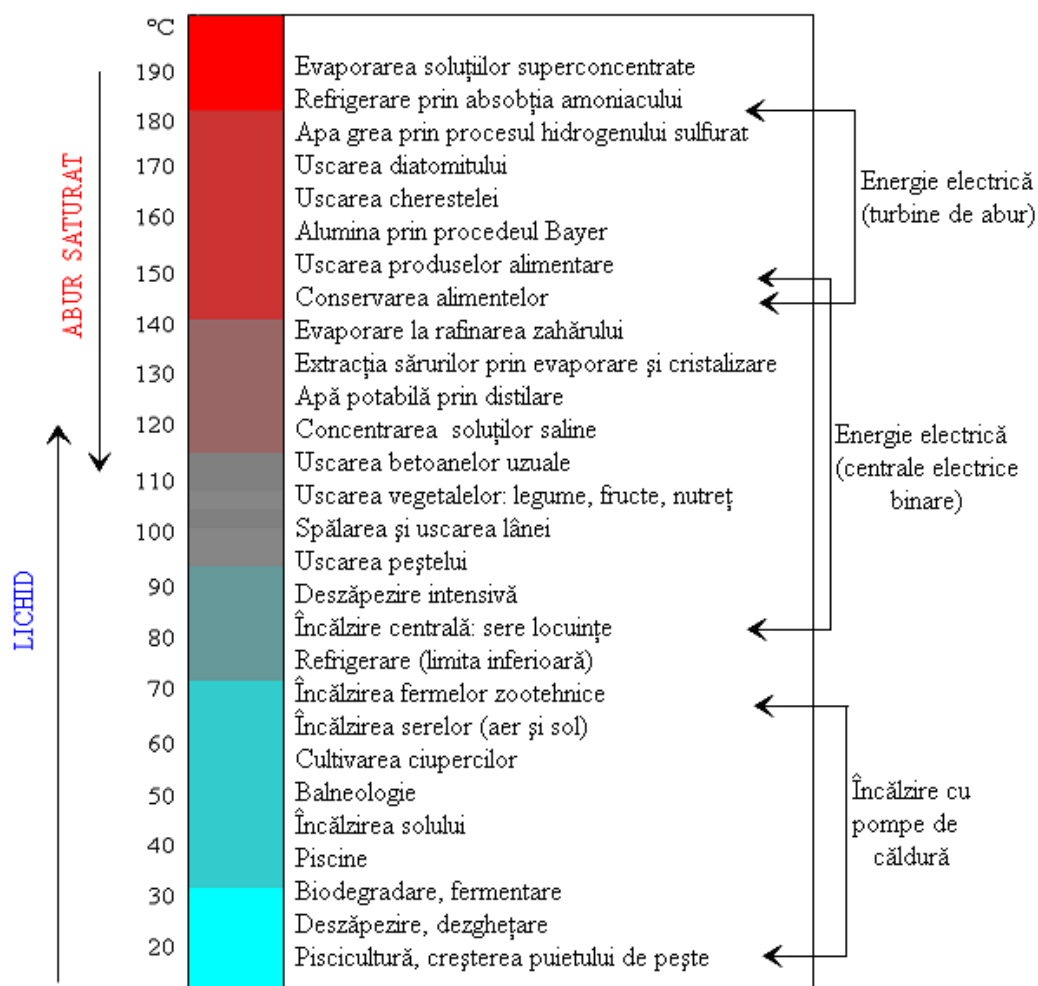


Figura 1.1 Diagrama Lindal

În România, gradul de valorificare a surselor de energie de origine geotermală este redus, cauza principală fiind determinată de lipsa unui suport financiar corespunzător, care nu favorizează dezvoltarea acestui sector energetic cu efecte economico-financiare superioare.

Apa geotermală are un conținut pronunțat de săruri, variabil în limite largi. În cazul folosirii apei industriale în instalațiile energetice, din cauza pericolului depunerilor, în majoritatea cazurilor se inserează schimbătoare de căldură de suprafață. Deși acestea degradează nivelul energetic al sursei, utilizarea lor este necesară pentru a

## INTRODUCERE

---

evita depunerea sărurilor în instalații cu efect de deteriorare a coeficientului de transfer termic și de obturare a secțiunii libere de trecere a apei prin conducte.

Schimbătoarele de căldură transferă efectul amintit în circuitul primar, în acest caz intervenind depuneri și obturări. Înlocuirile și curățirile afectează suprafețe mult mai mici, cu efect favorabil asupra cheltuielilor de întreținere și exploatare.

Din cauza caracterului sezonier al necesităților de energie termică pentru încălzirea locuințelor, pentru rentabilizarea exploatarei se utilizează și consumatori suplimentari ca: sere, crescătorii de pește, instalații de prelucrare a pastei de lemn și a hârtiei, instalații de uscarea etc.

Apele geotermale nu pot fi valorificate din punct de vedere termic în starea în care sunt extrase din adâncimi din următoarele cauze:

- gazele care însoțesc jetul de lichid produc zone de obturare în cuprinsul schimbătorului de căldură, zone de extindere variabilă, cu efecte defavorabile asupra procesului de transfer termic;
- depunerile de cruste care se produc în zone în care presiunea scade sunt maxime în interiorul schimbătorului de căldură;
- presiunea apei din sondă generează solicitări mecanice mari, cu efecte defavorabile asupra dimensiunilor și costului suprafețelor de transfer termic.

Pentru a se înlătura aceste neajunsuri, apele geotermale se supun unui proces de tratare, prin care se realizează separarea gazelor și eventual valorificarea lor și reducerea capacității de formare a crustelor de sare. În majoritatea țărilor, apele geotermale se exploatează în regiuni vulcanice sau cu fenomene seismice și din această cauză sunt bogate în  $H_2S$  și  $SO_2$ . Pentru eliminarea acestora se folosesc instalații de distilare, procedee de tratare cu var – soda etc. [5].

Apele geotermale din țara noastră sunt ape geotermale cantonate în straturi sedimentare, caracterizate prin presiuni mici și încălziri modeste. Ele conțin în principal bicarbonați, sulfați, cloruri, hidrocarburi în stare liberă și dizolvată. Pentru apele din straturile sedimentare se folosesc următoarele procedee de tratare:

- modificarea indicelui pH pentru a se obține ape neutre (prin adăugare de HCl);
- introducerea de substanțe inhibitoare pentru a reduce depunerile (polifosfat de sodiu);
- tratarea cu ultrasunete;
- tratarea cu flux magnetic.

Apele uzate termic în prezent se evacuează în mai multe moduri:

- în emisarii naturali, numai după ce apa a fost răcită suficient și nu sunt depășite limitele de calitate impuse de legislație;
- prin pomparea directă în pungi de țigăi;
- prin reinjectarea în straturile de ape geotermale.

Din acest motiv ele sunt o sursă de poluare a mediului înconjurător. Astfel, emisiile poluante în atmosferă contribuie la efectul global de seră, datorită conținutului de hidrogen sulfurat, oxizi de sulf sau dioxid de carbon. Apa geotermală uzată termic datorită caracteristicilor fizico-chimice poate determina poluarea emisarilor atât din punct de vedere termic cât și chimic, având loc o degradare biologică cu efecte negative asupra ecosistemelor acvatice. Aceste poluări pot avea efect negativ asupra respectării standardelor de calitate a apei și, în consecință, asupra deversărilor care pot fi permise de legislația în vigoare.



## INTRODUCERE

---

Ținând seama de acestea în lucrarea de față se studiază problema utilizării eficiente a apelor geotermale uzate termic în vederea asigurării protecției mediului.

În acest scop ne propunem utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni pentru scăderea concentrațiilor cationilor și anionilor din apele geotermale uzate termic, în vederea posibilității utilizării acestor ape și în alte domenii sau pentru evacuarea în emisari, respectând normativele legislative.

Tratarea apelor geotermale uzate termic este un domeniu foarte puțin studiat, utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni pentru dedurizarea și demineralizarea acestor ape nu a fost cercetată.

## **CAPITOLUL 2**

# **STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ZĂCĂMINTELOR GEOTERMALE**

### **2.1. CARACTERISTICILE GEOLOGICE ALE ZONEI DE VEST A ROMÂNIEI [6-11]**

Marea majoritate a zăcămintelor geotermale sunt, în general, localizate în apropierea zonelor de contact dintre plăcile tectonice. Zăcămintele hidro-geotermale sunt împărțite în zăcăminte de entalpie joasă și zăcăminte de entalpie înaltă [6,7].

Zăcămintele de entalpie înaltă sunt asociate regiunilor tectonice și vulcanice active din spatele munților de încrețire, formați în zonele de ciocnire dintre plăcile tectonice, la alunecarea uneia sub alta, sau regiunilor în care plăcile tectonice se îndepărtează una de alta (cu viteze de ordinul centrimetrilor pe an), facilitând ieșirea magmei la suprafață, sub forma unor erupții de-a lungul faliilor.

Localizarea zăcămintelor geotermale în anumite formațiuni geologice influențează capacitatea depozitului respectiv și caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale. Cadrul geologic și structural al zonei de vest a României corespunde zonei sectorului estic al depresiunii Pannonice, teritoriul mărginit la nord de Valea Ierului și la sud de Valea Crișului Negru [8].

Fundamentul cristalin este reprezentat, pentru zona centrală, de șisturi clorito-sericitoase cu porfiroblaste, gnaise micacee, micașisturi și roci granitice. Formațiunile triasice au o răspândire limitată la sectorul Mihai Bravu – Oradea – Toboliu, fiind întâlnite la adâncimi cuprinse între 2500-3000 m. Deoarece în zona Oradea formațiunile triasice înmagazinează ape termale, ele au fost mai bine studiate prin foraje. Astfel, în forajul 4006 Oradea, baza Triasicului este reprezentată prin gresii cuarțitice, peste care se așază șisturi argilo-silitice. Peste rocile identificate la baza Triasicului s-au evidențiat dolomite cu grosimi de 300 m. Ca imagine de ansamblu a Triasicului, formațiunea acviferă cea mai importantă din mezozoic, putem spune că el se reduce în grosime, de la est spre vest printr-un facies exclusiv dolomitic.

Sedimentele calcaroase din Cretacicul inferior sunt bine dezvoltate numai pe o zonă restrânsă, care începe puțin la nord de Crișul Repede și se continuă spre sud până în dreptul localităților Păușa și Berechiu. În majoritatea forajelor, depozitele Cretacicului inferior sunt reprezentate de calcare recifale masive cenușii. În forajul 4012 Băile Felix aceste formațiuni au fost interceptate pe grosimi de peste 1500 m, într-o succesiune ce începe prin marnocalcare grezoase cenușii, calcare cenușii-albicioase, marnocalcare cenușii și calcare cenușii. Pentru zăcămintele de ape geotermale din Câmpia de Vest acestea reprezintă formațiunile din care se exploatează apele termale din Zona Băile Felix, Băile 1 Mai.

Cea mai bine reprezentată în Depresiunea Pannonică este formațiunea Pannonianului. În zona nordică, forajele din Carei au pus în evidență o succesiune de marne și argile. În zona Cadea, partea inferioară a Pannonianului este reprezentată printr-un complex grezo-argilos-marnos, iar în partea superioară prin argile marnoase și marne cenușii cu intercalații de gresii. Grosimea depozitelor Pannonianului inferior este de 700-1000 m.

Pannonianul superior este reprezentat de nisipuri cu grosimi de 1000-2000 m. Din punct de vedere hidrogeologic, depozitele nisipoase atribuite acestuia prezintă o importanță deosebită atât datorită extinderii și grosimii mari cât și gradului mare de permeabilitate. Aceste formațiuni constituie rezervorul principal de apă termală din nordul județului. Ultimele formațiuni, cele cuaternare sunt reprezentate de pietrișuri peste care se aștern nisipuri și argile. Sub aspect structural, cuvertura sedimentară a zonei prezintă o structură compartimentată de o multitudine

de accidente disjunctive care întrerup continuitatea acviferelor geotermale. Mișcările compartimentelor s-au făcut de-a lungul unor sisteme de fracturi. Întreaga rețea de falii care a generat compartimentarea se poate împărți în două sisteme majore, un sistem orientat NNE-SSV și un sistem orientat VNV-ESE. Cele mai importante fracțiuni majore sunt: falia Plopiș, falia Marghita și faliile ce mărginesc scufundarea Giriș-Oradea [9].

## 2.2. CONSIDERAȚII HIDROGEOLOGICE ȘI GEOCHIMICE [11-18]

În funcție de caracteristicile hidrogeologice, sistemele purtătoare de ape termale din Câmpia de Vest se pot împărți în: sisteme regionale și sisteme locale.

Cele mai importante colectoare din județul Bihor sunt:

- Colectorul Pannonian, aflat la nord de Oradea;
- Colectorul Triasic, reprezentat de zona Oradea – Borș;
- Colectorul Cretacic, reprezentat de zona Băile Felix – Băile 1 Mai.

Din punct de vedere administrativ, zonele din județul Bihor în care se exploatează zăcăminte geotermale pot fi împărțite în 7 perimetre.

Apele geotermale din bazinul Pannonian prezintă următoarele caracteristici generale:

- mineralizație ridicată, cu valori cuprinse în intervalul 3-10 g/l;
- compoziția cationică este constantă, predominând cationul  $\text{Na}^+$ ;
- compoziția anionică este diferită, astfel apele sunt puternic carbonatate și foarte puternic clorurate;

- ionul  $\text{SO}_4^{2-}$  apare în cantități foarte mici;

- în toată zona apare sistematic acidul metaboric, spre deosebire de apele din Triasic și Cretacic;

- apele sunt însoțite de gaze:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , uneori gaze rare: Ar, Kr, He;
- contactul cu straturi petroliere explică prezența substanțelor organice;
- apele conțin în general cantități suficiente de mari de fenoli astfel încât să creeze probleme la deversare, prin depășirea concentrației maxim admise în normativul în vigoare [9].

Apele cantonate în colectorul Cretacic (aria Băile Felix, Băile 1 Mai), aflate la adâncimi cuprinse între 50-650 m se caracterizează prin:

- mineralizație destul de scăzută, cuprinsă între 0,5 – 0,9 mg/l;
- caracter general bicarbonato-sulfato-calco-magnezian, apropiat de caracterul apei din Triasic, dar cu inversarea ponderii principalilor anioni.

Studiind chimismul tuturor forajelor din zonă se constată o diferențiere pe 4 subtipuri

de apă. Primul subtip are drept caracteristică valoarea de 1,3 a raportului  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ . Aceste ape au și temperaturile cele mai ridicate găsindu-se probabil în zona de alimentare a colectorului. La al doilea subtip raportul  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  este în jur de 1,8. La subtipul al treilea raportul  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  este de 2,9 și se manifestă la forajele din partea vestică a perimetrului. Ultimul subtip are un raport  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  de 5,5 și se abate destul de mult de la caracteristicile generale ale colectorului [5].

În ceea ce privește compoziția cationică, fără excepție apele au drept cation dominant ionul de calciu, urmat de ionul de magneziu. Deosebit la chimismul acestor ape este apariția sporadică a anionilor  $\text{PO}_4^{3-}$  și  $\text{NO}_2^-$ , ca urmare a împrăștiilor de îngrășăminte pe terenurile agricole. În acest perimetru există posibilitatea apariției unor infiltrații, având în vedere adâncimea mică a rocilor magazin și permeabilitatea mare a stratului de sol de deasupra acviferului [6].

În colectorul Triasic se întâlnesc două tipuri de ape cu caracteristici foarte diferite, situate în Perimetrele Oradea și Borș. Această diferențiere se datorează separării lor printr-un compartiment ridicat, ce le împiedică comunicarea. Din același colector face parte și zăcămintul de la Beiuș. În municipiul Oradea se găsesc ape cu mineralizație ce variază în jurul valorii de 1 g/l și au caracter sulfato-bicarbonato-calco-magnezian [7].

### 2.3. CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APELOR GEOTERMALE DIN ZONA DE VEST A ROMÂNIEI

Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale fluidului geotermal extras este esențială deoarece ne oferă importante informații privitoare la: originea fluidului, determinarea echilibrului dintre fluid și minerale, estimarea temperaturii rezervorului în adâncime, evaluarea potențialului geotermal, proiectarea instalațiilor de exploatare și estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor termale [7,8].

În vederea stabilirii caracterului chimic specific al apelor geotermale din cele trei colectoare s-au urmărit indicatorii: pH-ul, conductivitatea electrică, reziduul fix, substanțele organice, bioxidul de siliciu, fenolii, clorurile, azoții, carbonații, bicarbonații, sulfații, fosfații, ionul amoniu, calciul, magneziul, sodiul, potasiul și fierul. Caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale cuprinse între râul Crișul Negru și Someș sunt prezentate în tabelele 2.1...2.12; acestea au rezultat în urma consultării buletinelor de analiză, elaborate în anul 1980, ale acestor ape [1,2,8,9].

**Tabelul 2.1.** Sonde care produc din Pannonianul Superior

Sonda	Adâncime m	pH	Duritatea totală grade germane	Mineralizație totală mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fenol mg/l	Acid metaboric	Substanțe organice (KMnO <sub>4</sub> ) mg/l
300 Adoni	1008-1547	7	2,4	3049,9	38,8	-	39,8	-
4022 Biharia	946-1008	7	1,4	1342,3	31,1	-	-	-
4181 Carei	698-748	8,1	3,3	1665,4	18	0,21	23,9	33
4045 Ciocaia	1241-1360	7,3	1,7	12106	45	4,3	59,4	59,1
4044 Cadea	930-1399	7	5	266	33,6	-	-	-
4032 Cherechiu	175-1806	7	4,7	5747	72,4	-	162	-
4094 Chiraleu	903-1134	7,5	2,3	2513	84	0,4	81	20
4014 Chișlaz	952-1000	7,5	1,2	2869	41	0,31	21	16,4
4772 Cefa	634-846	7,85	2,57	1200	23,9	0,6	-	44,3
4776 Cefa	621-742	6,8	9	1138	51,7	-	-	-
4713 Dindești	928-1346,5	7,3	3,7	3685,5	71,3	-	18,2	-
4019 Girișu de Criș	520-620	8	1	787	26,9	-	-	-
4740 Moftinu Mic	803-999	7,1	4,6	4050,2	20,7	-	-	-
1705 Marghita	1280-1450	7,7	1,7	3291	39	0,54	21,90	24,5
1714 Marghita	1180-1322	7,4	2,58	3339	33,0	0,75	21,05	23,3
4089 Marghita	985-1376	7,4	1,68	3143,9	42,5	0,41	28,8	18,36
4738 Mecentiu	1217-2009	8,5	1,6	3345,6	51,7	-	-	-
603 Mihai Bravu	803-924	7,9	1,54	5200	28,5	0,6	-	28,4
605 Mihai Bravu	1130-1260	7,15	0,97	2771,6	37,0	1,14	11,9	38
4717 Otomani	1161,5- 1653	7,2	4,7	5397	-	-	-	-
752 Săcuieni	1225-1446	7,4	1,69	5321,5	53	7,5	58,4	56,2
4076 Săcuieni	1226-1456	7,3	2,18	5301,2	47,5	6,02	44,8	54,5

STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ZĂCĂMINTELOR GEOTERMALE

**Tabelul 2.1.** continuare

4691 Săcuieni	1290-1447	7,95	1,6	4413	44	5,2	45,2	53,7
4697 Săcuieni	1340-1596	7,7	1,82	5178,2	52	4,9	51,6	50,1
4694 Săcuieni	1226-1436	8,3	0,3	4809	44,5	2,8	49,6	50,5
4692 Săcuieni	1166-1364	7	17,9	11625,9	62,5	4,5	40,2	52,7
4704 Săcuieni	1340-1680	8	2,01	4129	57	-	-	-
4028 Sînicolau de Munte	958-1152	7,4	1,76	4738,1	38	0,3	57,6	25,1
4021 Tămășeu	1043-1168	7	1,34	4281,2	33	0,9	20	30,97
4075 Ciuhoi	688-750	7,75	2,19	4000	20,9	0,43	-	20,86

**Tabelul 2.2.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apele geotermale din colectorul Pannonian Superior

SONDA	ANIONI (mg/l)			CATIONI (mg/l)					
	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
300 Adoni	17,4	2110,9	11,5	11	744,4	7,8	17,2	urme	0,1
4022 Biharia	24,8	916,1	13,8	20	334,7	4,6	4,6	3,3	1,6
4181 Carei	124,1	1021,5	a	1,9	400	7,3	17,8	3,64	7
4045 Ciocăia	812	7283,9	27,9	7,9	3625	30	7,9	2,6	0,2
4044 Cadea	28	1830	9,6	8	659	5,8	36	a	a
4032 Cherechiu	1035	2687,2	80,6	18	1626	31,5	17,6	9,7	2,2
4094 Chiraleu	254	1342	23	11	709	8,5	9,6	3,9	-
4014 Chișlaz	352,8	1622,9	a	5,5	800	18	5,2	2	0,2
4772 Cefa	51,5	786,6	10,7	7,13	302	4	12	3,9	0,6
4776 Cefa	49,6	720	7,7	5	225	3,2	26,1	23,3	0,5
4713 Dindești	212,7	2342,7	17,3	20,9	969	26,4	26,4	urme	0,15
4019 Girișu de Criș	14,2	536,6	-	-	201,5	-	7,4	0,4	1
4740 Moftiniu Mic	1099,2	1464,2	15,3	11	1208,2	18,5	25,6	4,8	1,3
1705 Marghita	744	1450	-	6,5	1010	8,6	3,8	4,9	0,6
1714 Marghita	815	1411	-	9,5	1030	11	4,7	8,3	4,7
4089 Marghita	716	1416,2	-	6	900	23,5	6,3	3,46	0,5
4738 Mecentiu	411,3	1866,6	-	8	938,2	12,9	8,5	2	1,3
603 Mihai Bravu	521,3	3347,2	6,07	10	1570	12	5,7	3,3	0,06
605 Mihai Bravu	281,9	1616,2	-	5,1	800	13,5	3,9	1,8	0,02
4717 Otomani	843,9	2721	a	12	1539,3	29,5	14	4,4	-
4058 Săcuieni	851	2782,8	12,6	5,4	1500	45	5,7	3,9	0,21
752 Săcuieni	744,6	2951,9	13,2	7,5	1550	21	7,7	4,8	1,4
4076 Săcuieni	514,2	2516,8	13,2	5	1325	19,3	6,3	1,8	0,4
4691 Săcuieni	647,1	2339,1	16,8	5,05	1300	20,6	8,4	1,9	0,33
4696 Săcuieni	709,2	3080,3	a	5,9	1600	22	7,5	4,3	1,3
4697 Săcuieni	702,2	2823,6	a	6,3	1500	31	6,3	4,1	1
4694 Săcuieni	709,2	2566,9	9,5	9	1400	18	1,3	0,4	0,4
4692 Săcuieni	673,7	7508	39,9	12	3150	30	74,9	32,3	2,16
4704 Săcuieni	496	2440	22,2	10,1	1144	-	9,8	4,6	2,1
4028 Sînicolau de Munte	489,3	2803	a	5,9	1300	30	5,8	4,1	4
4021 Tămășeu	425,5	2556,9	a	7	1200	15	8	0,97	0,04
4075 Ciuhoi	402,3	2363,9	3,17	10,3	1117	9,5	7,65	4,89	0,08

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APELOR GEOTERMALE DIN ZONA DE VEST A ROMÂNIEI

**Tabelul 2.3.** Sonde care produc din Pannonianul Superior și Inferior

Sonda	Interval (m)	pH	Duritate totală grade germane	Mineralizație totală mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fenol mg/l	Acid metaboric mg/l	Substanțe organice KMnO <sub>4</sub> mg/l
4060 Acis	531-1255	6,6	6	5494,1	27	-	42,5	-
4062 Carei	611-923	7	6	4669,7	31,1	-	81	-
4182 Carei	631-969	6,5	14,4	5866	23,3	0,2	978,2	-
4737 Ghirsa	1147-1603	7,2	15,6	6103	31	-	145,8	-
4710 Livada	520-788	6,5	13,4	6157,6	12,9	-	60,7	-
4177 Madaras	579-1452	7	14	3368	-	-	-	-
4719 Noroieni	834-1381	7,2	20,4	8584,5	43,9	-	60,7	-
4741 Satu Mare	1009-1568	7,3	1,9	4001,5	31	-	97	-
4743 Satu Mare	985,5-1401	8,2	3,5	3508,5	46,4	-	105	-
4747 Satu Mare	914,5- 1450,5	7,8	1,8	4436	28,5	-	70,9	-
4748 Satu Mare	871-1448	7,9	1,2	4009,8	31,3	-	60,7	-
4716 Sătmărel	973,5-1262	8	2,7	3331,5	38,8	-	81	-
4715 Tășnad	939-1354	7,3	14,5	10976,9	37	0,71	83	24,3
4711 Valea lui Mihai	815-1593	7,9	2,95	3637,4	36	2,21	18,1	51,7

**Tabelul 2.4.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apele geotermale din colectorul Pannonian Superior și Inferior

SONDA	ANIONI (mg/l)			CATIONI (mg/l)					
	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
4060 Acis	2304,9	1159,1	23	23	1854,6	17,1	32	6,8	0,3
4062 Carei	1819,1	1012,8	115	35	1312,8	4	18,6	15,5	0,5
4182 Carei	2447	1159	42,2	15	1898,5	16	46,9	34,3	0,1
4737 Ghirsa	2836,8	829,7	67,2	15	2010	35	64,1	29,1	1,1
4710 Livada	2624,4	1073,7	19,2	a	2052,7	62	44,1	31,6	0,2
4177 Mădăraș	1170	964	15,4	7	989	25,9	40,1	36,5	1,8
4719 Noroieni	3652,4	1757	23	20	2839,1	19,9	661	486	0,8
4741 Satu Mare	354,6	2208,5	98,4	10	1074,5	10,8	9,7	2,5	0,3
4743 Satu Mare	212,7	2110,9	62,8	6	921,6	9,3	20,8	2,4	0,7
4747 Satu Mare	496,4	2452,6	96	7	1260,6	13,5	5,1	4,8	0,1
4748 Satu Mare	375,8	2342,7	48	7,5	1123,1	10,6	6,4	1,7	0,9
4716 Sătmărel	170	2123,1	7,7	8	2123,1	9,7	11,2	4,8	0,3
4715 Tășnad	5496,3	1228,8	a	10,5	4000	36	55,5	29,2	0,22
4711 Valea lui Mihai	780,1	1666,6	a	6	1100	12	9,1	7,2	0,48

**Tabelul 2.5.** Sonde care produc din Pannonianul Inferior

Sonda	Interval (m)	pH	Duritate totală grade germane	Mineralizație totală mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fenol mg/l	Acid metaboric mg/l	Substanțe organice KMnO <sub>4</sub> mg/l
Biharia	1520-1525	8	7	6780	38,8	-	202,5	-
Ciumeghiu F1	2290-2527	8	2,2	5744	77,6	-	40,5	-
Ciumeghiu F2	2185-2603	7	1,2	-	113,1	-	-	-
Ciumeghiu F3	2265-2385	7,6	15,6	5636	168	15,9	121,6	128
Carei F1	786-936	7,5	14,6	7416,9	30,5	0,3	145,3	43,8
Salonta F1	1520-1662	7,2	2,18	5657	70,7	17	-	134
Salonta F2	2005-2077	7	18,76	10367	33	4,10	89,4	85,4
Salonta F3	2100-2248	7	11,5	11205	134,7	2,94	-	78,4

**Tabelul 2.6.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apele geotermale din colecturul Panonian Inferior

SONDA	ANIONI (mg/l)			CATIONI (mg/l)					
	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Biharia	1631	2793	a	15	2014	35,5	32,1	11,2	0,5
Ciumeghiu F 1	567	3343	55,6	16	1609	13,5	16,4	-	0,1
Ciumeghiu F 2	390	3684	46,9	-	1632	28	6,8	1,1	-
Ciumeghiu F 3	333	3423	62,3	12,5	1500	-	13,6	2,2	1,05
Carei F1	3546	710,6	13,6	8,8	2575	26	42,2	33,7	10,5
Salonta F1	606	3278,8	48,5	19,2	1602	17,6	6,01	5,84	-
Salonta F2	4471	1967,3	78,6	9,7	3500	125	55,08	37,6	0,2
Salonta F3	5389	1509	63,4	29	3202	95	59	19	0,4

**Tabelul 2.7.** Sonde care produc din Miocen

Sonda	Interval (m)	pH	Duritate totală grade germane	Mineralizație totală mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fenol mg/l	Acid metaboric mg/l	Substanțe organice KMnO <sub>4</sub> mg/l
Carei F2	1134,5-1577	6,5	51,5	15041,6	36,2	-	194,4	-
Cazleni	1164-1387	5,5	195	12873	38,9	-	145,8	-
Carei F3	1501-1647	6,5	25	10001	41,4	-	97	-
Cenaloș	1002-1164	7,2	47,3	20853,8	70,7	17	-	34
Sarcău	978-1015	7,0	165	31391	40	0,28	142	19,5

**Tabelul 2.8.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apele geotermale din colecturul Miocen

SONDA	ANIONI (mg/l)			CATIONI (mg/l)					
	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Carei F2	8510	524,7	49,9	30	5269	76,5	196,4	104,6	3,6
Căzleni	7340	122,2	417,6	5	3390,7	17,2	1360,7	22	0,1
Carei F3	5407,7	311,1	545,6	a	3557,5	46	138,7	24,3	3
Cenaloș	10194,8	2783	41,4	15,4	7360	41	283,3	60,9	-
Sarcău	16488,9	2872,1	a	30,8	10750	340	583,3	144	-

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APELOR GEOTERMALE DIN ZONA DE VEST A ROMÂNIEI

**Tabelul 2.9.** Sonde care produc din Mezozoic (alimentat)

Sonda	Interval (m)	pH	Duritate totală grade germane	Mineralizație totală mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fenol mg/l	Acid metaboric mg/l	Substanțe organice KMnO <sub>4</sub> mg/l
Aleșd	1061,5 - 1574	8,21	21,8	416,3	32	a	a	85,4
Oradea F1	2176 - 2477	7,2	37,6	1124,2	54	a	a	0,96
Oradea F2	2052 - 2530	6,5	48,6	1318,3	55,5	a	a	0,64
Oradea F3	2132 - 2458	6,7	46,7	1264,0	53	a	a	0,55
Oradea F4	2285 - 2711	6,9	54,8	1367,8	40,0	a	a	0,32
Oradea F5	2272 - 2716	6,8	33,1	1032,7	65,0	a	a	0,51
Oradea F6	2000 - 2976	6,5	44,1	1257,7	54,0	a	a	11,3
Tileagd	2300 - 2890	5,8	15,6	558,7	33,3	-	-	-
Izbuc 1Mai	11,09 - 75,92	6,94	23,4	710,6	20,3	a	a	0,48
Felix F1	56 - 69	6,80	29,8	839,8	22,0	a	a	0,32
Felix F2	147,5 - 151,8	6,80	32,4	881,9	28,5	a	a	0,42
Felix F3	399 - 1577,9	7,3	18,4	570,9	16,5	a	a	0,32
Balint Felix	42,79 - 47,17	6,8	33,1	924,8	31,0	a	a	0,32
Felix F4	125 - 190	7,0	23,3	702,5	21,1	a	a	0,48
Vila 4 Felix		6,8	33,0	937,7	33,3	a	a	0,64
Cordău	98,4 - 176	6,8	27,3	817,0	23,5	a	a	0,32
Rontău F2	145 - 170	6,85	25,3	769,4	25,0	a	a	0,35

**Tabelul 2.10.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apele geotermale din colectorul Mezozoic (alimentat)

SONDA	ANIONI (mg/l)			CATIONI (mg/l)					
	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Aleșd	4,9	252,8	86,4	1,74	63	9,5	36,8	12,4	2,9
Oradea F1	21,3	222,1	533,3	1,6	40	7,2	204	39,5	1,3
Oradea F2	17,4	173,2	713,1	1,59	28,5	12,5	265	50,2	1,1
Oradea F3	19,5	162,9	674	1,52	35,2	11	262	43,7	1,8
Oradea F4	9,9	133,2	812	1,52	18	10	264	77,4	0,9
Oradea F5	24,8	207,3	453,5	1,27	41,7	14	201,8	21,2	2,2
Oradea F6	24,8	207,3	628,8	1,61	30	14	243	42,2	10
Tileagd	28,4	244	129	-	32	9,2	60,9	30,6	2
Izbuc 1 Mai	12,41	346,4	148,6	1,39	19	6	139,2	16,9	0,55
Felix F1	15,95	384,9	198	1,37	16	5	169,3	26,9	0,31
Felix F2	14,2	355,3	243,2	1,51	19,5	6	185,6	28,1	0,05
Felix F3	9,4	373,8	48,6	1,36	9	2	85,6	24,8	0,07
Balint Felix	17,37	384,9	245,3	1,27	22	8,2	180,9	33,8	0,12
Felix F4	14,18	379	112,7	1,28	14	4	139,2	16,8	0,17
Vila 4 Felix	17,73	384,9	259,7	1,39	20	7	185,6	31	0,05
Cordău	17,37	444,2	120,2	1,44	18	6	171,6	14	0,75
Rontău F2	14,2	340,5	190,5	1,74	19	8	153,1	16,8	0,55



STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ZĂCĂMINTELOR GEOTERMALE

**Tabelul 2.11.** Sonde care produc din Mezozoic (etaș)

Sonda	Interval (m)	pH	Duritate Totală grade germane	Mineralizație totală mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	Fenol mg/l	Acid metaboric mg/l	Substanțe organice KMnO <sub>4</sub> mg/l
Borș F1	2400 - 2572	-	-	13477	-	-	-	-
Borș F2	2497 - 2710	6,5	27,5	11281	28,3	0,4	243	-
Borș F3	2250 - 2814	6,65	22,5	13929	117,6	2,12	285	56,2
Borș F4	2960 - 3007	7,15	15,6	12794	106	A	249,5	128,2
Borș F5	2422 - 2588	7,5	11,9	14814	135	-	-	-

**Tabelul 2.12.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apele geotermale din colectorul Mezozoic (etaș)

SONDA	ANIONI (mg/l)			CATIONI (mg/l)					
	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Borș F1	6030	2324	116	-	4605,54	-	26,4	3,4	-
Borș F2	4948	1525	441,6	8,0	3702	114	139,5	35,0	4,0
Borș F3	6282,2	1978,2	179,0	10,7	4671	134	94,5	40,4	28,4
Borș F4	6075,6	1627,8	139	8,3	4484,4	-	75,2	22,2	0,6
Borș F5	7623	1525,0	130,8	12,3	5463	-	20,0	38,9	0,75

### **CAPITOLUL 3**

## **CONCEPTE FUNDAMENTALE REFERITOARE LA PROCESELE DE SCHIMB IONIC**

Tehnologia schimbului ionic a fost observată din timpuri străvechi, însă fără o cunoaștere aprofundată a legilor chimice care guvernează procesul sau a posibilităților practice de aplicare [19-22].

Cercetătorii englezi, H.S Thompson și J.T. Way au elucidat mecanismul reacțiilor de schimb ionic [19]. Ei au făcut următoarele observații:

- ionii de Ca și Mg pot fi înlăturați prin trecerea soluției prin anumite categorii de soluri;
- o anumită categorie de ioni este mai ușor de îndepărtat;
- ionii se schimbă în cantități echivalente;
- proprietățile de schimb ionic sunt distruse prin încălzirea materialului;
- schimbul de ioni nu se datorează absorbției fizice;
- schimbătorii de ioni pot fi produși sintetici combinând silicații solubili și compușii de aluminiu.

Aceste observații au fost confirmate și mai târziu, la începutul secolului XX, fiind obținuți primii zeoliți sintetici cu viteze mici de schimb ionic prin topirea unui amestec de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ . În 1905, Robert Gaus a obținut schimbători de ioni minerali sintetizați topind argilă, nisip și carbonat de sodiu. Aceștia au fost numiți permutiți, iar mai târziu zeoliți. În 1936, Adams și Holmes, sintetizează primii schimbători de ioni considerați a fi precursorii schimbătorilor organici utilizați în prezent pe scară largă în aplicații industriale. Diversificarea tipurilor de schimbători de ioni, a numărului de aplicații și eficientizarea procesului pot fi corelate direct cu importanța crescută a schimbului ionic în tratarea apelor utilizate în scopuri industriale.

În prezent există o mare varietate de schimbători de ioni care sunt utilizați pe scară largă la tratarea apei, precum și la alte procese din domeniul prelucrării suprafețelor metalice din industria chimică, alimentară, etc. Atât în tratarea apelor cât și în epurarea apelor uzate, procesul de schimb ionic este utilizat pentru multiple aplicații: dedurizare, deanionizare, demineralizare, epurarea apelor uzate din diferite industrii (metalurgică, anorganică, petrochimică, textilă) [23].

Membranele schimbătoare de ioni, utilizate în celulele de electroodializă, pot fi utilizate pentru obținerea apei potabile din apa de mare, prin procedeul de desalinare [24,25].

### 3.1. DESCRIEREA PROCESULUI DE SCHIMB IONIC

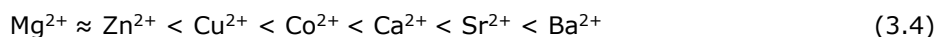
Schimbătorii de ioni sunt compuși naturali sau de sinteză care au proprietatea de a schimba reversibil ionii din structura lor cu ioni din soluția în care sunt puși în contact, fără a se modifica echilibrul electric al soluției [26]. Schimbul ionic poate presupune înlocuirea cationilor sau anionilor din structura schimbătorului, conform reacțiilor (3.1) și (3.2), schimbătorul de ioni fiind denumit în concordanță cationit, respectiv anionit [27-29]:



Procesul de schimb ionic este de echilibru, reacția directă reprezentând procesul de fixare (permutare a ionilor), iar reacția inversă corespunde procesului de regenerare. Dacă alimentarea cu apă de tratat este discontinuă, permutarea ionilor încetează atunci când s-a stabilit echilibrul între soluție și masa schimbătoare de ioni. Echilibrul stabilit se caracterizează prin raportul concentrațiilor de echilibru:

$$\frac{[R-B] \cdot [A^-]}{[R-A] \cdot [B^-]} = Q \quad (3.3)$$

Valoarea raportului Q exprimă afinitatea relativă a schimbătorului pentru anumiți ioni din soluție. Astfel, pentru înlocuirea ionului de sodiu din structura schimbătorului cu ioni bivalenți, valoarea lui Q este de 20-40, afinitatea sodiului pentru ionii divalenți descrescând în ordinea [30]:



În tratarea apei este necesară o permutare continuă a ionilor, de aceea, apa trebuie să traverseze continuu masa de schimbător pentru a evita stabilirea echilibrului. Datorită permutării preferențiale a ionilor din soluție, transferul fiecărei specii din apa de tratat are loc treptat, până la epuizarea capacității de schimb ionic.

În majoritatea cazurilor, reacția de schimb ionic este reversibilă, cu următoarele două categorii de excepții:

a) la procesul de schimb ionic între un anionit tare și un acid tare, când în reacție se formează apă:



b) la schimbul ionilor cu formare de produși insolubili:



Fundamentarea teoretică a procesului de schimb ionic se bazează pe studiul soluțiilor de polielectroliti și a gelurilor reticulate, etapele acestui proces la nivel molecular considerându-se a fi următoarele [19, 31, 39]:

- **Umflarea polimerului.** Un schimbător de ioni polimeric are capacitatea de a absorbi solvenți polari (de preferință apa) producând, astfel, o umflare a matricii polimerice, care conduce la o schimbare a entropiei, datorită rearanjării

lanțurilor de polimer. În același timp, apare o presiune osmotică care, la echilibru, contracarează orice preluare suplimentară de solvent.

- **Adsorbția electroliților.** Un schimbător de ioni nu exclude în totalitate sorbția coionului din soluția de electrolit și, prin urmare, orice model ideal trebuie să considere toate celelalte specii permanente din soluție.

- **Schimbul ionic propriu-zis.** În final, prin reacția de schimb ionic, se modifică starea ionică a rășinei nu numai din punctul de vedere al compoziției ionice dar și în ceea ce privește proprietățile de umflare, hidratare și reținere a coionilor. Procesul de schimb ionic, implică modificări energetice între stările inițială și finală ale sistemului, care explică preferința unui ion pentru altul.

- **Regenerarea** se efectuează tot printr-un proces de permutare, în urma contactului cu o soluție care conține ionul schimbat, în concentrație mare și, în funcție de sensul de curgere a soluției de regenerare, aceasta se poate realiza în echicurent sau contracurent.

- *Regenerarea în echicurent* constă în introducerea soluției regeneratoare pe același traseu cu apa de tratat. Un exemplu este dat în figura 3.1.a., în care, soluția de regenerare conține ioni A care vor înlocui ionii B reținuți de schimbător. Substituirea începe în straturile superioare și se desfășoară până la saturarea lor, apoi se deplasează treptat în straturile inferioare. Pentru ca regenerarea să fie completă este necesară o cantitate mare de soluție de regenerare, în caz contrar, straturile inferioare rămân neregenerate. Prin urmare, în ciclul următor, ionii B vor suferi o autoregenerare din parte ionilor A, deplasați din straturile superioare de către apa de tratat [23].

- *Regenerarea în contracurent* constă în trimiterea reactivului de regenerare în sens ascendent, astfel încât, ionii A întâlnesc straturile de rășină cu concentrație mică de ioni B. În acest caz, eliminarea ionilor B se face în condiții mai bune, iar în straturile superioare, ionii B nu se pot fixa din nou, după cum se poate observa în figura 3.1.b. Reversibilitatea reacției este mai mică, eficiența procesului de regenerare fiind mai bună, respectiv consumul de reactiv mai redus. Calitatea apei tratate este superioară, deoarece straturile inferioare sunt regenerare cu un exces de regenerator, astfel încât, la ieșire, ionii vor fi cu siguranță permutați.

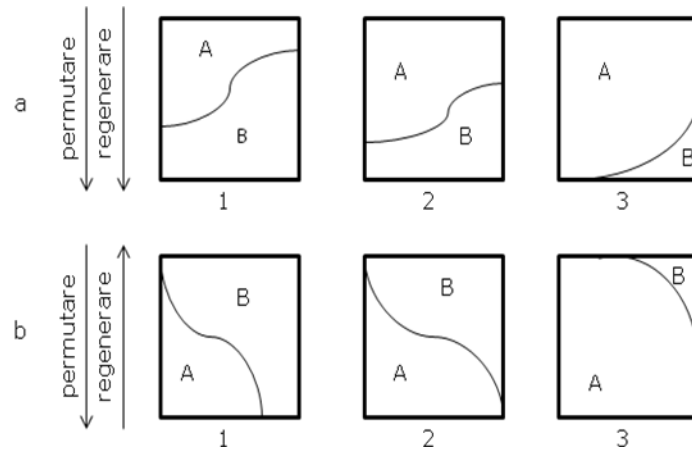


Figura 3.1. Evoluția concentrațiilor ionilor în faza de regenerare a schimbătorului de ioni  
 a. regenerare în echicurent, b. regenerare în contracurent  
 1-începutul regenerării, 2-regenerarea, 3-sfârșitul regenerării

Interacțiunile posibile în procesele de schimb ionic au la bază următoarele fenomene:

- interacțiuni contra-ion și ion fix (forțe electrostatice);
- interacțiuni contra-ion și matricea schimbătorului (forțe van der Waals);
- interacțiuni ion-solvent (solvatare, hidratare);
- interacțiuni ion-dipol (efecte de polarizare).

Studiile privind schimbul ionic pe rășinile schimbătoare de ioni, zeoliți, polielectroliti, sisteme biologice au condus la o mai bună înțelegere a selectivității ionilor și la formularea unor modele de predicție fundamentale. Contribuția relativă a diferitelor tipuri de interacțiuni asupra procesului de schimb ionic este încă studiată. Interacțiunile electrostatice și cele de hidratare sunt mai importante pentru schimbul de cationi decât pentru cel de anioni.

### 3.2. TIPURI DE SCHIMBĂTORI DE IONI

Schimbătorii de ioni sunt în esență polielectroliti macromoleculari care se compun dintr-o parte inactivă, suportul sau matricea, având compoziția unei rășini, pe care sunt grefate grupele active, schimbătoare de ioni [22,31,32].

Se pot clasifica după mai multe criterii, astfel:

- după originea lor: naturali (zeoliții) sau de sinteză (permutiții, rășini schimbătoare de ioni);
- după natura lor: anorganici (zeoliții, permutiții) sau organici (rășini schimbătoare de ioni);
- după structura reticulară a compușilor organici de sinteză: rășini microporoase și rășini macroporoase;
- după tipul ionului schimbat: cationiți, anioniți, amfoteri.

**Zeoliții** sunt schimbători de ioni naturali, din punct de vedere chimic făcând parte din categoria alumino-silicaților naturali ai metalelor alcaline și alcalino-

pământoase. Structura cristalină a zeoliților este de tip rețea tridimensională, conținând atât cationi structurali, angajați în legăturile stabilite la nivelul rețelei cât și cationi mobili, care pot fi angajați în procesul de schimb ionic. Formula generală a unui zeolit este:



unde:  $x \leq y$ ;

$R^+ = Na^+, K^+, Li^+$ ;

$R^{2+} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}$ .

**Permutiții** se obțin prin cristalizarea unui amestec apos de aluminosilicat (gel) la presiune normală și temperatură de 20-200°C. În timpul cristalizării, în masa gelului format din soluția apoasă de aluminat de sodiu, hidroxid de sodiu sau potasiu, se formează o rețea cristalină prin rearanjarea speciilor ionice, putându-se obține diferite structuri zeolitice în funcție de doze, temperatură și durata procesului.

**Rășinile microporoase** (sau de tip gel) sunt cele a căror porozitate naturală se formează în timpul polimerizării. Porii acestor rășini au dimensiunile de ordinul distanțelor intermoleculare.

**Rășinile macroporoase** au o porozitate artificială avansată, obținută prin adăugarea unei substanțe porogene, cu dimensiuni ale porilor de până la 0,15 μm. Datorită structurii spongioase, cu canale și goluri mari, rășinile macroporoase au o capacitate mare de adsorbție a substanțelor organice (care au molecule de dimensiuni mari), au rezistența mecanică superioară la acțiuni fizice (variații de presiune) și chimice (variația concentrației ionice) și se colmatează mai greu în prezența coloizilor din apă.

**Cationiți** (schimbători de cationi) sunt caracterizați de prezența în molecula lor a grupărilor acide de tipul -COOH sau -COONa, -SO<sub>3</sub>H sau -SO<sub>3</sub>Na, capabile să fixeze cationi minerali și organici și să-i schimbe cu ionul de H<sup>+</sup> sau Na<sup>+</sup>. Se notează R-H, R-Na, (Cat)-Na sau (Cat)-H.

După caracterul acid, cationiții pot fi:

- cationiți slab acizi:
  - rășini poliacrilice, în general (R-COOH);
  - schimbă numai ioni de Ca, Mg, Na din bicarbonați;
  - nu schimbă cationi în echilibru cu anioni ai acizilor tari (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>);
  - se regenerează ușor.
- cationiți puternic acizi, conțin gruparea -SO<sub>3</sub>H:
  - polistireni sulfonați (R-SO<sub>3</sub>H).

Rășinile schimbătoare de ioni pot exista și sub formă de săruri de sodiu: R-SO<sub>3</sub>Na sau RCOONa (H<sup>+</sup> din cationit este înlocuit cu un ion de sodiu).

**Anioniți** (schimbătorii de anioni) au în moleculă grupări funcționale bazice (-NH<sub>2</sub>) capabile să fixeze anioni minerali sau organici și să-i schimbe cu ionul hidroxil (HO<sup>-</sup>). Se notează R-OH sau (An)-OH.

După caracterul bazic, anioniții pot fi:

- anioniți slab bazici:
  - au în moleculă gruparea aminică -NH<sub>2</sub>;
  - se notează cu (RNH<sub>2</sub><sup>+</sup>HO<sup>-</sup>);
  - sunt un amestec de amine, cu schelet molecular alifatic sau aromatic;
  - nu schimbă ionii acizilor foarte slabi (ca acidul carbonic sau acidul salicilic);

- sunt regenerați mai ușor.
- anioniți puternic bazici: conțin în structura moleculară gruparea amoniu
- se notează cu  $(RNR_3^+HO^-)$ , în care R este radical alchil;
- aceste rășini schimbă complet ionii acizilor foarte slabi.

În funcție de matricea polimerului, rășinile schimbătoare de ioni se pot clasifica în [18]:

- polistirenice: se obțin prin polymerizarea stirenului, se reticulează cu divinilbenzen;
- poliacrilice: se obțin prin polymerizarea acrilatilor, metacrilatilor și acrilonitrililor, se reticulează cu divinilbenzen;
- rășini cu alte tipuri de matrici: matrici fenolformaldehydice, obținute prin condensarea formalhidei cu fenolul, matrici poliacrilaminice, obținute prin condensarea poliaminelor cu epichlorhidrina.

### **3.2.1. Caracteristicile principalelor clase de schimbători de ioni utilizați în tratarea apei**

Rășinile schimbătoare de ioni comerciale sunt gudroane sintetice obținute prin introducerea grupărilor funcționale într-o matrice a unui polimer cu legături tridimensionale [19, 33-38].

Majoritatea bazelor polimerului utilizate pentru gudroanele schimbului ionic sunt copolimeri de stiren și divinilbenzen (DVB), produsul industrial în general constând în particule sferice de 20-50 dimensiunea unei rețele (1,180 – 300  $\mu\text{m}$ ). În figura 3.2 se poate observa interiorul unui agent de schimb ionic sintetic [39].

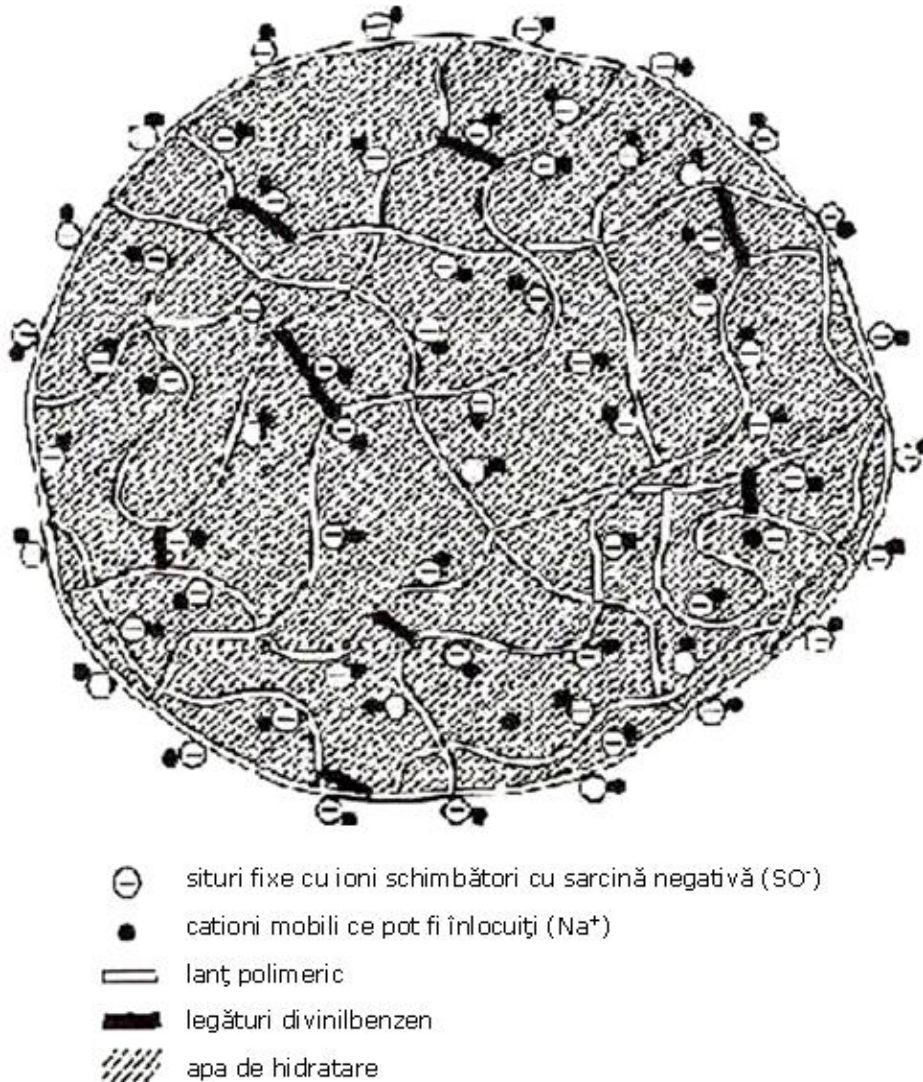


Figura 3.2. Imagine interior rășină de schimb ionic

Rășina schimbătoare de ioni obținută prin simpla polimerizare a stirenului cu DVB este transparentă și are o structură gelatinoasă, de aceea este cunoscută ca o rășină de tip gelatinos al schimbului ionic sintetic. Utilizând tehnici de polimerizare speciale pot fi realizate rășini schimbătoare de ioni cu porozitate ridicată. Există de fapt 2 tipuri de rășini: rășini cu porozitate normală și rășini cu porozitate ridicată.

Rășinile poroase ale schimbului ionic sunt identice cu cele ale rășinilor de tip gelatinos realizate prin tehnici de polimerizare obișnuite, dar matricea polimerului conține un număr mai mare de macropori. Acestea au o suprafață mai mare decât cele de tip gelatinos, care conțin doar micropori. În stare uscată sau în solvenți nepolari, microporii se contractă și se pierd, astfel că schimbul ionic poate avea loc



doar la suprafața rășinii. În mod contrar, rășinile poroase nu-și pierd microporii în solvenți nepolari și, deoarece au o suprafață mare, schimbul ionic are loc eficient.

Rășinile cu porozitate normală au mărimea microporilor mare, au un număr moderat de legături chimice transversale, valorile parametrilor fizici nu sunt foarte mari datorită porozității și sunt potrivite pentru tratarea apei. Au o putere de contractare și dilatare ridicată, rezistență la contaminare organică și proprietăți de decolorare.

Rășinile cu porozitate ridicată au legături chimice transversale puternice și valori ridicate ale parametrilor fizici, datorită porozității lor. Au o suprafață specifică mare și un volum mare al porilor, fiind utilizate la tratarea solvenților nepolari sau la adsorbția de ioni care nu pot difuza în micropori. Aceste rășini au dezavantajul că nu pot fi utilizate la schimburi ionice simple din soluții apoase deoarece au mărimea microporilor foarte mică.

Pe lângă rășinile care absorb ioni prin schimb ionic, există de asemenea rășini speciale, cum sunt cele chelatice cu grupări funcționale care formează chelați, rășini sintetice fără grupări funcționale, dar care au o suprafață mare de contact și rășini utilizate la separarea proteinelor.

Rășinile schimbătoare de ioni au grupări active sub forma unor situri încărcate electric. Fiecare poziție activă conține o grupare funcțională capabilă să schimbe ioni cu sarcină (+) sau (-). În aceste poziții sunt atașați ioni cu sarcini opuse, dar ionul schimbat poate fi înlocuit de altul, depinzând de concentrațiile relative și de afinitățile lor pentru gruparea funcțională (figura 3.3) [39].

Eficiența unui schimb ionic este determinată de doi factori: selectivitatea sau afinitatea ionului pentru gruparea funcțională și numărul pozițiilor active disponibile pentru schimbul ionic. Grupările funcționale utilizate la rășinile sintetice schimbătoare de ioni pot fi:

- $\text{-COOH}$  care este slab ionizat față de  $\text{-COO-}$ ;
- $\text{-SO}_3\text{H}$  care este puternic ionizat față de  $\text{SO}_3^-$ ;
- $\text{-NH}_2$  care atrage foarte slab protoni pentru a forma  $\text{NH}_3^+$ ;
- amine secundare și terțiare care atrag foarte slab protoni;
- $\text{-NR}_3^+$ .

Aceste grupări funcționale sunt utilizate pentru a obține rășini anionice sau cationice puternic sau slab acide, respectiv puternic sau slab bazice (Tabelul 3.1)

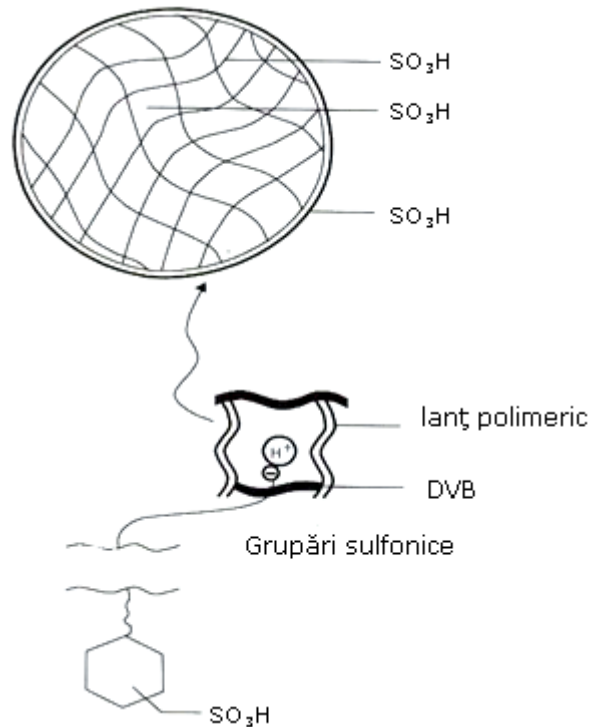


Figura 3.3. Structura unei rășini cationice de schimb

Durabilitatea fizică, legăturile chimice transversale între catene, capacitatea și rata de schimb ionic sunt proprietăți importante în înțelegerea modalității în care rășinile de schimb ionic funcționează [30].

Durabilitatea fizică se referă la faptul că o rășină este utilizată în mod repetat, iar cu timpul posibilitatea de regenerare a acestei rășini scade. Durabilitatea fizică a unei rășini, depinde de tehnologia care a fost utilizată la producerea ei, de tipul soluției regenerante etc.

Reacțiile de schimb ionic au loc cu o difuzie de ioni opuși în structură de tip rețea a matricei polimerului, de asemenea legăturile transversale dintre catenele polimerului influențează proprietățile rășinei. Cu cât o rășină are mai multe legături transversale între catenele polimerului, cu atât mărimea porilor scade, iar difuzia ionilor va fi mai dificilă.

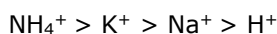
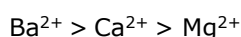
Rășinile schimbătoare de ioni puternic bazice sau puternic acide au capacitatea de a separa sărurile neutre și să schimbe ionii acestora. Această capacitate poate fi măsurată prin determinarea cantității de HCl și NaOH, care este eliberată când rășina a fost complet regenerată. Rășinile schimbătoare de ioni slab bazice sau slab acide nu au capacitatea de a separa săruri neutre.

**Tabelul 3.1** Caracteristicile rășinilor schimbătoare de ioni utilizate în tratarea apelor

Tip rășină	Reacția fundamentală	Ionul regenerant (X)	pK	Capacitatea de schimb meq/ml	Ioni îndepărtați
Rășină cationică puternic acidă (SAC)	$n[\text{RSO}_3^-]\text{X}^+ + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons [\text{nRSO}_3^-]\text{M}^{n+} + \text{nX}^+$	H <sup>+</sup> sau Na <sup>+</sup>	< 0	1,7 – 2,1	Forma H <sup>+</sup> oricare cation Forma Na <sup>+</sup> cationi divalenți
Rășină cationică slab acidă (WAC)	$n[\text{RCOO}^-]\text{X}^+ + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons [\text{nRCOO}^-]\text{M}^{n+} + \text{nX}^+$	H <sup>+</sup>	4 - 5	4 – 4,5	Întâi cationii divalenți, apoi cationii monovalenți până la consumarea alcalinității
Rășină anionică puternic bazică-tip 1 (SBA-1)	$n[\text{R}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+]\text{X}^- + \text{A}^{n-} \rightleftharpoons [\text{nR}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+]\text{A}^{n-} + \text{nX}^-$	HO <sup>-</sup> sau Cl <sup>-</sup>	> 13	1 – 1,4	Forma OH <sup>-</sup> oricare anion Forma Cl <sup>-</sup> : sulfați, nitriți, perclorați, etc.
Rășină anionică puternic bazică-tip 2 (SBA-2)	$n[\text{R}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{X}^- + \text{A}^{n-} \rightleftharpoons [\text{nR}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{A}^{n-} + \text{nX}^-$	HO <sup>-</sup> sau Cl <sup>-</sup>	13	2 – 2,5	Forma OH <sup>-</sup> oricare anion Forma Cl <sup>-</sup> : sulfați, nitriți, perclorați, etc.
Rășină anionică slab bazică	$n[\text{R}(\text{CH}_2)_2\text{N}]\text{HX} + \text{HA} \rightleftharpoons [\text{nR}(\text{CH}_2)_2\text{N}]\text{HA} + \text{HX}$	HO <sup>-</sup>	5,7-7,3	2 – 3	Prima oară anionii divalenți, apoi anionii monovalenți până când aciditatea scade

Selectivitatea rășinilor schimbătoare de ioni față de anioni și cationi depinde de mai mulți factori externi, cum ar fi temperatura și presiunea, dar în principal de natura și valența ionului, de tipul agenților de schimb, de gradul de saturație a rășinii de schimb ionic și de concentrația ionilor din apă și soluție. În general, la concentrații scăzute de ioni în apă sau soluție, ionii divalenți sunt schimbați mai ușor decât ionii monovalenți, respectiv mai greu decât ionii trivalenți [19].

Rășinile au preferințe și pentru ioni cu aceeași valență. Astfel următoarele două serii exprimă selectivitățile relative a multor rășini cationice puternic acide ținând cont de ionii majori:



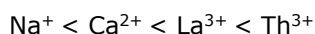
La concentrații scăzute agenții de schimb cationic selectează cationi mai mari, cum ar fi Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>.

## TIPURI DE SCHIMBĂTORI DE IONI

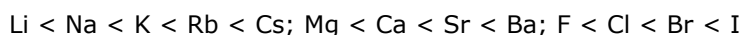
---

În cele ce urmează vom rezuma câteva reguli ale selectivității în schimbul ionic:

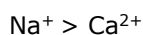
- la concentrații apoase mici și temperaturi normale, gradul de schimb sau potențialul de schimb crește odată cu creșterea valenței ionului de schimb;



- la concentrații apoase mici, temperaturi normale și valențe constante, potențialul de schimb crește odată cu creșterea numărului atomic;



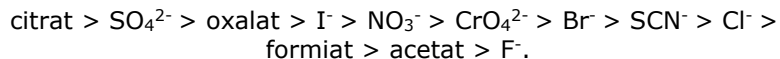
- la concentrații mari, diferențele de potențial de schimb a ionilor cu valență diferită scad și, în unele cazuri, ionul cu valență mai scăzută are un potențial de schimb mai mare;



- la temperaturi ridicate, sau în medii neapoase, sau la concentrații mari, potențialele de schimb ale ionilor cu aceeași valență nu cresc o dată cu creșterea numărului atomic ci sunt foarte similare;

- potențialele de schimb ale numeroșilor ioni pot fi approximate din coeficientul lor de activitate;

- selectivitatea rășinilor anionice este următoarea:



Un alt factor care influențează schimbul ionic este temperatura. Schimbările de temperatură influențează atât hidraulica cât și cinetica operației.

Din punct de vedere cinetic, este important de remarcat că rata totală de schimb se va dubla la fiecare creștere de temperatură cu 30 de grade. Aceste grade de sensibilitate la temperatură nu au o influență semnificativă pentru sistemele bazate pe agenți de schimb cationici ce conțin acid sulfonic datorită ratelor lor ridicate de schimb, însă temperatura poate fi un factor semnificativ pentru agenți de schimb slab acizi sau slab bazici.

Temperatura are un efect pronunțat asupra hidraulicii particulei de schimb ionic datorită dependenței de vâscozitate în această variabilă. Astfel, caracteristicile de dilatare și presiune a rășinei schimbătoare de ioni vor varia considerabil o dată cu modificarea temperaturii.

Majoritatea rășinilor schimbătoare de ioni sunt picături poroase, sub formă de rețea cu particule ce au diametru de 0,3 până la 1mm în diametru. Cu cât mărimea particulei este mai mică cu atât schimbul ionic are loc mai rapid. Progresele din domeniul separării magnetice gradient înalte și al microîncapsulării oferă un mijloc practic de a utiliza rășini de mărime micropudră (15-30 microni în diametru) în coloana de schimb ionic.

Pentru a obține o eficiență optimă dintr-o operație de schimb ionic, este necesar să utilizăm agentul de schimb potrivit sau o combinație potrivită. O rășină slab electrolită este preferată în defavoarea uneia puternic electrolit, dacă prima este suficient de acidă sau bazică pentru a îndepărta componenta în cauză și pentru

a produce calitatea efluentă dorită, deoarece rășinile schimbătoare de ioni slab electrolite pot fi regenerate mai economic decât agenții de schimb ionic puternic electroliti.

Procesul de schimb ionic se poate realiza în patru moduri, astfel:

- Tehnica „**grupării**” este un proces intermitent în care agentul de schimb și soluția ce trebuie tratată sunt amestecate, până când rășina este „sărăcită”, iar apoi separat este regenerată. Această tehnică este utilizată de către cercetătorii și producătorii de rășini pentru a determina cinetica și capacitatea de schimb a rășinilor, fiind o tehnică ineficientă. Datorită relației de echilibru dintre agentul de schimb și substanța dizolvată, ionii sunt îndepărtați parțial. Această modalitate nu se utilizează la tratarea apei. A fost utilizată în anumite procedee chimice, cum ar fi producerea pectinei din coaja de grapefruit, reciclarea aurului din soluțiile de cianură și îndepărtarea calciului din lapte.

Curgerea descendentă, sau tehnica „**patului fix**” predomină în tratamentul apei. Astfel agentul de schimb nu este mișcat în timpul golirii, ci rămâne compact ca și un pat sau coloană, prin care apa sau soluția se scurge în timpul fazei de întreținere a ciclului. Rata fluxului sistemului și dimensiunile fizice sunt proiectate pentru a permite o performanță maximă a rășinii, adică timp suficient pentru ca ionii din soluție să difuzeze în agentul de schimb să schimbe ionii în grupă și să difuzeze înapoi în masa soluției (efluentul). Când patul de schimb nu mai produce calitatea dorită a efluentului, este considerat epuizat. Capacitatea de a aprecia cantitatea de ioni nedoriți din efluent se numește dispersia ionilor, iar sfârșitul fazei de epuizare este cunoscută ca și punctul final al întreținerii. La începutul ciclului de întreținere, agentul de schimb cel mai aproape de partea superioară a coloanei schimbă majoritatea ionilor în timpul fluxului de curgere descendentă. Când rășina de la partea superioară este epuizată și nu mai poate realiza schimbul, rășina de la partea inferioară a coloanei continuă schimbul până când se epuizează și aceasta, apoi are loc dispersia ionilor nedoriți și sistemul trebuie regenerat. Fluxul de apă sau soluție prin pat este încheiat când calitatea efluentului nu mai îndeplinește criteriile, de obicei exprimate prin valoarea conductivității, TDS sau duritate. Epuizarea și regenerarea urmează una altele în mod intermitent.

Regenerarea include patru etape: spălarea inversă pentru a curăța patul, introducerea regenerantului, o spălare ușoară pentru a împinge regenerantul încet prin pat și o limpezire rapidă pentru a îndepărta regenerantul în exces din rășină și pentru a elutria ionii nedoriți. Când direcția fluxului din timpul ciclului de întreținere și din timpul introducerii regenerantului este în sens descendent, ciclul se numește adesea curgere descendentă paralelă. Dacă în unele cazuri regenerarea trece în sens ascendent prin pat în fază inversă a fluxului de golire, această operație este numită contracurent.

- Când direcția curentului în timpul ciclului de întreținere este ascendentă, și când patul agentului de schimb se dilată operația se numește **fluidizare**. Gradul de extindere depinde de nivelul fluxului, vâscozitate și de temperatura soluției. Patul nu mai este compact și permite penetrarea sau trecerea soluției prin spațiile mărite dintre particulele agentului de schimb și de aceea oferă un contact mai puțin eficient, operația de fluidizare a patului nu este utilizată în mod normal pentru tratarea apei.

- În loc de un pat fix poate fi aplicată tehnica continuă sau a **patului mobil**. Aceasta constă în pulsarea unor impulsuri pe o suprafață mică epuizată a patului în afara coloanei principale într-o altă zonă sau un vas pentru regenerare și în mod simultan mutarea porțiunilor regenerate înapoi în coloana epuizată. Cu toate

că pulsurile sunt intermitente, ele sunt atât de frecvente și de o durată atât de scurtă încât mișcarea a fost numită continuă. Avantajele principale pentru această tehnică sunt o eficiență mai mare de regenerare, care reduce costul de operare pentru regeneranți și apa de limezire. Dezavantajele sunt marea complexitate și costul controalelor mecanice și uzura excesivă a agenților de schimb supuși impulsurilor frecvente. Se aplică pentru procesarea chimică sau demineralizarea solidelor înalte sau apelor puțin sărate, deoarece asemenea ape ar necesita cantități excesive de material de agenți de schimb dacă ar fi utilizate paturi fixe.

### 3.3. PARAMETRII PROCESULUI DE SCHIMB IONIC

În exploatarea stațiilor de tratare cu schimbători de ioni trebuie precizate următoarele aspecte: schema tehnologică, parametrii masei schimbătoare de ioni și parametrii de operare. Pentru fiecare tip de utilizare (dedurizare, deanionizare, demineralizare) se determină în laborator parametrii de operare, modalitatea de contactare a fazelor și de regenerare a schimbătorului. Specificațiile producătorului de schimbători de ioni privind caracteristicile produselor, poluanții care se pot reține și agenții de regenerare uzuali sunt importante pentru stabilirea parametrilor de operare. În continuare se vor detalia principalii parametri ai procesului de schimb ionic [19, 31, 40].

**Capacitatea de schimb ionic** reprezintă masa ionilor din apa de tratat care pot fi înlocuiți pe unitatea de volum a schimbătorului, exprimată în mval/mL sau g/mL.

**Capacitatea totală de schimb ionic** reprezintă masa maximă a ionilor permutați de un schimbător, determinată la 20°C, mărime care nu poate fi obținută în aplicații practice datorită reversibilității procesului de schimb ionic. În tabelul 3.2 sunt prezentate câteva dintre caracteristicile uzuale ale schimbătorilor de ioni.

**Tabelul 3.2.** Caracteristicile schimbătorilor de ioni

Natura schimbătorului	Capacitatea de schimb val/L (apă/rășină)		Regenerator	Nivel de regenerare kg/m <sup>3</sup> (regenerator/rășină)
	Tip gel	Tip macroporos		
Cationit puternic acid	1,4-2,2	1,7-1,9	NaCl HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80-300 40-200 80-250
Cationit slab acid	3,5-4,2	2,7-4,8	110% din capacitatea utilizată	
Anionit puternic bazic	1,2-1,5	1,0-1,2	NaOH	40-200
Anionit slab bazic	1,4-2,0	1,2-1,5	NaOH NH <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40-100 30-60 60-130

**Capacitatea utilă** reprezintă procentul din capacitatea totală de schimb ionic care participă efectiv la tratare. Această mărime depinde de condițiile de operare specifice fiecărei scheme tehnologice de tratare.

**Încărcarea volumică** este raportul dintre debitul orar al apei tratate și volumul de rășină (m<sup>3</sup> apă/h·m<sup>3</sup> rășină).

**Nivelul de regenerare** este raportul dintre cantitatea de reactiv utilizată și volumul schimbătorului de ioni.

**Randamentul de regenerare** este dat de raportul între echivalenții gram ai ionilor extrași și cei ai reactivului de regenerare.

**Gradul de expansiune** este procentul de creștere a volumului rășinii în timpul procesului de regenerare. Acesta depinde de natura schimbătorului și condițiile de operare în timpul regenerării (contactarea fazelor, temperatură).

În cursul dedurizării prin schimbători de ioni pot apărea o serie de probleme de operare cum ar fi:

- *Eliminarea soluției de regenerare epuizate.* Volumul apelor uzate rezultate de la regenerare reprezintă, în mod obișnuit, 3-4% din capacitatea de producție. În plus, soluția de regenerare uzată conține 35-100% solide dizolvate, astfel încât, eliminarea acestora în apele de suprafață poate crea probleme cu respectarea concentrațiilor prevăzute pentru săruri.

- *Dezvoltarea bacteriilor patogene în rășinile schimbătoare de ioni.* Pentru prevenirea infectării biologice a rășinilor se recomandă dezinfectarea acestora cu formol, clorură de sodiu, sulfiți, sau săruri cuaternare de amoniu.

- *Apariția fenomenelor de colmatare a rășinilor datorită prezenței substanțelor organice din apă* (exemplu: acizii humici). Fenomenul este mai pronunțat în cazul anioniților puternic bazici.

- *Precipitarea unor ioni din apă în stratul de schimbător.* Prezența precipitatelor de fier, mangan și aluminiu în straturile rășinei afectează semnificativ capacitatea de schimb ionic. Procesul de regenerare al rășinii se bazează pe reducerea in situ a depozitelor ferice prin utilizarea  $\text{NaHSO}_3$  în soluțiile de regenerare. De asemenea, tratarea ocazională a rășinilor puternic cationice cu HCl conduce la creșterea ciclului de viață al rășinei, în cazul în care aceasta este expusă colmatării cu precipitate ale manganului.

- *Agresivitatea apelor rezultate de la tratarea prin schimb ionic.* Deși calciul este eliminat din apă prin dedurizare, conținutul de bicarbonat rămâne nemodificat, acesta modificând agresivitatea apei tratate.

*Conținutul de sodiu.* În cazul rășinilor cationice ce conțin ioni de sodiu, prin dedurizare, ionii de calciu sunt schimbați cu cei de sodiu. Cu toate că ionii de sodiu nu caracter toxic, concentrația acestora în apa tratată trebuie controlată atent pentru a nu se depăși limitele admisibile.

### 3.4. VARIANTE TEHNOLOGICE DE REALIZARE A PROCESULUI DE SCHIMB IONIC

Funcționarea reactoarelor de schimb ionic are loc ciclic, principalele operații care se succed într-un ciclu fiind: schimb ionic (permutarea ionilor); afânarea; regenerarea și spălarea.

- *Schimbul ionic* are loc prin trecerea apei brute prin stratul de schimbător. După ce majoritatea centrilor de schimb ionic sunt epuizați, concentrația în ioni impurificatori crește rapid în apa tratată, ceea ce atestă finalul acestei etape. Momentul creșterii bruște a concentrației ionilor în apă tratată se numește străpungere și, dacă apa parcurge în continuare coloana de schimb ionic, se ajunge la o egalizare a concentrației ionilor impurificatori în influent și efluent.

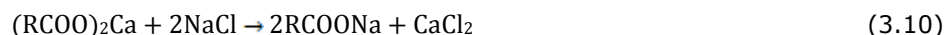
După tipul schimbătorului această etapă poate conduce la: reținerea cationilor (decaționizare), reținerea anionilor (deanionizare) sau reținerea tuturor ionilor (demineralizare sau deionizare).



*Afânarea* are rolul de a înfoia masa granulară de rășină, de a împiedica cimentarea sa, pentru a asigura contactul bun al schimbătorului cu soluția pentru regenerare. Prin afânare se mai urmărește îndepărtarea impurităților solide pătrunse odată cu apa de tratat sau cu soluția regeneratoare sau a bulelor de gaz. Afânarea se face cu apă, utilizând o intensitate de spălare de 3-6 l/s·m<sup>2</sup> timp de 10-20 minute (până când apa evacuată devine limpede).

- *Regenerarea* este operația prin care masa schimbătoare de ioni își recapătă proprietatea de permutare a ionilor, astfel:

- cu soluție de NaCl 5-10% pentru cationiți în ciclu de Na(RCOONa):



- cu soluție de HCl sau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1-2% pentru cationiți în ciclu de H(RSO<sub>3</sub>H):



- cu soluție de NaOH de 2-3% pentru anioniți (ROH):



Procesul de regenerare trebuie să se desfășoare cu exces de electrolit regenerat, pentru a se substitui complet ionii atașați de grupele funcționale din rășină. După modul de curgere regenerarea se poate face în echicurent sau în contracurent, în reactorul în care s-a făcut schimbul ionic sau, separat, după transferul rășinii în alt reactor.

- **Spălarea** are ca scop îndepărtarea soluției de regenerat și a produșilor secundari eventual formați. Spălarea se realizează cu apă (dedurizată, demineralizată), în același sens utilizat la schimbul ionic sau la regenerare, prin procedee de spălare unică sau spălare dublă (spălare lentă și spălare rapidă).

Instalațiile de schimb ionic sunt, în general, reactoare cilindrice, dimensionate cu un spațiu liber deasupra schimbătorului de ioni, pentru a permite umflarea rășinii în timpul afânării și spălării în contracurent. Acest spațiu reprezintă 30-100% din volumul rășinii [41].

### 3.4.1 Schemele tehnologice de tratare prin schimb ionic

Schemele tehnologice de tratare prin schimb ionic presupun utilizarea unor schimbători de ioni de tip cationit sau/și anionit pentru a obține apa necesară



diferitelor utilizări industriale: apă de cazan, apă ultrapură, apă utilizată la prepararea băuturilor răcoritoare, apă pentru circuitele primare ale reactoarelor nucleare, apă tehnologică pentru diferite industrii: chimică, textilă, celulozei și hârtiei, farmaceutică [31].

Obținerea apei dedurizate sau demineralizate se poate realiza prin aplicarea schimbului ionic în una sau mai multe trepte, stabilirea schemei tehnologice fiind dependentă de condițiile de calitate impuse apei tratate, compoziția apei brute, consumul de reactivi de regenerare, aspectele economice ale procesului.

**Tratarea simplă** (cu o singură treaptă de schimb ionic) se realizează într-un filtru monostrat (constituit dintr-o rășină de o singură specie). Procedul se folosește la dedurizarea parțială a apelor brute.

**Tratarea în două trepte de schimb ionic** realizează în prima treaptă o demineralizare parțială, iar în treapta a 2-a are loc demineralizarea finală, utilizând filtre cationice și filtre anionice.

**Tratarea în trepte multiple de schimb ionic** se realizează în filtre cationice și anionice legate în serie. Combinația tipurilor de schimbători de ioni este funcție de calitatea apei tratate, astfel:

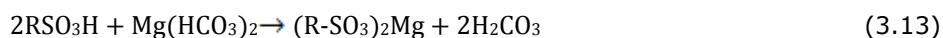
- Cationit puternic acid - Anionit slab bazic – Anionit puternic bazic, se recomandă această schemă pentru obținerea apei deionizate din ape brute cu conținut mare de cloruri și sulfati;
- Cationit slab acid – Cationit puternic acid – Anionit slab bazic - Anionit puternic bazic, această schemă se folosește la demineralizarea apei cu conținut ridicat de bicarbonați, sulfati sau cloruri.

Tratarea apei cu schimbători de ioni este un procedeu eficient, care necesită însă o monitorizare continuă a compoziției apei de tratat, a apei de spălare și a regeneratului pe tot fluxul tehnologic. Parametrii monitorizați de obicei sunt: conductivitatea, conținutul de silice, conținutul de Na<sup>+</sup>, pH-ul și duritatea.

În continuare se vor prezenta câteva variante tehnologice de obținere a apei industriale prin schimb ionic.

#### 3.4.1.1. Procedul de dedurizare și decarbonatare

Acest procedeu numit și desalinare parțială se aplică în cazul apelor brute cu un conținut mare de bicarbonat, prin utilizarea unui schimbător de ioni de forma R-SO<sub>3</sub>H după reacția:



Dedurizarea cu desalinare parțială se realizează prin utilizarea unui schimbător cationic în forma H<sup>+</sup> și a unui schimbător anionic în forma Na<sup>+</sup>, conform figurii 3.4 [31].

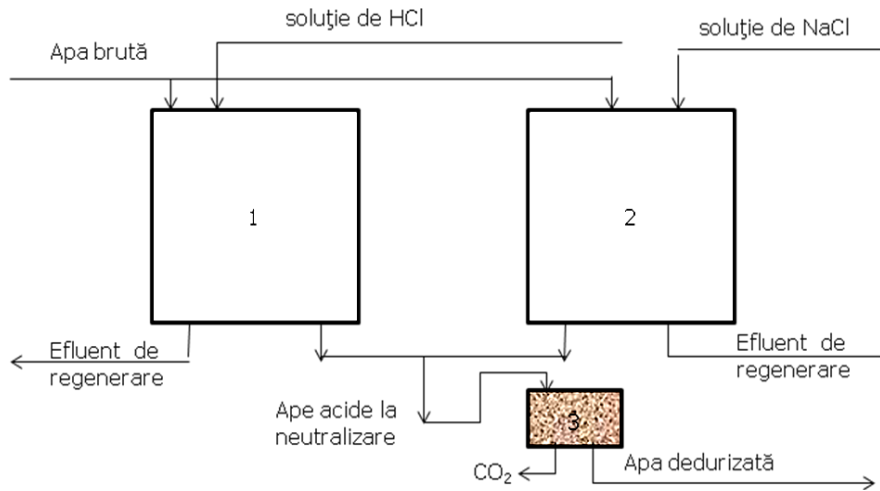


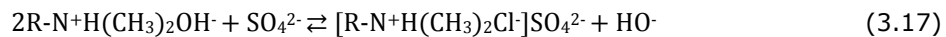
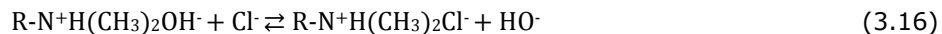
Figura 3.4. Dedurizare cu desalinare parțială  
1 – coloană cu cationit formă H<sup>+</sup>; 2 – coloană cu cationit formă Na<sup>+</sup>; 3 – rezervor.

### 3.4.1.2. Procedeu de demineralizare fără desiliciere

Acest procedeu constă în tratarea apei în două trepte, prima pe un cationit puternic acid, în forma H, a doua pe un anionit slab bazic, în forma OH, pentru a neutraliza aciditatea rezultată. Reacțiile din prima treaptă sunt următoarele [42]:



În treapta a doua, pe anionit, au loc următoarele reacții:



Apa obținută este puternic desalinizată, conținând doar silice și dioxid de carbon care poate fi îndepărtat printr-un degazor. Reprezentarea schematică a acestui procedeu este reprezentată în figura 3.5.

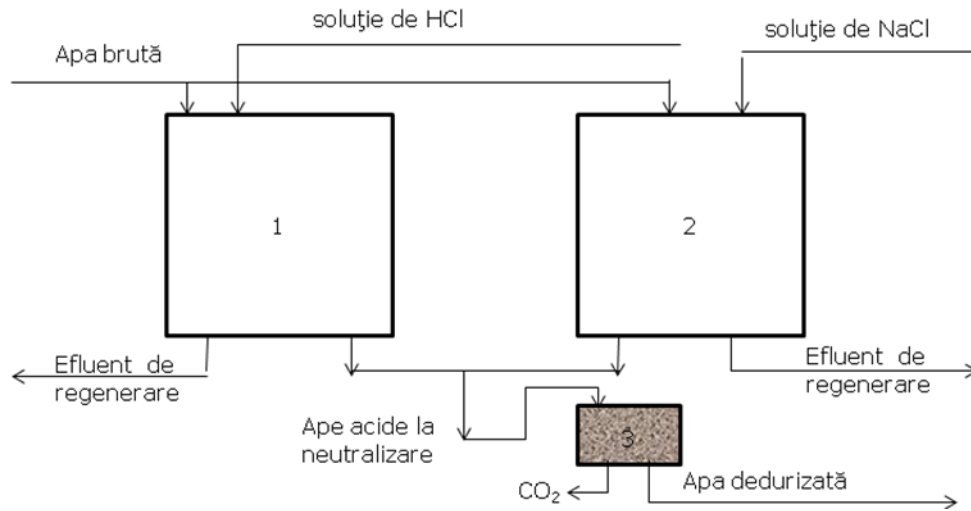
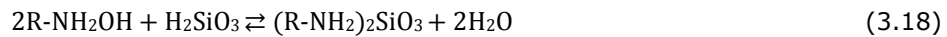


Figura 3.5. Demineralizare fără desiliciere  
1 – cationit C100; 2 – anionit A400; 3 - rezervor

### 3.4.1.3. Procedeu de demineralizare completă

Acest procedeu realizează o îndepărtare aproape totală a anionilor și cationilor din apă ( $\gamma \leq 0,1 \mu\text{s/cm}$ ). În plus față de procedeu anterior, mai apare un filtru anionit puternic bazic pentru reținerea silicei conform reacției:



Se recomandă ca, la sfârșitul liniei de demineralizare, să se amplaseze un filtru cu strat mixt, obținându-se, astfel, o puritate avansată, deoarece stratul mixt reține scăpările de ioni, corectând și pH-ul final al apei (figura 3.6). Apa obținută astfel se utilizează pentru generatoarele de abur [31,43,44].

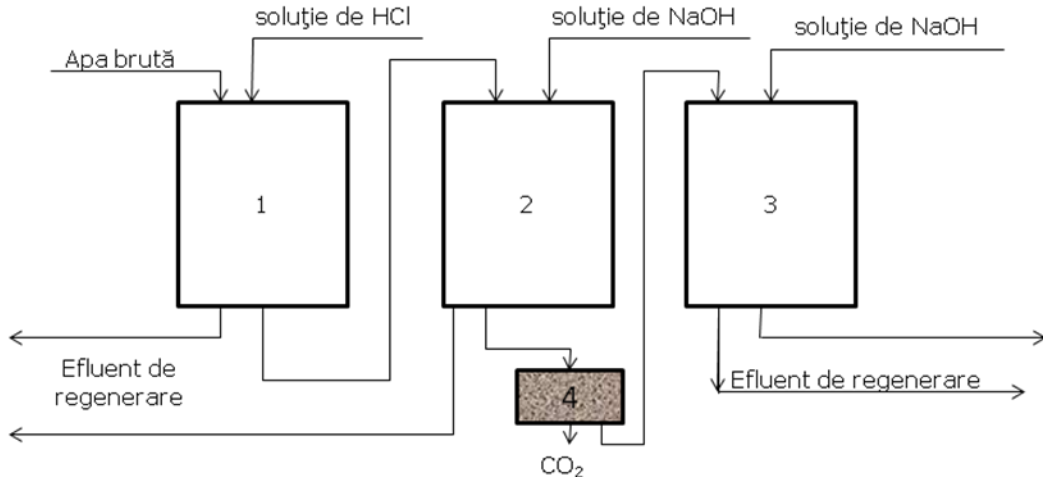


Figura 3.6. Demineralizare completă

1 – cationit forma H; 2 – anionit slab bazic; 3 – aniont puternic bazic; 4 - rezervor

#### 3.4.1.4. Procedeu de îndepărtare a ionului azotat

Eliminarea ionilor azotați din apele poluate (rezultate la producerea sau utilizarea îngrășămintelor, de la ferme zootehnice, etc.) se poate realiza cu ajutorul schimbătorilor de ioni macroporoși, puternic bazici, cu matrice stirenică și grupare funcțională amoniu cuaternar, forma clor (Purolite A 520 E, IRA 996, Duolite 196, Imac HP 555), care au selectivitate mare pentru ionul azotat [24]. Reacțiile specifice pentru îndepărtarea azotatului sunt:



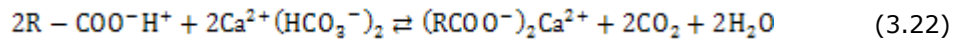
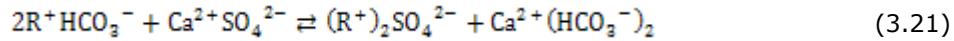
în care:  $R+Cl^-$  este schimbător în forma clor ce se regenerează cu NaCl.



în care:  $R^+HCO_3^-$  este schimbător în forma bicarbonată și se regenerează cu  $NaHCO_3$ .

#### 3.4.1.5. Procedeu Carix

Acest procedeu a fost elaborat în Germania, la Karlsruhe, la Centrul de Cercetări pentru Industria Nucleară. Este unicul procedeu de demineralizare parțială ce utilizează, pentru regenerarea rășinii, acidul carbonic, fiind considerat un procedeu ecologic [40]. Procedeu realizează reducerea cu 40-50% a salinității în apa tratată. Se utilizează rășini acrilice, speciale în perechea cationit slab acid-anionit puternic bazic, conform reacțiilor:



Regenerarea are loc după mecanismul invers, echilibrul reacției deplasându-se sub acțiunea concentrației de dioxid de carbon.

### 3.5. ELEMENTE DE PROIECTARE TEHNOLOGICĂ A UTILAJELOR DE SCHIMB IONIC [22,30,31,47-50]

Pentru dimensionarea utilajelor și instalațiilor de tratare prin schimb ionic, sunt necesare date cu privire la schema tehnologică utilizată, debitul și compoziția apei brute, tipul și caracteristicile schimbătorilor de ioni, precum și tipul și caracteristicile electrolitului de regenerare [31].

**Debitul orar de calcul**  $Q$  [ $m^3/h$ ] se adoptă în funcție de cerințele procesului în care se utilizează apa industrială.

**Concentrația de ioni pe specii** se determină pentru apa brută, apa tratată și pentru etapele intermediare pentru a se verifica gradul de epuizare al schimbătorului de ioni.

**Volumul de schimbător de ioni** necesar într-un singur ciclu se calculează în funcție de tipul rășinii, conform relațiilor [22]:

- pentru anionit slab bazic:

$$V_a = \frac{Q \cdot t \cdot d_p}{c} \quad (3.23)$$

în care:  $V_a$  – volumul necesar de anionit slab bazic [ $m^3$ ];

$Q$  – debitul de apă brută [ $m^3/h$ ];

$t$  – durata etapei de schimb ionic [h];

$C$  – capacitatea de schimb a rășinii [ $val/L \cdot m^3$  apă/ $m^3$  rășină], dată de furnizor;

$d_p$  – duritatea permanentă [ $^{\circ}D$ ].

- pentru anionit puternic bazic:

$$V_a' = \frac{Q \cdot t \cdot d_p + [CO_2] + [SiO_2]}{c} \quad (3.24)$$

în care:  $V_a'$  - volumul necesar de anionit puternic bazic [ $m^3$ ];

$[CO_2]$  – conținutul de dioxid de carbon [ $^{\circ}D$ ];

$[SiO_2]$  – conținutul de dioxid de siliciu [ $^{\circ}D$ ].

- pentru cationit:

$$V_k = \frac{\alpha \cdot Q \cdot t \cdot d_t}{c} \quad (3.25)$$

în care:  $V_k$  – volumul necesar de cationit ( $m^3$ );

$\alpha$  – coeficient care ține seama de volumul suplimentar necesar pentru spălarea anionitului = 1,5 – 2;

$d_t$  – duritatea totală ( $^{\circ}D$ ).

**Înălțimea stratului de schimbător** depinde de tehnologia adoptată. Pentru viteze mari de trecere a apei prin masa granulară de rășini se recomandă o înălțime a stratului cuprinsă între 0,6 – 2 m pentru a se preveni străpungerea prematură a acestuia, dar și pentru evitarea pierderilor mari de sarcină hidraulică.

**Dimensiunile reactorului de schimb ionic** se calculează conform relației:

$$V_{sch} = \frac{\pi \cdot D_r^2}{4} H_s \quad (3.26)$$

în care:  $D_r$  – diametrul secțiunii transversale a reactorului și al stratului de schimbător de ioni [m];

$H_s$  – înălțimea stratului de schimbător [m].

Se impune un raport  $\beta = \frac{H_s}{D_r} = 1 - 3$  pentru asigurarea productivității, a calității apei, a uniformității distribuției lichidului și a timpului de contact între faze. Conform acestei relații se alege:

$$H_s = \beta \cdot D_r \quad (3.27)$$

Astfel se pot calcula:

**Diametrul secțiunii transversale a reactorului**

$$D_r = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{sch}}{\beta \cdot \pi \cdot \rho_{sch}}} \quad (3.28)$$

**Înălțimea stratului schimbător de ioni**

$$H_s = \beta \cdot \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{sch}}{\beta \cdot \pi \cdot \rho_{sch}}} \quad (3.29)$$

Considerând că în procesul de spălare și afânare are loc expansiunea stratului de schimbător de ioni, deasupra stratului de rășină se prevede un spațiu liber ( $\lambda$ ), care reprezintă 30 – 100% din volumul rășinii. Astfel, se poate calcula înălțimea reactorului de schimb ionic cu relația:

$$H_r = \lambda \cdot H_s = \lambda \cdot \beta \cdot \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{sch}}{\beta \cdot \pi \cdot \rho_{sch}}} \quad (3.30)$$

Volumul de rășină dintr-un bazin poate varia între 1,5 – 120 m<sup>3</sup> în funcție de procedeul utilizat (coloane deschise, reactoare sub presiune), de debitul total (stații orășenești, tratamente industriale sau coloane mici pentru uz particular), de forma construcției (bazine dreptunghiulare sau reactoare cilindrice cu diametre de 0,25 – 3,6 m).

Masa de rășină poate fi susținută de un strat granular din materiale inerte, cum ar fi antracitul sau materialele plastice.

Parametrii tehnologici se adoptă în funcție de procedeul de schimb ionic folosit [30, 46]. În continuare sunt prezentate detalii utile pentru alegerea acestor parametri în cazul unui proces de dedurizare:

- capacitatea de schimb ionic: 700 – 1250 kg/m<sup>3</sup>;
- înălțimea stratului: 0,6 – 1 m;

- încărcarea superficială de  $10 - 16 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ , ajungând până la  $50 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ , la reactoarele cu viteză mare;
- viteza apei de tratat se adoptă  $5 - 20 \text{ m/h}$ ;
- viteza de spălare se adoptă de  $5 - 10 \text{ m/h}$ , pentru spălare lentă sau  $20 - 40 \text{ m/h}$  pentru spălare rapidă;
- timpul de regenerare se recomandă între  $25$  și  $45$  minute, iar viteza soluției de regenerare  $2 - 5 \text{ m/h}$ ;
- durata spălării masei de schimbător după regenerare este de  $10 - 15$  minute, maxim  $30$  minute;
- sistemul de drenaj trebuie să fie rezistent la acțiunea corozivă a apei brute și a soluției de regenerator și să asigure o distribuție uniformă a debitului. Sistemul de drenaj se realizează sub forma unei rețele de țevi perforate sau din crepine uniform repartizate pe planșeul suport.

## CAPITOLUL 4

# PROCESE DE ELIMINARE A SĂRURILOR DIN APĂ

Eliminarea sărurilor din apele brute se referă la îndepărtarea unor cationi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) prin dedurizare, a anionilor ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) prin deanionizare sau a tuturor ionilor prin demineralizare, în scopul obținerii apei potabile sau pentru consum industrial. Deși scopul principal al acestor procese se referă la dedurizarea apelor în vederea consumului industrial (apă de proces, apă de alimentare a cazanelor cu abur sau a turnurilor de răcire), există și foarte multe aplicații pentru tratarea apelor de suprafață pentru potabilizare [31,51-53].

### 4.1. IMPORTANȚA SĂRURILOR DIN APĂ ȘI ECHILIBRUL CALCO-CARBONIC

Duritatea apei se referă la conținutul de săruri de calciu și magneziu și în funcție de natura anionilor asociați se clasifică în: duritate temporară ( $D_t$ ), datorată carbonaților acizi de Ca și Mg, și duritate permanentă ( $D_p$ ), datorată clorurilor, sulfatilor sau carbonaților de Ca și Mg [54-56]. Raportându-ne la cationii care determină duritatea, aceasta poate fi: duritate calcică, magneziană și totală. Exprimarea durității se face în grade de duritate, denumite diferit în funcție de substanța care se determină astfel:

- grade franceze:  $1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ mg/l CaCO}_3$ ;
- grade germane:  $1^{\circ}\text{G} = 10 \text{ mg/l CaO}$ ;
- grade engleze:  $1^{\circ}\text{Britanic} = 14 \text{ mg/l CaCO}_3$ ;
- unități US:  $\text{US} = 2,29 \text{ mg/l CaCO}_3$ .

Efectele dedurizării apei prezintă două aspecte contradictorii prin prisma influenței atât a stării de sănătate a oamenilor dar și asupra consumului industrial.

Cu privire la starea de sănătate a oamenilor, se cunoaște contribuția apei de băut la necesarul de calciu al organismului (aproximativ 10-120 mg/l, deoarece calciu se absoarbe mai greu din apă decât din alte alimente) și magneziu (aport semnificativ, ionul de magneziu fiind ușor absorbit din apă). Aceste calcule se realizează considerând necesarul de apă zilnic de 1,5-2 l și, respectiv, necesarul zilnic de calciu și magneziu, care este de 600-1000 mg Ca și 300-500 mg Mg. Apa dedurizată privează, astfel, organismul uman de ionii de calciu și magneziu necesari, conducând la mărirea aportului de sodiu atunci când, pentru eliminarea durității, se lucrează cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  sau schimbători de ioni. Din aceste motive, pentru apa potabilă nu se recomandă dedurizarea, cu excepția cazurilor când apa brută are un conținut mare de calciu și magneziu. Pentru apa potabilă limita de duritate este  $20^{\circ}\text{G}$ .



Referitor la consumul industrial, se recomandă dedurizarea datorită următoarele aspecte:

- carbonații și silicații de Ca și Mg se depun pe pereții conductelor și cazanelor, formând cruste, reducând secțiunea de curgere și micșorând eficiența transferului de căldură. În plus, bicarbonații de Ca și Mg se descompun la temperaturi mai mari de 80°C, cu formare de carbonați insolubili conform reacțiilor:



- sărurile de Ca și Mg ale acizilor grași sunt aproximativ insolubile în apă și influențează negativ eficiența proceselor din industria chimică și textilă.

Dedurizarea poate avea și efecte secundare pozitive, în funcție de procedeul utilizat:

- efectul bactericid datorită creșterii pH-ului în unele procese;
- eliminarea compușilor feroși;
- eliminarea parțială a compușilor organici prin coprecipitare cu compuși de Ca și Mg.

Pentru stabilirea procedurii de dedurizare și a parametrilor de operare, un rol foarte important îl are analiza caracteristicilor apei, cu particularizare asupra echilibrului calco-carbonic. Acest echilibru poate fi reprezentat schematic prin reacțiile de echilibru [54]:



Echilibrul calco-carbonic este definit prin sistemul de ecuații (4.3)-(4.6), în care variabilele sunt:  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,  $\text{CO}_2$  liber (parametri fundamentali ai echilibrului calco-carbonic). Pentru determinarea concentrațiilor acestor parametri, se măsoară pH-ul și alcalinitatea apei și apoi se determină, prin calcul, celelalte 4 variabile. O apă este în stare de echilibru carbonic dacă cele șase variabile verifică sistemul anterior de 4 ecuații. La determinarea stării de echilibru intervine și solubilizarea parțială a carbonatului de calciu în apă:



Având în vedere ecuațiile prezentate anterior, pH-ul de echilibru sau de saturație ( $\text{pH}_s$ ) se determină înlocuind, în ecuația (4.5), concentrația  $\text{CO}_3^{2-}$  cu valoarea

rezultată din ecuația (4.7). Deci, pentru ca o apă să fie în echilibru calco-carbonic, este necesar ca  $\text{pH} = \text{pH}_s$ . Concentrația de dioxid de carbon care corespunde pH-ului de saturație se numește  $\text{CO}_2$  echilibrant [23].

Corectarea caracterului unei ape brute și asigurarea echilibrului calco-carbonic se realizează fie prin dizolvarea dioxidului de carbon, fie prin dizolvarea carbonatului de calciu, după sensul în care s-a produs dezechilibrul.

Apele cu dioxid de carbon în exces ( $\text{pH} < \text{pH}_s$ ) au tendința fie de a dizolva carbonat de calciu până la stabilirea echilibrului, fie a degaja o parte din dioxidul de carbon în atmosferă. Apele care dizolvă carbonatul de calciu pentru a atinge echilibrul sunt agresive față de materialele calcaroase, beton, ciment.

Atunci când apele prezintă o cantitate de carbonat de calciu în exces ( $\text{pH} > \text{pH}_s$ ) apare tendința de precipitare a acestuia, iar apele sunt denumite încrustante. În acest caz, conținutul de  $\text{CO}_2$  liber este mai mic decât conținutul  $\text{CO}_2$  echilibrant. Deficitul de dioxid de carbon în apă se compensează prin operația de recarbonat, care se realizează prin aerarea în exces, arderea sub apă a cocsului sau recuperarea  $\text{CO}_2$  provenit din procese de calcinare a rocilor calcaroase.

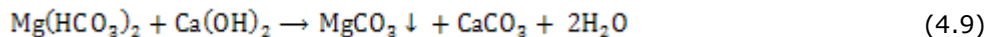
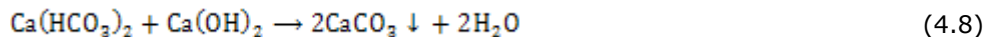
Echilibrarea apelor se obține și prin micșorarea pH-ului în procesul de dedurizare.

În funcție de valoarea durtății se pot distinge ape „dure” (durtatea are valoarea de  $250 \text{ mg CaO/l} = 25^\circ\text{G}$ ) și ape „moi” (durtatea are valoarea de  $50 \text{ mg CaO/l} = 5^\circ\text{G}$ ).

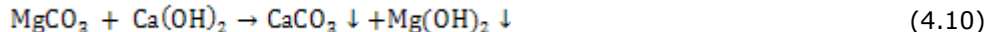
## 4.2. UTILIZAREA REACTIVILOR PENTRU DEDURIZAREA APEI

### 4.2.1. Dedurizarea cu hidroxid de calciu

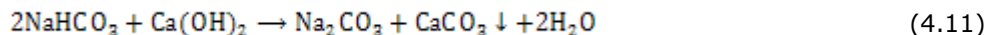
Hidroxidul de calciu se folosește pentru eliminarea durtății temporare produse de carbonatul de calciu sau de magneziu, având efect și asupra durtății permanente [57]. Reacțiile chimice pentru reducerea durtății temporare conduc la formarea carbonatului de calciu și a hidroxidului de magneziu, insolubili:



Deoarece carbonatul de magneziu este mai puțin solubil în apă decât hidroxidul de magneziu, un exces de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  va conduce la reacția:



Dacă apa brută conține bicarbonat de sodiu, atunci, după dedurizare, alcalinitatea crește ca urmare a formării carbonatului de sodiu:



pH-ul apei brute are o influență importantă asupra concentrației ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  din apa dedurizată, astfel încât, dacă se urmărește evitarea precipitării magneziului, pH-ul nu trebuie să depășească valoarea 9,2.

Doza de hidroxid de calciu teoretic necesară pentru precipitarea optimă a bicarbonatului de calciu este:

$$D_t = 5,6 \left( \frac{\text{CO}_2}{4,4} + C \right) \quad (4.12)$$

în care:  $D_t$  – doza teoretică de hidroxid de calciu [ $\text{g CaO}/\text{m}^3$ ];

$C$  – numărul de grade de durtate calcică reală eliminată;

$\frac{\text{CO}_2}{4,4}$  – conținutul de dioxid de carbon liber, exprimat în grade durtate.

În practică, doza de  $\text{Ca(OH)}_2$  folosită este mai mare, deoarece se întrebunțează hidroxid de calciu tehnic, cu 70%  $\text{CaO}$ . Excesul de hidroxid asigură atât creșterea pH-ului, cât și neutralizarea acidității datorate introducerii agenților de coagulare. Doza practică  $D_p$  este dată de relația:

$$D_p = 10 \left( \frac{\text{CO}_2}{4,4} + C \right) \quad (4.13)$$

Doza de hidroxid de calciu poate fi determinată și cu relația:

$$D_v = C_1 + 2,8 \cdot M + 1,27 \cdot C_2 + x \quad (4.14)$$

în care:  $D_v$  – doza de hidroxid de calciu [ $\text{g CaO}/\text{m}^3$ ];

$C_1$  – conținutul de  $\text{CaO}$  din bicarbonații din apa brută [ $\text{g}/\text{m}^3$ ];

$M$  – conținutul de  $\text{MgO}$  din bicarbonații din apa brută [ $\text{g}/\text{m}^3$ ];

$C_2$  – conținutul de  $\text{CO}_2$  liber din apa brută [ $\text{g}/\text{m}^3$ ];

$x$  – doza suplimentară de hidroxid de calciu [ $5 - 10 \text{ g}/\text{m}^3$ ].

Dedurizarea cu hidroxid de calciu nu poate fi urmată de o coagulare cu sulfat de aluminiu din cauza creșterii pH-ului. Din acest motiv, coagularea se poate face cu clorură ferică sau cu sulfat feric.

Cantitatea de carbonat de calciu precipitat  $P$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ] este dată de relația:

$$P = 20 \left( \frac{\text{CO}_2}{8,8} + C - 3 \right) \quad (4.15)$$

Pentru eliminarea durtății temporare utilizând ca reactiv hidroxidul de calciu, se pot utiliza trei variante [32]:

**Dedurizarea cu hidroxid de calciu în exces**, constă în eliminarea maximă a durtății magneziene, la un pH > 9,2 (recomandat 10 – 10,5) pentru care este necesar hidroxid de calciu în exces față de doza calculată [58]. Acest procedeu se folosește, mai ales, în cazul apelor naturale cu durtate magneziană mare și constă în parcurgerea următoarelor etape:

a) *Precipitarea*. Procesul are loc în decantoare suspensionale, în care faza de amestecare rapidă ( $G_{\text{optim}}=300 \text{ s}^{-1}$ ), este urmată de o perioadă necesară creșterii flocoanelor și precipitării (40-60 minute). Pentru a asigura o bună decantare a precipitatelor formate, se recomandă, fie introducerea unei mici doze de sulfat de aluminiu sau de aluminat de sodiu, fie decantarea suspensională cu recircularea nămolului.

b) *Cristalizarea*. Carbonatul de calciu, format în procesul de dedurizare, poate precipita atât sub formă de flocoane, cât și sub formă de cristale. Formarea acestora din urmă este determinată de nuclee de cristalizare ale carbonatului de calciu, iar creșterea acestora este mai rapidă decât creșterea flocoanelor. Este, de asemenea, foarte important ca aceste cristale să rămână în suspensie, fără a se uni sub forma unei mase solide. Prin acest proces se elimină în primul rând duritatea calcică dar și o parte din magneziul conținut în apa brută, sub formă de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  și  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ .

c) *Recarbonatarea*. În apa decantată apare un conținut ridicat de calciu, sub formă de hidroxid de calciu dizolvat. Ulterior, acesta poate fi precipitat folosind dioxid de carbon sau carbonat de sodiu. În consecință, consumul de hidroxid de calciu este maxim și apa obținută este puternic dezechilibrată. Echilibrarea apei se face prin tratarea cu acid sulfuric sau cu dioxid de carbon, proces numit recarbonatare:



d) *Îndepărtarea nămolului rezultat în urma procesului de dedurizare*. Nămolul rezultat în urma concentrării este supus filtrării sub vacuum și utilizat în agricultură, ca îngrășământ, sau este supus arderii, pentru obținerea oxidului de calciu, care este reutilizat pentru producerea hidroxidului.

**Eliminarea parțială a durității calcice** este un procedeu recomandat în cazul stațiilor de tratare mari. Se realizează prin introducerea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  în apă, într-o doză mai mică decât doza necesară scăderii bruște a durității. Procesul are loc în două etape. În prima etapă, se obține o apă semidură, iar în a doua fază, carbonatul de calciu suprasaturat precipită pe germenii formați anterior. Operația este mai lentă decât în cazul dedurizării bruște.

**Dedurizarea fragmentată**, prin care se aplică procedeul cu hidroxid de calciu în exces numai pe o fracțiune din debitul total de apă brută supusă tratării. După precipitare, apa dedurizată se reintroduce în circuitul principal, astfel încât, la ieșirea din stația de dedurizare, apa va avea o duritate intermediară, iar dioxidul de carbon liber, existent în fracțiunea nededurizată, va participa la echilibrarea calco-carbonică. Decarbonatarea trebuie să fie urmată întotdeauna de filtrare.

Datorită causticității produsului, în stațiile de preparare ale hidroxidului de calciu și pe tot fluxul tehnologic unde intervine acesta, se iau măsuri speciale de protecție: utilizarea ochelarilor, a echipamentului de protecție din PVC și a măștilor, pentru evitarea inhalării prafului. Este, de asemenea, interzisă amestecarea sulfatului de aluminiu cu oxidul de calciu, deoarece acesta din urmă se hidratează cu apa de cristalizare a sulfatului de aluminiu, conducând la creșterea volumului total și a temperaturii și, în final, la explozia containerelor închise. Soluțiile de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  și  $\text{CaO}$ , de

orice concentrație, nu trebuie să fie în contact cu piese de aluminiu sau zinc, ci numai de beton, cauciuc, PVC sau oțel-carbon.

#### 4.2.2. Dedurizarea cu carbonat de sodiu

Eliminarea durtății permanente se realizează cu carbonat de sodiu, la rece, și este asociată cu eliminarea durtății temporare prin precipitarea bicarbonaților de calciu și magneziu cu hidroxid de calciu [31,58]. Procesul decurge conform următoarelor reacții chimice:



sau



Doza necesară de carbonat de sodiu,  $D_a$  se calculează cu relația:

$$D_a = 10,6 \cdot D_p \quad (4.19)$$

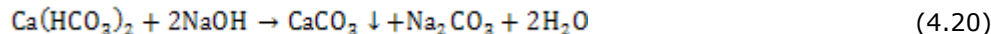
în care:  $D_p$  reprezintă numărul de grade de duritate permanentă eliminată [ $\text{g}/\text{m}^3$ ].

În medie, se utilizează 60-100 [ $\text{g}/\text{m}^3$ ] și maximum 200 [ $\text{g}/\text{m}^3$ ] carbonat de sodiu, raportarea realizându-se la debitul de apă brută care se tratează.

Soluția de carbonat de sodiu, fiind agresivă, se stochează în bazine metalice protejate, iar manipularea se face cu atenție, deoarece soluția atacă ochii și pielea.

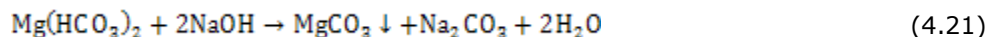
#### 4.2.3. Dedurizarea cu hidroxid de sodiu

Hidroxidul de sodiu se folosește la reducerea durtății temporare și permanente și la neutralizarea dioxidului de carbon, fiind o variantă a procedurii de tratare combinată cu hidroxid de calciu și carbonat de sodiu. Reacția de bază este:



Precipitarea carbonatului de calciu este însoțită de formarea carbonatului de sodiu, care va acționa, la rândul său, asupra durtății permanente conform reacțiilor (4.8) și (4.9).

Hidroxidul de sodiu precipită și bicarbonatul de magneziu, în mod analog:



Doza de hidroxid de sodiu,  $D_{\text{NaOH}}$  folosită pentru eliminarea durtății temporare se stabilește conform relației:

$$D_{\text{NaOH}} = 8 \left( \frac{C_{\text{CO}_2}}{4,4} + C + 4 \cdot D_{\text{Mg}} \right) \quad (4.22)$$

în care:  $D_{\text{Mg}}$ -durtatea temporară magnezică (grade durtate). Doza maximă admisă la tratarea apei potabile este de 100 g/m<sup>3</sup>.

Hidroxidul de sodiu este agresiv față de piele și ochi, față de aluminiu și zinc. Dizolvarea acestuia în apă este exotermă. Motiv pentru care dizolvarea se realizează lent și în apă rece. Soluția se depozitează la temperaturi de peste 12 °C, în vase închise, pentru a se evita hidratarea sau carbonatarea prin contactul cu aerul.

#### 4.2.4. Precipitarea sărurilor utilizând diferiți reactivi

##### a) Precipitarea sulfaților

Precipitarea sulfaților din apă este necesară datorită acțiunii lor agresive asupra betoanelor și datorită tartrului pe care îl formează în conducte și instalații. Sulfații trebuie eliminați și din apa puternic mineralizată sau care urmează a fi distilată [59].

Precipitarea sulfaților sub formă de  $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , la rece, prin adăos de hidroxid de calciu, este cel mai folosit procedeu ce se utilizează în cazul apelor acide, și are loc după reacția:



Conținutul rezidual în sulfați, la neutralizarea apelor acide, este de 1,5-2 g/l.

Pentru ape puternic mineralizate, se recomandă folosirea clorurii de calciu.

În ambele cazuri, precipitarea sub formă de cristale este foarte lentă. Pentru a accelera cristalizarea și a evita suprasaturația, care va conduce la precipitarea ulterioară, nedorită în rețeaua de distribuție, reacția trebuie efectuată în prezența unei cantități mari de germeni de cristalizare.

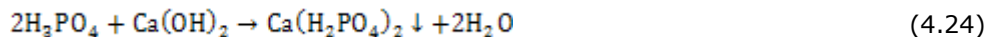
Un alt procedeu de eliminare a sulfaților este precipitarea sub formă de sulfat de bariu prin adăugarea de clorură de bariu,  $\text{BaCl}_2$ . Solubilitățile reziduale obținute sunt mai mici de 20 g/m<sup>3</sup>.

##### b) Precipitarea fosfaților

Eliminarea fosfaților prin precipitare se realizează prin două procedee, în funcție de pH.

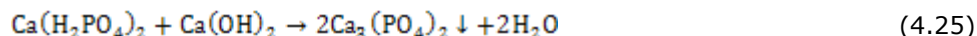
În cazul apelor acide se folosește metoda tratării cu hidroxid de calciu, metodă în care au loc două tipuri de reacții, în funcție de aciditatea inițială:

- formarea și precipitarea fosfatului diacid de calciu, la un pH = 6 – 7, conform reacției:



Deși compusul decantează foarte repede, prezintă dezavantajul unei solubilități reziduale mari.

- formarea și reprecipitarea fosfatului tricalcic, la un pH = 9 – 12



Fosfatul tricalcic are avantajul unei solubilități reziduale mici și fiind sub formă coloidală, se depune foarte lent, fără adaos de coagulant.

În cazul apelor neutre sau alcaline are loc precipitarea cu săruri de aluminiu sau de fier, sub forma  $\text{AlPO}_4$  și  $\text{FePO}_4$ , cu formare de fosfați metalici. Precipitatul format este eliminat prin adsorbție pe un hidroxid metalic în exces.

### c) Precipitarea metalelor

Eliminarea sau micșorarea concentrației ionilor metalelor grele din apele brute se poate realiza prin mai multe variante [42]:

- Precipitarea metalelor sub formă de hidroxizi prin neutralizarea apelor acide care conțin metale. Deoarece pH-ul la care precipitarea este maximă (precipitatul înglobează toți ionii metalici și nu are tendința să se resuspende) este specific fiecărui metal, zona de pH optim se determină prin studii experimentale de laborator. pH-ul optim este situat între 7 și 10,5 pentru a elimina metale dintre cele mai toxice.

- Coprecipitarea carbonaților, sub formă de hidrocarbonați mai puțin solubili, procedeul care se aplică în cazul plumbului, cadmiului, cromului, argintului, magneziului, zincului și nichelului. Acest procedeu are dezavantajul că apa cu o valoare mare a pH-ului este necorespunzătoare pentru scopuri potabile. Conținutul rezidual de metale ionizate variază între 0,1-0,2 g/m<sup>3</sup>, în funcție de metal. Acești ioni pot rămâne în apă, sub formă de dispersie coloidală, independent de hidroxizii lor, în funcție de eficiența procesului de floculare/decantare.

- Precipitarea metalelor sub formă de sulfuri complexate ușor care sunt practic insolubile. Astfel, este posibilă precipitarea unor cationi care complexează ușor chiar în zone restrânse de pH (de exemplu ionul amoniu sau anumiți chelați organici) [61].

- Eliminarea siliciului din apă se realizează prin adsorbția acestuia pe flocoanele de hidroxid de aluminiu, magneziu sau fier, obținute prin coagulare. Coprecipitarea se face la rece sau la cald și are loc simultan cu precipitarea carbonatului de calciu, în procesul de dedurizare [62,63].

## 4.2.5. Utilaje pentru dedurizarea apei

Procesele tehnologice de tratare care utilizează precipitarea chimică cuprind etape/utilaje similare procesului de coagulare-floculare: bazine de amestec, bazine de reacție și decantoare, acestea putând funcționa separat sau combinat (după principiul decantoarelor suspensionale). Precipitarea chimică este în principiu similară procesului de coagulare-floculare, câteva distincții fiind însă necesare:

- tipul impurităților eliminate prin cele două procese este diferit (particule solide coloidale, respectiv ioni);

- reacția de precipitare a sărurilor nu este completă, pentru fiecare substanță existând un domeniu de concentrații în care aceasta rămâne în soluție (sub limita de solubilitate). În zona concentrațiilor mai mari decât limita de solubilitate (regiunea meta-stabilă), în care precipitarea este posibilă, sărurile pot să rămână în soluție doar

dacă în apă nu există și particule solide, în prezența acestora precipitarea fiind favorizată. La concentrații și mai mari, nucleeele de precipitare sunt formate instantaneu. Aceste aspecte explică utilizarea unor particule solide în cadrul procesului de precipitare. Se pot utiliza pentru precipitare cu foarte bune rezultate decantoarele suspensionale de tip accelerator, reactivator, precipitator.

Un procedeu interesant de eliminare a durtății apei este cel bazat pe cristalizarea rapidă și completă a  $\text{CaCO}_3$  în reactoare cu strat fluidizat conținând granule de nisip deoarece singurul produs de reacție este reprezentat de cristale pure de  $\text{CaCO}_3$  [58,59]. Procesul este considerat ca fiind ecologic. Reactorul cu granule în strat fluidizat poate fi utilizat și pentru alte tratamente cum ar fi eliminarea fosfaților sau recuperarea metalelor grele din apele uzate.



## **CAPITOLUL 5**

### **CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA POTABILĂ ȘI INDUSTRIALĂ**

Calitatea apei necesară pentru o anumită utilizare este în prezent factorul care decide [66,67-69]:

- orientarea alimentărilor cu apă (categoria de sursă care poate fi folosită pentru o anumite utilizare)

- tehnologia de tratare necesară pentru a realiza indicatorii de calitate.

Calitatea sursei, cât și a apei tratate, se apreciază pe baza standardelor naționale, elaborate după directivele Organizației Mondiale a Sănătății (WHO – World Health Organization), prin determinarea indicatorilor de calitate specifici. Normele internaționale cunosc o continuă modificare, funcție de gradul de dotare tehnică a instalațiilor de tratare, de specificul zonelor și a populației de pe glob, stațiile de tratare pot produce:

- apă potabilă;
- apă industrială de diferite categorii;
- apă pentru irigații;
- apă pentru complexe zootehnice.

#### **5.1. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA POTABILĂ**

Apa destinată consumului uman trebuie să prezinte următoarele calități, legate atât de cerințele consumatorului ("sigură" din punct de vedere sanitar), cât și a furnizorului de apă ("transportabilă"):

- să nu conțină nici un fel de agenți patogeni sau alte microorganisme și să fie lipsită de risc de contaminare (să nu existe virusuri, bacterii, protozoare, spori, chiști);

- să fie incoloră (fără culoare), insipidă (fără gust) și inodoră (fără miros);

- să prezinte "atractivitate" pentru băut (temperatură scăzută, lipsa turbidității);

- concentrațiile factorilor indezirabili sau toxici (cu toxicitatea mare sau cu efecte pe termen lung) să fie foarte scăzute;

- să nu formeze depozite de depuneri (carbonați, solide) sau pete (compusi cu fier).

Toate aceste cerințe se regăsesc sub formă de indicatori (parametri) de calitate a apei. Principalii indicatori de calitate care sunt apreciați în România sunt [69]:

- indicatori organoleptici și fizici;
- indicatori chimici, generali și toxici;
- indicatori bacteriologici;
- indicatori de radioactivitate.

CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA POTABILĂ

Toate valorile sunt prezentate pe două categorii conform reglementărilor organizațiilor naționale sau internaționale. (Organizația Mondială a Sănătății - OMS, Comunitatea Europeană):

- concentrații recomandate;
- concentrații maxime admisibile.

În tabelul 5.1. sunt prezentate valorile principalilor indicatori de calitate ai apei potabile.

**Tabelul 5.1.** Indicatori de calitate pentru apa potabilă

Indicatori analizați (valori admise)	U.M	România Legea 458/2002	UE Concentrația ghid	OMS Concentrația ghid
Miros	grade, max	2	în limitele acceptate de consumatori	
Gust	grade, max	2		
Concentrația ionilor de hidrogen (pH)	unități de pH	6,5 – 7,4		< 8
Conductivitatea electrică	μS/cm, max	1000	2500	
Culoare	<sup>o</sup> (Pt - Co), max	15		
Turbiditate	FTU, max	5		5
Aluminiu	mg/l, max	0,05	0,2	0,2
Amoniac	mg/l (NH <sup>4+</sup> ), max	0	0,5	1,5
Azotați	mg/l (NO <sup>3-</sup> ), max	45	50	50
Azotiți	mg/l (NO <sup>2-</sup> ), max	0	0,5	1,5
Bariu	mg/l (Ba <sup>2+</sup> )			0,7
Calciu	mg/l (Ca <sup>2+</sup> ), max	100		
Cloruri	mg/l (Cl <sup>-</sup> ), max	250	250	250
Cupru	mg/l (Cu <sup>2+</sup> ), max	0,05	2	1
Detergenți sintetici, anionici	mg/l, max	0,2		
Duritatea totală	grade germane, max	20		
Compuși fenolici distilabili	mg/l, max	0,001		
Fier total	mg/l (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ), max	0,1	0,2	0,3
Fosfați	mg/l (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), max	0,1		
Magneziu	mg/l (Mg <sup>2+</sup> ), max	50		
Mangan	mg/l (Mn <sup>2+</sup> ), max	0,05	0,05	0,1
Oxigen dizolvat	mg/l (O <sub>2</sub> ), min	6		
Reziduu fix	mg/l (la 180 °C)	100-800		
Sulfați	mg/l (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), max	200	250	250
Zinc	mg/l (Zn <sup>2+</sup> ), max	5		3
Clor rezidual liber				
- la intrarea în rețea	mg/l (Cl <sub>2</sub> )	max. 0,5		
- la consumator		0,1-0,25		
Clor rezidual total				
- la intrarea în rețea	mg/l	max. 0,55		
- la consumator		0,1-0,28		
Oxidabilitatea- CCO-Mn	mg/l, max	10		
Oxidabilitatea- CCO-Cr	mg/l, max	3		
Sulfuri și hidrogen sulfurat	mg/l, max	0		0,05
Arsen	mg/l (As <sup>3+</sup> ), max	0,05	0,01	0,01
Cadmiu	mg/l (Cd <sup>2+</sup> ), max	0,005	0,005	0,003
Cianuri	mg/l (CN <sup>-</sup> ), max	0,01	0,05	0,07
Crom	mg/l (Cr <sup>5+</sup> ), max	0,05	0,05	0,05

CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA POTABILĂ ȘI INDUSTRIALĂ

**Tabelul 5.1** continuare

Fluor	mg/l (F-), max	1,2	1,5	
Hidrocarburi policiclice aromatice	µg/l, max	0,01	0,1	
Mercur	mg/l (Hg <sup>2+</sup> ), max	0,001	0,001	0,001
Nichel	mg/l (Ni <sup>2+</sup> ), max	0,1	0,02	0,02
Plumb	mg/l (Pb <sup>2+</sup> ), max	0,05	0,01	0,01
Seleniu	mg/l (Se <sup>2+</sup> ), max	0,01	0,01	0,01
Amine aromatice (fenil-β-naftalină)	mg/l, max	0		
Pesticide – fiecare component	µg/l, max	0,1	0,1	0,03
Pesticide – suma tuturor componentelor din fiecare clasă	µg/l, max	0,5	0,5	
Trihalometani – total	mg/l, max	0,1	0,1	
Trihalometani – din care chloroform	mg/l, max	0,03	0,03	
Uraniu natural	mg/l, max	0,021		
Radioactivitate α	Bq/l, max	0,1		0,1
Radioactivitate β	Bq/l, max	0		1
Coliformi în 100 mL		0	0	0
Coliformi fecali în 100 mL		0	0	0
Streptococi fecali în 100 mL		0	0	0
Germei totali în 1 mL apă tratată, la 37° C		Sub 20		

Indicatorii fizici și organoleptici se referă la: gust, miros, pH, conductivitate, culoare, temperatură, turbiditate [71].

Indicatorii chimici se clasifică în indicatori generali (care se referă la compoziția naturală a apei) și respectiv indicatorii toxici (care se referă la prezența compușilor poluanți toxici a căror prezență induce un factor de risc pentru sănătatea consumatorilor).

Dintre indicatorii generali pot fi citați: sărurile dizolvate (cloruri, sulfati, azotiți, fosfați), duritate (ioni de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, duritate totală), clor rezidual, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> dizolvat, ioni metalici (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>).

Indicatorii chimici toxici se referă la: amine aromatice, arsen, azotați, cadmiu, cianuri, crom, fluor, hidrocarburi policiclice aromatice, mercur, nichel, pesticide, plumb, seleniu, trihalometani.

Prezența compușilor toxici (chiar la concentrații foarte mici de ordinul µg/L) în apă prezintă un risc mare pentru consumatori, risc care poate fi imediat (toxicitate acută) sau pe termen lung (toxicitate cronică). Toxicitatea acută este dată de ingestia care produce o reacție rapidă și relația doză efect se poate stabili destul de ușor. Toxicitatea cronică este produsă de ingestie sau expunerea la substanțe care au efect pe termen lung, chiar la doze foarte mici. În afară de toxicitatea acută și cronică foarte mulți compuși prezintă caracter cancerigen (pot conduce la apariția tumorilor maligne) și mutagen (conduc la apariția mutațiilor genetice).

Indicatorii microbiologici prezintă o importanță deosebită pentru apa potabilă, deoarece identificarea bacteriilor obișnuite sau patogene aduce informații asupra necesarului de tratare (dezinfecție), cât și asupra potențialului epidemiologic al surselor de apă. Analiza bacteriologică a unei ape se efectuează conform STAS 3001-91, în cazul în care aceasta se folosește pentru potabilizarea apei, în irigații sau în ștranduri. Analizele biologice determină existența organismelor animale și

vegetale și aduc informații despre calitatea surselor naturale și respectiv, gradul lor de poluare. În apa potabilă nu este permisă prezența vreunui organism animal sau vegetal.

Analiza biologică (STAS 6329-1990) constă în determinarea componenței biocenozelor acvatice și constituie o metodă indirectă de determinare a gradului de poluare a apelor, deoarece analiza nu se efectuează direct asupra apei, ci asupra organismelor care o populează.

Substanțele radioactive din apă au efecte dăunătoare (cancerigene, mutagene) a sănătății oamenilor. Aceste efecte pot fi imediate (boala de iradiere, manifestată prin afecțiuni gastro-intestinale sau efecte asupra sistemului nervos central), întârziate (tumori maligne), cronice (cataracte, sterilitate) [48, 59].

## 5.2. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA INDUSTRIALĂ

Apa este utilizată în industrie într-un domeniu larg, astfel [31,72-75]:

- apa naturală (de sursă) folosită în transportul hidraulic, prelucrare minieră și carboniferă, extracții;
- apa utilizată în procesele tehnologice sau ca agent termic (pentru spălare, răcire);
- apa de înaltă puritate (ultrapură) – folosită în industria electronică, farmaceutică.

Pentru apa industrială, cerințele calitative sunt diferite, în funcție de rolul apei în procesul tehnologic, natura materiei prime, tipului de utilaje folosite. Cerințele calitative generale pentru apa industrială sunt:

- nu trebuie să prezinte risc (nocivitate, toxicitate, infecțiozitate) pentru sănătatea personalului care intră în contact cu aceasta;
- să nu producă coroziunea conductelor, armăturilor, utilajelor (pentru aceasta se pot utiliza și inhibitori de coroziune adăugați în apa industrială);
- să nu producă depuneri de orice fel (săruri, solide, nămol);
- nu trebuie să asigure condiții favorabile dezvoltării biomasei pe circuitele tehnologice, compușii organici trebuie să fie prezenți în concentrații foarte mici;
- să fie compatibilă din punct de vedere calitativ cu cerințele utilizatorului.

Evitarea neajunsurilor provocate de folosirea unei ape necorespunzătoare domeniului industrial respectiv a impus stabilirea pentru fiecare proces tehnologic a unor condiții tehnice de calitate a apei.

Indicatorii de calitate pentru apa industrială sunt specifici condițiilor de utilizare a apei în procesele industriale, dintre cei mai utilizați indicatori se pot cita: cantitatea totală de substanțe solide dizolvate – TDS, concentrația de  $O_2$  dizolvat, durezza, concentrația  $Fe^{3+}$  și  $Cu^{2+}$ , conductivitatea, pH-ul, oxidabilitatea ( $CCO_{Mn}$ ), concentrațiile de  $SiO_2$ , fosfați și clor.

O atenție deosebită, în special pe circuitele de răcire (turnuri de răcire, cazane cu abur), se acordă concentrațiilor de bicarbonați, deoarece aceștia, la temperaturi mai mari de  $80^{\circ}C$ , trec în carbonați insolubili. În funcție de calitatea apei din sursa naturală se pot utiliza ca procedee de tratare pentru obținerea apei industriale: dedurizarea, precipitarea cu var sau sodă, decarbonatarea, schimbul ionic, demineralizarea apei, microfiltrarea, ultrafiltrarea, osmoza inversă.

În marea majoritatea a industriilor, apa se folosește în scopuri auxiliare, însă în câteva industrii, aceasta intră și în compoziția produsului de bază (industria alimentară, industria cosmetică, industria farmaceutică).

În funcție de rolul apei în sistem se pot distinge următoarele categorii de apă industrială:

- apa utilizată pentru răcirea/încălzirea utilajelor sau produselor fără contact direct cu produsul și modificat termic. Pe cât posibil se dorește recircularea ei, deoarece gradul său de poluare este mic;
- apa utilizată în prelucrarea și transportul materiei prime cu/fără încălzire concomitentă; poate fi recirculată după tratare/epurare adecvată;
- apa utilizată ca mediu de prelucrare sau transport a impurităților/deșeurilor, nemodificată termic, dar poluată cu impurități mecanice și solubile; poate fi recirculată după tratare/epurare adecvată;
- apa utilizată ca dizolvant pentru reactivi și materii prime; fiind o apă poluată, de obicei, se canalizează.

Deși cu un număr mai redus de indicatori de calitate (și nu așa de severi ca în cazul apei potabile), cerințele pentru apa industrială sunt mai diversificate.

### **5.3. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA DE IRIGAȚII**

În agricultură, din punct de vedere al calității apei sunt necesare două categorii de apă [75,76]:

- apă pentru adăpatul animalelor care trebuie să corespundă calitativ apei potabile;
- apă pentru irigații.

Pentru apa de irigații se pot folosi următoarele surse:

- surse naturale (izvoare, râuri, lacuri, apa subterană);
- apă uzată epurată mecano-chimic, epurarea biologică realizându-se în acest caz în mod natural prin reținerea impurităților de către sol.

Indicatorii frecvent utilizați pentru aprecierea calității apelor utilizate pentru irigații sunt:

- indicatori salini (reziduul mineral, indicele SAR, conductivitatea electrică, concentrațiile de cloruri, sulfati);
- indicatori toxici (concentrațiile de arsen, cianuri, crom, plumb, zinc, mangan);
- indicatori infecto-contagioși (numărul de bacterii coliforme/dm<sup>3</sup> din apa de irigație).

Indicele SAR (coeficientul de absorbție a sodiului) este important pentru alcalinizarea solului produsă prin utilizarea apelor pentru irigații. Indicele SAR se calculează cu relația:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} [mL/dm^3] \quad (5.1)$$

După indicele SAR apa se clasifică în patru clase de alcalinizare:

- clasa S<sub>1</sub>, cu indicele SAR între 0 și 10. Apele sunt sărace în sodiu fiind utilizabile în majoritatea solurilor și provoacă alcalinizarea slabă a solului;
- clasa S<sub>2</sub>, cu valori între 10 și 18. Apele pot fi utilizate pe soluri permeabile fără amenajări speciale pentru spălare și drenaj (alcalinizarea solului este moderată);
- clasa S<sub>3</sub>, cu valori între 18 și 26. Apa poate fi utilizată prevăzându-se amenajări speciale pentru spălare și drenaj (provoacă o alcalinizare pronunțată a solului);
- clasa S<sub>4</sub>, cu valori mai mari de 24, apa provoacă o alcalinizare puternică a solurilor.

#### **5.4. CONDIȚII DE CALITATE PENTRU APA DIN COMPLEXELE ZOOTEHNICE**

Apa utilizată pentru adăpatul animalelor trebuie să aibă caracteristici calitative similare cu cele ale apei potabile. În fermele în care nu se poate utiliza apa potabilă, se utilizează ape din surse naturale cu o compoziție minerală cunoscută. În acest caz, este importantă asigurarea conținutului necesar de săruri de calciu și magneziu, respectând criteriile cerute privind proporția între aceste elemente.

---

## **PARTEA II**

### **STUDIU DE CAZ PRIVIND TRATAREA APELOR GEOTERMALE UZATE TERMIC DE LA SONDA GEOTERMALĂ 4795 (CALEA ARADULUI PEPINERĂ)**

## **CAPITOLUL 6**

# **STUDII CU PRIVIRE LA TRATAREA APELOR GEOTERMALE PRIN METODA SCHIMBULUI IONIC**

### **6.1. GENERALITĂȚI**

Una dintre cele mai importante probleme ale societății actuale este cea legată de depoluarea solului, apelor și atmosferei. Problema depoluării apelor geotermale uzate termic este de reală actualitate, în contextul eliminării ionilor de risc ecologic, în conformitate cu normele ECOTOX, elaborate de Comunitatea Europeană [77-79].

Proprietățile chimice ale apelor geotermale influențează utilizarea acestora. Compușii dizolvați provin din istoria geologică și se datorează proceselor complexe de schimb, ce au loc în urma contactului apei cu solul și depozitele minerale subterane [78,79].

Din analiza proprietăților fizico-chimice ale apelor geotermale din zona de vest a țării, s-au dispus următoarele procedee de tratare a apelor geotermale: dedurizarea, deferizarea, defenolizarea, degazarea, desulfurizarea și răcirea apei geotermale [13].

Problema tratării apelor geotermale nu este în prezent rezolvată. După cum s-a mai amintit, calitatea apelor geotermale prezintă o importanță deosebită, întrucât impune în ultimă instanță soluția și implicit schema de valorificare a acestora.

Este cunoscut faptul că majoritatea apelor provenite din Câmpia de Vest produc fenomene de coroziune și depunere la utilizarea în instalații; de asemenea, s-a constatat în unele cazuri și poluarea mediului datorită deversării în emisarii a apelor geotermale conținând substanțe nocive (fenoli, hidrocarburi).

O serie de cercetări elaborate, precum și unele încercări pe foraje în funcțiune, au condus la rezultate promițătoare, prin utilizarea unor metode adecvate de tratare (inhibitori de coroziune, corecție de pH, tratare magnetică, degazare, tratare cu cărbune activat). Se impune continuarea și finalizarea acestor cercetări, astfel încât să se ajungă la o utilizare normală a apelor geotermale în instalații.

Este greșită și dăunătoare o atitudine de felul: „apele geotermale cauzează coroziuni și depuneri, utilizarea lor în instalații produce mari neajunsuri, să nu fie deci utilizate decât după ce se va rezolva problema tratării acestor ape”, poziție des întâlnită la unii proiectanți și beneficiari; după cum tot greșită este și o poziție opusă, de felul: „din pământ iese apă caldă, să o introducem în instalații și va da căldură”, opinie proprie perioadei de pionierat și îmbrățișată de unele foruri diriguitoare [12,80].

Este clar că în conjunctura energetică actuală, trebuie extinsă utilizarea surselor neconvenționale și implicit a apei geotermale. Aceasta trebuie să fie făcută cu discernământ, evitând căderea în cele două poziții extreme arătate mai sus.

Se impune în prezent folosirea în măsură maximă a surselor a căror ape au calități fizico-chimice compatibile cu utilizarea lor în instalații. De asemenea, nu trebuie îngrădită folosirea apelor geotermale având calități necorespunzătoare



(caracter incrustant etc.), ci aplicative o serie de metode de tratare, care, în condițiile unor sporuri de investiție nesubstanțiale (care se recuperează într-o perioadă redusă, în orice caz, sub 8 ani), conferă instalațiilor utilizatoare un grad de siguranță mărit [81-82].

Tematica studiată în cadrul acestei lucrări este de mare actualitate practică, vizând o problemă deosebit de importantă, și anume îndepărtarea anionilor și cationilor, precum și dedurizarea apelor geotermale uzate termic cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni [83].

Schimbul de ioni este un proces natural în care ionii prezenți la suprafața unui solid înlocuiesc alți ioni, cu sarcina electrică echivalentă și similară, dintr-o soluție aflată în contact cu solidul. Ionii înlocuiți migrează și rămân atașați la suprafața solidului (atracție electrostatică), în timp ce ionii originali migrează în soluție. Acest proces de schimb durează până ce concentrația relativă a celor două tipuri de ioni, la suprafața solidului și în soluție, atinge echilibrul. Procesul este reversibil, direcția schimbului depinzând de aceste concentrații relative. Un exemplu simplu al schimbului practic de ioni este dedurizarea apei, unde ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  din apă (cauza durtății apei) sunt înlocuiți cu ioni  $\text{Na}^+$ . Când echilibrul este atins, întreaga capacitate de schimb fiind epuizată, aceasta poate fi regenerată prin adăugarea unei soluții concentrate de sare (uzual, clorura de sodiu).

Prin folosirea unui material de schimb cu ioni potriviți este posibilă, în două sau mai multe etape, îndepărtarea tuturor sărurilor dizolvate în soluție – procesul de demineralizare.

## **6.2. TRATAREA APELOR GEOTERMALE UZATE TERMIC UTILIZÂND PROCESUL DE SCHIMB IONIC**

Adoptarea unor tehnologii de tratare a apei geotermale având ca obiectiv principal protecția ecologică, reprezintă o modalitate de diminuare a impurificării emisarilor ca urmare a evacuării de ape uzate [84-86].

Tehnologiile moderne de tratare a apei prin utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni în procesele de demineralizare și dedurizare, precum și eficiența acestora a determinat alegerea acestei metode pentru tratarea apelor geotermale.

## **6.3. OBIECTIVELE PROPUSE ȘI METODELE ALESE LA TRATAREA APELOR GEOTERMALE UZATE TERMIC DE LA SONDA STUDIATĂ**

Elaborarea unor metode de îndepărtare a durtății apelor geotermale uzate termic și a demineralizării acestora necesită o cunoaștere aprofundată a tipurilor de rășini schimbătoare de ioni, precum și a proprietăților acestora. Alegerea unei rășini într-o aplicație practică trebuie să țină seama de viteza și mecanismul procesului de schimb ionic. Pentru apele geotermale trebuie să se țină cont și de temperatura maximă de operare pentru aceste rășini schimbătoare de ioni [34,87-89].

Pentru tratarea apei geotermale uzate termic ne-am propus utilizarea tehnologiilor moderne de tratare a apei folosind rășinile schimbătoare de ioni anionice, cationice, și mixte. Aceste tehnologii le putem aplica utilizând un echipament produs de firma ARMFIELD din Marea Britanie, W9.

Prezentul aparat permite studiul ambelor procese: demineralizare și dedurizare.

În afara tratamentului sistemelor de distribuție a apei, procesul de schimb al ionilor este în mare măsură folosit în industrie.

### **6.3.1. Descrierea aparatului de schimb ionic**

Aparatul, proiectat pentru ambele tipuri de experimente (dedurizare, demineralizare), este furnizat divizat în două mari componente: o placă verticală ce încorporează componentele principale necesare desfășurării procesului și un tanc colector pentru a depozita și pompa lichidele ce conlucrează (figura 6.1).

Schimbul ionic are loc în interiorul a doua coloane verticale transparente montate pe o placă, cu un diametru intern de aproximativ 16 mm și distribuitoare la partea superioară și inferioară. Coloana din stânga conține rășina cation activă, iar cea din dreapta conține rășina anion activă.

Distribuitoarele de la partea inferioară și superioară ale coloanelor sunt echipate cu valve ce permit debitului să fie direcționat către una sau ambele coloane, în orice direcție. Conectori filetați dotați cu dispozitive tip inel permit detașarea coloanelor în vederea curățării sau schimbării tipului de rășină activă.

Lichidele vor fi conduse prin coloanele de schimb și vor fi stocate în tancul colector amplasat în stânga aparatului, respectiv furnizate prin pompa și controlate cu debitmetrul. Lichidele sunt selectate prin ridicarea și traversarea aranjamentului de tuburi ajustabile către partea din față a tancului colector. Pompa este acționată electric printr-un întrerupător situat în partea dreaptă din spate a aparatului.

O valvă de control a debitului situată la baza debitmetrului permite reglarea debitului apei, soluției de regenerare etc., atunci când este cazul. Un distribuitor prevăzut cu valve amplasat deasupra debitmetrului îngăduie lichidului pompat să fie furnizat către partea superioară sau inferioară a coloanei anionice, respectiv cationice, după cum procesul o cere, prin simpla deschidere a acestuia la nivelul corespunzător.

După trecerea apei tratate prin coloane, soluția de regenerare epuizată sau apa după curățare, vor fi efluate într-un tanc colector (situat în spatele tancului din care se face alimentarea) printr-un tub flexibil aflat la partea superioară a coloanelor sau printr-un tub flexibil de la partea inferioară a acestora. Tancul are în dotare o valvă cu nivel variabil de deschidere pentru a facilita colectarea. O altă serie de valve permite probelor de apă să fie colectate pentru analiză.

Echipamentul include un conductometru digital conectat la un senzor inserat în returul către tancul efluent. Conductometrul este proiectat pentru a fi așezat pe bancul de lucru de-a lungul echipamentului. Este alimentat de o baterie alcalină de 9 V.

Un senzor de conductivitate este instalat la ieșirea de la baza distribuitorului astfel încât să poată fi monitorizată conductivitatea apei urmărind astfel procesul de schimb ionic. Conductorul de la senzorul integrat este conectat la socketul inscripționat input la partea superioară a conductimetrului.

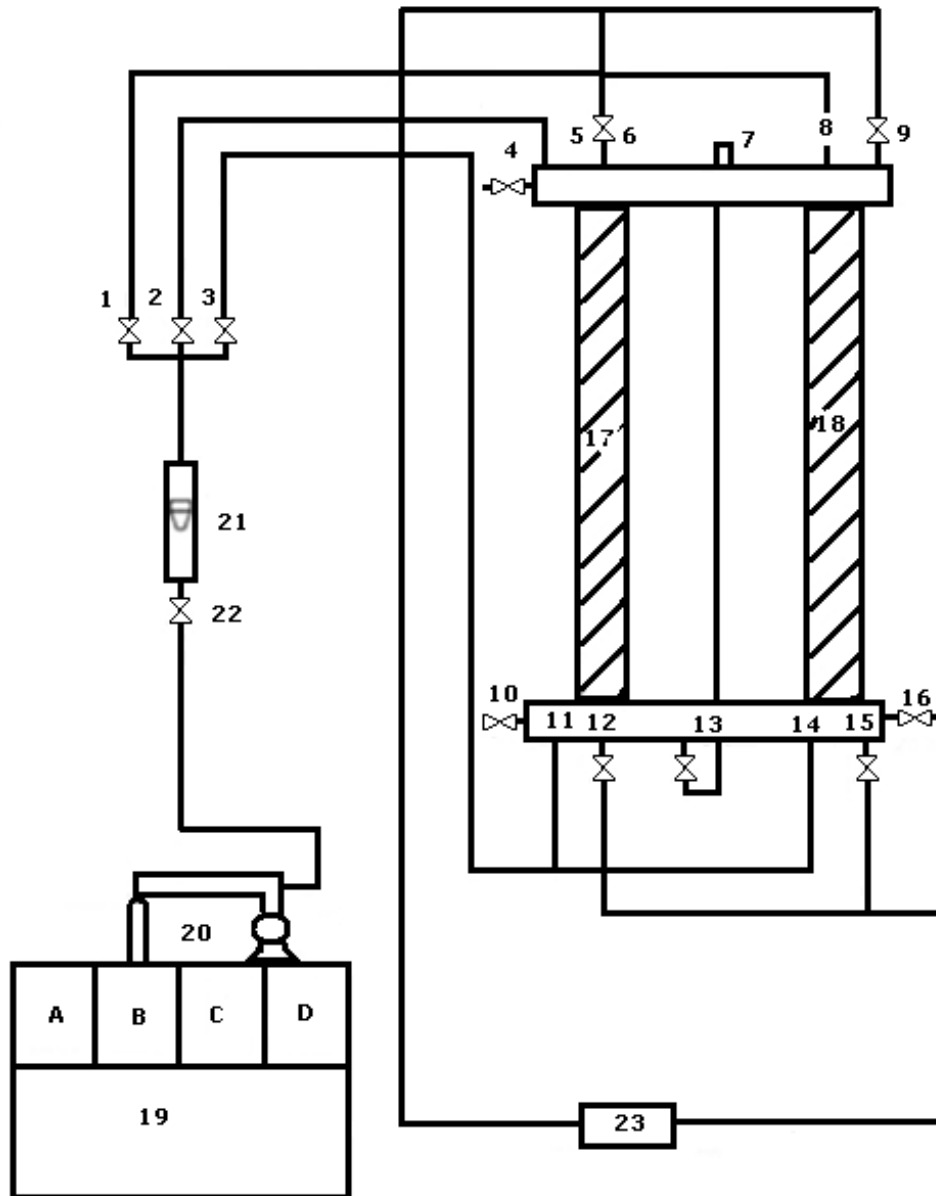


Figura 6.1. Schema aparatului pentru schimbul ionic W(9)  
 1-3,22 valve; 5,6 distribuitoare la partea superioară; 7 tub flexibil; 11-15  
 distribuitoare la partea inferioară; 4,10,16 valve ce permit colectarea de probe; 17  
 coloana cationică; 18 coloana anionică; 19 tanc colector; 20 pompă; 21 debitmetru;  
 23 conductimetru digital.

## OBIECTIVELE PROPUSE ȘI METODELE ALESE LA TRATAREA APELOR GEOTERMALE UZATE TERMIC DE LA SONDA STUDIATĂ

Pentru a porni conductimetrul se apasă butonul power și se ajustează poziția și selectorul de domeniu până ce vor fi afișate conductivitatea și temperatura. O serie de liniuțe afișate implică o alegere greșită a domeniului de valori.

Sunt furnizate citiri directe ale conductivității, corectate cu temperatura, în unități care pot fi microSiemes sau miliSiemens (depinzând de scala aleasă la măsurare).

În figura 6.2 se poate observa aparatul instalat la beneficiarul apei geotermale de la sonda 4795 (Calea Aradului - Pepineră).

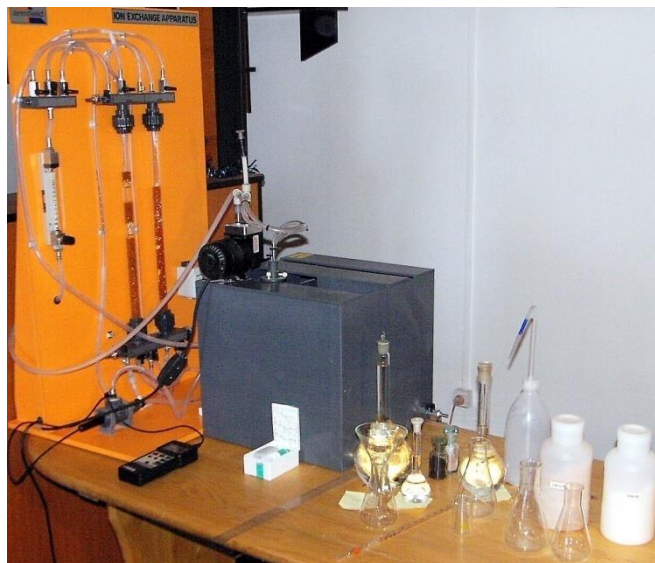


Figura 6.2. Instalația W9 montată la sediul beneficiarului apei termale de la sonda studiată

### 6.3.2. Caracteristicile rășinilor schimbătoare de ioni utilizate în studiul dedurizării și demineralizării apei geotermale

Studiul de față are ca obiectiv monitorizarea dedurizării și demineralizării apei geotermale cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni. În vederea atingerii scopului propus s-a considerat oportună utilizarea următoarelor rășini schimbătoare de ioni:

- amberlite MB20 este o rășină mixtă (amestec de rășină cationică puternic acidă cu o rășină anionică puternic bazică);
- amberlite IRA 458Cl este o rășină anionică puternic bazică;
- amberlite IR 120Na este o rășină cationică puternic acidă.

Toate rășinile utilizate în cercetări sunt produse de compania ROHM&HAAS din Marea Britanie [90-92].

În tabelul 6.1 se regăsesc caracteristicile fizico-chimice ale celor trei rășini, iar în tabelul 6.2 sunt descrise regimurile de lucru recomandate.

**Tabelul 6.1.** Caracteristicile fizico-chimice ale rășinilor schimbătoare de ioni

Caracteristicile fizico-chimice ale rășinilor	AMBERLITE MB20	AMBERLITE IRA 458CI	AMBERLITE IR 120Na
Matricea	Polimerică stiren divinilbenzenică Cation 38-44% Anion 56-62%	Acrilică de tip gel	Polimerică stiren divinilbenzen
Grupe funcționale	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	Acid sulfuric
Aspectul exterior	Pulbere de culoarea chihlimbarului	Bile albe	Bile de culoarea chihlimbarului
Forma de livrare	H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
Capacitatea totală de schimb	1,9/1,1 echivalenți/l	≥1,25 echivalenți/l (forma Cl <sup>-</sup> )	≥2 echivalenți/l (forma Na <sup>+</sup> )
Apa legată (umiditate)		57-64%	45-50%
Greutatea	665-740 g/l	720 g/l	840 g/l
Dimensiunea efectivă a granulei	0,3-1,2 mm	≤1,9 mm	1,9 mm
Schimbare de volum		Cl <sup>-</sup> → OH <sup>-</sup> : aproximativ 20%	Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup> : aproximativ 10%
Stabilitatea chimică	Insolubilă în apă, solubilă în soluții diluate de acizi sau baze și alți solvenți		Insolubilă în solvenți de acizi diluați sau baze și solvenți

**Tabelul 6.2.** Regimurile de lucru recomandate ale rășinilor schimbătoare de ioni

Regimurile de lucru	AMBERLITE MB20	AMBERLITE IRA 458CI	AMBERLITE IR 120Na
pH	0÷14		0÷14
Temperatura maximă de lucru	60 °C	77 °C	121 °C
Grosimea stratului, min	700 mm	700 mm	600mm
Substanța de regenerare	Componenta: - cationică: HCl sau H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - anionică: NaOH	NaOH	NaCl
Cantitatea - Concentrația - Încărcarea specifică - Durata contactului		30 minute	10% 0,5÷1 30 minute
Înlocuire	1-2 BV	2 BV	2 BV
Spălare	3-9 BV	4-8 BV	2-4 BV

### 6.3.3. Metodele alese pentru studiul tratării apei geotermale uzate termic la sonda 4795 Calea Aradului

Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale apei geotermale oferă informații legate de: originea fluidului, determinarea echilibrului dintre fluid și minerale, estimarea temperaturii rezervorului în adâncime, evaluarea potențialului geotermal, proiectarea instalațiilor de exploatare și estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor geotermale [81, 93-96].

În vederea stabilirii caracterului chimic specific al apei geotermale provenite de la sonda 4795 ((Calea Aradului - Pepineră)) s-au urmărit indicatorii următori: pH-ul, conductivitatea electrică, reziduul fix, substanțele organice, bioxidul de siliciu, fenolii, clorurile, azoții, azotații, carbonații, bicarbonații, sulfații, fosfații, ionul amoniu, calciu, magneziul, sodiul, potasiul și fierul [13].

Analizele apei geotermale de la sonda 4795 (Calea Aradului - Pepineră) au fost efectuate după metode clasice, în anii 2001, 2003, 2005, 2006.

**Duritatea totală** a apelor s-a determinat din proba de apă tamponată la un pH 10. Proba a fost titrată în prezența de indicator negru eriocrom T, cu o soluție a sării disodice a acidului etilen-diamino-tetraacetic.

**Duritatea de calciu** a fost determinată după tamponarea soluției la un pH 12-13, pentru precipitarea magneziului sub formă de hidroxid de magneziu. Titrarea se face cu o soluție a sării disodice a acidului etilen-diamino-tetraacetic în prezența indicatorului murexid.

**Cantitatea de magneziu** a fost determinată prin diferența dintre duritatea totală și duritatea de calciu.

**Concentrațiile de sodiu și potasiu** au fost determinate flamfotometric. Fotometrul cu flacăra a fost alimentat cu amestec de ardere format din aer și propan. Proba de apă a fost pulverizată în flacăra flamfotometrului prevăzut cu filtrele specifice: 589nm pentru sodiu și 768 nm pentru potasiu. Măsurarea deviațiilor acului galvanometrului, proporțională cu emisia ionilor căutați, a permis determinarea concentrațiilor acestora. Inițial a fost alcătuită o dreaptă de calibrare pentru cei doi ioni.

**Clorurile** au fost determinate prin metoda argentometrică. Proba de apă a fost adusă la un pH 8,3 și a fost titrată cu soluție de azotat de argint, în prezența cromatului de potasiu ca indicator.

**Bicarbonații** au fost determinați prin titrarea probelor cu soluție de acid clorhidric în prezență de metiloranj.

**Carbonații** au fost dozați în cazul în care s-a constatat că valoarea pH-ului  $\geq 8,3$ . Dozarea s-a făcut volumetric, prin titrare cu soluție de acid clorhidric în prezență de fenolftaleină.

**Sulfații** s-au determinat pe principiul gravimetric, după precipitarea lor în mediu de acid clorhidric, cu clorură de bariu, sub forma sulfatului de bariu.

**Silicea** s-a determinat prin metoda fotometrică. Silicea solubilă formează cu molibdatul de amoniu, în mediu acid, un complex silico-molibdenic. Acesta se reduce în prezența metol-pirosulfidului la un complex de culoare albastră, ce poate fi fotometrat.

**Substanțele organice (CCO)** se conservă în proba de apă prelevată prin adăugare de acid sulfuric 1:3. Substanțele organice au fost determinate volumetric. Principiul metodei folosite constă în oxidarea lor cu permanganat de potasiu. Rezultatul este exprimat în mg/l permanganat de potasiu. Fenolii sunt puțin stabili mai ales în apele ușor acide. Pentru a evita transformarea lor, în cazul în care

determinările se fac la mai mult de 4 ore din momentul recoltării se tratează proba de apă prelevată prin adăugare de granule de hidroxid de sodiu, până la un pH  $\approx$  12. În laborator concentrația de fenoli a fost determinată spectrofotometric, folosind acidul sulfanilic.

**Ionul amoniu** a fost determinat pe principiul spectrofotometric, prin tratarea probei cu reactiv Nessler. Acest reactiv se descompune în prezența azotului amoniacal în iodură amido-oxi-dimercurică, compus clorat.

**Azotații și azoții** au fost determinați spectrofotometric. Azotații reacționează cu salicilatul de sodium după tratare cu sare Seignette și hidroxid de sodium, cu formarea unor săruri ale acidului nitrosalicilic, colorate în galben, care se pot fotometra. Azoții reacționează cu acidul sulfanilic, în mediu puternic acid, cu formarea unor săruri de diazoniu. Acestea se cuplează cu  $\alpha$ -naftilamina formând un colorant azoic de culoare roșie purpurie.

În anul 2008 când la beneficiarul apei geotermale a fost montată instalația de schimb ionic cu scopul de a trata apa geotermală uzată termic, analizele au fost efectuate înainte și după trecerea pe coloanele schimbătoare de ioni, astfel:

**Duritatea totală** s-a determinat cu testerul DUROVAL (figura 6.3.).



Figura 6.3. Testerul DUROVAL pentru determinarea durității totale

**Determinarea anionilor și cationilor** din apa geotermală înainte și după trecerea pe rășinile schimbătoare de ioni au fost realizate prin metode colorimetrice, cu determinarea vizuală cu ajutorul aparatului SPECTROQUANT Nova 60 A (figura 6.4). Instrumentul lucrează nativ cu cuve rotunde de 16 mm cât și cu cuve rectangulare de 10, 20 și 50 mm, selecția și corecțiile pentru fiecare din aceste cuve se face în mod automat. Sistemul are preinstalat în memorie peste 120 de metode (parametrii).

Aparatul compară cantitatea de lumină reflectată de strip-ul analitic cu cantitatea de lumină emisă.



Figura 6.4. Imagine din timpul analizelor cu aparatul SPECTROQUANT Nova 60 A

#### **6.4. CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APEI GEOTERMALE COLECTATE DIN SONDA 4795 (CALEA ARADULUI)**

Cercetările desfășurate ne permit să prezentăm caracteristicile fizico-chimice ale apei geotermale de la sonda 4795 (Calea Aradului - Pepineră). Analizând datele obținute prin analize, privind compoziția apei de la această sondă observăm:

- mineralizația medie ce variază în jurul valorii de 1 g/l;
- caracter sulfato-bicarbonato-calco-magnezian;
- pH cuprins între valorile 6÷7,2;
- conductivitate ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) = 970 ÷ 1200;
- reziduul fix la 105 °C (g/l) = 1 ÷ 1,029;
- fenoli: absent.

În tabelul 6.3 sunt prezentate valorile concentrațiilor principalilor anioni și cationi ce caracterizează apa geotermală de la sonda 4795 (Calea Aradului Pepineră) pe o perioadă de 5 ani.

Deși au duritatea mare, apele Sondei 4795 (Calea Aradului Pepineră) depun cantități mici de cruste.

Proprietățile fizico-chimice și termodinamice ale apelor geotermale creează, în exploatare, o serie de probleme. Apa geotermală este, de fapt, un fluid bifazat, compus dintr-o fază ciclică și o fază gazoasă. Datorită acestei compoziții bifazate, orice încercare de exploatare a apelor geotermale va avea de rezolvat, în mod aproape obligatoriu, una dintre următoarele probleme, posibil chiar amândouă: depunerea de cruste și/sau acțiunea corozivă.



**Tabelul 6.3.** Caracteristicile chimice ale Sondei 4795 (Calea Aradului Pepineră)

Indicatori principali	U.M.	2001	2003	2005	2006	2008
Mineralizație	mg/l	1131	973	1182	1100	
Duritate	<sup>o</sup> D	39	36	39	39	36
Reziduu fix	mg/l	995	1005	1008	1008	
pH				6,5	7,2	6,9
Substanțe organice consum KMnO <sub>4</sub>	mg/l			6,1	6,64	
Cl <sup>-</sup>	mg/l	39	40	45	45	30
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	258	245	260	255	260
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	508	504	520	520	520
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l			0,4	0,4	0,4
Na <sup>+</sup>	mg/l	100	89	100	100	100
K <sup>+</sup>	mg/l	7	9	7	8	7
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	194	166	195	206	196
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	25	20	25	40	31,4
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	mg/l			1,3	2	0,80

Apa geotermală din Sonda 4795 (Calea Aradului Pepineră) conține, în faza lichidă, elemente ca: bicarbonați, sulfatați, cloruri, ioni de calciu, magneziu, sodiu, potasiu, uneori amoniu, fier. Nu conține dioxid de siliciu, fenoli.

Gazele dizolvate sunt, de obicei: dioxidul de carbon, metanul și hidrogenul sulfurat.

Conform calculelor, susținute de rezultate experimentale, pH-ul până la care se poate coroda fierul în apele reci are valoarea 7,5, iar în apele calde 8,3; prin urmare, diferența între pH-ul maxim (8,3), limita superioară a agresivității față de fier, și pH-ul efectiv, ne dă informații despre acțiunea apei asupra fierului. Cu cât diferența va fi mai mare, cu atât caracterul corosiv al apei va fi mai pronunțat.

Clorurile și sulfatii conținuți în apele geotermale influențează acțiunea corozivă: clorurile au un efect distructiv al eventualelor pelicule protectoare, iar sulfatii pot fi reduși de anumite bacterii, active la pH = 5 ÷ 8 și temperaturi cuprinse în intervalul 60 ÷ 80°C, ambele favorizând o corozie în formă de pitting [12].

## 6.5. IZOTERMELE ADSORBȚIEI

Izoterma adsorbției este o ecuație care exprimă capacitatea de adsorbție a unui corp în relație cu presiunea, în cazul suprafețelor de separație și concentrația solventului rămas în soluție, la starea de echilibru, în cazul suprafeței de separație lichid-solid. Starea de echilibru în procesul de adsorbție la suprafața de separație lichid-solid se realizează atunci când numărul de molecule care părăsesc suprafața adsorbantă este egal cu cel al moleculelor adsorbite pe aceeași suprafață [97-101].

În legătură cu adsorbția substanțelor dizolvate în apă nu se cunosc metode exacte cu ajutorul cărora să se poată aprecia izotermele adsorbției pentru anumiți adsorbant și adsorbați, chiar dacă se cunosc distribuțiile porilor materialelor adsorbante [102].

Modele matematice care se aplică în prezent sunt descrise în continuare.

### 6.5.1. Izoterma liniară

$$\frac{x}{m} = KC \quad (6.1)$$

în care:  $x$  - masa adsorbită pe suprafața adsorbantului (g);  
 $m$  - masa adsorbantului (g);  
 $C$  - concentrația soluției în asorbat, la echilibru;  
 $K$  - constant experimental

Această izotermă este aplicabilă în situațiile în care cantitatea de adsorbat raportată la masa adsorbantului este foarte mică (soluții diluate).

### 6.5.2. Izoterma Freundlich

$$\frac{x}{m} = K(C)^{1/n} \quad (6.2)$$

în care  $n$  reprezintă o constantă care se determină experimental. Izoterma liniară devine un caz particular al izotermei Freundlich, când  $n = 1$ . Relația (6.2) este folosită sub formă logaritmică:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (6.3)$$

Reprezentarea grafică a relației (6.3) se poate realiza pe baza datelor obținute în experimentări și permite deducerea coeficienților  $n$  și  $K$ .

$$\frac{x}{m} = \frac{k\left(\frac{x}{m}\right)^n C}{1 + KC} \quad (6.4)$$

în care  $\frac{x}{m}$  reprezintă masa adsorbantului raportată la masa adsorbantului saturat, adică în condițiile completării stratului monomolecular, când  $C$  se apropie de infinit;  $\left(\frac{x}{m}\right)^n$  este deci capacitatea specifică a unui adsorbant. Pentru adsorbanți cu proprietăți cunoscute,  $\left(\frac{x}{m}\right)^n$  poate fi folosit pentru aprecierea suprafețelor specific ale adsorbanților.

### 6.5.3. Modelul Langmuir

Ecuția Langmuir presupune formarea stratului monomolecular la suprafața adsorbantului și absența interacțiunilor laterale ale moleculelor dispuse în acest strat [103-105]. Când concentrația soluției la echilibru,  $C$ , este foarte mare, deci când  $KC$  este mult mai mic de 1, relația (6.4) devine:

$$\frac{x}{m} = K \left(\frac{x}{m}\right)^n C \quad (6.5)$$

Masa adsorbantului raportată la masa adsorbatului este direct proporțională cu concentrația, iar coeficientul de proporționalitate  $K \left(\frac{x}{m}\right)^n$  indică măsura afinității adsorbantului la adsorbat. În domeniul cuprins între concentrații foarte mici (când adsorbția variază cu  $C^1$ ) și concentrații foarte mari (când adsorbția variază cu  $C^0$ ), adsorbția variază cu  $C$  la o putere fracționară.

Forma liniară a izotermei Langmuir,  $\frac{x}{m} = f(C)$  se folosește pentru determinarea grafică a constantei  $K$  și a capacității monomoleculare de adsorbție a adsorbantului.

În practică pentru reprezentare grafică a izotermei lui Langmuir se utilizează forma:

$$\frac{C}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{C}{\left(\frac{x}{m}\right)} + \frac{1}{K\left(\frac{x}{m}\right)} \quad (6.6)$$

Eficiența procesului de sorbție poate fi estimată pe baza izotermelor Langmuir. Reprezentarea grafică a izotermelor permite determinarea mărimilor calitative și cantitative caracteristice procesului. Pe baza valorilor acestor mărimi s-au stabilit condițiile optime de realizare a sorbției și au fost determinați o serie de parametrii termodinamici. Prelucrarea datelor experimentale permite stabilirea particularităților procesului de schimb ionic, pe rășini schimbătoare de ioni, cu precizarea factorilor de performanță necesari implementării în tehnologii de depoluare.

Pentru interpretarea datelor de echilibru a fost utilizată izoterma Langmuir în forma rațională și liniarizată. Calculele pot fi realizate pornind de la expresia empirică Langmuir și Freundlich și teoria schimbului ionic. Scopul calculelor este de a determina rezultatele tratamentului și condițiile operaționale (exemplu masa rășinii schimbătoare de ioni utilizată). Ecuația Langmuir poate fi exprimată prin relația:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (6.7)$$

unde:  $q_e$  este cantitatea de substanță adsorbită la echilibru (mg/g);  
 $C_e$  este concentrația la echilibru a substanței în soluție (mg/l);  
 $q_{max}$  este capacitatea maximă adsorbită (mg/g);  
 $b$  este constanta Langmuir în raport cu căldura de adsorbție.  
 Ecuația Freundlich poate fi exprimată prin relația:

$$q_e = K_f C_e^n \quad (6.8)$$

unde:  $K_f$  este constanta de adsorbție Freundlich în raport cu căldura adsorbită;  
 $n$  este măsura intensității sorbției.

Se consideră o rășină cationică schimbătoare de ioni care conține cationi B și o soluție ce conține numai cation A (ioni țintă sau ionii care trebuie îndepărtați). Reacția de schimb ionic reversibilă poate fi reprezentată prin ecuația (6.9)



unde coeficienții stoechiometrici (m) și (n) sunt valențele ionilor A și B, iar bara de deasupra semnifică schimbul ionic (faza solidă).

Astfel, constanta de echilibru se poate scrie, astfel:

$$K_{A \rightarrow B} = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m+}]^n}{[A^{n+}]^m [B^{m+}]^n} \quad (6.10)$$

$$K_{A \rightarrow B} = \left[ \frac{[A^{n+}]^m}{[A^{n+}]^m} \right]^m \left[ \frac{[B^{m+}]^n}{[B^{m+}]^n} \right]^n \quad (6.11)$$

unde parantezele reprezintă concentrația speciilor exprimată în meq/L și  $K_{A \rightarrow B}$  este constanta de echilibru sau coeficientul de selectivitate.

$K_{A \rightarrow B}$  este influențat de temperatură și este determinat prin energia liberă standard a reacției de schimb ionic. Efectul temperaturii nu poate fi ignorat. Valoarea constantei se determină experimental; pentru o estimare brută se poate utiliza următoarea relație:

$$K_{A \rightarrow B} = \frac{K_A}{K_B} \quad (6.12)$$

Valorile  $K_A$ ,  $K_B$  reprezintă selectivitățile anionilor și cationilor și se regăsesc în tabelul 6.4.

Anderson a dezvoltat o metodă pentru a simplifica calculul schimbului ionic, utilizată în tratarea apelor industriale [31,104,106-108].

Se consideră  $q$  și  $c_A$  fiind concentrația speciilor în rășina schimbătoare de ioni (faza solidă) și  $C$  concentrația speciilor din soluție. Ecuația (6.11) se poate scrie astfel:

$$K_{A \rightarrow B} = \left[ \frac{q_A}{c_A} \right]^m \left[ \frac{c_B}{q_B} \right]^n \quad (6.13)$$

Dacă  $Q$  este capacitatea de schimb total a rășinii (eq/L) și  $C$  concentrația ionică totală în soluție (eq/L),  $X$  și  $\bar{X}$  reprezintă procentul ionilor în soluție și fază solidă avem:

$$q_A = \bar{X}_A \times Q \quad (6.14)$$

$$q_B = \bar{X}_B \times Q \quad (6.15)$$

$$C_A = X_A \times C \quad (6.16)$$

$$C_B = X_B \times C \quad (6.17)$$

$$\bar{X}_A + \bar{X}_B = 1 \quad (6.18)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (6.19)$$

**Tabelul 6.4.** Scala selectivității pentru cationi în rășini puternic acide și anioni în rășini puternic bazice

Cationi	Selectivitate	Anioni	Selectivitate
Li <sup>3+</sup>	1,0	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01
H <sup>+</sup>	1,3	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,03
Na <sup>+</sup>	2,0	OH <sup>-</sup> (Tipul I)	0,06
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,5	F <sup>-</sup>	0,1
K <sup>+</sup>	2,6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,15
Rb <sup>+</sup>	2,9	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,2
Cs <sup>+</sup>	3,2	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,4
Mg <sup>2+</sup>	3,3	OH <sup>-</sup> (Tipul II)	0,65
Zn <sup>2+</sup>	3,3	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,0
Co <sup>2+</sup>	3,5	Cl <sup>-</sup>	1,0
Cu <sup>2+</sup>	3,7	CN <sup>-</sup>	1,3
Cd <sup>2+</sup>	3,8	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,3
Ni <sup>2+</sup>	3,9	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,6
Be <sup>2+</sup>	4,0	Br <sup>-</sup>	3
Mn <sup>2+</sup>	4,1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4
Pb <sup>2+</sup>	5,0	I <sup>-</sup>	8
Ca <sup>2+</sup>	5,2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,1
Sr <sup>2+</sup>	6,5	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17
Ag <sup>+</sup>	8,5	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100
Pb <sup>2+</sup>	9,9		
Ba <sup>2+</sup>	11,5		
Ra <sup>2+</sup>	13,0		

Ecuția (6.13) poate fi scrisă astfel:

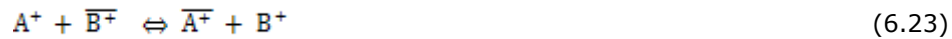
$$K_{A \rightarrow B} = \left(\frac{\bar{X}_A}{X_A}\right)^m \left(\frac{X_B}{\bar{X}_B}\right)^n \left(\frac{Q}{C}\right)^{m-n} \quad (6.20)$$

Combinând ecuațiile (6.18), (6.19) și (6.20) obținem:

$$K_{A \rightarrow B} = \left(\frac{\bar{X}_A}{X_A}\right)^m \left(\frac{1-X_A}{1-\bar{X}_A}\right)^n \left(\frac{Q}{C}\right)^{m-n} \quad (6.21)$$

$$\frac{\bar{X}_A^m}{(1-\bar{X}_A)^n} = K_{A \rightarrow B} \frac{X_A^m}{(1-X_A)^n} \left(\frac{Q}{C}\right)^{m-n} \quad (6.22)$$

Pentru procesele de schimb ionic monovalent, n=1 și m=1:



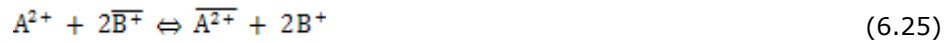
Ecuția (6.20) poate fi simplificată și obținem:

$$\bar{X}_A = \frac{K_{A \rightarrow B} X_A}{1 + (K_{A \rightarrow B} - 1) X_A} \quad (6.24)$$

## IZOTERMELE ADSORBȚIEI

---

Pentru schimbul ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  cu ioni de  $\text{Na}^+$  sau  $\text{H}^+$  în procesele de tratare a apei,  $n = 2$ ,  $m = 1$ , apoi:



$$K_{\text{A} \rightarrow \text{B}} = \left( \frac{C_{\text{B}}}{q_{\text{B}}} \right)^2 \frac{q_{\text{A}}}{C_{\text{A}}} \quad (6.26)$$

sau

$$K_{\text{A} \rightarrow \text{B}} = \left( \frac{X_{\text{A}}}{X_{\text{A}}} \right)^2 \frac{1 - X_{\text{A}}}{1 - X_{\text{A}}} \frac{C}{Q} \quad (6.27)$$

Un parametru alternativ pentru măsurarea preferinței de schimbător de ioni pentru specii ionice particulare este factorul de separare  $\alpha_{\text{B}}^{\text{A}}$ , care este definit ca:

$$\alpha_{\text{B}}^{\text{A}} = \frac{X_{\text{A}}/X_{\text{A}}}{X_{\text{B}}/X_{\text{B}}} \quad (6.28)$$

Constanta de echilibru ( $K_{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ ) a echilibrului schimbului ionic este identică cu factorul de separare  $\alpha_{\text{B}}^{\text{A}}$  când  $m$  și  $n$  sunt egale cu unitatea.

Factorul de separare reflectă schimburile care au loc între ionii particulari. El furnizează informații asupra gradului de interacție dintre ionii și rășina schimbătoare de ioni. Dacă  $\alpha_{\text{B}}^{\text{A}} = 1$ , rășina nu are preferință pentru ionii A față de B. Dacă  $\alpha_{\text{B}}^{\text{A}} > 1$ , A interacționează mai puternic decât B.

## **CAPITOLUL 7**

### **CERCETĂRI EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESULUI DE TRATARE A APEI GEOTERMALE UZATE TERMIC**

#### **7.1. ECHIPAREA SONDEI 4795 (CALEA ARADULUI)**

Sonda 4795 (Calea Aradului Pepineră) este situată în perimetrul de exploatare geotermală Oradea (figura 7.1) aceasta fiind forată în perioada 1981-1986 de către IFLGS București (în prezent SC FORADDEX SA) [12,84,110,111]. În perioada aceea personalul de specialitate IFLGS București a desfășurat o intensă activitate de cercetare și supraveghere sistemică a sondelor în exploatare (evidența parametrilor de suprafață – debite, presiuni, temperatura, măsurători de fund în condiții statice și dinamice, evoluția chimismului apei, reglarea debitelor după nevoile beneficiarilor conectați la sondă).

Sonda studiată se află în colectorul Triasic. Este echipată pentru a produce în erupție naturală, fiind exploatată prin țevi de producție, instalate ulterior tubulaturii găurii de sondă.

Sistemul eruptiv de exploatare a sondelor din Oradea este extrem de avantajos din punct de vedere energetic, fiind favorizat de efectul de termolift (diferența de densitate) și de gazlift (mobilitatea mai mare a gazelor, care ies din soluție în apropiere de suprafață).

Sonda este echipată cu un cap de exploatare de numai 150 mm. Pe braț sunt montate ventile de închidere și ventile de tip oil-saver, teacă pentru termometru și ștuț pentru manometru. În schema de operare standard, apa ieșită la capul de exploatare al sondei debușează în rezervor tampon de minim 25 m<sup>3</sup> pentru degazare la presiune atmosferică. Degazorul montat inițial a fost desfințat, sonda debitând sub presiune proprie, direct în instalațiile utilizatorilor. Scăderea temperaturii apei pe măsura apropierii de suprafață devine cu atât mai evidentă, cu cât debitul exploatat este mai redus. Măsurătorile făcute au evidențiat căderi maxime de temperatură la debite de exploatare reduse, de 36 °C la sonda 4795 (Calea Aradului) [112].

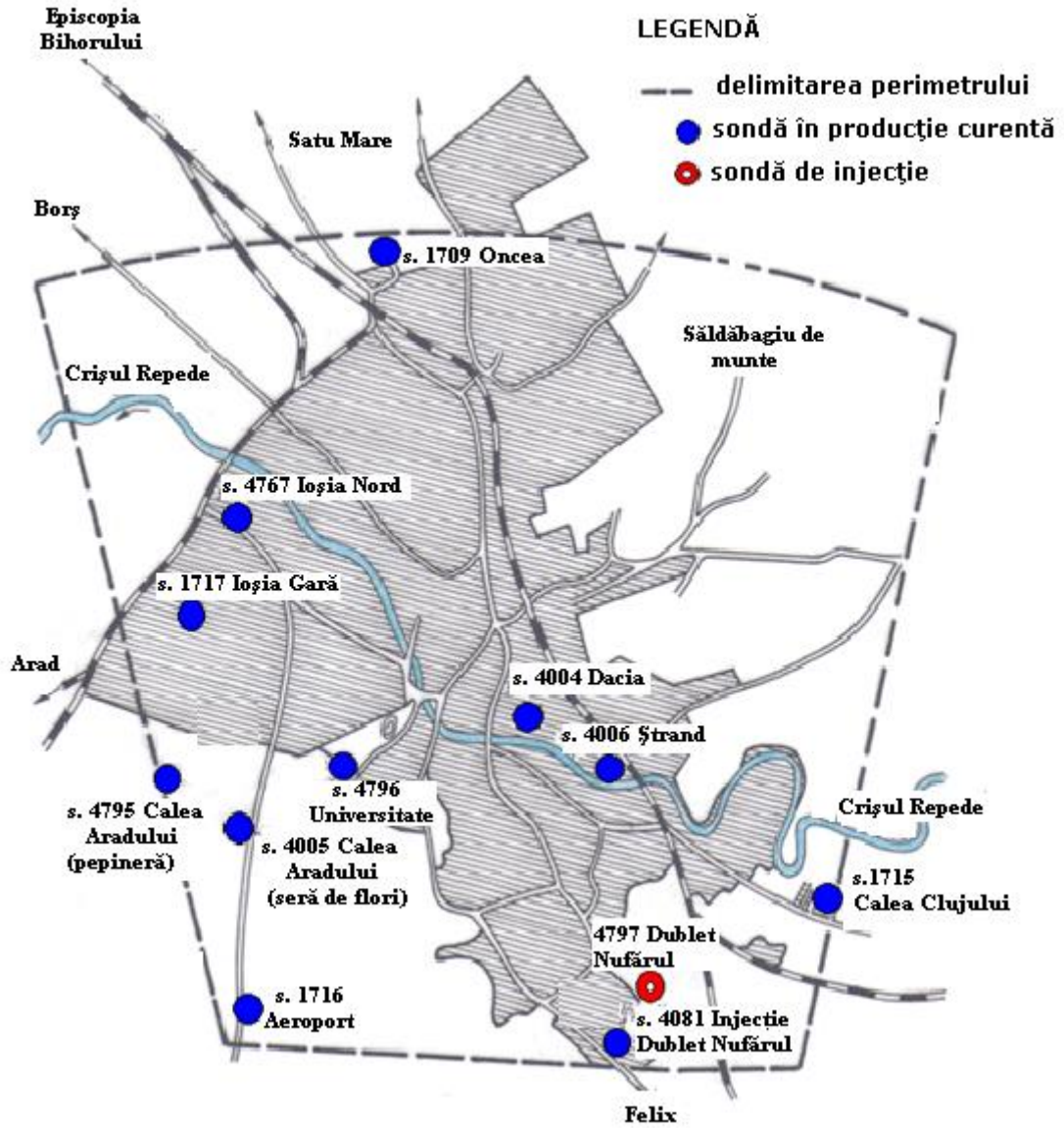


Figura 7.1. Perimetrul de exploatare geotermală Oradea, jud. Bihor  
Plan de situație



## 7.2. CARACTERISTICILE EXPLOATĂRII SONDEI GEOTERMALE DE CĂTRE BENEFICIAR

Schema de utilizare a apei geotermale în punctul termic al SC CARTOUR SRL este reprezentată în figura 7.2 [113].

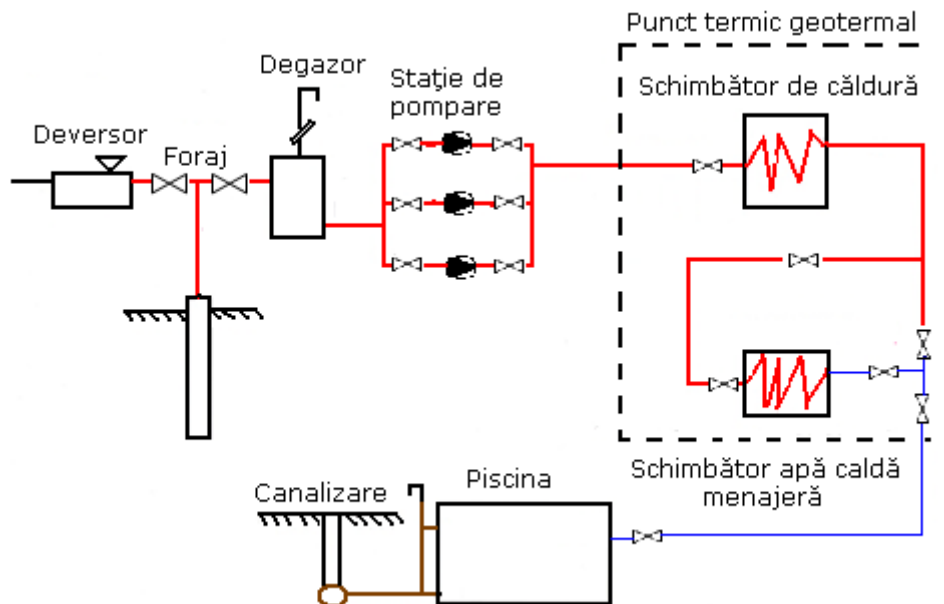


Figura 7.2. Instalație de încălzire și preparare apă caldă menajeră, prin utilizarea apei geotermale la sediul firmei SC CARTOUR SRL

Sonda este monitorizată de TRANSGEX, și produce în prezent cu debite arteziene, a căror mărime este condiționată de cererea utilizatorilor conectați. Ajustarea debitelor sondei în producție se face sezonier, de obicei la debutul și respectiv la sfârșitul sezonului de încălzire, vara debitul este redus până la 30-50% din valoarea de iarnă, sondele deservind numai consumatori de apă caldă (menajeră sau după caz tehnologică).

Apa este preluată de beneficiar (SC CARTOUR SRL) direct din sondă, datorită debitelor arteziene în instalația punctului termic. În punctul termic apa cedează căldură utilă, trecând printr-un schimbător de căldură obținându-se energie termică, apoi ajunge în al doilea schimbător de căldură obținându-se apa caldă menajeră. După utilizare apa geotermală uzată termic este deversată în emisar la o temperatură de 25-30 °C.

Potențialul energetic brut al sondei este de 17161 GJ pe an, utilizat în proporție de circa 58%. Rezerva de energie disponibilă pe sondă, în ipoteza producerii constante pe toată durata anului, la parametrii maximali potențialii este de 10014 GJ – echivalentul energiei termice necesare încălzirii și apei calde de consum posibil de asigurat din disponibilul acestei sonde.

### **7.3. PROCEDEE FOLOSITE LA TRATARE A APEI GEOTERMALE UZATE TERMIC DE LA SONDA 4795 CALEA ARADULUI**

Diferite proceduri pot fi folosite în experimente, după cum urmează [103,114,115]:

- apa va fi dedurizată prin trecerea în jos numai prin schimbătorul de cationi;
- apa va fi demineralizată prin trecerea descendentă prin schimbătorul de cationi și ascendentă prin schimbătorul de anioni;
- soluțiile de regenerare (urmate de apă distilată sau demineralizată pentru spălare), stocate în rezervoare separate, ce vor trece descendent prin fiecare coloana de schimb cationic sau anionic;
- apa (de preferat distilată sau demineralizată) care va circula ascendent prin fiecare coloană pentru a spăla sedimentele și a elibera aerul captiv din rășină.

#### **7.3.1. Dedurizarea apei geotermale**

Dedurizarea apei geotermale prin trecerea descendentă numai prin schimbătorul cationic Amberlite IR 120Na. În figura 7.3 este schema de lucru pentru acest procedeu de monitorizare a durtății apei geotermale prin rășina cationică [34,116-118].

Am încărcat coloana 17 cu rășină cationică Amberlite IR120 Na, 300 mm. Am adăugat 10 litri de apă geotermală uzată termic (temperatura 33,4 °C) cu durtatea 36 °G în tancul C.

În tancul B se pune 500 ml soluție 10% NaCl prin dizolvarea a 20 g NaCl în apă distilată. Tancul D se umple cu apa distilată sau deionizată.

##### **7.3.1.1. Spălarea în contracurent**

Aceasta îndepărtează orice sediment din pat, asigură umezirea completă și umflarea granulelor de rășină, îndepărtează pungile de aer care ar putea interfera cu procesul de schimb ionic.

După ce coloana a fost umplută cu rășină se selectează tancul D, se deschid valvele 3 și 6, se spală în contracurent timp de cinci minute la un debit suficient pentru a mări volumul patului de granule, dar nu mai mult de 50% (în general 100 ml/min). Se micșorează gradual debitul până la a-1 închide se măsoară înălțimea finală a patului de rășină. Nu se scurge patul de rășină deoarece va permite intrarea aerului.

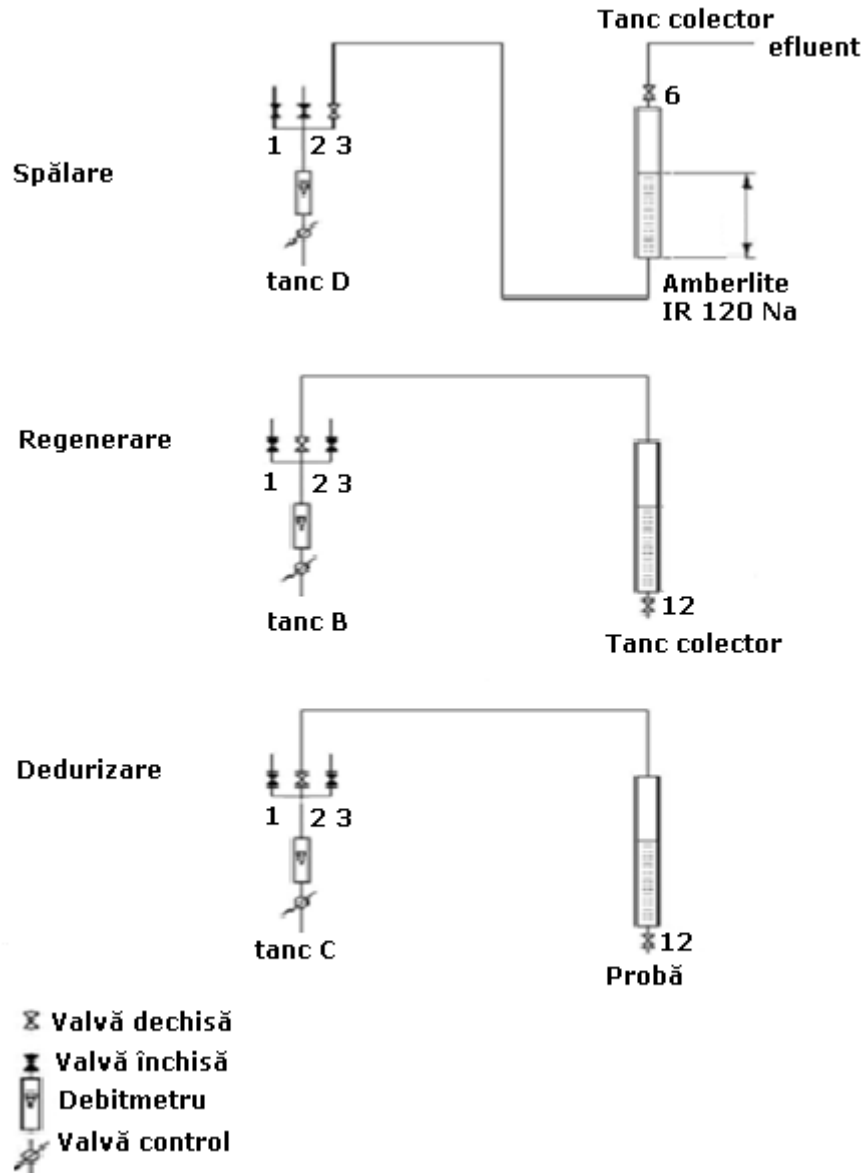


Figura 7.3. Dedurizarea apei geotermale prin trecerea descendentă numai prin schimbătorul cationic Amberlite IR 120Na, respectiv Amberlite MB20

### 7.3.1.2. Dedurizare

S-a selectat tancul C și s-au deschis valvele valvele 2 și 10. Debitmetrul a fost setat la un flux între 50 și 70 ml/min. Se colectează probe la interval de cinci

minute. Se determină duritatea fiecărei probe. S-a continuat dedurizarea până ce duritatea efluentului a crescut peste 100 mg/l CaCO<sub>3</sub>.

Procedeeul l-am repetat și pentru rășina mixtă Amberlite MB20. Rezultatele par mai bune în acest caz.

Pentru a menține temperatura apei geotermale în jurul valorii de 32-35 °C am adăugat apă geotermală câte puțin în tancul C.

Pentru toate probele am determinat volumetric cantitatea de Ca<sup>2+</sup> și Mg<sup>2+</sup>, necesare pentru determinarea capacității de schimb a rășinii cationice.

Notăm cu Na<sub>2</sub> - X rășina cationică Amberlite IR 120Na, respectiv Amberlite MB20. Putem scrie schematic (figura 7.4) procesele ce au loc la trecerea apei geotermale uzate termic prin coloana schimbătoare de ioni ce conține rășina cationică puternic bazică.

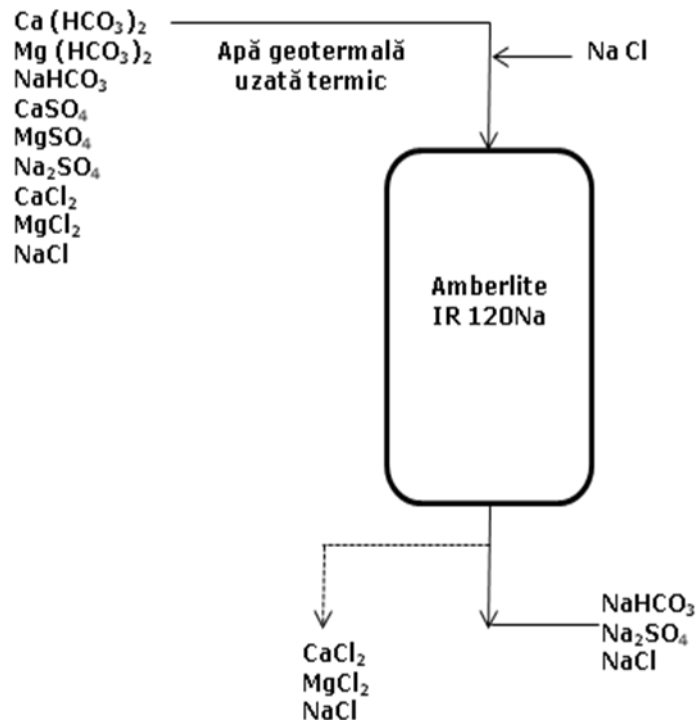
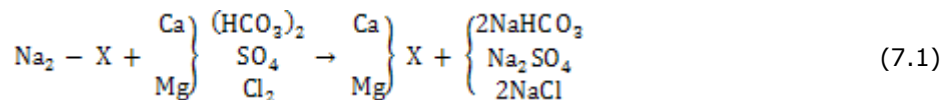


Figura 7.4. Schema procesului de dedurizare cu rășina Amberlite IR 120Na

În cadrul dedurizării au loc următoarele procese:



### 7.3.1.3. Regenerarea

A fost selectat tancul B și s-au deschis valvele 2, 12 și 10 pentru colectare de probe. S-a setat debitmetrul la maxim 10 ml/minut. Înainte ca soluția de sare să fie folosită se adaugă apă distilată în tancul de regenerare; se continuă fluxul prin patul de rășină până ce efluentul nu mai are gust sărat.

În cadrul procesului de regenerare (figura 7.5) au loc următoarele reacții chimice:

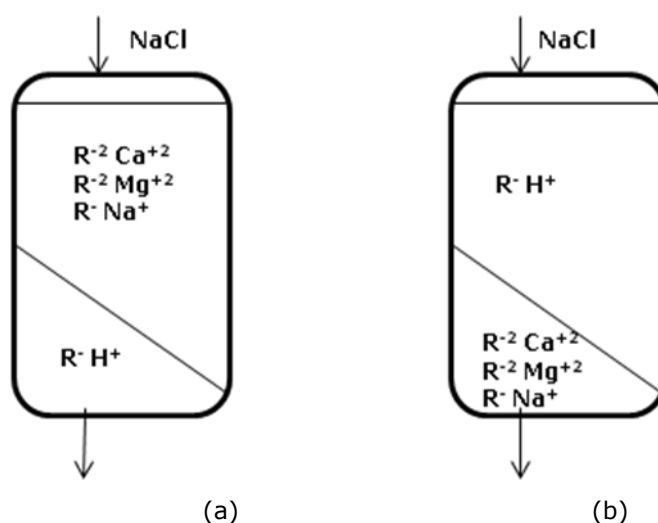
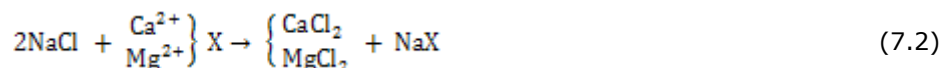


Figura 7.5. Schema procesului de regenerare în echicurent  
(a) începutul regenerării; (b) sfârșitul regenerării

### 7.3.1.4. Rezultate și calcule

Eficiența procesului de absorbție poate fi estimată pe baza izotermelor Langmuir [119-122]. Reprezentarea grafică a izotermelor permite determinarea mărimilor calitative și cantitative caracteristice procesului. Pe baza valorilor acestor mărimi s-au stabilit condițiile optime de realizare a absorbției și au fost determinați o serie de parametri termodinamici. Prelucrarea datelor experimentale permite stabilirea particularităților procesului de schimb ionic, pe rășini schimbătoare de ioni, cu precizarea factorilor de performanță necesari implementării în tehnologii de depoluare.

Aplicarea modelului Langmuir pentru procesele de dedurizare se poate face prin următoarele calcule [123-125].

Rășina cationică puternic bazică Amberlite IR 120Na este utilizată pentru a îndepărta cationii din apa geotermală uzată termic a căror caracteristici sunt date în tabelul 7.1. Capacitatea de schimb a rășinii este  $\geq 2$  eq/L. Selectivitatea cationilor se poate obține din tabelul 6.4. Pe baza relațiilor descrise la capitolul 6.5.2 se poate determina volumul de apă ce poate fi tratată cu 10 l de rășină.

Aceleași calcule se pot aplica și pentru rășina mixtă Amberlite MB20 care are capacitatea totală de schimb 1,9 echivalenți/l.

**Tabelul 7.1.** Concentrațiile cationilor și anionilor pentru ionii din apa geotermală a Sondei 4795 (Calea Aradului)

CATION	Concentrație (mg/l)	Masa atomică mg/meq	Fracții echivalente meq/l	ANION	Concentrație (mg/l)	Masa atomică mg/meq	Fracții echivalente meq/l
Na <sup>+</sup>	100	22,991	4,35	Cl <sup>-</sup>	30	35,45	0,84
K <sup>+</sup>	7	39,10	0,18	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	260	61,01	4,26
Ca <sup>2+</sup>	195	20,04	9,73	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	520	48,03	10,82
Mg <sup>2+</sup>	31,4	12,16	2,58				
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	1,3	55,85	0,02				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,4	18,03	0,02				
TOTAL			16,88				15,92

Calculăm fracțiile echivalente pentru Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> în soluție, astfel:

$$X_{Na^+} = \frac{4,35}{16,88} = 0,25 \quad (7.3)$$

$$X_{K^+} = \frac{0,18}{16,88} = 0,01 \quad (7.4)$$

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{9,73}{16,88} = 0,57 \quad (7.5)$$

$$X_{Mg^{2+}} = \frac{2,05}{16,88} = 0,12 \quad (7.6)$$

$$X_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = \frac{0,02}{16,88} = 0,001 \quad (7.7)$$

$$X_{NH_4^+} = \frac{0,02}{16,88} = 0,001 \quad (7.8)$$

Determinăm fracțiile echivalente pentru K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> în rășină, astfel:



Conform ecuațiilor (6.24), respectiv (6.27) obținem:

$$\overline{X_{K^+}} = \frac{K_{K^+-R-Na} X_{K^+}}{1+(K_{K^+-R-Na}-1) X_{K^+}} = \frac{\frac{2,9}{2} \times 0,01}{1+(\frac{2,9}{2}-1) \times 0,01} = 1,44\% \quad (7.12)$$

$$K_{Ca^{2+} \rightarrow R-Na} = \left( \frac{\overline{X_{Ca^{2+}}}}{X_{Ca^{2+}}} \right)^2 \left( \frac{1 - X_{Ca^{2+}}}{1 - X_{SO_4^{2-}}} \right) \frac{Q}{C} \quad (7.13)$$

$$\frac{5,2}{2} = \left( \frac{\overline{X_{Ca^{2+}}}}{0,57} \right)^2 \left( \frac{1 - 0,57}{1 - X_{Ca^{2+}}} \right) \frac{2}{0,01698} \quad (7.14)$$

$$\overline{X_{Ca^{2+}}} = 18,2\% \quad (7.15)$$

$$K_{Mg^{2+} \rightarrow R-Na} = \left( \frac{\overline{X_{Mg^{2+}}}}{X_{Mg^{2+}}} \right)^2 \left( \frac{1 - X_{Mg^{2+}}}{1 - X_{Mg^{2+}}} \right) \frac{Q}{C} \quad (7.16)$$

$$\frac{3,3}{2} = \left( \frac{\overline{X_{Mg^{2+}}}}{0,12} \right)^2 \left( \frac{1 - 0,12}{1 - X_{Mg^{2+}}} \right) \frac{2}{0,01698} \quad (7.17)$$

$$\overline{X_{Mg^{2+}}} = 2,13\% \quad (7.18)$$

Calculăm

$$Y_{K^+} = 2 \text{ eq/l} \times 1,44\% = 0,0288 \text{ eq/l} = 28,80 \text{ meq/l} \quad (7.19)$$

$$Y_{Ca^{2+}} = 2 \text{ eq/l} \times 18,2\% = 0,364 \text{ eq/l} = 364 \text{ meq/l} \quad (7.20)$$

$$Y_{Mg^{2+}} = 2 \text{ eq/l} \times 2,13\% = 0,0426 \text{ eq/l} = 42,6 \text{ meq/l} \quad (7.21)$$

Calculăm volumul de apă geotermală uzată termic care poate fi tratat pe 1 l rășină Amberlite IR 120Na.

$$V = \frac{28,80 \text{ meq/l } K^+ \text{ în rășină}}{0,18 \text{ meq/l } K^+ \text{ în apă}} = 160 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.22)$$

$$V = \frac{364 \text{ meq/l } Ca^{2+} \text{ în rășină}}{9,73 \text{ meq/l } Ca^{2+} \text{ în apă}} = 37,41 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.23)$$

$$V = \frac{42,6 \text{ meq/l } Mg^{2+} \text{ în rășină}}{2,58 \text{ meq/l } Mg^{2+} \text{ în apă}} = 16,511 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.24)$$

Același algoritm de calcul se poate aplica și pentru rășina Amberlite MB20 (forma H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>). Astfel determinăm fracțiile echivalente pentru Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> în rășină mixtă, astfel:

$$\overline{X_{Na^+}} = 33,91\% \quad (7.25)$$

$$\overline{X_{K^+}} = 2,2\% \quad (7.26)$$

$$\overline{X_{Ca^{2+}}} = 23,22\% \quad (7.27)$$

$$\overline{X_{Mg^{2+}}} = 2,72\% \quad (7.28)$$

Calculăm

$$Y_{Na^+} = 1,9 \text{ eq/l} \times 33,91\% = 0,64429 \text{ eq/l} = 644,29 \text{ meq/l} \quad (7.29)$$

$$Y_{K^+} = 1,9 \text{ eq/l} \times 2,2\% = 0,0418 \text{ eq/l} = 41,80 \text{ meq/l} \quad (7.30)$$

$$Y_{Ca^{2+}} = 1,9 \text{ eq/l} \times 23,22\% = 0,44118 \text{ eq/l} = 441,18 \text{ meq/l} \quad (7.31)$$

$$Y_{Mg^{2+}} = 1,9 \text{ eq/l} \times 2,72\% = 0,05168 \text{ eq/l} = 51,68 \text{ meq/l} \quad (7.32)$$

Calculăm volumul de apă geotermală uzată termic care poate fi tratat pe 1 l rășină Amberlite MB20.

$$V = \frac{644,29 \text{ meq/l } Na^+ \text{ în rășină}}{4,35 \text{ meq/l } Na^+ \text{ în apă}} = 148,11 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.33)$$

$$V = \frac{41,80 \text{ meq/l } K^+ \text{ în rășină}}{0,18 \text{ meq/l } K^+ \text{ în apă}} = 232,22 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.34)$$

$$V = \frac{441,18 \text{ meq/l } Ca^{2+} \text{ în rășină}}{9,73 \text{ meq/l } Ca^{2+} \text{ în apă}} = 45,342 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.35)$$

$$V = \frac{147,06 \text{ meq/l } Mg^{2+} \text{ în rășină}}{2,05 \text{ meq/l } Mg^{2+} \text{ în apă}} = 71,7366 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.36)$$

Experimental, urmând pașii de lucru descriși anterior s-au obținut următoarele rezultate la trecerea prin rășina cationică Amberlite IR 120Na, respectiv rășina Amberlit MB20.

$$\begin{aligned} \text{Volumul patului umed de rășină} &= \frac{\pi \times (16 \times 10^{-3})^2}{4} \times h_{\text{coloană}} = \\ &= 200,96 \times 10^{-6} \times 0,28 \text{ m}^3 = 56 \text{ ml} \quad (7.37) \end{aligned}$$

$$\text{Capacitatea de schimb} = \frac{\text{masa } CaCO_3}{\text{Volumul patului umed de rășină}} \quad (7.38)$$

În tabelul 7.2. și 7.3. sunt redate rezultatele obținute la acest procedeu de tratare a apei.

Datele experimentale obținute au fost prelucrate în programul Microsoft Office Excel 2007, ceea ce a permis să se stabilească ecuațiile de dependență (figura 7.6, 7.7, 7.8).



**Tabel 7.2.** Tratarea apei geotermale cu rășina cationică Amberlite IR 120Na

Timp (minute)	Conductivitate (mS/cm)	Duritate (°Germane)	Masa CaCO <sub>3</sub> (mg)	Capacitatea de schimb (meq)	Volumul de apă tratată (ml)	Ca <sup>2+</sup> (mg)	Mg <sup>2+</sup> (mg)
0	1160,0	36	648	11,57	0	196	31,4
5	714,0	32	576	10,28	300	178,5	28,3
10	528	28	504	9,00	600	150,2	24,6
15	246	25	450	8,04	900	141,2	20,9
20	87,3	21	378	6,75	1200	116,5	19,6
25	64,5	18	324	5,78	1500	103,4	17,1
30	31,2	15	270	4,82	1800	83,2	14,5
35	23,6	13	234	4,18	2100	71,3	10,9
40	15,0	12	216	3,86	2400	69,0	10,5
45	1,926	11	198	3,53	2700	60,9	8,9
50	1,831	10	180	3,21	3000	58,1	8,3
55	156,0	13	234	4,18	3300	73,5	10,6
60	325,0	14	252	4,50	3600	80,1	12,3

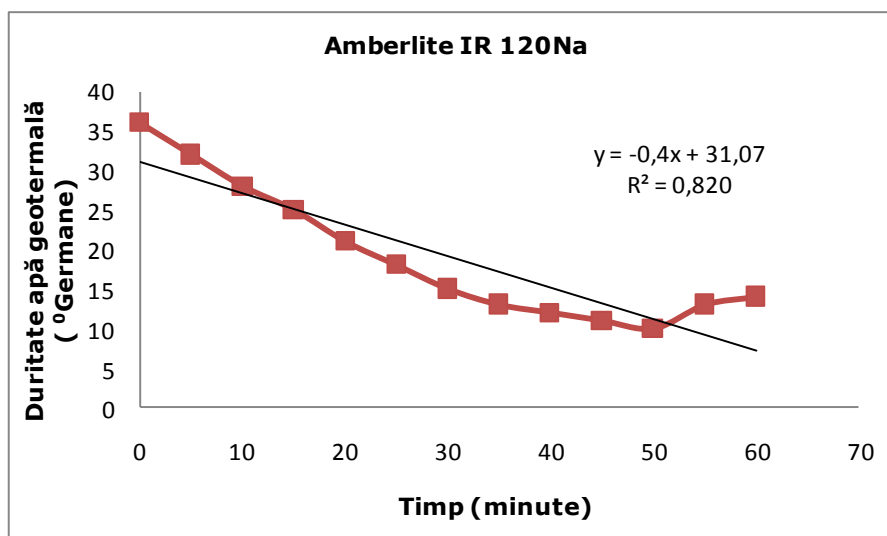


Figura 7.6. Variația în timp a durității apei geotermale tratate cu rășina cationică Amberlite IR 120Na

Din datele experimentale rezultă că rășina cationică Amberlite IR 120Na se epuizează după o durată de aproximativ 50 min, după care rășina trebuie supusă procesului de regenerare.

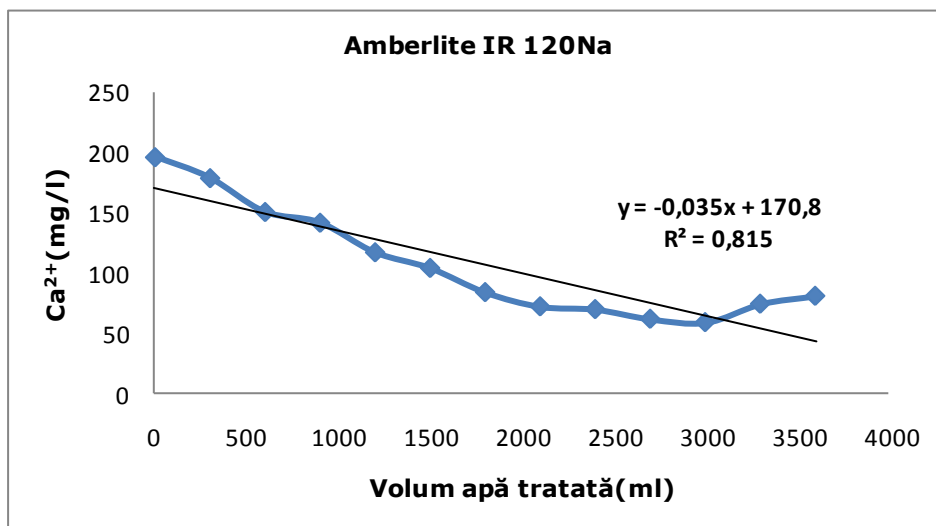


Figura 7.7. Dependența concentrației ionilor de Ca<sup>2+</sup> de volumul de apă geotermală uzată termic tratată cu rășina cationică Amberlite IR 120Na

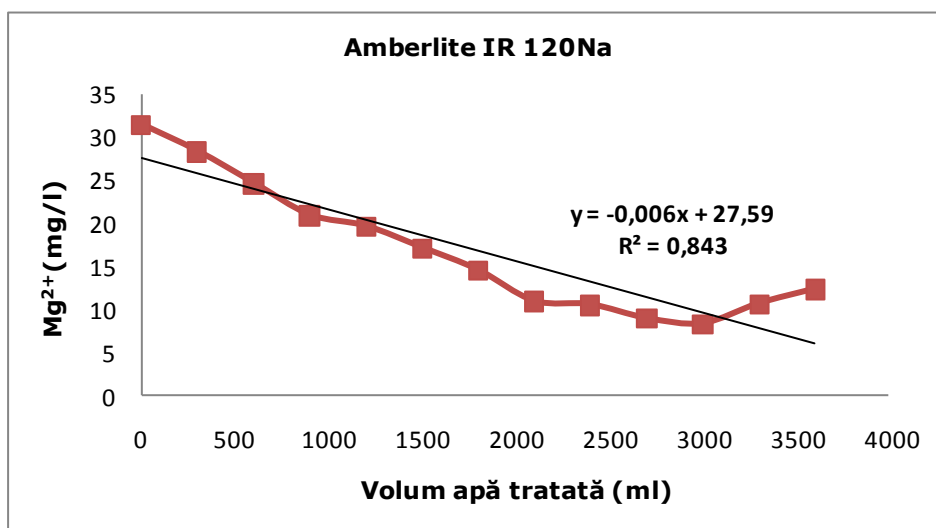


Figura 7.8. Dependența concentrației ionilor de Mg<sup>2+</sup> de volumul de apă geotermală uzată termic tratată cu rășina cationică Amberlite IR 120Na

Din graficul 7.7 și 7.8 reiese că rășina Amberlite IR 120Na poate trata aproximativ 3 l de apă geotermală uzată termic până la epuizarea rășinii.

Teoretic rășina Amberlite IR 120Na are capacitatea de schimb totală de 2 echivalenți/l. La tratarea apei geotermale uzate termic capacitatea totală de schimb pentru rășina cationică Amberlite IR 120Na s-a obținut 3,21 echivalenți/l.

**Tabel 7.3.** Tratarea apei geotermale cu rășina mixtă Amberlite MB20

Timp (minute)	Conductivitate (mS/cm)	Duritate (°Germane)	Masa CaCO <sub>3</sub> (mg)	Capacitatea de schimb (meq)	Volumul de apă tratată	Ca <sup>2+</sup> (mg)	Mg <sup>2+</sup> (mg)
0	1160,0	36	648	11,57	0	196	31,4
5	720,0	32	576	10,28	300	176,7	27,9
10	580,0	28	504	9,00	600	160,2	24,3
15	520,0	26	468	8,36	900	145,9	22,9
20	330,0	23	414	7,39	1200	128,3	20,5
25	280,0	17	306	5,46	1500	95,3	17,1
30	153,3	15	270	4,82	1800	82,9	14,2
35	55,5	13	234	4,18	2100	72,1	10,9
40	24,2	11	198	3,53	2400	64,5	9,3
45	17,2	10	180	3,21	2700	55,3	8,5
50	13,3	8	144	2,57	3000	45,5	8,1
55	280,0	7	126	2,25	3300	38,9	7,0
60	330,0	14	252	4,50	3600	79,5	11,9
65	360,0	15	270	4,82	3900	85,6	14,5

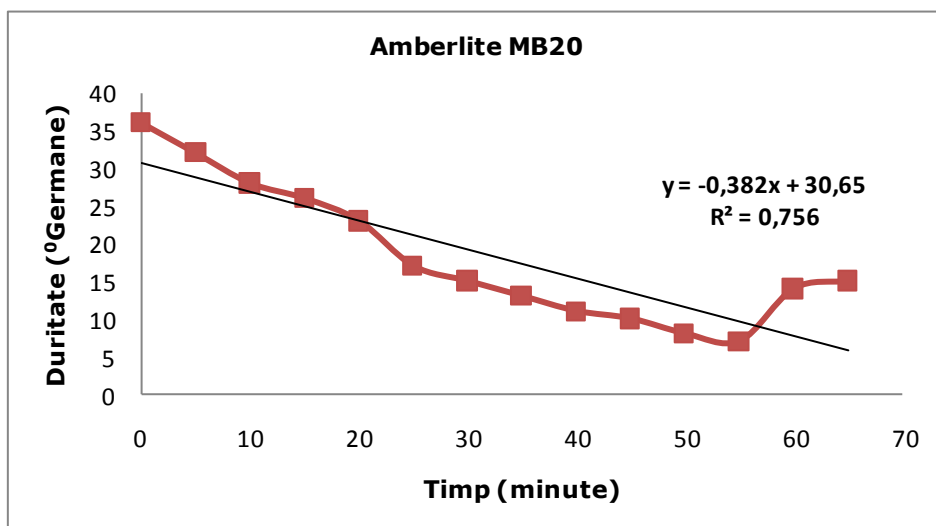


Figura 7.9. Variația durității apei geotermale tratate cu rășina mixtă Amberlite MB20

Din datele experimentale rezultă că rășina mixtă Amberlite MB20 se epuizează după o durată de aproximativ 50 min, după care rășina trebuie supusă procesului de regenerare.

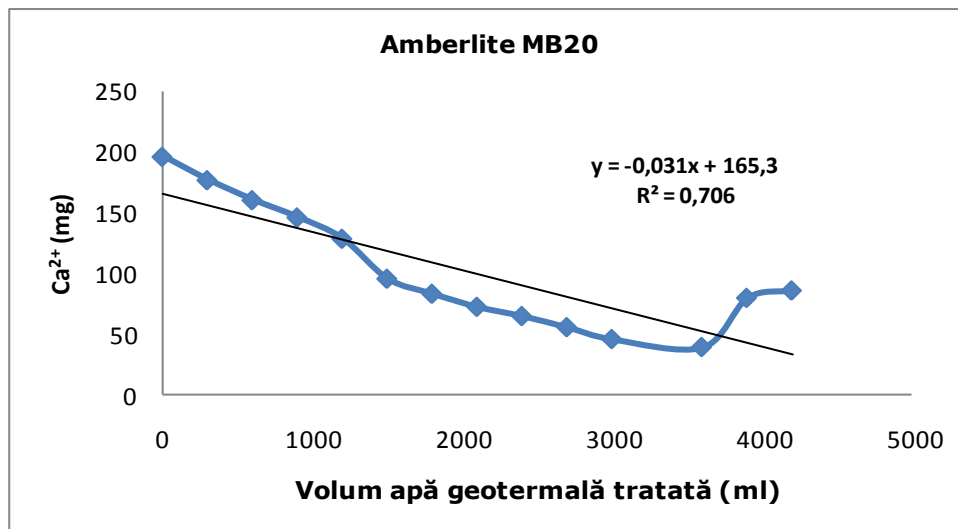


Figura 7.10. Dependența concentrației ionilor de Ca<sup>2+</sup> de volumul de apă geotermală uzată termic tratată cu rășina mixtă Amberlite MB20

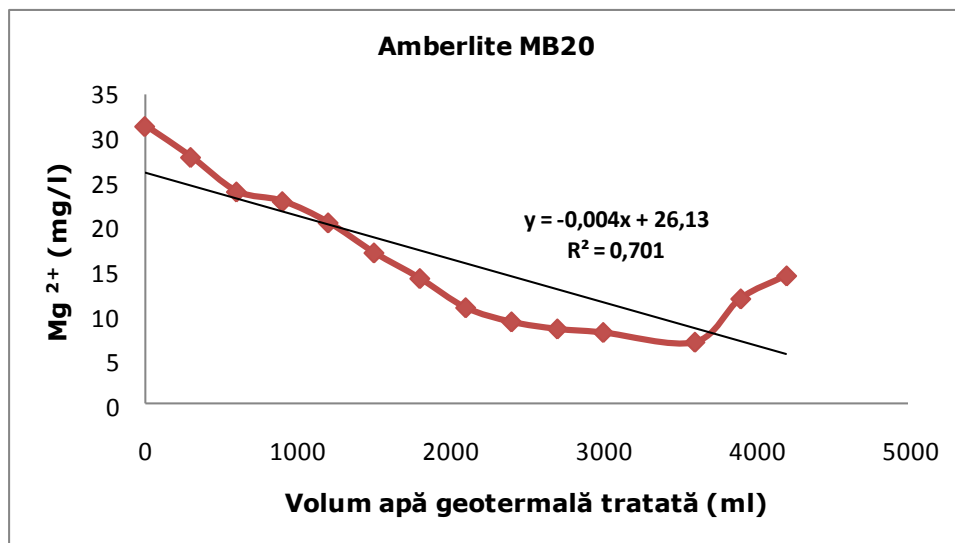


Figura 7.11. Dependența concentrației ionilor de Mg<sup>2+</sup> de volumul de apă geotermală uzată termic tratată cu rășina mixtă Amberlite MB20

Din graficul 7.10 și 7.11 reiese că rășina mixtă Amberlite MB20 poate trata aproximativ 3,3 l de apă geotermală uzată termic până la epuizarea rășinii.

Teoretic rășina Amberlite MB20 are capacitatea de schimb totală de 1,9 echivalenți/l. La tratarea apei geotermale uzate termic capacitatea totală de schimb pentru rășina mixtă Amberlite MB20 s-a obținut 2,25 echivalenți/l.

### 7.3.1.5. Concluzii

Din calculele teoretice, conform modelului Langmuir se observă că rășina mixtă Amberlite MB20 poate trata până la epuizare un volum mai mare de apă geotermală uzată termic în comparație cu rășina cationică Amberlite IR 120Na. Acest fapt este confirmat și de datele experimentale.

Rășina cationică nu reține ionii de  $\text{Na}^+$ .

Din datele experimentale obținute la dedurizarea apei geotermale uzate termic utilizând instalația W9 cu schimbători de ioni se constată că la utilizarea rășinii mixte Amberlite MB20 duritatea scade de la valoarea inițială de 36 grade Germane la 7 grade Germane.

La tratarea apei geotermale cu rășina cationică Amberlite IR 120Na, duritatea scade de la 36 grade Germane la 10 grade Germane. Temperatura apei geotermale în ambele cazuri s-a menținut în intervalul de 32-35°C.

Capacitatea de schimb totală determinată din datele experimentale obținute la tratarea apei geotermale uzate termic nu coincide cu cea din fișa tehnică a rășinilor. Astfel:

- rășina cationică Amberlite IR 120Na are capacitatea de schimb totală de 3,21 față de 2 echivalenți-gram/l;
- rășina Amberlite MB20 are capacitatea totală de schimb pentru apa geotermală uzată termic de 2,25 față de 1.9 echivalenți-gram/l.

Analiza rezultatelor experimentale obținute la tratarea apelor geotermale uzate termic prin metoda schimbătorilor de ioni pune în evidență faptul că duritatea apei geotermale a scăzut, valoarea fiind situată sub valoarea admisă pentru apele de uz menajer.

### 7.3.2. Studiul demineralizării apei. Determinarea capacității de schimb a schimbătorului cationic cu ioni de hidrogen și a schimbătorului anionic.

#### 7.3.2.1. Procedura

Coloana cationică a fost umplută cu rășina cationică (Amberlite IR 120 forma  $\text{Na}^+$ ) și coloana anionică cu rășina anionică (Amberlite IRA 400 forma  $\text{OH}^-$ ) [126-128]

Tancul A a fost alimentat cu 100 ml de soluție 10% acid clorhidric, respectiv tancul B cu 100 ml soluție 5% hidroxid de sodiu. În tancul C s-au adăugat treptat 10 litri apă geotermală uzată termic pentru a se menține temperatura de 32-35°C. Tancul D a fost alimentat cu apă distilată sau demineralizată.

#### 7.3.2.2. Spălarea în contracurent

Fiecare coloană va fi separat spălată în contracurent în maniera descrisă în experimentul de dedurizare (figura 7.11).

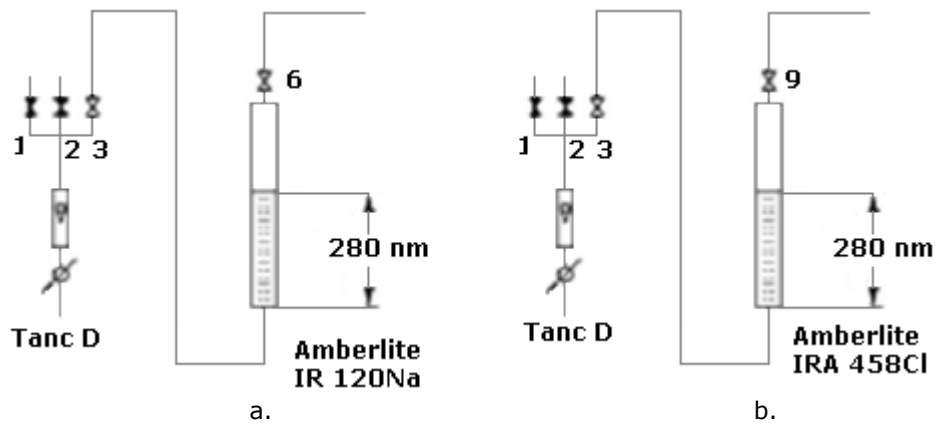


Figura 7.11. Schema procesului de spălare în contracurent  
a. Coloana cu Amberlite IR 120Na; b. Coloana cu Amberlite IRA 458 Cl.

În fiecare caz rata contraspălării va fi controlată astfel încât să nu fie depășit un procent de 50% pentru expansiunea patului. Se măsoară înălțimea finală a celor două paturi.

### 7.3.2.3. Regenerarea (CATION)

Regenerarea schimbătorului cationic s-a realizat în modul următor: se selectează tancul A, se deschid valvele V2 și V12. Se selectează tancul D cu apă distilată sau demineralizată pentru îndepărtarea oricărui surplus de acid. Se verifică pH-ul efluentului și se continuă spălarea până ce pH-ul devine peste 5.0

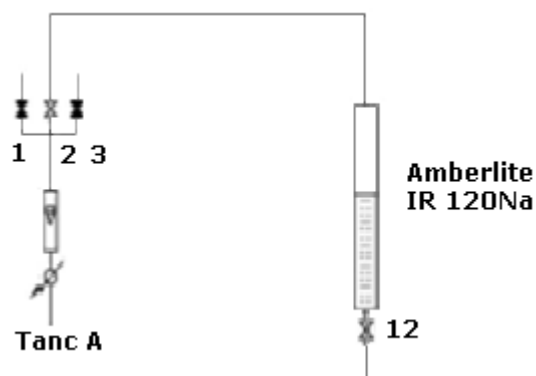


Figura 7.11. Schema procesului de regenerare cation  
(Amberlite IR120Na)

#### 7.3.2.4. Regenerarea (ANION)

A fost selectat tancul B, se deschid valvele V1 și V15, apoi urmează spălarea cu apă demineralizată sau distilată din tancul D până ce pH-ul efluentului revine la o valoare sub 9.0 (figura 7.12).

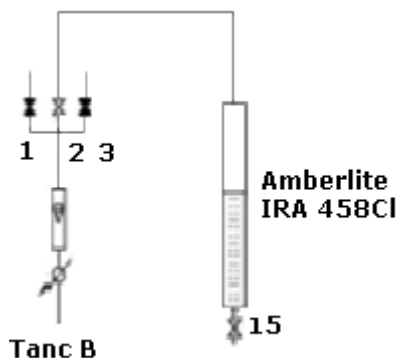


Figura 7.12 Schema procesului de regenerare anion (Amberlite IRA 458Cl)

#### 7.3.2.5. Demineralizarea

Se selectează tancul C, se deschid valvele V2, V13 și V15. Se reglează debitul între 50 și 70 ml/minut. Am notat momentul la care curgerea devine activă și am citit conductivitatea la interval de cinci minute. La interval de 20 de minute am prelevat probe de apă (valva V10) și am măsurat pH-ul. Când conductivitatea apei demineralizate începe să crească reprezintă momentul la care intervine punctul de rupere când una din rășini este epuizată. Cât mai curând posibil după acest punct se prelevează o mică probă prin intermediul valvei V16 și se măsoară pH-ul. Dacă acest pH este mai mare decât valorile înregistrate anterior, schimbătorul cationic este epuizat. Este recomandabilă confirmarea prin măsurarea a încă una sau două probe în continuare pentru determinarea pH-ului.

Experimentul trebuie stopat în acest moment și capacitatea de schimb a schimbătorului cationic să fie calculată. Mai apoi, este posibilă determinarea capacității de schimb a schimbătorului anionic în acest experiment.

Dacă, pe de altă parte, pH-ul efluentului din schimbătorul cationic rămâne la o valoare coborâtă, conductivitatea crescândă a efluentului final indică o epuizare a schimbătorului anionic, iar capacitatea sa poate fi calculată.

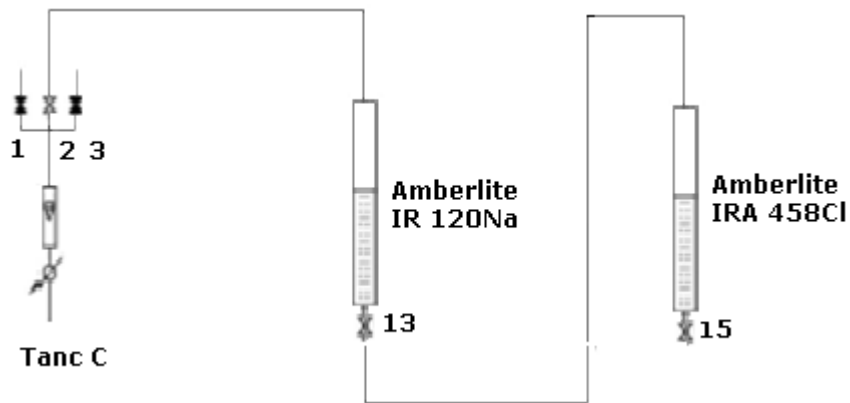


Figura 7.13. Schema procesului de demineralizare apă geotermală uzată termic

În cel din urmă eveniment capacitatea schimbătorului cationic poate fi determinată printr-un flux continuu de apă doar prin prima coloana; se colectează apa ce trece și se măsoară pH-ul până la punctul de rupere, când pH-ul începe să crească.

Procesul de demineralizare poate fi schematizat astfel [129-131]:

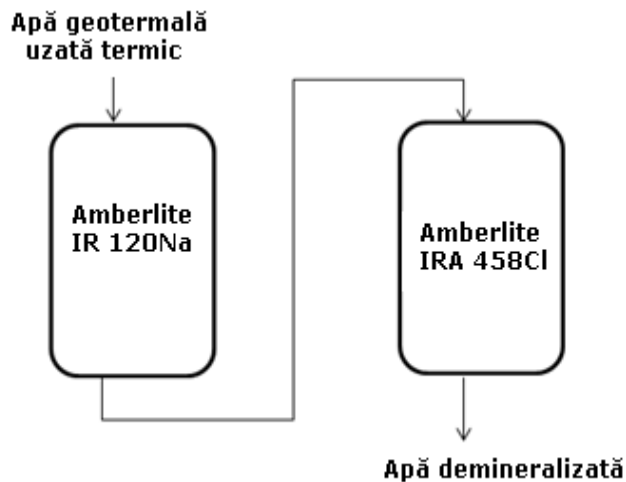


Figura 7.14 Schema de demineralizare

### 7.3.2.5. Rezultate și calcule

Rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 458Cl este utilizată pentru a îndepărta anioni din apa geotermală uzată termic a căror caracteristici sunt date în tabelul 7.4. Capacitatea de schimb a rășinii este  $\geq 2$  eq/L. Selectivitatea cationilor



se poate obține din tabelul 6.4. Pe baza relațiilor descrise la capitolul 6.5.2 se poate determina volumul de apă ce poate fi tratată cu 10 l de rășină [106,126,132,133].

Aceleași calcule se pot aplica și pentru rășina mixtă Amberlite MB20.

**Tabelul 7.4.** Concentrațiile cationilor și anionilor pentru ionii din apa geotermală a Sondei 4795 Calea Aradului

Cationi	Concentrație (mg/l)	Masa atomică mg/meq	Fracții echivalente meq/l	Anioni	Concentrație (mg/l)	Masa atomică mg/meq	Fracții echivalente meq/l
Na <sup>+</sup>	100	22,991	4,35	Cl <sup>-</sup>	30	35,45	0,84
K <sup>+</sup>	7	39,10	0,18	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	260	61,01	4,26
Ca <sup>2+</sup>	196	20,04	9,73	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	520	48,03	10,82
Mg <sup>2+</sup>	31,4	12,16	2,58				
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	1,3	55,85	0,02				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,4	18,03	0,02				
TOTAL			16,88				15,92

Calculăm fracțiile echivalente pentru Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> în soluție, astfel:

$$X_{Cl^-} = \frac{0,84}{15,92} = 0,052 \quad (7.39)$$

$$X_{HCO_3^-} = \frac{4,26}{15,92} = 0,26 \quad (7.40)$$

$$X_{SO_4^{2-}} = \frac{10,82}{15,92} = 0,68 \quad (7.41)$$

Determinăm fracțiile echivalente pentru Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> în rășină, astfel:



Conform ecuațiilor (6.24), respectiv (6.27) obținem:

$$\overline{X_{HCO_3^-}} = \frac{K_{HCO_3^- \rightarrow R-Cl} X_{HCO_3^-}}{1 + (K_{HCO_3^- \rightarrow R-Cl} - 1) X_{HCO_3^-}} = \frac{0,4 \times 0,26}{1 + (0,4 - 1) \times 0,26} = 12,32\% \quad (7.44)$$

$$K_{SO_4^{2-} \rightarrow R-Cl} = \left( \frac{X_{SO_4^{2-}}}{X_{SO_4^{2-}}} \right)^2 \left( \frac{1 - X_{SO_4^{2-}}}{1 - X_{SO_4^{2-}}} \right) \frac{Q}{C} \quad (7.45)$$

$$\frac{9,1}{1} = \left( \frac{X_{SO_4^{2-}}}{0,68} \right)^2 \left( \frac{1 - 0,68}{1 - X_{SO_4^{2-}}} \right) \frac{1,25}{0,01592} \quad (7.46)$$

$$\overline{X_{SO_4^{2-}}} = 59,05\% \quad (7.47)$$

Calculăm

$$Y_{\text{HCO}_3^-} = 1,25 \text{ eq/l} \times 12,32\% = 0,154 \text{ eq/l} = 154 \text{ meq/l} \quad (7.48)$$

$$Y_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,25 \text{ eq/l} \times 59,05\% = 0,73812 \text{ eq/l} = 738,12 \text{ meq/l} \quad (7.49)$$

Calculăm volumul de apă geotermală uzată termic care poate fi tratat pe 1 l rășină Amberlite 458Cl.

$$V = \frac{154 \text{ meq/l HCO}_3^- \text{ în rășină}}{4,26 \text{ meq/l HCO}_3^- \text{ în apă}} = 36,15 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.50)$$

$$V = \frac{738,125 \text{ meq/l SO}_4^{2-} \text{ în rășină}}{10,82 \text{ meq/l SO}_4^{2-} \text{ în apă}} = 68,21 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.51)$$

Același algoritm de calcul se folosește și pentru rășina Amberlit MB20, a cărei capacitate totală de schimb este de 1,1 eq/l. Astfel:

$$\overline{X_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{K_{\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{R-OH}} X_{\text{HCO}_3^-}}{1 + (K_{\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{R-OH}} - 1) X_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{\frac{0,4}{0,65} \times 0,26}{1 + \left(\frac{0,4}{0,65} - 1\right) \times 0,26} = 17,77\% \quad (7.52)$$

$$K_{\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{R-OH}} = \left(\frac{X_{\text{SO}_4^{2-}}}{X_{\text{SO}_4^{2-}}}\right)^2 \left(\frac{1 - X_{\text{SO}_4^{2-}}}{1 - X_{\text{SO}_4^{2-}}}\right) \frac{Q}{C} \quad (7.53)$$

$$\frac{9,1}{0,65} = \left(\frac{X_{\text{SO}_4^{2-}}}{0,68}\right)^2 \left(\frac{1 - 0,68}{1 - X_{\text{SO}_4^{2-}}}\right) \frac{1,1}{0,01592} \quad (7.54)$$

$$\overline{X_{\text{SO}_4^{2-}}} = 79,27\% \quad (7.55)$$

$$\overline{X_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_{\text{Cl}^- \rightarrow \text{R-OH}} X_{\text{Cl}^-}}{1 + (K_{\text{Cl}^- \rightarrow \text{R-OH}} - 1) X_{\text{Cl}^-}} = \frac{\frac{1}{0,65} \times 0,84}{1 + \left(\frac{1}{0,65} - 1\right) \times 0,84} = 88,98\% \quad (7.56)$$

Calculăm

$$Y_{\text{HCO}_3^-} = 1,1 \text{ eq/l} \times 17,77\% = 0,0619 \text{ eq/l} = 61,9 \text{ meq/l} \quad (7.57)$$

$$Y_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,1 \text{ eq/l} \times 79,27\% = 0,87197 \text{ eq/l} = 871,97 \text{ meq/l} \quad (7.58)$$

$$Y_{\text{Cl}^-} = 1,1 \text{ eq/l} \times 88,98\% = 0,97878 \text{ eq/l} = 978,78 \text{ meq/l} \quad (7.59)$$

Calculăm volumul de apă geotermală uzată termic care poate fi tratat pe 1 l rășină Amberlite MB20l.

$$V = \frac{61,9 \text{ meq/l HCO}_3^- \text{ în rășină}}{4,26 \text{ meq/l HCO}_3^- \text{ în apă}} = 14,53 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.60)$$

$$V = \frac{971,97 \text{ meq/l SO}_4^{2-} \text{ în rășină}}{10,82 \text{ meq/l SO}_4^{2-} \text{ în apă}} = 80,58 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.61)$$

$$V = \frac{978,78 \text{ meq/l Cl}^- \text{ în rășină}}{0,84 \text{ meq/l Cl}^- \text{ în apă}} = 1165,21 \text{ l apă per litru rășină} \quad (7.62)$$

Experimental, urmând pașii descriși anterior s-auobținut următoarele rezultate la trecerea pe rășina cationică Amberlite IR 120Na și rășina anionică Amberlite IRA 458 Cl, respectiv rășina Amberlite MB20.

Înălțimea finală a coloanelor de rășină:

- Coloana 1 = 28 cm
- Coloana 2 = 28 cm

$$\begin{aligned} \text{Volumul patului umed de rășină} &= \frac{\pi \times (16 \times 10^{-3})^2}{4} \times h_{\text{coloană}} = \\ &= 200,96 \times 10^{-6} \times 0,28 \text{ m}^3 = 56 \text{ ml} \end{aligned} \quad (7.63)$$

Capacitatea de schimb poate fi acum calculată astfel:

$$\text{Capacitatea de schimb} = \frac{\text{concentrația ionilor Na}^+}{\text{volumul patului umed}} \quad (7.64)$$

În urma procedurii de demineralizare am obținut următoarele rezultate pentru rășinile utilizate în studiile urmărite:

**Tabel 7.5.** Concentrațiile anionilor și cationilor din apa geotermală tratată cu rășini schimbătoare de ioni

Cation/ anion (mg/l)	Concentrație anion/cation în apă geotermală (mg/l)	Rășină mixtă Amberlite MB20 Concentrație anion/cation		Amberlite IR 120Na Concentrație anion/cation (mg/l)	Amberlite IRA 458Cl Concentrație anion/cation (mg/l)
		Coloana 1 (mg/l)	Coloana 2 (mg/l)		
Mg <sup>2+</sup>	31,4	17,3	4,3	24	13,2
Ca <sup>2+</sup>	196	52	14	89	32
Fe <sup>2+</sup>	0,33	0,12	0,08	0,24	0,15
Fe <sup>3+</sup>	0,47	0,18	0,14	0,19	0,16
NO <sup>2-</sup>	0,016	0,007	0,004	0,009	0,007
NO <sup>3-</sup>	3,6	3,5	1,4	1,2	0,8
Cl <sup>-</sup>	30	6	4	38	97
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	520	125	110	510	110
Fenol	0,57	0,07	0	0,38	0
S <sup>2-</sup>	0,14	0,06	0,03	0,14	0,07

Datele experimentale obținute au fost prelucrate în programul Microsoft Office Excel 2007.

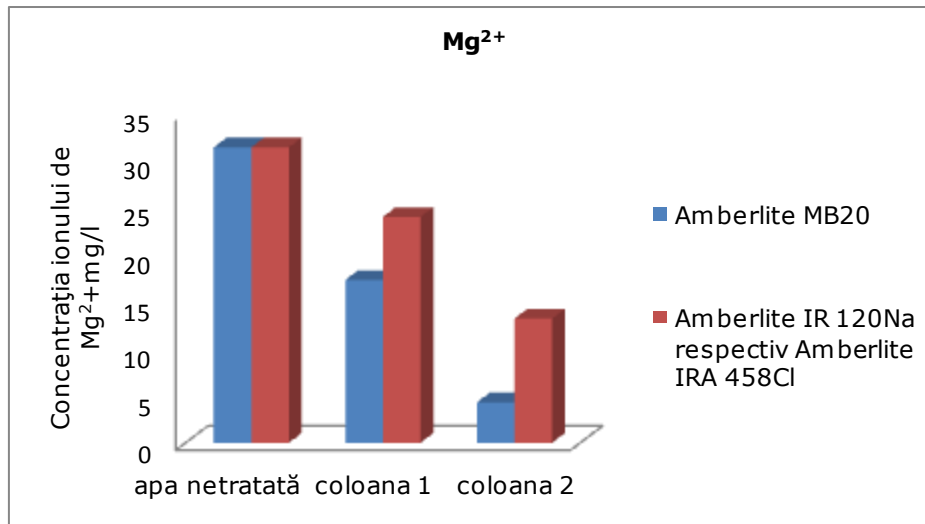


Figura 7.15 Variația concentrației ionului  $Mg^{2+}$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.15 este reprezentată variația concentrației ionului de  $Mg^{2+}$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $Mg^{2+}$  a scăzut de la valoarea de 31,4 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 17,3 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 4,3 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $Mg^{2+}$  a fost inițial 31,4 mg/l, iar la final 24 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $Mg^{2+}$  scade la valoarea de 13,2 mg/l.

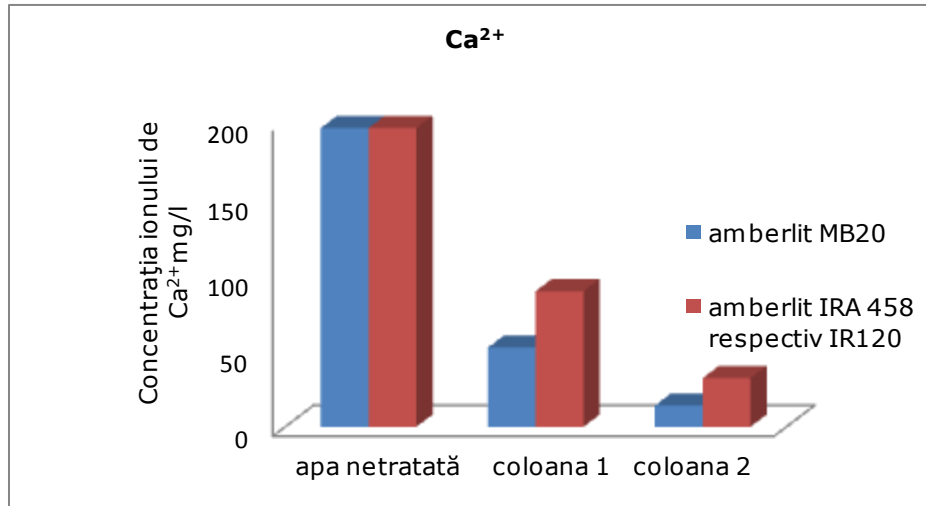


Figura 7.16 Variația concentrației ionului  $\text{Ca}^{2+}$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.16 este reprezentată variația concentrației ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  a scăzut de la valoarea de 196 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 52 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 14 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  a fost inițial 196 mg/l, iar la final 89 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  scade la valoarea de 32 mg/l.

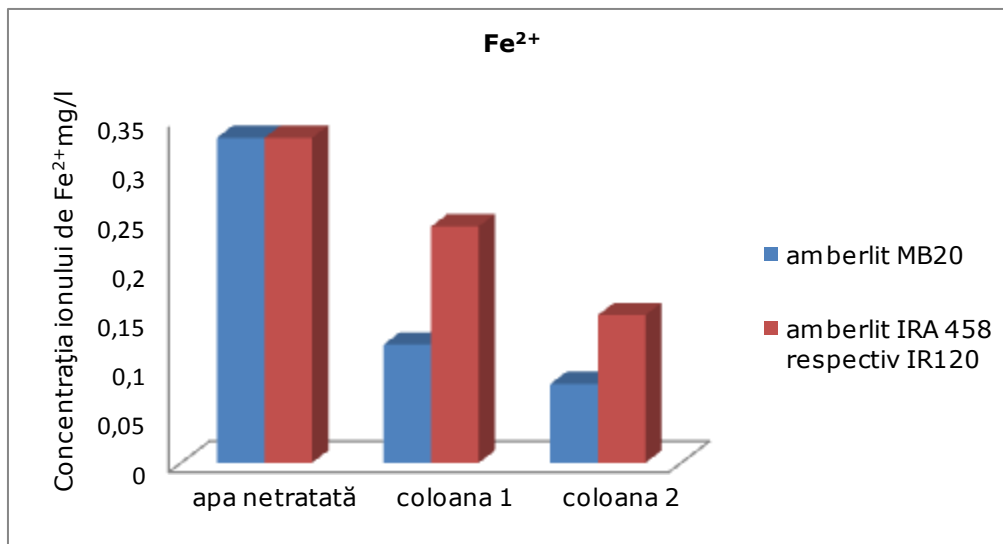
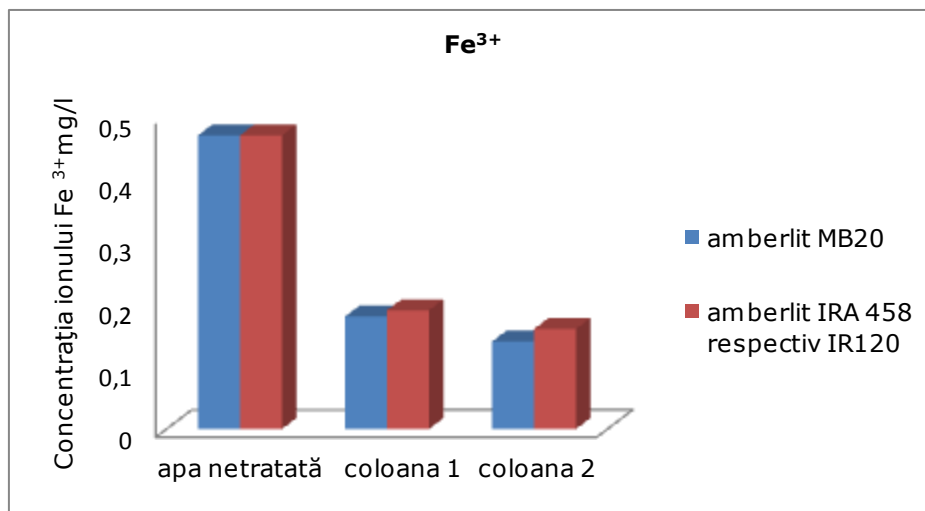


Figura 7.17. Variația concentrației ionului Fe<sup>2+</sup> la tratarea apei geotermale

În Figura 7.17 este reprezentată variația concentrației ionului de Fe<sup>2+</sup> în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de Fe<sup>2+</sup> a scăzut de la valoarea de 0,33 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 0,12, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 0,08 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de Fe<sup>2+</sup> a fost inițial 0,33 mg/l, iar la final 0,24 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de Mg<sup>2+</sup> scade la valoarea de 0,15 mg/l.

Figura 7.18. Variația  $Fe^{3+}$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.18 este reprezentată variația concentrației ionului de  $Fe^{3+}$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $Fe^{3+}$  a scăzut de la valoarea de 0,47 mg/l, la trecerea pe prima coloană la valoarea de 0,18 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 0,14 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $Fe^{2+}$  a fost inițial 0,47 mg/l, iar la final 0,19 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $Mg^{2+}$  scade la valoarea de 0,16 mg/l.

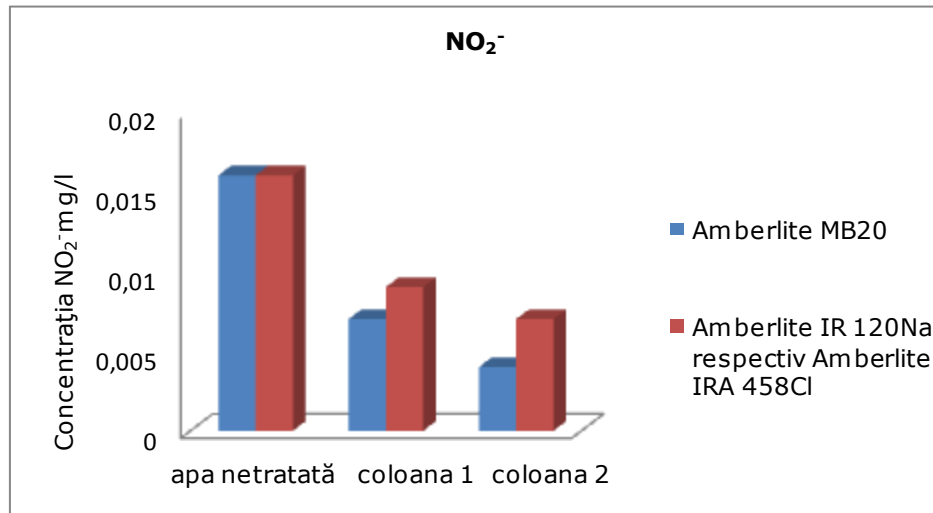
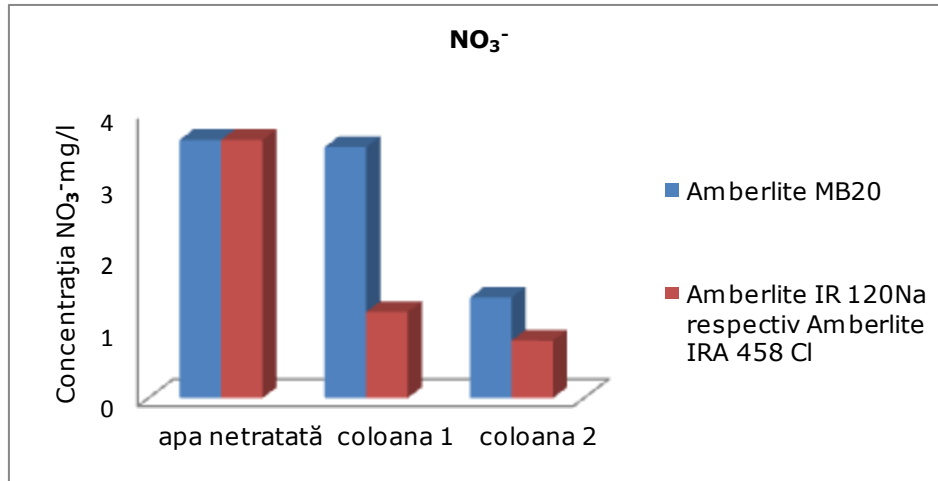


Figura 7.19. Variația  $\text{NO}_2^-$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.19 este reprezentată variația concentrației ionului de  $\text{NO}_2^-$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $\text{NO}_2^-$  a scăzut de la valoarea inițială de 0,016 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 0,007, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 0,004 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $\text{NO}_2^-$  a fost inițial 0,016 mg/l, iar la final 0,009 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $\text{NO}_2^-$  scade la valoarea de 0,007 mg/l.



Figura 7.20 Variația  $\text{NO}_3^-$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.20 este reprezentată variația concentrației ionului de  $\text{NO}_3^-$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $\text{NO}_3^-$  a scăzut de la valoarea inițială de 3,6 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 3,5 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 1,4 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $\text{NO}_3^-$  a fost inițial 3,6 mg/l, iar la final 1,2 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $\text{NO}_3^-$  scade la valoarea de 0,8 mg/l.

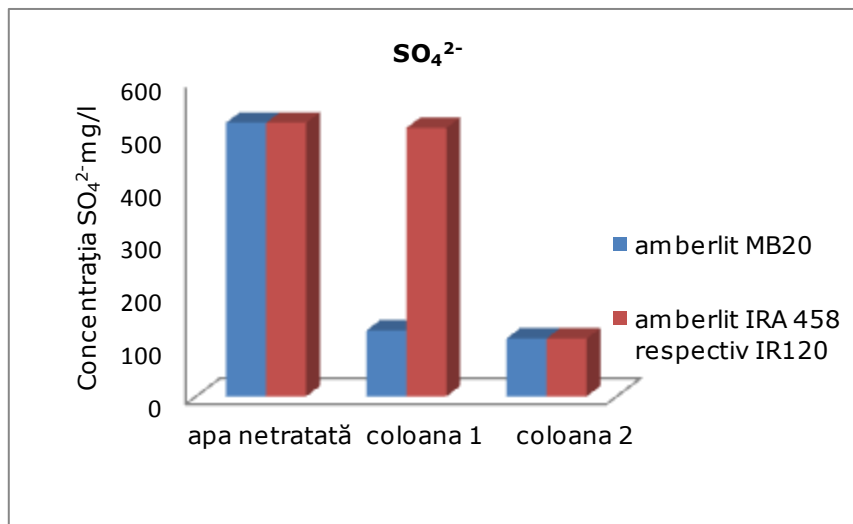
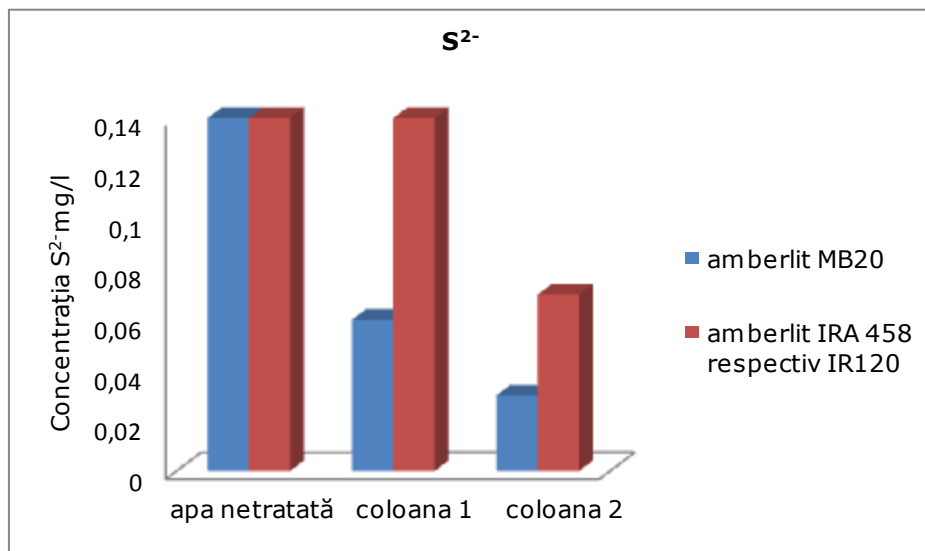


Figura 7.21. Variația  $\text{SO}_4^{2-}$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.21 este reprezentată variația concentrației ionului de  $\text{SO}_4^{2-}$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $\text{SO}_4^{2-}$  a scăzut de la valoarea inițială de 520 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 125 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 110 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $\text{SO}_4^{2-}$  a fost inițial 520 mg/l, iar la final 510 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $\text{SO}_4^{2-}$  scade la valoarea de 110 mg/l.

Figura 7.22. Variația  $S^{2-}$  la tratarea apei geotermale

În Figura 7.22 este reprezentată variația concentrației ionului de  $S^{2-}$  în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația ionului de  $S^{2-}$  a scăzut de la valoarea inițială de 0,14 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 0,06 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 0,03 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația ionului de  $S^{2-}$  nu s-a modificat. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația ionului de  $S^{2-}$  scade de la valoarea de 0,14 mg/l la valoarea de 0,07 mg/l.

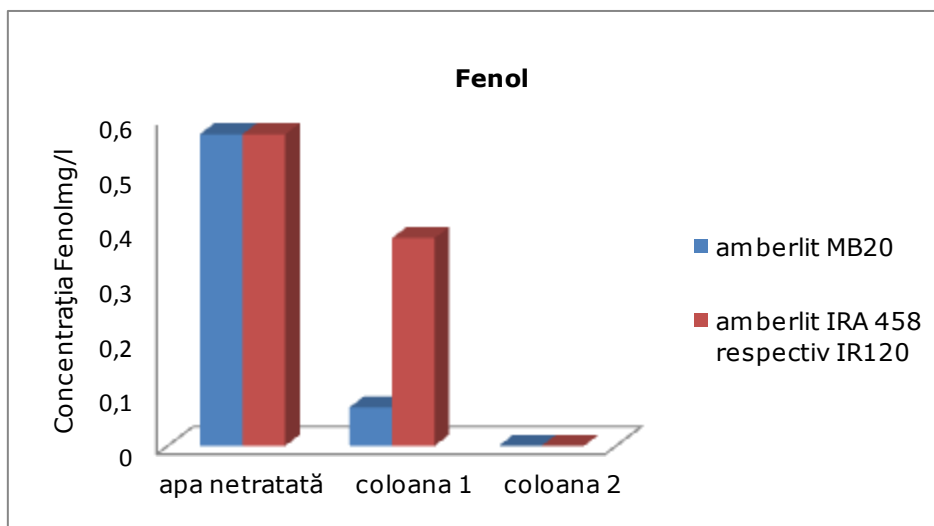


Figura 7.23. Variația fenolului la tratarea apei geotermale

În Figura 7.23 este reprezentată variația concentrației fenolului în timpul tratării apei geotermale uzate termic cu rășini schimbătoare de ioni. Din datele experimentale se constată că în cazul utilizării rășinii mixte Amberlite MB20 concentrația fenolului a scăzut de la valoarea inițială de 0,57 mg/l la trecerea pe prima coloană la valoarea de 0,07 mg/l, iar la trecerea pe cea de a doua coloană ajungând la concentrația de 0 mg/l la apa geotermală demineralizată.

În cazul tratării apei geotermale uzate termic cu rășina cationică Amberlite IR 120Na concentrația fenolului a fost inițial 0,57 mg/l, iar la final 0,38 mg/l. La trecerea pe coloana cu rășina anionică Amberlite IRA 458Cl, concentrația fenolului scade la valoarea de 0 mg/l.

### 7.3.2.6. Concluzii

Conform constantelor determinate de modelul izotermelor Langmuir trecerea apei geotermale pe rășina mixtă Amberlite MB20, determină prelucrarea unei cantități mai mari de apă geotermală uzată termic, față de prelucrarea apei geotermale pe cele două coloane, rășina cationică Amberlite IRA 458 Cl, respectiv rășina anionică Amberlite IR 120Na.

Studiile experimentale pentru procesul de demineralizare al apei geotermale uzate termic, reprezentate în diagramele 7.15 - 7.23, confirmă determinările teoretice. Astfel, demineralizarea apei geotermale uzate termic pe două coloane de rășină mixtă Amberlite MB20, a condus la scăderea concentrațiilor de cationi și anioni existenți în apa geotermală uzată termic. Diminuarea concentrațiilor cationilor și anionilor la trecerea apei geotermale uzate termic pe coloanele schimbătoare, cu rășina cationică Amberlite IRA 458Cl și rășina anionică Amberlite IR 120Na, are loc în proporție mai mică decât în cazul rășinii mixte.

## CONCLUZII

În România, existența unor importante zăcăminte de ape geotermale face posibilă utilizarea acestei forme de energie în multiple scopuri, asigurând economisirea unor cantități importante de combustibili convenționali. Exploatarea corectă a apei geotermale se poate face după o prealabilă cunoaștere a zăcămintelor sub aspect hidrodinamic, hidrochimic și sub aspectul cantității de energie înmagazinată. Compoziția chimică a apelor geotermale are o influență importantă asupra posibilităților de utilizare.

Folosind energia geotermală regenerabilă prin utilizarea directă sau pentru producerea de curent electric pot apărea diverse efecte asupra mediului înconjurător. Astfel, cele mai importante efecte ale apelor geotermale asupra mediului înconjurător sunt: perturbarea peisajului, efectele fizice apărute ca urmare a extragerii apei din zăcământ, poluarea termică a emisarilor, poluarea chimică.

Pentru a evidenția impactul de natură fizică și chimică a apelor geotermale trebuie să fie cunoscute caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale.

În cazul apelor geotermale din România, din punct de vedere ecologic putem concluziona următoarele:

- Emisiile poluante în atmosferă sunt nesemnificative pentru majoritatea zonelor geotermale din lume. Unele ape geotermale de înaltă entalpie, conțin substanțe nocive, de exemplu, hidrogenul sulfurat, oxizii de sulf sau dioxidul de carbon care emanate în atmosferă contribuie la efectul global de seră;
- Poluarea fonică este redusă, chiar nulă în cazul zăcămintelor de joasă entalpie;
- Poluarea estetică a peisajului este mult mai redusă decât în cazul utilizării altor surse de energie;
- Instalațiile folosite în utilizarea energiei geotermale nu prezintă risc pentru zona înconjurătoare;
- Afectarea ecosistemelor acvatice prin deversarea apelor geotermale în emisari după ce au fost utilizate termic;
- Poluarea termică și chimică poate fi redusă prin reinjectarea apei sau tratarea acesteia.

Tratarea apelor geotermale reprezintă o problemă majoră de cercetare în toate țările posesoare de rezerve de apă termală, în vederea obținerii de soluții și metode cât mai simple și cât mai economice.

În cadrul metodelor de tratare a apelor geotermale trebuie rezolvate problemele de coroziune și de exfoliere a conductelor, cele de degazare, dedurizare, demineralizare etc.

Gradul de noutate și originalitate constă în tratarea apelor geotermale uzate termic prin metoda schimbului ionic în vederea atenuării riscurilor pentru mediul înconjurător și posibilitatea de reutilizare a acestor ape în alte scopuri.

Cercetările experimentale au avut ca obiective aplicarea metodei de schimb ionic la tratarea apelor geotermale uzate termic de la sonda 4795 Calea Aradului (Pepineră), în vederea utilizării ei în scopuri menajere sau utilizarea ei în irigații etc.

## CONCLUZII

---

În lucrarea de față sunt cercetate aspecte teoretice și practice implicate la tratarea apei geotermale prin metoda schimbului ionic, după utilizarea ei în scopul obținerii energiei termice. Metoda schimbului ionic a fost aplicată la apa geotermală uzată termic de la sonda 4795 Calea Aradului (Pepineră), Oradea, județul Bihor.

Pe baza caracteristicilor fizico-chimice ale apei geotermale colectate de la sonda 4795 Calea Aradului (Pepineră), s-a considerat oportună utilizarea a trei tipuri de rășini schimbătoare de ioni. Astfel, pentru studiul proceselor de dedurizare a apei geotermale am folosit o rășină cationică Amberlite IRA 458Cl, respectiv o rășină mixtă Amberlite MB20. La cercetările experimentale a proceselor de demineralizare a apelor geotermale s-au folosit două coloane una cationică și una anionică. Astfel, s-au utilizat rășină cationică Amberlite IRA 458Cl și rășină anionică Amberlite IR 120Na, respectiv două coloane ce au conținut rășină mixtă Amberlite MB20.

În vederea caracterizării teoretice a fenomenului de schimb ionic s-a aplicat modelul Langmuir. Astfel se poate observa din calculele efectuate că 1 litru de rășina mixtă Amberlite MB20 poate trata o cantitate mai mare de apă, comparativ cu rășina cationică și anionică.

La alegerea rășinilor utilizate în procesele de dedurizare și demineralizare s-a ținut cont de temperatura maximă de lucru a rășinilor schimbătoare de ioni, precum și de caracteristicile fizico-chimice ale acestora.

Cercetările experimentale au vizat aspecte fizico-chimice comparative ale eliminării cationilor și anionilor cu ajutorul maselor ionice puternic acide respectiv mixte, în vederea stabilirii condițiilor reducerii cât mai avansate a concentrațiilor acestora în apa geotermală uzată termic.

Variantele de tratare a apei geotermale uzate termic studiate în partea experimentală a lucrării se înscriu în preocupările de evitare a poluării emisarilor în care sunt deversate aceste tipuri de ape, în găsirea unor procedee de tratare a apei geotermale cu scopul de a fi utilizată direct ca apă caldă menajeră și ca apă folosită la irigații etc.

La procesul de dedurizare a apei geotermale uzate termic, prin metoda schimbului ionic s-a constatat că rășina cationică Amberlite IR 120Na se epuizează mai repede decât rășina mixtă Amberlite MB20, iar cantitatea de apă geotermală tratată este mai mare în cazul rășinii mixte. Aceste date experimentale obținute coincid cu cele teoretice obținute prin calculul modelului Langmuir.

Din datele experimentale obținute la dedurizarea apei geotermale uzate termic utilizând instalația W9 cu schimbători de ioni se constată că la utilizarea rășinii mixte Amberlite MB20 duritatea scade de la valoarea inițială de 36 grade Germane la 7 grade Germane.

La tratarea apei geotermale cu rășina cationică Amberlite IR 120Na, duritatea scade de la 36 grade Germane la 10 grade Germane. Temperatura apei geotermale în ambele cazuri s-a menținut în intervalul de 32-35°C.

Capacitatea de schimb totală determinată din datele experimentale obținute la tratarea apei geotermale uzate termic nu coincide cu cea din fișa tehnică a rășinilor. Astfel:

- rășina cationică Amberlite IR 120Na are capacitatea de schimb totală de 3,21 față de 2 echivalenți-gram/l;
- rășina Amberlite MB20 are capacitatea totală de schimb pentru apa geotermală uzată termic de 2,25 față de 1.9 echivalenți-gram/l.

Analiza rezultatelor experimentale obținute la tratarea apelor geotermale uzate termic prin metoda schimbătorilor de ioni pune în evidență faptul că duritatea

## CONCLUZII

---

apei geotermale a scăzut, valoarea fiind situată sub valoarea admisă pentru apele de uz menajer.

Studiile experimentale pentru procesul de demineralizare al apei geotermale uzate termic, reprezentate în diagramele 7.15 - 7.23, confirmă determinările teoretice. Astfel, demineralizarea apei geotermale uzate termic pe două coloane de rășină mixtă Amberlite MB20, a condus la scăderea concentrațiilor de cationi și anioni existenți în apa geotermală uzată termic. Diminuarea concentrațiilor cationilor și anionilor la trecerea apei geotermale uzate termic pe coloanele schimbătoare, cu rășina cationică Amberlite IRA 458Cl și rășina anionică Amberlite IR 120Na, are loc în proporție mai mică decât în cazul rășinii mixte.

Conform constantelor determinate de modelul izotermelor Langmuir trecerea apei geotermale pe rășina mixtă Amberlite MB20, determină prelucrarea unei cantități mai mari de apă geotermală uzată termic, față de prelucrarea apei geotermale pe cele două coloane, rășina cationică Amberlite IRA 458Cl respectiv rășina anionică Amberlite IR 120Na.

Astfel apa geotermală uzată termic, tratată prin metoda schimbului ionic:

- îndeplinește condițiile de eliminare în emisari fără a avea efecte negative asupra mediului înconjurător;
- poate fi folosită direct ca apă caldă menajeră;
- nu mai trebuie luată în considerare reinjectarea apei geotermale uzate termic.

**BIBLIOGRAFIE**

1. Albu, M.: Energia geotermică, Editura Tehnică, 1987.
2. \*\*\* H.G. 1535/2003 privind aprobarea Strategiei de valorificare a surselor regenerabile de energie Publicat în Monitorul Oficial, Partea I nr. 8 din 7 ianuarie 2004.
3. Bălan, M.: Energii regenerabile, Ed. UT Pres, 2007
4. Lindal, B.: Geothermal Energy, UNESCO, France, 1973, p.135.
5. Mirel, I., Ionescu, Ghe., Mitrașcă, M.: Considerații cu privire la tratarea apelor geotermale, Analele Universității din Oradea, Fascicula Construcții și Instalații hidroedilitare, 3, 2001, p. 31-40.
6. Roșca, M.: Geotermalism și centrale geotermale, Editura Universității din Oradea, Oradea, 1999.
7. Cetina, Elena: Resursele hidroenergetice ale globului, Editura Militară, București, 1978.
8. \*\*\* Atlas of Geothermal Resources in Europe, Leibnitz Institute for Geosciences, European Comission, Hannover, Germany, 2002.
9. Jenu, A.: Zăcămintele de ape hipertermale din nord-vestul României, Editura Academiei, București, 1981.
10. Panu, D., Sârbulescu, M.: The present state of the survey, evaluation and exploration of geothermal resources in Romania, Report at the Geothermal Seminar, France, 1991.
11. Stefansson, V.: Geothermal Training in Iceland 20<sup>th</sup> Anniversary Workshop, Reykjavik, 1998, p. 111.
12. Romocea, Tamara: Studii privind acțiunea corozivă a apelor geotermale din județul Bihor la exploatarea, transport și utilizare, Teză de doctorat, Facultatea de Chimie Industrială și Protecția Mediului, Timișoara, 2005.
13. Gilău, L.: Caracterizarea chimică a apelor geotermale din Câmpia de Vest a României, Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1997.
14. Cosma, C., Pop, I., Jurcuț, T.: Environmental radioactive aspects of the use geothermal waters in Oradea, Reports of U.N.U. Geothermal Trening Programe Orkustofnum, Gronsavergur 9, I.S. – 108 , Reykjavik, Iceland, 1995.
15. Pătroescu, C., Gănescu, I.: Analiza Apelor, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1980.
16. Diaconu, M, Lungu, P.: Proceeding of Inter-Hydrogeological Symposium, Constanța, România, 1994.
17. Ungemach, P.: International Workshop on Products and Technologie for low Temperature geothermal industrie, Oradea, 1994, p.31.
18. Burchiu, Natalia: Contribuții la promovarea energiei geotermale pentru dezvoltarea durabilă în spațiul rural, Teză de Doctorat, București 2002.
19. Harland C. E.: Ion Exchange Theory and Practice, the Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
20. Kunin, R., Robert, J.M.: Ion Exchange Resins, Wiley, New York, 1950.



## BIBLIOGRAFIE

---

21. Gottlieb, M.C.: Fundamentals of ion exchange, Water Qualitz Association. Construction Contract Administration, M47, Denver Colorado, American Water Works Association, 1989.
22. Strâmbeanu N.: Schimbul ionic – Principii teoretice și aplicațiile în alimentările cu apă, vol. I și II, Editura Eurostanza, 1999.
23. Blăgoi O., Pușcaș E. L.: Tratarea apelor de suprafață. Metode chimice, Editura Dosoftei, Iași, 1997.
24. Slavinskaya, G. V.: Water pretreatment to remove organic impurities and desalination with ion exchangers”, Russian Journal of Applied Chemistry, 76, (7), July, 2003, p. 1089-1093.
25. Panduru, E., Jinescu, G., Rădulescu, R., Aurelian, F., Filcenco-Olteanu, A.: Desorbția uraniului de pe rășini schimbătoare de ioni în câmp de ultrasunete, Revista de Chimie, 58, (6), 2007, p. 551-555.
26. Savidan, L.: Les resines echangeuses d’ions, Editura Dunond, Paris, 1962.
27. Owens, D.L.: Practical Principles of Ion Exchange Water Treatment, Littleton Colo: Tall Oaks Publishing Inc., 1985.
28. Selke, A. G.: Ion exchange Technology, Editura Academic Press, London, 1984.
29. Dorfner, K.: Ion Exchange – Properties and Application, Am. Arbor, 1972.
30. Maaschelein W.J.: Unit Processes in Drinking Water Treatment, Marcel Dekker Inc., 1992.
31. Teodosiu, C.: Tehnologia apei potabile și industriale, Editura Matrix Rom, București, 2001.
32. Calmon, C.: Recent developments in water treatment by ion exchange, Reactive Polymers, 4, 1986, p. 131-146.
33. Ciule M.: Modelarea procesului de tratare a apei pe schimbători de ioni, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, 2000.
34. Wachinski, A.M: Ion Exchange Treatment for Water, American Water Works Association, 2005.
35. Higgins, I.R.: Continuous Ion Exchange Process Development, Oak Ridge, Tenn: Tetra Technologies, Inc., 1991.
36. \*\*\* Environmental Ion Exchange: Principles and Design, New York: McGraw-Hill, 1999.
37. \*\*\* Ion Exchange Technology, Lancaster, Pensilvania, Technomic Publishing Co., Inc, 1995
38. Mihne-Thomson, L. M.: Theoretical Ion Exchange, IV<sup>th</sup> Edition, Mc. Miland, London, 1990.
39. Dyer, A., Wilson, I., Poole, C., Cooke, M.: Ion Exchange. In Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, New Zork, 2000, p. 1572-1577.
40. Gromov, S.L., Panteleev, A.A.: Counterflow ionite regeneration technologies for water treatment, Journal Thermal Engineering, 53, (8), 2006, p. 620-625.
41. Stevenson D. G.: Flow and filtration through Granular Media – The Effect of Grain and Particle Siye Dispersions, Water Research, 31, 1997.
42. Teodorescu, M.: Optimizarea deferizării și demanganizării apei, Editura Tehnică, București, 1979.
43. Burguera, J.L., Burguera, M., Rivas, C., Carrero, P., Gallignani, M., Brunetto, M.R.: On-line ion exchange for the removal of sulfur anion interference on the determination og manganese in geothermal fluids by flow injection

## BIBLIOGRAFIE

---

- electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom*, 10, 1995, p. 479-482.
44. Applebaum, S.B.: *Demineralization by Ion Exchange in Water Treatment and Chemical Processing of Other Liquids*, New York: Academic Press, 1968.
  45. Taekyung Yoon, Zang Ho Shon, Gangchoon Lee, Byunghyun Moon, Byeongil Noh, Nakchang Sung: Parametric studies on the performance of anion exchange for nitrate removal, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Publisher Springer New York, 18, (2), 2001, p. 170-177.
  46. Hagen, K., Holl W. W., Kretzschmar W.: *The Process for Removing Nitrate, Sulphate and Hardness from Water*, *Aqua* 5, 1986.
  47. Krishnan, S.S., Cancilla, A., Jervis, R.E.: Industrial wastewater treatment for toxic heavy metals using natural materials as adsorbents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 110, (2), 1987, p. 373-378.
  48. Oancea, A.M.S., Cox, M., Oancea D., Rădulescu M., Pincovschi E.: A procedure to Monitor Sulfonation of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Resins, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 23, (1), 2005, p 131-143.
  49. Oancea, A.M.S., Weber, V., Pincovschi E.: Ion Exchange Kinetics on Weakly Acidic Resins, *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE XIV*, Bucharest 22-24 September, 2005.
  50. Varduca, A.: *Hidrochimie și poluarea chimică a apelor*, Editura HGA, București, 1997.
  51. Van Dijk J. C., Wilms D. A.: *Water Treatment without Waste Material – Fundamentals and State of the Art of Pellet Softening*, *Aqua*, 40, (5), 1991, p.263-280.
  52. Tchobanoglous, G., Burton, L., Stensel, H.D.: *Wastewater engineering – treatment and reuse*, Published Metcalf & Eddy, 2003.
  53. Faust, D.S., Osman, M.A: *Chemistry of water treatment*, 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, 1998.
  54. Wang, K.L., Pereira, N.C, Yung-Tse Hung: *Handbook of Environmental Engineering*, Humana Press, 2007, p. 261-290.
  55. Cheresmisinoff, N.P., Cheresmisinoff, P.N.: *Water Treatment and Waste Recovery – Advanced Technology and Applications*, Prentice Hall, N.J., 1993.
  56. Legrand, L., Poirier, G.: *Les equilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris, 1981.
  57. Loewenthal, R., E., Marais, G. R.: *Carbonate Chemistry of Aquatic System*, Ann. Arbor Science, 1982.
  58. Mirel, I., Mitrașcă Mihaela: *Dedurizarea apelor geotermale*, *Analele Universității din Oradea, Fascicula Construcții și instalații hidroedilitare*, Oradea, 7, 2004, p. 37-43.
  59. Libert, L., Petruzzelli, D., Boghetich, G., Passino, R.: Chloride – sulfate exchange on anion resins. Kinetic investigation X, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 77, (1), 1983, p. 115-121.
  60. Mitrașcă, Mihaela, Mirel, I., ș.a.: *Degazarea apelor geotermale*, *Analele Universității din Oradea, Fascicula Construcții și instalații hidroedilitare*, Oradea, 8, 2005, p. 76-82.
  61. Canter, L.W.: *Nitrates in Groundwater*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
  62. Hendricks, D.W.: *Water treatment unit processes: physical*, CRC Press, 2006.
  63. Sincero, A.P., Sincero, A.G.: *Physical – chemical treatment of water and wastewater*, CRC Press, 2002.

## BIBLIOGRAFIE

---

64. APHA, AWWA, and WEF (American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation). „Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” 20th ed A.D. Eaton, L. S. Clesceri, and A. E. Greenberg, eds. Washington, D. C.: APHA, 1998.
65. AWWA (American Water Works Association) Water Quality & Treatment. 5th Ed New York: McGraw-Hill, 1999.
66. \*\*\* Raportul Brundtland, Comisia Mondială pentru mediu și dezvoltare a ONU, 1987.
67. \*\*\*Legea 137/1995- Legea protecției mediului
68. \*\*\*Legea nr. 458/2002, modificată și completată cu legea nr. 311/2004.
69. \*\*\*Legea apelor 107/1996 – Monitorul oficial 244/08.10.1996.
70. US EPA, National Primary Drinking Water Standards, EPA 816-F-03-016, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, June, 2003.
71. Powell, S.T.: Water Conditioning for Industry, New York, McGraw-Hill, 1954.
72. Seneviratne, M.: A practical approach to water conservation for commercial and industrial, Published Elsevier, 2007.
73. Krishnan, S. S., Cancilla A., Jervis R. E.: Industrial wastewater treatment for toxic heavy metals using natural materials as adsorbants, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 110, (2), 1987, p. 373-378.
74. Chapman, D: Water Quality Assessments, 2<sup>nd</sup> edition, E&FN Spon, London, 1996.
75. **Ghergheș, C.**, Ghergheș, V.: Energia pământului – sursă alternativă de energie, Editura Mediamira, Cluj-Napoca, 2007.
76. Ghergheș, V.: Energia Viitorului. Surse regenerabile, Editura Mediamira, 2006.
77. Ghergheș, V., **Ghergheș, C.**: Future developments – in geothermal, Journal of Electrical and Electronics Engineering, University of Oradea, 2008, p. 54-56.
78. Romocea, T., **Ghergheș, C.**, Pantea, E.: Experimental research regarding the determination of the encrusted or aggressive character of the geothermal waters in the north-western part of România, published in the JEPE Journal, acceptat pentru publicare (revistă indexată ISI).
79. Ghergheș, V., **Ghergheș, C.**, Pantea, M.: *Renewable Energies Use of Ambient Air and of Terrestrial Surface Heat for Heat Preparation*, Analele Universității din Oradea, Fascicula Electrotehnică, Secțiunea Inginerie Electrică, 2005, pag. 95 – 98.
80. Ghergheș, V., **Ghergheș, C.**: Other energy sources, Journal of Electrical and Electronics Engineering, University of Oradea, 2008, p. 57-59.
81. Clifford D.A.: Ion exchange and inorganic adsorption, in Water Quality and Treatment, 5<sup>th</sup>ed., McGraw-Hill, New York, 1999.
82. Mițașcă, Mihaela-Ana: Contribuții la studiul proceselor de tratare a apelor geotermale, Teză de doctorat, Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Hidrotehnică, Timișoara 2006.
83. Schroeder E.D.: Water and Wastewater Treatment, Ed. McGraw Hill, 1977.
84. **Ghergheș, C.**, Ghergheș, V.: Natural waters and their pollution, International Conference “Risk factors for agriculture”, Agricultural Research – Development Station Oradea, 2007, p.116-119.
85. Wachinski, A.M., J.E. Etzel: Environmental Ion Exchange Principles and Design, Boca Raton, Fla., Lewis Publishers, 1997.

## BIBLIOGRAFIE

---

86. Jonsson, V.: High Temperature Geothermal Energy Utilisation, U.N.U. Geothermal training Programme, lecture notes, Reykjavik, Iceland, 1993.
87. Karlsson, Th.: Low Temperature Geothermal Energy Utilisation, U.N.U Geothermal Training Programme, lecture notes, Reykjavik, Iceland, 1993
88. Rohm and Haas: Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide, Philadelphia, Rohm and Haas Co, 1979.
89. Rohm and Haas: Amberlite resin product description, Philadelphia, Rohm and Haas Co., 1994.
90. Rohm and Haas: Ion Exchange resins and Fluid Process Chemicals for Special Applications, Philadelphia, 1986.
91. Rojanschi V.: Cartea operatorului din stații de tratare și epurarea apelor, Editura Tehnică, București, 1996
92. Roman, M., Mirel, I.: Tratarea și utilizarea apelor geotermale, Editura Matrix Rom, București, 2009.
93. Rodiere, J.: L'analyse de l'eau, Editura Tehnică, București, 1989.
94. Petalas, C., Anagnostopoulos: Application of stepwise Discriminant Analysis for the Identification of salinity Sources of Groundwater, Water Resources Management, 20, (5), 2006, p. 681-700.
95. Anderson, R.A.: Ion Exchange Separations. In Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. Edited by P.A. Schweitzer, New York, McGraw-Hill, 1979.
96. Chervase M: Folosirea cărbunelui activ în procesele de tratare a apei, Editura Universității din Oradea, 1999.
97. Liteanu, C.: Chimie analitică cantitativă, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985.
98. Mănescu, S., Cucu, M.L.: Chimia Sanitară a Mediului, Editura Medicală, București.
99. Pietrzyk, D., Frank, C.: Chimia Analitică, Editura Dunod, Paris, 1975.
100. Zhao G.X.S., Jia, L., Chia P.A.: Unusal adsorption properties of microporous titanosilicate ETS-10 toward heavy metal lead, Langmuir, 19, 2003, p. 1977-1979.
101. Harland, C.E.: Ion exchange – Theory and practice, 2<sup>nd</sup> Edition, Royal Society of Chemistry, 1994.
102. Lee, C.C., Shun Dar Lin: Handbook of environmental engineering calculations, Second Edition, Ed. McGraw-Hill, 2007.
103. Pavlov, K. F., Romankov, P. G., Noskov, A. A.: Exerciții și probleme la cursul de procese și aparate din tehnologia chimică, Editura Tehnică, București 1981.
104. Wang, L.K., Yung-Tse Hung, Nazeh Shammam: Advanced Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, 2007.
105. Shun Dar Lin, Lee, C.C.: Water and wastewater calculations manual, ed. McGraw-Hill, 2006.
106. Geankoplis, C.J.: Transport Process and Separation Processes Principles, 4<sup>th</sup> ed., Pearson Education, Inc., NJ, USA, 2003.
107. Cocheci, V., Petca, Gh.: Utilizarea apelor geotermale. Schimb de experiență, Timișoara, 1982, p. 31.
108. Burchiu, N.: Contribuții la promovarea energiei geotermale pentru dezvoltare durabilă în spațiul rural, Teză de doctorat, București, 2002.

109. Ghergheleş, V., **Ghergheleş, C.**: Energy, economics and environment – The 6<sup>th</sup> International Conference on renewable Sources and Environmental Electro-Technologies, University of Oradea, 2006..
110. **Ghergheleş, C.**, Ghergheleş, V.: The Greenhouse Effect And The Management Of Air Pollution, International Conference "Risk factors for agriculture", Agricultural Research – Development Station Oradea, 2007, p.116-119.
111. Rohm & Haas: Ion Exchange Resins and Fluid Process Chemicals for Special Applications: Summary Chart of Typical Properties. Philadelphia: Rohm & Haas.
112. Cocheci, V., Strîmbeanu, N., Lungu, E., Brînzei, E.: Aspecte ale tratării apei prin schimb ionic în scop alimentar, Zilele Academice Timișene, III, Timișoara, 1995, p. 178.
113. **Ghergheleş, C.**, Romocea, T., Pantea, E., Roman, M., Mirel, I., Ghergheleş, V.: Softeners waste heat geothermal water using ion exchange resins, with the objective protection and improvement of the environment, published in the JEPE Journal, acceptat pentru publicare (revista indexată ISI).
114. Sharma M.M.: Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts, *Reactive and Functional Polymers*, 26, 1995, p. 3-23.
115. Taekyung Yoon, Byeongil Noh, Byunghyung Moon: Parametric studies on the performance of cation exchange for the ammonium removal, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Publisher Springer New Zork, 17, (6), 2000, p. 652-658.
116. Seader, J.D., Henley E.J.: *Separation Process Principles*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998.
117. Strîmbeanu, N., Georgescu, C., Gheju, M.: Principii matematice ale modelării schimbului cationic prin metode numerice, Simpozionul Zilele Academice Timișene, ediția VI, 1997, p. 142.
118. Popa, G.: Program expert de utilizare rațională a apelor geotermale de joasă energie, în sisteme industriale închise, nepoluante, Conferința Sisteme hidrotehnice în impact cu mediul, 1991.
119. Herbelin A., Westall, J.: FITEQL, A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Version 4.0. Technical Report, Department of Chemistry, Oregon State University, OR, USA, 1999.
120. Sceder, W.D., McAvoy, D.C.: MINEQOL+ Chemical Equilibrium Modeling System, version 4.5 for Windows, Environmental Research Software, Hallowel, ME, USA, 2001.
121. Roger, G. E.: *Modelarea și simularea în ingineria chimică*, Editura Tehnică, București, 1979.
122. Chen, J.P., Wu, S.N.: Acid/base treated activated carbons – characterization of functional groups and metal adsorptive properties, *Langmuir*, 2004.
123. Schweitzer, P.A.: *Handbook of separation techniques for chemical engineers*, McGraw-Hill Professional, 3<sup>rd</sup> Edition, 1997.
124. Bolto, B.A.: Magnetic particle technology – desalination and water reuse applications, *Desalination*, 106, 1996, p. 137-143.
125. \*\*\* *Handbook of Public Water Systems*, 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.

## BIBLIOGRAFIE

---

126. Gromov, S. L. And Pantelev A. A.: Counterflow ionite regeneration technologies for water treatment, *Thermal Engineering*, 53, (8), 2006, p. 620-625.
127. Negulescu M.: *Municipal Wastewater Treatment*, Ed. Elsevier, 1985.
128. Hall T.: *Water Treatment Processes and Practices*, 2<sup>nd</sup> edition, WRCSwindon Publisher, 1997.
129. Chen, J.P., Wang, L.: Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, 54, 2004, p. 397-404.
130. Gottlieb, M.C.: Performance projections for Anion Resins in Two Bed Demineralizers, *International Water Conference*, October, 1989.
131. **Ghergheles, C.**, Ghergheles, V.: Environmental and Safety Issues, *Analele Universității din Oradea, Fascicula Facultății Electrotehnică și Informatică*, 2007, p. 89-92.
132. Mirel, I., **Ghergheles, C.**, Barabas, K., Ghergheles, V.: Urban Wastewater sludge neutralization and exploitation, *MicroCAD International Scientific Conference*, University of Miskolc, Hungary, 2004, p. 125-130.