

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

MSc. Ing. Matei Alexandru-Ioan

**REDUCEREA CONȚINUTULUI DE AZOTAȚI DIN
APA DESTINATĂ CONSUMULUI UMAN PRIN
PROCESE SPECIALE DE TRATARE A APEI**

-TEZĂ DE DOCTORAT-

-REZUMAT-

**Conducător de doctorat
Prof. dr. ing. Racovițeanu Gabriel**

București 2022

CUPRINS

1	Introducere. Elemente generale.....	4
1.1	Circuitul azotului în natură	4
1.2	Azotații în mediul înconjurător	4
1.2.1	Prezența azotaților în aer.....	4
1.2.2	Prezența azotaților în alimente	4
1.2.3	Prezența azotaților în apă	5
1.3	Efectele compușilor azotului asupra organismului uman	5
1.4	Surse de azot în apă	6
1.4.1	Apele de suprafață	6
1.4.2	Apele subterane	6
1.5	Situația poluării cu compuși ai azotului în România	7
1.5.1	Directiva azotaților. Cadrul general și situația din România	8
2	Tehnologii utilizate pentru reducerea concentrației de azotați din apă	10
2.1	Elemente generale	10
2.2	Osmoza inversă	10
2.3	Schimbători de ioni	10
2.4	Electrodializa	11
2.5	Denitrificarea apei utilizând procese biologice.....	11
2.6	Filtre biologice	11
2.6.1	Dezvoltarea în timp a procesului.....	11
2.6.2	Biofilmul	13
2.6.3	Medii suport	13
2.6.4	Moduri de funcționare a biofiltrelor	14
3	Instalația pilot și protocolul experimental	15
3.1	Instalație experimentală.....	15
3.2	Etape experimentale.....	17
3.2.1	Etapa 1 – Dezvoltarea biomasei denitrificatoare	18
3.2.2	Etapa 2 - Analiza eficienței biofiltrelor	18
3.3	Parametri analizați	19
4	Rezultatele cercetărilor experimentale	20
5	Concluzii generale.....	26
5.1	Elemente de originalitate și contribuții personale	27
5.2	Recomandări privind cercetările viitoare	28
6	Bibliografie selectivă.....	29

Lista de tabele

Tabelul 2.1 Utilizarea biofiltrării în tratarea apei [21].	12
Tabelul 3.1. Medii filtrante utilizate.	17
Tabelul 3.2. Parametri apă brută pe parcursul ciclurilor experimentale.	18
Tabel 4.1 Rezultate obținute – reducerea concentrațiilor de azotați.	20
Tabelul 4.2. Rezultate obținute – Oxidabilitate apă.	24

Lista de figuri

Figura 3.1. Schema instalație experimentală.	16
Figura 3.2. Fotografii instalație experimentală.	16
Figura 3.3. Material filtrant – granule cărbune activ granular.	17
Figura 3.4. Material filtrant – nisip de filtru.	17
Figura 3.5. Material filtrant – granule ceramice.	17
Figura 4.1. Eficiența reducere azotați.	22
Figura 4.2. Eficiența reducere azotați în prima treime a stratului.	23

1 Introducere. Elemente generale

Compușii azotului în apele naturale, de suprafață sau subterane, există sub mai multe forme, în funcție de natura lor și de starea de oxidare în care se găsesc.

Ionul azotat este un compus chimic alcătuit dintr-un atom de azot legat de trei atomi de oxigen și care este desemnat prin simbolul " NO_3^- ". Acesta reprezintă forma de azot cel mai des întâlnită în apă.

Acesta este sursa principală de azot pentru plante, fiind în același timp un nutrient fără de care nu se pot dezvolta. Agricultura intensivă poate sărăci pământul în resursele de compuși de azot, astfel încât este necesară adăugarea de fertilizatori pe bază de azotați. Gestionat în mod corect, azotatul nu pune în pericol sănătatea umană și crește producția agricolă. Totuși, în cazul în care cantitatea de azotați introdusă în sol este mai mare decât necesarul plantelor, excesul se poate infiltra în apele subterane, contaminându-le.

1.1 Circuitul azotului în natură

Azotul este o componentă vitală și pentru microorganisme. Azotul gazos (N_2) reprezintă 78% din atmosferă. Dar, deși este prezent în natură în cantități foarte mari, se găsește de multe ori în forme inaccesibile plantelor și animalelor.

Pe măsură ce trece prin circuitul azotului, un atom de azot se poate lega în mai multe forme chimice, organice și anorganice. Aceste transformări implică reacții de oxidare sau de reducere ale atomului de azot, majoritatea fiind mediate microbian [1].

Circuitul biologic al azotului este un proces lent și continuu în care azotul gazos din atmosferă este convertit de către peste 100 de specii de bacterii în forme fixe ce sunt folosite de către plante și animale. Compușii organici ai azotului sunt apoi mineralizați și restituiți rezervorului atmosferic [2].

1.2 Azotații în mediul înconjurător

1.2.1 Prezența azotaților în aer

Concentrațiile medii anuale de azotați din aer se situează în intervalul 1-8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concentrații foarte scăzute de azotați au fost raportate în zona Pacificului de Sud (0.1 – 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), iar concentrații foarte ridicate sunt raportate în Olanda, unde media lunară a concentrației de azotați în aer se situează în intervalul 1-14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [3].

1.2.2 Prezența azotaților în alimente

Legumele și carnea conservată sunt considerate principalele surse de azotați și azotiți din dieta umană. Produsele din carne conțin 2.7-945 mg azotat pe kilogram, produsele lactate pot conține până la 0.2-6.4 mg azotat pe kilogram, iar unele legume și fructe pot conține până la 2.5 g/kg legume. Concentrația de azotați din legume și fructe este afectată de utilizarea îngrășămintelor și de condițiile de creștere (temperatură, intensitatea luminii, calitatea solului).

Legumele ce conțin concentrațiile cele mai ridicate de azotați sunt ridichiile, sfecla roșie, salata verde sau spanacul. Acestea pot conține concentrații de până la 2.5 g/kg legume, mai ales dacă au fost cultivate în sere [3].

1.2.3 Prezența azotaților în apă

Compușii azotului din apă provin dintr-o multitudine de surse, majoritatea fiind asociate cu activitățile umane.

În apele de suprafață concentrația de azotați este în general scăzută, situându-se în intervalul 0-18 mg/l dar, în cazul unor deversări industriale, agricole sau a deșeurilor, concentrația acestora poate crește. De asemenea, s-a observat o fluctuație sezonieră a concentrației de azotați din apa de suprafață, aceasta crescând în sezoanele ploioase.

Concentrația de azotați din apele de suprafață a crescut în ultimele decenii, în unele zone, dublându-se în ultimii 20 de ani. În Marea Britanie se observă o creștere a concentrației de azotați cu aproximativ 0.7 mg/l pentru unele râuri [3].

În cazul apelor subterane, concentrația naturală de azotați este de câteva miligrame la litru însă aceasta este influențată puternic de tipul de sol și de situația geologică. Ca urmare a activităților agricole, concentrația de azotați din apa subterană poate crește foarte mult, ajungând la valori de sute de miligrame la litru. În apele subterane din zonele agricole din India, au fost înregistrate concentrații de 1500 mg/l de azotați [4].

Agricultura intensivă, utilizarea fertilizatorilor chimici și depozitarea neconformă a deșeurilor provenite din fermele de animale sunt principalii factori care au dus la creșterea cantității de azotați din apa subterană în ultimii 20 de ani. Odată poluat cu azotați, acviferul rămâne contaminat timp de decenii, chiar și în cazul reducerii sau eliminării sursei de azotat.

În cazul agriculturii intensive, doze mari de fertilizatori pot duce la depozitarea de către plante a azotului. Astfel că legume precum spanacul și morcovii sunt susceptibile la a acumula azot în componența lor [5].

În majoritatea fântânilor individuale din întreaga lume, concentrația de azotați se situează peste 50 mg/l [3].

1.3 Efectele compușilor azotului asupra organismului uman

Expunerea la concentrațiile de azotat din aer se consideră a fi neglijabilă, deoarece aceste concentrații sunt foarte reduse.

În cazul în care concentrația de azotați din apă se situează sub valoarea de 10 mg/l, sursa principală de ingerare a azotaților este reprezentată de alimente. În cazul în care concentrația de azotat din apa destinată consumului uman se situează peste limita de 50 mg/l, sursa principală de azotați pentru oameni se consideră a fi apa [3].

În sistemele de alimentare cu apă, prezența compușilor azotului în exces în apa brută este nedorită deoarece poate cauza probleme precum: mirosuri neplăcute și favorizează dezvoltarea microbiană în sistemul de distribuție a apei.

Azotul sau azotatul transformat în azotit în organism determină două reacții chimice care pot provoca efecte adverse asupra sănătății: inducerea methemoglobinemiei, în special la copiii cu

vârsta mai mică de un an, precum și formarea potențial cancerigenă a nitroamidelor și nitrozaminelor [3].

În anul 1970, Organizația Mondială a Sănătății a impus o concentrație maxim admisibilă de 100 mg/l, concentrația recomandată de azotați fiind de sub 50 mg/l. Nivelul ghid conform Organizației Mondiale a Sănătății pentru azotați a rămas același și în prezent - 50 mg/l [2] [6] [7].

Concentrația maximă de azotați din apa potabilă impusă de Directiva 2184/2020/EU este de 50 mg/l.

În România, limita maximă admisibilă pentru azotați în apa potabilă, conform legii 458/2002, este de 50 mg/l [7]

Conform EPA în Statele Unite ale Americii, limita maximă admisibilă pentru azotați în apa potabilă, este de 10 mg N/l [8].

Doza letală de azotați pentru oameni variază între 67 și 833 mg/kg corp și 33 până la 250 mg/kg corp pentru azotiți [3].

1.4 Surse de azot în apă

Poluarea apelor cu compuși ai azotului își are originea într-o multitudine de surse, majoritatea fiind strâns legate de activitatea umană.

1.4.1 Apele de suprafață

În cazul apelor de suprafață, principalele surse de poluare sunt reprezentate de:

- Evacuările necontrolate de apă uzată insuficient epurată;
- Scurgeri de suprafață;
- Praf atmosferic.

În cazul scurgerilor de suprafață, compușii azotului se pot infiltra în apă din descompunerea materiilor vegetale sau animale sau din fertilizatorii utilizați în agricultură. Poluarea solului cu azotați rezultă din fixarea azotului atmosferic de către unele plante astfel că azotații sunt prezenți în sol chiar și în lipsa fertilizării cu azotați. În cazul utilizării în cantități mari, cantități mai mari decât necesarul plantelor, a îngrășămintelor bazate pe azot, cantitatea de azotat din sol crește, putând duce la poluarea surselor de apă.

Existența în apă a amoniului și lipsa azotiților indică o impurificare recentă a apei. Când apa conține atât amoniu cât și azotați, se presupune o poluare de la care a trecut un anumit interval de timp. Lipsa amoniului și prezența azotaților și azotiților, presupune o impurificare produsă în urmă cu mult timp.

În apele de suprafață o consecință a poluării cu compuși pe bază de azot este reprezentată de eutrofizare, care este definită ca dezvoltarea excesivă a algelor și a speciilor vegetale superioare, cauzată de îmbogățirea apei cu nutrienți.

1.4.2 Apele subterane

Principalele surse de compuși ai azotului în apele subterane sunt reprezentate de:

- Agricultură intensivă;
- Depozitarea neconformă a dejecțiilor animale și a gunoierului menajer;

- Scurgeri din rețeaua de canalizare;
- Fose septice;
- Infiltrații.

Sursele subterane conțin în mod uzual concentrații mai mari de azot față de sursele de apă de suprafață.

Principalele motive care au dus la creșterea concentrației compușilor azotului în apa subterană sunt reprezentate de agricultura intensivă și de lipsa sistemelor de canalizare în localități.

Agricultura intensivă este considerată a fi principala sursă de poluare cu azotați a apelor subterane. Deoarece cerința de alimente este în creștere, iar principiul rotației recoltelor nu mai este sustenabil, solul este secătuit de resurse; din această cauză sunt utilizați fertilizatori care au rolul de a reface rezervele de substanțe hrănitoare pentru plante din sol. În multe țări din Europa au fost efectuate studii ce au arătat că în zonele în care se practică agricultura intensivă, majoritatea surselor de apă conțin concentrații ridicate. În ceea ce privește fertilizatorii utilizați în agricultură, se estimează că numai 40 – 60% din cantitatea totală aplicată este utilizată de către plante, restul ajungând în sursele de apă [9].

Azotații din sursele subterane au proprietatea de a se acumula, decontaminarea sau depoluarea surselor de apă din pânza freatică fiind un proces foarte dificil. Azotații din apele naturale subterane provin din spălarea de către apa de ploaie a azotaților existenți în stratul de suprafață al terenului, ducând astfel la poluarea stratului freatic.

Azotații sunt cel mai comun contaminant al surselor subterane de apă. Se estimează că în Statele Unite ale Americii, aproximativ 22% din sursele subterane sunt poluate cu azotați [5].

1.5 Situația poluării cu compuși ai azotului în România

În România, caracteristicile principale referitoare la starea mediului în zonele agricole s-au modificat în ultimii 20 de ani. Utilizarea intensivă a pesticidelor și a fertilizatorilor în unele zone, practicile incorecte de irigare și drenaj, modul de aplicare incorect al lucrărilor de mecanizare au afectat factorii de mediu (în special solul și apele). Fenomene de eutrofizare au apărut, în special după 1990, ca urmare a utilizării produselor chimice în trecut și datorită unui management deficitar al deșeurilor generate de fermele de creștere a animalelor precum și datorită lipsei stațiilor de epurare. Majoritatea unităților agro-zootehnice (în principal ferme de porci de mici dimensiuni) nu dispun de stații de stocare/tratare a deșeurilor.

Probleme legate de calitatea apelor subterane din zonele rurale sunt deseori cauzate de modul de stocare a dejecțiilor animaliere direct pe sol sau în condiții improprii, precum și de lipsa sistemelor de canalizare și a stațiilor de epurare pentru epurarea apelor menajere. Periodic, dejecțiile animaliere amestecate cu resturi menajere sunt depozitate în locuri neautorizate. Ca rezultat, suprafețe mari din terenurile agricole sunt ocupate de deșeuri care poluează solurile și apele. În aceste condiții levigatul se infiltrează în apele subterane sau se scurge în apele de suprafață [10].

1.5.1 Directiva azotaților. Cadrul general și situația din România

Ca stat membru al Uniunii Europene, România este obligată să implementeze toate directivele UE, precum Directiva 91/676/EEC privind protecția apelor împotriva poluării cu azotați din surse agricole, amendată de Reglementarea (EC) nr. 1882/2003.

La nivelul Uniunii Europene au fost promovate instrumente legislative pentru protecția și managementul resurselor de apă.

Directiva 91/676/EEC privind protecția apelor împotriva poluării cu azotați din surse agricole (Directiva Nitrați) are ca scop general reducerea poluării apelor. Aceasta este unul dintre primele programe de mediu la nivel european elaborat în scopul îmbunătățirii calității apelor [11] [10].

Obiectivul directivei este reducerea poluării cauzate sau induse de azotați proveniți din surse agricole și protejarea astfel a resurselor de apă potabilă și a ecosistemelor acvatic. Directiva Nitrați a apărut ca răspuns la recunoașterea în anul 1980 a faptului că utilizarea gunoierului de grajd ca îngrășământ, dintr-un sector agricol ce a avut parte de o creștere accelerată, a avut efecte negative asupra calității apei și a ecosistemelor, aplicarea îngrășămintelor de grajd ducând la eutrofizarea lacurilor și a râurilor. Directiva a fost promulgată în anul 1991 iar implementarea acesteia a început la sfârșitul anilor '90 [12].

Implementarea directivei se realizează prin următoarele acțiuni, acțiuni ce trebuie îndeplinite de către toate statele membre UE:

- Monitorizarea calității apelor;
- Identificarea corpurilor de apă poluate;
- Definirea ca ape subterane poluate a tuturor apelor subterane care ating sau au tendința de a atinge concentrații mai mari de 50 mg/l;
- Desemnarea zonelor vulnerabile – toate suprafețele de teren ce drenează apele spre corpuri de apă afectate de poluare cu azotați;
- Redactarea și implementarea de coduri de bune practici și a Planului de acțiune;
- Revizuirea extinderii zonelor vulnerabile la azotați și analiza eficienței aplicării Programului de acțiune la fiecare 4 ani;
- Desfășurarea de cursuri în scopul implementării Codului de Bune Practici [10].

Conform Directivei Cadru 2000/60/EC, apa este definită ca un patrimoniu ce trebuie protejat, tratat și conservat ca atare.

Prima clasificare a zonelor vulnerabile și potențial vulnerabile în România privind poluarea cu azotați a fost efectuată în anul 2003 de către ICPA (Institutul de Cercetări pentru Pedologie și Agrochimie) împreună cu Administrația Națională "Apele Române". În această desemnare, zonele vulnerabile la azotați din surse agricole au reprezentat 255 localități din România, ceea ce reprezintă 8,64 % din suprafața țării.

În anul 2008 au fost redeterminate zonele vulnerabile la poluarea cu azotați, considerându-se vulnerabile localitățile situate în zone potențial vulnerabile și în zone vulnerabile la poluare cu azotați în anul 2003 [13].

Conform indicațiilor Comisiei Europene, fiecare stat membru poate desemna zonele vulnerabile la poluarea cu azotați pentru a aplica măsuri în vederea reducerii poluării sau să aplice aceste măsuri pe întreg teritoriul. În România a fost utilizată cea de-a doua metodă.

Raportul Comisiei Europene din anul 2010 asupra stadiului implementării Directivei Azotaților arată o scădere a gradului de poluare în multe state. Însă, raportul evidențiază faptul că

În mai multe regiuni, nivelul concentrației azotaților în apele subterane este unul îngrijorător: Estonia, nordul Italiei, Slovacia, Spania, România, Malta și Cipru. În apele de suprafață au fost identificate concentrații ridicate în Malta, Belarus, Belgia și Franța [14].

În România, implementarea Directivei nu a fost foarte ușoară în principal din cauza neconformării la programele stabilite.

Principalii factori care au influențat negativ implementarea directivei sunt:

- Lipsa de resurse financiare;
- Nerealizarea unei rețele performante de informare între factorii de monitorizare și control;
- Prezența poluării istorice [10].

Raportul Comisiei Europene din anul 2015 asupra stadiului implementării Directivei Nitraților arată o îmbunătățire a calității apei subterane și de suprafață însă subliniază faptul că sunt necesare eforturi în continuare pentru rezolvarea problemei poluării apelor statelor membre ale Uniunii Europene cu azotați.

În octombrie 2021 a fost emis Raportul Comisiei Europene cu privire la punerea în aplicare a Directivei 91/676/CEE, întocmit pe baza rapoartelor statelor membre. Conform acestui raport sunt necesare următoarele măsuri:

- Statele membre trebuie să identifice zonele poluate și să le desemneze ca zone vulnerabile la azotați pentru a aplica măsuri obligatorii în zonele respective sau pot opta să aplice programul de acțiune pe întregul teritoriu propriu. Austria, Danemarca, Finlanda, Germania, Irlanda, Lituania, Luxemburg, Malta, Țările de Jos, Polonia, România, Slovenia și Belgia (limitată la Flandra) au ales cea de-a doua abordare;
- Majoritatea statelor au adoptat programe de acțiune noi sau revizuite în perioada de raportare 2016-2019. Sunt necesare actualizări pentru Belgia, Cipru, Finlanda și România;
- Pe suprafața unor state membre există zone în care poluarea nu este abordată suficient: Bulgaria, Cipru, Estonia, Franța, Italia, Portugalia și România;

Conform raportului, Comisia Europeană va elabora în anul 2022 un plan integrat de acțiune privind gestionarea nutrienților pe baza Planului de acțiune privind reducerea la zero a poluării [15].

2 Tehnologii utilizate pentru reducerea concentrației de azotați din apă

2.1 Elemente generale

De-a lungul timpului au fost dezvoltate o serie de metode utilizate pentru reducerea concentrației de azotați din apa destinată consumului uman.

În cazul în care apa ce urmează a fi potabilizată conține o concentrație de azotați peste limita impusă de lege, se pot lua în considerare mai multe variante de tratare a apei, utilizând procese precum osmoza inversă, tehnologiile cu schimbători cu ioni, procese biologice sau, amestecul apei cu conținut ridicat de azotați cu o apă de calitate mai bună (conținut redus de azotați), rezultând astfel o apă ce conține azotați în concentrație sub limita impusă de legislația în vigoare [16].

În cazul în care există o sursă alternativă de apă ce poate asigura cantitatea necesară de apă, iar calitatea apei provenite din această sursă este superioară celei din sursa poluată cu azotați, se poate opta pentru utilizarea sursei alternative de apă și abandonarea temporară sau definitivă a sursei cu concentrație ridicată de azotați.

De cele mai multe ori, utilizarea unei surse alternative de apă nu este posibilă, fiind obligatorie tratarea apei înainte de a fi distribuită consumatorilor. Principalele procese de tratare aplicabile pentru surse care înregistrează depășiri la azotați sunt osmoza inversă, procese ce utilizează schimbători de ioni, electrodializa și procesele biologice.

2.2 Osmoza inversă

Osmoza inversă reprezintă un proces fizic ce presupune trecerea apei printr-o membrană semipermeabilă care are capacitatea să rețină aproape întreaga cantitate de săruri existente în apă. Procesul are loc la presiuni mai mari decât presiunea osmotică, iar în urma procesului rezultă permeat (apă ultra pură) – între 65% și 80% și concentrat (20%-35%), indiferent de calitatea apei brute.

În general, osmoza inversă se aplică doar pe debit parțial, astfel încât, prin amestecul permeatului cu apa brută ce nu trece prin instalația de osmoză, să rezulte o apă care să se încadreze în limitele impuse de legislația în vigoare la azotați și să nu fie necesară remineralizarea. Problema fundamentală o constituie formarea concentratului, care trebuie tratat sau gestionat corespunzător. Procesul prezintă un grad foarte mare de automatizare, ceea ce îl face pretabil în zonele rurale, fără a fi nevoie de operator permanent cu grad mare de calificare [2] [17] [18].

2.3 Schimbători de ioni

Schimbul ionic se bazează pe mase de schimbători de ioni special dedicate pentru reținerea azotaților. Cu toate acestea, procesul are o serie de limitări date de concentrația de cloruri din apă, deoarece ionul azotat din apă este schimbat cu ionul clorură, grefat pe rășina schimbătoare de ioni. În acest fel, pot apărea situații în care se reduc concentrațiile de azotați, dar în apa tratată apar depășiri la cloruri. De asemenea, deși anioniții au fost proiectați să fie selectivi, există totuși o acțiune competitoare dată de ionii sulfat și bicarbonat. Acest lucru este un dezavantaj, în special în cazul tratării apelor subterane, ce conțin, în general, concentrații mari de bicarbonați, care intrând în competiție cu ionul azotat, conduc la o epuizare prematură a capacității de schimb a anionitului.

La epuizarea capacității de schimb, masa de anionit trebuie regenerată, necesitând un consum semnificativ de saramură pentru regenerare. În urma regenerării rezultă cantități importante de saramură cu conținut mare de azotați, cantități care reprezintă la rândul lor un deșeu greu de gestionat. Concentrația de azotați din efluent nu este constantă pe parcursul unui ciclu, ci crește progresiv odată cu reducerea capacității de schimb a anionitului. Procesul necesită personal de operare calificat în mod permanent.

2.4 *Electrodializa*

Electrodializa este un proces ce nu se utilizează la scară largă. Acesta se pretează tratării debitelor reduse de apă. În procesul de tratare a apei, sunt inserați electrozi în volumul de apă și se aplică un curent continuu sau alternativ între electrozi, acest lucru conducând la electrodializa apei [16] [6].

2.5 *Denitrificarea apei utilizând procese biologice*

Procesele biologice se bazează pe dezvoltarea unei biomase specifice pentru denitrificare. În cadrul procesului este necesară adăugarea unei surse de hrană pentru bacterii, uzual fiind utilizat metanolul. Utilizarea unei surse externe de carbon în cadrul procesului înseamnă o creștere a concentrației de carbon organic total și implicit riscul de formare a THM, în procesul de dezinfecție cu clor, care sunt cancerigeni. În consecință, sunt necesare procese adiționale de tratare a apei care să rețină carbonul organic introdus ca sursă de hrană dar și metaboliții rezultați în proces. Procesul este instabil, de aceea trebuie să fie controlat foarte riguros și este foarte sensibil la substanțe inhibitoare. Amorsarea procesului și refacerea biomasei durează o perioadă îndelungată de timp, iar în cazul în care biomasa este afectată, procesul trebuie oprit pe perioada regenerării acesteia [19].

2.6 *Filtre biologice*

2.6.1 Dezvoltarea în timp a procesului

Filtrarea biologică reprezintă o tehnologie de eliminare a poluanților dintr-un lichid ce utilizează un bioreactor ce conține materie vie pentru a capta și degrada biologic poluanții din fluid. Utilizările frecvente ale biofiltrelor sunt reprezentate de epurarea apelor uzate municipale, tratarea apelor industriale și oxidarea microbiologică a contaminanților din aer.

Filtrarea apei în scopul potabilizării ei a fost aplicată pentru prima dată în Scoția, în jurul anului 1800, utilizând filtrarea lentă pe nisip. Ca urmare a răspândirii focarelor de holeră în Europa, în cea de-a doua jumătate a secolului și a realizării faptului că filtrarea apei previne o parte din bolile transmise prin apă, filtrarea apei s-a răspândit rapid în Europa și în America de Nord.

Conceptul de filtru biologic utilizat în epurarea apei uzate a luat naștere în Anglia, la sfârșitul anilor 1890. Biofiltrele utilizate inițial constau în bazine etanșe umplute cu piatră spartă ce funcționau în regim ciclic. Biofiltrul era umplut cu apă prin partea superioară, apa uzată era lăsată în bazin pentru o perioadă de timp, filtrul era golit, urma o perioadă de repaus și ciclul reîncepea. Un ciclul complet dura 12 ore, 6 ore de funcționare și 6 ore de repaus [20].

La începutul anilor 1900, în Statele Unite a fost descoperită tehnologia filtrării apei utilizând filtrele rapide. Tehnologia a început treptat să înlocuiască vechea tehnologie de filtrare datorită

amprenteii la sol mai reduse și a calității superioare a apei filtrate. Până în anul 1930, tehnologia de filtrare ce utilizează filtrele rapide a reușit să depășească tehnologia ce utilizează filtrele lente în ceea ce privește numărul de stații de tratare ce folosesc respectiva tehnologie [21].

În anii '50, materialul plastic a început să fie utilizat la scară largă ca material suport în biofiltrele utilizate în epurarea apei. Utilizarea materialului plastic a condus la micșorarea suprafeței necesare pentru construcția biofiltrelor [22].

Biofiltrarea a fost implementată pentru prima oară pentru potabilizarea apei în Europa în anii '70. Tehnologia a fost adoptată pentru eliminarea materiei organice din apă. În anii '80, această tehnologie ajunge și în America, însă implementarea tehnologiei a fost greoaie din cauza reticenței populației în ceea ce privește utilizarea unei tehnologii ce implică creșterea intenționată a bacteriilor în sistemul de alimentare cu apă. Totuși, această reticență nu a fost de durată. Odată cu modificarea reglementărilor pentru apa potabilă în ceea ce privește turbiditatea, dezinfecția apei și subprodușii dezinfecției, beneficiile utilizării biofiltrării au fost recunoscute.

În tabelul următor este prezentat un scurt istoric al utilizării filtrării biologice pentru tratarea apei [21].

Tabelul. 2.1 Utilizarea biofiltrării în tratarea apei [21].

Anul	Eveniment	Oraș / Țară
1804	Primele filtre lente utilizate pentru tratarea apei	Scoția
1852	Primele reglementări pentru filtrarea apei în urma izbucnirii epidemiei de holeră	Londra
1870	Prima stație de tratare cu filtre lente în SUA	Poughkeepsie, NY
1880	Prima stație de tratare cu filtre rapide	Sommerville, NJ
'80	Epidemia de holeră din Germania duce la dezvoltarea tehnologiei de filtrare a apei	Germania
1913	Începe producția și comercializarea de cărbune activ granular în SUA	SUA
1925	600 de filtre rapide de nisip se află în operare față de 50 de filtre lente de nisip în SUA	SUA
1929	Primul filtru cu cărbune activ	Hamm, Germania
1930	Primul filtru cu cărbune activ instalat în sistemul public de alimentare cu apă	Hopewell
1961	Primul filtru cu cărbune activ în SUA	Bay City
'70	Biofiltrele încep să fie utilizate în Europa	Europa
1978	U.S. Epa propune utilizarea filtrelor cu cărbune activ pentru apa potabilă	SUA
1980	Biodenitrificarea începe să fie utilizată în Europa	Europa
1982	Se publică "Biological activated carbon", lucrare ce descrie practicile utilizate în Europa și promovează tehnologia biofiltrării în SUA	SUA
1984	Se publică lucrarea "Achieving biological stable water" de către Rittmann și Snoeyink - AWWA	SUA

Anul	Eveniment	Oraș / Țară
1988	Se publică lucrarea "Biological processes in Drinking water treatment" - AWWA	SUA
1989	Noi reglementări în ceea ce privește apa potabilă ce impun filtrarea apei ca proces obligatoriu	SUA
2008	AWWA stabilește un comitet pentru tratarea biologică a apei	SUA
2013	Primul simpoziom dedicat tratării biologice al apei în vederea potabilizării	SUA

2.6.2 Biofilmul

Capacitatea de a forma biofilm reprezintă un atribut universal al microorganismelor. Dezvoltarea biofilmului poate dura de la câteva zile la câteva luni, această perioadă fiind influențată în principal de aportul de substanțe organice. Atât în sistemele naturale cât și în cele artificiale, biofilmul este format din celule microbiene transportate într-un fluid. În cazul în care acestea sunt transportate printr-un solid, celulele microbine se pot adsorbi, crește și multiplica utilizând mediul solid ca strat suport, formând astfel substanțe polimerice extracelulare (EPS - Extracellular Polymeric Substances) [2] [23].

Structura matricei EPS a biofilmelor este formată din ADN, polizaharide extracelulare (40-95%) și proteine (5-60%). Structura biofilmului este construită astfel încât să fie permis accesul substanțelor nutritive în tot biofilmul [24] [23].

Cele mai importante procese ce apar în activitatea unui biofilm sunt:

- Fixarea microorganismelor;
- Dezvoltarea biomasei;
- Detașarea biofilmului de pe suport.

2.6.3 Medii suport

Mediile suport pot fi alcătuite din materiale naturale precum pietrișurile, nisipul, cărbunele activ granular etc, sau din materiale artificiale, de cele mai multe ori fiind utilizate medii suport din materiale plastice, deoarece oferă avantaje date de întreținerea mai ușoară și greutatea redusă.

Cele mai importante caracteristici urmărite pentru alegerea mediilor suport sunt:

- Suprafața specifică – reprezintă suprafața disponibilă pentru dezvoltarea bacteriilor; cu cât suprafața specifică este mai mare, cu atât dimensiunile biofiltrului vor fi mai reduse;
- Distribuția tridimensională a suprafeței – este indicat ca apa să poată circula prin biofiltru prin toate direcțiile, asigurând astfel un aport uniform de nutrienți;
- Rezistența la colmatare – un volum liber cât mai mare a mediului suport crește rezistența la colmatare a acestuia;
- Ușurință de curățare a mediului – pentru a preveni perturbarea procesului, este necesar ca mediul suport să poată fi curățat ușor și rapid;
- Rigiditatea;
- Greutatea – pentru o manevrare facilă și o structură cât mai ieftină a biofiltrului, este recomandată o greutate cât mai redusă a mediului suport.

Cele mai utilizate medii de filtrare sunt cărbunele activ granular, antracitul și nisipul. Biofiltrele pot fi compuse din medii duale, cărbune activ granular sau antracit peste nisip, dar cele mai multe biofiltre funcționează cu succes folosind un singur strat filtrant [21].

2.6.4 Moduri de funcționare a biofiltrelor

În cadrul stațiilor de tratare ce utilizează procese biologice de denitrificare sunt utilizate biofiltrele submersate. Acestea, în funcție de modul de alimentare cu apă brută pot fi:

- Biofiltru cu flux ascendent;
- Biofiltru cu flux descendent;

3 Instalația pilot și protocolul experimental

Cercetările experimentale au fost realizate la nivel de studiu de laborator pe o stație pilot de denitrificare biologică.

Principalele obiective ale studiului experimental au fost:

- Determinarea timpului necesar pentru dezvoltarea pe cale naturală a unei biomase capabile să reducă concentrația de azotați din apa brută;
- Testarea eficienței denitrificării biologice pentru trei tipuri de medii filtrante utilizate: cărbune activ, granule ceramice și nisip;
- Estimarea înălțimii active a stratului filtrant în biofiltru, pentru reducerea cantității de azotați din apă;
- Studiarea comportamentului biomasei la modificările parametrilor apei brute, cantități ridicate de azotați, cantitate scăzută de carbon în apă, timp de retenție scăzut;
- Estimarea unei capacități de reducere a azotaților pentru biomasă dezvoltată.

3.1 Instalație experimentală

Instalația utilizată pentru experimentări a fost alcătuită din:

- Bazin apă brută;
- Pompă 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 1.00 m:
 - Filtru cu nisip, Dn 100 mm;
 - Filtru cărbune activ, Dn 100 mm;
 - Filtru granule ceramice, Dn 100 mm;
- Conducte evacuare apă filtrată.

Schema instalației pilot precum și fotografiile de pe parcursul ciclurilor experimentale sunt prezentate în figurile următoare.

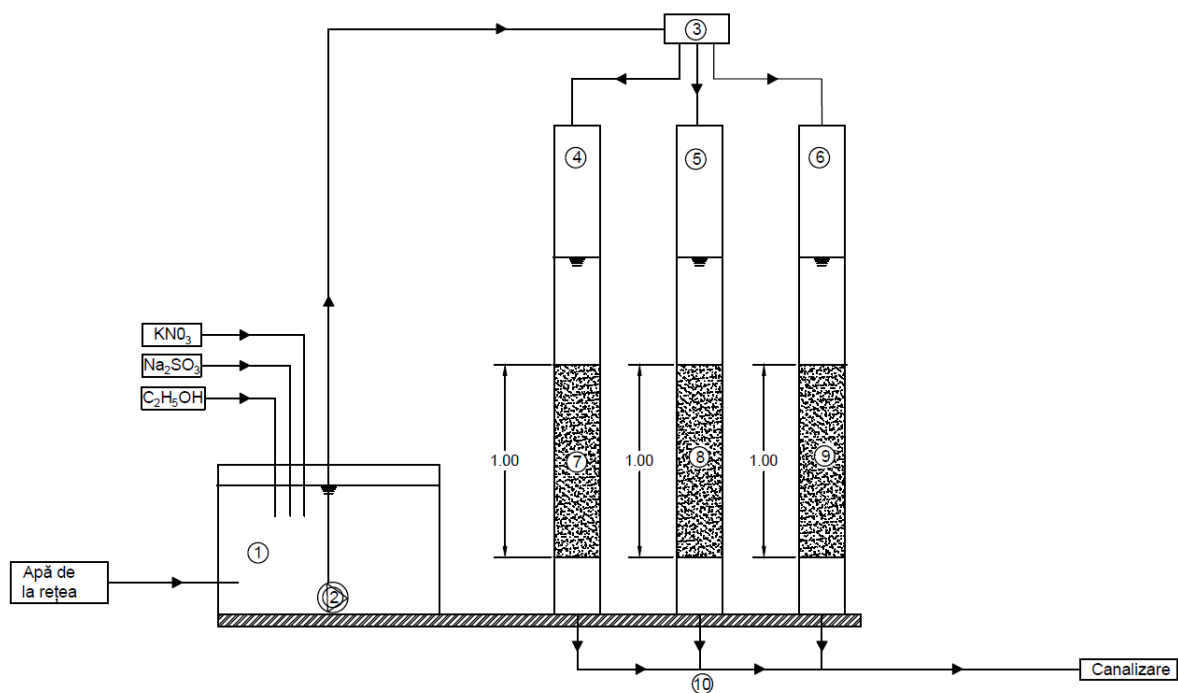


Figura 3.1. Schema instalație experimentală.

1-Rezervor apă brută, 2-Pompa submersibilă, 3-Distribuitoar, 4-Coloană nisip, 5-Coloană cărbune activ, 6-Coloană granule ceramice, 7-Strat filtrant-nisip, 8-Strat filtrant-cărbune activ, 9-Strat filtrant-granule ceramice, 10-Evacuare apă filtrată.



Figura 3.2. Fotografii instalație experimentală.

Stânga – Faza 1, Dreapta – Faza 2.

Materialele filtrante utilizate în biofiltre sunt cărbunele activ, nisipul și granulele ceramice. În următorul tabel sunt prezentate caracteristicile materialelor filtrante utilizate, iar în următoarele figuri sunt prezentate materialele filtrante utilizate pe parcursul cercetărilor.

Tabelul 3.1. Medii filtrante utilizate.

Parametru	Cărbune activ	Nisip	Granule ceramice
Dimensiune particule (mm)	0.15-1.4	0.35-1.55	1.00-5.40
Volum strat filtrant (l)	7.86	7.86	7.86
Înălțime strat filtrant (m)	1.00	1.00	1.00

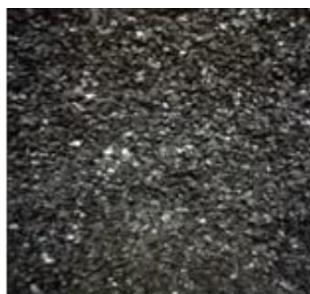


Figura 3.3. Material filtrant – granule cărbune activ granular.



Figura 3.4. Material filtrant – nisip de filtru.



Figura 3.5. Material filtrant – granule ceramice.

3.2 Etape experimentale

Cercetările experimentale s-au desfășurat în două etape:

- Etapa 1 – Dezvoltarea biomasei denitrificatoare;
- Etapa 2 - Analiza eficienței biofiltrelor.

3.2.1 Etapa 1 – Dezvoltarea biomasei denitrificatoare

Aceasta a avut drept obiectiv principal dezvoltarea unei biomase denitrificatoare stabile, capabilă să reducă concentrația de azotat din apa 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.

Apa utilizată pentru prepararea soluției sintetice este reprezentată de apa din rețeaua de apă caldă a complexului de laboratoare Colentina, Departamentul de Hidraulică, Edilitate și Protecția Mediului, UTCB. A fost utilizată această apă deoarece, în urma analizei acesteia s-a determinat o concentrație scăzută de clor, concentrație situată cu mult sub concentrația apei din instalația de apă rece și datorită temperaturii mai ridicate decât cea a apei reci situată în jurul valorii de 12-14 °C.

În cadrul etapei 1, pentru o dezvoltare rapidă a biomasei, a fost asigurat un raport C:N:P de 100:5:1, raport utilizat în cadrul stațiilor de epurare [25]. Pentru a realiza acest raport, a fost utilizat alcool etilic alimentar (C_2H_5OH) de proveniență agricolă și acid ortofosforic (H_3PO_4).

3.2.2 Etapa 2 - Analiza eficienței biofiltrelor

Determinările experimentale s-au desfășurat în perioada 05.02.2021- 02.03.2021. Obiectivul etapei 2 de funcționare a biofiltrelor a fost evaluarea eficiențelor de reducere a concentrației de azotați din apă utilizând diferite medii de filtrare, dar și evidențierea influenței principalilor factori asupra eficienței procesului.

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).

Parametrii apei brute considerați pentru fiecare determinare experimentală sunt prezentați în tabelul următor.

Tabelul 3.2. Parametri apă brută pe parcursul ciclurilor experimentale.

Ciclul experimental	Concentrație azotați (mg/l)	Raport C:N	Viteza de filtrare (m/h)	Număr prelevări	Frecvența prelevării (ore)
Ciclul experimental 1	150	13:1	2.54	2	3
Ciclul experimental 2	100	13:1	2.54	3	3
Ciclul experimental 3	300	13:1	2.54	3	3
Ciclul experimental 4	150	1.3:1	2.54	1	-
Ciclul experimental 5	150	13:1	5.08	1	-

Pentru toate determinările experimentale a fost utilizat protocolul experimental prezentat în continuare:

- După finalizarea fazei 1 (pentru primul ciclu de filtrare) sau după finalizarea unui ciclu experimental, în instalație a fost introdusă soluție cu o concentrație aproximativ egală cu concentrația de azotați utilizată în cadrul determinărilor din ciclul experimental.
- Instalația a funcționat recirculând efluentul biofiltrelor timp de trei zile.
- După 3 zile, apa din instalație a fost înlocuită cu o soluție nouă cu aceeași concentrație de azotați iar instalația a continuat să funcționeze utilizând recircularea efluentului.
- Cu o zi înainte de determinările experimentale, apa din instalație a fost înlocuită din nou iar instalația a funcționat fără a recircula debitul până a doua zi.
- În ziua testului, apa brută a fost înlocuită din nou și au început testările experimentale.
- La finalul ciclului experimental, apa din instalație a fost înlocuită cu o soluție ce a avut caracteristicile utilizate în cadrul ciclului experimental următor.
- S-au reluat pașii pentru fiecare ciclu experimental.

3.3 Parametri analizați

Prelevarea de probe de apă s-a realizat din fiecare biofiltru, atât din efluentul biofiltrului cât și din straturile acestuia. Pentru probele prelevate, s-au determinat următorii parametri:

- Concentrația de azotați utilizând un spectofotometru DR 3900 și kituri de testare Hach-Lange;
- Oxidabilitatea (Conform cu SR EN ISO 8467-2001);

De asemenea, s-a monitorizat concentrația de oxigen din apa brută astfel încât aceasta să nu depășească valoarea de 0.2 mg/l în apa brută.

4 Rezultatele cercetărilor experimentale

Obiectivul etapei 2 de funcționare a biofiltrelor a fost evaluarea eficiențelor de reducere a concentrației de azotați din apă utilizând diferite medii de filtrare, dar și evidențierea influenței principalilor factori asupra eficienței procesului.

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).

Parametrii apei brute considerați pentru fiecare determinare experimentală au fost:

- Ciclul 1: concentrație azotați: 150 mg/l, raport C:N = 13:1, viteza de filtrare 2.55 m/h;
- Ciclul 2: concentrație azotați: 100 mg/l, raport C:N = 13:1, viteza de filtrare 2.55 m/h;
- Ciclul 3: concentrație azotați: 300 mg/l, raport C:N = 13:1, viteza de filtrare 2.55 m/h;
- Ciclul 4: concentrație azotați: 150 mg/l, raport C:N = 1.3:1, viteza de filtrare 2.55 m/h;
- Ciclul 5: concentrație azotați: 150 mg/l, raport C:N = 13:1, viteza de filtrare 5.10 m/h.

Pentru a menține concentrația oxigenului dizolvat în apă sub valoarea de 0.2 mg/l s-a utilizat sulfat de sodiu în raportul stoechiometric 10 mg sulfat la 1 mg de oxigen [26] [27] [28].

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

Tabel 4.1 Rezultate obținute – reducerea concentrațiilor de azotați.

Ciclu experimental	Sub-ciclu	Concentrație azotați (mg/l)				Eficiență reducere azotați (%)		
		Apă brută	Apă filtrată					
			Filtru cărbune activ	Filtru granule ceramice	Filtru nisip	Filtru cărbune 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%
Eficiență minimă (%)						96.22%	63.93%	46.20%
Eficiență medie (%)						99.06%	95.06%	87.82%
Eficiență maximă (%)						99.99%	99.99%	99.99%

*- Concentrația de azotați s-a situat sub limita de detecție a metodei utilizate.

Astfel, pentru toate concentrațiile de azotați utilizate, în condițiile unui raport C:N:P de 13:1:0.2 biofiltrele au redus concentrația de azotat din apă până la valori situate sub limitele impuse de legislația în vigoare (50 mg/l) pentru majoritatea probelor (23 din 24).

În cazul reducerii aportului de carbon din sursă externă cu 90%, concentrația de azotați s-a situat sub limitele impuse de lege doar pentru apa tratată în biofiltrul de cărbune, acesta având o eficiență foarte mare de reducere, de 99.84%.

Ciclul experimental nr. 5, care a implicat înjumătățirea timpului de retenție al biofiltrelor, pune în evidență capacitatea biofiltrelor de a reduce cantitatea de azotați chiar și la o viteză mare de filtrare, toate cele 3 filtre având rezultate foarte bune în reducerea cantității de azotați din apă.

De asemenea, prin dublarea vitezei de filtrare s-a obținut un debit tratat de către fiecare filtru de 40 l/h (viteza de filtrare $v_F = 5.10$ m/h), rezultând astfel o cantitate de azotați în influent de 6.0 g NO_3^- /h în fiecare biofiltru. Având în vedere că în apa filtrată provenită din fiecare biofiltru, cantitatea de azotați este sub 0.5, iar timpul de retenție în straturile filtrante este de 11.8 minute, rezultă că rata de reducere a azotaților în fiecare strat filtrant este de aproximativ 150 mg/l/h.

În urma analizei rezultatelor se poate observa că toate cele 3 biofiltre sunt eficiente în reducerea concentrației de azotați din apă. Filtrul de cărbune activ a fost însă singurul filtru care a redus concentrația de azotați sub nivelul impus de lege în toate ciclurile experimentale, inclusiv în ciclul nr. 4, ce a implicat reducerea cantității de nutrienți.

Biofiltrele de nisip și granule ceramice au redus concentrația de azotați în apa filtrată cu o eficiență de peste 90% în cazul tuturor ciclurilor experimentale, cu excepția ciclului nr. 4, în care eficiența acestora a scăzut sub 65% iar concentrația de azotați din efluentul biofiltrelor s-a situat peste valoarea limită impusă de legislație.

Rezultă astfel o sensibilitate mai scăzută a biomasei atașate în filtrul de cărbune activ spre deosebire de celelalte două medii filtrante analizate, care au dovedit o sensibilitate mai ridicată a biomasei atașate la reducerea cantității de nutrienți.

Graficul următor prezintă eficiența de reducere a concentrației de azotați a fiecărui biofiltru, la sfârșitul fiecărui ciclu experimental. Pentru fiecare ciclu de filtrare este prezentat raportul C:N:P utilizat în cadrul ciclului experimental.

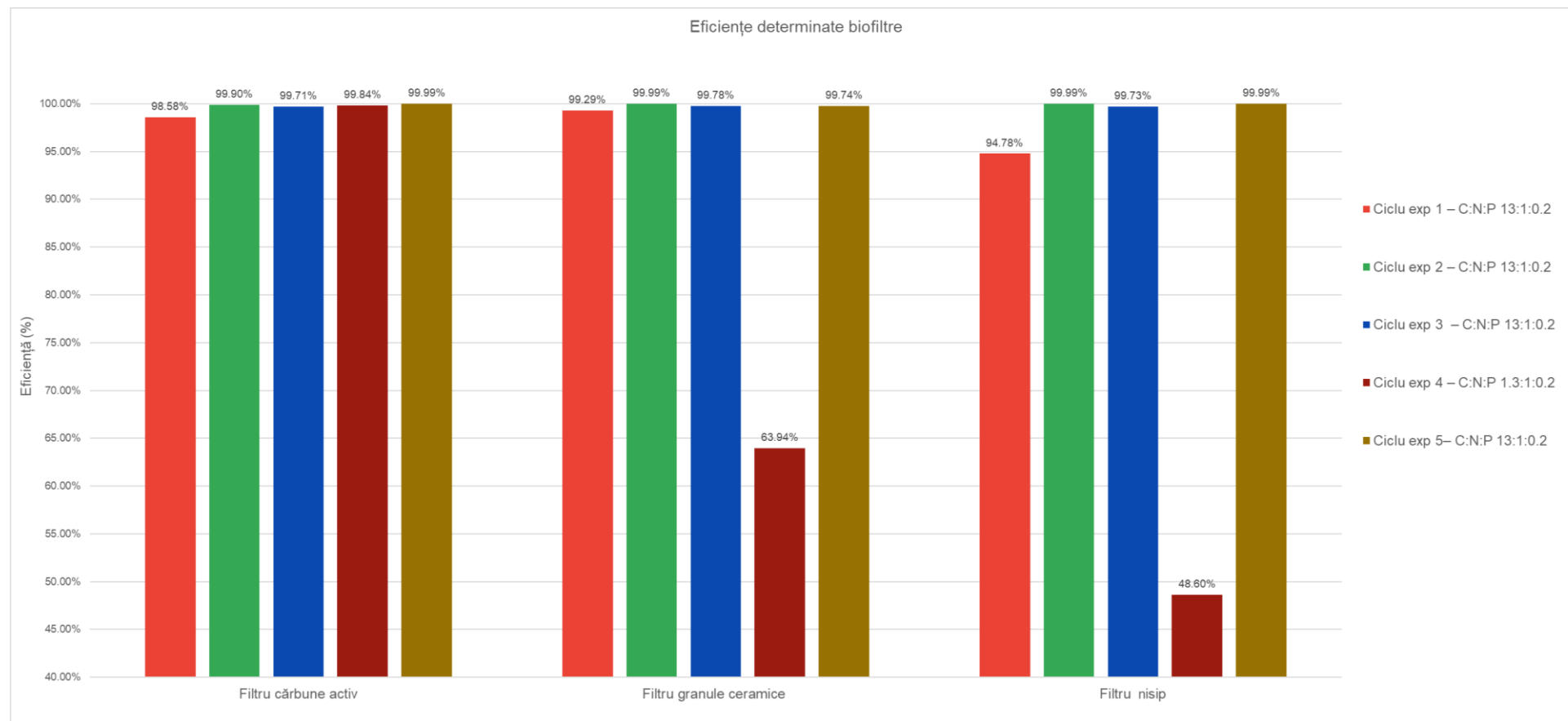


Figura 4.1. Eficiența reducere azotați.

Graficul următor prezintă eficiența de reducere a concentrației de azotați a fiecărui biofiltru, la sfârșitul fiecare ciclu experimental. Pentru fiecare ciclu de filtrare este prezentat raportul C:N:P utilizat în cadrul ciclului experimental.

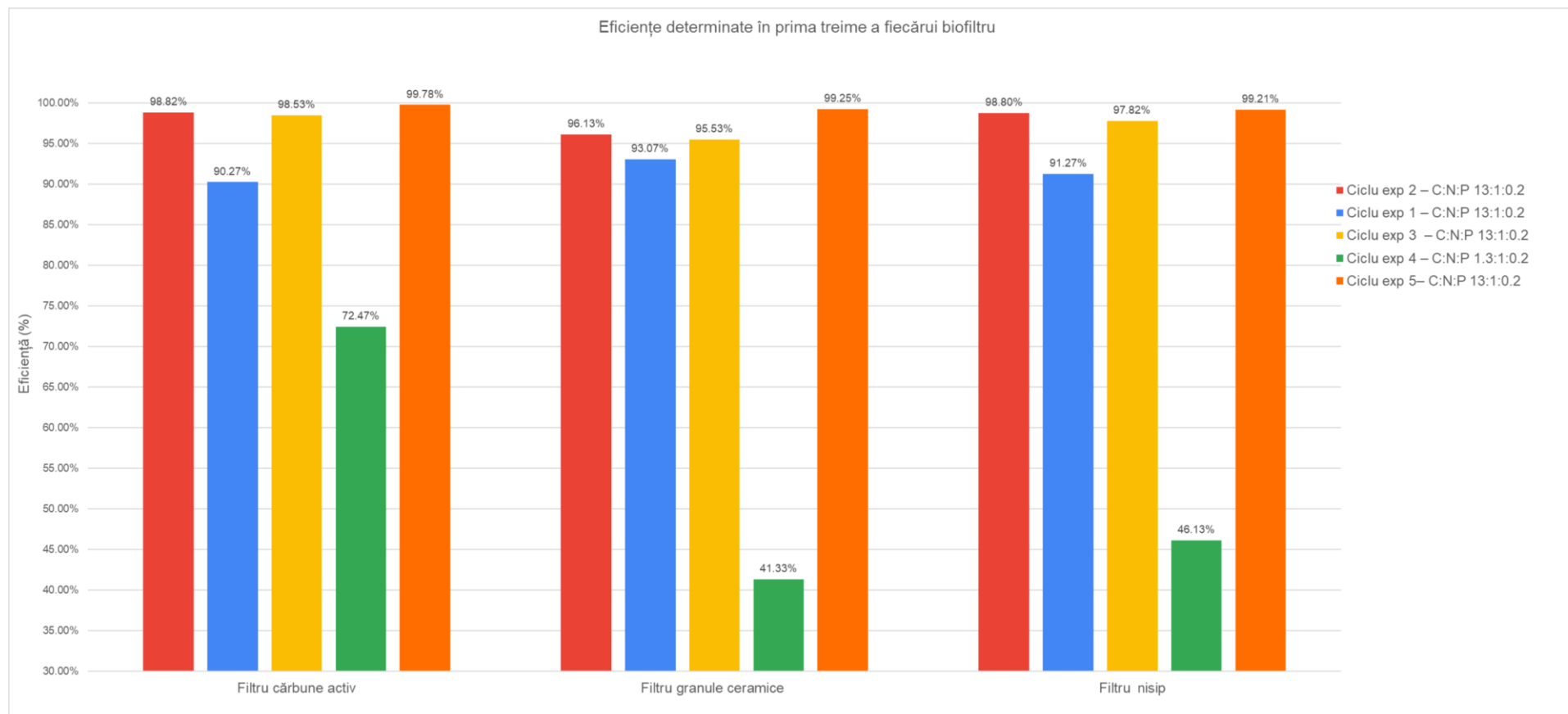


Figura 4.2. Eficiența reducere azotați în prima treime a stratului.

În următorul tabel sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul determinărilor experimentale pentru oxidabilitatea apei brute, respectiv a apei filtrate. Oxidabilitatea apei a fost determinată pe apa provenită din efluentul biofiltrului.

Tabelul 4.2. Rezultate obținute – Oxidabilitate apă.

Ciclu experimental	Sub-ciclu	Oxidabilitate (mg KMnO ₄ /l)			
		Apă brută	Apă filtrată		
			Filtru cărbune 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	8.37	11.16	7.69	6.98
5	1 - 9 ore	39.5	72.68	37.92	63.2

Cantitatea de materie organică prezentă în apa filtrată a fost mai ridicată decât în apa brută pentru majoritatea probelor, ceea ce implică necesitatea unei trepte de post tratare pentru eliminarea acesteia, deoarece această creștere poate duce la valori ale oxidabilității peste concentrația maximă admisă de lege. În cazul în care concentrația de materie organică din apă este ridicată, chiar dacă nu este peste valoarea maximă admisă de lege, există riscul formării THM în apă în timpul procesului de dezinfecție cu clor, compuși potențial cancerigeni.

Creșterea oxidabilității apei filtrate a fost observată și în alte experimente asemănătoare. Astfel că, în anul 1998, Bruce O. Mansell și Edward D. Schroeder au observat o creștere medie cu 16 mg/l a oxidabilității apei filtrate față de valoarea oxidabilității în apa brută [29]. În anul 2000, Greenan et. al. au observat o creștere a oxidabilității apei în intervalul 0-45 mg/l în cazul denitrificării utilizând bacterii heterotrofe [30].

De asemenea, pentru a rezulta un efluent de calitate, stațiile de tratare ce utilizează biofiltrarea din Europa și SUA au incluse trepte de post-tratare cu scopul eliminării compușilor rezultați în urma filtrării [31]. Tehnologiile ce pot elimina cu succes materia organică din apa sunt:

Oxidarea – Procesul de oxidare chimică în stațiile de tratare a apei a devenit tot mai des utilizat. Inițial s-a utilizat clor ca și agent oxidant însă, din cauza riscului formării de produși periculoși pentru sănătatea umană, acesta a devenit tot mai rar utilizat. Ozonul oferă rezultate bune în

oxidarea apei. Acesta poate fi utilizat pentru eliminarea materiei organice, a mirosurilor, a gustului și a culorii apei [31].

Adsorbția pe cărbune activ – Metoda adsorbției utilizează structura materialelor cu suprafață specifică mare ce au rolul de a reține substanțele organice. Filtrarea pe cărbune activ este un proces eficient ce nu consumă foarte multă energie. Este utilizat pentru eliminarea culorii, a mirosului și reținerea substanțelor organice din apă [32].

Filtrarea pe membrane – Nanofiltrarea și osmoza inversă sunt procesele ce utilizează filtrarea prin membrane și pot fi utilizate pentru eliminarea materiei organice din apă [33]. Deși oferă rezultate foarte bune în eliminarea materiei organice, costurile cu energia sunt foarte ridicate. De asemenea, concentratul rezultat în urma filtrării este greu de gestionat.

5 Concluzii generale

În cadrul cercetărilor experimentale a fost realizată o instalație pilot de denitrificare biologică. Aceasta a fost alcătuită din 3 biofiltre, care conțin diferite medii de filtrare: cărbune activ, granule ceramice și nisip.

Obiectivele cercetării experimentale au fost:

- Determinarea timpului necesar pentru dezvoltarea pe cale naturală a unei biomase capabile să reducă concentrația de azotați din apa brută;
- Determinarea eficienței denitrificării biologice pentru trei tipuri de medii de filtrare utilizate, cărbune activ, granule ceramice și nisip;
- Estimarea înălțimii active a stratului filtrant în biofiltru, pentru reducerea concentrației de azotați din apă;
- Studierea comportamentului biomasei la modificările parametrilor apei brute, cantități ridicate de azotați, cantitate scăzută de carbon în apă, timp de retenție scăzut;
- Estimarea unei capacități de reducere a azotaților pentru biomasa dezvoltată.

Analiza rezultatelor experimentale obținute în cadrul testării experimentale pune în evidență următoarele concluzii:

- **Durata de amorsare** a procesului biologic de denitrificare pentru biofiltre cu flux descendent și biomasa fixată **este în jur de 6 săptămâni**;
- **Pentru un raport C:N:P de 13:1:0.2, procesul este foarte eficient în reducerea cantității de azotați indiferent de cantitatea de azotați influentă**, în condiții controlate, indicând astfel flexibilitate ridicată în exploatare, în condițiile în care sursele înregistrează concentrații variabile de azotați în timp;
- **Oxidabilitatea apei tratate este mai mare decât concentrația maxim admisibilă** impusă de legislația în vigoare pentru toate probele de apă. **Se impune astfel prevederea unor sisteme post-tratare pentru reducerea materiei organice din apă**, după reducerea biologică a azotaților din apă;
- **În cazul reducerii raportului C:N cu 90%, biofiltrele cu nisip și granule ceramice nu au putut reduce concentrația de azotați din apa sub limita legală, însă biofiltrul cu cărbune activ a avut o eficiență foarte ridicată în reducerea azotaților (99.84%)** ceea ce indică faptul că biomasa atașată din filtrul de cărbune activ a avut mult mai puțin de suferit din cauza privării de nutrienți, cel mai probabil datorită unei acumulări de substanțe organice în microporii CAG;
- **Timpul de retenție hidraulică** este unul dintre cei mai importanți factori în dimensionarea unui reactor biologic. În cadrul determinărilor experimentale acesta **a fost foarte scurt, de 23.6 minute, însă biofiltrele au oferit rezultate foarte bune și în cazul înjumătățirii acestui timp de retenție, în cazul utilizării unui raport C:N de 13:1**. Rezultă astfel că se pot trata debite mari de apă, utilizând construcții cu volume reduse. De exemplu, utilizând condițiile din cadrul cercetărilor experimentale, la un timp de retenție de 11.8 minute, pentru tratarea unui debit de 1 m³/h rezultă un volum necesar al stratului filtrant de 0.2 m³;
- Pe baza rezultatelor obținute, rezultă că **cea mai mare cantitate de azotați a fost redusă în primii 30 de cm ai stratului filtrant** pentru fiecare ciclu experimental, rezultând astfel că înălțimea stratului activ de filtrare biologică în cadrul acestui test este de aproximativ 30% din înălțimea totală. Rezultă astfel o înălțime necesară mult mai mică a stratului de filtrare și astfel un cost investițional, mult mai redus față de cel al tehnologiilor uzuale pentru denitrificarea apei (osmoză inversă, schimbători de ioni).

Având în vedere timpul de retenție hidraulică foarte scăzut, înălțimea redusă a stratului activ al biofiltrului, a capacității de reducere foarte ridicată a biomasei atașate și a flexibilității ridicate în ceea ce privește reducerea cantității de azotați, indiferent de cantitatea utilizată în cadrul testelor experimentale, se poate afirma că denitrificarea biologică este o soluție eficientă, ce poate trata ape cu cantități mari de azotați, poate prelua variațiile mari de încărcare și se poate dovedi o soluție mai ieftină și mai ușor de implementat decât soluțiile utilizate în mod uzual precum tehnologiile cu schimbători de ioni și osmoză inversă.

5.1 Elemente de originalitate și contribuții personale

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

- **Analiza comparativă a eficienței celor trei medii filtrante** în reducerea concentrațiilor de azotați prin procese de filtrare biologică:
 - Nisip;
 - Granule ceramice;
 - Cărbune activ;
- Se stabilesc **parametrii fundamentali ai procesului de filtrare biologică**:
 - **Durata de amorsare** a procesului biologic – **6 săptămâni**;
 - **Viteza de filtrare aparentă** care conduce la eficiența maximă a procesului: **$v_F = 2.5 \text{ m/h}$** ;
- Se stabilește prin cercetări experimentale un **raport optim C:N:P de 13:1:0.2**, pentru care eficiența procesului este foarte ridicată, iar **efluentul se încadrează în prevederile legale privind concentrația de azotați, indiferent de mediul filtrant**, chiar la concentrații de 300 mg/l azotați în influent;
- Se stabilește **necesitatea impunerii unei trepte post-tratare pentru reducerea concentrațiilor de substanțe organice** care înregistrează valori mari în urma procesului biologic; astfel de concentrații ale compușilor organici în apa filtrată biologic au mai fost sesizate și de alți cercetători [29], [30];
- S-a constatat că **filtrul biologic cu strat din cărbune activ granular a înregistrat o rezistență mare privind preluarea șocurilor în alimentarea cu nutrienți**, realizând eficiențe apropiate ale procesului de eliminare azotați, chiar la o reducere de 90% a cantității de nutrient / substanță organică, adăugată în influent; explicația acestui fenomen vine cel mai probabil din faptul că se realizează acumulări de substanțe organice în microporii cărbunelui activ, care pot fi utilizate în situația reducerii sau chiar a întreruperii alimentării cu nutrienți;
- S-a stabilit că **zona cea mai activă** din punct de vedere al procesului biologic este reprezentată de **primii 30 cm din stratul filtrant**.

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

- Matei, A., Vulpașu, E., Racovițeanu G. – *“Use of ion exchange technologies for nitrates removal from water intended for human consumption”*, Revista Română de Inginerie Civilă, București, 2022.

- Matei, Al., Racovițeanu, G. – *“Review of the technologies for nitrates removal from water intended for human consumption”*, 7th EENVIRO 2020 Conference - Sustainable Solutions for Energy and Environment, ID: 39, 2020.
- Matei, A., Racovițeanu G., Vulpașu, E.– *“Biological Denitrification of Water Intended for Human Consumption”*, Modelling in Civil and Environmental Engineering, București, 2022.

5.2 Recomandări privind cercetările viitoare

Următoarele direcții sunt considerate a fi o posibilă continuare a prezentei lucrări:

- Analiza impactului temperaturii asupra eficienței de reducere a azotaților;
- Analiza posibilităților de reducere a oxidabilității efluentului biofiltrelor;
- Investigarea și determinarea unui raport C:N:P optim din punct de vedere al costurilor generate de proces pentru reducerea concentrației de azotați din apă.

6 Bibliografie selectivă

- [1] S. R. Buss, M.O. Rivett, P. Morgan, C.D. Bemment - „*Attenuation of nitrate in the sub-surface*”, Environment Agency, Almondsbury, Bristol, 2005.
- [2] C. Călin - „*Procese și tehnologii pentru controlul conținutului de azot din apă*” - Teză de doctorat, București: Universitatea Tehnică de Construcții București, 2011.
- [3] World Health Organization - „*Nitrate and Nitrite in Drinking-water- Draft background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*”, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75380>
- [4] G. Jacks, V. P. Sharma - „*Nitrogen circulation and nitrate in groundwater in an agricultural catchment in Southern India*”, *Environmental Geology*, vol. 5, p. 64-64, 1983.
- [5] M. H. Ward, T. M. deKok et. al - „*Workgroup report - Drinking water, nitrate and health - recent findings and research needs*” *Environmental Health Perspective*, vol. 133, nr. 11, 2005.
- [6] Dr.Oana Iacob, Dr.Anca Tudor, Dr. Andra Neamțu, Dr. Anca Cristea - „*Apa de fântână – contaminarea cu azotați și methemoglobinemia*”, Editura universală Carol Davila, București, 2012.
- [7] Guvernul României - „*Legea nr. 458/2002*”
- [8] U.S. Environmental Protection Agency (EPA) - „*EPA’s Report on the Environment*”, Washington, DC, 2008.
- [9] V. Benes, V. Pěkný, J. Skorepa, J. Vrba - „*Impact of Diffuse Nitrate Pollution Sources on Groundwater Quality, Some examples from Czechoslovakia*”, *Environmental Health Perspective*, vol. 88, 1998.
- [10] T. Mihaiescu, R. Mihaiescu, A. Odagiu - „*Dificultăți în implementarea Directivei Nitraților în România*”, *ProEnvironment*, vol. 3, pp. 606-612, 2010.
- [11] Directiva Consiliului „91/676/EEC privind protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din surse agricole”, 1991.
- [12] H. J.M.Van Grinsven, A. Tiktak, C. W. Rougoor „*Evaluation of the Dutch implementation of the nitrates directive, the water framework directive and the national emission ceilings directive*”, *NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences*, pp. 69-84, 2016.
- [13] Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Pedologie – „*Diagnoza zonelor vulnerabile la poluarea cu nitrați*”, București, 2009.
- [14] EEC - „*Report from the Commission to the Council and the European Parliament on implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources*”, 2010.
- [15] E. Commission - „*Raport al comisiei către consiliu și parlamentul european cu privire la punerea în aplicare a directivei 91/676/cee a consiliului privind protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din surse agricole, întocmit pe baza rapoartele statelor membre*” , Bruxelles, 2021.

-
- [16] V. B. Jensen, J. L. Darby – „*Drinking Water Treatment for Nitrate - Technical Report 6*”, California State Water Resources Control Board, 2012
- [17] Degremont – „*Water Treatment handbook*”, Rueil-Malmaison : Degremont, 2007.
- [18] World Health Organization - „*Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*”, WHO/SDE/WSH, Rev 1, 2016.
- [19] O. N. Letimela - „*Denitrification of groundwater for potable purposes*”, WRC Report No. 403/1/93.
- [20] R. Crites, G. Tchobanoglous - „*Small and decentralized wastewater management systems*” Boston : WCB/McGraw-Hill, 1998.
- [21] J. Brown, H. Jang - „*Biofiltration Guidance Manual for Drinking water facilities*”, The Water Research Foundation , Denver, 2020.
- [22] T. Bodea, T. Ursu - „*Construcția și funcționarea biofiltrelor utilizate în epurarea apelor uzate menajere*”, A-X-a Conferință națională multidisciplinară , Sebeș, 2010.
- [23] N. Rabin, Y. Zheng, C. Opoku-Temeng, Y. Du, E. Bonsu, H.O. Sintim - „*Biofilm formation mechanisms and targets for developing antibiofilm agents*”, Future Medical Chemistry, vol. 7, nr. 4, pp. 493-512, 2015.
- [24] K. Arunasri, S. Mohan - „*Chapter 2.3 - Biofilms: Microbial Life on the Electrode Surface*”, Microbial Electrochemical Technology, Elsevier, 2019, p. 295-313.
- [25] M. Winkle - „*Analize de laborator & analize in proces epurarea apelor uzate nutrienți*”, Hach Lange, 2012.
- [26] S. Cloug - „*Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*”, Academic Press, 2014.
- [27] P.W. Crawford - „*Catalyzed sodium sulfite for oxygen removal from injection water*”, Prod. Mon., vol. 30, nr. 1, 1966.
- [28] L. K. W. Industries - „*Oxygen scavenger and boiler water treatment chemical*”, Europa Brevet EP 0845438A1, 03 06 1998.
- [29] B.O. Mansell, E.D. Schroeder - „*Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor*”, Wat.Sci. Tech, vol. 38, pp. 9-14, 1998.
- [30] W. D. Robertson, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, J. A. Cherry - „*Long-term performance of in situ reactive barriers for nitrate remediation*”, Groundwater, vol. 38, nr. 5, pp. 689-695, 2000.
- [31] F. Rezvani, M.H. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi, H.M. Oh - „*Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review*”, Environ Sci Pollut Res,, vol. 26, pp. 1124-1141, 2019.
- [32] M. Gonçalves, MC. Guerreiro, PH. Ramos, LC. de Oliveira, K. Sapag - „*Activated carbon prepared from coffee pulp: potential adsorbent of organic contaminants in aqueous solution*”, Water Science & Technology, vol. 68, nr. 5, pp. 1085-1090, 2013.
- [33] L.D. Tijning, Y.C. Woo, J.S. Choi, S. Lee, S.H.Kim, H.K. Shon - „*Fouling and its control in membrane distillation—A review*”, Journal of Membrane Science, vol. 475, pp. 215-244, 2015.
-