

ÎNLĂTURAREA NITRAȚILOR (NO_3^-) ȘI NITRIȚILOR (NO_2^-) DIN APA SUBTERANĂ

Dr., conf. univ. Sergiu Calos, lec. asis. Cristina Vicneanschi

Universitatea Tehnică a Moldovei

ABSTRACT

Increased nitrates densities in the underground waters made unusable some water-bearing as source of drinkable water. In the communities that used drilling of water polluted with nitrates and which, for this reason, have been closed, faces today the necessity of regeneration of water resources. As a result, the interest for nitrates alienation from raw water becomes an important one. The objective of the present paper is to underline and compare different treatment technologies that are available for the alienation of the nitrates from the water, followed from the point of view of efficiency, ease of exploitation and their costs.

Pentru aprovizionarea cu apă potabilă, tehnică și de uz gospodăresc, în Republica Moldova, în paralel cu apele de suprafață, sînt utilizate și apele subterane, care din punct de vedere calitativ, acestea nu îndeplinesc condițiile de potabilitate din cauza depășirii indicatorilor specifici fizico-chimici și microbiologici. În majoritatea cazurilor apele subterane de adîncime nu corespund normelor limită indicate în Hotărîrea de Guvern Nr.931 din 20.11.2013, după concentrația de reziduu fix, fluor, fier total, hidrogen sulfuros, duritate totală, azotați, etc, necesitînd diluție, ori tratare corespunzătoare.

Prezența **azotaților** (amoniac (NH_4^+), nitrați (NO_3^-), nitriți (NO_2^-)) în apa subterană este frecvent asociată cu sursele de dejecții umane și animale, îngrășămîntul mineral aplicat ca fertilizator pe bază de azot (azotat de amoniu NH_4NO_3 , uree), precum și sisteme septice (grupurile sanitare). Cu toate că, amoniacul se formează prin mineralizare (stadiul inițial de degradare a azotului organic), principala specie organică a azotului în apa subterană este nitratul, al cărui valoare poate fi apreciată procentual pentru toate regiunile Republicii, prin graficul prezentat în *fig.1*.

În literatura de specialitate există numeroase informații privind gradul de poluare cu azotați al surselor de apă brută, necesitîndu-se însă un studiu detaliat al diverselor tehnologii de îndepărtare a azotaților din apă. Azotatul este un ion stabil și foarte solubil, cu un potențial scăzut de coprecipitare sau de

adsorbție. Aceste proprietăți îl fac dificil de îndepărtat prin tehnologii clasice de tratare a apei, ca de exemplu dedurizarea cu var și filtrare.

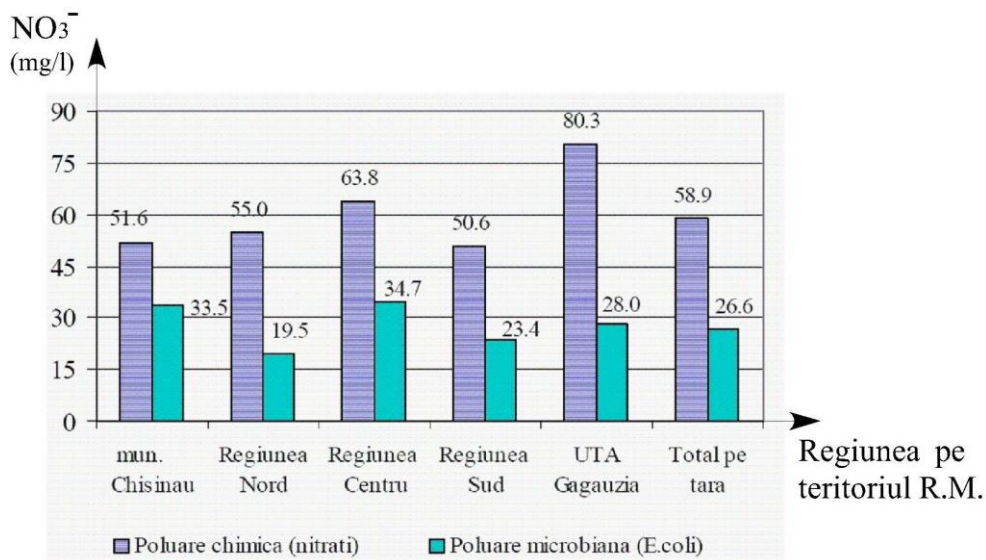


Fig.1 Ponderea medie a conținutului de nitrați în sursele subterane de apă (ape freatice și straturi acvifere) de pe tot teritoriul Republicii Moldova

Nivelul maxim admisibil a nitraților și nitriților în apa potabilă (apa de baut) conform [1], ating valorile:

- Nitrați (NO_3^-) $\leq 50\text{mg/l}$;
- Nitriți (NO_2^-) $\leq 0,5\text{mg/l}$;

Se cunosc diverse metode care s-au dovedit a fi adecvate pentru rezolvarea problemei de a aduce concentrațiile azotaților la cerințele de calitate pentru apa potabilă (de băut).

1. Metode fizico-chimice;
2. Metode electro-chimice;
3. Metode biologice;

1. Metode fizico-chimice de înlăturare a ionilor de NO_3^- din apă

Din metodele fizico-chimice fac parte:

- **Osmoza inversă** - gradul de înlăturare a compușilor azotului din apă depinde de:

presiunea aplicată; concentrația substanțelor dizolvate; de cantitatea apei tratate etc. Această metodă a fost aplicată la tratarea apei subterane cu un conținut de NO_3^- de $(8\div 10)\text{mg/l}$. Efectul de înlăturare a nitraților a constituit $(78\div 84)\%$. Însă, această metodă are un șir de neajunsuri, ca: schimbarea esențială a calității apei inițiale, necesitatea tratării prealabile a apei în scopul excluderii impurificării

membranelor, obținerea unor concentrate, care necesită o înlăturare și o prelucrare adăugătoare.

Această metodă duce la o tratare aparentă, locală, însă nu rezolvă problema transformării și denocivizării compușilor azotului; astfel, nu a obținut o aplicare largă în practica de tratare a apelor cu conținut de compuși ai azotului.

➤ **Electrodializa.** Pentru efectuarea procesului de electro-dializă se folosesc

membrane semipermeabile cu o rezistență mică și o selectivitate înaltă, care se confecționează prin aplicarea unui strat de benzilpiridină ($C_{12}H_{11}N$) cu grosimea de (0,002÷0,004) mm pe un substrat poros, la un curent electric cu densitatea de 1 mcA/cm².

O importanță deosebită în realizarea acestei metode are membrana selectivă, care permite micșorarea concentrației de ion nitrat până la (20÷25) mg/l, însă randamentul de realizare a procesului constituie (15÷20)%. Această metodă a fost încercată în condiții practice, însă implementarea ei nu a fost realizată din cauza selectivității nu prea înalte a membranelor, necesității tratării prealabile a apei pentru înlăturarea suspensiilor, particulelor coloidale și a substanțelor organice (substanțele humice), formării unor soluții concentrate de nitrați, care necesită cheltuieli adăugătoare pentru lichidarea și prelucrarea lor.

➤ **Schimbul de ioni** reprezintă metoda fizico-chimice cu cea mai largă răspândire. Un factor important în procesul de înlăturare al ionilor nitrați cu ajutorul schimbătorilor de ioni este prezența în apă al ionilor de SO_4^{2-} , care concurează cu ionii de NO_3^- . Raportul dintre concentrația sulfatilor și nitraților trebuie să fie minim.

Aplicarea metodelor chimice de reducere a compușilor azotului este limitată din cauza formării produșilor secundari toxici sau a cheltuielilor mari de metale.

În calitate de catalizatori se aplică platina (Pt), paladiul (Pd), rodiul (Rh), fixați pe carbon, sau catalizatorul de platină, modificat cu cupru (Cu) sau staniu (Sn). În calitate de catalizatori sunt folosite și metalele **Cd, Zn, Fe, Ag, Cu, Mg, Mn**, sau aliajele lor, care reduc nitrații până la nitriți. Activitatea catalizatorului se mărește la contactul a două metale sau la obținerea aliajelor din două metale cu un anumit raport între ele, care sunt imprimare pe suprafața unui suport poros.

2. Metode electro-chimice de înlăturare a ionilor de NO_3^- din apă

Analiza patentelor în domeniul tratării apelor prin metode electrochimice a demonstrat că aceste metode, cunoscute deja la sfârșitul secolului trecut, dar care nu și-au găsit aplicare largă din cauza costului mare al energiei electrice, lipsei materialelor insolubile ieftine, necesare pentru confecționarea electrozilor, au cunoscut un salt calitativ în toată lumea și pot concura cu metodele tradiționale de tratare a apelor.

Metoda electrochimică de reducere a ionilor nitrați are loc cu aplicarea:

- **catozilor** –din aluminiu, zinc și diferite aliaje ale cuprului. Dintre toate metodele

și aliajele cercetate, cele mai efective pentru transformarea nitraților din apă s-a dovedit a fi aliajul de **Sn-Cu** și **Al**. Aplicarea catodului din cupru duce la mărirea efectului de obținere a amoniacului, pe când aliajul de **Sn-Cu** duce la mărirea efectului de transformare a ionilor nitrați în N_2 . Deoarece potențialul de supratensiune de obținere a hidrogenului la acest catod este mai mare, aceasta duce la micșorarea hidrogenării produsului, adică se micșorează formarea de NH_3 și se mărește efectul de transformare (descompunere) a nitraților în apă. Utilizarea catozilor din **Al** s-au dovedit a fi cei mai eficienți, concentrația remanentă a ionilor nitriți în soluțiile tratate fiind de (1÷2)%.

- **anozilor** - Cele mai răspândite în practică sunt electrocoagulatele cu anozii solubili

din fier (**Fe**) sau aluminiu (**Al**), cei mai eficace s-au dovedit a fi anozii solubili din aluminiu, deoarece la hidroliza ionilor de aluminiu, se formează un amestec de hidroxid de aluminiu și diferiți hidroxocompuși ai aluminiului, care se polimerizează și coagulează cu formarea de flocule de hidroxid de aluminiu, iar apoi, sedimentându-se, se înlătură din apa tratată.

3. *Tratarea biologică a apei cu un conținut sporit de azotați*

Tratarea biologică a apei cu un conținut sporit de azotați se bazează pe utilizarea bacteriilor autotrofe și heterotrofe.

Bacteriile autotrofe aerobe sunt organisme vii capabile să sintetizeze independent substanțe organice (celule noi) din cele anorganice. Astfel, ele utilizează pentru dezvoltare carbonul anorganic din bioxidul de carbon, în loc de carbon organic. Energia necesară dezvoltării o obține prin oxidarea compușilor anorganici ai azotului (NH_4^+ , de exemplu) utilizând ca sursă de energie oxigenul furnizat din exterior (prin aerarea apei).

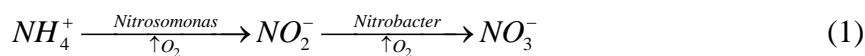
Bacterii heterotrofe anoxice utilizează în nutriție substanțe pe bază de carbon organic și își obțin energia necesară dezvoltării preluând oxigenul din azotați.

3.1. *Procese de eliminare a azotaților din apele subterane*

- **Procesul de nitrificare** - process prin care se realizează oxidarea biologică a azotului

aflat în apă sub forma ionilor de amoniu (NH_4^+), sau sub formă de gaz (NH_3) - într-o primă etapă la faza de azotit (NO_2^-) și apoi la faza de azotat (NO_3^-). Acest lucru se desfășoară într-un mediu aerob în principal datorită a două bacterii autotrofe aerobe, respectiv nitrosomonas și nitrobacter, numite în mod curent nitrificatori sau bacterii nitrifiante.

Procesul de nitrificare poate fi prezentat schematic astfel :

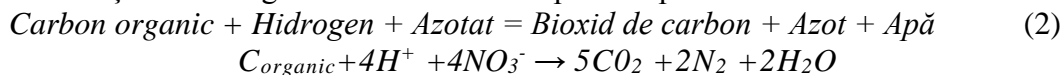


Amoniu Mediu Azotit Mediu Azotat Aerob Aerob

➤ **Procesul de denitrificare** - fenomen prin care substanțele anorganice de tipul

azotaților (NO_3^-) și azotiților (NO_2^-) sunt transformate cu ajutorul bacteriilor heterotrofe anoxice, în azot gazos liber (azot molecular N_2). Pentru descompunerea substanțelor organice, pe bază de carbon, bacteriile extrag (utilizează) oxigen din combinațiile azotului cu oxigenul (adică din azotați, care constituie donori de oxigen pentru oxidarea materiilor carbonice din mediul anoxic). Aceasta înseamnă că baza activității microorganismelor o constituie oxigenul legat chimic și nu oxigenul liber dizolvat, lucru care se întâmplă deoarece bacteriile sunt silite să utilizeze această sursă de energie din cauza lipsei oxigenului liber (dizolvat).

Ecuția chimică globală a denitrificării poate fi prezentată astfel:



3.2. Metode biologice de tratare a apei subterane cu conținut de azotați

➤ **metoda biotehnologică** – eliminarea azotaților din apa brută are loc doar cu

participarea bacteriilor, lipsită de adausuri de substanțe chimice.

➤ **metoda biochimică** – procesul de înlăturare a azotaților din apă se bazează atât pe

utilizarea materiei biologice cât și pe utilizarea substanțelor organice solubile. Utilizarea în paralel a bacteriilor și substanțelor solubile organice, duc la intensificarea procesului de descompunere a azotaților până la azot gazos. Așa substanțe pot fi hidrogenul gazos, sulful cât și substanțe organice solubile ca: zaharoză ($C_{12}H_{22}O_{11}$), metanolul (CH_3OH), etanolul (C_2H_5OH) sau acidul acetic (C_2H_4O), care sînt mai puțin toxic. Acești compuși chimici reprezintă și sursa suplimentară de nutriție și dezvoltare a bacteriilor din sistemul de tratare.

3.3. Scheme tehnologice de înlăturare a azotaților din apele subterane

Proiectarea stațiilor de tratare biologică a apelor subterane cu conținut sporit de azotați este efectuată în urma analizelor în condiții de laborator a calității apei, determinîndu-se care sunt concentrațiile de azotați, în mg/l. Pentru concentrații sporite de azotați de cele mai multe ori se aplică metoda biochimică (fig.2).

3.3.1 Schema de denitrificare heterotrofă a apelor subterane.

În schema de tratare biologică heterotofă a apelor cu conținut sporit de azotați (fig.2) se prevede utilizarea bacteriilor heterotrofe (anoxice) care în ansamblu formează pelicula biologică, fixată pe suport solid. Pentru reactoarele

cu pat fix s-a folosit ca material suport , un material sintetic sub formă de sfere plutitoare realizat din polistiren expandat care înlătură problemele legate de colmatare; biomasa în exces fiind îndepărtată cu ușurință din materialul suport prin spălare în curent descendent (de sus în jos). Ca substrat este folosit etanolul plus adăus de fosfat ca nutrient.

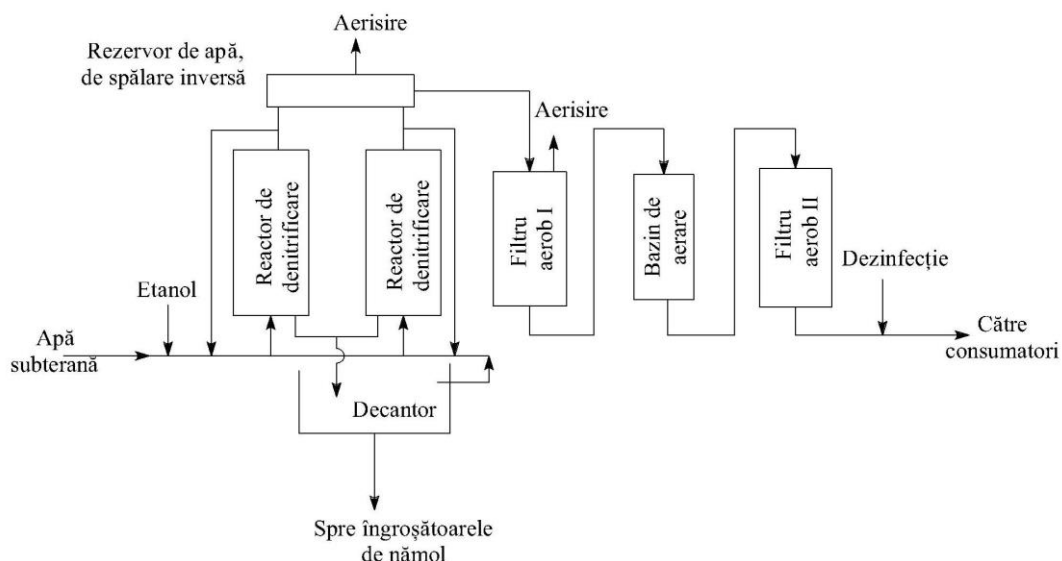


Fig. 2. Schema de denitrificare heterotrofă a apelor subterane

Apa denitrificată este tratată în continuare în două filtre aerobe, deoarece apa tratată biologic ar putea, de asemenea, să conțină spori ai microorganismelor anaerobe, astfel încât ea trebuie reaerată, sterilizată, iar suspensiile prezente fiind îndepărtate prin floculare și filtrare. Doza de substanță organică este controlată atent, deoarece în caz de exces apa devine necorespunzătoare pentru consum uman.

Așa tip de stații sunt date în exploatare, funcționând cu succes în Germania și în Franța, în cadrul mijloacelor industriale. Rezultatele experimentărilor arătând că la o încărcare de $(0,7 \div 1,0) \text{ kgN/m}^3\text{zi}$ sunt îndepărtate peste 95% din azotați, și valoarea carbonul organic total (COT) al efluentului la 10°C atingând valoarea de 1 mg/l .

3.3.2. Schema de combinare a schimbului ionic cu denitrificarea biologică

Procesul de schimb ionic comportă trecerea apei încărcate cu azotați printr-un pat granular de rășină care necesită pentru regenerare cantități mari de soluție concentrată de **NaCl** ($50 \div 100 \text{ gr/l}$). De regulă, saramura uzată are un conținut ridicat de azotați, sulfatați și cloruri; eliminarea sa trebuie făcută cu grijă și contribuie la costurile de exploatare. Apa tratată într-un proces de denitrificare necesită post-tratare pentru îndepărtarea microorganismelor și a substratului organic. Combinarea schimbului ionic cu denitrificarea biologică poate elimina

unele din problemele ce apar în cazul proceselor separate. Într-un procedeu combinat (fig.3) schimbul ionic este folosit pentru a îndepărta azotații din apele subterane iar denitrificarea biologică este folosită pentru a trata soluția de regenerare bogată în azotați rezultată din rășina schimbătoare anionică.

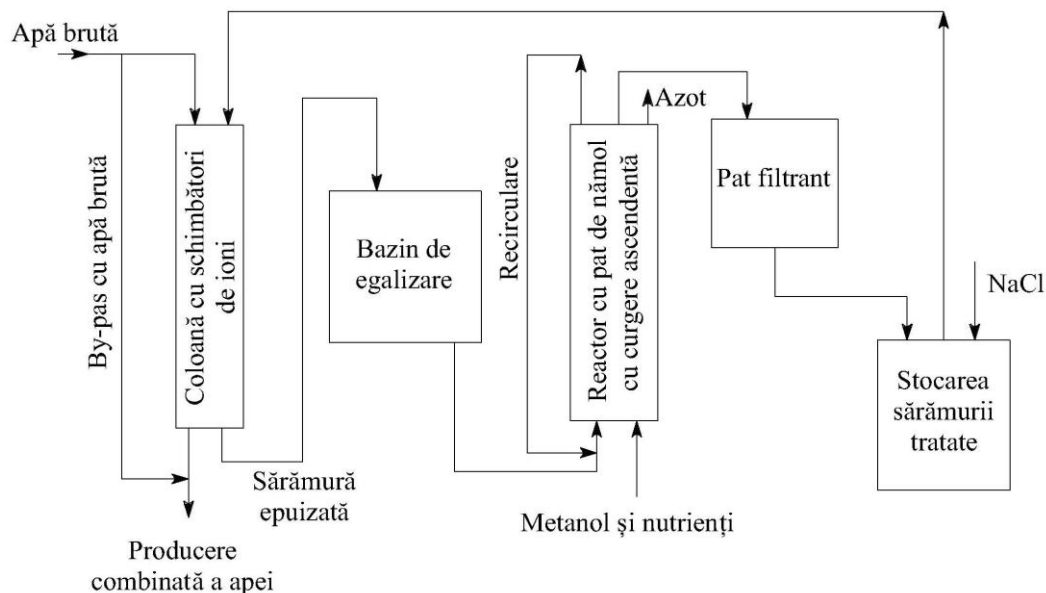


Fig. 3. Schema procedurii combinate de schimb ionic/denitrificare biologică., cu refolosirea soluției pentru regenerarea ionizilor

Sistemul combinat evită contactul direct dintre denitrificatori și apa de tratat. Pentru denitrificarea soluției de regenerare se folosește un reactor cu pat de nămol cu curgere ascendentă. Reactorul biologic este capabil să denitrifice soluții cu salinitate mare conținând (5÷30) gr/l NaHCO_3 și (10÷15) gr/l NaCl . Procedeu poate fi aplicat și pentru apele cu conținut ridicat de sulfați. Saramura produsă reprezintă (13÷20)% din cantitatea produsă la coloanele cu schimbători de ioni. Se recomandă intercalarea între reactorul biologic și coloana de schimbători de ioni a unui filtru de nisip și dezinfectia rășinii cu acid acetic adăugat în cursul spălării. Procedeu combinat a fost aplicat și pentru ape subterane folosind rășini sulfat-selective și azotat-selective. În comparație cu schimbul ionic clasic, procedeu combinat a condus la o reducere de circa 90% a saramurii reziduale.

3.4. Instalații utilizate pentru tratarea apelor naturale cu conținut sporit de azotați

Procesul de denitrificare poate fi realizat cu utilizarea biofiltrelor, filtrelor cu strat fierbător, filtrele cu nisip sau cărbune activ.

Una dintre cele mai curente studii efectuate asupra tehnologiilor de înlăturare a azotaților prin filtrare (tratare) biologică a fost realizată de către

Ondeo Degremont, dând naștere sistemului BIOFOR Plus , în construcția cărora se prevăde bioreactoare dotate cu sisteme de aerare și fluxul de mișcare a apei în sens ascendent (de jos în sus).

Principiul de funcționare a sistemul BIOFOR Plus (fig.4) începe cu preluarea volumului de apă brută din rezervorul de înmagazinare (1), fiind distribuit în zona inferioară a bioreactorului, apoi fluxul de apă este preluat și distribuit spre zona stratului filtrant cu masa biologică fixată (2), unde are loc reținerea materiilor în suspensie și înlăturarea compușilor de azot, care reprezintă drept sursă de nutriție pentru materia organică fixată pe stratul filtrant.

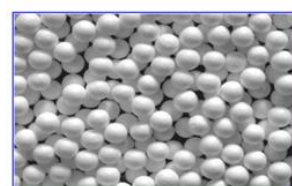
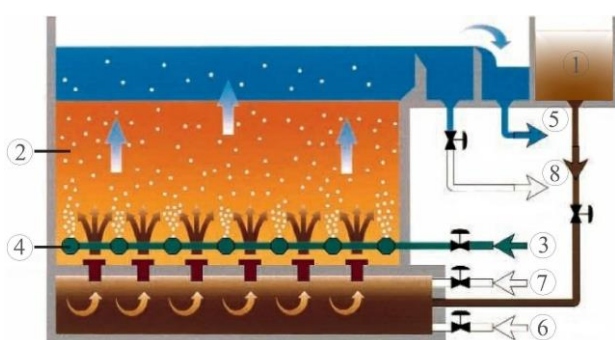


Fig.5. Tip material din plastic pentru realizarea stratului filtrant a sistemului BIOFOR Plus

Fig. 4 Fluxul de mișcare a apei în sistemul BIOFOR Plus

Pentru întreținerea microorganismelor la viață se necesită de a se introduce aer în stratul filtrant, pe suprafața căruia are loc formarea peliculei biologice, care este formată de ansamblu total de microorganisme.

Sistemul de aerare este dotat cu conducta de aducție a aerului (3), pe lungimea căreia în zona interioară a reactorului la anumit interval distanță sunt montate difuzoare de aer Oxazur (4), astfel fluxul de aer și de apă se mișcă cocurent. Volumul de apă tratată este preluată și colectată în jgheabul de acumulare a apei tratate din care este evacuată prin conducta, 5, spre utilizare (consumatori).

Perioada de funcționare a filtrului este determinată în funcție de desprinderea peliculei biologice și a particulelor în suspensie din apă. Odată cu mișcarea apei supuse tratării prin stratul filtrant are loc fixarea particulelor flotante (în suspensie) care duce la colmatarea acestuia. Deasemenea în timpul mișcării fluxului de apă brut prin stratul filtrant, are loc dezvoltarea microorganismelor noi ce le înlocuiesc pe cele moarte, în rezultat pelicula cu microorganisme moarte este desprinsă de stratul filtrant înlocuindu-se prin formarea unei pelicule noi. Pelicula desprinsă necesită de a fi înlăturată deoarece manifestă acțiuni negative asupra calității apei tratate. În baza celor expuse mai sus rezultă că: efectuarea procesului de spălare are loc îndată ce se observă plutirea la suprafața a peliculei biologice cât și mărirea pierderilor de sarcină pătrunderii apei prin stratul filtrant.

Procesul de spălare (fig.6) este realizat cu apă și aer, prin mișcare ascendentă. Aducția apei (6) și aerului (7) are loc prin două conducte diferite, ambele poziționate în zona inferioară a filtrului.



Volumul de apă după spălarea stratului filtrant este acumulat în jgheabul de colectare a apei după spălare, apoi fiind evacuată prin conducta de evacuare a apei după spălare (8).

Întreg procesul de funcționare asistemului BIOFOR Plus, începând cu etapa de tratare și finisând cu etapa de spălare, este supravegheat printr-un sistem automatizat de control.

Fig.6. Vedere plan a procesului de spălare a sistemului BIOFOR Plus

Concluzii

Îndepărtarea ozotaților din apa naturală este un domeniu important de cercetare în care au fost dezvoltate tehnologii noi, dar care necesită optimizarea și perfecționarea în continuare a acestora.

Efectuînd o comparație între metodele aplicate pentru înlăturarea azotaților în exces (peste limitele standartului) din sursele naturale de apă, ajungem la concluzia că cele mai eficiente metode s-au dovedit fi a metoda fizico-chimică cu schimbul de ioni și metoda electrochimică. Prin aplicarea acestor metode are loc reducerea azotaților la limitele cerute de standarte, $\text{NO}_3 \leq 50\text{mg/l}$ și $\text{NO}_2 \leq 0,5\text{mg/l}$. Din punct de vedere economic, întreținerea stațiilor de tratare prin schimbători de ioni este mai economică față stațiile electrochimice care necesită un cost mare a energiei electrice, și lipsa materialelor insolubile ieftine, necerare pentru confecționarea electrozilor. Însă din punct de vedere a eficacității metoda electrochimică s-a dovedit a fi mai calitativă.

Tratarea biologică este aplicabilă apelor subterane și de suprafață dat fiind faptul că procesul se poate adapta ușor la variațiile de calitate a apei cum sunt conținutul de materii organice naturale, de săruri dizolvate, suspensii, azotați și sulfați. Principalele probleme legate de folosirea denitrificării biologice sunt:

- monitorizarea sporită în caz de exploatare intermitentă;
- ratele de denitrificare reduse la temperaturi mai scăzute, cînd nivelul azotaților în apa continuă să crească;

- necesitatea procesului de post-tratare a apei denitricate pentru îndepărtarea substratului organic folosit pentru denitrificare și îndepărtarea microorganismelor;

Efectuînd o analiză totală asupra tuturor metodelor ce sunt considerabile a fi eficace pentru eliminarea nitriților și nitraților, menționăm faptul ca aplicarea metodei prin fierbere duce în eroare pe foarte multe persoane, din contra prin procesul de fierbere cantitatea acestora în apa se dublează.

Bibliografie

1. Hotărîre de Guvern Nr.931 din 20.11.2013
2. Constantinescu, G. C. - *Chimia mediului - Hidrochimia*, Ed. UNI-PRESS C-68, București, 2001.
3. Ciocan, V., Traistă, E., Podariu, M. – *Tratamentul apelor reziduale*, Ed.Universitas, Petroșani, 2000.
4. Rojanschi, V., Bran, F., Diaconu, G. –*Protecția și Ingineria Mediului*, Ed. Economică, București, 1997
5. Negulescu, M., Antoniu, R., Rusu, G., Cușa, E. –*Protecția calității apelor*, Ed.Tehnică, București, 1982
6. Soares, M. I. M., Biological denitrification of groundwater. *Water, Air, and Soil Pollution* 2000.