

**MINISTERUL EDUCATIEI NATIONALE
UNIVERSITATEA TEHNICA DE CONSTRUCTII BUCURESTI
SCOALA DOCTORALA**

RAPORT DE CERCETARE NR. 3

**Cercetari experimentale privind tehnologiile de tratare a apei in
vederea reducerii concentratiilor de azotati**

Conducator de doctorat
Prof. dr. ing. Racoviteanu Gabriel

.....
(semnatura)

Student doctorand
MSc. ing. Matei Alexandru-Ioan

.....
(semnatura)

CUPRINS

1	Azotati. Generalitati.....	6
1.1	Formele azotului in apele naturale.....	6
1.2	Surse de poluare cu compusi ai azotului.....	6
1.3	Efectele compusilor azotului asupra organismului uman	7
2	Tehnologii utilizate pentru reducerea azotatilor din apa	9
2.1	Principalele avantaje si dezavantaje ale tehnologiilor actuale de reducere a concentratiei de azotati	10
3	Instalatie experimentală.....	12
4	Aparatura si instrumentatie	13
4.1	Principalele instrumente utilizate in cadrul testelor experimentale	13
4.1.1	Balanta analitica	13
4.1.2	Multi-parametru de laborator HQ440D	13
4.1.3	Pipete	14
4.1.4	Spectrofotometru DR3900	15
4.1.5	Sticlărie de laborator.....	16
5	Mod de desfasurare a experimentelor	17
5.1	Functionarea biofiltrelor in faza 1	18
5.2	Functionarea biofiltrelor in faza 2	18
6	Rezultate obtinute	20
6.1	Ciclul experimental 1	20
6.1.1	Prepararea apei brute.....	20
6.1.2	Eficienta biofiltrelor in reducerea cantitatii de azotat dizolvat in apa	21
6.1.3	Distributia reducerii concentratiei de azotati in interiorul biofiltrelor	21
6.1.4	Oxidabilitatea apei	22
6.2	Ciclul experimental 2	24
6.2.1	Prepararea apei brute.....	24
6.2.2	Eficienta biofiltrelor in reducerea cantitatii de azotat dizolvat in apa	24
6.2.3	Distributia reducerii concentratiei de azotati in interiorul filtrului	25
6.2.4	Oxidabilitatea apei	26
6.3	Ciclul experimental 3	28
6.3.1	Prepararea apei brute.....	28

6.3.2	Eficiența biofiltrelor în reducerea cantității de azotat dizolvat în apă	28
6.3.3	Distributia reducerii concentrației de azotați în interiorul filtrului	29
6.3.4	Oxidabilitatea apei	30
6.4	Ciclul experimental 4	32
6.4.1	Prepararea apei brute	32
6.4.2	Eficiența biofiltrelor în reducerea cantității de azotat dizolvat în apă	32
6.4.3	Distributia reducerii concentrației de azotați în interiorul filtrului	33
6.4.4	Oxidabilitatea apei	34
6.5	Ciclul experimental 5	36
6.5.1	Prepararea apei brute	36
6.5.2	Eficiența biofiltrelor în reducerea cantității de azotat dizolvat în apă	36
6.5.3	Distributia reducerii concentrației de azotați în interiorul filtrului	37
6.5.4	Oxidabilitatea apei	38
7	Concluzii	39
8	Bibliografie	44
	ANEXE	45
	Anexa 1 - Distributia reducerii concentrației de azotați în interiorul biofiltrelor	46
	Anexa 2 – Variația oxidabilității apei	49

Lista de tabele

Tabel 2.1	Tehnologii de reducere a azotaților [6].	10
Tabel 5.1	Grafic desfășurare fază 2 – testare experimentală.	19
Tabel 6.1	Caracteristici apă brută ciclul experimental 1.	20
Tabel 6.2	Concentrații azotați în apă filtrată – ciclul experimental 1.	21
Tabel 6.3	Eficiența calculată.	21
Tabel 6.4	Eficiența reducerii concentrației de azotat în stratul filtrant - 1-0.7 m – săptămână 1.	22
Tabel 6.5	Oxidabilitate apă – ciclul experimental 1.	23
Tabel 6.6	Caracteristici apă brută săptămână 2.	24
Tabel 6.7	Concentrații azotați apă filtrată – ciclul experimental 2.	24
Tabel 6.8	Eficiența calculată – ciclul experimental 2.	25
Tabel 6.9	Eficiența reducerii concentrației de azotat în stratul filtrant - 1-0.7 m – ciclul experimental 2.	26
Tabel 6.10	Oxidabilitate apă – ciclul experimental 2.	26
Tabel 6.11	Caracteristici apă brută – Ciclul experimental 3.	28
Tabel 6.12	Concentrații azotați – apă filtrată – ciclul experimental 3.	28
Tabel 6.13	Eficiența calculată – ciclul experimental 3.	29
Tabel 6.14	Eficiența reducerii concentrației de azotat în stratul filtrant - 1-0.7 m – ciclul experimental 3.	30

Tabel 6.15 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 3.	30
Tabel 6.16 Caracteristici apa bruta – ciclul experimental 4.	32
Tabel 6.17 Concentratii azotati.	32
Tabel 6.18 Eficienta calculata – ciclul experimental 4.	33
Tabel 6.19 Eficienta reducerii concentratiei de azotat in stratul filtrant - 1-0.7 m – ciclul experimental 4.	34
Tabel 6.20 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 4.	34
Tabel 6.21 Caracteristici apa bruta – ciclul experimental 5.	36
Tabel 6.22 Concentratii azotati.	36
Tabel 6.23 Eficienta calculata – ciclul experimental 5.	36
Tabel 6.24 Eficienta reducerii concentratiei de azotat in stratul filtrant - 1-0.7 mm – ciclul experimental 5.	37
Tabel 6.25 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 5.	38
Tabel 7.1 Rezultate obtinute – reducerea concentratiilor de azotati.	40
Tabel 7.2 Rezultate obtinute – Oxidabilitate apa.	41

Lista de figuri

Figura 3.1. Instalatie experimentală	12
Figura 4.1. Balanta analitica.	13
Figura 4.2. Aparat de masura HQ440D si sondele Intellical. Sursa: www.hach.com	14
Figura 4.3. Sonde Intellical – PHC805 - stanga. LDO101 – dreapta.	14
Figura 4.4. Pipete sticla – stanga; pipeta cu volum variabil 0.2 – 1 ml – dreapta.	15
Figura 4.5. Spectofotometru DR3900.	15
Figura 6.1. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – apa filtrata – 7 ore.	22
Figura 6.2. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 1 – 7 ore.	23
Figura 6.3. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – apa filtrata – 9 ore.	25
Figura 6.4. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 2 – 9 ore	27
Figura 6.5. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – apa filtrata – 9 ore.	29
Figura 6.6. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 3 -9 ore.	31
Figura 6.7. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant.	33
Figura 6.8. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 4.	34
Figura 6.9. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 9 ore.	37
Figura 6.10. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 5.	38
Figura 7.1. Eficienta reducere azotati.	41
Figura A-1. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 3 ore.	46
Figura A-2. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 3 ore.	47
Figura A-3. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 6 ore.	47
Figura A- 4. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 3 ore.	48
Figura A-5. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 6 ore.	48
Figura A-6. Oxidabilitate – apa filtrata – 3 ore.	49
Figura A-7. Oxidabilitate – apa filtrata – 3 ore.	49
Figura A-8. Oxidabilitate – apa filtrata – 6 ore.	50
Figura A-9. Oxidabilitate – apa filtrata – 3 ore.	50
Figura A-10. Oxidabilitate – apa filtrata – 6 ore.	51

Abrevieri

NH_4^+	Ion amoniu
NO_3	Azotat
N_2	Azot
O_2	Oxigen
SLD	Sub limita de detectie a metodei utilizate
EPA	Environmental Protection Agency

1 Azotati. Generalitati

1.1 Formele azotului in apele naturale

In functie de natura si de starea de oxidare in care se gasesc, compusii azotului exista sub mai multe forme in apele naturale (de suprafata sau subterane). Acestia pot fi dizolvati (minerali sau organici), sub forma coloidala sau liberi [1].

In functie de starea de oxidare, compusii azotului exista in una sau mai multe forme precum: amoniac, ion amoniu, azot molecular, ion azotit, ion azotat si saruri [1].

Azotatul este un compus chimic alcatuit dintr-un atom de azot legat de trei atomi de oxigen, desemnat prin simbolul " NO_3^- ". Acesta este sursa principala de azot pentru plante, fiind un nutrient fara de care acestea nu se pot dezvolta. Agricultura intensiva poate epuiza resursele solului, astfel incat fermierii adauga ingrasaminte pe baza de azotat. In cazul gestiunii atente a cantitatilor de azotati utilizate in agricultura, calitatea apelor naturale nu este periclitata iar culturile agricole inregistreaza productii ridicate. Totusi, in cazul in care cantitatea de azotati adaugati este mai mare decat necesarul plantelor, excesul de azotati se infiltreaza in apele subterane si le contamineaza.

Uzual, concentratia azotatilor in apele de suprafata este scazuta, situand-se in intervalul 0-18 mg/l, dar poate ajunge la valori mult mai mari in cazul exploatarilor agricole, deversarilor industriale sau deversarilor de apa uzata epurata insuficient [2].

1.2 Surse de poluare cu compusi ai azotului

Concentratiile ridicate de azotati din sursele de suprafata isi au originea intr-o multitudine de surse, multe din acestea depind de activitatile umane si de aceea variaza in functie de regiune si timp.

Principalele surse de poluare a surselor de apa de suprafata cu azotati sunt reprezentate de:

- Activitatile agricole;
- Apele uzate insuficient epurate, deversate in apele de suprafata.

In practica, s-au observat modificari sezoniere ale concentratiilor de azotati din apele de suprafata. Concentratia de azotati este mai scazuta vara si toamna si mai ridicata iarna si primavara. Concentratia creste in perioada topirii zapezilor si in perioada furtunilor puternice, atunci cand solul este „spalat” de catre apa provenita din topirea zapezilor sau ploaie.

Existenta in apa a amoniului si lipsa azotitilor indica o impurificare recenta a apei. Cand apa contine atat amoniu cat si azotati, se presupune o poluare de la care a trecut un anumit interval de timp. Lipsa amoniului si prezenta azotatilor si azotitilor presupune o impurificare produsa in urma cu mult timp.

In apele de suprafata o consecinta a poluarii cu compusi pe baza de azot este reprezentata de eutrofizare, care este definita ca dezvoltarea excesiva a algelor si a speciilor vegetale superioare, cauzata de imbogatirea apei cu nutrienti.

Sursele subterane contin in mod uzual concentratii mai mari de compusi ai azotului fata de sursele de apa de suprafata.

Concentrațiile azotatilor in sursele subterane au crescut de-a lungul anilor din mai multe motive. Principalele motive care au dus la aceste cresteri sunt reprezentate de agricultura intensiva si de realizarea sistemelor centralizate de alimentare cu apa, fara realizarea sistemelor de canalizare pentru localitati. In multe zone din tara, concentrațiile de azotati prezente in apa bruta au valori cu mult peste limita impusa de legea 458/2002 privind calitatea apei potabile, 50 mg/l.[3]

Agricultura intensiva este considerata a fi principala sursa de poluare cu azotati a apelor subterane. Deoarece cerinta de alimente este in crestere iar principiul rotatiei culturilor nu mai este sustenabil, solul este secaturit de resurse; din aceasta cauza sunt utilizate ingrasaminte care au rolul de a reface rezervele de substante hranitoare pentru plante din sol. In multe tari din Europa au fost efectuate studii ce au aratat ca in zonele in care se practica agricultura intensiva, majoritatea apelor subterane contin concentratii ridicate de azotati. In ceea ce priveste ingrasamintele utilizate in agricultura, se estimeaza ca numai 40 – 60% din cantitatea totala este utilizata de catre plante, restul ajungand in sursele de apa.[4]

1.3 Efectele compusilor azotului asupra organismului uman

In sistemele de alimentare cu apa, prezenta compusilor azotului in exces in apa bruta este nedorita deoarece poate cauza probleme precum: mirosuri neplacute, favorizeaza dezvoltarea microbiana in sistemul de distributie a apei, reduce eficienta dezinfectiei cu clor si crestere consumul de clor.

Azotul sau azotatul transformat in azotit in organism determina doua reactii chimice care pot provoca efecte adverse asupra sanatatii: inducerea methemoglobinemiei, in special la sugarii cu varsta mai mica de un an, precum si formarea potential cancerigena a nitrozamidelor si nitrozaminelor [5].

Azotatii reprezinta o forma mai putin periculoasa pentru adulti, insa pentru nou-nascuti poate provoca methemoglobinemia – „blue baby syndrome”[5]. Azotatii ca atare nu sunt toxici, pentru ca acestia sa devina periculosi pentru organismul nou-nascutului trebuie sa fie transformati in azotiti. Odata patrunti in sange, azotitii se combina cu hemoglobina, formand methemoglobina, blocand transportul oxigenului catre tesuturi.

Doza letala de azotati pentru oameni variaza intre 67 si 833 mg/kg si 33 pana la 250 mg/kg pentru azotiti [5].

Methemoglobina, prezenta in mod normal la 1 pana la 3 procente in sange, este oxidata si nu poate actiona ca un purtator de oxigen in sange. Anumite substante, cum ar fi azotitii, se formeaza prin reactia azotatului cu saliva, dar la sugarii cu varsta sub un an conditiile mai putin acide din stomac permit bacteriilor sa formeze azotiti. Pana la 100% din azotat este redus la azotit in cazul sugarilor, comparativ cu 10% la adulti si copii peste varsta de un an.

In plus, nou-nascutii nu au aceeasi capacitate ca a adultilor pentru a transforma methemoglobina inapoi la hemoglobina. Atunci cand concentratia methemoglobinei ajunge la valori de 5 - 10%, simptomele pot include letargie, sufocare si colorarea in albastru a pielii - „blue baby syndrome”. Anoxia si decesul pot aparea la concentratii mari de azotati sau azotiti. Totusi, aceasta apare destul de rar. Conform WHO, din anul 1945, au fost inregistrate aproximativ 2000 de cazuri de imbolnaviri, aproximativ 8% dintre acestea ducand la deces [5].

Nitrozaminele si nitrozamidele se formeaza atunci cand azotatii reactioneaza cu amine nitrozabile, cum ar fi aminoacizii din proteine. Cu toate acestea, studiile epidemiologice, in principal privind cancerul gastric, nu au dat rezultate consecvente. Studiile privind efectul cancerigen al azotatilor sunt in prezent in curs de revizuire.

Se estimeaza ca aproximativ 30% din totalul de compusi ai azotului ingerat de catre un om provine din apa.

In cazul agriculturii intensive, doze mari de fertilizatori pot duce la depozitarea de catre plante a azotului. Astfel ca legume precum spanacul si morcovii sunt susceptibile la a acumula azot in componenta lor [6].

Exista studii care sugereaza ca in cantitati mari in apa potabila, azotatii pot avea efecte precum avorturi spontane si probleme pentru nou nascutii ai caror mame au fost expuse la concentratii mari de azotati in timpul sarcinii. Trei studii epidemiologice (Kostraba et al. 2000, Parslow et al. 1997, van Maanen et al. 2000) sugereaza o legatura intre concentratia crescuta de azotati din apa potabila si diabetul de tipul 1 in cazul copiilor [7].

In anul 2016 a fost efectuat un studiu ce viza femeile aflate in post-menopauza, diagnosticate cu cancer al vezicii urinare in perioada 1986 – 2010. In urma studiului s-a constatat ca exista o legatura directa intre cazurile de cancer al vezicii urinare si consumul de apa potabila ce contine concentratii ridicate de azotati [7].

Studii actuale sugereaza faptul ca expunerea la concentratii ridicate de azotati (mai mari de 50 mg/l) pentru o durata mare de timp poate conduce la probleme ale glandelor tiroide insa studiile epidemiologice privind legatura dintre ingerarea de azotati si probleme ale glandelor tiroide nu au dat rezultate consecvente. Studiile privind efectul asupra glandelor tiroide sunt in curs de revizuire [5].

Poluantii care contin azot au efecte negative si asupra mediului acvatic, ducand la eutrofizari ale lacurilor si la dezvoltarea accelerata si masiva a microplanctonului si a vegetatiei acvatice.

In Romania, limita maxima admisibila pentru azotati in apa potabila, conform legii 458/2002, este de 50 mg/l. Nivelul ghid conform Organizatiei mondiale a sanatatii (WHO 2011) pentru amoniu este de 50 mg/l [1][3].

Conform EPA, limita maxima admisibila pentru azotati in apa potabila, este de 10 mg N/l.[8]

2 Tehnologii utilizate pentru reducerea azotatilor din apa

De-a lungul timpului au fost dezvoltate mai multe metode de reducere a concentratiei azotatilor din apa destinata consumului uman.

In cazul in care apa bruta contine concentratii de azotati peste limita impusa de lege, se pot lua in considerare doua alternative: tratarea apei sau netratarea acesteia.

In cazul in care se opteaza pentru procese ce nu implica tratarea apei, principalele metode utilizate sunt reprezentate de amestecarea apei cu o apa de calitate buna sau abandonarea sursei. Prin amestecarea apei cu continut ridicat de azotati cu o apa cu continut scazut de azotati dizolvati in apa se obtine o apa cu o concentratie de azotati situata sub limita impusa de legislatia in vigoare [6].

In cazul in care exista o sursa alternativa de apa ce poate asigura cantitatea necesara de apa iar calitatea apei provenite din aceasta sursa este superioara celei din sursa poluata cu azotati se poate opta pentru utilizarea sursei alternative de apa si abandonarea sursei ce contine azotati. In acest caz se poate opta pentru inactivarea temporara a sursei existente, pentru a se putea reactiva sursa si a se putea relua alimentarea cu apa din sursa initiala oricand. Aceasta este recomandata atunci cand poluarea cu azotati este de scurta durata sau in cazul in care sistemul de alimentare cu apa va fi dotat cu o statie de tratare ce poate elimina azotatii din apa potabila, insa din diferite motive, acest lucru nu se va intampla imediat [6].

Daca sursa de apa ce contine concentratii mari de azotati nu va fi utilizata in viitor, sursa poate fi abandonata si inactivata, pentru a elimina riscul distribuirii unei ape ce poate constitui un pericol pentru cei ce o folosesc. In aceste cazuri, apa provenita din sursa respectiva poate fi utilizata in alte scopuri, de exemplu, in agricultura. Concentratia ridicata de azotati reprezinta un avantaj in acest caz. In cazul dezafectarii unei surse din subteran, costurile variaza in functie de numarul de foraje, adancimea forajelor, diametrul si localizarea acestora [6].

De cele mai multe ori, utilizarea unei surse alternative de apa nu este posibila, fiind obligatorie tratarea apei inainte de a fi distribuita consumatorilor. Principalele procese de tratare aplicabile pentru surse care inregistreaza depasiri la azotati sunt:

Procese biologice – se bazeaza pe dezvoltarea unei biomase specifice pentru denitrificare; pentru a intretine biomasa trebuie adaugata o sursa de hrana pentru bacterii, uzual fiind utilizat metanol, ceea ce inseamna o crestere a concentratiei de carbon organic total si implicit riscul de formare a THM, care sunt cancerigeni. Procesul este instabil, trebuie sa fie controlat foarte riguros, este foarte sensibil la substante inhibitoare, amorsarea procesului cu refacerea biomasei dureaza circa o luna iar in cazul in care biomasa este pierduta, procesul trebuie oprit pe perioada regenerarii acesteia [5].

Schimbatori de ioni - exista mase de schimbatori de ioni special dedicate pentru retinerea azotatilor. Cu toate acestea procesul are o serie de limitari date de concentratia de cloruri din apa deoarece ionul azotat din apa este schimbat cu ionul clorura grefat pe schimbatorul anionic. Pot aparea situatii in care se reduc concentratiile de azotati si apar depasiri la cloruri. De asemenea, desi anionitii au fost proiectati sa fie selectivi exista totusi o actiune competitoare data de ionii sulfat si bicarbonat. Apele subterane au in general concentratii mari de bicarbonati care intrand in competitie cu ionul azotat conduc la o epuizare prematura a capacitatii de schimb a anionitului.

Pe de alta parte, la epuizarea capacitatii de schimb, masa de anionit trebuie regenerata si are un consum semnificativ de saramura de regenerare, iar in urma regenerarii rezulta cantitati importante de saramura cu continut mare de azotati, cantitati care reprezinta la randul lor un deșeu greu de gestionat. Procesul este relativ stabil, insa poate functiona numai complet automatizat deoarece concentratia de azotati din efluent nu este constanta pe parcursul unui ciclu ci crește progresiv odata cu reducerea capacitatii de schimb a anionitului. Procesul este aplicabil doar la depasiri reduse ale concentratiilor de azotati si necesita personal de operare calificat in mod permanent.

Osmoza inversa reprezinta un proces fizic ce presupune trecerea apei printr-o membrana semipermeabila care are capacitatea sa retina aproape intreaga cantitate de saruri existente in apa. Procesul are loc la presiuni mai mari decat presiunea osmotica. In urma procesului rezulta permeat (apa pura) – între 65% si 80% din debitul influent si concentrat (20%-35%), indiferent de calitatea apei brute. In general, osmoza inversa se aplica doar pe debit partial, astfel incat prin amestecul permeatului cu apa bruta care nu trece prin instalatia de osmoza sa rezulte o apa care sa se incadreze in limitele impuse de legislatia in vigoare la azotati si sa nu fie necesara remineralizarea. Problema fundamentala o constituie formarea concentratului, care, ca si saramura rezultata de la schimbul ionic, trebuie tratat sau gestionat corespunzator. Procesul prezinta un grad foarte mare de automatizare, ceea ce il face pretabil in zonele rurale, fara a fi nevoie de operator permanent cu grad mare de calificare [1][7].

Electrodializa este un proces ce nu se utilizeaza la scara larga. Acesta se preteaza debitelor scazute de apa. In procesul de tratare a apei, sunt inserati electrozi in volumul de apa si se aplica un curent continuu sau pulsatoriu intre electrozi, acest lucru conducand la electrodializa apei. [6]

2.1 Principalele avantaje si dezavantaje ale tehnologiilor actuale de reducere a concentratiei de azotati

O sinteza a principalelor tehnologii utilizate pentru reducerea cantitatii de azotati din apa destinata consumului uman, cat si a principalelor avantaje respectiv dezavantaje ale acestora, este prezentata in tabelul urmator.

Tabel 2.1 Tehnologii de reducere a azotatilor [6].

	Schimbatori de ioni	Osmoza inversa	Electrodializa	Denitrificare biologica	Denitrificare chimica
Parametrii de calitate considerati care pot influenta procesul	Sulfati, Fier, Mangan, Bicarbonati, Metale grele, Materii organice	Turbiditate, Fier, Mangan, Duritate totala, Metale grele, Materii organice	Turbiditate, Fier, Mangan, Duritate totala, Metale grele	Temperatura, pH, conditii anoxice	Temperatura, pH
Pre-tratare	Pre-filtrare	Pre-filtrare	Pre-filtrare	Ajustare pH, sunt necesare conditii anoxice	Ajustare pH
Post-tratare	Ajustare pH	Ajustare pH si remineralizare	Ajustare pH si remineralizare	Filtrare, dezinfectie	Ajustare pH, eliminare fier
Reziduu	Saramura	Concentrat	Concentrat	Namol	Namol

	Schimbatori de ioni	Osmoza inversa	Electrodializa	Denitrificare biologica	Denitrificare chimica
Durata de amorsare a procesului	Minute	Minute	Minute	Pornire initiala a procesului - zile/saptamani; Dupa pornirea procesului – minute;	Minute
Cantitate de apa dupa tratare	97%	85%	95%	Aproape 100%	-
Avantaje	Eficienta ridicata; Operare simpla;	Eficienta ridicata; Operare simpla	Eficienta ridicata;	Costuri relativ reduse; Fara consum de reactivi chimici;	Nu produce reziduu precum Osmoza inversa, procesele schimbatoare de ioni sau electrodializa
Dezavantaje	Necesar pretratare apa; Necesar automatizare; Costuri ridicate in cazul apelor cu mineralizare ridicata; Necesar reactivi pentru regenerare; Rezulta solutia de la regenerare greu de gestionat;	Necesar pretratare apa; Necesar automatizare; Costuri ridicate in cazul in care se trece tot debitul de apa prin instalatie; Necesar remineralizare; Rezulta concentratul, greu de gestionat;	Proces ce consuma multa energie; Operare complexa; Rezulta concentratul greu de gestionat;	Proces dependent de temperatura, alcalinitate, pH, oxigen dizolvat; Posibil formare azotiti; Amorsare greoaie a procesului; Necesar sursa aditionala de carbon in cazul apelor cu alcalinitate redusa;	Proces dependent de temperatura si pH; Posibil formare azotiti; Procedeul este utilizat doar pentru debite foarte mici de apa.

3 Instalatie experimentală

Instalația utilizată pentru experimentari este alcătuită din:

- Bazin apă brută;
- Pompa submersibilă;
- Distribuitor apă brută cu rolul de a distribui debitul în mod egal în cele 3 coloane;
- 3 coloane filtrante umplute cu materiale filtrante diferite, fiecare strat filtrant având înălțimea de 1 m:
 - o Filtru nisip;
 - o Filtru carbune activ;
 - o Filtru granule ceramice;
- Conduțe evacuare apă filtrată.

Schema instalației utilizate este prezentată în figura următoare:

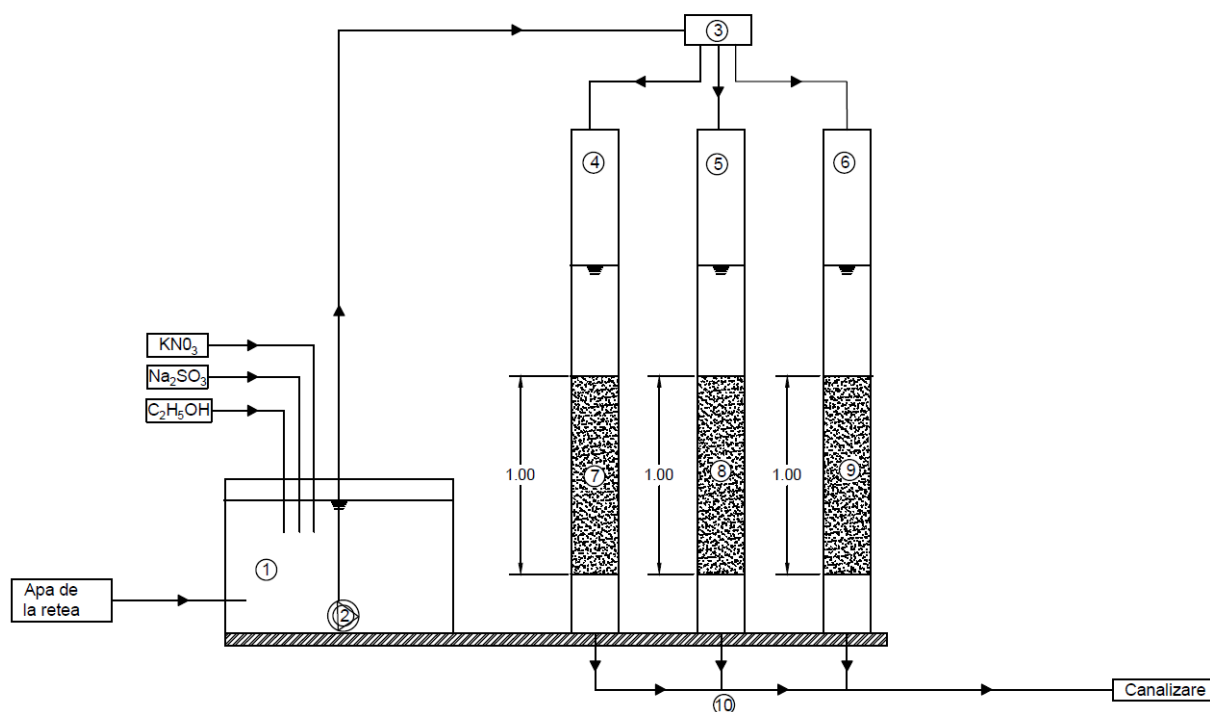


Figura 3.1. Instalatie experimentală

1-Rezervor apă brută, 2-Pompa submersibilă, 3-Distribuitor, 4-Coloana nisip, 5-Coloana carbuna activ, 6-Coloana granule ceramice, 7-Strat filtrant-nisip, 8-Strat filtrant-carbune activ, 9-Strat filtrant-granule ceramice, 10-Evacuare apă filtrată.

4 Aparatura si instrumentatie

Apa bruta utilizata in cadrul determinarilor experimentale este reprezentata de apa din reseaua de apa calda a complexului de laboratoare Colentina. A fost aleasa aceasta apa deoarece, in urma verificarii concentratiei de clor din apa, aceasta s-a situat in domeniul 0 – 0.05 mg/l, concentratie ce nu poate influenta negativ dezvoltarea biomasei.

Pentru realizarea concentratiei dorite de azotat, in bazinul de alimentare a fost adaugat azotat de potasiu (KNO_3), cantitatea necesara de azotat de potasiu fiind calculata in prealabil si verificata prin analiza apei, dupa adaugarea azotatului si dizolvarea acestuia in apa.

Sursa externa de carbon, necesara pentru dezvoltarea biomasei a fost asigurata prin adaugarea de alcool etilic alimentar ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de provenienta agricola.

Pentru asigurarea cantitatii necesare de fosfor, a fost adaugat acid ortofosforic (H_3PO_4).

Pentru reducerea cantitatii de oxigen din apa bruta, concentratie situata in intervalul (7-8 mg/l), a fost adaugat sulfat de sodiu 10 mg sulfat la 1 mg de oxigen.

Pentru alimentarea biofiltrului a fost utilizata o pompa submersibila.

4.1 *Principalele instrumente utilizate in cadrul testelor experimentale*

4.1.1 Balanta analitica

Pentru prepararea apei brute a fost necesara adaugarea de cantitati exacte de azotat de potasiu si sulfat de sodiu. Pentru a doza o cantitate cat mai exacta de substanta si a obtine o apa bruta cu caracteristicile dorite, a fost utilizata o balanta de precizie cu calibrare interna. Aceasta are capacitate maxima de 210 g si o precizie de $\pm 0.2\text{mg}$. Balanta este prezentata in figura urmatoare.



Figura 4.1. Balanta analitica.

4.1.2 Multi-parametru de laborator HQ440D

Aparatul de masurare HQ440D este un echipament de laborator de tip multi-parametru cu doua canale de intrare pentru masurarea simultana a pH-ului, a oxigenului dizolvat (DO) si de asemenea, a temperaturii utilizand sonde special concepute pentru acesti indicatori.

Atat aparatul de masurare cat si sondele sunt produse si comercializate de catre compania Hach Lange.

In figura urmatoare este prezentat aparatul de masura HQ440D.



Figura 4.2. Aparat de masura HQ440D si sondele Intellical. Sursa: www.hach.com

În cadrul determinarilor experimentale, atât pentru apă brută cât și pentru apă filtrată, indicatorii de interes au fost pH-ul și concentrația de oxigen dizolvat din apă. Pentru determinarea acestora au fost folosite sonde Intellical de măsurare a pH-ului și a concentrației de oxigen dizolvat.

Intellical LDO101 este o sonda digitală optică utilizată pentru măsurarea oxigenului dizolvat luminiscent (LDO). Versiunea utilizată a fost o sonda pentru laborator dotată și cu senzor de temperatură.

Intellical PHC805 este un electrod de pH digital cu senzor de temperatură incorporat. Acest electrod este un electrod de sticlă și este utilizat pentru măsurarea pH-ului în aplicațiile de laborator.

În următoarele imagini sunt prezentate sondele utilizate:



Figura 4.3. Sonde Intellical – PHC805 - stanga. LDO101 – dreapta.

Sursa: www.hach.com

4.1.3 Pipete

Pentru dozarea exactă a reactivilor lichizi au fost utilizate pipete din sticlă cu volumele de 1 ml, 5 ml, 10 ml și 20 ml și o pipetă cu volumul variabil 0.2-1.0 ml.

În următoarele imagini este prezentat tipul de pipete utilizate.



Figura 4.4. Pipete sticla – stanga; pipeta cu volum variabil 0.2 – 1 ml – dreapta.
Sursa: <https://images.google.com>

4.1.4 Spectofotometru DR3900

Spectofotometrul DR3900 este produs si comercializat de catre compania Hach Lange. Acesta este destinat analizelor probelor de apa in laborator, utilizeaza radiatiile din spectrul vizibil (VIS) cu tehnologie cu fascicul de referinta cu o lungime de unda cuprinsa in intervalul 320 – 1100 nm.

Pentru realizarea analizelor au fost utilizati reactivi de laborator special conceputi pentru acesta. S-a optat pentru utilizarea kiturilor cu cod de bare care constau in fiole care contin reactivii necesari predozati pentru un interval de masurare pre-definit. Cu ajutorul tehnologiei RFID, spectofotometrul poate citi codurile de bare ale fiolelor utilizate si poate identifica indicatorul analizat, intervalul de masurare, valabilitatea reactivilor, afisand direct concentratia analitului.

Reactivii utilizati sunt:

- Reactivi pentru determinarea clorului liber prin metoda DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine);
- Kit cu cod de bare pentru azotat 1 – 60 mg/l - LCK339;
- Kit cu cod de bare pentru azotat 22 – 155 mg/l - LCK340;

In urmatoarele figuri sunt prezentate kiturile de testare si spectofotometrul DR3900.



Figura 4.5. Spectofotometru DR3900.

4.1.5 Sticlărie de laborator

Pentru recoltarea probelor, efectuarea de determinări precum concentrația de substanțe organice din apă și pentru dozarea volumelor mai mari de lichide au fost utilizate diferite instrumente de laborator precum:

- Cilindru gradat cu volumul de 100 ml;
- Pahar Erlenmeyer;
- Pahar Berzelius.

5 Mod de desfasurare a experimentelor

Experimentele s-au desfasurat in doua faze:

- Faza 1 – Dezvoltarea biomasei denitrificatoare;
- Faza 2 - Analiza eficientei biofiltrelor pentru reducerea concentratiei de azotat din apa.

Protocolul experimental este asemanator in ambele faze. Diferenta dintre cele doua faze este reprezentata de volumul recipientului in care este stocata apa bruta (200 l in prima faza si 1000 l in cea de-a doua faza) si de concentratiile azotatilor din apa bruta (in faza 1 a fost utilizata apa bruta cu concentratie de 150 mg/l pana la dezvoltarea biomasei, iar pe parcursul testarii eficientei instalatiei, au fost utilizate mai multe concentratii de azotati in vederea evaluarii influentei concentratiei initiale de azotati asupra eficientei procesului).

Pentru prepararea apei brute a fost utilizata apa din reseaua de apa calda a complexului de laboratoare Colentina. A fost utilizata aceasta apa deoarece, in urma analizei acesteia s-a determinat o concentratie scazuta de clor, concentratie situata cu mult sub concentratia apei din instalatia de apa rece.

Dupa umplerea rezervorului de apa bruta, se stabilesc pH-ul apei si cantitatea de oxigen dizolvat in apa. Deoarece bacteriile denitrificatoare utilizeaza oxigenul din molecula de azotat in procesul de respiratie, a fost necesara reducerea cantitatii de oxigen dizolvat din apa la valori mai mici de 0.2 mg/l. Pentru realizarea acestei concentratii a fost utilizat sulfat de sodiu anhidru, raportul de sulfat de sodiu/oxigen fiind de 10 la 1.

Pentru realizarea concentratiei dorite de azotat, a fost utilizat azotat de potasiu.

In cadrul denitrificarii, pentru o buna dezvoltare si functionare a biomasei, este necesara asigurarea unui raport C:N:P de 100:5:1. Pentru a realiza acest raport, a fost utilizat alcool etilic si acid ortofosforic. Pentru cresterea concentratiei de azotat cu un miligram, pentru un litru de apa si pastrarea raportului C:N:P de 100:5:1 a fost necesara adaugarea a:

- 1.63 mg azotat de potasiu;
- 3.77 ml alcool etilic;
- 0.09 ml acid fosforic.

Dupa omogenizare, au fost luate probe de apa bruta. Pe aceste probe au fost determinate valorile concentratiei de azotat din apa, a cantitatii de oxigen dizolvat, a pH-ului si a concentratiei de substante organice din apa bruta. In cazul in care rezultatele confirmau prepararea unei apei brute conform calculelor, instalatia era pornita.

Instalatia a functionat cu flux descendent, astfel ca apa era pompata in distribuitor, din distribuitor, coloanele erau alimentate gravitational iar filtrarea apei era de asemenea gravitationala.

Apa filtrata a fost reintrodusa in bazinul de apa bruta in perioada de dezvoltare a biomasei iar in perioada testelor experimentale, aceasta a fost directionata catre canalizare, fara a reintra in sistemul de filtrare.

Dupa o perioada de timp, se prelevau probe de apa filtrata pentru a determina concentratia de azotati din efluentul fiecarei coloane filtrate, pH-ul apei filtrate si cantitatea de substante organice din apa filtrata.

5.1 Functionarea biofiltrelor in faza 1

Faza 1 a avut drept obiectiv principal dezvoltarea unei biomase denitrificatoare stabile, capabila sa reduca concentratia de azotat din apa bruta.

Desi timpul necesar pentru dezvoltarea biomasei putea fi redus in cazul adaugarii unui preparat biologic ce contine bacterii denitrificatoare, s-a optat pentru dezvoltarea pe cale naturala.

Concentratia de azotat a solutiei preparate a fost de 150 mg/l iar raportul C:N:P a fost de 100:5:1.

Recipientul in care a fost stocata apa bruta are un volum de 200 l.

Biofiltrul a functionat cu recirculare pentru a asigura acumularea de biomasa si a preveni spalarea acesteia din sistem. Din 3 in 3 zile, apa bruta utilizata a fost aruncata si inlocuita cu o solutie noua, ce avea aceiasi parametrii pentru concentratiile de azotat, oxigen, carbon si fosfor.

Fiecare biofiltru a functionat cu debitul constant de 20 l/h si cu o viteza de filtrare egala cu 2.54 m/h.

Dupa aproximativ o luna si jumatate au fost realizate teste pe apa bruta si pe apa filtrata din fiecare filtru si au fost observate reduceri ale concentratiei de azotat de aproximativ 90%.

5.2 Functionarea biofiltrelor in faza 2

Obiectivul fazei 2 de functionare a biofiltrului a fost testarea tehnologiei de filtrarea prin tratarea unor solutii cu concentratii diferite de azotat.

Dupa finalizarea fazei 1 a experimentului, instalatia experimentală a fost modificata, in locul rezervorului de apa bruta (200 l) a fost instalat un nou rezervor cu volumul de 1000 l. In acest mod, timpul maxim de functionare ale instalatiei fara recirculare a fost marit, necesitand mai putine interventii pentru completarea cantitatii de apa bruta.

Determinarile experimentale s-au desfasurat in perioada 31.01.2021- 02.03.2021.

In data de 31.01.2021, dupa finalizarea fazei 1, a fost preparata o solutie cu concentratia de 150 mg/l de azotat iar biofiltrul a functionat pana in data de 05.02.2021 utilizand recircularea. Apa bruta a fost reimprospatata, fiind inlocuita cu o solutie noua din 3 in 3 zile.

Cu o zi inainte de efectuarea testelor experimentale, recircularea apei a fost oprita. Cantitatea de apa bruta a fost completata la 12 ore iar peste o zi, dupa completarea cu apa bruta, au fost efectuate teste experimentale pe instalatie. Testele au constat in prelevarea de probe de apa din fiecare biofiltru. Au fost prelevate probe de apa atat din efluentul biofiltrelor cat si de la diferite inaltimi din stratul acestuia si au fost determinate concentratiile de azotati si de substante organice din apa.

Probele de apa au fost prelevate din 3 in 3 ore. Apa filtrata a fost prelevata atat de la iesirea din filtru pentru a determina eficienta filtrarii cat si din stratul filtrant pentru a determina distributia eficientei de reducere in stratul filtrant.

Atat pe apa bruta cat si pe apa filtrata prelevata de la iesirea din filtru au fost realizate urmatoarele teste:

- Determinarea pH-ului;;
- Determinarea cantitatii de azotati utilizand kituri de testare;
- Determinarea oxidabilitatii (CCO-Mn);

Separat de aceste determinari, pentru apa bruta a fost determinata concentratia de oxigen dizolvat in vederea adaugarii sulfitului de sodiu pentru reducerea acestei concentratii sub valoarea de 0.2 mg/l.

Pentru probele de apa prelevate din stratul filtrant a fost determinata doar concentratia azotatilor.

Dupa finalizarea testelor experimentale, ciclul s-a repetat utilizand o solutie cu o concentratie diferita de azotati.

Concentratile de azotati utilizate in cadrul experimentului au fost 100 mg/l, 150 mg/l si 300 mg/l.

In urmatorul tabel este prezentat graficul de functionare al instalatiei pilot:

Tabel 5.1 Grafic desfasurare faza 2 – testare experimentală.

	Duminica	Luni	Marti	Miercuri		Joi	Vineri	Sambata	Sambata	Sambata
Saptamana 1	Recirculare			Reimprospatare apa	Recirculare		Fara recirculare	Teste experimentale	Preparare solutie apa bruta	Recirculare
Saptamana 2	Recirculare			Reimprospatare apa	Recirculare		Fara recirculare	Teste experimentale	Preparare solutie apa bruta	Recirculare
Saptamana 3	Recirculare			Reimprospatare apa	Recirculare		Fara recirculare	Teste experimentale	Preparare solutie apa bruta	Recirculare
Saptamana 4	Recirculare		Fara recirculare	Teste experimentale	Reimprospatare apa	Recirculare				
Saptamana 5	Recirculare	Fara recirculare	Teste experimentale	Finalizare etapa experimentală						

6 Rezultate obtinute

În cadrul testării experimentale a fost urmărită eficiența în reducerea cantității de azotați pentru 3 biofiltre. Biofiltrele utilizate sunt realizate din coloane din PVC transparent cu diametrul interior de 100 mm și o înălțime de 2.45 m. Stratul filtrant nu este amplasat pe toată înălțimea filtrului, acesta având o înălțime de 1 m. Stratul filtrant utilizat a fost diferit pentru fiecare biofiltru. Materialele filtrante utilizate sunt:

- Carbune activ granular;
- Nisip de filtru;
- Granule ceramice.

6.1 Ciclul experimental 1

Testele experimentale au început la o săptămână distanță față de finalizarea etapei de formare și dezvoltare a biomasei.

Deoarece testele experimentale nu au putut fi efectuate decât la finalul săptămânii, s-a decis ca instalația să funcționeze recirculând apa până cu o zi înainte de efectuarea testelor când recircularea era oprită, apa urmând să fie trecută o singură dată prin filtru.

În ziua testului, cantitatea de apă brută a fost completată până la volumul de 1000 l. După aceea, s-au efectuat teste pe apă brută pentru a se verifica corectitudinea preparării apei. După validarea acestora, instalația a fost pornită. Apa filtrată a fost prelevată la 3 și la 7 ore.

6.1.1 Prepararea apei brute

Primul test s-a efectuat cu o concentrație de azotați în apa brută identică cu cea utilizată pentru amorsarea procesului.

Pentru a obține o apă cu concentrația de azotați egală cu 150 mg/l a fost necesară adăugarea a 245 de grame de azotat de potasiu la 1000 l apă. Pentru asigurarea sursei externe de carbon, în apă a fost adăugată o cantitate de 282.5 ml de alcool 96% de proveniență agricolă. De asemenea, în apă a fost adăugat și acid ortofosforic – 14 ml.

Pentru reducerea cantității de oxigen dizolvat din apă sub concentrația de 0.2 mg/l, au fost adăugate 280 g de sulfat de sodiu.

Caracteristicile apei brute rezultate în urma determinărilor de laborator sunt prezentate în următorul tabel:

Tabel 6.1 Caracteristici apă brută ciclul experimental 1.

Nr. Crt.	Volum apă (l)	Oxigen dizolvat (mg/l)	Azotat (mg/l)	pH	Substanțe organice (mg KMnO ₄ /l)
1	1000	0.19	151	7.62	56.88
2	1000	0.19	148	7.62	56.88

6.1.2 Eficienta biofiltrelor in reducerea cantitatii de azotat dizolvat in apa

In tabelul urmator este prezentata concentratia de azotat masurata pentru apa bruta si pentru apa prelevata de la iesirea din fiecare biofiltru. Apa a fost prelevata la 3, respectiv 6 ore de la punerea in functiune a biofiltrului.

Tabel 6.2 Concentratii azotati in apa filtrata – ciclul experimental 1.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
3 ore	150	4.4	9.04	80.7
7 ore		2.13	1.07	7.83

Eficienta calculata pentru fiecare biofiltru este prezentata in tabelul urmator:

Tabel 6.3 Eficienta calculata.

Durata functionare biofiltre	Filtru carbune activ (%)	Filtru granule ceramice (%)	Filtru Nisip (%)
3 ore	97%	94%	46%
7 ore	99%	99%	95%

Se poate observa ca, desi concentratia de azotati rezultata la iesirea apei din fiecare filtru se situeaza sub limita maxima admisibila conform legislatiei in vigoare pentru apa potabila (50 mg/l) in 5 din 6 probe, filtrele de carbune activ si granule ceramice au randament mai bun decat filtrul de nisip.

In cazul filtrului de nisip, apa rezultata dupa primul ciclu nu se incadreaza in normele impuse de catre legislatia in vigoare.

6.1.3 Distributia reducerii concentratiei de azotati in interiorul biofiltrelor

In figura urmatoare este prezentata distributia concentratiei de azotati in stratele filtrante ale biofiltrului pentru apa prelevata la sfarsitul ciclului de filtrare (7 ore de la punerea in functiune a biofiltrului).

Graficele ce prezinta distributia concentratiei de azotati in stratele filtrante ale biofiltrului pentru apa filtrata, prelevata la 3 ore sunt prezentate in anexa.

Pentru realizarea acestor grafice au fost considerate valorile determinate pentru probele de apa prelevate din fiecare strat filtrant.

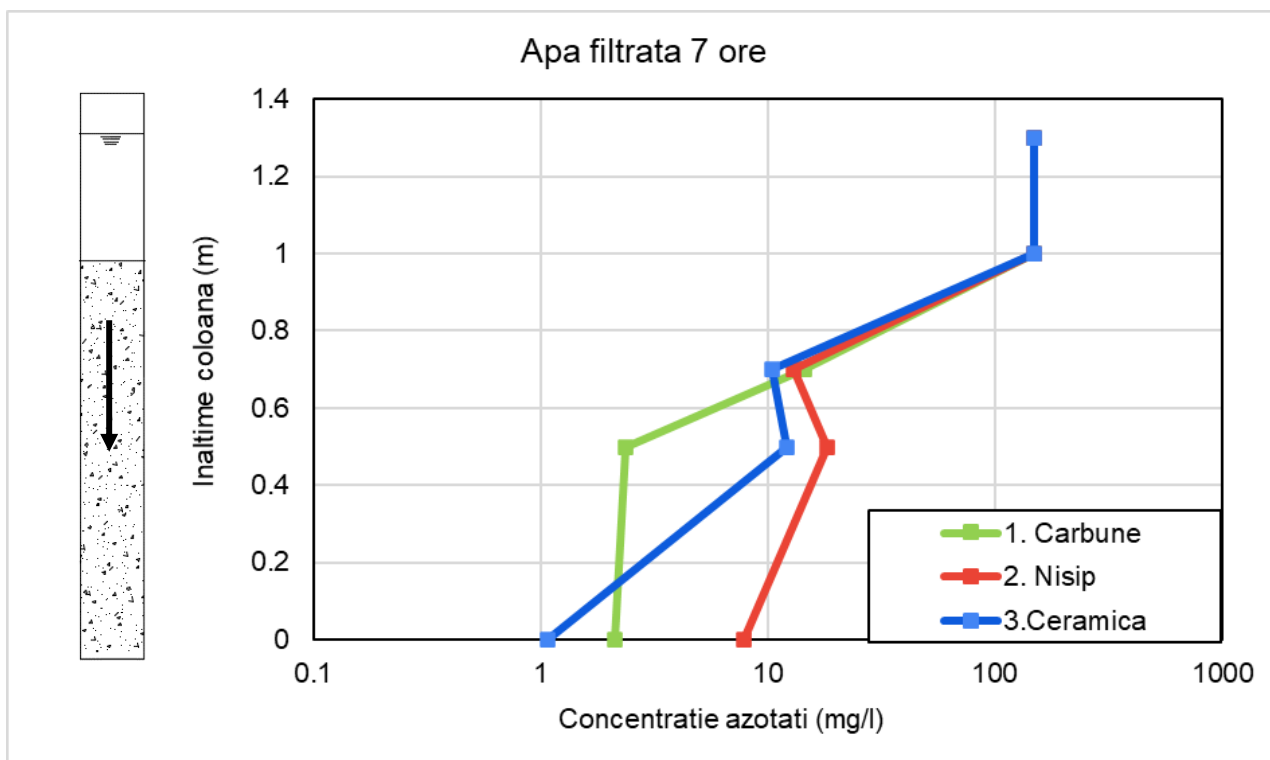


Figura 6.1. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – apa filtrata – 7 ore.

Se poate observa ca in primii 30 de cm ai stratului filtrant are loc reducerea celei mai mari cantitati de azotati din apa bruta. Valorile concentratiei de azotati determinate pentru apa filtrata prelevata din primii 30 cm ai fiecarui strat filtrant cat si eficienta de reducere pentru fiecare strat filtrant sunt prezentate in tabelul urmator:

Tabel 6.4 Eficienta reducerii concentratiei de azotat in stratul filtrant - 1-0.7 m – saptamana 1.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru Nisip (mg/l)	Eficienta (%)
3 ore	150	6.7	96%	11.6	92%	77.6	48%
7 ore	150	14.6	90%	10.4	93%	13.1	91%

Se poate observa ca primul strat este cel mai eficient in reducerea concentratiei de azotati, in 5 din 6 probe, acesta asigurand o reducere de peste 90% din cantitatea influenta de azotati.

6.1.4 Oxidabilitatea apei

A fost determinata oxidabilitatea apei brute si a apei filtrate. Rezultatele obtinute sunt prezentate in urmatorul tabel.

Tabel 6.5 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 1.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
3 ore	56.88	63.2	75.84	72.68
7 ore	56.88	63.2	69.52	79

Se poate observa o fluctuatie a valorii oxidabilitatii pentru apa prelevata.

In cazul biofiltrelor al celor strat filtrant este alcatuit din carbune activ si nisip, oxidabilitatea este in crestere in ambele probe. In cazul biofiltrului de granule ceramice, concentratia de substante organice din apa creste in primul ciclu de filtrare, urmand o usoara scadere a concentratiei in cea de-a doua proba, insa valoarea este situata peste valoarea oxidabilitatii apei brute. Variatia oxidabilitatii apei pentru fiecare filtru este prezentata in graficul urmator.

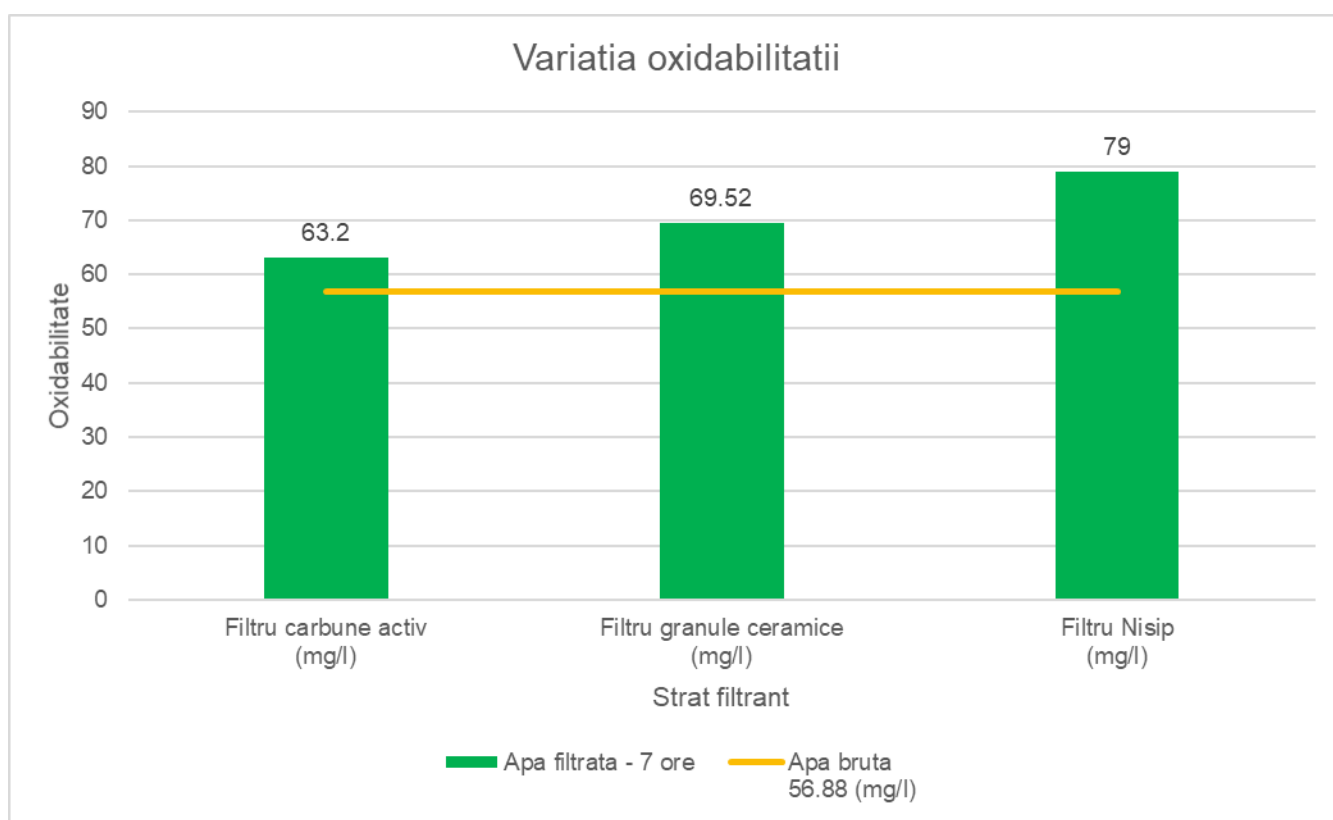


Figura 6.2. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 1 – 7 ore.

6.2 Ciclul experimental 2

Deoarece testele experimentale nu au putut fi efectuate decat la finalul saptamanii, s-a decis ca instalatia sa functioneze recirculand apa pana cu o zi inainte de efectuarea testelor cand recircularea era oprita, apa urmand sa fie trecuta o singura data prin filtru.

In ziua testului, cantitatea de apa bruta a fost completata pana la volumul de 1000 l. Dupa aceea, s-au efectuat teste pe apa bruta pentru a se verifica corectitudinea prepararii apei. Dupa validarea acestora, instalatia a fost pornita. Apa filtrata a fost prelevata la 3, 6 si 9 ore.

6.2.1 Prepararea apei brute

Pentru cel de-al doilea test experimental, s-a verificat eficienta biofiltrului in reducerea concentratiei de azotati pentru o apa bruta cu concentratia de 100 mg/l. Pentru a obtine o apa cu aceste caracteristici a fost necesara adaugarea a 164 g de azotat de potasiu. Pentru asigurarea sursei externe de carbon, in apa a fost adaugata o cantitate de 200 ml de alcool 96% de provenienta agricola. De asemenea, in apa a fost adaugat si acid ortofosforic – 9 ml.

Pentru reducerea cantitatii de oxigen dizolvat din apa sub concentratia de 0.2 mg/l, au fost adaugate 300 g de sulfat de sodiu.

Caracteristicile apei brute rezultate in urma determinarilor de laborator sunt prezentate in urmatorul tabel:

Tabel 6.6 Caracteristici apa bruta saptamana 2.

Nr. Crt.	Volum apa (l)	Oxigen dizolvat (mg/l)	Azotat (mg/l)	pH	Substante organice (mg KMnO ₄ /l)
1	1000	0.2	101	8.2	63.2
2	1000	0.2	103	8.2	63.2

6.2.2 Eficienta biofiltrelor in reducerea cantitatii de azotat dizolvat in apa

In tabelul urmator este prezentata concentratia de azotat masurata pentru apa bruta si pentru apa prelevata de la iesirea din fiecare biofiltru. Apa a fost prelevata la 3, 6 si 9 ore de la punerea in functiune a biofiltrului.

Tabel 6.7 Concentratii azotati apa filtrata – ciclul experimental 2.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
3 ore	100	3.78	2.82	2.13
6 ore		0.3	Sub limita de detectie	Sub limita de detectie
9 ore		0.1	Sub limita de detectie	Sub limita de detectie

Eficienta calculata pentru fiecare biofiltru este prezentata in tabelul urmator:

Tabel 6.8 Eficienta calculata – ciclul experimental 2.

Durata functionare biofiltre	Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru Nisip
3 ore	96.22%	97.18%	97.87%
6 ore	99.70%	SLD	SLD
9 ore	99.90%	SLD	SLD

Din tabelele anterioare se poate observa ca pentru toate probele de apa prelevate la iesirea apei din fiecare filtru, concentratia azotatilor se situeaza sub limita maxima admisibila conform legislatiei in vigoare pentru apa potabila (50 mg/l). Filtrele au un randament mai bun dupa 6, respectiv 9 ore de functionare a biofiltrului, insa eficienta acestora nu scade sub 96% nici in cazul apei prelevate la 3 ore de la pornirea instalatiei. Filtrele de nisip si granule ceramice au randament mai bun decat filtrul de carbune activ.

6.2.3 Distributia reducerii concentratiei de azotati in interiorul filtrului

In figura urmatoare este prezentata distributia concentratiei de azotati in stratele filtrante ale biofiltrului pentru apa prelevata la sfarsitul ciclului de filtrare (9 ore de la punerea in functiune a biofiltrului).

Graficele ce prezinta distributia concentratiei de azotati in stratele filtrante ale biofiltrului pentru apa filtrata, prelevata la 3, respectiv 6 ore, sunt prezentate in anexa.

Pentru realizarea acestor grafice au fost considerate valorile determinate pentru probele de apa prelevate din fiecare strat filtrant

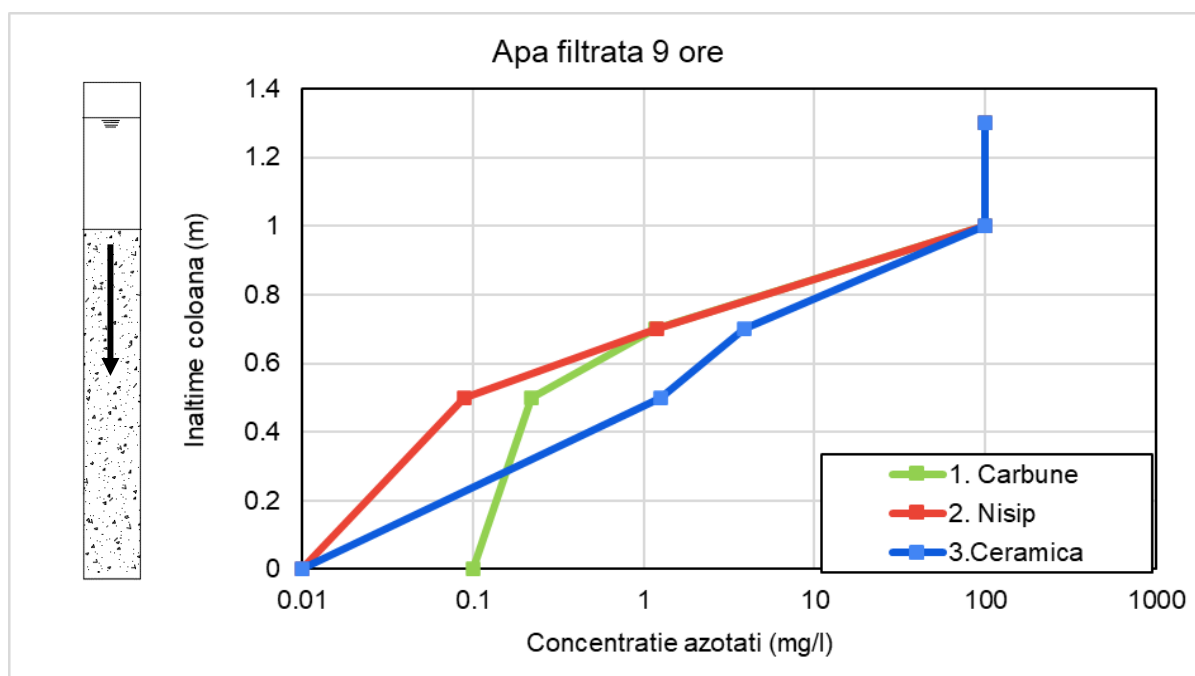


Figura 6.3. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – apa filtrata – 9 ore.

Se poate observa ca in primii 30 de cm ai stratului filtrant are loc reducerea celei mai mari cantitati de azotati din apa bruta. Valorile concentratiei de azotati determinate pentru apa filtrata prelevata din primii 30 cm ai fiecarui strat filtrant cat si eficienta de reducere pentru fiecare strat filtrant sunt prezentate in tabelul urmator:

Tabel 6.9 Eficienta reducerii concentratiei de azotat in stratul filtrant - 1-0.7 m – ciclul experimental 2.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbon activ (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru Nisip (mg/l)	Eficienta (%)
3 ore	100	9.14	90.86%	10.55	89.45%	3.98	96.02%
6 ore	100	0.4	99.60%	2.66	97.34%	2.46	97.54%
9 ore	100	1.18	98.82%	3.87	96.13%	0.151	99.85%

Se poate observa ca primul strat este cel mai eficient in reducerea concentratiei de azotati, mai mult de 90% din cantitatea de azotat din apa fiind redusa in primii 30 cm ai fiecarui filtru.

6.2.4 Oxidabilitatea apei

A fost determinata oxidabilitatea apei brute si a apei filtrate. Rezultatele obtinute sunt prezentate in urmatorul tabel.

Tabel 6.10 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 2.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta 63.2 (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
3 ore	63.2	53.72	56.88	37.92
6 ore	63.2	63.2	44.24	69.52
9 ore	63.2	116.92	85.32	142.2

Se observa o scadere a oxidabilitatii pentru apa prelevata dupa primul ciclu de tratare cuprinsa intre 10 si 40 % din valoarea initiala. In cazul apei prelevate la 6, respectiv 9 ore, cantitatea de substante organice din apa incepe sa creasca, ajungand in cazul apei prelevate la 9 ore chiar si 125% din valoarea initiala pentru filtrul de nisip.

In graficul urmator este prezentata variatia oxidabilitatii pentru apa filtrata.

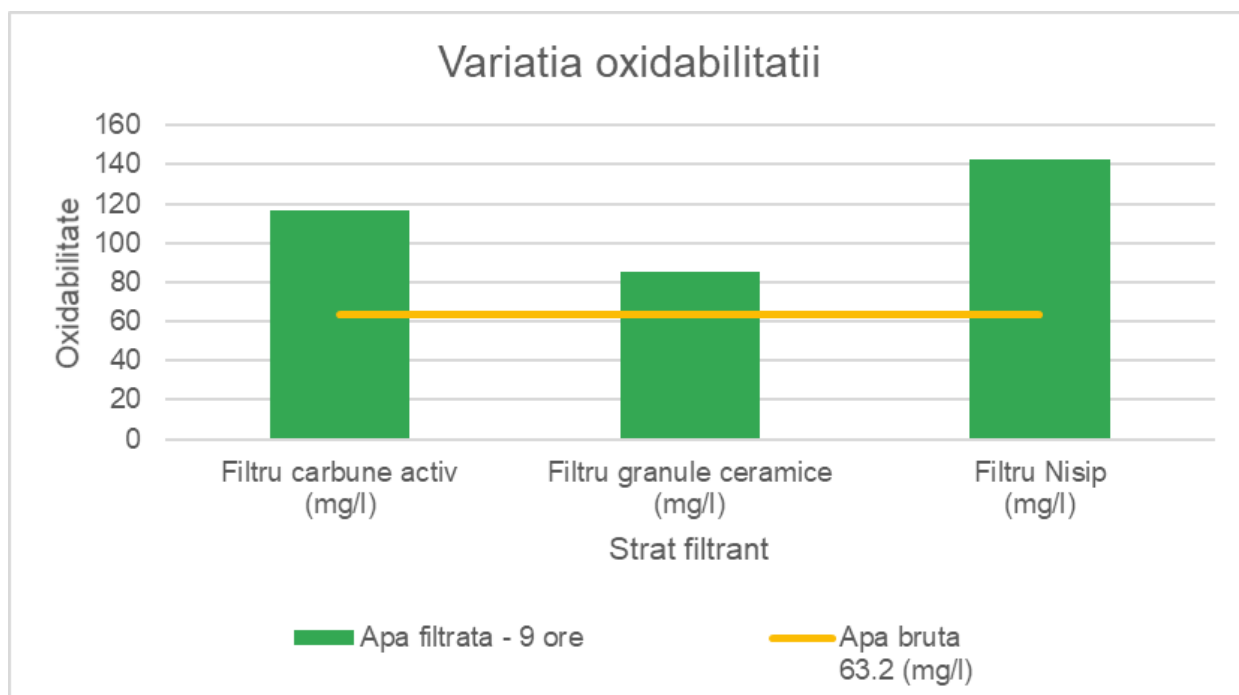


Figura 6.4. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 2 – 9 ore

6.3 Ciclul experimental 3

Pentru cea de-a 3-a incercare a fost preparata apa bruta cu o concentratie foarte mare de azotati (300 mg/l).

De obicei, sursele de apa ce contin concentratii mai mari de 250 mg/l de azotati nu sunt utilizate ca surse de apa pentru alimentarea populatiei deoarece, pentru reducerea cantitatii de azotati la valori sub 50 mg/l, procesele sunt foarte costisitoare, de cele mai multe ori fiind mai eficient utilizarea unei alte surse de apa, in cazul in care acest lucru este posibil.

Protocolul experimental utilizat a fost acelasi ca in testele anterioare.

6.3.1 Prepararea apei brute

Pentru cel de-al treilea test experimental, s-a verificat eficienta biofiltrului in reducerea unei concentratii foarte ridicate de azotati 300 mg/l. Pentru a obtine o apa cu aceste caracteristici a fost necesara adaugarea a 491 g de azotat de potasiu. Pentru asigurarea sursei externe de carbon, in apa a fost adaugata o cantitate de 665 ml de alcool 96% de provenienta agricola. De asemenea, in apa a fost adaugat si acid ortofosforic – 28 ml.

Pentru reducerea cantitatii de oxigen dizolvat din apa sub concentratia de 0.2 mg/l, au fost adaugate 300 g de sulfat de sodiu.

Caracteristicile apei brute rezultate in urma determinarilor de laborator sunt prezentate in urmatorul tabel:

Tabel 6.11 Caracteristici apa bruta – Ciclul experimental 3.

Nr. Crt.	Volum apa (l)	Oxigen dizolvat (mg/l)	Azotat (mg/l)	pH	Substante organice (mg KMnO ₄ /l)
1	1000	0.18	296	7.49	97.96
2	1000	0.18	302	7.49	97.96

6.3.2 Eficienta biofiltrelor in reducerea cantitatii de azotat dizolvat in apa

In tabelul urmator este prezentata concentratia de azotat masurata pentru apa bruta si pentru apa prelevata de la iesirea din fiecare biofiltru. Apa a fost prelevata la 3, 6 si 9 ore de la punerea in functiune a biofiltrului.

Tabel 6.12 Concentratii azotati – apa filtrata – ciclul experimental 3.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
3 ore	300	0.87	6.21	24.74
6 ore		0.23	11.8	2.25
9 ore		0.864	0.653	0.811

Eficienta calculata pentru fiecare biofiltru este prezentata in tabelul urmator:

Tabel 6.13 Eficienta calculata – ciclul experimental 3.

Durata functionare biofiltre	Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru Nisip
3 ore	99.71%	97.93%	91.75%
7 ore	99.92%	96.07%	99.25%
9 ore	99.71%	99.78%	99.73%

Se poate observa ca pentru toate probele de apa prelevate la iesirea apei din fiecare filtru, concentratia de azotati se situeaza sub limita maxima admisibila conform legislatiei in vigoare pentru apa potabila (50 mg/l). Filtrele au un randament mai bun dupa 6, respectiv 9 ore de functionare a biofiltrului, insa eficienta acestora nu scade sub 96% nici in cazul apei prelevate la 3 ore de la pornirea instalatiei. Filtrele de carbune activ si granule ceramice au randament mai bun decat filtrul de nisip.

6.3.3 Distributia reducerii concentratiei de azotati in interiorul filtrului

In figura urmatoare este prezentata distributia concentratiei de azotati in stratele filtrante ale biofiltrului pentru apa prelevata la sfarsitul ciclului de filtrare (9 ore de la punerea in functiune a biofiltrului).

Graficele ce prezinta distributia concentratiei de azotati in stratele filtrante ale biofiltrului pentru apa filtrata, prelevata la 3, respectiv 6 ore, sunt prezentate in anexa.

Pentru realizarea acestor grafice au fost considerate valorile determinate pentru probele de apa prelevate din fiecare strat filtrant

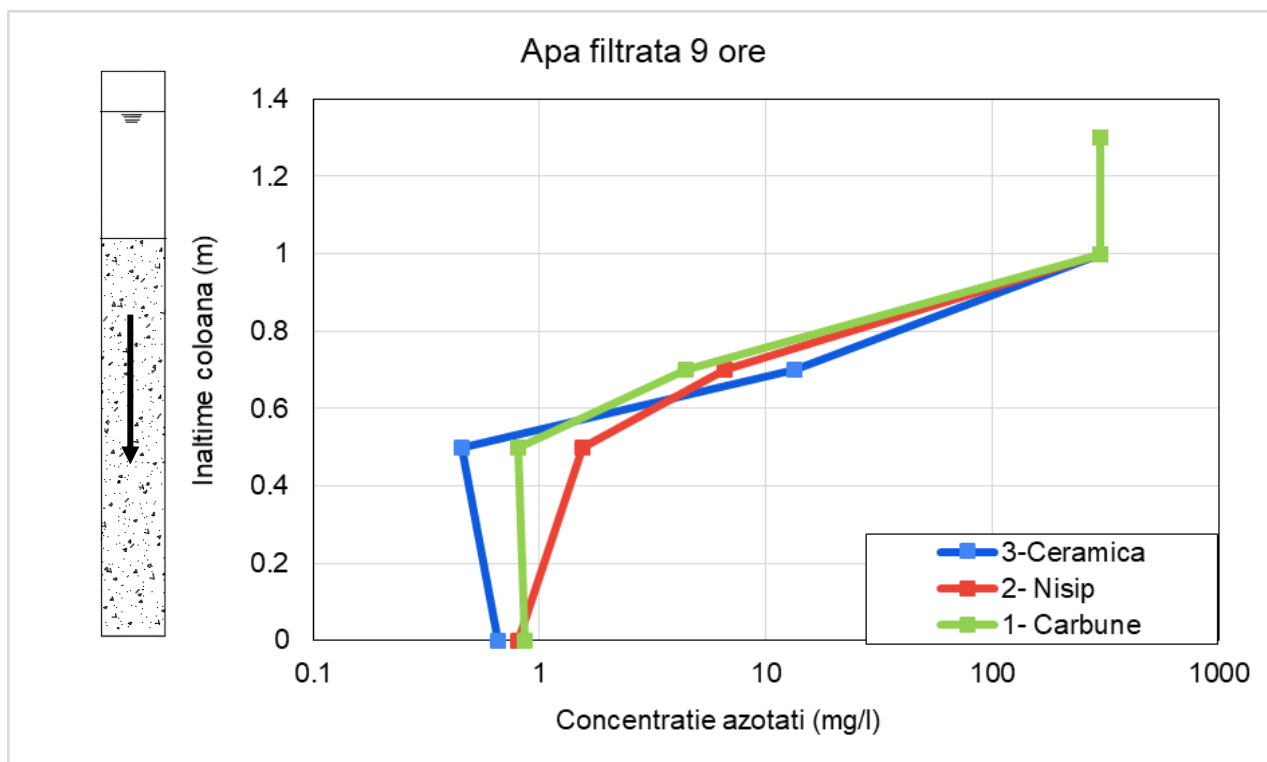


Figura 6.5. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – apa filtrata – 9 ore.

Se poate observa ca in primii 30 de cm ai stratului filtrant are loc reducerea celei mai mari cantitati de azotati din apa bruta. Valorile concentratiei de azotati determinate pentru apa filtrata prelevata din primii 30 cm ai fiecarui strat filtrant cat si eficienta de reducere pentru fiecare strat filtrant sunt prezentate in tabelul urmator:

Tabel 6.14 Eficienta reducerii concentratiei de azotat in stratul filtrant - 1-0.7 m – ciclul experimental 3.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru Nisip (mg/l)	Eficienta (%)
3 ore	300	0.64	99.79%	7.39	97.54%	39.74	86.75%
7 ore	300	3.42	98.86%	61.3	79.57%	4.86	98.38%
9 ore	300	4.42	98.53%	13.4	95.53%	0.718	99.76%

Se poate observa ca primul strat este cel mai eficient in reducerea concentratiei de azotati, in 8 din 9 probe, valoarea concentratiei de azotati din apa prelevata dupa primii 30 cm ai biofiltrului fiind sub concentratia admisa de legislatia in vigoare.

6.3.4 Oxidabilitatea apei

A fost determinata oxidabilitatea apei brute si a apei filtrate. Rezultatele obtinute sunt prezentate in urmatorul tabel.

Tabel 6.15 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 3.

	Apa bruta 63.2 (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
3 ore	63.2	74.26	74.26	105.86
7 ore	63.2	47.4	53.72	126.4
9 ore	63.2	104.28	45.82	47.4

Se poate observa o fluctuatie a valorii oxidabilitatii pentru apa prelevata. In cazul biofiltrului cu carbune activ, concentratia de substante organice prezinta o scadere in primele doua cicluri de filtrare, crescand apoi o valoare mai mare decat cea initiala. Biofiltrul de granule ceramice prezinta o scadere constanta a oxidabilitatii pentru apa filtrata iar filtrul de nisip prezinta o crestere a oxidabilitatii in primele doua cicluri de filtrare, aceasta crestere fiind urmata de o scadere a valorii oxidabilitatii sub valoarea initiala in cel de-al treilea ciclu de filtrare.

In graficul urmator este prezentata variatia oxidabilitatii pentru apa filtrata, la sfarsitul ciclului de filtrare (9 ore de la punerea in functiune a biofiltrului).

Graficele ce prezinta variatia oxidabilitatii apei filtrate, prelevata la 3, respectiv 6 ore, sunt prezentate in anexa.

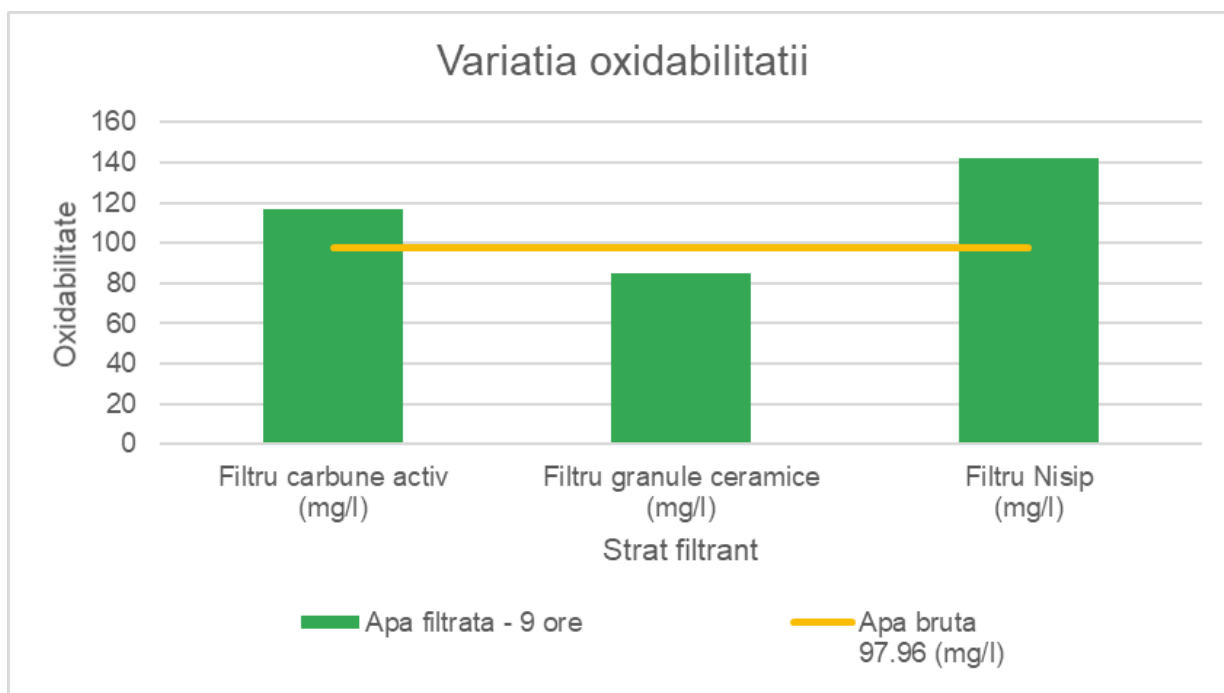


Figura 6.6. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 3 -9 ore.

6.4 Ciclul experimental 4

Deoarece a fost observata o creste a oxidabilitatii pentru apa tratata, s-a incercat reducerea cantitatii de carbon extern adaugat. Pentru aceasta a fost adaugat doar 10% din cantitatea de alcool necesara pentru buna functionare a denitrificarii biologice, conform literaturii de specialitate.

Pentru realizarea acestui test a fost preparata o apa cu concentratia de azotati egala cu 150 mg/l.

Protocolul experimental utilizat a fost acelasi insa a fost prelevata o singura proba de apa filtrata, la 9 ore de la pornirea instalatiei.

6.4.1 Prepararea apei brute

Pentru cel de-al patrulea test experimental, s-a verificat eficienta biofiltrului in reducerea cantitatii de azotati, in cazul unei cantitati reduse de carbon (10%). Pentru a obtine o apa cu aceste caracteristici a fost necesara adaugarea a 245 g de azotat de potasiu. Pentru asigurarea sursei externe de carbon, in apa a fost adaugata o cantitate de 28 ml de alcool 96% de provenienta agricola. De asemenea, in apa a fost adaugat si acid ortofosforic – 14 ml.

Pentru reducerea cantitatii de oxigen dizolvat din apa sub concentratia de 0.2 mg/l, au fost adaugate 300 g de sulfat de sodiu.

Caracteristicile apei brute rezultate in urma determinarilor de laborator sunt prezentate in urmatorul tabel:

Tabel 6.16 Caracteristici apa bruta – ciclul experimental 4.

Nr. Crt.	Volum apa (l)	Oxigen dizolvat (mg/l)	Azotat (mg/l)	pH	Substante organice (mg KMnO ₄ /l)
1	1000	0.18	150	7.62	8.37
2	1000	0.18	151	7,62	8.37

6.4.2 Eficienta biofiltrelor in reducerea cantitatii de azotat dizolvat in apa

In tabelul urmator este prezentata concentratia de azotat masurata pentru apa bruta si pentru apa prelevata de la iesirea din fiecare biofiltru. Apa a fost prelevata la 9 ore de la punerea in functiune a biofiltrului.

Tabel 6.17 Concentratii azotati.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
9 ore	150	0.24	54.1	77.1

Eficienta calculata pentru fiecare biofiltru este prezentata in tabelul urmator:

Tabel 6.18 Eficienta calculata – ciclul experimental 4.

Durata functionare biofiltre	Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru Nisip
9 ore	99.84%	63.93%	48.60%

Se observa o scaderea a eficientei reducerii cantitatii de azotati din apa in cazul reducerii cantitatii de carbon extern adaugat. Se poate observa ca filtrele de nisip si granule ceramice au avut cel mai mult de suferit in cazul privarii de sursa externa de carbon. In cazul biofiltrului de carbune activ, se observa ca acesta a avut o eficienta buna in reducerea azotatiilor din apa (99.84%).

6.4.3 Distributia reducerii concentratiei de azotati in interiorul filtrului

In figurile urmatoare sunt prezentate eficientele de reducere a concentratiei de azotati in fiecare strat filtrant.

Pentru realizarea acestor grafice au fost considerate valorile obtinute pentru probele de apa prelevate din stratul filtrant.

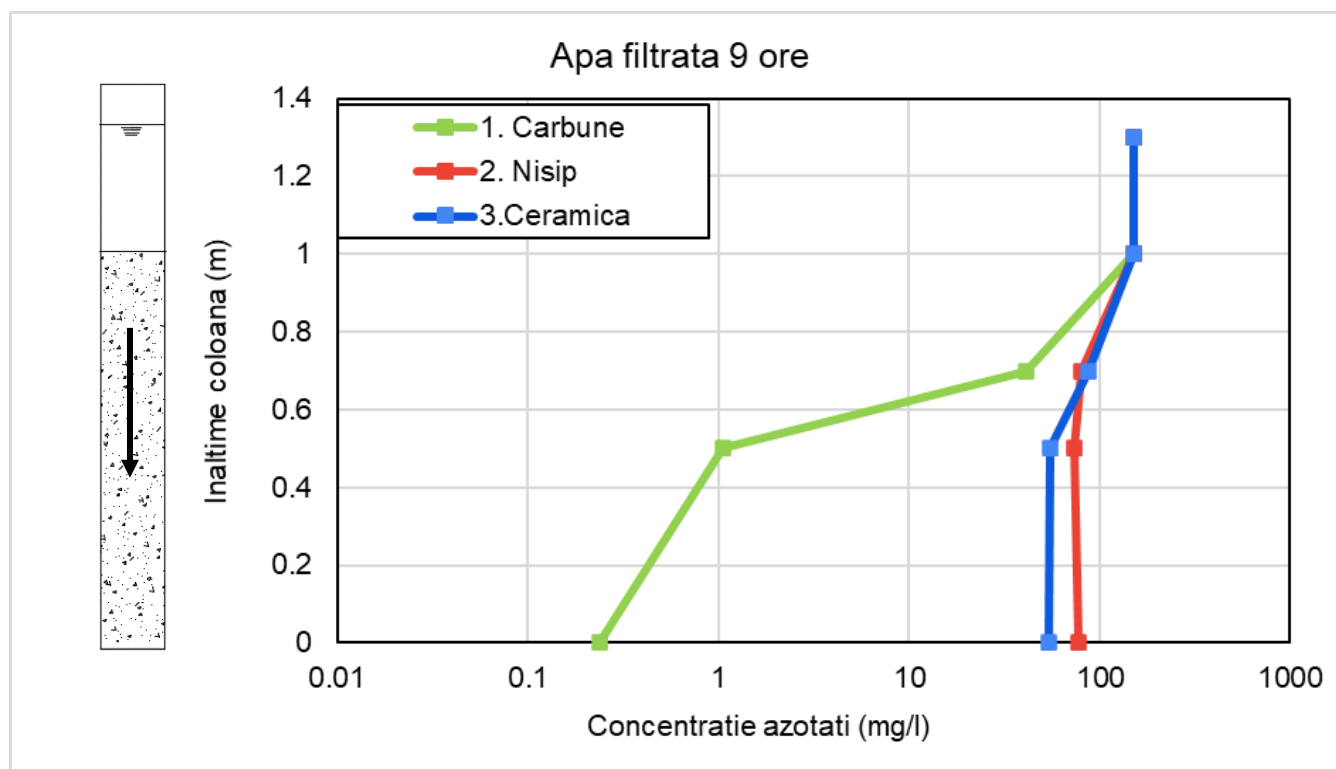


Figura 6.7. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant.

Valorile concentratiei de azotati determinate pentru apa filtrata prelevata din primii 30 cm ai fiecarui strat filtrant cat si eficienta de reducere pentru fiecare strat filtrant sunt prezentate in tabelul urmator:

Tabel 6.19 Eficienta reducerii concentratiei de azotat in stratul filtrant - 1-0.7 m – ciclul experimental 4.

Durata functionare biofiltre	Apa bruta (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Eficienta (%)	Filtru Nisip (mg/l)	Eficienta (%)
9 ore	150	41.3	72.47%	88	41.33%	80.8	46.13%

Se poate observa ca primul strat este cel mai eficient in reducerea concentratiei de azotati.

6.4.4 Oxidabilitatea apei

A fost determinata oxidabilitatea apei brute si a apei filtrate. Rezultatele obtinute sunt prezentate in urmatorul tabel.

Tabel 6.20 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 4.

	Apa bruta 8.37 (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
Apa filtrata - 9 ore	37.92	11.16	7.69	6.98

In graficul urmator este prezentata variatia oxidabilitatii pentru apa filtrata.

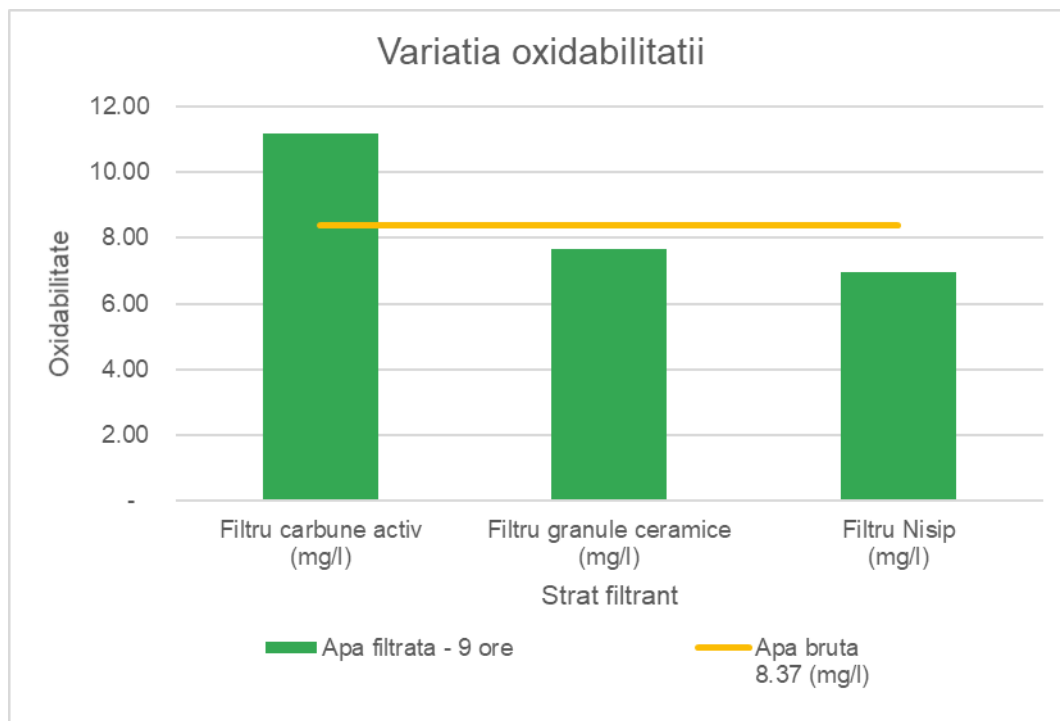


Figura 6.8. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 4.

Se observa o scadere a valorii oxidabilitatii pentru biofiltrele in care reducerea cantitatii de azotati nu a avut o eficienta ridicata. In cazul biofiltrului al carui strat filtrant este reprezentat de carbunele activ, ce a avut o eficienta foarte buna in reducerea concentratiei de azotati, se poate observa o crestere a valorii oxidabilitatii cu aproximativ 33%.

6.5 Ciclul experimental 5

Scopul celui de-al cincilea test a fost determinarea eficienței reducerii cantității de azotați pentru un timp de retenție mai scurt. Pentru a realiza acest experiment, a fost dublat debitul de apă pompat în instalația pilot, fiind dublată astfel viteza de filtrare la 5.08 m/h. Timpul de retenție a fost redus astfel la jumătate, de la 23.6 de minute la 11.8 minute.

Pentru realizarea acestui test a fost preparată o apă cu concentrația de azotați egală cu 150 mg/l, experimentul a avut loc în aceleași condiții ca și cele precedente. A fost prelevată o singură probă de apă filtrată, la 9 ore de la pornirea instalației.

6.5.1 Prepararea apei brute

Pentru cel de-al cincilea test experimental, s-a verificat eficiența biofiltrului în reducerea cantității de azotați, pentru o apă cu concentrația de azotați egală cu 150 mg/l. Pentru a obține o apă cu aceste caracteristici a fost necesară adăugarea a 245 g de azotat de potasiu. Pentru asigurarea sursei externe de carbon, în apă a fost adăugată o cantitate de 282.5 ml de alcool 96% de proveniență agricolă. De asemenea, în apă a fost adăugat și acid ortofosforic – 14 ml.

Pentru reducerea cantității de oxigen dizolvat din apă sub concentrația de 0.2 mg/l, au fost adăugate 300 g de sulfat de sodiu.

Caracteristicile apei brute rezultate în urma determinărilor de laborator sunt prezentate în următorul tabel:

Tabel 6.21 Caracteristici apă brută – ciclul experimental 5.

Nr. Crt.	Volum apă (l)	Oxigen dizolvat (mg/l)	Azotat (mg/l)	pH	Substanțe organice (mg KMnO ₄ /l)
1	1000	0.22	150	7.44	39.5
2	1000	0.20	151	7,44	39.5

6.5.2 Eficiența biofiltrelor în reducerea cantității de azotat dizolvat în apă

În tabelul următor este prezentată concentrația de azotat măsurată pentru apă brută și pentru apă prelevată de la ieșirea din fiecare biofiltru. Apa a fost prelevată la 9 ore de la punerea în funcțiune a biofiltrului.

Tabel 6.22 Concentrații azotați.

Durata funcționare biofiltre	Apă brută (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
9 ore	150	SLD	0.387	SLD

Eficiența calculată pentru fiecare biofiltru este prezentată în tabelul următor:

Tabel 6.23 Eficiența calculată – ciclul experimental 5.

Durata funcționare biofiltre	Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru Nisip
Apă filtrată - 9 ore	SLD	99.74%	SLD

Denitrificarea biologică nu a avut de suferit din cauza creșterii vitezei de filtrare, aceasta având rezultate comparabile cu cele obținute în cazul vitezei de 2.54 m/h. Se observă că fiecare filtru a redus mai mult de 99.7% din cantitatea de azotat influentă.

6.5.3 Distribuția reducerii concentrației de azotați în interiorul filtrului

În figurile următoare sunt prezentate eficiențele de reducere a concentrației de azotați în fiecare strat filtrant.

Pentru realizarea acestor grafice au fost considerate valorile obținute pentru probele de apă prelevate din stratele filtrante.

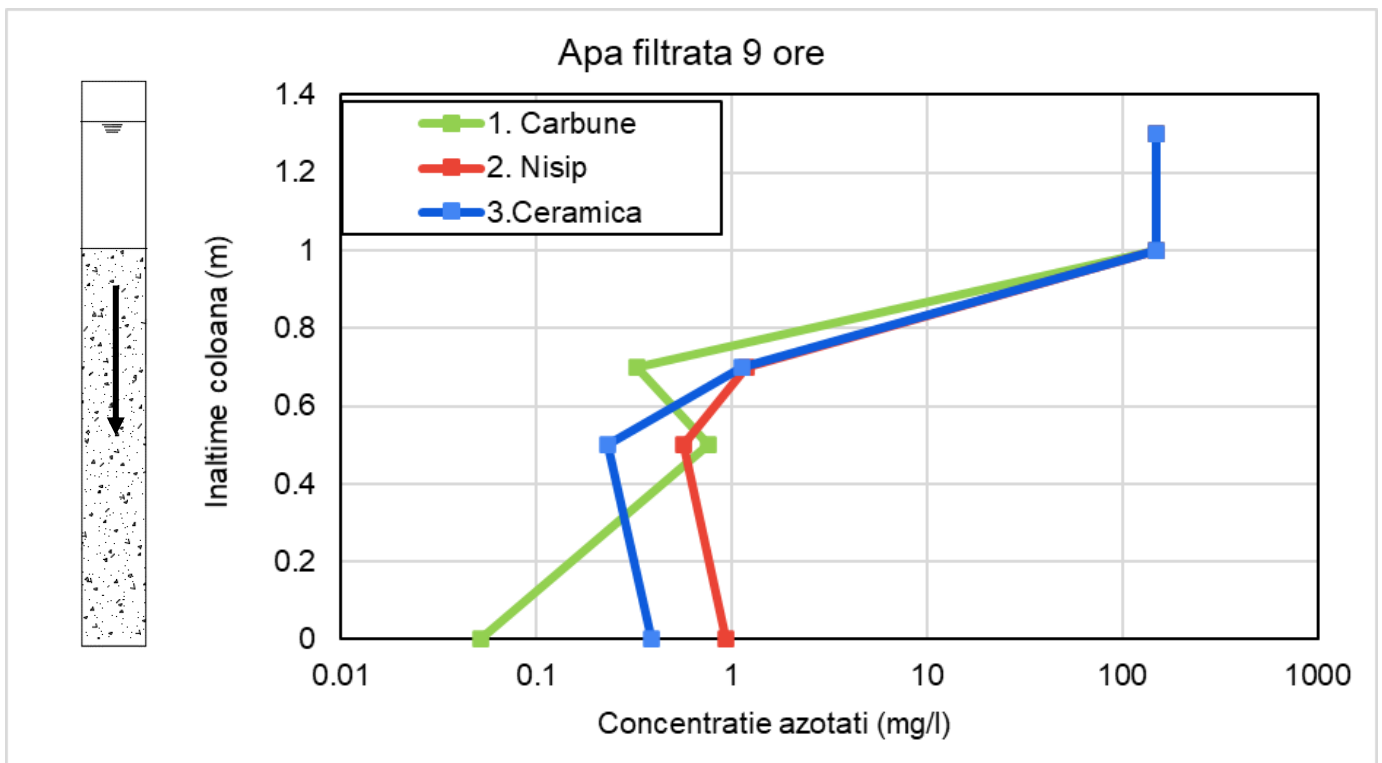


Figura 6.9. Distribuția reducerii concentrației de azotați în stratul filtrant – 9 ore.

Deoarece graficul a fost realizat doar pentru probele de apă prelevate din stratul filtrant, reducerea concentrației de azotați în primii 30 cm ai biofiltrului nu sunt evidențiate. Acestea se regăsesc în următorul tabel:

Tabel 6.24 Eficiența reducerii concentrației de azotat în stratul filtrant - 1-0.7 mm – ciclul experimental 5.

Durata funcționare biofiltre	Apa brută (mg/l)	Filtru carbon activ (mg/l)	Eficiența (%)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Eficiența (%)	Filtru Nisip (mg/l)	Eficiența (%)
9 ore	150	0.325	99.78%	1.12	99.25%	1.18	99.21%

Se poate observa ca primul strat este cel mai eficient in reducerea concentratiei de azotati pentru fiecare biofiltru, acesta reducand mia mult de 99% din cantitatea influenta de azotat din apa.

6.5.4 Oxidabilitatea apei

A fost determinata oxidabilitatea apei brute si a apei filtrate. Rezultatele obtinute sunt prezentate in urmatorul tabel.

Tabel 6.25 Oxidabilitate apa – ciclul experimental 5.

	Apa bruta 39.5 (mg/l)	Filtru carbune activ (mg/l)	Filtru granule ceramice (mg/l)	Filtru Nisip (mg/l)
Apa filtrata - 9 ore	39.5	72.68	37.92	63.2

In graficul urmator este prezentata variatia oxidabilitatii pentru apa filtrata.

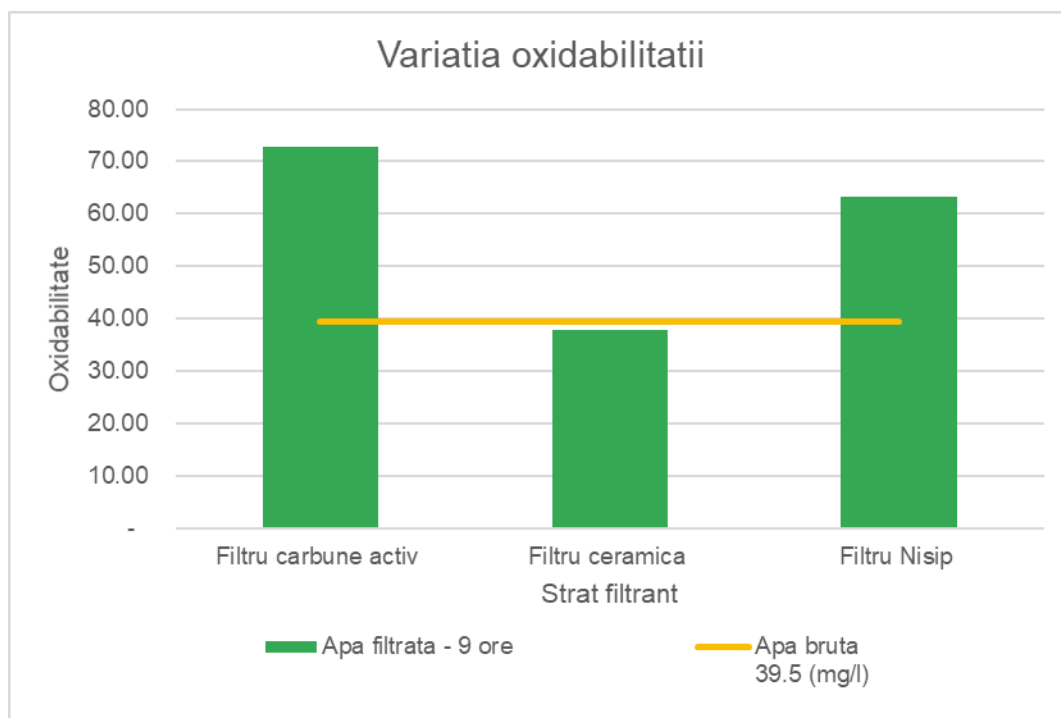


Figura 6.10. Variatia oxidabilitatii – ciclul experimental 5.

Se observa o scadere a valorii oxidabilitatii pentru biofiltrul al carui strat filtrant este alcatuit din granule ceramice. Pentru celelalte doua filtre, cresterea oxidabilitatii este mare, cu 60% pentru filtrul cu nisip si cu 84% pentru filtrul de carbune activ.

7 Concluzii

În cadrul testelor experimentale a fost realizată o instalație pilot de denitrificare biologică. Aceasta a fost alcătuită din 3 biofiltre, umplute cu materiale filtrante diferite: nisip, granule ceramice și carbune activ.

Experimentul s-a desfășurat în 2 etape:

Etapă 1 – Dezvoltarea biomasei denitrificatoare, aceasta a avut drept obiectiv principal dezvoltarea unei biomase denitrificatoare stabile, capabilă să reducă concentrația de azotat din apă brută. A fost aleasă varianta dezvoltării biomasei pe cale naturală, fără adăugarea niciunui preparat biologic. Durata necesară pentru formarea biomasei a fost de 1 lună și jumătate.

Etapă 2 - Analiza eficienței biofiltrului pentru reducerea concentrației de azotat din apă pentru concentrații diferite. Testările experimentale s-au desfășurat în perioada 05.02.2021-02.03.2021.

Obiectivul fazei 2 de funcționare a biofiltrului a fost testarea tehnologiei de filtrare prin tratarea unor soluții cu concentrații diferite de azotat.

Testările au avut loc săptămânal. Cu o zi înainte de efectuarea fiecărui test experimental recircularea apei era oprită. Cantitatea de apă brută a fost completată la 12 ore iar peste o zi, după completarea cu apă brută, au fost efectuate teste experimentale pe instalație. Testele au constatat în prelevarea de probe de apă din fiecare biofiltru, atât din efluentul biofiltrului cât și din stratul acestuia și determinarea concentrațiilor de azotați și de substanțe organice din apă.

Probele de apă au fost prelevate din 3 în 3 ore. Au fost realizate următoarele teste, atât pe apă brută cât și pe apă filtrată:

- Măsurarea pH-ului;
- Determinarea concentrației de azotați utilizând un fotometru DR 3900 și kituri de testare Hach-Lange;
- Determinarea oxidabilității (CCO-Mn);

Separat de aceste determinări, pentru apă brută a fost determinată concentrația de oxigen dizolvat în vederea adăugării sulfitului de sodiu pentru reducerea acestei concentrații sub valoarea de 0.2 mg/l.

Pentru probele de apă prelevate din stratul filtrant a fost determinată doar concentrația de azotat din apă.

Concentrațiile apei brute pentru care s-au realizat testele sunt 100, 150 și 300 mg/l. Pentru concentrațiile de 100 și 300 mg/l, a fost analizată apa filtrată provenită din 3 cicluri de filtrare (3, 6 și 9 ore).

În tabelul următor sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul testării experimentale pentru denitrificarea biologică.

Tabel 7.1 Rezultate obtinute – reducerea concentratiilor de azotati.

Ciclu experimental	Sub-ciclu	Concentratie azotati (mg/l)				Eficienta reducere (%)		
		Apa bruta	Apa filtrata			Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru nisip
			Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru nisip			
1	1 - 3 ore	150	4.4	9.04	80.7	97.07%	93.97%	46.20%
	2 - 6 ore		2.13	1.07	7.83	98.58%	99.29%	94.78%
2	1 - 3 ore	100	3.78	0.1	2.13	96.22%	99.90%	97.87%
	2 - 6 ore		0.3	SLD*	SLD*	99.70%	99.99%	99.99%
	3 - 9 ore		0.1	SLD*	SLD*	99.90%	99.99%	99.99%
3	1 - 3 ore	300	0.87	6.21	24.74	99.71%	97.93%	91.75%
	2 - 6 ore		0.23	11.8	2.25	99.92%	96.07%	99.25%
	3 - 9 ore		0.864	0.653	0.811	99.71%	99.78%	99.73%
4	1 - 9 ore	150	0.24	54.1	77.1	99.84%	63.93%	48.60%
5	1 - 9 ore	150	SLD	0.387	SLD*	99.99%	99.74%	99.99%
Eficienta minima (%)						96.22%	63.93%	46.20%
Eficienta medie (%)						99.06%	95.06%	87.82%
Eficienta maxima (%)						99.99%	99.99%	99.99%

*- Concentratia de azotati s-a situat sub limita de detectie a metodei utilizate.

In cazul concentratiei de 150 mg/l, a fost analizata apa provenita din 2 cicluri de filtrare (3 si 6 ore), utilizand aceleasi conditii ca si in cazul celorlalte concentratii. Tot pentru aceasta concentratie, au fost realizate inca doua teste:

- Eficienta denitrificarii in cazul reducerii cantitatii de carbon organic din apa – 1 ciclu de filtrare;
- Eficienta denitrificarii in cazul dublarii vitezei de filtrare – 1 ciclu de filtrare.

Rezultatele obtinute au pus in evidenta eficienta utilizarii denitrificarii biologice. Astfel, pentru toate concentratiile de azotati utilizate, in conditiile normale de functionare ale biofiltrelor, acestea au redus concentratia de azotat din apa pana la valori situate sub limitele impuse de legislatia in vigoare (50 mg/l) pentru majoritatea probelor (23 din 24).

Deoarece s-a urmarit testare capacitatii de reducere a concentratiilor de azotati utilizand procese biologice, s-au realizat doua teste pentru a verifica capacitatea de tratare in conditii neobisnuite. Astfel, s-a incercat reducerea cantitatii sursei externe de carbon adaugata in proces cu 90%, caz in care reducerea azotatilor a avut loc in fiecare filtru, insa concentratia de azotati s-a situat sub limitele impuse de lege doar pentru apa tratata in biofiltrul de carbune.

In cazul injumatatirii timpului de retentie al biofiltrelor (ciclul experimental nr. 5) toate cele 3 filtre au avut rezultate foarte bune in reducerea cantitatii de azotati din apa.

In urma analizei rezultatelor se poate observa ca toate cele 3 biofiltre sunt eficiente in reducerea concentratiei de azotati din apa. Filtrul de carbune activ a fost insa singurul filtru care a redus concentratia de azotati sub nivelul impus de lege in toate ciclurile experimentale, inclusiv in ciclul nr. 4, ce a implicat reducerea cantitatii de nutrienti.

Biofiltrele de nisip si ceramica granulara au redus concentratia de azotati in apa filtrata cu o eficienta de peste 90% in cazul tuturor ciclurilor experimentale, cu exceptia ciclului nr. 4, in care eficienta acestora a scazut sub 65% iar concentratia de azotati din apa rezultata s-a situat peste valoarea limita impusa de legislatie. Rezulta astfel o astfel o sensibilitate mai scazuta a biomasei atasate in filtrul de carbune activ spre deosebire de celelalte doua medii filtrante analizate, care au dovedit o sensibilitate mai ridicata a biomasei atasate la scaderea cantitatii de nutrienti.

In urmatorul grafic este prezentata eficienta de reducere a cantitatii de azotati a fiecarui biofiltru, la sfarsitul fiecarei cicluri experimentale. Pentru fiecare ciclu de filtrare este prezentata concentratia normala de alcool utilizata pentru prepararea apei brute in mg/l.

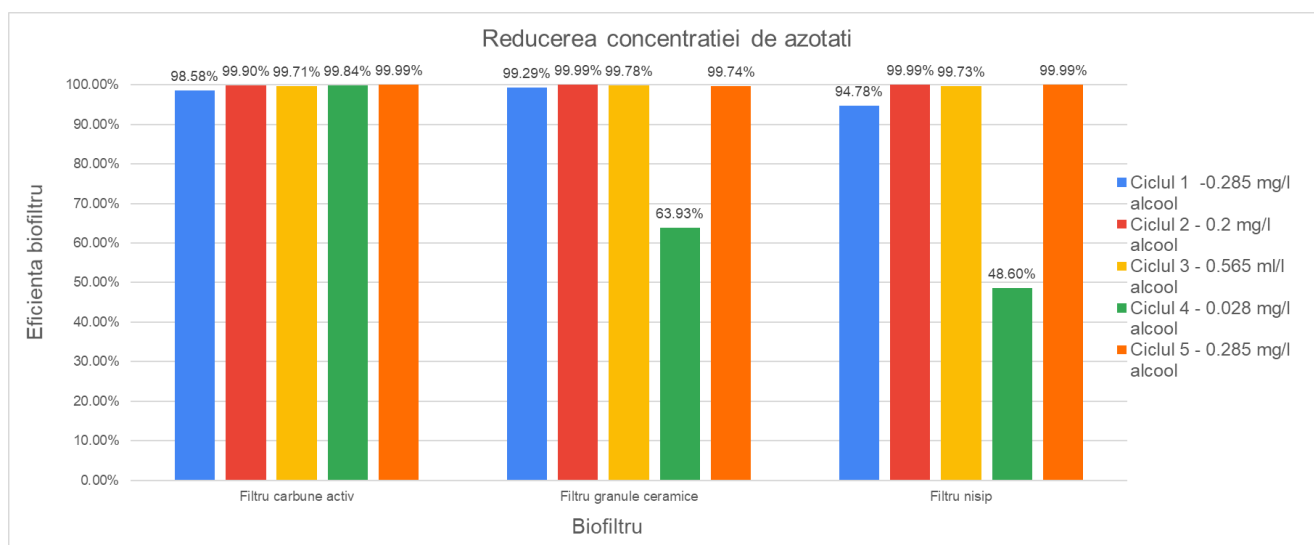


Figura 7.1. Eficienta reducere azotati.

In urmatorul tabel sunt prezentate rezultatele obtinute in cadrul testarilor experimentale pentru oxidabilitatea apei brute, respectiv a apei filtrate. Oxidabilitatea apei a fost determinata pe apa provenita din efluentul biofiltrului.

Tabel 7.2 Rezultate obtinute – Oxidabilitate apa.

Ciclu experimental	Sub-ciclu	Oxidabilitate (mg KMnO ₄ /l)			
		Apa bruta	Apa filtrata		
			Filtru carbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru nisip
1	1 - 3 ore	56.88	63.2	75.84	72.68
	2 - 6 ore		63.2	69.52	79
2	1 - 3 ore	63.2	53.72	37.92	37.92
	2 - 6 ore		63.2	69.52	69.52
	3 - 9 ore		116.92	142.2	142.2
3	1 - 3 ore	97.96	74.26	74.26	105.86
	2 - 6 ore		47.4	53.72	126.4
	3 - 9 ore		104.28	45.82	47.4
4	1 - 9 ore	37.92	50.56	34.76	31.6
5	1 - 9 ore	39.5	72.68	37.92	63.2

Cantitatea de materie organica prezenta in apa filtrata a fost mai ridicata decat in apa bruta pentru majoritatea probelor, ceea ce implica necesitatea unei trepte de post tratare pentru eliminarea acesteia, in caz contrar existand riscul formarii THM in apa tratata, compusi potential cancerigeni.

Aceasta crestere a oxidabilitatii apei filtrate a fost observata si in alte experimente asemanatoare. Astfel ca, in anul 1998, Bruce O. Mansell si Edward D. Schroeder au observata o crestere medie cu 16 mg/l a oxidabilitatii apei filtrate [8]. In anul 2000, Greenan et. al. Au observat o crestere a oxidabilitatii apei in intervalul 0-45 mg/l in cazul denitrificarii utilizand bacterii heterotrofe [9].

De asemenea, pentru a rezulta un efluent de calitate, statiile de tratare ce utilizeaza biofiltrarea din Europa si SUA au incluse trepte de post-tratare cu scopul eliminarii compusilor rezultati in urma filtrarii [10].

Principalele dezavantaje observate sunt:

- Cantitatea de materie organica prezenta in efluentul treptei de filtrare este ridicata, ceea ce poate afecta calitatea apei tratate, fiind necesara o treapta de tratare suplimentara pentru eliminarea compusilor organici rezultati;
- Durata de amorsare a procesului este foarte mare (1-2 luni), mult mai mare comparativ cu durata de amorsare a celorlalte procese utilizate in mod curent pentru tratarea apei cu concentratii ridicate de azotati;
- Deoarece durata de amorsare a procesului este foarte mare, este necesara intretinerea si monitorizarea atenta a biomasei pentru a preveni pierderea acesteia si in consecinta oprirea procesului pana la generarea unei noi biomase.

Principalele avantaje ale utilizarii proceselor biologice de denitrificare observate in cadrul testelor experimentale sunt:

- In urma procesului nu rezulta reziduu ca in cazul osmozei inverse sau a tehnologiilor cu schimbatori de ioni;
- Procesul este eficient in reducerea cantitatii de azotati indiferent de cantitatea de azotati influenta;
- Cea mai mare cantitate de azotati a fost redusa in prima parte a fiecarui filtru, astfel ca, in primii 30 de cm ai stratului filtrant cantitatea influenta de azotat a fost redusa in proportie de 90%. Rezulta faptul ca, in filtrarea biologica, inaltimea activa a filtrului reprezinta aproximativ 30% din inaltimea totala a filtrului.

Determinarea tehnologiei de tratare adecvate nu este o sarcina usoara datorita multor factori ce trebuie luati in considerare precum cantitatea de apa ce trebuie tratata, caracteristicile apei brute, caracteristicile ce trebuie obtinute pentru apa tratata etc.

Pentru determinarea celei mai avantajoase scheme de tratare este necesara realizarea de studii si teste pentru fiecare tip de tehnologie pentru a se determina calitatea apei rezultate pentru fiecare tehnologie in parte, necesitatea treptelor de pre- si/sau post tratare, limitelor de tratare ale fiecărei tehnologii, depozitarea si tratarea deseurilor obtinute in urma tratarii si o estimare a costurilor implicate de fiecare tehnologie in parte.

Din varietatea de tehnologii disponibile pentru reducerea cantitatii de azotati din apa, denitrificarea biologica este o solutie eficienta, ce poate trata ape cu cantitati mari de azotati, poate prelua variatii mari de incarcare si se poate dovedi o solutie mai ieftina si mai usor de implementat decat solutiile utilizate in mod uzual precum tehnologiile cu schimbatori de ioni si osmoza inversa.

8 Bibliografie

- [1] C. Calin, *Procese si tehnologii pentru controlul continutului de azot din apa*, Technical University of Civil Engineering of Bucharest, Bucharest (2011)
- [2] G Racoviteanu 2003 *Teoria decantarii si filtrarii apei* MatrixRom, Technical University of Civil Engineering of Bucharest, Bucharest, Romania
- [3] Parlamentul Romaniei 2011 *Law nr. 458 Romania*
- [4] B Vaclav, V.Pekny, J. Skorepa, J. Vrba 1998 *Environmental Health Perspective, Impact of Diffuse Nitrate Pollution Sources on Groundwater Quality Some Examples from Czechoslovakia* **83** 5-24
- [5] Nitrate and Nitrite in Drinking-water, *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* **1** (2016)
- [6] V B Jensen, J L Darby, C Seidel, C Gorman 2012 *Drinking Water Treatment for Nitrate- Technical Report* **6**
- [7] Degremont Water and the Environment 1991, *Water Treatment Handbook* **6** Rueil-Malmaison Cedex, Paris
- [8] B. O. Mansell, E. D. Schroeder 1998, *Wat.Sci. Tech Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor* **38** 9-14
- [9] Robertson WD, Blowes DW, Ptacek CJ, Cherry JA 2000, *Groundwater* **38** 689-695
- [10] F. Rezvani, m.h. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi, H.M. Oh *Environ Sci Pollut Res, Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review* **26**, 1124-1141 (2019)

ANEXE

ANEXA 1 - DISTRIBUTIA REDUCERII CONCENTRATIEI DE AZOTATI IN INTERIORUL BIOFILTRERELOR

Ciclul experimental 1

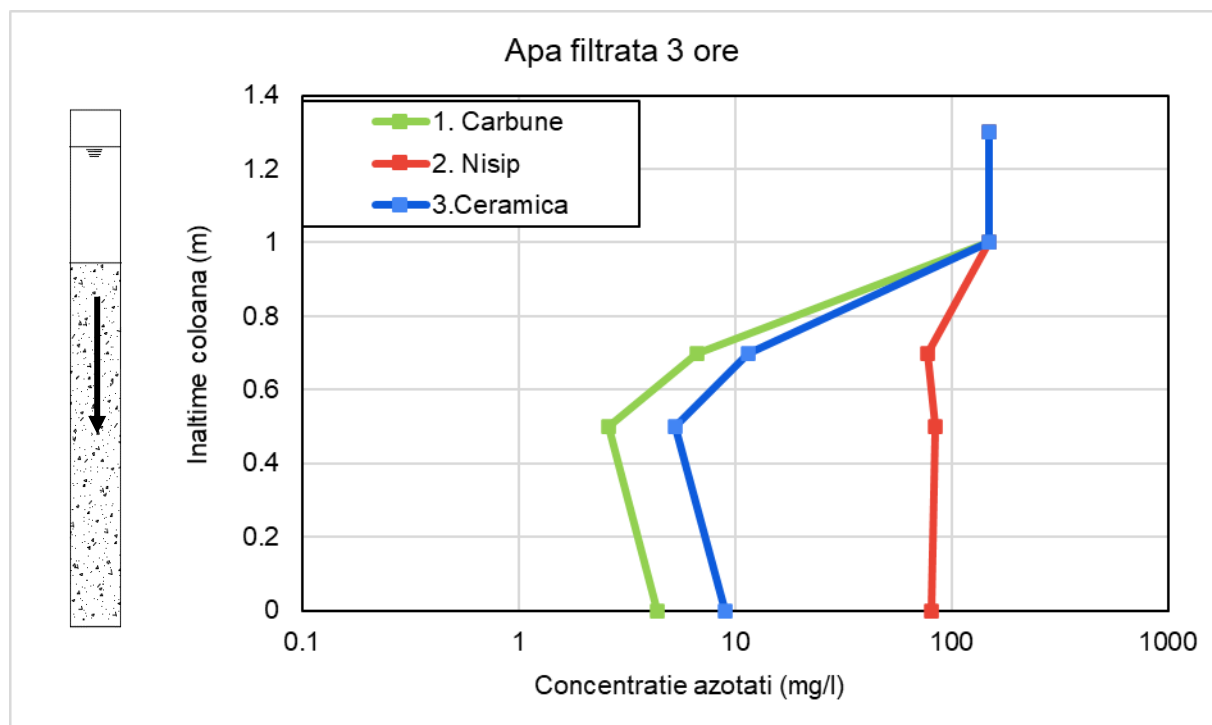


Figura.A-1. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 3 ore.

Ciclul experimental 2

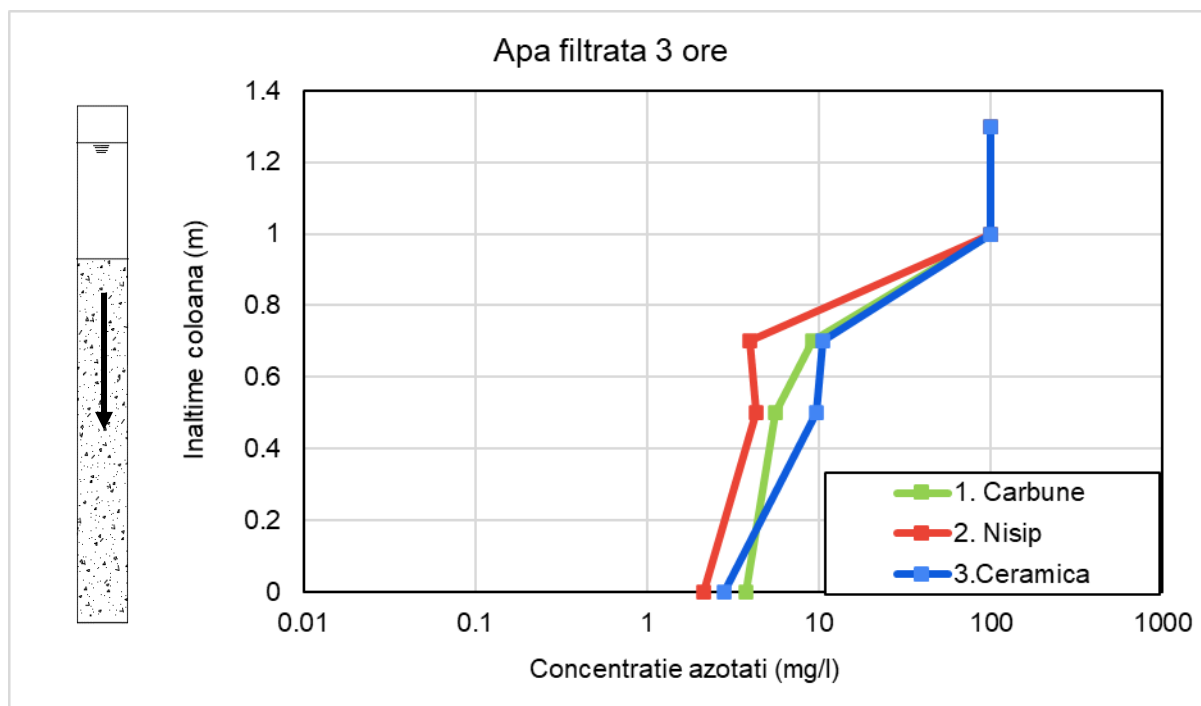


Figura A-2. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 3 ore.

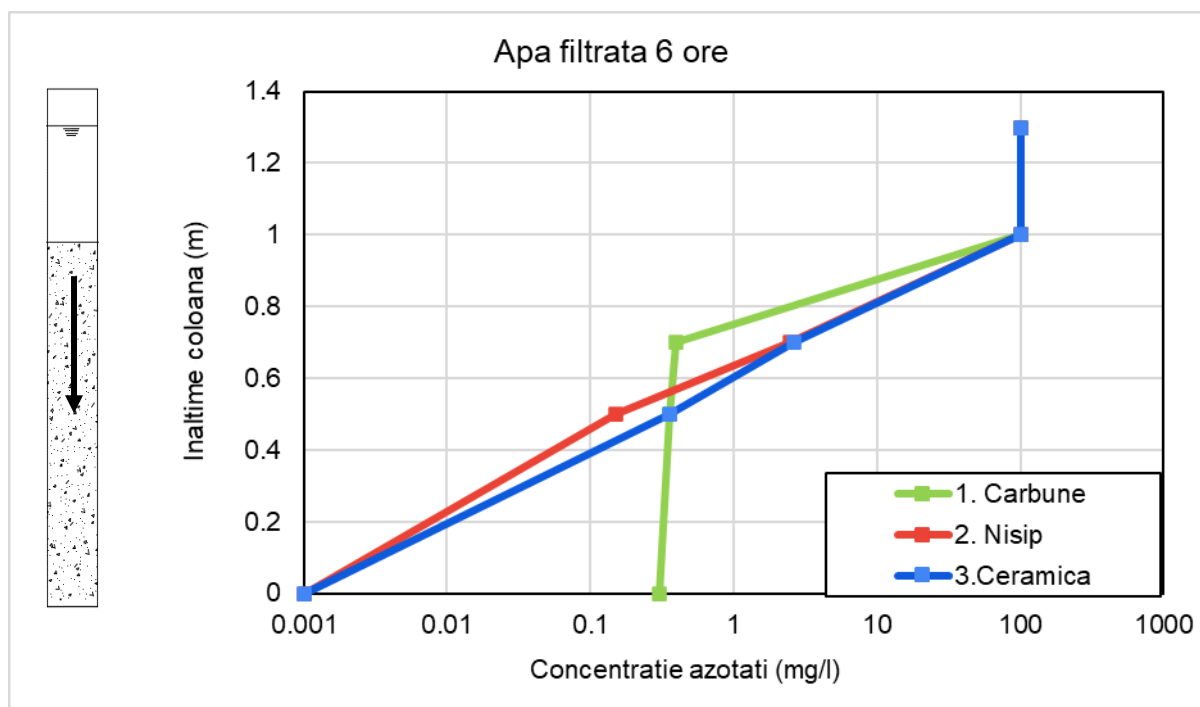


Figura A-3. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 6 ore.

Ciclul experimental 3

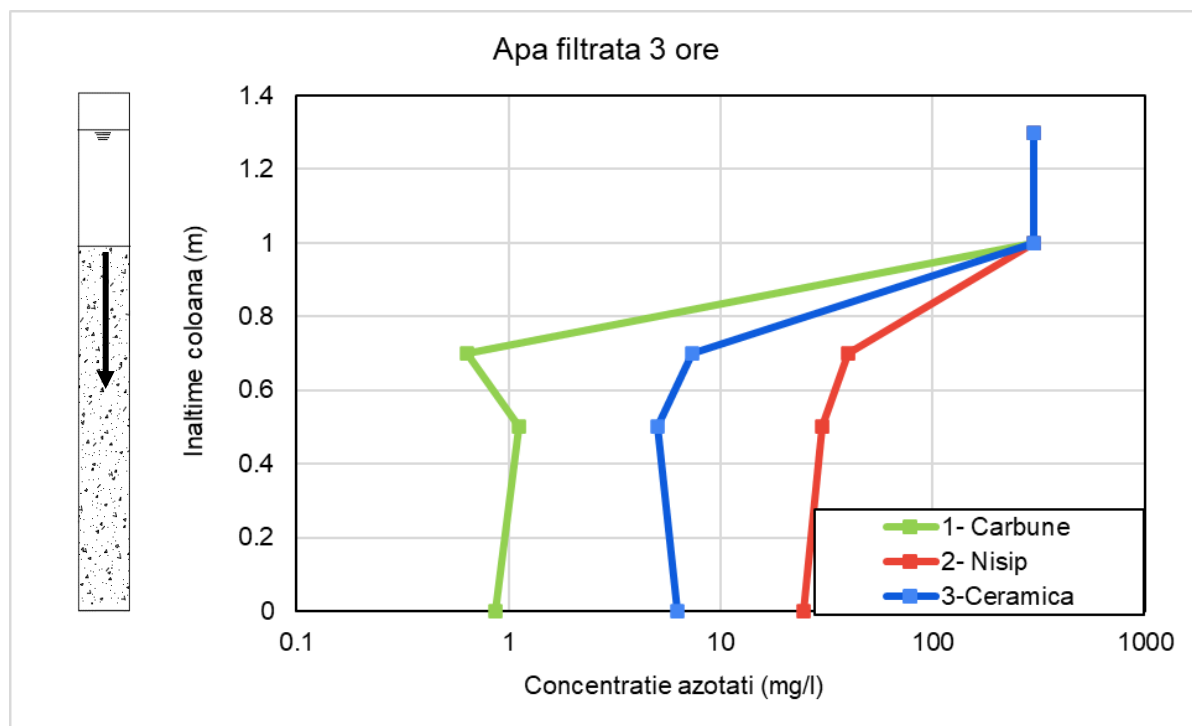


Figura A- 4. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 3 ore.

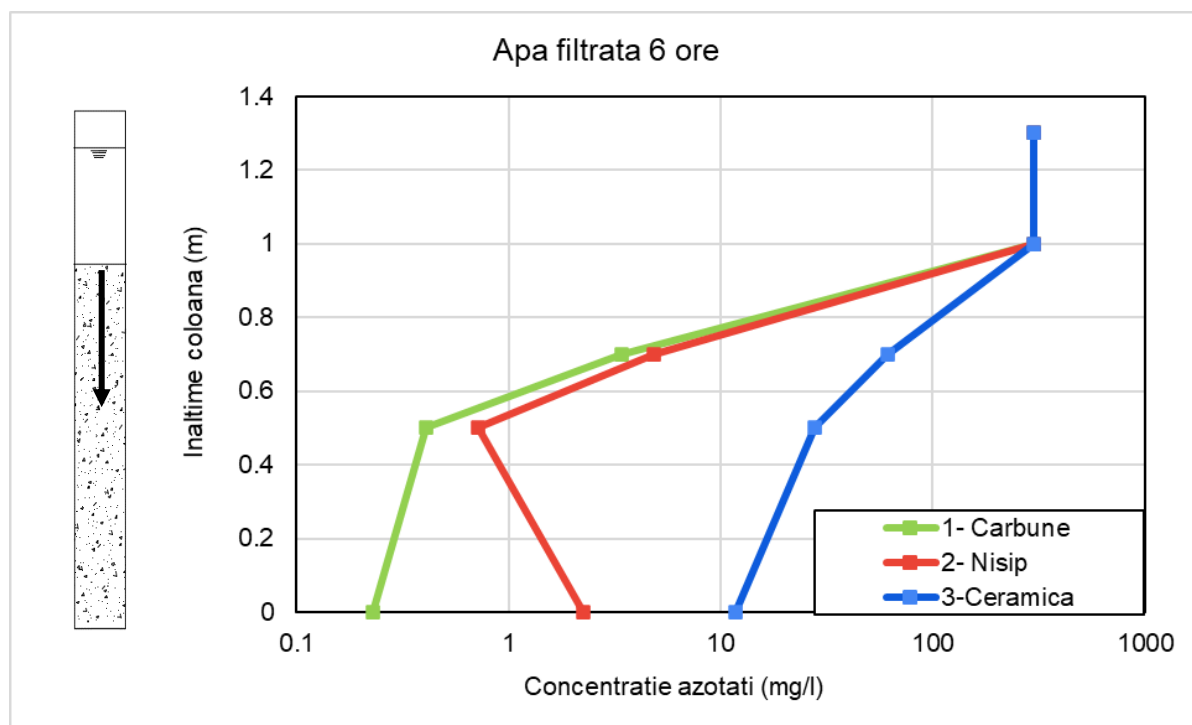


Figura A-5. Distributia reducerii concentratiei de azotati in stratul filtrant – 6 ore.

ANEXA 2 – VARIATIA OXIDABILITATII APEI

Ciclul experimental 1

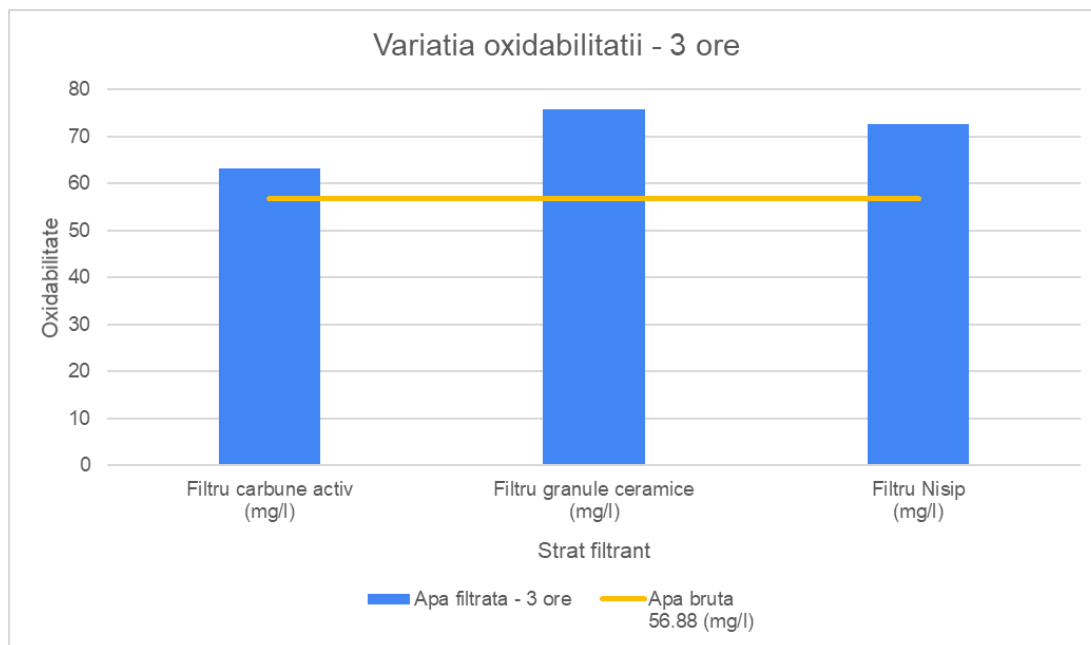


Figura A-6. Oxidabilitate – apa filtrata – 3 ore.

Ciclul experimental 2

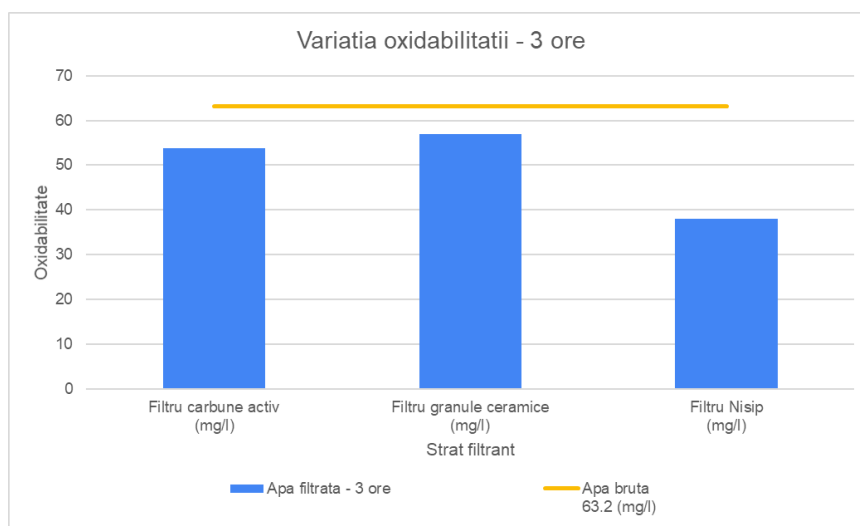


Figura A-7. Oxidabilitate – apa filtrata – 3 ore.

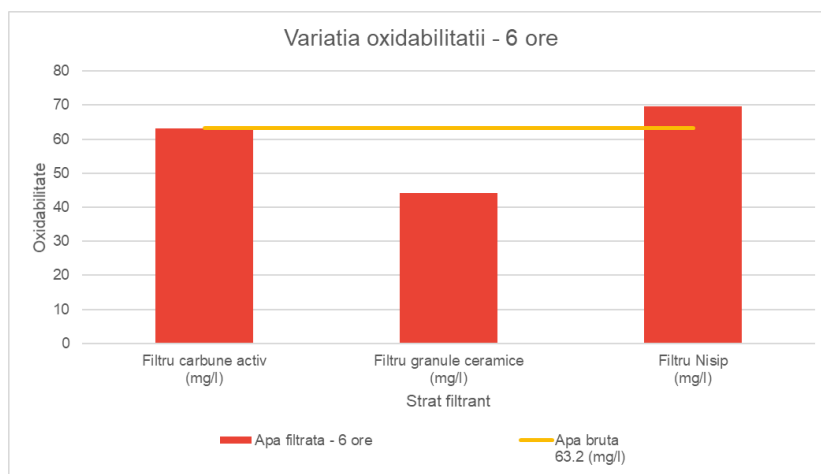


Figura A-8. Oxidabilitate – apa filtrata – 6 ore.

Ciclul experimental 3

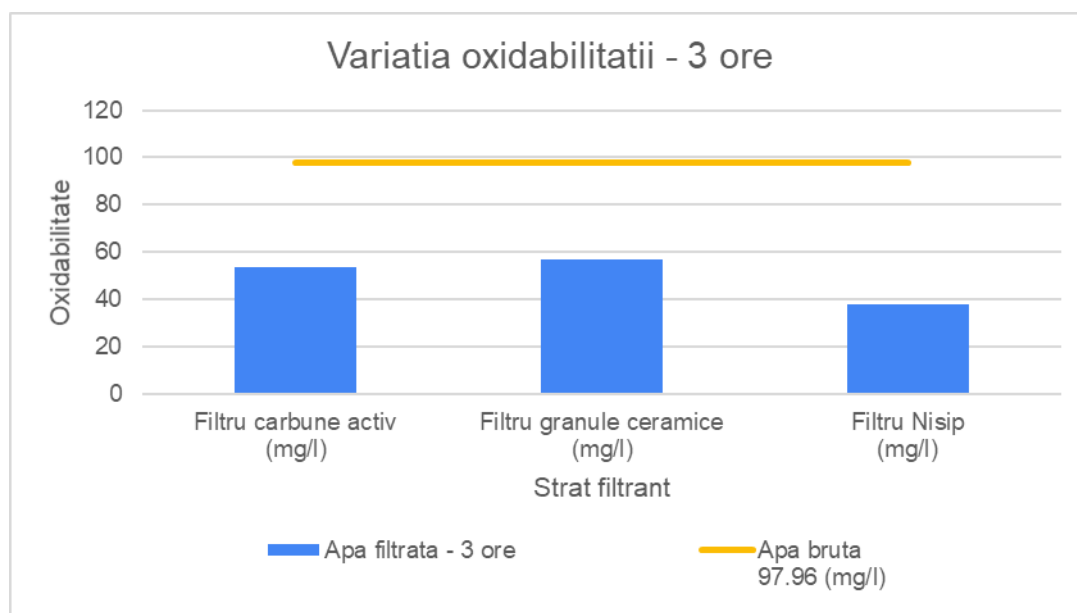


Figura A-9. Oxidabilitate – apa filtrata – 3 ore.

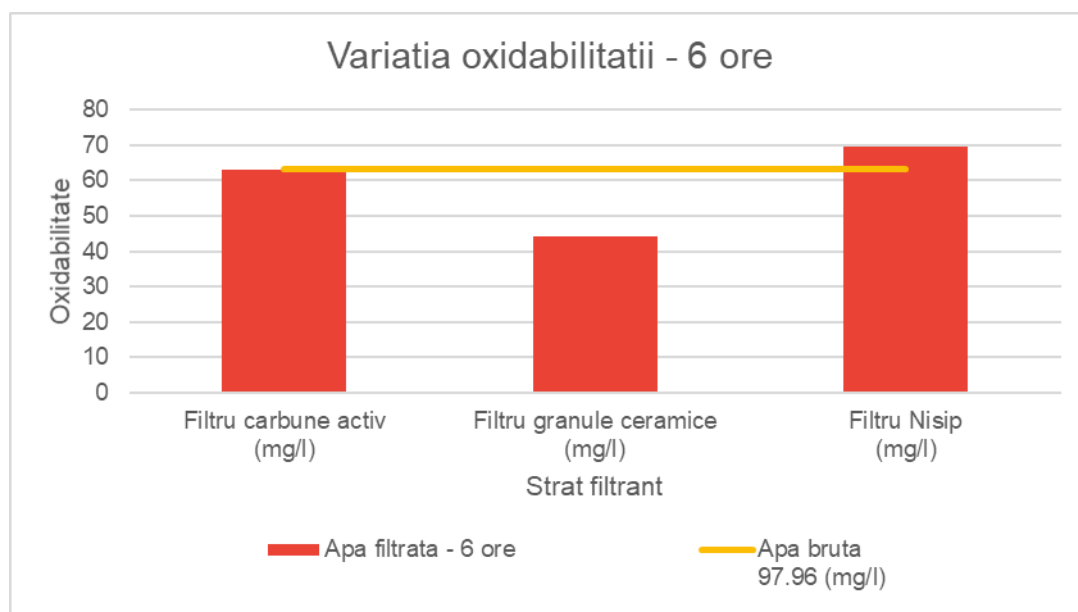


Figura A-10. Oxidabilitate – apa filtrata – 6 ore.