

**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA TEHNICĂ DE CONSTRUCȚII BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ**

MSc. Ing. Radu Gheorghe

TEZĂ DE DOCTORAT

**Procese de reducere a amoniului din apa potabilă
REZUMAT**

Conducător de doctorat
Prof.dr.ing. Racovițeanu Gabriel

București 2022

CUPRINS

1. Introducere	5
1.1 Date generale	5
1.2 Circuitul azotului în natură	5
1.3 Impactul activităților umane asupra circuitului azotului	5
1.4 Forme de azot în apă	5
1.5 Amoniu	6
1.6 Legislația în vigoare privind amoniul	6
2. Surse de apă cu concentrații ridicate de amoniu	8
2.1 Surse de impurificare / contaminare cu amoniu	8
2.2 Surse de apă cu conținut ridicat de amoniu din România	8
2.3 Surse de apă cu conținut ridicat de amoniu în alte țări	10
3. Stadiul actual privind tehnologiile de tratare a apei cu conținut ridicat de amoniu	11
3.1 Procese biologice	11
3.1.1 Nitrificare	11
3.1.2 Denitrificare	12
3.2 Osmoza inversă	12
3.3 Oxidarea chimică	12
3.4 Schimbători de ioni	13
3.5 Striparea cu aer	14
4. Biofiltre	15
4.1 Date generale	15
4.2 Tipuri de biofiltre	15
4.3 Biofilmul	15
4.4 Procesele implicate în biofilm	15
4.5 Factorii care afectează filtrarea biologică	16
4.6 Biofiltre cu medii suport submersate	16
5. Descrierea echipamentelor și a standului experimental	17
5.1 Scopul testelor experimentale	17
5.2 Instalația pilot	17
5.3 Metode de analiză	19
6. Rezultatele cercetărilor experimentale	21
6.1 Apa utilizată în testele experimentale	21
6.2 Amorsarea procesului biologic	21

6.3	Etapele experimentale	21
6.4	Modul de lucru de pe parcursul cercetărilor experimentale	22
6.5	Teste experimentale în etapele I și II	23
6.5.1	Eficiența biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apa brută.....	23
6.5.1.1	Eficiența reducerii concentrației amoniului din apa brută în etapa I.....	23
6.5.1.2	Eficiența reducerii concentrației amoniului din apa brută în etapa a IIa	24
6.5.2	Impactul schimbării bruște a concentrației amoniului din apa brută asupra eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apa brută.....	26
6.5.3	Variația concentrației amoniului în stratul filtrant	27
6.5.3.1	Variația concentrației amoniului în stratul filtrant din biofiltrul cu nisip.....	27
6.5.3.2	Variația concentrației amoniului în stratul filtrant din biofiltrul cu granule ceramice	30
6.6	Teste experimentale în etapa a IIIa	33
7.	Concluzii generale	35
7.1	Contribuții personale și elemente de originalitate	36
	Bibliografie selectivă	38

Lista de tabele

Tabelul 1.1.	Forme de azot mineral dizolvat în apă, formă chimică și stare de oxidare [2].	6
Tabelul 5.1.	Caracteristici medii filtrante.	18
Tabelul 5.2.	Viteza de filtrare în funcție de debitul de exploatare.....	19
Tabelul 5.3.	Parametrii de calitate apă brută și apă filtrată analizați.	19
Tabelul 6.1.	Parametrii de calitate apă brută foraj F1.	21
Tabelul 6.2.	Etape experimentale.....	22

Lista de figuri

Figura 2.1.	Gradul de troficitate al lacurilor din România în funcție de concentrațiile nutrienților în anul 2009 [8].....	9
Figura 2.2.	Variația contaminării cu amoniu a surselor de apă subterane din România [15] [16] [17] [18] [19].....	9
Figura 3.1.	Curba de clorare [25].	13
Figura 5.1.	Schema tehnologică instalație de filtrare biologică.....	18
Figura 5.2.	Medii suport.....	19
Figura 6.1.	Imagini din laborator, de la realizarea analizelor de calitate apă.	23
Figura 6.2.	Eficiența reducerii concentrației amoniului din apa brută în etapa I.....	24
Figura 6.3.	Eficiența reducerii concentrației amoniului în etapa a IIa.	25
Figura 6.4.	Eficiența reducerii concentrației de amoniu în funcție de mediul suport utilizat și de concentrația amoniului din apa brută introdusă în biofiltre, la schimbarea bruscă a concentrației amoniului – etapa I.	26
Figura 6.5.	Eficiența reducerii concentrației de amoniu în funcție de mediul suport utilizat și de concentrația amoniului din apa brută introdusă în biofiltre, la schimbarea bruscă a concentrației amoniului – etapa a IIa.	26
Figura 6.6.	Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu nisip în etapa I.....	27
Figura 6.7.	Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu nisip în etapa a IIa.....	28

Figura 6.8. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu nisip – concentrații reduse (1.76 și 2.81 mg/l) ale amoniului în apa brută.	29
Figura 6.9. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu nisip – concentrații medii (4.68 și 5.15 mg/l) ale amoniului în apa brută.	29
Figura 6.10. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu nisip – concentrații mari (10.69 și 11.03 mg/l) ale amoniului în apa brută.	29
Figura 6.11. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu granule ceramice în etapa I.	30
Figura 6.12. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu granule ceramice în etapa a II-a.	31
Figura 6.13. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu granule ceramice – concentrații reduse (1.76 și 2.81 mg/l) ale amoniului în apa brută.	31
Figura 6.14. Variația concentrației amoniului în etapele I și II pentru biofiltrul cu granule ceramice – concentrații medii (4.68 și 5.15 mg/l) ale amoniului în apa brută.	32
Figura 6.15. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu granule ceramice – concentrații mari (10.69 și 11.03 mg/l) ale amoniului în apa brută.	32
Figura 6.16. Eficiența reducerii concentrației amoniului în funcție de mediul suport utilizat – etapa a III-a.	33
Figura 6.17. Variația concentrației amoniului în biofiltrul cu nisip în etapa a III-a.	34
Figura 6.18. Variația concentrației amoniului în biofiltrul cu granule ceramice în etapa a III-a.	34

1. Introducere

1.1 Date generale

Azotul este un nutrient esențial pentru plante și animale, reprezentând un element cheie pentru proteine și celule [1]. Azotul este cel mai răspândit element din atmosfera Pământului, fiind prezent în proporție de circa 79% din totalul gazelor care o compun. Atmosfera este practic un rezervor inepuizabil de azot gazos, dar azotul nu poate fi asimilat direct de plante, decât dacă este combinat cu hidrogen sau oxigen [2], plantele putând fi ulterior consumate de animale.

În organismele vii, azotul se regăsește în aminoacizi, în acizii nucleici (ADN și ARN) și în molecula de transfer energie, adenosin trifosfat [3].

Primele aplicații în industrie și agricultură ale azotului, au fost sub formă de azotat de sodiu sau azotat de potasiu.

1.2 Circuitul azotului în natură

Circuitul azotului în natură reprezintă ciclul biogeochimic prin care azotul este transformat în multiple forme chimice pe măsură ce acesta este transportat printre ecosistemele atmosferice, terestre și marine. Conversia azotului poate fi realizată atât prin procese biologice, cât și prin procese fizico-chimice.

Transformările majore ale azotului sunt fixarea, nitrificarea, amonificarea, asimilarea și denitrificarea [4].

Transformarea azotului în numeroasele sale stări de oxidare este cheia productivității în biosferă și este foarte dependentă de activitățile unui ansamblu divers de microorganisme, cum ar fi bacteriile și ciupercile [4].

1.3 Impactul activităților umane asupra circuitului azotului

Impactul uman asupra circuitului azotului în natură este reprezentat de agricultura intensivă și dezvoltarea industrială. În ultimul secol, circuitul global al azotului a fost modificat semnificativ datorită surselor de azot antropice.

De la an la an apar mai multe activități umane care au un impact semnificativ asupra circuitului azotului în natură. Arderea combustibililor fosili, aplicarea îngrășămintelor pe bază de azot și alte activități pot crește dramatic cantitatea de azot disponibil biologic într-un ecosistem.

1.4 Forme de azot în apă

În sursele de apă subterane și de suprafață, azotul se regăsește sub mai multe forme, ce țin cont de natura sa și de starea de oxidare (la momentul determinării). După natura sa, azotul poate fi sub formă dizolvată sau sub alte forme: coloidal și/sau liber. Sub formă dizolvată, azotul poate fi sub formă de azot mineral și azot organic [5].

În tabelul următor sunt prezentate formele de azot mineral dizolvat în apă, precum și exprimarea chimică și starea de oxidare în care se regăsesc.

Tabelul 1.1. Forme de azot mineral dizolvat în apă, formă chimică și stare de oxidare [2].

Nr. crt.	Formă de azot	Formulă chimică	Stare de oxidare
1	Amoniac	NH ₃	-3
2	Ion amoniu	NH ₄ ⁺	-3
3	Azot gazos	N ₂	0
4	Ion azotit	NO ₂ ⁻	+3
5	Ion azotat	NO ₃ ⁻	+5

Concentrațiile azotaților în sursele de apă sunt în general reduse, dar pot atinge concentrații foarte mari ca urmare a infiltrațiilor din zonele agricole, a infiltrațiilor din depozitele de deșeuri neconforme sau a deversărilor apelor uzate neepurate sau insuficient epurate.

Azotul din apele uzate menajere este alcătuit din 60-70% amoniu și din 30-40% azot organic, ceea ce rezultă că amoniul este o sursă importantă de poluare, iar acesta crește, pe măsură ce crește concentrația azotului total din apele uzate menajere deversate în sursele de apă.

1.5 Amoniul

Amoniul este o sursă importantă de azot pentru mamifere și plante, acesta fiind utilizat în sinteza aminoacizilor, ADN-ului, ARN-ului și a proteinelor. Amoniul este produs endogen în toate speciile de mamifere. În mediul natural, amoniul provine atât din surse naturale, cât și din surse antropice [6].

Concentrațiile naturale ale amoniului în sursele de apă de suprafață și subterane sunt reduse. Prezența unor concentrații mai mari ale amoniului față de cele geogene în sursele de apă de suprafață, reprezintă un indicator important al poluării apei [7].

Amoniul în sine nu are efecte toxice asupra organismului uman sau animal și nu ar limita folosirea apei, importanța lui sanitară constă în faptul că el indică poluarea apei cu alte elemente chimice sau mai ales bacteriologice care pot avea efecte nocive asupra sănătății umane.

Concentrațiile de amoniu din sursele de apă naturale nedegradate sunt de obicei scăzute, dar concentrațiile de amoniu ce provin din agricultură intensivă, activități industriale și alte activități umane, au un impact negativ asupra surselor de apă.

În stațiile de tratare, concentrațiile amoniului în exces sunt nedorite deoarece prezența amoniului în exces în apă, duce la creșterea consumului de clor utilizat în dezinfecție și implicit la reducerea eficienței treptei de dezinfecție din stația de tratare. Amoniul poate interfera cu filtrele pentru reținerea manganului, deoarece oxigenul ar fi utilizat în mare parte pentru nitrificarea amoniului, rezultând o apă cu gust de pământ [7].

Prezența acestuia în rețelele de distribuție duce la dezvoltarea bacteriilor pe pereții conductelor din care este alcătuită rețeaua de distribuție și la oxidarea amoniului la azotiți și azotați, compuși toxici ce au efecte negative asupra sănătății umane.

1.6 Legislația în vigoare privind amoniul

Apa este o componentă indispensabilă vieții, mediului și dezvoltării societății. Dezvoltarea durabilă depinde în mare măsură de managementul surselor de apă, apa fiind o resursă vulnerabilă și limitată. Întrucât la nivel global, apa reprezintă o resursă limitată, este necesară o gospodărire a

surselor de apă existente, astfel încât să se asigure resurse de apă și pentru generațiile următoare [8].

Apa nu este un produs comercial, ci un bun comun și o resursă limitată care trebuie protejată și utilizată într-un mod sustenabil, atât din punctul de vedere al calității, cât și al cantității [9].

În România limita maxim admisibilă pentru amoniu în apa potabilă, conform Legii 458/2002 este de 0.50 mg/l [10]. Legea 458/2002 privind calitatea apei potabile din România, reprezintă transpunerea Directivei 98/83/CE (reformată prin Directiva 2184/2020/CE)..

În țările unde nu există legi și standarde privind calitatea apei potabile, de obicei există ținte ce trebuie atinse privind parametrii de calitate ai apei potabile, iar aceste ținte sunt luate de obicei valorile ghid stabilite de Organizația Mondială a Sănătății.

Conform Organizației Mondiale a Sănătății, amoniul se găsește în apa potabilă la concentrații sub nivelul celor ce au impact asupra sănătății umane, dar sunt specificate concentrațiile ce au impact asupra calității apei privind schimbarea gustului (35 mg/l) și mirosului (1.5 mg/l) acesteia [11].

2. Surse de apă cu concentrații ridicate de amoniu

2.1 Surse de impurificare / contaminare cu amoniu

Concentrațiile amoniului din sursele de apă naturale nedegradate, sunt de obicei scăzute. În realitate agricultura intensivă, infiltrațiile, efluenții menajeri și industriali, contribuie substanțial la poluarea cu amoniu a surselor de apă de suprafață și subterane. Sursele de poluare pot fi directe cum ar fi: ape uzate menajere și industriale, dejecții animale, levigat și infiltrații de la depozitele de deșeuri sau indirecte cum ar fi fixarea azotului, infiltrații de pe terenurile agricole, șantierelor de construcții și depunerile atmosferice [12] [13].

Concentrațiile amoniului în sursele de apă de suprafață variază sezonier și regional și sunt afectate de activitățile antropice. Concentrațiile amoniului în apa de suprafață variază sezonier, fiind mai mari iarna și primavara și mai scăzute vara și toamna.

Concentrațiile amoniului din râuri și lacuri sunt de obicei mai mici de 6 mg/l, iar în cazul unor concentrații mai mari, acestea pot indica o sursă de poluare antropică [14].

Concentrațiile naturale ale amoniului în sursele de apă subterane, sunt de obicei sub 0.2 mg/l, iar concentrații mai mari, până la 3 mg/l se regăsesc în zonele forestiere și în straturile bogate în substanțe humice și fier [7].

Datorită poluării cu amoniu a surselor de apă, concentrațiile amoniului în apele subterane au crescut considerabil de la an la an și conțin concentrații mai mari de amoniu față de sursele de apă de suprafață.

2.2 Surse de apă cu conținut ridicat de amoniu din România

În România sursele disponibile de apă sunt reprezentate de sursele subterane (foraje, izvoare) și sursele de suprafață (râuri, lacuri, fluviul Dunărea și Marea Neagră).

Conform unor înregistrări din anul 2009, pe râurile din bazinele hidrografice în care au fost înregistrate depășiri ale concentrațiilor amoniului peste limita maxim admisibilă conform Legii 458/2002, există în general poluatori industriali sau gospodării comunale care nu beneficiază de sisteme centralizate de colectare și epurare a apelor uzate.

În figura următoare este prezentată încadrarea lacurilor din România în categoriile de troficitate, în funcție de valorile nutrienților din apă, în anul 2009.

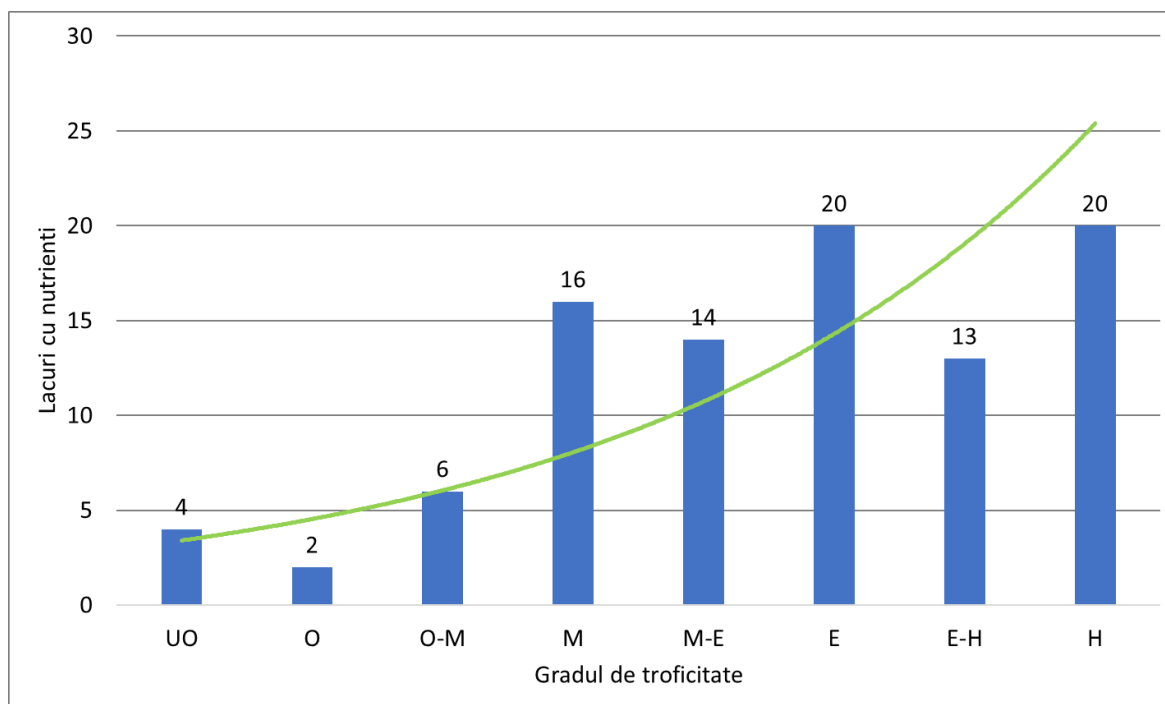


Figura 2.1. Gradul de troficitate al lacurilor din România în funcție de concentrațiile nutrienților în anul 2009 [8].

După cum se poate observa în graficul anterior, concentrațiile nutrienților în lacurile din România sunt foarte mari, ceea ce reflectă un număr mare de lacuri ce au o troficitate ridicată. Această troficitate ridicată indică la degradarea calității apei și afectează biodiversitatea din lacuri.

În figura următoare este prezentată variația contaminării cu amoniu a corpurilor de apă subterană din România, în intervalul de timp 2012-2017.

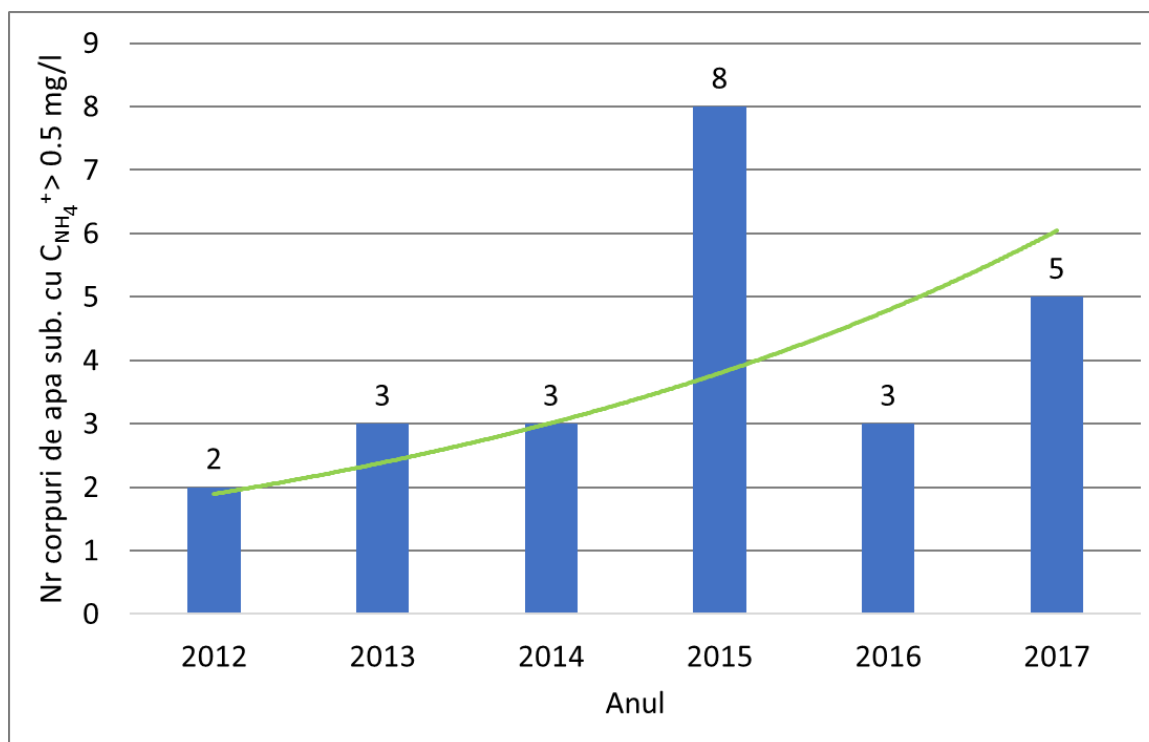


Figura 2.2. Variația contaminării cu amoniu a surselor de apă subterane din Romania [15] [16] [17] [18] [19].

După cum se poate observa în graficul anterior, tendința contaminării cu amoniu a surselor de apă subterană din România, este în creștere. Această tendință de creștere a concentrațiilor cu amoniu în apă duce la o degradare a calității apei brute și implicit la necesitatea unor tehnologii de eliminare a amoniului, ceea ce în final duce la creșterea tarifului apei furnizate la consumatori.

2.3 Surse de apă cu conținut ridicat de amoniu în alte țări

Contaminarea surselor de apă cu amoniu este un fenomen global, deoarece în toate țările există activități umane care duc la poluarea surselor de apă fie subterane sau fie de suprafață.

Contaminarea cu amoniu a râurilor din statele membre ale Uniunii Europene, conform concentrațiilor maxime ale amoniului înregistrate între anii 2001-2011, este foarte mare, în peste 90% din râuri au fost înregistrate depășiri ale concentrațiilor amoniului peste limita maxim admisibilă de 0.5 mg/l conform Legii 458/2002 și în peste 45% din cazuri au fost înregistrate concentrații ale amoniului ce depășesc 5 mg/l.

3. Stadiul actual privind tehnologiile de tratare a apei cu conținut ridicat de amoniu

De-a lungul timpului au fost dezvoltate mai multe metode de reducere a concentrației amoniului din apă și anume: metode fizice, chimice, biologice sau o combinație a acestor metode. Acestea includ în principal schimbători de ioni, filtrare biologică, stripare cu aer, clorare la breakpoint și osmoză inversă [20].

Deși există diverse tehnologii de eliminare a amoniului din apă, acestea sunt limitate. Limitările tehnologiilor actuale sunt date de costurile de operare ridicate, viteza scăzută de reducere/oxidare a amoniului, sensibilitate ridicată la pH, temperatură și la diverse elemente existente în apă [20].

3.1 Procese biologice

Procesele biologice utilizate în reducerea compușilor pe baza de azot din apă [21] pot fi împărțite în:

- Nitrificare - Primul proces presupune reducerea concentrației de amoniu din apă, prin oxidarea acestuia la azotat. Acest proces este realizat de specii specifice de bacterii, care oxidează secvențial amoniul la azotat cu formă intermediară de azotit;
- Denitrificare - Al doilea proces presupune reducerea concentrației azotatului din apă prin oxidarea acestuia la azot gazos. Spre deosebire de nitrificare, acest proces este realizat de diferite specii de bacterii.

3.1.1 Nitrificare

Nitrificarea reprezintă procesul biologic de oxidare a amoniului la azotat cu formă intermediară de azotit. Nitrificarea este realizată în mod uzual de speciile de bacterii *Nitrosomonas* și *Nitrobacter*. Ambele specii de bacterii sunt clasificate ca organisme autotrofe [5].

Procesul de nitrificare are loc la temperaturi cuprinse între 4 și 45°C, cu o temperatură optimă de 35°C pentru *Nitrosomonas* și o temperatură optimă de 35-42°C pentru *Nitrobacter* [2] [5].

Pentru o funcționare optimă a procesului de nitrificare se recomandă ca nivelul minim al concentrației de oxigen dizolvat să fie de 2 mg/l [5].

Raportul teoretic între alcalinitate și amoniu oxidat este de 7.1 mg CaCO₃/mg amoniu oxidat. În sistemele deschise care utilizează aerul ca sursă de oxigen, raportul de reducere a alcalinității este în general egal sau mai mic decât nivelul teoretic [2].

Pentru funcționarea procesului de nitrificare se recomandă ca pH-ul să fie menținut în intervalul 6.5-8, cu un pH optim de 7.2 [5].

Bacteriile nitrificatoare sunt susceptibile la o gamă largă de inhibitori organici și anorganici. Totuși, bacteriile nitrificatoare se pot adapta la mulți compuși inhibitori atunci când inhibitorii sunt prezenți în mod constant în apa brută, comparativ cu apariția unor concentrații mari datorită deversărilor accidentale în sursa de apă, a unor ape uzate industriale neepurate sau insuficient epurate.

3.1.2 Denitrificare

Denitrificarea reprezintă procesul biologic de oxidare în mai multe etape a azotatului la azot gazos cu ajutorul bacteriilor denitrificatoare.

Spre deosebire de nitrificare, o gamă relativ largă de bacterii poate realiza denitrificarea; inclusiv *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Archromobacter* și *Bacillus* [21].

Procesul de denitrificare este influențat de oxigenul dizolvat, având o concentrație maximă determinată pentru culturi pure de 0.2 mg/l, peste această concentrație se consideră că procesul de denitrificare se oprește. În practică se consideră că denitrificarea se oprește numai dacă concentrația oxigenului dizolvat este mai mare de 0.3-0.5 mg/l [5].

În procesul de denitrificare, viteza de reducere a azotatului este influențată de temperatură. La o scădere a temperaturii sub 20°C, procesul este mult mai influențat, față de cazul temperaturilor peste 20°C [5].

În procesul de denitrificare se produc bicarbonați, deci procesul este afectat de pH și alcalinitate. Alcalinitatea produsă este de 3.57 mg alcalinitate exprimată în CaCO₃, produsă pe mg de azot din azotat redus la azot gazos. [2].

Bacteriile denitrificatoare nu sunt în special sensibile la pH, dar valori ale pH-ului în afara intervalului 7-8.5, pot conduce la acumulări de subprodusi intermediari cum ar fi azotați, oxid nitric și oxid nitros [5].

Bacteriile denitrificatoare sunt mai sensibile la compuși inhibitori față de bacteriile nitrificatoare; de asemenea se ia în considerare abilitatea biomasei de aclimatizare la concentrații mai mari de substanțe inhibitoare [5].

3.2 Osmoza inversa

Procesul de osmoză inversă este un proces fizic de filtrare a apei printr-o membrană cu ochiurile foarte fine și se realizează la presiuni peste presiunea osmotică (5-8 MPa). Osmoza inversă reține în mod practic peste 95% din elementele prezente în apă și produce o apă ultrapură ce necesită remineralizare pentru a deveni potabilă [22].

Osmoza inversă are la bază proprietățile membranelor semipermeabile, ce permit trecerea apei prin membrană și reținerea substanțelor solide, cu excepția anumitor molecule organice foarte asemănătoare cu cele ale apei [23].

Utilizând tehnologia de filtrare prin osmoză inversă pentru reducerea concentrației de amoniu din apă, acesta poate fi reținut în proporție de peste 90% din apa ce se dorește a fi tratată.

3.3 Oxidarea chimică

Procesul de oxidare chimică are roluri importante în tratarea apei în scopul potabilizării, deoarece oxidanții chimici sunt utilizați pentru oxidarea anumitor compuși anorganici sau pentru îndepărtarea gustului și mirosului determinat de diverși compuși. În anumite cazuri, oxidanții sunt utilizați și pentru a îmbunătăți procesul de coagulare din stația de tratare [24].

Clorul este una dintre cele mai versatile substanțe chimice utilizate în tratarea apei și a apelor uzate și este singurul oxidant care reacționează cu amoniul.

Oxidarea amoniului din apă se face prin clorare la breakpoint. Doza de clor necesară pentru oxidarea amoniului se determină experimental, realizând curba de clorare. Curba de clorare indică punctul de breakpoint, iar după acest punct, clorul adăugat în apă are rol de clor rezidual.

Curba de clorare poate fi obținută experimental prin introducerea unor doze de clor din ce în ce mai mari în recipiente ce conțin aceeași apă. După un timp de contact de 30 de minute, se măsoară concentrația clorului total din fiecare recipient și astfel se obține curba de clorare la breakpoint prezentată în figura următoare.

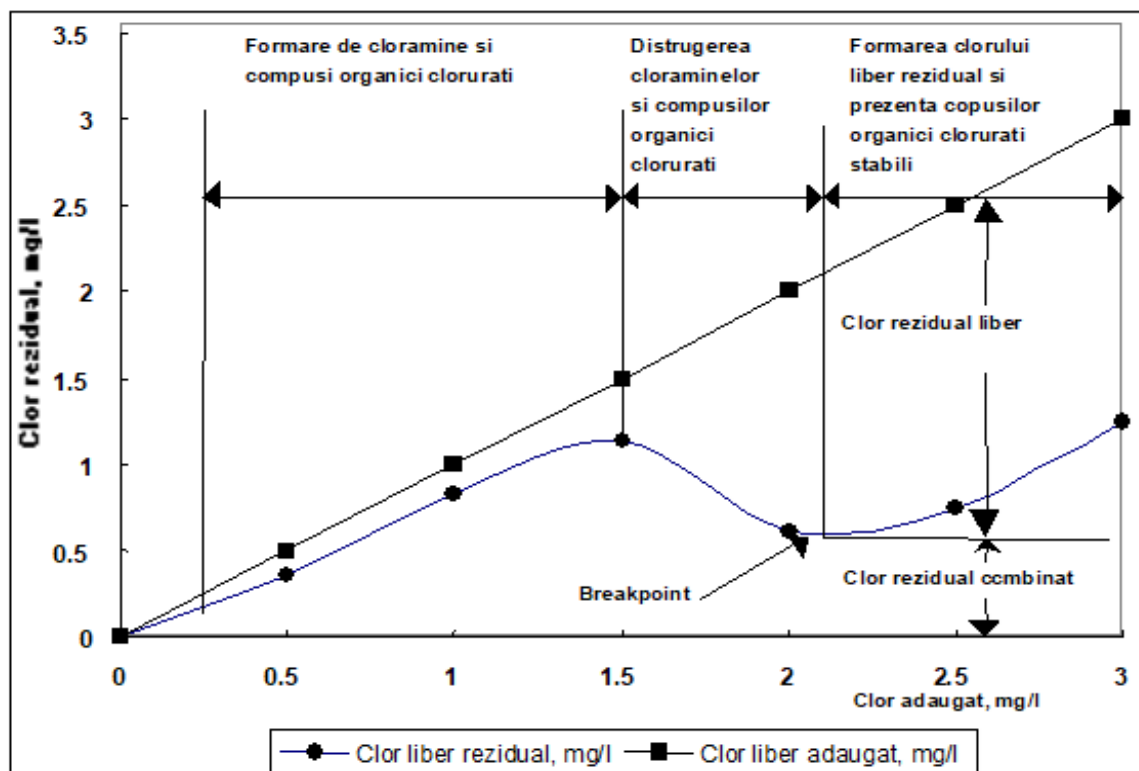


Figura 3.1. Curba de clorare [25].

3.4 Schimbători de ioni

Schimbătorii de ioni sunt substanțe granulare insolubile care au în structura lor moleculară funcțiuni acide sau bazice care se pot schimba, fără nicio modificare aparentă în aspectul fizic și fără deteriorare sau solubilizare, cu ioni pozitivi sau negativi din apă. Acest proces, cunoscut sub numele de schimb ionic, permite compoziției ionice a lichidului ce se dorește a fi tratat, să fie schimbată, fără a modifica numărul total de ioni din lichid, existenți înainte de schimb [23].

Zeoliții naturali (aluminosilicații cristalini) au fost primii schimbători de ioni utilizați în procesul de dedurizare a apei.

Selectivitatea zeoliților naturali pentru un anumit ion depinde foarte mult de originea acestuia, precum și de tipul de ioni deja prezenți în structură [26].

În cazul reducerii concentrațiilor amoniului din apă, există 3 zeoliți naturali foarte eficienți, în reținerea ionilor de amoniu, numiți clinoptilolit, modernit și mesolit, ultimii 2 zeoliți nefiind foarte răspândiți.

Odată cu dezvoltarea tehnologică, zeoliții au fost înlocuiți cu rășini sintetice datorită ratelor de schimb mai mari ale acestora, a duratei de viață mai mari și a capacității de tratare mult mai mare [23].

Atunci când se ajunge la finalul unui ciclu de schimb ionic, este necesară regenerarea schimbătorului de ioni.

Regenerarea se face prin introducerea unei soluții concentrate cu ioni A, în schimbătorul de ioni saturat cu ioni B, care să curgă în aceeași direcție cu epuizarea (regenerare în co-curent) sau în sens opus epuizării (regenerare în contracurent) [23].

3.5 Striparea cu aer

Striparea cu aer reprezintă transferul componentelor volatile ale unui lichid, într-un flux de aer. Compușii volatili au o presiune a vaporilor relativ ridicată și o solubilitate scăzută în apă, caracterizată de coeficientul legii lui Henry, care reprezintă distribuția sau repartitia la echilibru a unui contaminant de natură organică, între aer și apă [24].

Reducerea amoniului din apă poate fi efectuată prin aducerea de picături mici de apă în contact cu o cantitate mare de aer. Acest proces fizic este denumit desorbție, dar numele utilizat cel mai frecvent este de stripare cu aer a amoniului/amoniacului [21].

Pentru a elimina azotul amoniacal din apă, acesta trebuie să fie sub formă moleculară (NH_3) și nu sub forma ionului de amoniu (NH_4^+). Acest lucru se realizează prin creșterea pH-ului apei la 10 sau 11, de obicei prin adăugarea de var, ceea ce duce la transformarea ionilor de amoniu în amoniac și reducerea concentrației acestuia prin stripare cu aer. Reducerea concentrațiilor azotului amoniacal din apă prin stripare cu aer nu are efecte asupra concentrațiilor azotiților, azotaților și asupra azotului organic [21].

Principalele sisteme de stripare sunt de tip coloane cu medii suport și sunt utilizate în principal pentru îndepărtarea NH_3 , CO_2 , H_2S și compusii organici volatili (COV). Sistemele de tip turnuri cu medii suport au configurații de curgere în co-curent, cascadă, contracurent și curent încrucișat [24].

4. Biofiltre

4.1 Date generale

Procesele biologice utilizate în reducerea amoniului din apa destinată consumului uman, sunt în principal procese cu biomasă atașată. Aceste procese biologice au loc în bazine biologice numite biofiltre sau reactoare biologice. Biofiltrele sunt caracterizate de prezența microorganismelor care aderă la mediul suport sub forma unei pelicule fixate (biofilm).

Spre deosebire de alte tehnologii utilizate în reducerea concentrațiilor de amoniu din apă, biofiltrele au cel mai mic impact asupra mediului înconjurător și nu necesită consum mare de energie electrică. Având impact redus asupra mediului și costuri de operare foarte reduse, biofiltrele pot fi incluse în dezvoltarea durabilă a stației de tratare.

4.2 Tipuri de biofiltre

Biofiltrele sunt utilizate pentru tratarea apei potabile, epurarea apelor uzate (menajere și industriale), dar și pentru tratarea aerului.

Din punct de vedere al modului de funcționare și al mediului suport utilizat, biofiltrele utilizate în tratarea apei sunt:

- Biofiltrele percolatoare (trickling filter), în care mediul suport este de tip pachet. În acest tip de biofiltru, apa parcurge gravitațional mediul suport, sub forma unei pelicule subțiri, iar curgerea este cu suprafață liberă;
- Biofiltrele rotative, în care mediul suport este de tip disc;
- Biofiltrele submersate, în care mediul suport este în general reprezentat de un material granular imersat în masa de apă.

În general, biofiltrele utilizate în tratarea apei destinate consumului uman, sunt biofiltre submersate.

4.3 Biofilmul

Bacteriile nitrificatoare sau denitrificatoare se pot atașa pe diferite medii suport și se pot dezvolta sub forma unui film dens ce aparține unei matrice vâscoase-gelatinosă. Apa care urmează să fie tratată, trece peste acest film, sub forma unor pelicule subțiri ce conține substanțe organice dizolvate, amoniu și azotați, substanțe care sunt asimilate de biofilm datorită gradientilor de difuzie. Particulele în suspensie și coloidale, nu pot pătrunde prin suprafața biofilmului, dar sunt descompuse la suprafață în substanțe solubile. Oxigenul din apă și aerul din spațiile mediului suport, asigură necesarul de oxigen pentru reacțiile aerobe de la suprafața biofilmului. Producții rezultați din procesele metabolice sunt difuzați la exterior și sunt transportați în exteriorul sistemului, prin apa tratată [27].

4.4 Procesele implicate în biofilm

Punctul critic pentru reușita funcționării biofiltrului constă în controlul și menținerea biomasei în stare bună pe suprafața mediului suport. Deoarece performanța biofiltrului depinde de activitatea microbiană, o cantitate constantă de substrat (substanțe organice și nutrienți) este necesară pentru o funcționare de lungă durată și eficientă. În activitatea unui biofiltru apar 3

procese importante și anume fixarea microorganismelor, dezvoltarea microorganismelor și detașarea filmului de pe suport [5].

4.5 Factorii care afectează filtrarea biologică

Pe lângă factorii care afectează procesul biologic de nitrificare sau de denitrificare, eficiența unui biofiltru depinde și de tipul mediului suport utilizat, înălțimea stratului mediului suport, concentrația poluanților, timpul de contact și spălarea mediului suport.

Mediul suport reprezintă cel mai important factor al biofiltrării, deoarece acest mediu reprezintă suportul pentru creșterea bacteriilor. Există o mare varietate de medii suport utilizate în biofiltre și sunt reprezentate de: pietre, pietriș, nisip, materiale plastice și sintetice, zgură de furnal, antracit, plăci de azbest, lemn, zeoliți, cărbune activ granular și granule ceramice.

Mediile suport utilizate în biofiltre, ar trebui să asigure o suprafață adecvată pentru fixarea rapidă a biomasei, o suprafață mare pentru creșterea biomasei și o textură bună a suprafeței pentru a menține biomasa stabilă împotriva desprinderii premature [28].

Mai nou, a fost descoperit un nou tip de mediu suport din granule ceramice, care poate crește și îmbunătăți producția de apă. Granulele ceramice sunt realizate din argilă de înaltă calitate și se obțin prin măcinare, filtrare, turnare și calcinate. Produsul este reprezentat de granule uniforme, cu aspect roșu și maroniu. Acest mediu suport are o suprafață poroasă și o adsorbție puternică [29].

4.6 Biofiltre cu medii suport submersate

Interesul pentru biofiltrele cu medii suport submersate a crescut datorită apariției și dezvoltării materialelor plastice și a altor materiale, care au suprafețe mari necesare pentru dezvoltarea biofilmului cu bacterii. De asemenea, s-a demonstrat că aceste medii filtrante sunt foarte eficiente pentru procesul de nitrificare [27].

În funcție de modul de curgere a apei prin mediul suport, biofiltrele cu medii suport submersate pot fi:

- Cu flux ascendent;
- Cu flux descendent.

Biofiltrele cu medii suport submersate cu flux ascendent, în funcție de gradul de expandare al patului pot fi:

- Cu pat fix;
- Cu pat fluidizat;
- Cu pat expandat;

5. Descrierea echipamentelor și a standului experimental

5.1 Scopul testelor experimentale

Pentru a reduce concentrația amoniului din apă, în cadrul determinărilor experimentale realizate, s-a utilizat procesul biologic de nitrificare, cu biomasă atașată. În cadrul acestui proces, amoniul din apa brută este oxidat la azotit și în final la azotat cu ajutorul bacteriilor nitrificatoare. Reducerea concentrației azotaților din apă nu a făcut obiectul determinărilor experimentale din prezenta teză de doctorat.

Obiectul principal al determinărilor experimentale l-a reprezentat determinarea eficienței biofiltrelor în reducerea concentrațiilor amoniului în apă. De asemenea, influența concentrației de amoniu din apa brută asupra procesului de nitrificare, influența timpului de contact și comportarea stratului filtrant în ceea ce privește eficiența de nitrificare au fost obiective ale cercetărilor experimentale.

Pe lângă acestea, în cadrul testelor experimentale s-a urmărit și determinarea impactului schimbării bruște a concentrației amoniului din apa brută asupra eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației acestuia din apă, comparativ cu eficiența biofiltrelor obținută după o perioadă de o săptămână, în care, în biofiltre s-a introdus apă brută sintetică cu aceeași concentrație a amoniului.

5.2 Instalația pilot

Cercetările experimentale au fost realizate pe o instalație pilot ce face parte din Complexul de Laboratoare Colentina, și au urmărit determinarea eficienței biofiltrelor în reducerea amoniului din apa brută în funcție de mediul suport din biofiltru.

În figura următoare este prezentată schema tehnologică a instalației pilot de biofiltre.

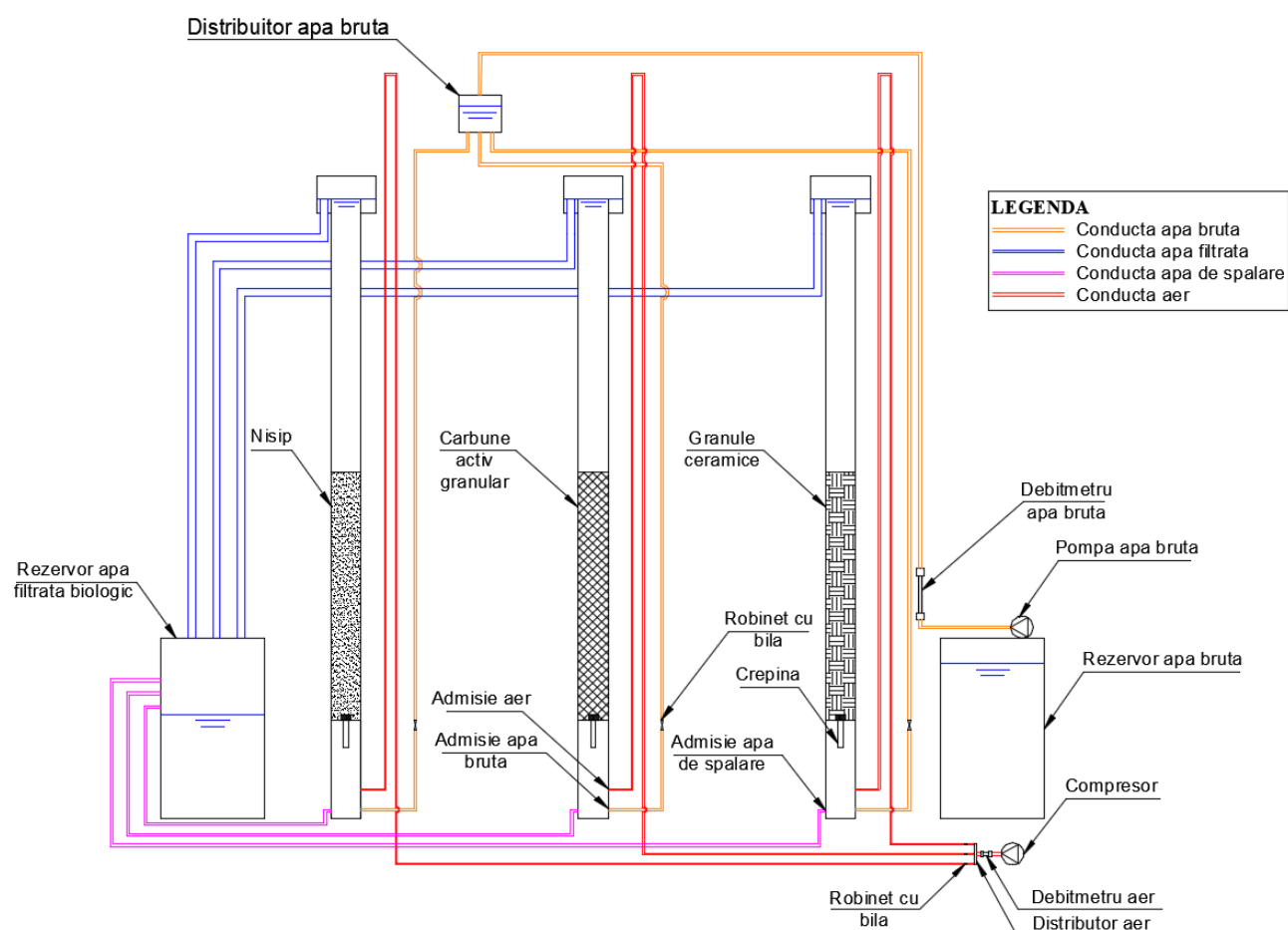


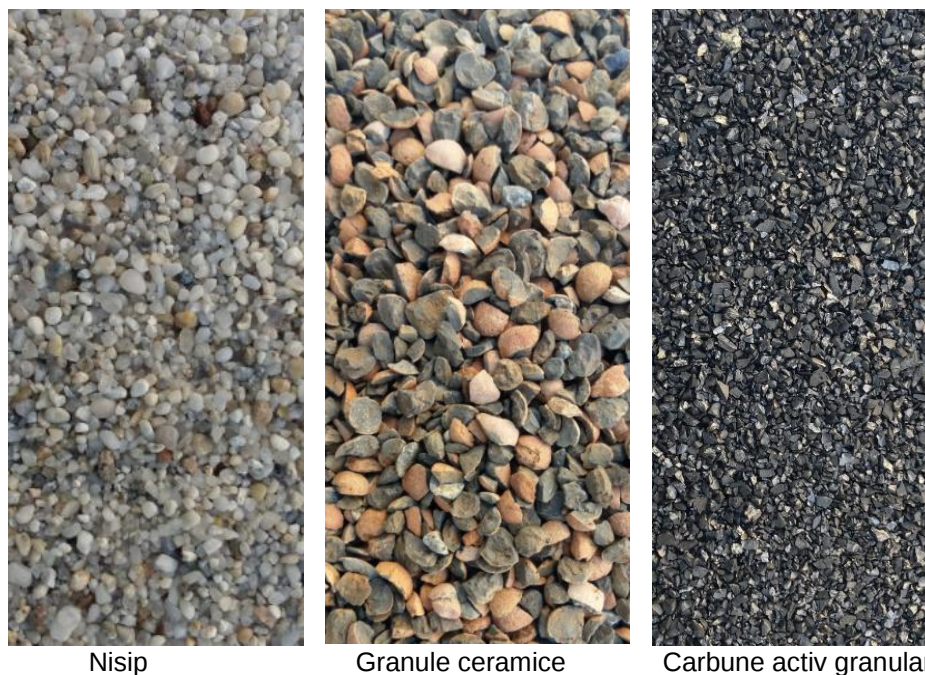
Figura 5.1. Schema tehnologică instalație de filtrare biologică.

Mediile de filtrare utilizate au fost: nisip, granule ceramice și cărbune activ granular. Caracteristicile acestora sunt prezentate în tabelul următor

Tabelul 5.1. Caracteristici medii filtrante.

Nr. Crt.	Mediu suport	Dimensiuni granule [mm]	Înălțimea mediului suport in biofiltru [m]	Volumul mediului suport in biofiltru [m ³]
1	Nisip	0.95 ± 0.58	1.00	0.00785
2	Granule ceramice	3.28 ± 2.14	1.00	0.00785
3	Cărbune activ granular	0.78 ± 0.60	1.00	0.00785

Mediile suport utilizate în cercetările experimentale sunt prezentate în figura următoare.



Nisip

Granule ceramice

Carbune activ granular

Figura 5.2. Medii suport.

Viteza de filtrare corespunzătoare diferitelor debite introduse în filtrele biologice este prezentată în tabelul următor.

Tabelul 5.2. Viteza de filtrare în funcție de debitul de exploatare.

Nr. Crt.	Debit		v_F (m/h)
	(l/h)	(m ³ /h)	
1	10	0.010	1.27
2	15	0.015	1.91
3	20	0.020	2.55
4	25	0.025	3.18
5	30	0.030	3.82
6	35	0.035	4.46
7	40	0.040	5.10

5.3 Metode de analiză

Pentru determinarea parametrilor de calitate ai apei brute și ai apei filtrate biologic, s-au utilizat echipamentele existente în cadrul Complexului de Laboratoare Colentina.

În tabelul următor sunt prezentați parametrii de calitate apă, analizați în cadrul testelor experimentale, dar și metodele și echipamentele utilizate în determinarea acestora.

Tabelul 5.3. Parametrii de calitate apă brută și apă filtrată analizați.

Nr. crt.	Parametru de calitate analizat	Reactivi utilizați	Metoda utilizată	Echipamente de laborator
1	Amoniu	Reactiv Nessler Stabilizator mineral Alcool polivinilic	HACH – USEPA ^a Nessler Method ^b	Spectrofotometru HACH – DR3900
2	Azotați	Reactiv pudră NitraVer 5	HACH - Cadmium Reduction Method	

Nr. crt.	Parametru de calitate analizat	Reactivi utilizați	Metoda utilizată	Echipamente de laborator
3	Azotiți	Reactiv pudră NitrVer 3	HACH - USEPA Diazotization Method ^c	
4	Fosfor	Test cuvetă LCK 349	HACH - LCK349 Fosfor total / Fosfat orto	Spectrofotometru HACH – DR3900; Termostat cu căldură uscată cu 2 blocuri – LT200;
5	pH	-	SR EN ISO 10523:2012	Multimetru digital de laborator cu doua canale - HQ440D; PH-metru Marvel WTW – pH526
6	Conductivitate	-	SR EN 27888:1997	Multimetru digital de laborator cu două canale - HQ440D
7	Oxigen dizolvat	-	SR EN 25813:2000/C91:2009	
8	Temperatură	-	-	
9	Fier	Reactiv pudră FerroVer	HACH – USEPA ^d FerroVer Method ^e	Spectrofotometru HACH – DR3900
10	Alcalinitate	Metil orange Acid clorhidric 0.1N	SR EN ISO 9963-1:2002	-
11	CCO-Mn	Acid sulfuric 1:3 Permanganat de potasiu 0.01N Acid oxalic 0.01N	SR EN ISO 8467/2001	Reșou electric

^a - USEPA acceptat pentru analiza apelor uzate (este necesară distilarea), Metoda 350.2;

^b - adaptat de la metode standard pentru analiza apei și a apei uzate, 4500-NH₃ B si C, Ediția 15;

^c - USEPA aprobat pentru analiza apelor uzate, Registrul Federal, 44 (85), 25505 (1 mai 1979);

^d - USEPA aprobat pentru raportarea analizei apelor uzate, Registrul Federal, 27 iunie 1980; 45 (126: 43459);

^e - adaptat de la metode standard pentru analiza apei și a apei uzate.

Senzorul de oxigen și reactivii chimici utilizați pentru determinarea parametrilor de calitate amoniu, azotați, azotiți și fosfor fac parte dintr-o finanțare primită de la HACH LANGE S.R.L.

6. Rezultatele cercetărilor experimentale

6.1 Apa utilizată în testele experimentale

Cercetările experimentale au presupus procesele biologice cu biomasă atașată, iar pentru a ajuta amorsarea procesului biologic și menținerea stabilității acestuia, s-a decis utilizarea unei ape netratate, cu potențial de dezvoltare bacteriologic, ce provine de la un foraj, din apropierea municipiului București.

În tabelul următor sunt prezentați parametrii de calitate ai apei brute captate din forajul F1 și utilizate în cadrul testelor experimentale.

Tabelul 6.1. Parametrii de calitate apă brută foraj F1.

Nr. Crt.	Parametru de calitate	Valori minime	Valori medii	Valori maxime
1	Amoniu [mg/l]	0.17	0.63	1.12
2	Azotați [mg/l]	91.80	146.40	230.10
3	Azotiți [mg/l]	0.040	0.285	0.575
4	Fosfor [mg/l]	0.029	0.032	0.036
5	Fier [mg/l]	0.020	0.025	0.030
6	Alcalinitatea [mval/l]	2.65	3.54	4.500
7	pH	6.71	7.78	8.24
8	Conductivitate [μ S/cm]	845.00	1089.38	1327.00

Conform rezultatelor testelor realizate, concentrația amoniului în apa brută de la forajul F1 a variat în perioada testelor între 0.17-1.12 mg/l.

Având în vedere că, concentrația existentă a amoniului în apa brută din foraj a fost de maxim 1.12 mg/l și că în cadrul testelor s-a propus determinarea eficienței biofiltrelor până la concentrații de aproximativ 10 mg/l amoniu în influent, s-a preparat apă brută sintetică. Ridicarea concentrației de amoniu în apa brută până la concentrația dorită, s-a realizat prin adăugarea unor doze de clorură de amoniu.

6.2 Amorsarea procesului biologic

Spre deosebire de alte tehnologii existente pentru reducerea concentrației amoniului din apă, biofiltrele nu pot fi utilizate imediat, ci au nevoie de o perioadă de amorsare a procesului biologic. Pentru realizarea testelor experimentale a fost nevoie de o perioadă de amorsare a procesului biologic, respectiv o perioadă de dezvoltare a bacteriilor necesare pentru a reduce amoniul din apă (*Nitrosomonas* și *Nitrobacter*).

În perioada de amorsare a procesului biologic, apa brută utilizată în procesul de filtrare biologică a fost înlocuită de 3-4 ori pe săptămână, cu apă proaspătă din forajul F1.

6.3 Etapele experimentale

În cadrul testelor experimentale au fost propuse și realizate 3 etape de testare, în care a fost analizată eficiența biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apă, în funcție de: mediul suport utilizat pentru atașarea microorganismelor, concentrația amoniului în apă și timpul de

contact dintre apă și biomasa atașată, precum și analiza variației concentrației amoniului în stratul filtrant al fiecărui biofiltru.

În tabelul următor sunt prezentate debitele de apă brută și concentrațiile amoniului în apa brută din cele 3 etape experimentale.

Tabelul 6.2. Etape experimentale.

Etapă	Test	Q_{AB} [l/h]	$Q_{AB/filtru}$ [l/h]	C_{amoniu} [mg/l]	Observații
I	1	60	20	$\cong 2$	Fără adaos de acid fosforic
	2	60	20	$\cong 5$	
	3	60	20	$\cong 10$	
II	1	105	35	$\cong 2$	
	2	105	35	$\cong 5$	
	3	105	35	$\cong 10$	
III	-	60	20	$\cong 5$	Testul 1 din etapa I
	1	60	20	$\cong 5$	Cu adăugare de acid fosforic

Denumirile utilizate pentru concentrațiile amoniului în cadrul acestei teze de doctorat sunt:

- Concentrații reduse: 0.5-4 mg/l;
- Concentrații medii: 4-8 mg/l;
- Concentrații mari/ridicate: 8-12 mg/l.

6.4 Modul de lucru de pe parcursul cercetărilor experimentale

După amorosarea procesului biologic s-a demarat activitatea de realizare a testelor experimentale.

Amorsarea procesului biologic a fost verificată prin teste de calitate apă brută și apă filtrată biologic, verificând în mod deosebit dacă biofiltrele reduc concentrația amoniului din apa influentă în instalație.

Toate determinările experimentale au fost făcute la final de săptămână, conform următorului mod de lucru:

- La finalul săptămânii în care s-a constatat amorsarea procesului biologic, în instalație a fost introdusă apă brută cu concentrația amoniului în apă și cu debitul specifice testului 1 din etapa I;
- După 2 ore, la finalul primului ciclu de filtrare biologică au fost prelevate probe de apă și a fost determinat impactul schimbării bruște a concentrației amoniului în apă de la concentrația din perioada de amorsare la cea din testul 1 etapa I;
- Pe toată durata săptămânii următoare, instalația a funcționat cu circuit închis, cu debitul și concentrația amoniului aproximativ egale cu cele din testul 1, etapa I;
- La finalul saptamanii următoare au loc determinările experimentale corespunzătoare testului 1 din etapa I, privind determinarea eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului în apă și variația concentrației amoniului în stratul filtrant.
- În aceeași zi, după ce au fost închise determinările testului 1 din etapa I, în instalație a fost introdusă apă brută cu concentrația amoniului în apă și cu debitul specifice testului 2 din etapa I;
- După 2 ore, (2 ore în etapele I și III, respectiv 1 oră în etapa II) la finalul primului ciclu de filtrare biologică au fost prelevate probe de apă și a fost determinat impactul schimbării

bruște a concentrației amoniului în apă de la concentrația din testul 1 etapa I la cea din testul 2 etapa I;

- Se urmăresc pașii enumerați anterior pentru toate testele.

În următoarea figură sunt prezentate imagini din laborator, în timpul determinării parametrilor de calitate apă pentru probele prelevate.



Figura 6.1. Imagini din laborator, de la realizarea analizelor de calitate apă.

6.5 Teste experimentale în etapele I și II

6.5.1 Eficiența biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apă brută

Determinarea eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apă brută influentă în biofiltre, a fost realizată prin determinarea parametrilor de calitate a apei pentru probe de apă brută și probe de apă filtrată biologic pentru fiecare biofiltru.

Funcționarea biofiltrelor a fost monitorizată prin măsurători ai factorilor care influențează procesul biologic, cum ar fi temperatura, pH-ul și oxigenul dizolvat.

6.5.1.1 Eficiența reducerii concentrației amoniului din apă brută în etapa I

Prima etapă a constat din 3 teste, în care, în fiecare biofiltru a fost introdusă apă brută cu un debit de 20 l/h și cu 3 concentrații diferite ale amoniului (câte o concentrație pentru fiecare test).

În figura următoare sunt prezentate eficiențele de reținere a amoniului obținute pe fiecare biofiltru în funcție de concentrația amoniului din apă introdusă în biofiltre, după operarea timp de o săptămână cu concentrație aproximativ egală de amoniu în apă brută.

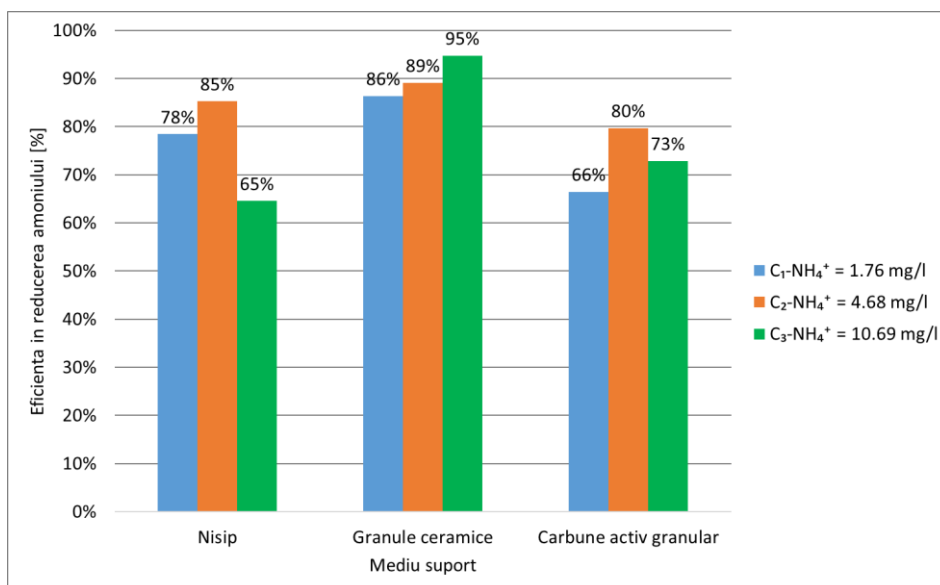


Figura 6.2. Eficiența reducerii concentrației amoniului din apa brută în etapa I.

Conform figurii anterioare, indiferent de concentrațiile amoniului din apa brută introdusă în biofiltre în etapa I, cele mai mari eficiențe în reducerea concentrației amoniului din apă au fost obținute pentru biofiltrul ce are ca mediu suport granule ceramice. Pentru acest biofiltru, se observă că pe măsură ce crește concentrația amoniului din apa brută, crește și eficiența biofiltrului în reducerea concentrației amoniului.

Biofiltrul ce utilizează ca mediu suport nisip, are eficiențe mai mari în reducerea concentrației amoniului, la o concentrație redusă (1.76 mg/l) sau medie (4.68 mg/l) a acestuia în apa brută, față de biofiltrul cu cărbune activ granular, dar la o concentrație mare (10.69 mg/l), biofiltrul cu cărbune activ granular este mai eficient față de biofiltrul cu nisip.

Atât pentru biofiltrul cu nisip, cât și pentru biofiltrul cu cărbune activ granular, cea mai mare eficiență este obținută la o concentrație medie (aproximativ 5 mg/l) a amoniului în apa brută.

Performanțele biofiltrelor nu au fost afectate de temperatură, pH și oxigen dizolvat, rezultatele obținute pentru acești parametri fiind în limitele necesare ca procesul biologic să funcționeze cu succes.

6.5.1.2 Eficiența reducerii concentrației amoniului din apa brută în etapa a IIa

Etapa a IIa fost similară etapei I, singura diferență dintre cele 2 etape fiind reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată, prin creșterea debitului de apă introdusă în instalație. În acesta etapă, în fiecare biofiltru a fost introdusă apă brută cu un debit de 35 l/h și cu 3 concentrații diferite ale amoniului (câte o concentrație pentru fiecare test).

În figura următoare sunt prezentate eficiențele de reținere a amoniului obținute pe fiecare biofiltru în funcție de concentrația amoniului din apa introdusă în biofiltre, după operarea timp de o săptămâna cu concentrație aproximativ egală de amoniu în apa brută.

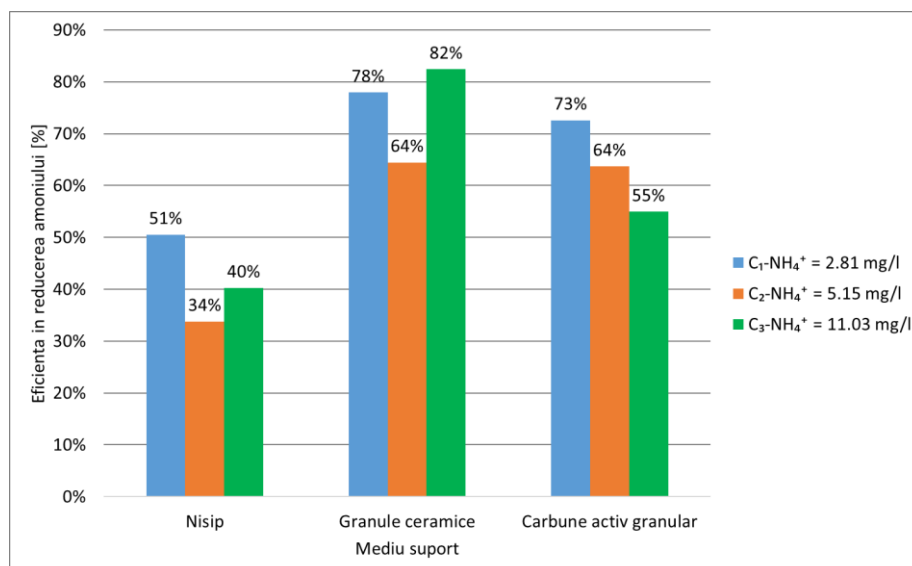


Figura 6.3. Eficiența reducerii concentrației amoniului în etapa a IIa.

Conform figurii anterioare, se observă că la reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată, cele mai mari eficiențe în reducerea amoniului au fost obținute pentru biofiltrul cu granule ceramice, urmat de biofiltrul cu cărbune activ granular și biofiltrul cu nisip.

Comparând rezultatele obținute în cele 2 etape pentru biofiltrul cu granule ceramice, se observă că în etapa II, eficiențele obținute în reducerea amoniului sunt diferite față de etapa I. Astfel, pentru domenii de concentrație redusă (2 mg/l eficiența de reținere a scăzut de la 86% la 78%), pentru domenii de concentrație medie (5 mg/l aceasta a scăzut de la 89% la 64%) iar pentru domeniu de concentrații ridicate (10 mg/l acesta a scăzut de la 95% la 82%). S-a menționat însă cea mai mare eficiență pentru domeniul de concentrații ridicate.

Pentru biofiltrul cu mediu suport nisip, reducerea timpului de contact a influențat semnificativ eficiențele de reținere. Astfel, pentru domenii de concentrație redusă (2 mg/l eficiența de reținere a scăzut de la 78% la 51%), pentru domenii de concentrație medie (5 mg/l aceasta a scăzut de la 85% la 34%) iar pentru domeniu de concentrații ridicate (10 mg/l aceasta a scăzut de la 65% la 40%).

Și biofiltrul cu cărbune activ granular este afectat de reducerea timpului de contact. Astfel, pentru domenii de concentrație redusă (2 mg/l eficiența de reținere a crescut de la 66% la 73%), pentru domenii de concentrație medie (5 mg/l aceasta a scăzut de la 80% la 64%) iar pentru domeniu de concentrații ridicate (10 mg/l aceasta a scăzut de la 73% la 55%).

Pentru biofiltrul cu cărbune activ granular, se observă că pe măsură ce crește concentrația amoniului din apa brută, scade eficiența biofiltrului în reducerea concentrației amoniului.

Comparând eficiențele obținute în etapa I cu cele obținute în etapa II, se observă o scădere a acestora în etapa II, datorită reducerii timpului de contact dintre apă și biomasa atașată, dar în același timp se poate observa că și în cazul reducerii timpului de contact, eficiențele cele mai bune în reducerea amoniului sunt reprezentate de biofiltrul ce are granule ceramice, ca mediu suport.

Similar etapei I, în etapa II pH-ul, temperatura, oxigenul dizolvat și conductivitatea, au fost în limitele necesare funcționării procesului biologic de nitrificare. Concentrația fosforului în apa brută a fost redusă nesemnificativ după filtrarea biologică.

6.5.2 Impactul schimbării bruște a concentrației amoniului din apa brută asupra eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apa brută

Aceste teste au fost realizate în scopul determinării impactului schimbării bruște a concentrației amoniului din apa brută asupra eficienței biofiltrelor în reducerea amoniului. Adică, aceste teste au analizat comportamentul biofiltrelor la trecerea bruscă de la o concentrație la alta.

În figura următoare sunt prezentate eficiențele obținute pe fiecare biofiltru în vederea reducerii concentrației amoniului din apă, în funcție de mediul suport al biofiltrelor și în funcție de concentrația amoniului din apă introdusă în biofiltre, la schimbarea bruscă a concentrației amoniului.

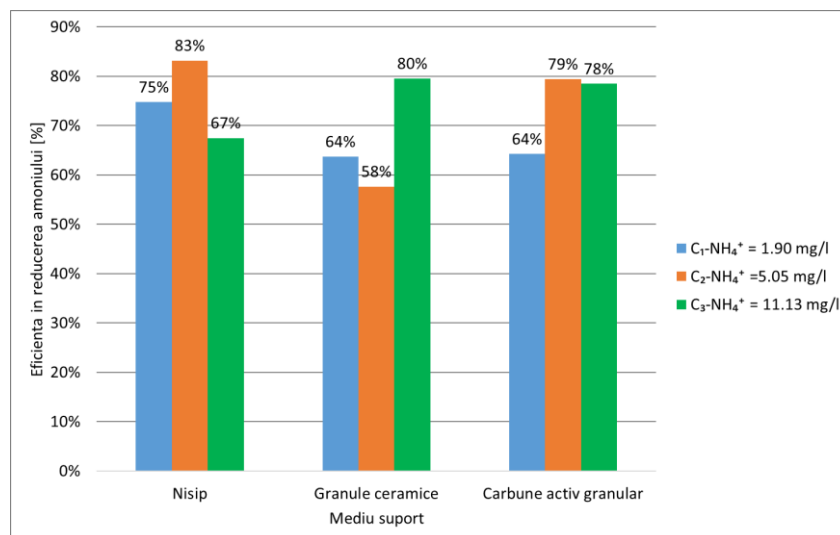


Figura 6.4. Eficiența reducerii concentrației de amoniu în funcție de mediul suport utilizat și de concentrația amoniului din apa brută introdusă în biofiltre, la schimbarea bruscă a concentrației amoniului – etapa I.

În figura următoare sunt prezentate eficiențele obținute pe fiecare biofiltru în vederea reducerii concentrației amoniului din apă, în funcție de mediul suport al biofiltrelor și în funcție de concentrația amoniului din apa introdusă în biofiltre, la schimbarea bruscă a concentrației amoniului.

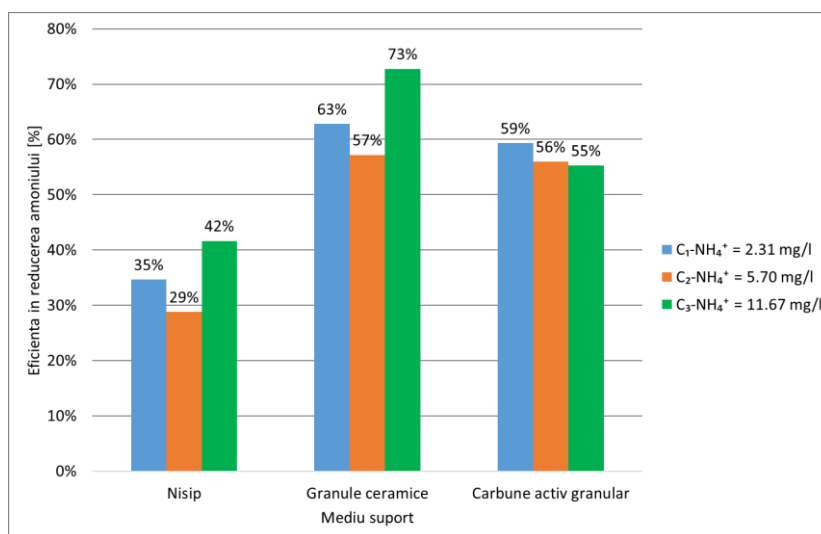


Figura 6.5. Eficiența reducerii concentrației de amoniu în funcție de mediul suport utilizat și de concentrația amoniului din apa brută introdusă în biofiltre, la schimbarea bruscă a concentrației amoniului – etapa a IIa.

Având în vedere că nu există scăderi masive ale eficienței biofiltrelor, atunci când concentrația amoniului din apa brută se schimbă brusc, aceste rezultate de la schimbarea bruscă a concentrației amoniului din apă nu reflectă cu exactitate eficiența biofiltrelor, existând posibilitatea ca după câteva ore de funcționare biofiltrul cu granule ceramice să obțină eficiențe asemănătoare cu cele anterioare.

6.5.3 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant

În același timp cu determinarea eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apa brută influentă în instalație a fost determinată și variația concentrației amoniului în stratul filtrant. Această variație s-a determinat numai pentru biofiltrul cu nisip și biofiltrul cu granule ceramice.

6.5.3.1 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant din biofiltrul cu nisip

6.5.3.1.1 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în funcție de concentrația amoniului din apa brută

Pentru a determina variația concentrației amoniului în stratul filtrant, au fost prelevate probe de apă din 4 puncte, adică de la intrarea în filtru, din stratul inferior ($H=0.3$ m), din stratul superior ($H=0.7$ m) și de la ieșirea din stratul filtrant ($H=1$ m). Probele de apă de la intrarea și ieșirea din biofiltru sunt probele de apă pentru care s-a determinat și eficiența reducerii concentrației amoniului din apă.

În figura următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant, când în biofiltru se introduce apă brută cu trei concentrații diferite ale amoniului și cu un debit constant de 20 l/h.

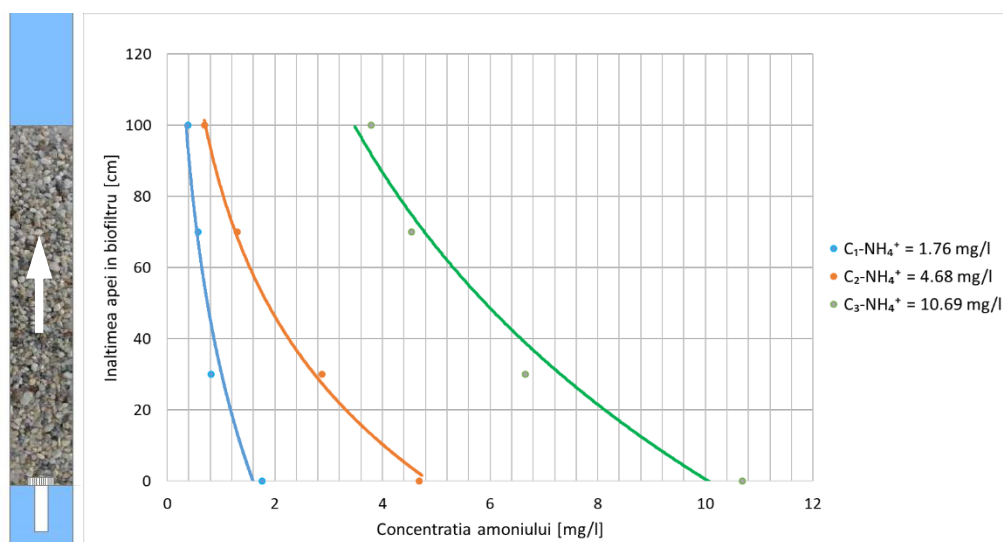


Figura 6.6. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu nisip în etapa I.

După cum se poate observa în figura de mai sus, indiferent de concentrația amoniului din apa brută, amoniul este oxidat cel mai mult în stratul inferior, urmat de stratul mijlociu și stratul superior, rezultând că cele mai active bacterii se află în stratul inferior. Se poate observa că în cazul unor concentrații de 1.76 mg/l și 4.68 mg/l ale amoniului în apa brută preparată, concentrația

amoniului în apa filtrată biologic este redusă până sub sau în apropierea limitei maxim admisibile conform Legii 458/2002, iar în cazul unei concentrații de 10.69 mg/l, concentrația amoniului după filtrarea biologică este redusă până la 3.79 mg/l.

În figura următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant, când în biofiltru se introduce apă brută cu trei concentrații diferite ale amoniului și cu un debit constant de 35 l/h.

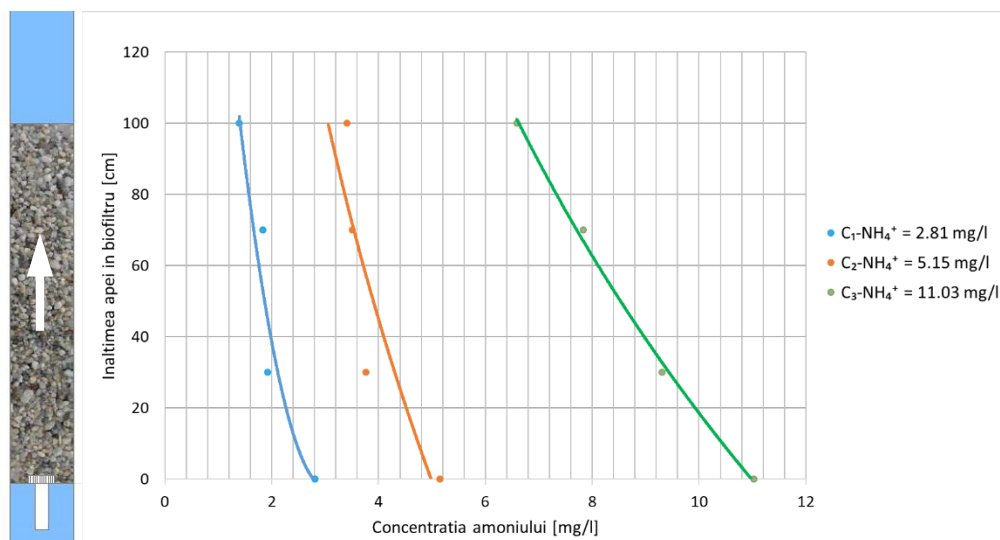


Figura 6.7. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu nisip în etapa a IIa.

După cum se poate observa în figura anterioară, concentrația amoniului este redusă cel mai bine în stratul inferior. Un alt aspect care demonstrează că biomasa atașată din stratul inferior este cea mai activă, este reprezentat de variația eficienței reducerii concentrației amoniului în stratul filtrant.

6.5.3.1.2 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în funcție de debitul de apă brută introdus în instalație

În figurile următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant, în cele 2 etape. Scopul acestor figuri este de a observa cu exactitate care este impactul reducerii timpului de contact dintre apă și biomasa atașată, separat pentru fiecare tip de concentrație.

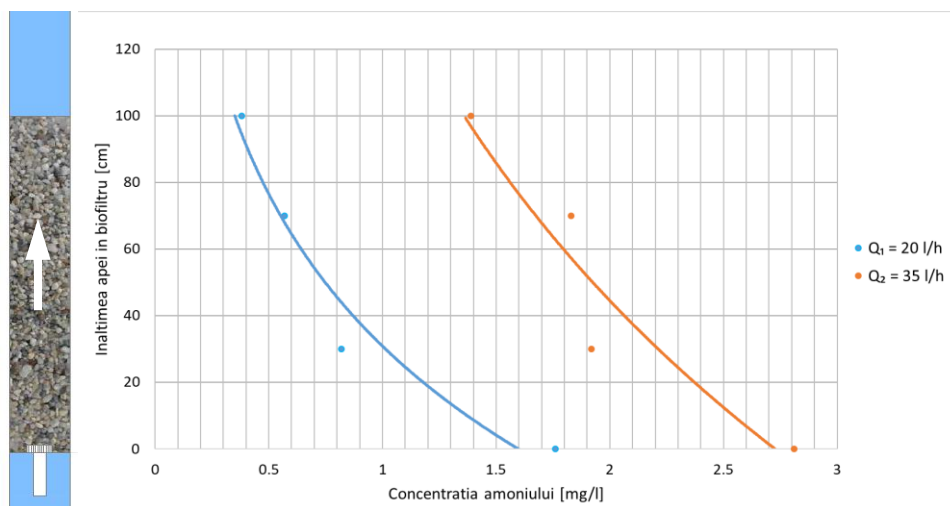


Figura 6.8. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu nisip – concentrații reduse (1.76 și 2.81 mg/l) ale amoniului în apa brută.

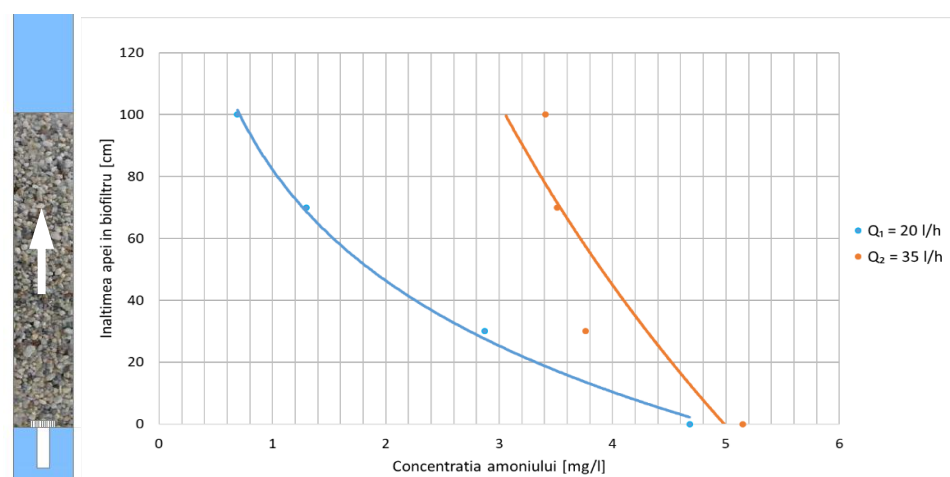


Figura 6.9. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu nisip – concentrații medii (4.68 și 5.15 mg/l) ale amoniului în apa brută.

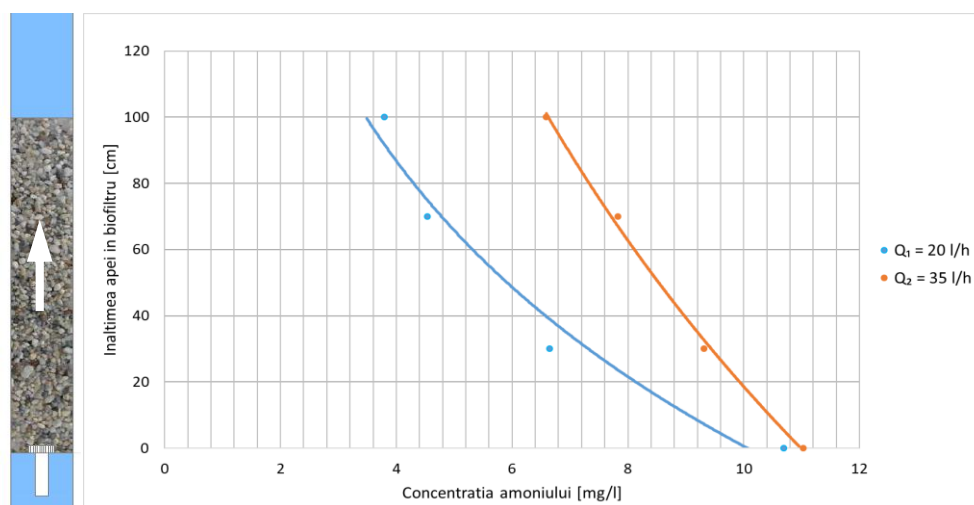


Figura 6.10. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu nisip – concentrații mari (10.69 și 11.03 mg/l) ale amoniului în apa brută.

După cum se poate observa în figurile anterioare, la o creștere a debitului de apă brută, scade timpul de contact dintre apă și biomasa atașată, ducând la o scădere a eficienței biofiltrelor în reducerea concentrațiilor amoniului din apă. Se mai poate observa că stratul inferior este mai puțin afectat de reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată.

6.5.3.2 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant din biofiltrul cu granule ceramice

6.5.3.2.1 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în funcție de concentrația amoniului din apa brută

Pentru a determina variația concentrației amoniului în stratul filtrant din biofiltrul cu granule ceramice, au fost prelevate probe de apă din 4 puncte, adică de la intrarea în filtru, din stratul inferior ($H=0.3$ m), din stratul superior ($H=0.7$ m) și de la ieșirea din stratul filtrant ($H=1$ m). Probele de apă de la intrarea și ieșirea din biofiltru sunt probele de apă pentru care s-a determinat și eficiența reducerii concentrației amoniului din apă.

În figura următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant, când în biofiltru se introduce apă brută cu trei concentrații diferite ale amoniului și cu un debit constant de 20 l/h.

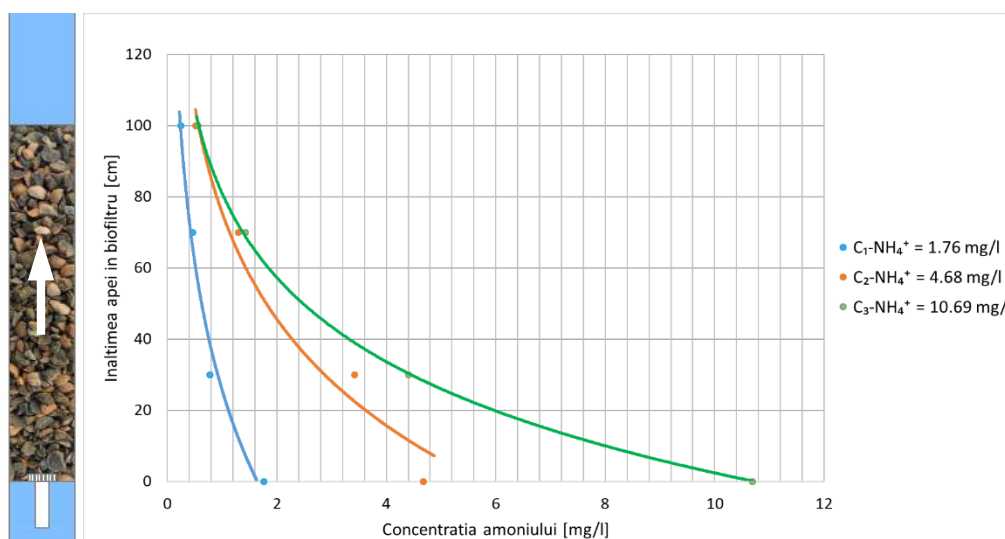


Figura 6.11. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu granule ceramice în etapa I.

După cum se poate observa în figura de mai sus, pentru toate cele 3 concentrații ale amoniului din apa brută introdusă în biofiltru, concentrația amoniului este redusă mai mult în stratul inferior, urmat de stratul mijlociu și stratul superior, rezultând că cele mai active bacterii se află în stratul inferior.

În figura următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant, când în biofiltru se introduce apă brută cu trei concentrații diferite ale amoniului și cu un debit constant de 35 l/h.

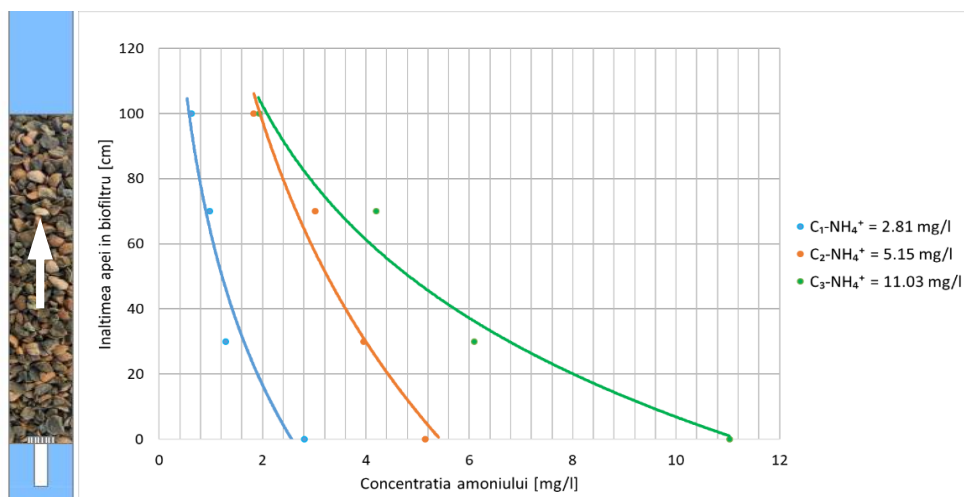


Figura 6.12. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant pentru biofiltrul cu granule ceramice în etapa a IIa.

Conform figurii anterioare, indiferent de ce concentrație a avut amoniul în apa brută introdusă în biofiltru, concentrația amoniului este redusă cel mai mult în stratul inferior, urmat de stratul superior și stratul mijlociu, rezultând că cele mai active bacterii se află în stratul inferior. Se poate observa că în funcție de concentrația amoniului din apa brută, acesta este redusă în cantități mai mari la concentrații mai mari. Se poate observa că în cazul unei concentrații de 2.81 mg/l a amoniului în apa brută, după filtrarea biologică concentrația amoniului este redusă aproape de limita maxim admisibilă conform Legii 458/2002 (la o diferență de sub 0.15 mg/l), iar în cazul unor concentrații de 5.15 și 11.03 mg/l în apa brută, concentrația amoniului în apa filtrată biologic amoniul este redusă până la sub 2 mg/l.

6.5.3.2.2 Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în funcție de debitul de apa brută introdus în instalație

În figurile următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant, în funcție de debitul de apă brută introdus în biofiltru.

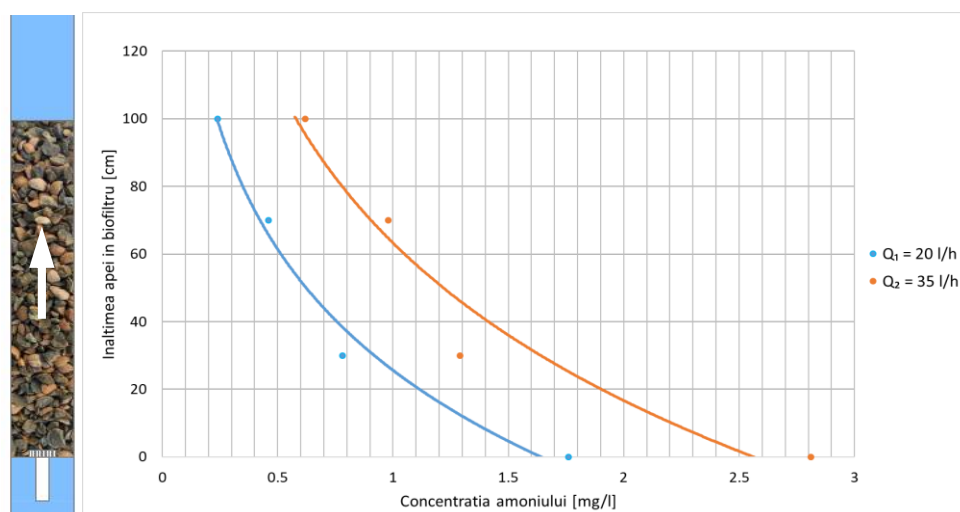


Figura 6.13. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu granule ceramice – concentrații reduse (1.76 și 2.81 mg/l) ale amoniului în apa brută.

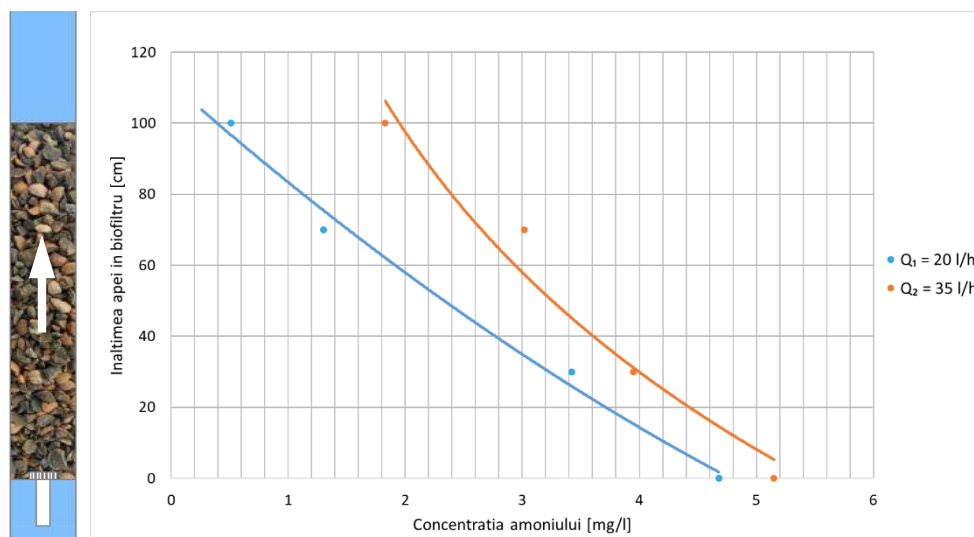


Figura 6.14. Variația concentrației amoniului în etapele I și II pentru biofiltrul cu granule ceramice – concentrații medii (4.68 și 5.15 mg/l) ale amoniului în apa brută.

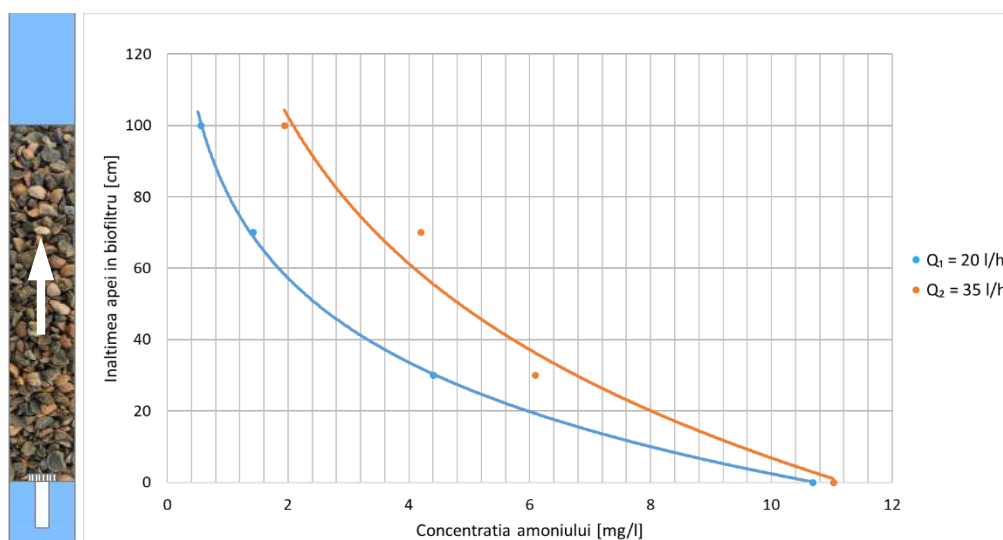


Figura 6.15. Variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapele I și II pentru biofiltrul cu granule ceramice – concentrații mari (10.69 și 11.03 mg/l) ale amoniului în apa brută.

După cum se poate observa în figurile anterioare, la o creștere a debitului de apă brută, scade timpul de contact dintre apă și biomasa atașată, ducând la o scădere a eficienței biofiltrelor în reducerea concentrațiilor amoniului din apă. Se mai poate observa că stratul inferior este mai puțin afectat de reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată.

Comparand rezultatele din etapa II obținute pentru biofiltrul cu nisip și pentru biofiltrul cu granule ceramice, se poate spune că biofiltrul cu granule ceramice este mai puțin afectat de reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată.

6.6 Teste experimentale în etapa a IIIa

În testele realizate în etapele I și II s-a observat că indiferent de concentrația amoniului din apa brută, după filtrarea biologică a acesteia, concentrația amoniului nu scade sub valoarea minim obținută de 0.24 mg/l.

În primele etape s-a mai observat că, concentrația fosforului în apa este foarte redusă, fosforul fiind un nutrient necesar în procesul de nitrificare. Din acest motiv, în această etapă, s-a realizat un nou test, cu adăugare de acid fosforic (0.26 mg/l) în apa brută sintetică, pentru a verifica dacă se obține o eficiență mai bună în reducerea amoniului.

Pentru a putea compara rezultatele obținute cu testele anterioare, s-a utilizat același debit de apă (20 l/h pe fiecare filtru) și o concentrație aproximativ egală cu 5 mg/l, respectiv debitul de apă brută și concentrația amoniului din apă, au fost aproximativ egale cu cele din testul 2, din etapa I.

În figura următoare sunt prezentate eficiențele obținute pentru filtrarea biologică în etapa a IIIa.

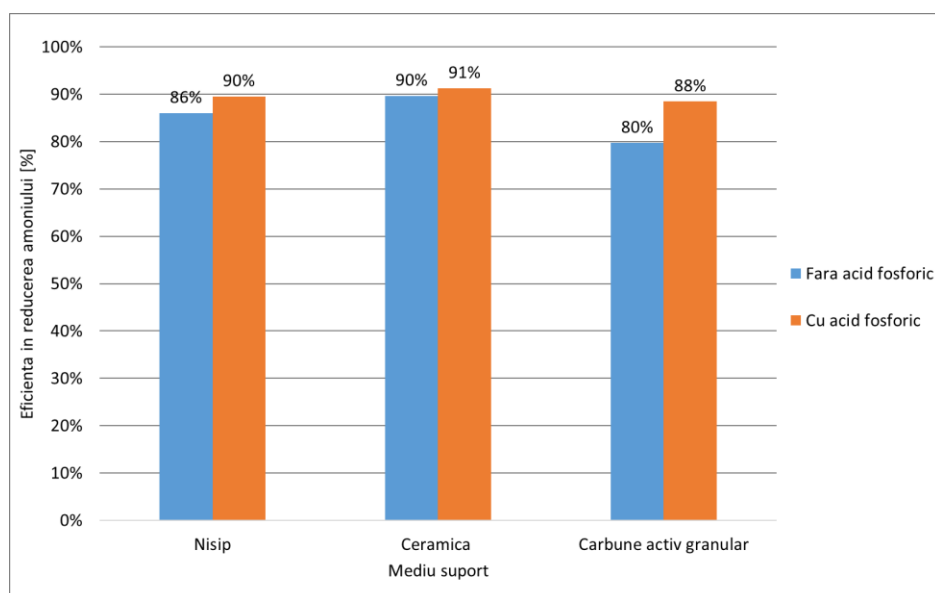


Figura 6.16. Eficiența reducerii concentrației amoniului în funcție de mediul suport utilizat – etapa a IIIa.

Comparând rezultatele obținute privind eficiențele procesului biologic în reducerea amoniului pentru funcționarea normală și funcționarea cu adăugare de acid fosforic, se observă că se obțin eficiențe similare în ambele cazuri, cu o mică excepție, se observă o mică creștere a eficienței reducerii amoniului în cazul adăugării de acid fosforic.

S-a încercat creșterea eficienței prin dublarea dozei de acid fosforic, dar tot nu au fost obținute eficiențe semnificative mai mari.

În figurile următoare este prezentată variația concentrației amoniului în stratul filtrant în etapa a IIIa, când în biofiltru se introduce apă brută cu o concentrație a amoniului de aproximativ 5 mg/l și cu un debit constant de 20 l/h.

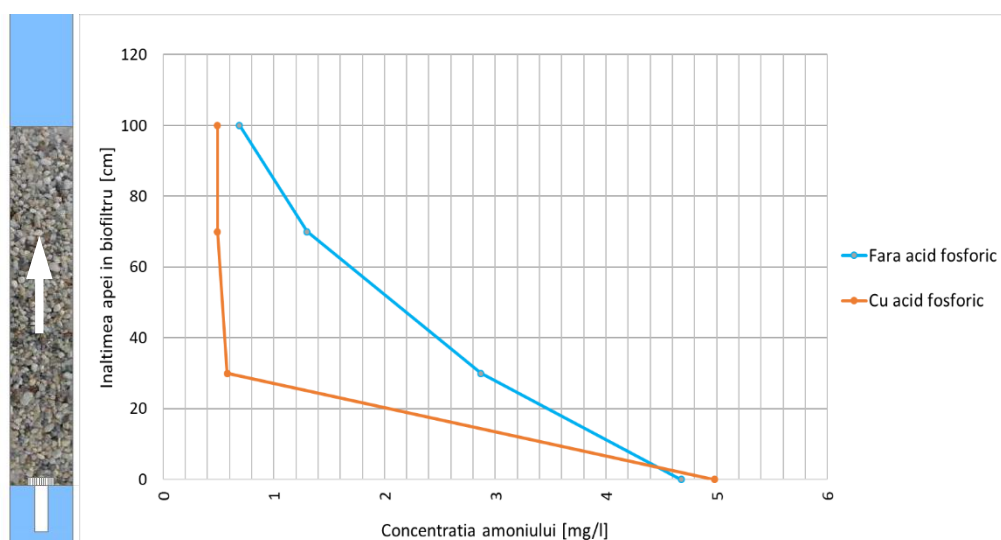


Figura 6.17. Variația concentrației amoniului în biofiltru cu nisip în etapa a IIIa.

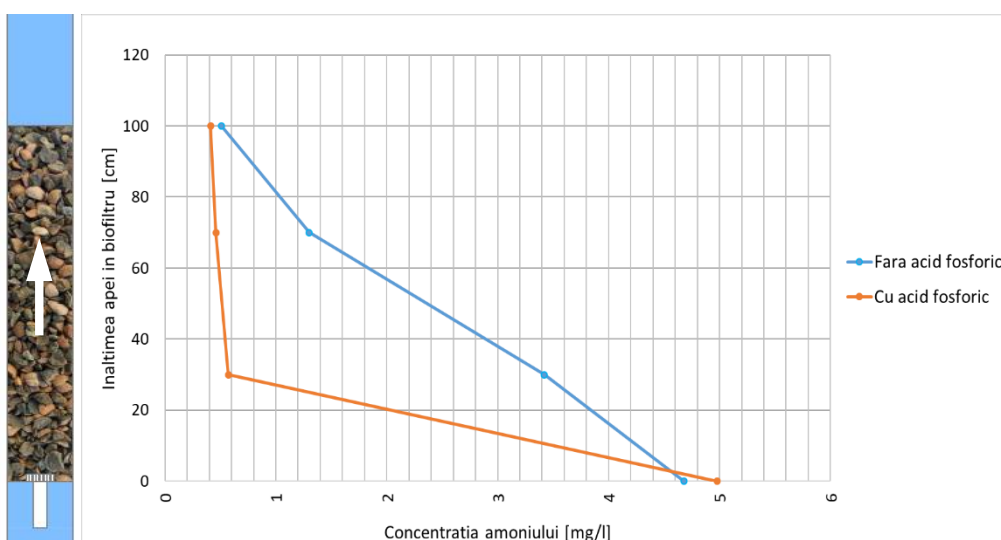


Figura 6.18. Variația concentrației amoniului în biofiltru cu granule ceramice în etapa a IIIa.

În figurile anterioare, se poate observa că în cazul ambelor medii suport utilizate, concentrația amoniului în biofiltre variază aproximativ constant pentru apa brută fără adăugare de acid fosforic, dar în cazul apei brute cu adăugare de acid fosforic, fosforul este consumat în primii centimetri ai stratului filtrant (zona de prim contact), zonă în care concentrația amoniului scade brusc, iar apoi se menține aproximativ constantă până la ieșirea din biofiltru. În cazul introducerii fracționare a acidului fosforic pe înălțimea stratului filtrant, este posibil ca biomasa atașată să fie stimulată mai bine, ceea ce ar conduce la o eficiență și mai bună a biofiltrului în reținerea amoniului.

7. Concluzii generale

Cercetările experimentale au fost realizate la nivel de laborator pe un stand experimental reprezentat de o instalație pilot alcătuită din 3 biofiltre cu pat fix și flux ascendent, fiecare biofiltru având un singur tip de mediu suport.

Mediile suport utilizate au fost: nisip, granule ceramice și cărbune activ granular.

S-a utilizat apă brută sintetică preparată din apă subterană care a avut o concentrație maximă de 1.12 mg/l amoniu în care s-a adăugat clorură de amoniu pentru a obține concentrațiile dorite pentru cercetările experimentale: 2 mg/l, 5 mg/l, respectiv 10 mg/l.

Pe parcursul testelor experimentale au fost realizate 3 etape experimentale, în care a fost analizată eficiența biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apă, în funcție de: mediul suport utilizat pentru atașarea microorganismelor, concentrația amoniului în apă și timpul de contact dintre apă și biomasa atașată, precum și analiza variației concentrației amoniului în stratul filtrant al fiecărui biofiltru.

Conform rezultatelor obținute în urma cercetărilor experimentale se pot afirma următoarele:

- **Procesul de nitrificare biologică a funcționat pe tot parcursul testelor experimentale**, având în vedere că s-a constatat o reducere a concentrației de amoniu concomitent cu o creștere a concentrației de azotați în apa tratată, ceea ce indică oxidarea amoniului la azota;
- Rezultatele obținute după operarea instalației timp de o săptămână cu o concentrație aproximativ constantă a amoniului în apa brută, indica că în toate testele din cele trei etape, **biofiltrele ce utilizează ca mediu suport granule ceramice au cea mai mare eficiență în reducerea concentrațiilor amoniului din apa brută** (între 64% și 95%);
- Toate **biofiltrele sunt afectate de reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată**, deoarece conform rezultatelor obținute, concomitent cu scăderea timpului de contact s-a înregistrat și o scădere a eficienței biofiltrelor în reducerea concentrației amoniului din apa brută. Se remarcă totuși faptul că în toate testele din etapele I și II, **biofiltrul cu granule ceramice a fost cel mai puțin afectat de reducerea timpului de contact** dintre apă și biomasa atașată.
- Din punct de vedere al variației concentrației amoniului în stratul filtrant, se poate afirma că în toate testele din cele trei etape, concentrația amoniului este redusă cel mai bine în stratul inferior, rezultând că **cea mai activă și eficientă zonă din biofiltru este reprezentată de zona de prim contact**;
- **Eficiența totală a procesului biologic nu este îmbunătățită semnificativ prin adăugarea de nutrienți**, dar în cazul adăugării acestora (acid fosforic), se observă o creștere importantă a activității stratului inferior al biofiltrelor.
- **Eficiențele reducerii concentrațiilor de amoniu pe filtrele biologice cu strat filtrant granule ceramice**, se pot clasifica după cum urmează:
 - La **viteza de filtrare $v_F = 2.55 \text{ m/h}$** :
 - Concentrația NH_4^+ în apa brută: **$C_{AB} = 1.76 \text{ mg/l}$** ;
 - Concentrația NH_4^+ în apa filtrată: **$C_{AF} = 0.24 \text{ mg/l}$** ;
 - Concentrația NH_4^+ în apa brută: **$C_{AB} = 4.68 \text{ mg/l}$** ;
 - Concentrația NH_4^+ în apa filtrată: **$C_{AF} = 0.51 \text{ mg/l}$** ;
 - Concentrația NH_4^+ în apa brută: **$C_{AB} = 10.69 \text{ mg/l}$** ;
 - Concentrația NH_4^+ în apa filtrată: **$C_{AF} = 0.56 \text{ mg/l}$** ;

- La **viteza de filtrare $v_F = 4.46$ m/h**:
 - Concentrația NH_4^+ în apa brută: **$C_{AB} = 2.81$ mg/l**;
 - Concentrația NH_4^+ în apa filtrată: **$C_{AF} = 0.62$ mg/l**;
 - Concentrația NH_4^+ în apa brută: **$C_{AB} = 5.15$ mg/l**;
 - Concentrația NH_4^+ în apa filtrată: **$C_{AF} = 1.83$ mg/l**;
 - Concentrația NH_4^+ în apa brută: **$C_{AB} = 11.03$ mg/l**;
 - Concentrația NH_4^+ în apa filtrată: **$C_{AF} = 1.94$ mg/l**.
- Conform rezultatelor obținute în urma realizării cercetărilor experimentale, se poate afirma că **biofiltrele pot fi folosite cu succes în reducerea concentrațiilor de amoniu din apă**, necesită costuri de operare reduse, iar în cazul concentrațiilor din efluent care depășesc, dar sunt totuși apropiate de limită, se poate face o tratare secundară cu clorare la breakpoint, în această situație dozele necesare de clor fiind mult mai mici față de dozele necesare pentru oxidarea numai cu clor a amoniului în apă brută (fără biofiltre), rezultând un risc extrem de redus de formare a subprodusilor de reacție ai clorului tip trihalometani (THM), toxici pentru organismul uman.

7.1 Contribuții personale și elemente de originalitate

Elementele de originalitate și contribuțiile personale obținute în cadrul acestei teze de doctorat sunt:

- **Analiza comparativă a eficienței a trei medii filtrante în reducerea amoniului prin procese de filtrare biologică: nisip, granule ceramice și cărbune activ;**
- Toate mediile suport analizate pot fi utilizate în reducerea concentrațiilor de amoniu din apă, dar **în cazul utilizării granulelor ceramice ca mediu suport în biofiltru, s-au obținut eficiențele cele mai ridicate;**
- Testarea **rezistenței procesului biologic la creșterea bruscă a încărcării din apa brută**, fie prin creșterea concentrației de amoniu din apa brută, fie prin creșterea debitului de apă brută; rezultatele acestor teste de rezistență a procesului biologic indică următoarele:
 - **Biofiltrele sunt afectate de schimbarea bruscă a concentrației amoniului în apa brută influentă, însă global, eficiența oxidării amoniului se conservă;**
 - **Eficiența biofiltrelor înregistrează scăderi semnificative** la reducerea timpului de contact dintre apă și biomasa atașată, respectiv **la creșterea vitezei de filtrare;**
 - **Domeniile de concentrații maxim admisibile pentru care filtrele biologice cu granule ceramice funcționează eficient** și pot atinge concentrații care să se încadreze în limitele prevăzute de Legea privind calitatea apei potabile (0.5 mg/l), conform cercetărilor realizate sunt:
 - La viteză de filtrare **$v_F < 2.50$ m/h**, concentrația de amoniu în apa brută poate fi **$C_{AB} \leq 10.0$ mg/l**;
 - La viteză de filtrare **$v_F < 4.50$ m/h**, concentrația de amoniu în apa brută poate fi de până la **$C_{AB} \leq 2.50$ mg/l**;
- Experimentele realizate au indicat faptul că **activitatea biologică nu este repartizată uniform pe înălțimea stratului filtrant. Zona de prim contact dintre apă și biomasa atașată (primii 20 cm ai reactorului biologic) este cea mai activă** și implicit cea mai eficientă zonă din biofiltre, concentrația amoniului în apă fiind redusă într-o proporție foarte ridicată (de până la 80% din totalul reducerii pe întreg biofiltrul) în această zonă.

Rezultatele tezei de doctorat au fost valorificate prin publicarea mai multor articole, printre care se menționează:

- Radu, Ghe. & Racoviteanu, G. - *Removing ammonium from water intended for human consumption. A review of existing technologies*, 7th Conference of the Conference of the Sustainable Solutions for Energy and Environment (EENVIRO 2020) - IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 664, Issue 1, 2021;
- Radu, Ghe., Racoviteanu, G., Vulpasu, E. & Vlad, C. - *Kinetics and chemistry of nitrification process – A review*, Modeling in Civil and Environmental Engineering, Volume 16, Issue 3, 2021;
- Radu, Ghe., Racoviteanu, G. & Vulpasu, E. - *Biofilters efficiency in removing ammonium from water intended for human consumption*, Revista Romana de Inginerie Civila, Volume 13, Issue 2, 2022.

Bibliografie selectivă

- [1] United States Environmental Protection Agency - Nutrient Control - Design Manual (Office of Research and Development), 2010.
- [2] United States Environmental Protection Agency - Manual - Nitrogen Control (Office of Research and Development), 1993.
- [3] Chellan P and Sadler P J - The elements of life and medicines, Philos Trans A Math Phys Eng Sci 373, 2015.
- [4] Bernhard A - The nitrogen cycle: processes, players, and human impact, Nature Education Knowledge, 2010.
- [5] Calin C - Procese si Tehnologii pentru Controlul Continutului de Azot din Apa Teza de doctorat: (Universitatea Tehnica de Constructii Bucuresti), 2011.
- [6] Radu Ghe. - Raport de cercetare: Inventarul surselor de apa cu continut ridicat de amoniu din Romania (Universitatea Tehnica de Constructii Bucuresti), 2018
- [7] World Health Organization 1996 Ammonia drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality (Geneva)
- [8] Guvernul Romaniei Ministerul Mediului si Schimbarilor Climatice Raport – Managementul Resurselor de apa, 2009.
- [9] Parlamentul European Protectia si Gospodaria Apelor
- [10] Monitorul Oficial al Romaniei 2011 Lege nr. 458 din 8 iulie 2002 (republicata) privind calitatea apei potabile
- [11] World Health Organization - Guidelines for drinking-water quality ed 4 (Geneva), 2017.
- [12] Hong Z, Lijie H, Hongwen M, Yan Z, Hongmei Z, Donghong L and Shuping L - Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X J. Hazard. Mater. 158 577-584, 2008.
- [13] Camargo J A, Alonso A - Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment, Environ. Int. 32 831-849, 2006.
- [14] Health Canada - Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Ammonia (Ottawa: Authority of the Minister of Health), 2013.
- [15] Administratia Nationala Apele Romane - Sinteza calitatii apelor din Romania in anul 2012, 2013.
- [16] Administratia Nationala Apele Romane - Sinteza calitatii apelor din Romania in anul 2013, 2014
- [17] Administratia Nationala Apele Romane - Sinteza calitatii apelor din Romania in anul 2014, 2015
- [18] Administratia Nationala Apele Romane - Sinteza calitatii apelor din Romania in anul 2015, 2016
- [19] Administratia Nationala Apele Romane - Sinteza calitatii apelor din Romania in anul 2016, 2017
- [20] Radu Ghe. - Raport: Proiectul programului de cercetare stiintifica (Universitatea Tehnica de Constructii Bucuresti), 2017.
- [21] United States Environmental Protection Agency - Process Design Manual for Nitrogen Control (Cincinnati: Office of Technology Transfer of USEPA), 1975.
- [22] Radu G 2019 Raport de cercetare: Stadiul actual privind tehnologiile de tratare a apei cu conținut ridicat de amoniu (Universitatea Tehnica de Constructii Bucuresti)
- [23] Degrémont Water Treatment Handbook vol 6 (Paris: Rueil-Malmaison), 1991.
- [24] Raymond D L - Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies vol 5 (New York: McGraw-Hill), 1999.
- [25] Universitatea Tehnica de Constructii Bucuresti - Studiu de tratabilitate apa bruta localitatea Vadu Oii judetul Constanta, 2015.

- [26] Metropoulos K, Maliou E, Loizidou M and Spyrellis N - Comparative studies between synthetic and natural zeolites for ammonium uptake J. Environ. Sci. Health 28 1507-1518, 1993.
- [27] Jorgensen S E and Sørensen B H ed 1 The Removal of Nitrogen Compounds from Wastewater - Studies in Environmental Science, 1993.
- [28] Chaudhary D S, Vigneswaran, Ngo H H, Shim W G and Moon H - Biofilter in water and wastewater treatment Korean J Chem Eng 20, 2003.
- [29] Shandong Xingying International Trading Co Plastic Filter Media <https://www.plastic-netting.org/plastic-mesh/plastic-filter-media.html>