

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ
ȘTIINȚE BIOLOGICE, GEONOMICE, CHIMICE ȘI TEHNOLOGICE

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 628.3.033:628.35(043.2)

VIȘNEVSCHI ALEXANDRU

**STUDIUL FIZICO-CHIMIC ȘI TEHNOLOGIC AL PROCESELOR
ETEROGENE COMPLEXE ALE COMPUȘILOR AZOTULUI ÎN STAȚIILE
BIOLOGICE DE EPURARE DIN REPUBLICA MOLDOVA**

Teză de doctor în științe chimice
145.01. CHIMIA ECOLOGICĂ

**Conducător științific: POVAR Igor, doctor habilitat în științe chimice,
conferențiar universitar**



Autor: Vișnevschi Alexandru



CHIȘINĂU 2025

©Vişnevschi Alexandru, 2025

MULȚUMIRI

Exprim sincere mulțumiri și recunoștință profundă față de conducătorii mei științifici, domnului doctor habilitat în științe chimice, conferențiar universitar **Igor POVAR**, și domnului doctor în științe ingineresti, profesor universitar **Dumitru UNGUREANU**, pentru îndrumarea, ghidarea și susținerea necondiționată pe tot parcursul studiilor doctorale. Apreciez în mod deosebit contribuțiile lor esențiale în dezvoltarea mea profesională și în promovarea lucrărilor mele științifice.

De asemenea, mulțumesc cercetătorilor științifici din cadrul Laboratorului Metode Fizico-Chimice de Cercetare și Analiză al Universității de Stat din Moldova și Institutului de Chimie, în special domnului doctor în științe chimice, cercetător științific coordonator **Petru SPĂTARU**, pentru consultațiile valoroase și sprijinul acordat pe parcursul anilor de doctorat.

Aduc mulțumiri doamnei cercetător științific **Oxana SPÎNU** pentru ajutorul neprețuit în perfectarea tezei, asigurând conformitatea acesteia cu normele academice în vigoare.

Doresc să aduc mulțumiri deosebite administrației Institutului de Chimie al USM, în special doamnei director, doctor habilitat în științe chimice, **Aculina ARÎCU**, și doamnei secretar științific, doctor în științe chimice, **Maria COCU**, pentru sprijinul administrativ de neprețuit acordat pe parcursul realizării tezei mele. Acest sprijin a fost vital, facilitându-mi accesul la resursele necesare cercetării, asigurând o coordonare impecabilă a activităților academice și administrative, și garantând că toate documentele au fost în deplină conformitate cu cerințele instituționale. Ghidarea lor atentă prin labirintul procedurilor academice mi-a permis să navighez cu ușurință drumul sinuos al studiilor doctorale, transformând un proces provocator într-un parcurs fără obstacole.

În cele din urmă, doresc să-mi exprim profunda recunoștință și mulțumiri sincere **FAMILIEI** mele dragi, pentru susținerea, răbdarea și înțelegerea de care au dat dovadă pe întreaga durată a studiilor doctorale. Sprijinul lor neclintit a fost esențial în atingerea acestui important obiectiv academic.

CUPRINS

ADNOTARE.....	6
АННОТАЦИЯ.....	7
ANNOTATION.....	8
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	11
LISTA ABREVIERILOR	13
INTRODUCERE	14
CAPITOLUL 1. CARACTERISTICI ALE APELOR MENAJERE UZATE ȘI TEHNOLOGII DE ELIMINARE A COMPUȘILOR AZOTULUI.....	19
1.1 Variația compoziției apei menajere uzate.....	19
1.2 Compuși azotului din apele uzate.....	23
1.3 Procedee și tehnologii de eliminare a compușilor azotului prin metode biologice.....	27
1.4 Procedee și tehnologii de eliminare a compușilor azotului prin metode fizico-chimice.....	40
1.5 Concluzii la capitolul 1.....	47
CAPITOLUL 2. MATERIALE ȘI METODE DE EVALUARE ȘI MODELARE A PROCESELOR DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR UZATE.....	49
2.1 Materiale și instalații.....	49
2.2 Metode de determinare a parametrilor fizico-chimici ai calității apei.....	51
2.3 Modelarea cineticii proceselor de nitrificare și denitrificare.....	55
2.4 Metodologia studiului termodinamic al procesului de cristalizare a struvitului din ape uzate menajere și industriale.....	62
2.5 Concluzii la capitolul 2.....	64
CAPITOLUL 3. METODĂ INOVATOARE DE EPURARE BIOLOGICĂ CU NITRIFICARE ȘI DENITRIFICARE SIMULTANĂ.....	65

3.1 Implementarea și monitorizarea metodei inovatoare de epurare biologică a apei uzate cu nitrificare și denitrificare simultană.....	65
3.2 Calculul cinetic al potențialului de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic continuu al stației de epurare Căușeni.....	69
3.3 Concluzii la capitolul 3.....	81
CAPITOLUL 4. ESTIMAREA IMPACTULUI URBANIZĂRII ȘI A POTENȚIALULUI DE EPURARE ÎN REPUBLICA MOLDOVA.....	83
4.1 Optimizarea proceselor de nitrificare prin utilizarea ecuațiilor cinetice în sistemele de epurare cu nămol suspendat.....	83
4.2 Deducerea și utilizarea ecuației de calcul a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare.....	92
4.3 Concluzii la capitolul 4.....	99
CAPITOLUL 5. TERMODINAMICA PROCESULUI DE ÎNDEPĂRTARE A COMPUȘILOR AZOTULUI ȘI FOSFORULUI DIN APELE UZATE SUB FORMĂ DE STRUVIT.....	100
5.1 Analiză termodinamică conceptuală a procesului de cristalizare a struvitului.....	100
5.2 Determinarea termodinamică a condițiilor optime de cristalizare a struvitului.....	105
5.3 Concluzii la capitolul 5.....	115
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	117
BIBLIOGRAFIE.....	119
ANEXE.....	137
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....	154
CURRICULUM VITAE.....	155

ADNOTARE

VIȘNEVSCHI Alexandru, “Studiul fizico-chimic și tehnologic al proceselor eterogene complexe ale compușilor azotului în stațiile biologice de epurare din Republica Moldova”,

teza de doctor în științe chimice. Chișinău 2025

Structura tezei constă din introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 221 de titluri, 4 anexe, 118 pagini text de bază, 18 figuri, 27 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 20 articole științifice, inclusiv 2 brevete de invenție și 3 articole în reviste cu factor de impact.

Cuvinte cheie: ape uzate, stații de epurare, azot anorganic, nitrificare, denitrificare, modelare cinetică, termodinamica cristalizării struvitului.

Scopul lucrării: Optimizarea proceselor de epurare a apelor uzate prin modelare cinetică, cu aprofundarea mecanismelor de eliminare a poluanților, și valorificarea soluțiilor tehnologice originale în vederea reducerii concentrațiilor compușilor de azot cu impact negativ semnificativ asupra ecosistemelor acvatice.

Obiectivele cercetării: Elaborarea și optimizarea schemelor tehnologice de eliminare a compușilor de azot pentru îmbunătățirea sistemelor de epurare biologică, prin studii termodinamice și fizico-chimice ale proceselor eterogene complexe care reduc speciile anorganice de azot cu toxicitate ridicată, precum și modelarea cinetică a parametrilor care influențează fixarea și separarea compușilor organici ai azotului, pentru minimalizarea efectelor negative asupra proceselor de epurare.

Noutatea și originalitatea științifică: În premieră a fost elaborată și implementată pe scară industrială o schemă tehnologică de epurare cu nitrificarea și denitrificarea simultană mai eficientă și în special de reducere a speciilor azotului ca element de impact antropic major, și utilizarea ecuațiilor cinetice modificate în lucrare ale proceselor biochimice. Metodologia teoretică inovatoare, aplicată pentru prima dată asupra apelor uzate, explorează echilibre chimice complexe în sistemele multicomponente, atât omogene, cât și eterogene, folosind o abordare termodinamică originală care analizează interacțiunile chimice complexe și condițiile termodinamice reale pentru setări experimentale.

Semnificația teoretică: Utilizarea pentru prima dată a analizei termodinamice originale asupra apelor uzate a permis o examinare unitară a interacțiunilor chimice complexe, oferind o înțelegere profundă a influenței pH-ului și compoziției chimice asupra proceselor reale în apele uzate. Dezvoltarea unui cadru termodinamic specific pentru sistemele de recuperare a nutrienților din apele uzate, bazat pe echilibrele de precipitare, hidroliză și formare a complexilor, facilitează estimarea eficienței proceselor de cristalizare a mineralelor, având aplicații directe în optimizarea tratamentului fizico-chimic al apelor uzate. Lucrarea contribuie la perfecționarea strategiilor de nitrificare și denitrificare simultană a apelor uzate.

Valoarea aplicativă: Aplicarea metodei elaborate pentru eliminarea compușilor azotului în stațiile de epurare, descrisă în două brevete ale autorului, împreună cu utilizarea metodelor de estimare a potențialului de eliminare a poluanților din apele uzate prin ecuații cinetice modificate, constituent pas esențial în optimizarea epurării apelor uzate.

Implementarea rezultatelor științifice: Această metodă a fost implementată cu succes la două stații de epurare biologică în or. Căușeni și or. Cricova, permițând o epurare mai avansată fără utilizarea surselor externe de carbon (actul de implementare pe scară industrială a brevetului mono autor în or. Căușeni se anexează).

ANNOTATION

VIȘNEVSCHI Alexandru, “Physico-Chemical and Technological Study of Complex Heterogeneous Processes of Nitrogen Compounds in Biological Wastewater Treatment Plants in the Republic of Moldova”, Ph.D. thesis in Chemical Sciences. Chișinău 2025.

Thesis Structure: The thesis consists of an introduction, five chapters, general conclusions and recommendations, a bibliography of 221 titles, 4 appendices, 118 pages of main text, 18 figures, and 27 tables. The results obtained have been published in 20 scientific articles, including: two patents; 3 articles in journals with impact factor.

Keywords: wastewater, treatment plants, inorganic nitrogen, nitrification, denitrification, applied kinetic modeling, thermodynamics of struvite crystallization.

Purpose of the Work: Optimization of wastewater treatment processes through kinetic modeling, with a deeper understanding of pollutant removal mechanisms, and the exploitation of original technological solutions in order to reduce the concentrations of nitrogen compounds with significant negative impact on aquatic ecosystems.

Research Objectives: Development and optimization of technological schemes for nitrogen compound removal to improve biological treatment systems, through thermodynamic and physico-chemical studies of complex heterogeneous processes that reduce high-toxicity inorganic nitrogen species, as well as kinetic modeling of parameters influencing the fixation and separation of ammoniacal nitrogen organic compounds, with the aim of minimizing negative effects on treatment processes.

Scientific Novelty and Originality: For the first time, an innovative technological scheme for more efficient simultaneous nitrification and denitrification, particularly for minimizing nitrogen species as a major anthropogenic impact element, has been developed. The pioneering theoretical methodology applied to wastewater explores complex chemical equilibria in both homogeneous and heterogeneous multi-component systems using a comprehensive thermodynamic approach that analyzes chemical interactions and general thermodynamic conditions in experimental settings.

Theoretical Significance: The use of advanced thermodynamic analysis for the first time on wastewater allows for a unified examination of chemical interactions, providing a detailed understanding of the influence of pH and chemical composition on processes in aqueous solutions. The development of a specific thermodynamic framework for nutrient recovery systems based on precipitation facilitates the estimation of precipitation process efficiency and the formation of stable complexes, with direct applications in optimizing wastewater treatment. The work contributes to the refinement of simultaneous nitrification and denitrification strategies.

Practical Value: The application of the developed nitrogen removal method in wastewater treatment plants in the Republic of Moldova, as described in two author patents, one of which, monoauteur, was implemented on the industrial scale, together with the use of methods for estimating pollutant removal potential through kinetic equations, represents a crucial step in optimizing wastewater treatment.

Implementation of scientific results: This method was successfully implemented at two biological treatment stations in Căușeni and Cricova, allowing a more advanced purification without the use of external carbon sources (the act of implementation on an industrial scale of the single-author patent in Căușeni is attached).

АННОТАЦИЯ

ВИШНЕВСКИЙ Александру, «Физико-химическое и технологическое исследование комплексных гетерогенных процессов соединений азота на станциях биологической очистки сточных вод Республики Молдова», диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Кишинёв 2025.

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 221 наименований, 4 приложений, 118 страниц основного текста, 18 рисунков и 27 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 20 научных статей, включая: 2 патента; 3 статьи с импакт фактором,

Ключевые слова: сточные воды, очистные сооружения, неорганический азот, нитрификация, денитрификация, прикладное кинетическое моделирование, термодинамика кристаллизации струвита.

Цель работы: Оптимизация процессов очистки сточных вод путем кинетического моделирования с более глубоким пониманием механизмов удаления загрязняющих веществ и использованием оригинальных технологических решений с целью снижения концентраций соединений азота, оказывающих существенное негативное воздействие на водные экосистемы.

Задачи исследования: Разработка и оптимизация технологических схем удаления соединений азота для улучшения систем биологической очистки путем термодинамических и физико-химических исследований сложных гетерогенных процессов, которые уменьшают концентрации высокотоксичных неорганических форм азота, а также кинетическое моделирование параметров, влияющих на фиксацию и разделение азотсодержащих органических соединений, с целью минимизации негативных эффектов на процессы очистки.

Научная новизна и оригинальность: Впервые разработана инновационная технологическая схема для более эффективной одновременной нитрификации и денитрификации, особенно для минимизации видов азота как основного антропогенного фактора воздействия. Новаторская теоретическая методология, примененная к сточным водам, исследует сложные химические равновесия в однородных и гетерогенных многокомпонентных системах, используя комплексный термодинамический подход, который анализирует химические взаимодействия и общие термодинамические условия в экспериментальных установках.

Теоретическое значение: Использование разработанного термодинамического анализа для сточных вод впервые позволяет провести единую оценку химических взаимодействий, предоставляя детальное понимание влияния pH и химического состава на процессы в водных растворах. Разработка термодинамической базы для систем восстановления питательных веществ посредством осаждения способствует более точной оценке эффективности процессов осаждения и образования стабильных комплексов, с прямыми приложениями в оптимизации очистки сточных вод. Работа способствует совершенствованию стратегий одновременной нитрификации и денитрификации.

Практическая ценность: Применение разработанного метода удаления азота на станциях очистки сточных вод в Республике Молдова, как это описано в двух патентах автора, один из которых, моноавторский, внедрен на производственном уровне, вместе с использованием методов оценки потенциала удаления загрязняющих веществ посредством кинетических уравнений, представляет собой важный шаг в оптимизации очистки сточных вод.

Внедрение научных результатов: Этот метод был успешно внедрен на двух станциях биологической очистки в Каушанах и Крикова, позволяющий провести более глубокую очистку без использования внешних источников углерода (акт внедрения в промышленном масштабе единого авторского патента в Каушанах прилагается).

LISTA TABELELOR

N. tab.	Denumirea	Pagina
Tabelul 1.1	Compararea concentrațiilor substanțelor organice biodegradabile (CBO ₅), azot total și fosfor total în apele uzate în baza încărcăturii pe echivalent locuitor pentru localitățile urbane	20
Tabelul 1.2	Compararea caracteristicilor apelor "gri" și "negre"	20
Tabelul 1.3	Efectele economisirii apei asupra caracteristicilor apelor uzate menajere	22
Tabelul 1.4	Concentrațiile de poluanți și nutrienți în influenții stațiilor de epurare în Republica Moldova	22
Tabelul 1.5	Eficiența proceselor de epurare în funcție de concentrațiile de poluanți (Schindler și David, 2006)	23
Tabelul 1.6	Procedeele de eliminare din apele uzate a compușilor anorganici a azotului	27
Tabelul 3.1	Parametrii de funcționare și operaționali ai stației de epurare Căușeni	71
Tabelul 3.2	Coeficienți și constante stoichiometrice pentru procesul de nitrificare în sistemele cu nămol activ	72
Tabelul 3.3	Datele calculului pentru parametrii operaționali și constructivi $Q_i = 1200 \text{ m}^3/\text{zi}$, $V = 800 \text{ m}^3$, MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) = 2000 g/m^3 și $\text{NH}_4^+ = 2.0 \text{ g/m}^3$	73
Tabelul 3.4	Calculul eficienței simultane de nitrificare ($\text{Eff}\% \text{ N-NH}_4$) și eficiență de denitrificare ($\text{Eff}\% \text{ N}$) în procesul de epurare a apelor uzate la diferite temperaturi, pe baza parametrilor fizico-chimici determinați experimental, pentru stația de epurare a apelor uzate din Căușeni.	75
Tabelul 3.5	Diferența cantității de amoniu oxidat determinată experimental pentru Sistemul I în prezența coconilor conglomerate de microorganisme în nămolul activat, comparativ cu cantitatea de amoniu oxidat calculată pentru Sistemul II	76
Tabelul 4.1	Parametrii fizico-chimici al influențelor și efluenților stațiilor selectate pentru validarea ecuației (3.3)	85
Tabelul 4.2	Rezultatele verificării și validării ecuației (3.3)	86
Tabelul 4.3	Dependența fracției de bacterii autotrofe (nitrificatoare în cultura mixtă a nămolului activ de raportul C/N (Dima et al. 2002)	90
Tabelul 4.4	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 14°C .	90
Tabelul 4.5	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 16°C .	90
Tabelul 4.6	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 18°C .	91
Tabelul 4.7	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 20°C .	91

Tabelul 4.8	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 22 °C.	91
Tabelul 4.9	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 24 °C.	92
Tabelul 4.10	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0,7$ și temperatura apelor uzate 26 °C.	92
Tabelul 4.11	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 24 °C.	94
Tabelul 4.12	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare după concentrația de N-NH ₄ , mg/L în efluentul stației în dependență de concentrația de N-NH ₄ , mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2000 mg/L, OD de 2,0 mg/L.	98
Tabelul 4.13	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare după concentrația de N-NH ₄ , mg/L în efluentul stației în dependență de concentrația de N-NH ₄ , mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2000 mg/L, oxigenul dizolvat de 2,5 mg/L.	98
Tabelul 4.14	Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare după concentrația de N-NH ₄ , mg/L în efluentul stației în dependență de concentrația de N-NH ₄ , mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2400 mg/L, oxigenul dizolvat de 2,5 mg/L.	99
Tabelul 5.1	Potențiale faze solide formate în timpul cristalizării struvitului	108
Tabelul 5.2	Condiții de reacție inițiale pentru diferite compoziții de ape uzate sintetice și reale (cazuri de precipitare a struvitului și date inițiale luate în considerare pentru calcule termodinamice).	109

LISTA FIGURILOR

N. fig.	Denumirea	Pagina
Figura 1.1	Procese de eliminare a azotului din apele uzate (Liu et al., 2019)	26
Figura 1.2	Schema transformărilor compușilor azotului care decurg în floconul de nămol (Hang et al. 2016)	35
Figura 2.1	Unitate de biofiltru la stația de epurare a apelor uzate din orașul Căușeni (Republica Moldova)	50
Figura 2.2	Segment de configurații cu suprafață specifică ramificată dezvoltată 150 m ² /m ³	50
Figura 2.3	Schema activă din sistemul SCADA de la SEAU Căușeni	51
Figura 3.1	Coconi aglomerate de microorganisme colectate din fluxul ciclului tehnologic la linia experimentală a SEB	67
Figura 3.2	Secțiunea unui cocon aglomerat de microorganisme	67
Figura 3.3	Schema principală a instalației cu peliculă biologică separată de un suport fix, dezvoltată în această lucrare	68
Figura 3.4	Diagrama 3-D pentru estimarea potențialului de oxidare a amoniului în fluxul procesului stației de epurare	73
Figura 3.5	Profilul concentrațiilor tuturor elementelor determinate a) CCO _{Cr} , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ ; b) N total, N-NH ₄ , N-NO ₃ , N-NO ₂ ale proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate Căușeni la temperatura de 15,9 °C.	78
Figura 3.6	Profilul concentrațiilor tuturor elementelor determinate a) CCO _{Cr} , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ ; b) N total, N-NH ₄ , N-NO ₃ , N-NO ₂ ale proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate Căușeni la temperatura de 17,6 °C.	79
Figura 3.7	Profilul concentrațiilor tuturor elementelor determinate a) CCO _{Cr} , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ ; b) N total, N-NH ₄ , N-NO ₃ , N-NO ₂ ale proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate Căușeni la temperatura de 20,4 °C.	80
Figura 4.1	3-D diagrama a concentrației de N-NH ₄ în influentul stației de epurare și simularea variațiilor operaționale posibile pentru a obține un rezultat conform (Hotărârea Guvernului 950, 2013) în efluent pentru NH ₄ ⁺ - 2.0 mg/L la o temperatură a apelor uzate de 23 °C și un timp de retenție hidraulică $\theta = 0,7$	88

Figura 4.2	3-D diagrama a concentrației de N-NH ₄ , mg/L în efluentul stației de epurare în dependență de concentrația de N-NH ₄ , mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2000 mg/L, OD de 2,0 mg/L.	97
Figura 5.1	Variația energiei Gibbs totale în funcție de pH pentru procesul de precipitare-dizolvare în sistemul: $MgNH_4PO_{4(s)} \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. C_i^0 , mol·L ⁻¹	113
Figura 5.2	Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_{4(s)} \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, mol·L ⁻¹ : $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$.	113
Figura 5.3	Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_{4(s)} \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, mol·L ⁻¹ : $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3}$.	114
Figura 5.4	Diagrama de distribuție a speciei insolubile $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$ pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ – soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, mol·L ⁻¹	114

LISTA ABREVIERILOR

SEB	- Stație de epurare biologică
CCO _{Cr}	- consumul chimic de oxigen bicromat
CBO ₅	- consumul biochimic de oxigen la 5 zile
EL	- echivalent locuitor
OD	- oxigenul dizolvat
CMA	- concentrația maxim admisibilă
DLA	- deversarea limitat admisibilă
MLSS	- materii în suspensii în mixtul de nămol activ
VSS	- materii în suspensii volatile în mixtul de nămol activ
C:N:P	- raportul conținutului Carbon:Azot:Fosfor
SND	- nitrificare-denitrificare simultană
SBR	- reactor biologic secvențial
MBBR	- reactor biologic cu biofilm mobil
IFAS	- reactor biologic cu biofilm mobil integrat cu nămol activ

INTRODUCERE

În prezent în Republica Moldova s-a creat o situație gravă privind protecția mediului acvatic, faptul care se datorează, în marea parte, insuficienței epurării apelor reziduale menajere, cât și industriilor mici evacuate la stațiile de epurare din zonele rurale. Situația creată constituie un rezultat al mai multor factori: umani, financiari, tehnogeni. Din anii 2005-2006 pe piață au apărut prestatori de servicii pentru proiectare și construcție a stațiilor de epurare mici și medii tip bloc pentru zone rurale. Exploatarea SEB după aceasta este lăsată pe seama gestionarului ce nu posedă cunoștințe fundamentale în domeniul analizei situațiilor de schimbare a caracterului poluării apelor reziduale și a modifica metodele de operare pentru a menține potențialul de îndepărtare a poluanților.

Având în vedere accelerarea procesului de asociere cu Uniunea Europeană, devine imperativă armonizarea legislației privind protecția mediului cu prevederile directivelor europene (Directiva UE 91/271, 1991). Cerințele Directivei UE precum și legislația parțial omologată (Hotărârea Guvernului Nr. 950, 2013; Legea nr. 272, 2013) în domeniul epurării apelor uzate de la aglomerări antropice au o strategie promptă privind epurarea apelor uzate de substanțe biogene. Eliminarea compușilor azotului și fosforului, principali factori ai eutrofizării apelor și ai degradării ecosistemelor acvatice, reprezintă o problemă de actualitate majoră pentru Republica Moldova, ținând cont de rețeaua hidrografică redusă și tendințele accentuate de aridizare.

Pe teritoriul Republicii Moldova conform datelor statistice ale Inspectoratului pentru Protecția Mediului (Anuarul IPM, 2020) din 271 stații de epurare funcționează 211 dintre care numai 29 efectuează o epurare adecvată pentru eliminarea compușilor carbonului (CBO_5) și materiilor în suspensie, inclusiv stațiile de epurare a apelor uzate a municipiilor Chișinău și Bălți. Este important de menționat că din cele 29 de stații de epurare funcționale, doar câteva reușesc să asigure eliminarea eficientă a compușilor de azot, ceea ce a contribuit semnificativ la agravarea procesului de eutrofizare a apelor din Republica Moldova.

Azotul este un element biogen și rolul acestui element în procesele de epurare biologică este foarte important. Una din tendințele actuale în mediul ambiant este antropizarea, asociată cu creșterea concentrației speciilor anorganice și organice ale azotului. Astfel, prezența concentrațiilor sporite a acestor specii biogene duc la o dezvoltare intensă a bioflorei lacurilor și râurilor, urmată de procesele de descompunere a ei cu implicarea consumului și formării unui deficit de oxigen dizolvat din apă.

Toate aceste schimbări determină alterarea semnificativă a structurii și diversității biocenozelor acvatice. Azotul, fiind unul din elementele cheie în procesele antropogene, necesită o atenție sporită privind controlul și gestionarea lui în proceselor de epurare. Aplicarea proceselor aerobe, anoxe și anaerobe în sisteme eterogene oferă posibilitatea separării și concentrării fazei solide organice dispersate, utilizând procesele de transformare a speciilor azotului în scopul economisirii unor cantități substanțiale de energie cheltuite tradițional pentru gestionarea reziduurilor organice provenite din tehnologia de epurare a apelor uzate. Totodată transformarea speciilor toxice ale azotului în mediul acvatic (aminelor, nitrozaminelor, ionilor de amoniu, azotiților) în azot molecular gazos va micșora presiunea antropică asupra lacurilor și râurilor în care se deversează apele uzate provenite de la stațiile de epurare.

În sistemele tehnologice menționate, împreună cu apele uzate ajung substanțele organice bactericide, cu o acțiune și impact deseori greu de controlat, constituind un mare pericol pentru mediul lacurilor și râurilor în care se deversează. Alți compuși de azot, de exemplu, azocoloranții, datorită mediului redox cu un înalt potențial de reducere, se transformă în aminocompuși, constituind un alt pericol major pentru ecosistemul acvatic, conducând la frânarea procesului de nitrificare până la o etapă intermediară cu formarea unor cantități mari de azotiți. Cercetările realizate în teză au constatat în anticiparea, prevenirea și înlăturarea pericolelor de mediu susmenționate prin optimizarea tehnologiilor de epurare existente ale apelor uzate.

Datorită faptului că aglomerările urbane pe teritoriul Republicii sunt de dimensiuni mici ≤ 2000 EL și medii ≤ 15000 EL (cu excepția mun. Chișinău, Bălți și altele), tehnologiile moderne de eliminare a compușilor azotului din apele uzate fiind complexe cu utilizarea utilajului suplimentar și folosirea substraturilor ca sursă de carbon (cum ar fi metanolul, etanolul, glicerina și acetații) nu sunt aplicabile pe scară largă. Deci apare o necesitate de a explora noi căi tehnologice în epurarea apelor uzate pentru minimizarea impactului acestor substanțe biogene asupra mediului acvatic (Ungureanu, 2005; Vișnevschi, 2021).

Scopul lucrării:

Optimizarea proceselor de epurare a apelor uzate prin modelare cinetică, cu aprofundarea mecanismelor de eliminare a poluanților și valorificarea soluțiilor tehnologice originale în vederea reducerii concentrațiilor compușilor de azot cu impact negativ semnificativ asupra ecosistemelor acvatice.

Obiectivele cercetării:

- Elaborarea și optimizarea schemelor tehnologice de eliminare a compușilor de azot pentru îmbunătățirea sistemelor de epurare biologică.
- Studii termodinamice și fizico-chimice ale proceselor eterogene complexe care reduc speciile anorganice de azot cu toxicitate ridicată.
- Modelarea cinetică a parametrilor care influențează fixarea și separarea compușilor organici ai azotului, pentru minimalizarea efectelor negative asupra proceselor de epurare.

Ipoteza de cercetare: Aplicarea modelării cinetice și analizei termodinamice în optimizarea tehnologiilor de epurare biologică, împreună cu implementarea schemelor inovatoare de epurare, va permite reducerea eficienței a compușilor anorganici și organici de azot din apele uzate, contribuind la îmbunătățirea calității efluentului și la protejarea ecosistemelor acvatice.

Sinteza metodologiei și justificarea metodelor de cercetare selectate: Studiul fizico-chimic al dinamicii speciilor anorganice ale azotului a fost realizat utilizând un ansamblu de metode teoretice și tehnici instrumentale: termodinamica proceselor eterogene complexe, aplicarea aparatului cinetic a proceselor biochimice, analiza chimică a parametrilor CCO_{Cr} , CBO_5 , ionilor de amoniu, azotiților, azotaților, azotat, spectroscopia UV-vis.

Impactul științific al lucrării constă în dezvoltarea unui cadru teoretic și aplicativ pentru optimizarea proceselor de eliminare a compușilor de azot din apele uzate, prin integrarea modelării cinetice și a analizei termodinamice. Lucrarea aduce contribuții semnificative la înțelegerea profundă a mecanismelor de epurare biologică, propunând soluții tehnologice inovatoare adaptate condițiilor specifice din Republica Moldova. Rezultatele obținute vor servi drept bază științifică pentru modernizarea stațiilor de epurare, reducerea impactului asupra ecosistemelor acvatice și promovarea unei gestiuni durabile a resurselor de apă, în concordanță cu cerințele Uniunii Europene.

Ca impact social lucrarea contribuie la îmbunătățirea stării ecologice a mediului acvatic, micșorarea eutrofizării apei râurilor, ameliorarea condițiilor de creștere a peștelui, cât și la instruirea profesională a operatorilor stațiilor de epurare, prin atragerea și implicarea tinerilor cercetători în cercetări complexe interdisciplinare a mediului ambiant.

Rezumatul Capitolului 1

În Capitol se analizează modificările compoziției apelor uzate menajere și impactul acestora asupra tehnologiilor de eliminare a compușilor azotului. Datorită economisirii apei și schimbării raportului

dintre apele "gri" (mai puțin poluate) și cele "negre" (concentrate în poluanți), se observă variații ale raportului C:N:P, ceea ce influențează direct eficiența proceselor biologice de epurare. Se prezintă specierea azotului în apele uzate în forme organice și anorganice (amoniacal, azotiți, azotați) și modul în care procesele de hidroliză și denitrificare în mediile anaerobe determină absența formelor oxidate în influent. În Capitol sunt diferențiate metodele biologice (asimilare bacteriană, nitrificare-denitrificare tradițională și hibridă, procese SND, anammox, comammox, 3n-DANO, Feammox și Sulfammox), procedeele chimice (clorinare la punct critic, precipitare chimică, schimb ionic) și cele fizice (stripare cu aer, electrodializă, osmoză inversă). Se detaliază mecanismele biochimice implicate, cu reacțiile specifice ce stau la baza fiecărui proces. Sunt prezentate diverse scheme tehnologice de denitrificare, cum ar fi procesele A/O, Bardenpho, MLE, SBR și IFAS, evidențiind avantajele, limitările și cerințele operaționale (de exemplu, controlul pH-ului, al oxigenului dizolvat și al temperaturii) pentru asigurarea unei epurări eficiente.

Rezumatul Capitolului 2

În Capitol se prezintă materialele, metodele analitice și modelarea cinetică aplicate pentru evaluarea și optimizarea proceselor de epurare biologică a apelor uzate la stația din Căușeni. Metodele analitice sunt folosite pentru determinarea parametrilor calitativi ai apei (CCO_{Cr} , oxigen dizolvat, CBO_5 , ioni de amoniu, azotiți și azotați). De asemenea, se detaliază modelarea proceselor de nitrificare și denitrificare pe baza ecuațiilor Monod și ASM, evidențiind influența factorilor de mediu precum temperatura, pH-ul și oxigenul dizolvat.

Rezumatul Capitolului 3

Se prezintă o metodă inovatoare de epurare biologică a apelor uzate, care asigură simultan procesele de nitrificare și denitrificare fără a necesita adăugarea externă de carbon pe baza peliculei biologice detașate. Această peliculă se transformă în "coconi" de microorganisme care, datorită lizei și hidrolizei interne, furnizează carbonul necesar pentru denitrificare. Astfel, se formează simultan zone oxice (pentru nitrificare) și anoxice (pentru denitrificare) în cadrul aceleiași flux continuu. Implementarea la stația de epurare Căușeni, monitorizată printr-un sistem SCADA, a demonstrat eficiențe ridicate de nitrificare și o performanță variabilă a denitrificării în funcție de condițiile operaționale. Calculul cinetic al potențialului de oxidare a amoniului evidențiază avantajele tehnice ale sistemului, care simplifică configurațiile de epurare și reduce costurile operaționale, contribuind astfel la un tratament ecologic și eficient al apelor uzate.

Rezumatul Capitolului 4

Se analizează impactul urbanizării asupra calității apelor uzate din Republica Moldova și explorează potențialul de epurare prin metode avansate. În Capitol se propune o abordare inovatoare de optimizare a proceselor de nitrificare în sistemele de epurare cu nămol activ suspendat. Prin utilizarea ecuațiilor cinetice, se poate estima potențialul de oxidare a amoniului și, astfel, ajusta parametrii operaționali (concentrația de oxigen dizolvat, doza de nămol, debitul influentului și timpul de retenție hidraulică) pentru a maximiza eficiența procesului. Modelarea cinetică permite simularea și identificarea scenariilor optime, facilitând adaptarea rapidă la variabilitatea compoziției apei uzate. Se deduce și se aplică o ecuație de calcul a potențialului de oxidare a amoniului, validată pe baza datelor de monitorizare de la stațiile de epurare din Chișinău și Cricova. Rezultatele obținute, cu erori relativ scăzute, demonstrează utilitatea acestui instrument pentru proiectanți și operatori, contribuind la îmbunătățirea performanței stațiilor de epurare și la reducerea impactului ecologic al apelor uzate.

Rezumatul Capitolului 5

În Capitolul 5 se explorează termodinamica procesului de îndepărtare a compușilor azotului și fosforului din apele uzate prin precipitarea sub formă de struvit. Acest proces oferă o alternativă ecologică la metodele convenționale, transformând nutrienții din deșeuri în struvit, un îngrășământ valoros. Studiul analizează avantajele și provocările asociate – de la probleme tehnice (escale, capacitate hidraulică, costuri de întreținere) la factorii critici care influențează cristalizarea, cum ar fi pH-ul, rapoartele molare între ionii Mg^{2+} , NH_4^+ și PO_4^{3-} , prezența ionilor competitivi (ex. Ca^{2+}) și temperatura.

Un model termodinamic bazat pe ecuațiile de bilanț de masă și pe variația energiei Gibbs a fost dezvoltat pentru a identifica condițiile optime de formare a struvitului. Modelarea termodinamică clarifică mecanismele de cristalizare și susține optimizarea operațională a procesului, evidențiind beneficiile struvitului ca îngrășământ cu eliberare controlată.

1. CARACTERISTICI ALE APELOR MENAJERE UZATE ȘI TEHNOLOGII DE ELIMINARE A COMPUȘILOR AZOTULUI

1.1 Variația compoziției apei menajere uzate

În contextul urbanizării și al dezvoltării durabile, gestionarea apelor menajere uzate devine o provocare din ce în ce mai complexă. Apele uzate menajere sunt compuse în principal din apele ”gri” (provenite din activități domestice precum spălatul și dușul) și apele ”negre” (provenite din toalete). Economisirea apei și modificările în comportamentul de consum pot schimba semnificativ caracteristicile acestor ape, în special în ceea ce privește raportul carbon:azot:fosfor (C : N : P) (Nsavyimana et al., 2020).

În contextul economiei de apă și al schimbării comportamentului de consum, conservarea resurselor de apă a devenit o prioritate majoră în numeroase regiuni, în special în cele care se confruntă cu deficit de apă sau în cele ce consumul de apă este o povară financiară în care se încadrează și Republica Moldova. Politicile și tehnologiile moderne promovează utilizarea eficientă a resurselor de apă, incluzând instalarea de aparate eficiente din punct de vedere al consumului de apă (mașini de spălat automate a hainelor, veselei, robinete și dușul de apă fără aplicare fizică, vase de toaletă cu dozare de volum și altele), și promovarea comportamentului responsabil (instalarea debitmetrelor). Ca rezultat, se reduce volumul total de ape uzate generate și se modifică caracteristicile lor fizico-chimice.

În mod tradițional, apele uzate menajere prezintă un raport stabil C:N:P (NCM G. 03. 01, 2017; Henze et al., 2008; Hotărârea Guvernului Nr. 950, 2013), iar pentru un consum mediu de apă de 200 L/pers. în perioada 1980-2000 (Tabelul 1.1), acest raport permitea gestionarea eficientă prin procesele biologice de epurare.

Tabelul 1.1 Compararea concentrațiilor substanțelor organice biodegradabile (CBO₅), azot total și fosfor total în apele uzate în baza încărcăturii pe echivalent locuitor pentru localitățile urbane

Parametru	Consum L/pers.	Încărcătura g/pers.	Concentrația mg/L	Încărcătura g/pers.	Concentrația mg/L	Concentrația mg/L
Carbon (CBO ₅)	200	80	300	75	282	300
<i>N</i> total	200	5	25	8	40	30
<i>P</i> total	200	1.32	6.6	1.42	7.1	5
Sursa		Henze ș a. ,2008		NCM G. 03. 01,2017		HG Nr. 950, 2013

Cu toate acestea, reducerea volumului de apă uzată și schimbarea raportului între apele ”gri” și ”negre” pot modifica semnificativ acest echilibru. Aceste modificări influențează concentrațiile de materii organice, azot și fosfor, care sunt esențiale pentru tratamentul biologic. Reducerea volumului de apă folosită pentru activități domestice, cum ar fi spălatul, duce la o creștere a concentrației de azot și fosfor în apele uzate menajere. În plus, utilizarea redusă a apei pentru spălare și dușuri modifică raportul dintre apele ”gri” și ”negre”, rezultând într-un raport modificat C:N:P (Tabelul 1.2). (Nsavyimana et al., 2020 , Henze et al.,2008)

Tabelul 1.2 Compararea caracteristicilor apelor ”gri” și ”negre”

Caracteristică	Ape ”gri”	Ape ”negre”	Ape ”gri”	Ape ”negre”
Conținut de carbon (mg/L)	150	700	250	600
Conținut de azot total (mg/L)	30	200	18	200
Conținut de fosfor total (mg/L)	5	25	4.5	30
Sursa	Nsavyiman et al., 2020	Nsavyimana et al., 2020	Henze et al., 2008	Henze et al. ,2008

Schimbarea raportului între apele ”gri” și ”negre”, ca urmare a economisirii de apă și a modificării comportamentului de consum, poate afecta semnificativ caracteristicile apelor uzate menajere. Apele ”gri”, fiind mai puțin poluate, conțin cantități mai mici de azot și fosfor, în timp ce

apele “negre” sunt mai concentrate în poluanți. Reducerea volumului de apă folosită pentru spălare conduc la o creștere a concentrației de poluanți în apele “negre”. Aceasta creștere poate duce la o necesitate crescută de epurare biologică și chimică pentru a elimina eficient poluanții. Reducerea volumului de ape “gri” duce la o scădere a diluției poluanților, crescând astfel concentrația generală de poluanți în apele uzate menajere. Acest lucru poate influența eficiența proceselor de epurare biologică, care se bazează pe o diluție adecvată pentru a funcționa optim. Impactul modificării concentrației de substanțe azot, fosfor și cele biodegradabile de carbon, pot fi expuse prin următoarele:

Carbonul în apele uzate provine în principal din materiile organice, cum ar fi resturile alimentare și deșeurile organice de origine umană, iar reducerea volumului de apă folosită duce la creșterea concentrației de substanțe organice biodegradabile, ceea ce poate avea atât efecte pozitive, cât și negative asupra proceselor de epurare. O concentrație mai mare de carbon poate crește eficiența proceselor de denitrificare, dar, în exces, poate suprasolicita instalațiile de epurare. Azotul, care provine în special din urină și deșeuri organice, se află sub formele de ioni de amoniu, azotit și azotat, iar reducerea volumului de apă utilizată conduce la creșterea concentrației de azot, ce poate îmbunătăți procesele de nitrificare și denitrificare, dar concentrațiile prea mari pot depăși limitele admisibile conform legislației naționale, necesitând procese suplimentare de tratare. Fosforul, provenind din detergenți și deșeuri organice, crește de asemenea ca urmare a reducerii consumului de apă și a modificării raportului între apele “gri” și “negre”, ceea ce poate facilita procesele de eliminare a fosforului, dar, în exces, poate necesita ajustarea proceselor de tratare chimică și biologică pentru a preveni depășirea limitelor legale de eliberare în mediu.

Implementarea tehnologiilor de economisire a apei și modificările comportamentale ale utilizatorilor determină o schimbare a volumului și a compoziției apelor uzate menajere. Reducerea volumului de apă folosită pentru activitățile casnice și modificarea proporției între apele “gri” și “negre” influențează concentrațiile de materii organice, azot și fosfor în apele uzate (Tabelul. 1.3).

Modificările în utilizarea apei și implementarea măsurilor de economisire a acesteia conduc la o schimbare a raportului între apele “gri” și “negre”, care se reflectă în compoziția apelor uzate colectate și tratate în Republica Moldova.

Tabelul 1.3 Efectele economisirii apei asupra caracteristicilor apelor uzate menajere

Studiu	CCO _{Cr} mgO ₂ /L	N total mg /L	P total mg /L
Smith, 2020	900	70	15
Liu și Wang, 2019	960	75	17
Zhang și Zhao, 2019	1000	80	20

Conform datelor furnizate de Laboratorul de Investigații de Mediu privind concentrațiile de poluanți și nutrienți în influenții stațiilor de epurare din diferite localități urbane, aceste schimbări sunt evidente (Tabelul 1.4), reflectând tendințele globale, dar necorespunzând cerințelor impuse de legislația în vigoare în Republica Moldova.

Tabelul 1.4 Concentrațiile de poluanți și nutrienți în influenții stațiilor de epurare în Republica Moldova

Orașul	Populația mii locuitori, 2014	CCO _{Cr} mgO ₂ /L	Azot total mg /L	Fosfor total mg /L
CMA conform HG 950		350	30	5
Dondușeni	7,100	997,7	88,4	10,1
Cricova	10,670	930,5	81,4	9,7
Căușeni	15,940	560,4	76,5	9,9
Chișinău	532,510	618,8	65,7	20,4
Ocnița	7,250	1022,1	63,1	11,6
Cantemir	3,430	1109,5	109,2	9,27
Basarabeasca	8,470	996,6	74,6	9,63
Ștefan Vodă	3,850	819,8	74,4	7,89

În plus, tendința de scădere a consumului de apă potabilă, contribuie la o mai mare concentrare a poluanților în apele uzate, necesitând ajustări în procesele de epurare pentru a menține standardele de calitate a apei.

Schimbările în caracteristicile apelor uzate menajere au implicații semnificative asupra proceselor de epurare a apelor uzate. Procesele biologice de epurare, cum ar fi nitrificarea și denitrificarea, sunt influențate de concentrațiile de carbon biodegradabil și azot din ape. Creșterea

concentrației de carbon și azot poate duce la o eficiență crescută a acestor procese, dar poate necesita ajustări ale sistemelor de epurare pentru a face față noilor condiții (Tabelul 1.5) .

Tabelul 1.5 Eficiența proceselor de epurare în funcție de concentrațiile de poluanți (Schindler și David, 2006)

C biodegradabil (mg/L)	Eficiența denitrificării (%)	N total (mg/L)	Eficiența nitrificării (%)
450	85	70	80
480	88	75	82
500	90	80	85

Modificările în caracteristicile apelor uzate menajere pot avea efecte asupra mediului, în special în ceea ce privește eliberarea de nutrienți în corpurile de apă. Concentrațiile ridicate de azot și fosfor pot provoca eutrofizarea corpurilor de apă, ceea ce favorizează creșterea excesivă a algelor și duce la degradarea calității apei.

Modificările în caracteristicile apelor uzate menajere ca urmare a economiei de apă și a schimbării raportului între apele “gri” și “negre” au implicații directe asupra tratamentului apelor uzate. Procesele de epurare biologică și chimică trebuie ajustate pentru a face față concentrațiilor mai mari de poluanți și pentru a asigura conformitatea cu standardele de mediu. Procesele de nitrificare și denitrificare necesită ajustări pentru a face față concentrațiilor ridicate ale compușilor de azot și carbon. În plus, concentrațiile ridicate ale compușilor de fosfor și azot pot necesita procese de tratare suplimentare pentru a preveni depășirea limitelor legale (Hotărârea Guvernului Nr. 950, 2013). Economisirea apei și schimbarea comportamentului de consum au un impact semnificativ asupra caracteristicilor apelor uzate menajere, în special în ceea ce privește raportul C:N:P. Aceste modificări influențează direct procesele de epurare a apelor uzate și necesită ajustări pentru a asigura eficiența și conformitatea cu standardele de mediu. Înțelegerea acestor schimbări și adaptarea proceselor de epurare sunt esențiale pentru gestionarea durabilă a resurselor de apă și pentru protejarea mediului înconjurător (Vișnevschi, 2024).

1.2 Compușii azotului din apele uzate

Azotul în apele uzate poate fi divizat în mai multe fracții organice și anorganice

$$C_{N,tot.} = C_{N,org.} + C_{N,NH4} + C_{N,ox} ;$$

$$C_{N,org.} = S_{N,I.} + S_{N,S.} + X_{N,I} + X_{N,S} ;$$

$$C_{N,NH} = C_{N,NH4} + C_{N,NH3} ;$$

$$C_{N,ox} = C_{N,NO2} + C_{N,NO3} ;$$

unde: $C_{N,org.}$ – azot organic, compus din fracțiile $S_{N,I.}$ - solubile inerte, $X_{N,I}$ – insolubile inerte, $X_{N,S}$ - insolubile ușor biodegradabile, $S_{N,S.}$ - solubile ușor biodegradabile; $C_{N,NH}$ – azot amoniacal și amoniu; $C_{N,ox}$ – azot azotit și azotat; $C_{N,NO2}$ - azot azotit; $C_{N,NO3}$ - azot azotat (Henze et al.,2008).

Conținutul fracționar diferă substanțial de locul prelevării în fluxul a apelor uzate, la evacuare din sectorul menajer predomină $S_{N,S.}$, $X_{N,S}$ – organic solubil ușor biodegradabil; în influentul treptei biologice $C_{N,NH}$ – azot amoniacal și amoniu, datorită hidrolizei urinei și substanțelor proteice în timpul transportării și procesării apelor uzate în treapta primară, în efluentul treptei biologice de epurare fără nitrificare $C_{N,NH4}$ - azot amoniacal; cu nitrificare $C_{N,ox}$ - azot azotit și azotat.

Compușii anorganici de azot din apele uzate care intră în epurare sunt reprezentați de forme reduse de NH_4^+ și NH_3 (ion de amoniu și amoniac dizolvat) format în cantități mari în rezultatul hidrolizei ureei conform reacției chimice (1.1) - produs al activității umane și procesul de amonificare a compușilor proteici în timpul transportului deșeurilor în cursul apei prin rețele ce duce și la formarea amoniului:



Formele oxidate ale NO_2^- și NO_3^- (azotiți și azotați) de regulă, sunt absente din motivul că în cursul apelor uzate prin sistemul de canalizare în condiții anaerobe, au loc procese de denitrificare și reduc acești compuși la azot molecular. În astfel de condiții, microorganismele denitrificatoare joacă un rol esențial în transformarea azotiților și azotaților în azot molecular, care este eliberat sub formă de gaz (Spataru et al., 2022a; Spataru et al., 2022b).

Pe măsură ce apele uzate sunt transportate prin sistemele de canalizare, concentrația de oxigen dizolvat scade rapid, creând un mediu anaerob propice denitrificării. Acest proces de reducere biologică a azotiților și azotaților este deosebit de eficient în canalele lungi, unde apele uzate rămân pentru perioade extinse de timp, permițând bacteriilor denitrificatoare să reducă aproape complet aceste forme oxidate de azot la azot molecular, care apoi se pierde în atmosferă.

Prin urmare, în momentul în care apele uzate ajung la stațiile de epurare, majoritatea azotiților și azotaților au fost deja convertiți, ceea ce explică absența lor semnificativă în influentul acestor instalații. Absența formelor oxidate de azot în influent simplifică, de asemenea, procesele de

tratament, deoarece nu mai este necesară extinderea unei etape suplimentare de denitrificare în condiții anoxice în cadrul stației de epurare.

Numeroase stații de epurare a apelor uzate din lume nu elimină compușii anorganici ai azotului din apele uzate înainte ca acestea să fie eliberate în mediu. Compușii anorganici ai azotului, incluzând amoniul (NH_4^+), azotitul (NO_2^-) și azotatul (NO_3^-), sunt esențiali pentru procesele biologice din mediile acvatice. Cu toate acestea, concentrațiile excesive ale acestor compuși pot avea efecte negative semnificative asupra mediului, animalelor și sănătății umane. Concentrațiile ridicate de azot anorganic în mediile acvatice pot duce la fenomenul de eutrofizare, care este caracterizat printr-o creștere excesivă a algelor și plantelor acvatice. Acest proces poate reduce conținutul de oxigen dizolvat în apă, afectând negativ viața acvatică. Studiile recente au demonstrat că eutrofizarea este una dintre principalele cauze ale ”zonelor moarte” din oceane și mări, unde nivelurile de oxigen sunt insuficiente pentru a susține viața marină (Smith 2006). Ionul de amoniu și azotitul sunt în special extrem de toxici pentru pești și alte organisme acvatice. Ionul de amoniu poate afecta echilibrul acido-bazic din sângele peștilor, în timp ce azotitul interferează cu capacitatea hemoglobinei de a transporta oxigenul, un fenomen cunoscut sub numele de methemoglobinemie. Studiile au arătat că expunerea prelungită la concentrații ridicate de azotit poate duce la mortalitatea peștilor și a altor organisme acvatice (Camargo și Alonso 2006). Consumul de apă contaminată cu compuși anorganici ai azotului poate avea efecte grave asupra sănătății umane. Azotații din apă pot fi reduși la azotiți în tractul digestiv, ceea ce poate duce la formarea de compuși cancerigeni N-nitroso. În plus, azotitul este cunoscut pentru a provoca methemoglobinemie, o afecțiune în care capacitatea hemoglobinei de a transporta oxigenul este redusă. Această acțiune este deosebit de periculoasă pentru sugari, numindu-se ”boala albastră a sugarului” (Ward et al. 2018).

Abordările biologice se bazează pe microorganisme specifice implicate în ciclul azotului pentru a elimina azotul din sistemele de reactoare prin conversia amoniacului în azot gazos. Printre organismele implicate în acest proces se numără bacterii autotrofe oxidante de amoniac, bacterii heterotrofe de oxidare a amoniacului, bacteria anaerobe în prezența căreia se oxidează amoniacul (anammox), bacteriile oxidante de azotiți, oxidanți compleți de amoniac și microorganisme reducătoare de azotiți disimilatori. De exemplu, în reactoarele de nitrificare-denitrificare, bacteriile de oxidare a amoniacului și a azotiților transformă amoniacul în azotat, iar microorganismele denitrificatoare reduc azotatul la azot molecular. Alte sisteme de îndepărtare a azotului (reactoare anammox) utilizează bacteriile anammox pentru a transforma amoniacul în azot gazos folosind NO_2^- ca oxidant (Figura 1.1). Noile tehnologii promițătoare de epurare biologică apar în mod constant și

se speră că, pe măsură ce costul acestor metode scade, tot mai multe stații de epurare a apelor uzate vor adopta o etapă de epurare terțiară (Liu et al., 2019).

Procedeele de eliminare a azotului din apele uzate se clasifică în funcție de tipul procesului, performanțele de îndepărtare, proprietățile apelor supuse tratării.

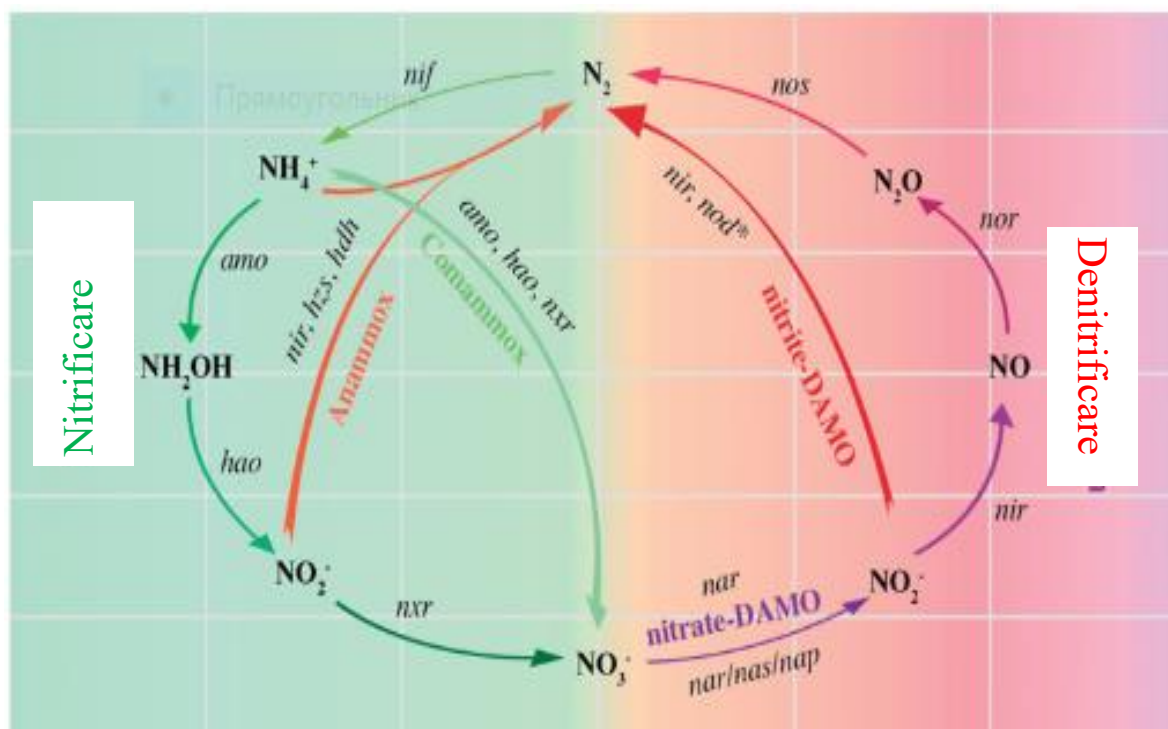


Figura 1.1 Procese de eliminare a azotului din apele uzate (Liu et al., 2019)

Alegerea procedeeelor sau a combinării lor se face în dependență de: a) capacitatea tehnologiei de a răspunde la necesitățile de epurare a apelor uzate; b) natura apei uzate – compoziția și concentrațiile poluanților; c) complexitatea diferitor operații și procese; d) caracteristicile mediului; f) fezabilitatea economică – costurile de operare (Robescu et al., 2000).

Procedeele de eliminare din apele uzate a compușilor anorganici a azotului sunt clasificate în (Tabelul 1.6).

Tabelul 1.6 Procedeele de eliminare din apele uzate a compușilor anorganici a azotului

Procedee biologice	Procedee chimice	Procedee fizice
Asimilare de masa bacteriană	Clorinare la punct critic	Striparea cu aer
Nitrificare-denitrificare tradițională	Precipitare chimică	Osmoza inversă
Nitrificare- denitrificare hibridă	Schimb ionic de NH_4^+	

1.3 Procedee și tehnologii de eliminare a compușilor azotului prin metode biologice

Asimilare de masa bacteriană

Procedeul prin asimilarea de bacterii sau epurarea convențională este folosită pe scară largă în special pentru eliminarea compușilor de carbon pe bază de nămol activ sau film biologic. În procesul de asimilare se utilizează azotul ca substanță nutritivă de către microorganismele ce participă la proces, fiind asimilat din ionii de amoniu (NH_4^+) și îl încorporează în masa celulară, creând material celular nou viu. Cu cât producerea de biomasă este mai mare, cu atât gradul de eliminare a azotului este mai important, variind de la 10% până la 30% (Dima et al., 2002).

Procesul de sinteză a biomasei este descris prin următoarea reacție:



Unde, $C_{18}H_{19}O_9N$ – formula empirică propusă de Caldwell în 1975 a substanței organice conținute în apele uzate menajere (Henze et al., 2008), $C_5H_7NO_2$ - formula empirică propusă de Porges și Hoover în 1952 a masei bacteriene a nămolului activ sau a biofilmului (Kharkina 2015).

De aici rezultă că azotul din substanța organică nu este de ajuns pentru formarea biomasei și este asimilat parțial din azotul amoniacal sau amoniac.

Nitrificare-denitrificare tradițională inclusiv naturală

Metoda tradițională de eliminare a azotului din apele uzate municipale se bazează pe două procese biologice fundamentale: nitrificarea și denitrificarea. Nitrificarea reprezintă procesul prin care azotul amoniacal (NH_4^+) prezent în apele uzate este oxidat în mod secvențial, mai întâi la azotiți (NO_2^-) și apoi la azotați (NO_3^-). Acest proces are loc în medii aerobe, unde oxigenul dizolvat este disponibil în cantități suficiente pentru a permite activitatea bacteriilor nitrificatoare, cum ar fi cele din genurile *Nitrosomonas* și *Nitrobacter*. Oxidarea amoniului la azotiți și apoi la azotați nu doar că detoxifică apele uzate, eliminând ionul de amoniu, un compus toxic pentru viața acvatică, dar pregătește și terenul pentru următoarea etapă a procesului de epurare: denitrificarea.

Denitrificarea este procesul complementar nitrificării, prin care azotații formați anterior sunt reduși în medii anoxe sau anaerobe la gaze inerte, precum azotul molecular (N_2) și, în unele cazuri, protoxidul de azot (N_2O). Acest proces se desfășoară în condiții de deficit de oxigen, unde bacteriile denitrificatoare, cum ar fi cele din genurile *Pseudomonas* și *Paracoccus*, utilizează azotații în locul oxigenului molecular ca acceptori finali de electroni în lanțul respirator. Denitrificarea este crucială pentru eliminarea totală a azotului din apele uzate, deoarece transformă azotații, compuși care, în concentrații mari, pot provoca eutrofizarea corpurilor de apă, în azot gazos, care este eliberat în atmosferă (Covaliov et al., 2023).

Astfel, aceste două procese biologice sunt integrate într-un sistem de epurare a apelor uzate bine conceput, în care aerarea este utilizată pentru a stimula nitrificarea, iar condițiile anoxe sunt create pentru a favoriza denitrificarea. Sinergia dintre nitrificare și denitrificare permite o eliminare eficientă a azotului, reducând astfel poluarea apelor și protejând ecosistemele acvatice de efectele negative ale azotului în exces.

Nitrificarea

Nitrificarea este procesul biologic autotrof de prelucrare a compușilor de azot în azoți și azotați ce are la bază obținerea energiei necesare pentru dezvoltarea biomasei din oxidarea compușilor amoniacali. În contrast cu heterotrofele, autotrofele nitrificatoare utilizează carbonul anorganic din dioxidul de carbon în raport cu heterotrofele ce consumă carbon organic pentru sinteza celulelor noi. De regulă numărul de bacterii nitrificatoare este redus, rata creșterii și dezvoltării este mică și înmulțirea indivizilor este dependentă de mulți factori.

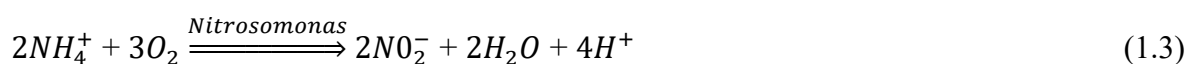
Nitrificarea este un proces microbiologic ce se desfășoară în toată biosfera terestră (sol, râuri, lacuri) și evident în sistemele de epurare a apelor uzate, dacă sunt condiții facile pentru realizarea acestora, obligatoriu este sursă disponibilă de oxigen. În natură există o multitudine de microorganisme nitrificatoare (Holmes et al. 2019).

Nitrosomonas și *Nitrobacterii* au fost considerate în mod tradițional cele mai importante bacterii pentru oxidarea amoniacului și, respectiv, a azoților. Cu toate acestea, observațiile recente indică faptul că *Nitrospira* (Aoi et al. 2000) sunt, de asemenea, prezente împreună cu bine-cunoscutele *Nitrosomonas*, iar *Nitrospira* este adesea dominantă în sistemele cu nămol activat (Harms 2003). Coexistența diferiților nitrificatori care îndeplinesc aceeași sarcină, implică redundanță funcțională, care poate permite comunităților să mențină capacitățile fiziologice atunci când condițiile

se schimbă. Astfel, se crede că un nivel ridicat de diversitate a nitrificatorilor conferă stabilitate de performanță (Kowalchuk et al. 2000; Liu et al. 2023).

Procesul de nitrificare a azotului amoniacal în fluxul tehnologic de epurare decurge prin reacții biochimice în două trepte,

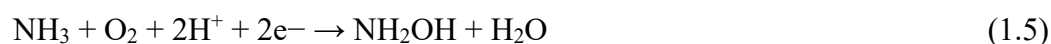
oxidarea azotului amoniacal până la azotit (nitritarea).



și oxidarea azotitului până la azotat (nitrificarea)

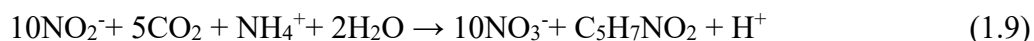


Procesul este catalizat de două grupuri de bacterii autotrofe, bacteriile oxidante de amoniac și bacteriile oxidante de azotiți. Aproape toate bacteriile nitrificatoare sunt obligatoriu autotrofe, adică își îndeplinesc cerințele de carbon prin fixarea CO_2 , pentru biosinteză în carbon organic. Unele bacterii oxidante de amoniu au fost totuși dovedite a fi capabili de viață heterotrofică în anumite condiții. Prima etapa de nitrificare este oxidarea amoniacului până la hidroxilamină (NH_2OH), după care hidroxilamina este în continuare transformată la azotiți prin reacțiile de utilizare a oxigenului din apă (Ge et al. 2015).

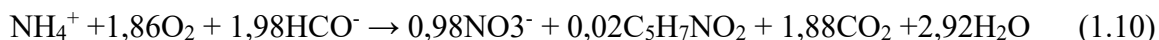


Odată cu utilizarea amoniacului pentru generarea de energie, o parte din amoniac este asimilată în formarea țesut celular. Deoarece fixarea CO_2 implică bacteriile autotrofe, aproximativ 80% din energia generată prin oxidarea substratului și că pentru fiecare atom de carbon fixat, nitrificatorii trebuie să oxideze aproximativ 35 de molecule NH_3 sau 100 de molecule NO_2^- , randamentul de creștere al nitrificatorilor este scăzut. În plus, ritmul de creștere este foarte lent în comparație cu organisme heterotrofe (Wood 1986, Philips et al. 2002). Presupunând că $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ este empiric formula celulară pentru bacterii nitrificante, ecuațiile de sinteză pentru oxidanții de amoniac și oxidanții de azotiți sunt respectiv (Henze et al., 2008).





Reacția sumară de sinteză a masei biologice și a oxidării amoniului se descrie cu ecuația



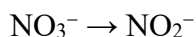
permițând de a concluziona că la oxidarea 0.07 mol de azot amoniacal creșterea biomasei va fi de $1.4 \cdot 10^{-3}$ moli cu un consum de 0.14 moli de oxigen și doi moli de HCO^- .

Denitrificarea

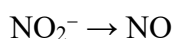
Denitrificarea este un proces biochimic de reducere a azotaților și azotiților până la azot molecular sau N_2O în dependență de mai mulți factor și se desfășoară în mediu anox. Procesul de denitrificare apare ca efect de stres a microorganismelor aerobe care, lipsite de oxigen sunt forțate să preia acest element din azotații și azotiții din flux. În acest mod ionii (NO_3^-) și azotiții (NO_2^-) din apele uzate sunt transformați în azot gazos (N_2) sau protoxid de azot (N_2O), care se eliberează în atmosferă. Acest proces este esențial pentru reducerea poluării cu nutrienți a apelor naturale, prevenind eutrofizarea și asigurând un management sustenabil al apelor. Denitrificarea se are loc sub acțiunea bacteriilor aerobe facultative autotrofe și heterotrofe (*nitrococcus dinitrificant*, *thiobacillus*, *nitrobacter pseudosomonas*, *acromobacter*, *micrococcus* (Dima et al. 2002).

Principalele etape ale denitrificării

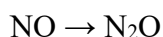
1. Reducerea azotaților la azotiți:



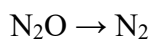
2. Reducerea azotiților la oxid de azot (II) (NO):



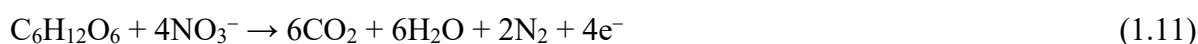
3. Reducerea oxidului de azot (II) (NO) la oxid de azot (I) (N_2O):



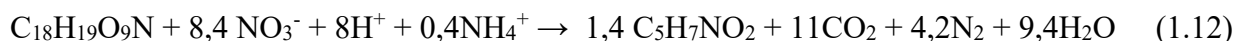
4. Reducerea oxidului de azot (I) (N_2O) la azot molecular (N_2):



Denitrificarea completă cu suport de glucoză poate fi reprezentată de ecuația generală (Metcalf et al. 2014):



Reacția de denitrificare a substanței organice exprimate prin formula $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$, iar biomasa descrisă prin formula $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, se reprezintă astfel:



Etapale de denitrificare a azotaților sunt prezentate prin următoarele ecuații (Metcalf et al. 2014):

1. Reducerea azotaților la azotiți:



2. Reducerea azotiților la oxid de azot (II):



3. Reducerea oxidului de azot (II) la oxid de azot (I):



4. Reducerea oxidului de azot (I) la azot molecular:

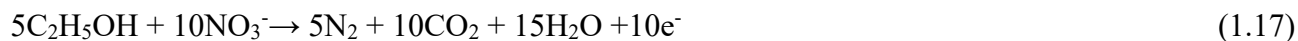


Azotații (NO_3^-) și azotiți (NO_2^-) sunt sursele primare de azot pentru bacteriile denitrificante. Prezența acestor compuși este esențială pentru ca procesul de denitrificare să aibă loc (Albina et al. 2019). Concentrații ridicate de azotați și azotiți pot stimula activitatea denitrificantă, deoarece oferă o sursă bogată de acceptori de electroni. Totuși, concentrații excesive de azotiți pot fi toxice pentru microorganismele denitrifiante.

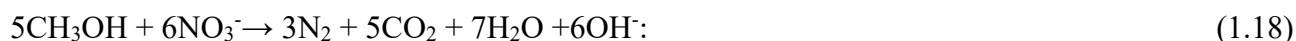
Materia organică dizolvată, denumită substrat, este esențială pentru creșterea și activitatea bacteriilor denitrifiante (Metcalf et al. 2014; Kožárová et al. 2022). O cantitate adecvată de substrat stimulează activitatea metabolică a bacteriilor. Concentrații scăzute de substrat pot limita procesul de denitrificare, în timp ce concentrații excesive pot duce la acumularea de materie organică neconsumată și pot crea condiții anaerobe care favorizează alte procese nedorite, cum ar fi metanogeneza.

În unele studii, au fost propuse anumite corelații care caracterizează procesul de denitrificare utilizând alcool etilic, metilic și acetatul în cazul deficitului sursei de carbon în substrat (Metcalf et al. 2014).

Reacțiile de denitrificare cu *utilizarea de etanol*:



utilizarea de metanol



utilizarea de acetat:



Cercetările privind denitrificarea în reactoare care simulează efluenții din stațiile de epurare a apelor uzate domestice folosind metanol, etanol și metan ca donatori de electroni pe baza parametrilor cinetici (Savia et al., 2004) au arătat că cel mai eficient donator de electroni a fost etanolul, care a eliminat complet azotul și azotații în 50 min. Aceeași eficiență a fost obținută prin alimentarea reactoarelor cu metanol și metan timp de 120 și, respectiv, 315 min. Modelul este simplu și exprimă conversia azotatului direct în azot molecular. Cele mai complexe tratamente biologice includ îndepărtarea compușilor azotului din apele uzate. Azotul este prezent în apele uzate brute domestice, mai ales sub formă de amoniu (NH_4^+), care este oxidat de bacterii autotrofe la azotat (NO_3^-) și apoi redus de bacterii specifice la N_2 în condiții anoxice, procesul având loc în prezența metanolului ca a sursă de carbon (Poutiainen et al. 2010). Așadar, metoda se bazează pe stimularea activității bacteriilor denitrificatoare, care se dezvoltă natural în prezența substanțelor organice ușor biodegradabile sau prin adăugarea unui compus chimic ce servește drept sursă de electroni, permițând oxidarea acestuia și reducerea simultană a azotatului în azot gazos (Sandu et al. 2020).

În mod convențional, metanolul, etanolul sau acetatul sunt folosite pentru a înlocui lipsa sursei de carbon în procesul de denitrificare (Wei et al. 2012). Datorită eficacității sale, metanolul este opțiunea cea mai des folosită pentru îndepărtarea azotaților prin denitrificare (Dhamole et al. 2015). Utilizarea metanolului în procesele convenționale de denitrificare a fost considerată ne sustenabilă din cauza producției sale pe bază de fosile și a costurilor asociate, care pot reprezenta până la 70% din costurile de operare și întreținere a stațiilor. Au fost testate diferite surse de carbon pentru a găsi o alternativă mai ecologică și mai ieftină (Hang et al. 2016). Deși au fost investigate surse de carbon solid, cum ar fi hârtia, lemnul și paie, s-au dovedit a fi mai puțin eficiente decât metanolul, rezultând rate foarte scăzute de denitrificare. Studiile anterioare au investigat resurse alternative specifice de deșeuri care arată valori promițătoare de denitrificare (Cappai et al. 2004; Fernández-nava et al. 2010; Rodriguez et al. 2007). Se știe că reducătorii heterotrofici de azotați pot folosi și acizi organici ca donatori de electroni, în plus față de o varietate de alte surse de carbon. Acetatul, propionatul, butiratul, valeratul și capratul, cunoscuți în mod colectiv sub denumirea de acizi grași volatili, sunt substraturi suplimentare pentru denitrificatori (Pang și Wang 2021). Acizi grași volatili sunt intermediari esențiali produși prin fermentația acidogenă a deșeurilor organice. Prin urmare, acizi grași volatili derivați din deșeuri sunt recunoscute ca o sursă externă de carbon durabilă și accesibilă pentru procesele biologice de îndepărtare a nutrienților (Feng et al. 2021, Sapmaz et al. 2023).

Valoarea pH-ului influențează activitatea enzimatică și viabilitatea microorganismelor implicate în denitrificare (Sapmaz et al. 2019). Un pH optim pentru denitrificare se situează între 7 și 8. pH-ul acid sau alcalin extrem poate inhiba activitatea bacteriilor și poate reduce eficiența procesului. La valori scăzute ale pH-ului poate crește solubilitatea unor compuși toxici, în timp ce pentru valori ridicate ale pH-ului poate afecta disponibilitatea nutrienților. În cazuri de decalaj se ajustează valoarea pH-ului prin adăugarea unei soluții tampon, cum ar fi bicarbonatul de sodiu, pentru a menține condițiile optime pentru denitrificare.

Temperatura afectează rata metabolică a bacteriilor și stabilitatea enzimelor denitrifiante (Shen et al. 2020). Rata de denitrificare crește odată cu temperatura până la un optim de aproximativ 30-35°C. Temperaturile sub acest interval reduc activitatea bacteriilor, în timp ce temperaturile peste 35°C pot denatura enzimele și inhiba complet procesul (Kharkina 2019). Denitrificarea este un proces anaerob care se desfășoară în absența oxigenului dizolvat (Hocaoglu et al., 2011). Concentrațiile mari de oxigen dizolvat inhibă denitrificarea deoarece bacteriile preferă să utilizeze oxigenul liber ca acceptor de electroni, ceea ce le face să ignore azotații și azotiții. În condiții de oxigen scăzut, bacteriile sunt forțate să utilizeze azotații și azotiții, ceea ce favorizează denitrificarea.

Este important să se asigure că nivelurile de oxigen dizolvat sunt suficient de scăzute pentru a permite denitrificarea, de obicei sub 0,5 mg/L. Acest lucru poate fi realizat prin controlul aerării și prin utilizarea de bazine anoxice sau anaerobe (Raboni et al., 2014).

Nitrificarea/Denitrificarea Simultană în Floconul de Nămol

Nitrificarea/denitrificarea simultană (SND) în floconul de nămol implică simultan atât procese de nitrificare (oxidarea amoniului la azoți și azotați) cât și de denitrificare (reducerea azotaților la azot gazos), toate în cadrul aceleași structuri floculare. Floconul de nămol, prin natura sa, oferă o microstructură favorabilă pentru crearea unor zone distincte de oxigenare și anoxe. Nitrificarea și denitrificarea simultană (SND) este un proces promițător pentru îndepărtarea biologică a azotului. În comparație cu procesele convenționale de îndepărtare a azotului, SND este rentabil datorită necesității puține sau deloc surse externe de carbon sau oxigen; astfel, este o abordare revoluționară pentru epurarea apelor uzate municipale din cauza beneficiilor atât economice, cât și de mediu. Sistemele și mecanismele de îndepărtare a azotului SND sunt legate de microorganismele funcționale și enzimele din flocuri, precum și biofilme mai ales la raporturi mici C/N. Crearea de condiții aerobe și anoxice

stabile în flocuri, precum și optimizarea oxigenului dizolvat (DO), sunt cele mai semnificative provocări în SND (James et al., 2023; Van et al., 2023).

Formarea și maturizarea flocului granulat este influențată de o varietate de factori. Unul dintre aspectele critice ale acestui proces este durata de formare, care poate varia de la 120 până la 500 de zile. Această perioadă îndelungată necesită menținerea unor condiții specifice pe parcursul întregului ciclu de creștere. În această fază de creștere, eficiența flocului granulat în reducerea substanțelor biogene și organice este redusă. Drept consecință, apa tratată poate fi evacuată din sistemul de epurare într-o stare insuficient epurată, ceea ce poate compromite calitatea apei și poate duce la nerespectarea standardelor de mediu. Această limitare subliniază necesitatea optimizării condițiilor de operare pentru a îmbunătăți performanța flocului granulat și a asigura o epurare adecvată a apelor reziduale (Campo et al., 2020; Mady et al., 2024; Yu et al., 2024).

Un alt avantaj al nămolului granulat este datorat dimensiunilor sale suficient de mari pentru formarea zonelor oxe (nitrificare), anoxe (denitrificare) și anaerobe în centrul floconului. În aceste zone centrale, unde oxigenul și azotații sunt practic absenți, se desfășoară procese anaerobe, cum ar fi fermentarea și liza bacteriană. Aceste procese contribuie la descompunerea materialelor organice complexe în compuși mai simpli, care pot fi utilizați de alte microorganisme din straturile exterioare. Astfel, se asigură o eficiență sporită în eliminarea compușilor organici și biogeni din apele uzate (Bucci et al., 2021). Conform acestor rezultate, granulele aerobe cu o rază de aproximativ 1,0 mm sunt potrivite pentru oxidarea aerobă a carbonului organic și nitrificarea în stratul exterior al granulelor, și pentru denitrificarea în partea interioară a acestora. Pătrunderea oxigenului dizolvat (OD) a ajuns la aproximativ 500 μm de la suprafața granulelor, indiferent de raza granulelor, în condiții de saturație a substratului în oxigen. În această stare, zona anaerobă a fost detectată în granulele aerobe cu raza mai mare de 0,5 mm. Intensitatea proceselor de eliminare a materialului organic, nitrificare și denitrificare bazate pe nămolul granulat aerob depinde de difuzia oxigenului (O_2) în flocon, ca funcție a OD în lichidul ambiant (ape tratate în bioreactor).

Intensitatea proceselor SND pe bază de nămol granulat aerob pentru eliminarea compușilor organici, nitrificarea, denitrificarea — depind de difuzia O_2 în flocon.

Pentru o înțelegere aprofundată a transformărilor compușilor azotului ce decurg în floconul de nămol, se poate consulta ilustrația din Fig. 1.2 (Hang et al., 2016), care evidențiază difuzia oxigenului și a azotaților de la periferie spre centru, generând zone distincte de activitate microbiană. Astfel,

oxigenul, care pătrunde prin difuzie din mediul extern, este consumat de bacteriile aerobe de la periferie, în timp ce azotații formați sunt transportați spre interiorul floconului, unde are loc denitrificarea în condiții anoxice.

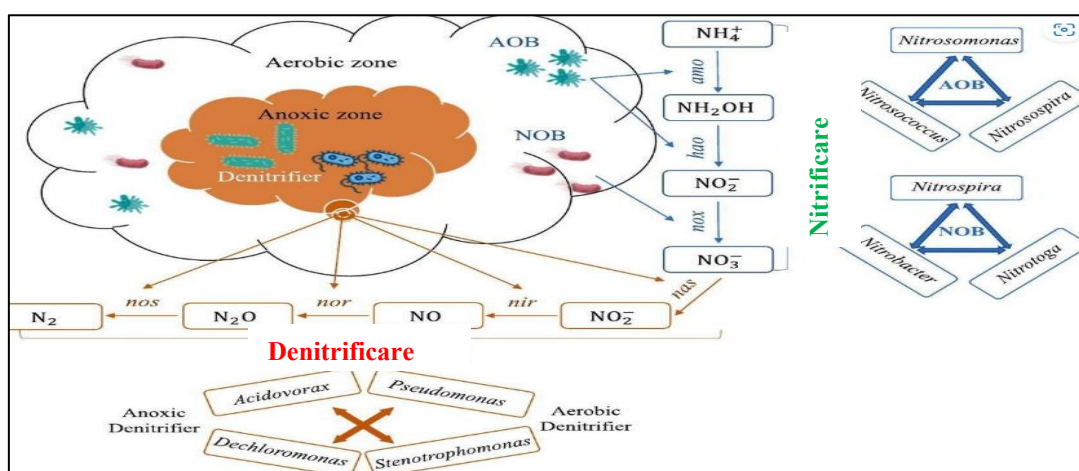


Figura 1.2 Schema transformărilor compuşilor azotului care decurg în floconul de nămol (Hang et al. 2016)

În Fig. 1.2 se evidențiază că îmbogățirea organismelor denitrificatoare cu capacitatea de acumulare a fosforului, incluzând genurile *Hydrogenophaga*, *Accumulibacter*, *Azospira*, *Dechloromonas* și *Pseudomonas* – formează baza microbiană esențială pentru procesele biogeochimice de eliminare a nutrienților din sistemele de epurare a apelor uzate. Aceste microorganisme joacă un rol critic în ciclurile azotului și fosforului, facilitând procesele de denitrificare și de acumulare a polifosfatului în condiții anaerobe și anoxice (Hang et al., 2016; Pang și Wang, 2021).

Menținerea unui nivel de OD de aproximativ 1-2 mg/L este esențial pentru a susține procesele aerobe și a permite formarea unei zone anoxice adecvate în interiorul floconului. Un timp de retenție mai lung favorizează o structură mai compactă a floconului, reducând difuzia oxigenului și promovând astfel formarea zonelor anoxice și anaerobe eficiente iar concentrațiile optime de substrat organic asigură disponibilitatea resurselor necesare pentru procesele microbiene, susținând astfel o activitate microbiologică echilibrată între zonele oxice, anoxice și anaerobe (Li și Bishop 2004, Tsai et al., 2008).

Metode inovatoare de epurare biologică cu nitrificare și denitrificare simultană

Literatura de specialitate identifică mai multe metode de epurare a apelor uzate pentru îndepărtarea azotului prin epurare biologică folosind un biofilm (Senila et al., 2022; Sibony și Desbos, 2013; Takita Masaki, 2018).

Prima procedură de tratament și configurarea implică eliminarea azotului prin tratament biologic folosind un film biologic pe un pat staționar format din numeroase compartimente. Aceste compartimente funcționează cu cicluri de aerare intermitente și sunt utilizate pentru introducerea apei brute și evacuarea debitului tratat, fiecare etapă având o temporizare strictă. Ciclurile și compartimentele de aerare sunt concepute pentru îndepărtarea compușilor organici de carbon și nitrificare, în timp ce compartimentele de ne-aerare sunt folosite pentru denitrificare, cu adaos de apă uzată brută. Un dezavantaj al acestui proces și instalare este complexitatea construcției cu mai multe compartimente, cu cicluri cronometrate pentru procese în fiecare compartiment. În plus, acest proces nu include un sistem de control și monitorizare pentru inițierea și finalizarea fiecărui proces (îndepărtarea compusului organic de carbon, nitrificare, denitrificare), care poate duce la scurgeri de materie organică netratată sau specii de azot anorganic în efluent.

Una dintre metodele de epurare a apelor uzate care utilizează epurarea biologică cu biofilm implică utilizarea unui pat plutitor de nisip mineral (Sibony și Desbos, 2013) sau mineral natural (Senila et al., 2022). Acest pat solid este format din granule de nisip fin de la 80 la 200 de microni, folosite pentru imobilizarea microorganismelor și formarea peliculei biologice. Fluidul de tratat și particulele de suport solid (nisip fin) pe care se formează filmul biologic sunt ținute în suspensie într-un bioreactor folosind agitatoare mecanice cu palete de mare turbulență pentru a preveni sedimentarea suportului solid. Procesul de nitrificare are loc în compartimentul aerob, unde se introduce oxigen. Denitrificarea are loc în compartimentul anoxic, unde este exclusă aerarea și se adaugă (injectează) o sursă de carbon. Separarea particulelor solide de suport (nisip fin) cu filmul biologic se realizează prin sedimentare. Un dezavantaj al acestei metode și instalări este necesitatea continuă de a injecta un substrat de carbon pentru a reduce azotatul produs de bacteriile denitrificatoare din compartimentul anoxic, crescând semnificativ costurile de purificare. Instalația de separare, selectare, deaerare și dozare a suportului solid (nisip fin) cu pelicula biologică în circuitul de reciclare este complexă și prezintă riscul de înfundare a instalației din cauza combinației complexe de nisip și peliculă organică.

O soluție tehnică similară cu cea prezentată în această lucrare presupune epurarea biologică cu ajutorul unui biofilm pe un pat solid plutitor sintetizat (Takita Masaki, 2018). Acest pat solid este compus dintr-o rășină biodegradabilă utilizată ca substrat donor de carbon pentru activitatea simultană a masei bacteriene din filmul biologic în procesele de oxidare a compușilor organici de carbon și nitrificare, precum și pentru reducerea azotaților la azot, toate având loc într-un singur reactor biologic aerat. Densitatea particulelor solide de rășină biodegradabilă adăugate la amestecul de apă uzată și nămol activ este mai mare decât cea a apei pentru a facilita flotația în mediul aerat. Dezavantajul acestei metode și instalații constă în necesitatea continuă de a injecta particule solide de rășină biodegradabilă proporțional cu consumul de substrat donator de carbon în reducerea azotaților prin bacterii denitrificatoare. Materialul de rășină biodegradabilă este un amestec de poliesteri sintetici, iar costul acestuia contribuie semnificativ la creșterea costurilor operaționale pentru a menține stabilitatea epurării apelor uzate.

Eliminarea azotului din apele uzate municipale este esențială pentru menținerea calității apei și echilibrului ecologic în ecosistemele acvatice și este crucială pentru prevenirea poluării mediului, cum ar fi eutrofizarea apelor și potențiala toxicitate pentru organismele acvatice (Rahimi et al. 2020; Rout et al. 2021; Zhou et al. 2022). Multe țări au impus reglementări stricte privind concentrațiile de amoniu în efluentul tratat. Diverse procese biologice de eliminare a azotului, inclusiv nitrificarea-denitrificarea, nitrificarea-denitrificarea parțială și oxidarea anaerobă autotrofă a amoniacului (anammox), au fost studiate pe larg și sunt implementate pe scară largă în sistemele de epurare a apelor uzate municipale din întreaga lume (Vișnevschi 2021). Totuși, metodele tradiționale de epurare pot fi limitate în eficiență sau pot implica utilizarea de substanțe chimice care pot afecta negativ mediul (Tong et al. 2020; Zhang și Liu 2021; Zheng et al. 2021).

Comparativ cu procesele convenționale de eliminare a azotului, SND este rentabilă datorită nevoii minime sau inexistente de surse externe de carbon sau oxigen; astfel, reprezintă o abordare revoluționară pentru epurarea apelor uzate municipale datorită beneficiilor sale economice și de mediu. Sistemele și mecanismele de eliminare a azotului prin SND sunt legate de microorganismele funcționale și enzimele din flocoane, precum și de biofilme, în special la raporturi scăzute C/N. Stabilirea unor condiții stabile aerobe și anoxice în cadrul flocoanelor și optimizarea oxigenului dizolvat (DO) sunt cele mai mari provocări în SND (James și Vijayanandan 2023; Van Huynh et al. 2023; Ungureanu și Ioneț 2014). Granulele de nămol în mediul aerat cu un diametru de aproximativ 1,0 mm sunt potrivite pentru oxidarea aerobă a carbonului organic și nitrificarea în stratul exterior al granulelor, și pentru denitrificare în partea interioară (Bucci et al. 2021). Penetrarea DO a ajuns la

aproximativ 500 μm de la suprafața granulelor, indiferent de diametrul granulei, în condiții de saturație cu oxigen. În acest stadiu, zona anaerobă a fost detectată în granulele aerobe cu un diametru mai mare de 0,5 mm. Intensitatea proceselor de eliminare a materialului organic, nitrificare și denitrificare pe baza nămolului granular aerobic depinde de difuzia oxigenului (O_2) în flocon, ca o funcție a DO în lichidul înconjurător (apa tratată în bioreactor). Granulația aerobă este influențată de mai mulți factori, inclusiv substraturi, încărcare organică, stres de forfecare și comunitatea microbiană a nămolului. Acești factori influențează durata procesului de granulație și afectează mai multe proprietăți importante ale biomasei granulate, cum ar fi densitatea și bioactivitatea. În plus, stabilitatea agregatelor de biomase granulate depinde în mare măsură de consorțiile bacteriene și de capacitatea acestora de a produce substanțe polimerice extracelulare. (Campo et al. 2020; Mady et al. 2024).

Nitrificare - denitrificare hibridă

Anammox – PN/anammox

Pe scară largă la peste 200 de stații de epurare se folosește procesul ”nitrificare parțială/anammox” pentru epurarea fluxurilor laterale de concentrat de digester anaerob sau fluxurile de la deshidratare mecanică a nămolurilor cu încărcătură de amoniu 500 – 1500 mg/L și un raport scăzut de C:N de sub 1g CCO_{Cr} /N (Lackner et al., 2014).

Procesul de oxidare anaerobă a amoniacului („anammox”) este unul dintre metodele alternative inovatoare în domeniul eliminării azotului amoniacal din apele uzate (Jetten et al., 2001; Șepeli et al. 2024). În mediu anaerob, acest proces transformă amoniacul și azotiții direct în azot gazos. Compușii anorganici a azotului din amoniu cu o concentrație înaltă pot fi eliminați din apele uzate de către bacteriile anammox. Cu toate acestea, pentru ca acest proces să funcționeze, 55-60% din amoniul din substrat trebuie mai întâi să se oxideze la azotiți. Pentru a furniza anammox cu azotiți, pot fi folosite două strategii diferite. Azotitul poate fi produs într-un reactor separat aerat și ulterior alimentat într-un reactor anammox anoxic (de exemplu, procesul SHARON) sau poate fi produs într-un sistem cu oxigen dizolvat limitat în o singură etapă (de exemplu, proces CANON) (Holmes et al., 2019; Șepeli et al., 2024).

Noul planctomicet crește extrem de lent, divizându-se doar o dată la două săptămâni. În prezent, nu poate fi cultivat folosind metode microbiologice convenționale. Identificarea acestei bacterii ca fiind bacteria responsabilă de oxidarea anaerobă a amoniacului aduce o contribuție importantă la rezolvarea problemei inculturabilității (Strous et al., 1999).

Procesul pe bază de anammox a fost aplicat cu succes în epurarea apelor uzate cu o înalt conținut de amoniu, cum ar fi apa eliminată și efluentul de fermentație anaerobă. Cu toate acestea, în tratamentul amoniului cu încărcătură scăzută a apei uzate, aplicarea procesului pe bază de anammox este încă limitată în mare parte din cauza performanței sale instabile și a ratei scăzute de eliminare a azotului (Guo et al., 2021).

Comannox

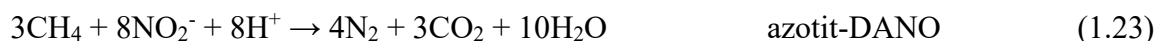
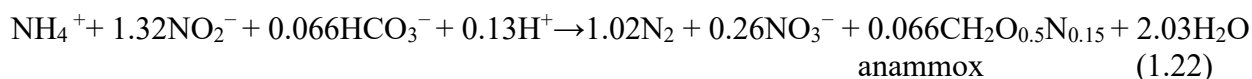
Descoperirea comunităților bacteriene *genom Nitrospira commanox* în sol (Wang et al. 2019), ape dulci (Palomo et al., 2018) și în sistemele de epurare (Daims et al., 2015) a dat posibilitatea de a folosi aceste comunități dirijat pentru eliminarea azotului din apele uzate nu numai prin metodele tradiționale de nitrificare-denitrificare compuse din mai multe etape. Procesul are loc datorită funcției enzimatice acestor comunități într-o etapă (Zhu et al. 2022).



Oxidarea completă a amoniului până la azotați cu aplicarea procesului commanox are o perspectivă mare în co-tratare prin metoda anammox fiind prietenoasă, dar până în prezent rar utilizabile pe scară largă.

3n-DANO

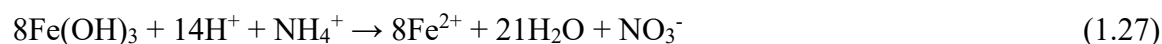
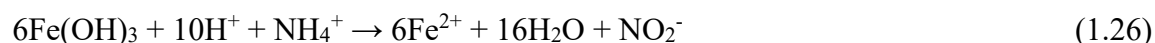
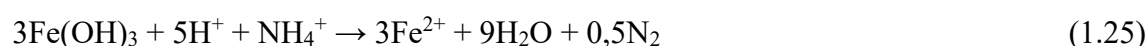
Procesul n-DANO prezintă o modalitate de eliminare a azotului din apele uzate pe baza oxidării metanului de azotiți și azotați (Ettwig et al. 2010) cu o performanță esențială dacă este cuplat cu metodele sus descrise anammox sau commanox și prezintă o serie de avantaje, cum ar fi: a) economia energiei pentru aerare; b) excluderea generării gazului de seră N_2O ; c) este independent de raportul C/N; d) producerea minimală a reziduiului rezultat. Desfășurarea procesului în comun cu anammoxul se descrie prin reacțiile următoare (Liu et al. 2019):



Procesele n-DANO în comun cu anammox se utilizează la îndepărtarea azotului din fluxurile laterale a stațiilor de epurare (ex. ape formate după deshidratarea mecanică, levigat) cu încărcătură mare după amoniu, ce este un factor limitator a procesului, fiind aplicat la epurarea apelor municipale în exemplare unice (Cao et al., 2013).

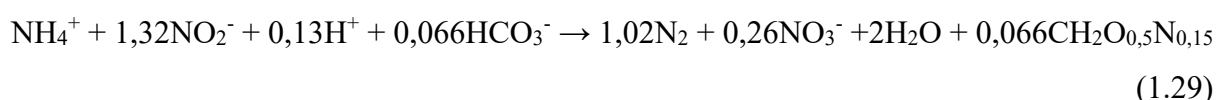
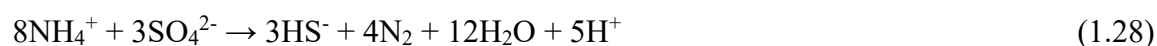
Feammox

O metodă recent descoperită este feammox (Zhang et al., 2015) ce prezintă o oxidare a amoniului cuplată cu Fe(III) ca acceptor de electroni ce poate fi aplicată la epurarea apelor uzate cu un raport mic de C/N și în combinație cu alte tehnologii de eliminare a azotului. Reacțiile feammox ca rezultat au ca produse terminale N_2 , NO_2 și NO_3 (Zhu et al., 2021).



Sulfammox

Acest proces este bazat pe oxidarea NH_4^+ și reducerea SO_4^{2-} în zone strict anaerobe, inițial descoperită în depunerile de fund (Fdz-polanco et al. 2001) în apele maritime și oceanice. Sulfammox a fost propus pentru prima dată pentru îndepărtarea SO_4^{2-} și NH_4^+ într-un reactor anaerob cu pat fluidizat pentru tratarea vinasei. O cale metabolică în două etape a sulfammoxului în condiții anorganice a fost propusă în ecuațiile



Procesul Sulfammox suscită un interes tot mai mare, însă cercetările și aplicările practice în acest domeniu rămân încă limitate (Liu et al. 2024).

1.4 Procedee și tehnologii de eliminare a compușilor azotului prin metode fizico-chimice

Recuperarea azotului și fosforului din apele uzate prin cristalizare sub formă de struvit

Gestionarea nutrienților este tot mai recunoscută ca o problemă globală semnificativă care va modela progresul recuperării nutrienților în viitorul previzibil. Această problemă se așteaptă să

influențeze metodele de epurare a apelor uzate, eforturile de conservare a mediului, practicile agricole durabile și securitatea alimentară globală. În ultimii ani s-a concentrat o cercetare extinsă în acest domeniu, în special în circumstanțe practice de recuperare a nutrienților. Exemple includ recuperarea nutrienților din urină (Volpin et al., 2018), scurgerile de la animale (Martín-Hernández et al., 2020) și chiar apele “negre” (Sun et al., 2020). Precipitarea struvitului, un proces chimic care implică fosfatul de amoniu de magneziu hexahidrat ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(S)}$), iese în evidență printre alte tehnologii datorită simplității sale, rentabilității și siguranței (Mehta et al., 2014), devenind metoda tot mai preferată. În același timp, există o tendință crescândă în industria apelor uzate către modelarea la scară de uzină pentru a integra tehnologii inovatoare precum precipitarea struvitului și pentru a îmbunătăți proiectarea și operațiunile uzinelor (Lizarralde et al., 2015). Prin urmare, modelarea precisă a precipitării struvitului este esențială pentru a îmbunătăți și mai mult procesele de epurare a apelor uzate. Prin procesul de precipitare a struvitului, devine posibilă îndepărtarea eficientă a conținutului de amoniu și fosfați din diferite tipuri de ape uzate, rezultând un compus solid cu impurități minime. Acest precipitat, apreciat pentru caracteristicile sale chimice, funcționează ca un îngrășământ eficient cu eliberare treptată, oferind nutrienți importanți pentru creșterea sănătoasă a plantelor și legumelor (Vișnevschi et al. 2024).

Formarea struvitului în efluențele de apă uzată constituie o alternativă la tehnicile tradiționale de eliminare a fosforului, folosite în mod obișnuit în industria de epurare a apelor uzate. Acest proces a devenit din ce în ce mai captivant datorită beneficiilor potențiale pe care le oferă față de procedurile convenționale de îndepărtare a fosforului, fie ele biologice sau chimice. Cu toate acestea, în ciuda avantajelor sale, formarea struvitului aduce cu sine provocări în cadrul instalațiilor de epurare a apelor uzate, în special în procesele de digestie anaerobă și post-digestie. Aceste provocări includ probleme legate de suprafața echipamentelor, escale ale sistemului, capacitate hidraulică redusă și costuri de întreținere crescute. Diverși factori influențează procesul de cristalizare a struvitului, inclusiv pH-ul, raporturi molare ale ionilor constituenți (Mg^{2+} , PO_4^{3-} și NH_4^+), prezența ionilor competitivi precum calciul (Ca^{2+}), viteza de agitație, timpul de retenție a reacției și altele. Cu toate acestea, condițiile favorabile pentru formarea struvitului în mediile de epurare a apelor uzate pot fi exploatate pentru a extrage struvitul în scopuri comerciale. În ciuda aspectelor negative în instalațiile de epurare a apelor uzate, struvitul poate fi un produs valoros. Convertirea nutrienților din deșeuri în struvit reprezintă o metodă ecologică și durabilă. Această abordare nu numai că elimină poluanții, dar are și potențialul de a genera profituri pentru industria apei, transformând astfel tehnologia de eliminare a deșeurilor într-un proces de producție mai curat. Atunci când este colectat corect, struvitul poate fi utilizat ca

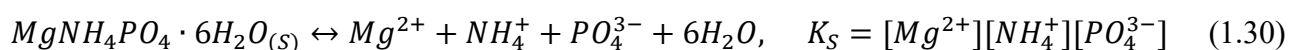
îngrășământ cu eliberare lentă, oferind beneficii precum cote ridicate de aplicare fără a dăuna plantelor (Kabdasli et al. 2006; Le Corre et al. 2009; Peeva et al. 2020; Sciliano et al. 2019; Tao et al. 2016).

Efectul pH-ului asupra formării struvitului

Inconsecvențele din literatura de specialitate cu privire la impactul pH-ului asupra formării struvitului pot fi atribuite compoziției diferite a apei uzate tratate în cadrul studiilor. În rezultat, stabilirea unei valori universale a pH-ului pentru precipitarea eficientă a struvitului este inaplicabilă. Acest fapt evidențiază importanța efectuării unor analize specifice a apei uzate destinate epurării în vederea determinării pH-ului optim pentru maximizarea eliminării și recuperării nutrienților prin formarea struvitului.

Efectul raportului molar în formarea struvitului

Conform ecuației (1.30), precipitarea struvitului începe atunci când Mg^{2+} , NH_4^+ și PO_4^{3-} sunt prezente în soluție în concentrații echimolare (Le Corre et al. 2009):



În practică, există o diferență semnificativă în concentrațiile molare ale ionilor Mg^{2+} , PO_4^{3-} și NH_4^+ în efluenții reali. Multe fluxuri de apă uzată, în special levigatul și digestatul din procesele biologice anaerobe, conțin cantități molare mai mari de amoniu în comparație cu alte componente ale struvitului. Cu toate acestea, în cazuri rare, cum ar fi fazele lichide ale proceselor de gazeificare supercritică, poate exista un deficit de azot în raport cu conținutul de PO_4^{3-} și Mg^{2+} (Sciliano et al. 2019). Precipitarea struvitului vizează eliminarea atât a fosforului, cât și a amoniului, ceea ce implică costuri mai mari, deoarece necesită adăugarea suplimentară de reactivi de magneziu și de fosfor pentru a obține rapoarte molare stoichiometrice. În astfel de scenarii, eficiența procesului este direct corelată cu raporturi molare dintre cele trei elemente N : Mg : P. Cu un exces de amoniu prezent, adăugarea de magneziu poate fi singura cerință, ceea ce face ca procesul să se bazeze în principal pe raportul molar Mg : P. În ciuda necesității de cantități molare egale pentru precipitarea struvitului, reactivii ar trebui să fie supradozați în comparație cu valoarea teoretică. Această precauție este necesară deoarece apa uzată reală conține ioni competitivi precum Ca^{2+} , Na^+ , K^+ etc., care pot reacționa cu ionii Mg^{2+} și PO_4^{3-} , diminuându-le disponibilitatea pentru formarea struvitului (Kabdasli et al. 2006; Le Corre et al. 2009; Peeva et al. 2020; Sciliano et al. 2019; Tao et al. 2016).

Prezența ionilor competitivi

Prezența în soluție a ionilor competitivi ca Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- etc., pot avea un impact semnificativ asupra precipitării și creșterii cristalelor de struvit (Le Corre et al. 2009). Kabdasli et al. a evidențiat efectele negative ale acestor ioni atât asupra timpului de precipitare, cât și asupra morfologiei și mărimii cristalelor de struvit. Ionii monovalenți precum Na^+ și K^+ pot concura cu ionul de amoniu în formarea struvitului, ducând la formarea de MgNaPO_4 și MgKPO_4 în loc de struvit. Unele studii au identificat săruri de potasiu, cum ar fi MgKPO_4 , în solidul recuperat din procesul de precipitare a struvitului (Di Iaconi et al. 2010; Huang et al. 2006). Totuși, conform altor studii, precipitarea MgKPO_4 are loc doar când concentrația NH_4^+ este mică (Marti et al. 2010; Pastor et al. 2010). Valorile ridicate al alcalinității pot împiedica, de asemenea, formarea struvitului. În special, ionii CO_3^{2-} și HCO_3^- pot forma compuși complecși cu ionii de Mg^{2+} și NH_4^+ , rezultând formarea fazelor apoase stabile de MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, și NH_4HCO_3 , reducând astfel disponibilitatea acestor constituenți pentru precipitarea struvitului (Huang et al. 2017). În plus, existența ionilor de Ca^{2+} exercită cel mai dăunător efect asupra precipitării struvitului, deoarece nivelurile crescute de calciu din soluție pot împiedica complet precipitarea struvitului (Koutsoukos et al. 2003). În plus, atunci când ionii de calciu interacționează cu ortofosfatul, poate avea loc formarea fosfatului dicalcic anhidru $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ (monenit) sau dehidrat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (brushit) și hidroxiapatitului $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$. Deoarece calciul concurează cu ionii de magneziu, au fost efectuate mai multe studii pentru a evalua impactul concentrației de calciu asupra formării struvitului (Huchzermeier & Tao 2012; Le Corre et al. 2005; Tao et al. 2016). Conform unor studii, un raport molar Ca: Mg sub 0.2 nu are niciun impact asupra producției de struvit și facilitează recuperarea unui precipitat de înaltă puritate. În schimb, rapoartele care depășesc 0.2 diminuează calitatea struvitului și împiedică procesul de cristalizare (Tao et al. 2016). În special, rapoartele cuprinse între 0.5 și 0.75 influențează în mod semnificativ formarea și puritatea struvitului, în timp ce rapoartele care depășesc unitatea împiedică cristalizarea struvitului (Ryu et al. 2014). Le Corre și colab. (Le Corre et al. 2005) au observat că apele uzate cu un raport molar Ca : Mg peste 1 obstrucționează formarea struvitului, ducând la generarea fosfaților de calciu amorfii. Pentru a contracara efectele inhibitoare ale ionilor de Ca^{2+} , se sugerează supradozajul Mg^{2+} pentru a încuraja precipitarea struvitului (Huchzermeier & Tao 2012). Utilizarea precipitării $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ca metodă de pre-tratare poate atenua interferența ionilor de Ca^{2+} și poate reține fosfații în soluție pentru precipitarea struvitului (Huchzermeier & Tao 2012). În această abordare, ajustarea pH-ului la 9.5 – 10 facilitează formarea $\text{CaCO}_3(\text{s})$ insolubil. Acest proces reduce conținutul de calciu și diminuează alcalinitatea apei uzate, ceea ce ar putea împiedica formarea struvitului (Fattah et al. 2010; Zhao et al. 2015). După precipitarea $\text{CaCO}_3(\text{s})$, trebuie introduși ioni de magneziu

suplimentari. Studiile asupra digestatelor efectuate de Huchzermeier și Tao și colab. (Huchzermeier & Tao 2012) au demonstrat că calciul poate fi pre-recuperat sub formă de carbonat de calciu, menținând în același timp conținutul de ortofosfat în soluție.

Temperatura și solubilitatea struvitului

Temperatura are un impact semnificativ asupra solubilității și morfologiei cristalelor de struvit, precum și asupra proceselor de formare și dizolvare a acestuia. Numeroase studii au identificat intervalul de temperatură între 25°C și 35°C ca fiind optim pentru precipitarea struvitului. Crutchik și Garrido (2016) au demonstrat că creșterea temperaturii de la 25°C la 30°C și 35°C a dus la un produs de solubilitate mai mare a struvitului și a facilitat prezența cristalelor cu puritate mai scăzută, împreună cu solubilitatea crescută (Capdevielle et. al. 2014).

Modelarea termodinamică a cristalizării struvitului

Au fost dezvoltate mai multe modele termodinamice pentru a permite predicția cristalizării struvitului. Aceste modele se bazează pe echilibrul dintre fazele lichide și solide, luând în considerare diferiți ioni și specii implicate, inclusiv NH_4^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , H_3PO_4 și $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cu toate acestea, alte specii ionice ca HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , MgPO_4^- , MgOH^+ și $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ și specii solubile precum MgHPO_4 contribuie și ele la procesul de precipitare. A fost propus un model termodinamic pentru a determina rata de conversie a fosfatului și produsul de solubilitate a struvitului într-un interval de temperatură de la 15 la 35°C (Hanhoun et al. 2011). Acest model s-a bazat pe predicții de echilibru numeric pentru sistemul $\text{Mg-NH}_4\text{-PO}_4\text{-}6\text{H}_2\text{O}$. Cu toate acestea, rezolvarea problemei matematice care a rezultat a pus provocări din cauza necondiționării sistemului, cauzate în primul rând de diferențele vaste de mărimi variabile. Modelul termodinamic convențional, așa cum este descris de autori (Li et al. 2019), a fost reimaginat într-o abordare alternativă. Spre deosebire de modelul tradițional, în care sedimentul cu cel mai mare indice de saturație pozitiv precipită mai întâi, reducând ulterior concentrațiile de ioni constituenți, noua metodă introduce precipitarea simultană a tuturor solidelor cu indice de saturație pozitiv. Rezultatele au indicat că noua abordare propusă a prezentat o precizie mai mare în comparație cu alte modele, cu excepții observate în cazurile în care atât concentrațiile de azot de amoniu, cât și de magneziu au fost excepțional de scăzute. Crutchik, D. și colab. (Crutchik et al. 2013) au analizat cristalizarea struvitului ca o reacție reversibilă, cuprinzând specii precum Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , MgOH^+ și MgPO_4^- . Este de remarcat faptul că, în acest model, autorii au considerat doar struvitul ca fază solidă. Harada (Harada et al. 2006) și Gadekar (Gadekar & Pullammanappallil 2010) au utilizat modele termodinamice similare pentru a prezice eficiența

eliminării fosforului prin cristalizarea struvitului. Aceste modele se bazează pe echilibrul fizico-chimic dintre speciile ionice, dizolvate și solide și, prin urmare, complexitatea modelului depinde de numărul de specii solubile și insolubile luate în considerare. Au fost revizuite diferite referințe pentru a evalua proximitatea dintre măsurătorile experimentale prezise și citate în modelarea termodinamică a soluției aplicată la cristalizarea-precipitarea struvitului (Natividad et al. 2023). Indicele de saturație și potențialul de recuperare a struvitului au fost explorate pe larg în cercetarea procesului de precipitare a struvitului de către diverși autori (Ariyanto et al. 2014; Galbraith & Schneider 2014). Scara logaritmică utilizată în expresia folosită a oferit un avantaj în abordarea provocărilor numerice care decurg din cauza variațiilor semnificative ale concentrațiilor de specii. Ecuația aplicată în (Tao et al. 2016) a corelat cantitatea posibilă de struvit cu activitățile molare ionice și produsul de solubilitate, folosind de obicei HPO_4^{2-} în loc de PO_4^{3-} (Tao et al. 2016). Cu toate acestea, este de remarcat faptul că cantitatea maximă de struvit depinde de speciile chimice ionice din cantitatea limită de reactiv (Mg sau P în majoritatea cazurilor). Prin urmare, predicția precisă a indicelui de saturație necesită luarea în considerare a componentelor ionice prezente în struvit. În consecință, estimarea corectă a cantității de struvit poate fi realizată numai printr-o analiză amănunțită a bilanțului de masă și a speciației chimice. Multe pachete software folosesc modele termodinamice simplificate care nu țin cont în mod adecvat de interacțiunile complexe și comportamentul de speciație în sisteme eterogene multicomponente. Unele programe se bazează pe baze de date incomplete sau învechite de constante termodinamice și interacțiuni între specii (Hall et al. 2022). Acestea pot duce la inexactități în prezicerea concentrațiilor de echilibru și a comportamentului de fază.

Striparea amoniului cu aer

Metoda se bazează pe striparea cu aerare intensă a azotului amoniacal din apele uzate. Prin corecția mediului până la pH 10-11,5 ionul de amoniu NH_4^+ trece în amoniac care se volatilizează prin stripare și se îndepărtează. Ca reactiv de corecție a pH mai frecvent este folosit varul stins $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dar metoda are un cost ridicat și este folosită în cazuri când pH-ul apelor uzate este deja ridicat (Kinidi et al., 2018). Se adăugă polielectroliți, hidroxid de sodiu și clorură de fier (III) pentru procesele de coagulare-floculare și sedimentare la pH mai mare de 11 (Raboni et al., 2013).

Clorinare la punct critic sau la punct de limpezire

Clorinarea în punctul critic (breakpoint) prevede adăugarea acidului hipocloros în apele uzate limpezite pentru a oxida compușii anorganici până la azot gazos conform reacției



Reacția efectiv decurge la un raport de masă Cl : N 8:1 - 10:1 și un pH a mediului pH = 6 – 7. Metoda poate fi folosită în combinație cu alte metode de epurare a apelor uzate fiind aplicată limpezirea finală (Thomas 1973).

Schimb ionic de NH_4^+

Îndepărtarea amoniului prin schimb de ioni din apele uzate include absorbția ionului de amoniu pe zeolit natural (ex. clinoptilolite) sau sintetic (Guida et al. 2020). Un proces de adsorbție este un proces alternativ viabil care poate fi utilizat pentru a reduce concentrațiile prin îndepărtarea amoniului din apa uzată reală (3,8 până la 8 mg/L $NH_3 - N$) care conține alți cationi. În testele ulterioare, performanța celor mai promițători adsorbanti (patru rășini și doi zeoliți) a fost caracterizată în continuare folosind izoterme și experimente cinetice. S-au determinat capacități de adsorbție la echilibru în intervalul de la 0,2 la 0,4 mg/g pentru concentrații de amoniac de aproximativ 1 mg/L (Al-Sheikh et al. 2021).

Electrodializă și osmoza inversă

Electrodializă și osmoza inversă este aplicată ca proces de eliminare a azotului cu accent de folosire a concentratelor ca o alternativă la substanțele chimice și producția de îngrășăminte cu azot, utilizând gunoi de grajd de porc sau alte reziduuri concentrate din producția de îngrășăminte cu azot.

Concentrația captată totală de amoniac poate atinge o maximă totală de NH_3-N de aproximativ 16 g/L pentru electrodializă, iar pentru osmoză inversă aproximativ 13 g/L (Mondor et al., 2008).

Procese tehnologice utilizate pe scară largă pentru denitrificarea apelor uzate

Alegerea unui proces tehnologic specific de denitrificare depinde de mulți factori, inclusiv costurile de implementare și operare.

Procesul A/O (Anoxic/Oxic): Procesul A/O este o tehnologie simplă de denitrificare și nitrificare a apelor uzate care utilizează două etape principale: o zonă anoxică pentru denitrificare urmată de o zonă oxică pentru nitrificare. Structura sa simplă necesită investiții inițiale și costuri operaționale reduse, dar eficiența poate fi redusă în cazul încărcărilor mari de azot cu consum de carbon suplimentar (sursă externă) pentru denitrificare eficientă (Chen et al., 2019; Fan et al., 2021).

Procesul Bardenpho: Procesul Bardenpho este o tehnologie avansată de denitrificare cu patru etape care combină nitrificarea și denitrificarea pentru a elimina eficient azotul din apele uzate. Poate atinge rate de eliminare a azotului de peste 90% și se adaptează bine la variațiile încărcărilor de azot .

Necesită un management mai complex și control precis al procesului și costurile inițiale și operaționale sunt mai mari comparativ cu alte tehnologii (Esfahani et al 2018; Sattayatewa et al. 2009).

Procesul MLE (Modified Ludzack-Ettinger): Procesul MLE utilizează o zonă anoxică urmată de o zonă aerată pentru a facilita denitrificarea și nitrificarea. Este similar procesului A/O, dar cu recirculare internă a apelor. Utilizează mai puțină energie pentru recirculare și poate reduce semnificativ nivelurile de azot total ca dezavantaj, necesită monitorizare continuă a recirculării și ajustări frecvente și consum de energie la recircularea nitratică (Choi et al. 2022; Zhang et al. 2021).

Procesul SBR (Sequencing Batch Reactor): Procesul SBR este un sistem de epurare în care tratamentul apei se desfășoară în loturi (batch) într-un singur reactor secvențial cu intermitență de aducțiune de oxigen sau un ciclu de bazine cu diferite regimuri de oxigenare. Avantajele fiind, ajustări rapide pentru a se adapta la variațiile de încărcare și nu necesită bazine sau structuri pentru sedimentare. Dezavantajele, necesită management atent al timpului, cronometrarea corectă a ciclurilor, concentrația de oxigen dizolvat este esențială pentru eficiență iar, gestionarea sedimentelor este crucială pentru a preveni problemele operaționale (Piotrowski et al. 2019; Showkat et al. 2019).

Procesul IFAS (Integrated Fixed-Film Activated Sludge): Procesul IFAS integrează un strat fix sau mobil MBBR de biofilm în bazinul de nămol activat pentru a crește capacitatea de epurare a azotului. Este un sistem complex de microorganisme fixate (pe biofilm) și libere numit nămol activ ce permit o densitate mai mare de microorganisme pentru tratament și mai rezistente la variațiile încărcărilor de poluanți dar instalarea și mentenanța pot fi costisitoare și necesită un de control strict de monitorizare constantă pentru a preveni problemele de echilibru între biofilm și nămol activat (Waqas et al., 2020; Waqas et al., 2023; Vișnevschi 2020; Vișnevschi 2024).

1.5 Concluzii la capitolul 1

1. **Impactul economiei de apă asupra compoziției apelor uzate:** Reducerea consumului de apă și modificarea raportului dintre apele ”gri” și ”negre” conduc la o creștere semnificativă a concentrației de poluanți în apele uzate. Această schimbare influențează eficiența sistemelor convenționale de epurare ce sunt în majoritate aplicate în Moldova, impune necesitatea unor cercetări aprofundate privind optimizarea și implementarea tehnologiilor avansate de epurare, capabile să asigure o eliminare eficientă a substanțelor biogene și să răspundă noilor cerințe de gestionare a apelor uzate.
2. **Impactul substanțelor biogene:** Evacuarea substanțelor biogene cu apele uzate insuficient epurate favorizează eutrofizarea și degradarea ecosistemelor ce este o problemă acută în

Republica Moldova cu o rețea săracă de râuri mici. Cercetarea actuală a transformărilor compușilor biogeni și metodelor avansate de epurare este îndreptată spre optimizarea proceselor ce este esențială pentru protejarea resurselor de apă.

3. **Importanța selecției procedeeelor tehnologice de eliminare a azotului anorganic din apele uzate:** Deși selecția și aplicarea procedeeelor tehnologice adecvate pentru eliminarea azotului anorganic din apele uzate reprezintă o condiție fundamentală pentru protejarea mediului și sănătății publice, implementarea acestora în Republica Moldova întâmpină multiple constrângeri și dificultăți. Tehnologiile integrate, care combină metode biologice, chimice și fizico-chimice, implică costuri operaționale semnificative, un consum energetic ridicat, precum și necesitatea unui management tehnic specializat și a unui control operațional riguros. În plus, unele procedee impun utilizarea de substraturi suplimentare sau reactivi specifici, a căror disponibilitate și costuri pot reprezenta un obstacol major în contextul economic. Aceste constrângeri impun identificarea unor soluții adaptate condițiilor locale, cu un echilibru optim între eficiență și fezabilitate economică.
4. **Îndepărtarea azotului din apele uzate prin cristalizarea struvitului.** Tehnologiile de îndepărtare și recuperare a nutrienților din apele uzate, cum ar fi precipitarea struvitului, au câștigat o importanță deosebită. Această metodă, apreciată pentru simplitatea, rentabilitatea și siguranța sa, este tot mai integrată în procesele industriale de epurare a apelor uzate, contribuind la dezvoltarea tehnologiilor sustenabile și promovând un ciclu de producție alimentară mai durabil.

2. MATERIALE ȘI METODE DE EVALUARE ȘI MODELARE A PROCESELOR DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR UZATE

2.1 Materiale și instalații

Procesul și instalația elaborate au fost implementate împreună pe o linie de epurare a apelor uzate la stația de epurare Căușeni, cu un debit de influent proiectat de 1200 de m^3 / zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutive cu flux gravitațional și un clarificator secundar. Ultimul bazin de aerare conține un bloc de biofiltru (Figura 2.1) cu o suprafață de 30 m^2 construit din segmente de configurații (Figura 2.2) cu suprafață specifică ramificată dezvoltată 150 m^2/m^3 , un sistem de stripare cu aerare intensă, ce funcționează intermitent și o zonă de post-aerare cu turbulență fină, având un volum de 120 m^3 . Volumul total al bazinelor de aerare este de 800 m^3 . Stația de epurare este operată și monitorizată de un sistem SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition), care furnizează date în timp real despre parametrii cheie: debitul de influent în bazinele de aerare, debitul de nămol activ reciclat în bazinele de aerare, pH-ul apelor uzate influent, nivelurile de oxigen dizolvat în bazine, temperatura apei de influent și nivelurile de oxigen dizolvat și turbiditate în efluent. SCADA permite operatorilor să monitorizeze de la distanță procesele industriale, să colecteze date în timp real, să controleze echipamentele și să răspundă rapid la incidente. Debitul de aer necesar pentru aerare este asigurat de un grup de compresoare cu lobi, al căror regim de funcționare este controlat prin convertizoare de frecvență, în funcție de semnalele transmise de senzorii de oxigen dizolvat amplasați în bazinele de aerare. Concentrația de oxigen dizolvat poate fi reglată și menținută conform cerințelor pentru a obține rezultate dorite a parametrilor fizico-chimici în efluentul stației. Datele sunt stocate la intervale de 4 min și pot fi vizualizate și analizate sub formă de grafice sau tabele, fie individual pentru fiecare parametru, fie într-un mod complex.

Configurația stației de epurare a apelor uzate Căușeni și locația senzorilor online sunt ilustrate în diagrama activă, prezentată ca o captură de ecran din sistemul SCADA (Figura 2.3).



Figura 2.1 Unitate de biofiltru la stația de epurare a apelor uzate din orașul Căușeni (Republica Moldova)



Figura 2.2 Segment de configurații cu suprafață specifică ramificată dezvoltată $150 \text{ m}^2/\text{m}^3$

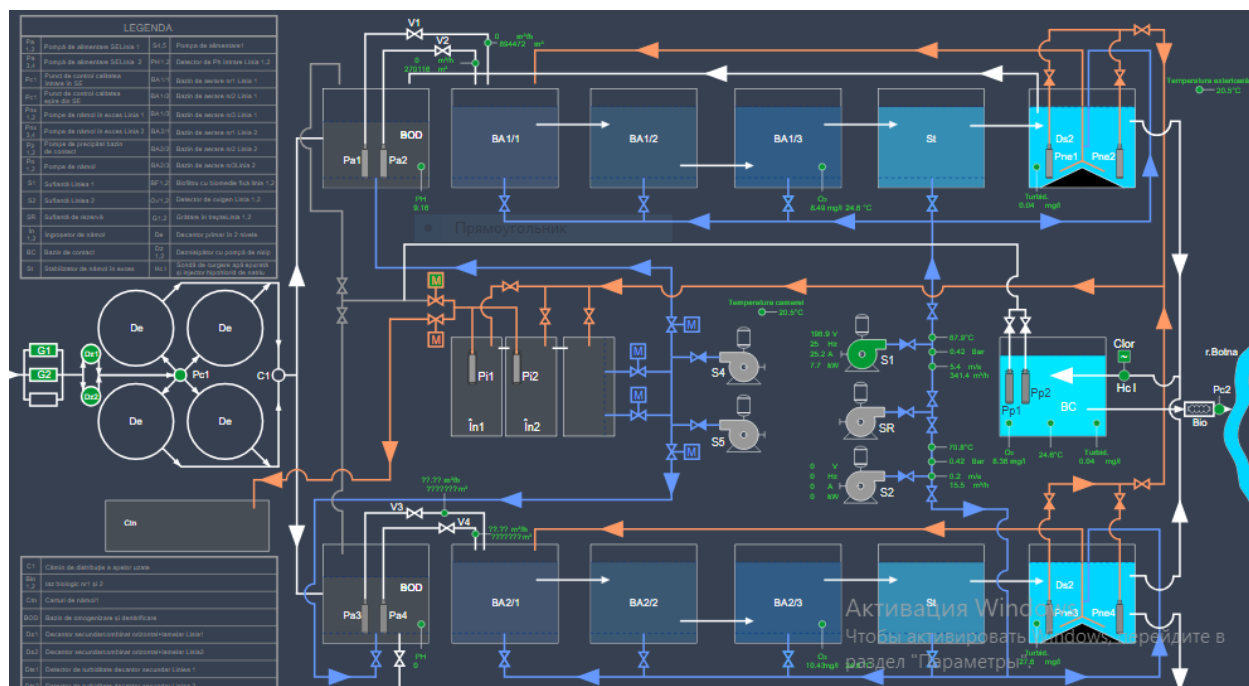


Figura 2.3 Schema activă din sistemul SCADA de la SEAU Căușeni

2.2 Metode de determinare a parametrilor fizico-chimici ai calității apei

Evaluarea principalilor parametri fizico-chimici de calitate a apei, cum ar fi consumul chimic de oxigen (CCO_{Cr}), consumul biologic de oxigen (CBO_5), oxigenul dizolvat (OD), azotul amoniacal (NH_4^+-N), azotii (NO_2^--N) și azotații ($\text{NO}_3^$

de potasiu cu o soluție de sulfat de fier (II) și amoniu. Se calculează valoarea CCO_{Cr} plecând de la cantitatea de dicromat de potasiu redus.

Metoda conform standardului (ISO 6060 1989) se aplică probelor al căror CCO_{Cr} este cuprins între 30 mg/L și 700 mg/L. Conținutul de cloruri nu trebuie să depășească 1000 mg/L. O probă de apă care corespunde acestor condiții se folosește ca atare pentru analiză. Dacă valoarea CCO_{Cr} depășește 700 mg/L, proba de apă se diluează. 1 mol de dicromat de potasiu este echivalent cu 1,5 moli de oxigen (O_2).

Reactivi:

Acid sulfuric 4 mol/L: Se adaugă cu atenție, în porțiuni mici, 220 mL acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL) peste circa 500 mL de apă distilată. Se lasă să se răcească și se diluează la 1000 mL.

Acid sulfuric cu sulfat de argint: Se adaugă 10 g sulfat de argint (Ag_2SO_4) la 1L acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL). Soluția se agită intermitent în decurs de maximum 2 zile.

Dicromat de potasiu, soluție etalon de referință, $C(K_2Cr_2O_7) = 0,04$ mol/L, conținând o sare de mercur (II). Se dizolvă 80 g sulfat de mercur ($HgSO_4$) în 800 mL apă. Se adaugă cu precauție 100 mL acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL). Se răcește soluția și se dizolvă în ea 11,768 g dicromat de potasiu, uscat în prealabil la 105 °C timp de 2 ore. Se transvazează cantitativ soluția într-un balon cotat de 1000 mL. *Soluția este stabilă timp de o lună.* Dacă este necesar soluția se prepară fără sare de mercur. În acest caz se adaugă 0,4 g de sulfat de mercur (II) în proba de apă înainte de adăugarea soluției de dicromat și se agită cu grijă.

Sulfat de fier (II) și amoniu – Sare Mohr, $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O]$, soluție de titrat care conține aproximativ 0,12 mol/L. Se dizolvă în apă 47 g sulfat de fier (II) și amoniu hexa-hidratat. Se adaugă 20 mL acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/mL), se lasă să se răcească și apoi se diluează cu apă la 1000 mL. Această soluție se etalonează zilnic.

Analiza se poate face și colorimetric. Spectroscopia UV-Vis a fost utilizată pentru determinarea rapidă și fiabilă a CCO_{Cr} cu o pregătire minimă a probei (Chen et al. 2019) la stația de epurare a apelor uzate, utilizând un fotolorimetru multiparametru și un termo-reactor pentru termostatarea probei, „Fotolorimetru multiparametru Hanna Instruments, ± 1000 mV”.

Determinarea oxigenului dizolvat în apă

Determinarea O_2 liber din apă prezintă importanță atât pentru viața plantelor și animalelor cât și pentru capacitatea de a participa la reacții de oxido-reducere sau de a produce coroziune. Conținutul de oxigen din apă se exprimă în mg/L și se poate determina prin *metoda Winkler* sau pe cale

electrochimică. Corecția metodei electrochimice se efectuează bazându-ne pe datele estimării concentrației oxigenului dizolvat prin *metoda Winkler*.

Pentru monitorizarea continuă online a OD, au fost utilizați senzorii optici fiind încadrați în sistemul automat de înregistrare și arhivare a datelor și parametrilor de funcționare a întregului complex de epurare care au fost montați în bazinele de aerare și în efluentul stației. Senzorii optici, bazându-se pe tehnologia fosforescenței, oferă avantaje semnificative, inclusiv necesități reduse de calibrare și interferențe minime din partea altor substanțe chimice (Wei et al. 2019).

Determinarea consumului biochimic de oxigen din apă

Consumul biochimic de oxigen (CBO) reprezintă cantitatea de oxigen în mg/L, necesară pentru oxidarea substanțelor organice din ape, cu ajutorul bacteriilor. Timpul standard stabilit este de 5 zile la temperatura de 20°C. Consumul biochimic de oxigen se notează în perioada de 5 zile CBO₅.

Principiul metodei: Se determină oxigenul consumat timp de 5 zile de către microorganismele din apă prin diferența dintre cantitatea de oxigen dizolvat găsită în proba de apă imediat și după 5 zile de la recoltare, conform standardului (SM SR EN 1899-1:2012). Determinarea CBO₅ se face pe proba de apă diluată și nediluată în dependență de valoarea CCO_{Cr}.

Determinarea amoniului

În natură azotul amoniacal se găsește sub formă de ioni de amoniu și parțial sub formă de molecule nedisociate de NH₄OH; coraportul acestor forme reprezintă un indicator important al calității apei și depinde de mărimea pH-ului și temperatura apei. În ecosistemele acvatice prezența de amoniu este legată de metabolismul hidrobionților. Concentrația sporită a ionilor de amoniu contribuie la înrăutățirea stării sanitare a bazinului acvatic, la intensificarea procesului de poluare a apelor de suprafață și subterane, în primul rând, cu scurgeri menajere și cele ale gospodăriei agricole, industriilor de alimentare, chimice, cocschimice. La trecerea de la ecosistemele acvatice oligotrofe spre cele mezo și eutrofe crește atât concentrația absolută a ionilor de amoniu, cât și ponderea lor în bilanțul total al azotului mineral.

Metoda de estimare a concentrației azotului amoniacal cu reactivul Nessler.

Principiul metodei se bazează pe proprietatea amoniului (amoniacul liber și ionii de amoniu) de a forma cu tetraiodomercuratul de potasiu (K₂[HgI₄]) în mediul bazic un complex de colorație galbenă – iodura amido-oxidimercurică (ISO 7150-1: 1984).

Reactivi:ta

reactiv Nessler; Apa distilată fără amoniac, Reactivul Nessler, Soluție 50% Sarea Seignette.

Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 10 mm, la $\lambda=400$ nm în raport cu apa analizată. Culoarea este stabilă o oră.

Azotiții

Azotiții formează o treaptă intermediară în lanțul proceselor bacteriene de oxidare a ionilor de amoniu până la azotați (nitrificarea are loc doar în condiții aerobe) și, invers, în cel de reducere a azotaților până la azot și amoniac (denitrificarea decurge în condiții de insuficiență de oxigen). Conținutul sporit al azotiților în apele de suprafață depinde de descompunerea materiei organice în condițiile unei oxidări mai lente a ionilor NO_2^- în NO_3^- , ceea ce este legat de poluarea ecosistemului acvatic. Prezența azotiților în apele naturale este un indicator de poluare proaspătă sau unei stagnări în șirul de oxidare $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_2^- - \text{NH}_3^-$ prezența în mediul acvatic a unui toxic activ. O sursă de poluare prezintă și utilizarea pe scară largă a azotiților în calitate de conservanți în industria alimentară.

Reactivi:

- *reactivul Griess uscat*
- acid sulfanilic: 0,5 g acid sulfanilic $[(\text{NH}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{H}]$ se dizolvă în 150 mL acid acetic de 12%; soluția pregătită poate fi păstrată câteva luni în vas de sticlă întunecată cu dop șlefuit.
- *soluția standard NaNO_2* , 250 mg N/l - 0,6157 g de sare pură pentru analize se dizolvă cu apă distilată în balon de 500 mL;
- *soluția de lucru NaNO_2* , 5 mgN/L - 5 mL soluție standard se diluează cu apă distilată în balon de 250 mL; soluția se utilizează proaspăt pregătită.

Se măsoară densitatea optică la spectrofotometru ($\lambda=540$ nm) în cuve de 10 mm în raport cu apa de analizat (ISO 13395:1996).

Azotații

Procesele de nitrificare și denitrificare, deversarea apelor reziduale industriale și menajere, scurgerea de pe terenurile agricole, metabolismul hidrobionților sunt factorii determinanți ai conținutului azotaților în apele de suprafață.

Reactivi:

- *soluție standard (I) de azotat de sodiu* – 0,7218 g KNO_3 se dizolvă în apă distilată, se adaugă 1 mL cloroform (pentru conservarea soluției) și se aduce cu apă distilată până la un litru într-un balon cotat;

- *soluție de lucru (II) de azotat de sodiu* - în balon cotate de 100 mL se iau 10 mL soluție standard (I), se aduce la cotă diluând apă distilată; 1 mL soluție de lucru conține 0,01 mg azot azotat;
- *soluție de tartrat de sodiu* – se iau 30 g sare și se dizolvă în 70 mL apă distilată;
- *soluție de salicilat de sodiu* – în balon de 25 mL se ia 0,125 g salicilat de sodiu și se aduce până la cotă cu apă distilată;
- *hidroxid de sodiu 10N* – 40g NaOH într-un balon de 100mL se dizolvă în apă distilată până la cotă.

Se măsoară densitatea optică a soluției în cuve de 10 mm la $\lambda=400$ nm în raport cu apa analizată. (SM SR ISO890:2006).

Prelevarea, conservarea și transportarea probelor

Prelevarea probelor se efectua cu ajutorul recipientului montat pe o bară de aluminiu în punctele marcate pe fluxul tehnologic al stației și revărsate în baloane din polietilenă cu volum de 1.0 litri.

Baloanele colectate se păstrau până la transportare în camera frigorifică la temperatura de 4 °C. După colectarea tuturor probelor ele se transportau la Chișinău fiind păstrate în valiza frigorifică conectată la mașina de transport. Probele se analizau în aceeași zi, în caz de deficit de timp păstrarea probelor se efectua conform (Duca et al. 2007).

Determinarea azotului amoniacal, azoților și azotaților a fost realizată cu spectrofotometrul UV-2005 SELECTA.

2.3 Modelarea cineticii proceselor de nitrificare și denitrificare

Modelarea proceselor biochimice cu microfloră suspendată sau pe bază de peliculă biologică pentru prezicerea influenței factorilor care intervin și determină un proces sau tehnologie și este aplicată pe scară largă în uniunea mondială. Cu regret prognozarea, proiectare și evaluarea sistemelor de epurare a apelor uzate prin modelare în Republica Moldova nu se aplică. Cele mai des utilizate în acest domeniu pentru epurare cu nămol activ sunt modelele *Activated Sludge Model (ASM)* elaborate de asociația mondială “*IAWQ Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment*” (Henze et al. 2006) care descriu procesele biochimice în cadrul epurării biologice ce includ oxidarea substanței organice, nitrificarea, denitrificarea, hidroliza, defosfatarea și liza bacteriană ținând cont de factorii ce influențează și inhibează aceste procese.

Modelarea cinetică a proceselor biochimice de nitrificare în sistemele de epurare pe baza de nămol activ suspendat și influența factorilor de bază

La bazele modelării proceselor biochimice stau ecuațiile (2.1) de dezvoltare și creștere a masei bacteriene pe baza unui substrat consumabil conform ecuației Monod (1942-1948) ce exprimă viteza de creștere specifică și ecuația (2.2) consumului substratului în funcție de creșterea masei bacteriene (biomasa nămolului activ) și rata mortalității prin β (Henze et al. 2008).

$$\mu_j = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S}; \quad (2.1)$$

μ_j – rata de creștere specifică curentă a microorganismelor care participă la procesul biochimic j, 1/zi;

μ_{max} – rata maximă de creștere specifică în condiții ideale a microorganismelor care participă la procesul biochimic j, 1/zi;

K_S – constanta de saturație numeric egală cu valoarea concentrației substratului la care viteza specifică este jumătate din valoarea maximă, mg/L

S – concentrația substratului j, mg/L

$$\rho_{j,s} = \frac{1}{Y_{j,max}} \mu_j X_B \quad (2.2)$$

unde: $\rho_{j,s}$ – viteza de consum a substratului S în baza procesului biologic j, mg/L zi;

$Y_{j,max}$ – rata maximă de creștere a microorganismelor participând la procesul biochimic j, mg/mg;

X_B – concentrația de biomasă a microorganismelor care participă la procesul biochimic j, mg/L;

Generalizarea acestor ecuații descrie procesul biochimic de consum a unui substrat în masa de nămol activ, oxidarea a organice, oxidarea amoniului, reducerea azotatului și altele, în condiții ideale fără a lua în calcul factorii ce influențează asupra randamentului procesului.

$$\rho_{j,s} = \frac{1}{Y_{j,max}} \left(\mu_{max} \frac{S}{K_S + S} - \beta \right) X_B \quad (2.3)$$

β – rata de mortalitate a masei bacteriene, 1/zi

Pentru a estima complet desfășurarea proceselor în cadrul fluxurilor tehnologice la stațiile de epurare este necesar de ținut cont de factorii, externi cum sunt temperatura, pH, poluanți inhibitori în apele uzate ce nu pot fi dirijați de operatori și interni – oxigenul dizolvat dirijat în procesul de operare precum și doza de nămol activ și variația vârstei nămolului prin raportul volumului de nămol reciclat

și cel în exces. Fiecare din acești factori este specific în dependență de procesul și microorganisme ce participă la el. Vom examina mai jos influența fiecărui factor.

Influența temperaturii

Temperatura în reactoarele biologice cu nămol activ are un impact semnificativ asupra ratei de nitrificare, influențând metabolismul bacteriilor nitrificatoare. O temperatură optimă accelerează procesele biologice, favorizând conversia amoniacului în azotiți și azotați. În schimb, temperaturile prea scăzute sau prea ridicate pot încetini sau chiar inhiba activitatea bacteriană, reducând eficiența globală a procesului de epurare. Adaptarea temperaturii la cerințele specifice ale reactoarelor este esențială pentru menținerea unui proces de nitrificare stabil și eficient.

Temperatura apelor uzate variază de la 8°C în localitățile nordice până 28°C în zonele tropicale și nu poate fi dirijată tehnic ci numai în cazuri extreme sau la debite mici (Minoz 2020).

Temperatura este unul dintre factorii majori de influență în epurarea biologică a apelor uzate. În reactoarele cu nămol activ cea mai bună performanță de nitrificare se obține la pH 8,3, între 25° și 33°C (Shammas și Kh 1986).

Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție a unui proces biologic poate fi exprimată prin ecuația lui Arrhenius (2.4) și fiecare biomasă (oxidarea carbonului de heterotrofe, nitrificatori sau denitrificatori) toate au propriul factor de corecție a temperaturii (Metcalf 2016; Iacopozzi et al. 2007).

$$\mu_t = \mu_{max,20^{\circ}C} \theta^{t-20} \quad (2.4)$$

θ - Coeficient de temperatură Arrhenius, cu valoare 1,04...1,08 1/grad.

Sau exprimată prin ecuația lui Van 't Hoff (2.5)

$$\mu_t = \mu_{max,20^{\circ}C} e^{\chi(t-20)} \quad (2.5)$$

χ - Coeficient de temperatură Van 't Hoff, cu valoare 0,08 1/grad.

Rezultatele primite prin calculul după ecuația (2.4) și (2.5) corelează la o valoare θ - Coeficient de temperatură Arrhenius, cu valoare 1,06 1/grad și χ - Coeficient de temperatură Van 't Hoff, cu valoare 0,08 1/grad (Kharkina 2015).

S-a demonstrat că bacteriile care oxidează azotiții au o rezistență mai mică pentru oxigen decât bacteriile care oxidează amoniacul și raportă că oxidarea azotiților a fost puternic inhibată la o

concentrație de 0,5 mg/L DO, în timp ce nivelurile scăzute de DO nu au avut niciun efect asupra oxidării amoniacului (Kim et al. 2008).

Influența pH-ului

pH-ul din reactoarele biologice cu nămol activ este un factor critic care influențează eficiența procesului de nitrificare. Un pH optim susține activitatea enzimelor bacteriilor nitrificatoare, permițând conversia amoniacului în azotați și azotați într-un mod eficient. Devierea pH-ului de la intervalul ideal poate inhiba sau încetini procesul de nitrificare, ducând la o performanță redusă a sistemului de epurare.

Respirația bacteriană a azotaților este un proces natural de reducere a azotaților, care a fost industrializat pentru a trata poluarea antropică cu azotați. Pentru majoritatea bacteriilor, pH-ul optim variază între 7,5 și 9,5. În afara acestui interval, nitrificarea și denitrificarea este încetinită și se acumulează azotitul (NO_2^-). Acumularea de azotați poate inhiba activitatea bacteriană și poate fi o cauză a rată mare a mortalității celulare (Albina et al. 2019).

La pH-ului instabil la diferite concentrații de amoniac asupra nitrificării indică faptul că în condițiile DO de $0,5 \pm 0,2$ mg/L și temperatură de 30 ± 2 °C, valoarea absolută a acumulării de azotați a crește semnificativ odată cu creșterea concentrației ionului de amoniu de la 5,30 la 48,67 mg/L. Cu toate acestea, rata de acumulare a azotaților a rămas aproape constantă la un pH constant de $8,0 \pm 0,1$. Oxidarea amoniului și acumularea de azotați devin lente odată cu scăderea pH-ului de la $8,0 \pm 0,1$ la $7,5 \pm 0,2$, iar activitățile bacteriilor oxidante de amoniac și ale bacteriilor oxidante de azotați au fost sever inhibitate când pH-ul a scăzut în continuare la 6,5. Este important de evidențiat, că s-a confirmat faptul că scăderea pH-ului de la 8,0 la 6,5 într-un timp scurt a prezentat un efect negativ semnificativ asupra oxidării amoniului (Zhang et al. 2015).

În ecuațiile de modelare cinetică a proceselor biochimice care decurg în nămolul activ a stațiilor de epurare a apelor uzate (*ASM*) (Henze et al. 2006; Henze et al. 2008; Kharkina 2015) este propusă următoarea relație (2.6) între viteza de consum a substratului și pH.

$$\mu_{pH,i} = \mu_{max,pH,opt} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH_{opt}-pH_i} - 1)} \quad (2.6)$$

$\mu_{pH,i}$ - rata maximă de creștere specifică a microorganismelor la valoarea actuală a pH-ului, 1/zi;

$\mu_{max,pH,opt}$ - rata de creștere specifică maximă a microorganismelor la valoarea optimă a pH-ului pentru un anumit tip de proces, 1/zi.

K_{pH} - pH-constantă

Influența concentrației oxigenului dizolvat

Concentrația oxigenului dizolvat în reactoarele biologice cu nămol activ joacă un rol esențial în procesul de nitrificare, influențând direct activitatea bacteriilor nitrificatoare. Un nivel optim de oxigen dizolvat asigură o oxidare eficientă a amoniacului în azotiți și azotați, susținând stabilitatea și eficiența procesului de epurare. În schimb, variațiile în concentrația de oxigen pot determina fluctuații în rata de nitrificare, afectând calitatea finală a apei epurate.

Oxigenul este necesar în procesele biochimice pentru sinteza celulelor noi, oxidare chimică, nitrificare, respirația endogenă. Necesitatea de oxigen pentru epurarea (oxidarea) compușilor organici este de 1.0 - 1.1 gO₂/g CBO₅ iar pentru decurgerea procesului de nitrificare este 4,3-4,6 gO₂/g N sau în practica calculelor 2,2 - 2,3 gO₂/g CBO₅ (Henze et al. 2006; Henze et al. 2008; Kharkina 2015). Factorul limitator a oxigenului dizolvat se exprimă analogic factorului de conținut de substrat consumabil conform ecuației Monod

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_{O_2}}{K_{S,O_2,A1} + S_{O_2}} \quad (2.7)$$

unde: S_{O_2} - concentrația oxigenului dizolvat mgO₂/L;

$K_{S,O_2,A1}$ - constanta de saturație O₂ numeric egală cu valoarea O₂ la care saturația este jumătate din valoarea maximă, mg O₂/L

Ca proces de oxidare, nitrificarea consumă în mod semnificativ oxigenul dizolvat, concentrația căruia este un factor cheie pentru menținerea stabilă a nitrificării, precum și a pH-ului. Ratele de nitrificare ar putea fi reduse cu ușurință la oxigenul dizolvat scăzut, care ar putea fi explicate prin o constantă de semi-saturație relativ mare ($K_{S,O_2,A1}$). Astfel, funcționarea continuă cu un astfel de nivel scăzut de oxigen poate duce la eliminarea nitrifcătorilor din proces ce poate duce la eșec a procesului (Okabe et al.2011). Este de remarcat faptul că diferențele de necesare de oxigen dizolvat pentru prima și a doua etapă de nitrificare sunt diferite. Conform rezultatelor obținute (Garrido et al.1997) s-a demonstrat acumulare apreciabilă de azotiți în proces la o concentrație de oxigen dizolvat scăzută într-un proces de nitrificare aproximativ 0,5 - 0,8 mgO₂/L. Această observație ar putea fi explicată prin faptul că activitatea bacteriană în prima etapă a fost ușor suprimată, în timp ce în a doua etapă a fost redusă considerabil la nivel scăzut de oxigen Astfel, nivelul de oxigen dizolvat poate fi factorul de

control realist pentru stabilirea a procesului de nitrificare cu acumulare de azoți sau complet (Tokutomi 2004).

Influența factorilor inhibitori

Mulți compuși găsiți în mod obișnuit în apa reziduală, chiar și acizi grași volatili, glucoză și produse microbiene solubile produse prin activități microbiene în nămolul activ, au un efect advers, mai mult sau mai puțin, asupra nitrificării, direct și indirect (Ichihashi et al. 2006). Astfel, deoarece nitrificatorii sunt sensibili la diferiți compuși organici, ar fi mai bine de a elimina CBO₅ pentru nitrificare stabilă. S-a demonstrat că metalele grele Cd, Cu, Zn, Pb și Cr au fost mai puțin toxic pentru nitrificare, în această ordine (Madoni et al. 1999), în timp ce o încărcătură de șoc a concentrației de NH₄⁺ în influent la reactorul aerat de nitrificare a dus la inhibarea bruscă a nitrificării (Jin et al. 2007).

Formulele care înglobează toți factorii de bază

În totalitatea celor expuse dacă se iau în considerație factorii asociați ce influențează asupra procesului de nitrificare ecuația cinetică va avea următoarea formă:

Pentru prima etapă de oxidare a ionului de amoniu până la azoți -*nitrificare*

$$\rho_{NH_4,s} = \frac{1}{Y_{NH_4,max}} \mu_{NH_4,20C,max} e^{\chi^1(t-20)} \left(\frac{S_{NH_4}}{K_{S,NH_4,A1} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{K_{S,O_2,A1} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH1} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)} - \beta \right) X_{Ba} \quad (2.8)$$

Pentru etapă de oxidare a azotitului până la azotați -*nitratare*

$$\rho_{NO_2,s} = \frac{1}{Y_{NO_2,max}} \mu_{NO_2,20C,max} e^{\chi^2(t-20)} \left(\frac{S_{NO_2}}{K_{S,NO_2,A2} + S_{NO_2}} \frac{S_{O_2}}{K_{S,O_2,A2} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH2} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)} - \beta \right) X_{Ba} \quad (2.9)$$

Încorporând ambele și selectând constantele respective ca factori limitatori se poate evalua ecuația generală a procesului de nitrificare în bazinele de aerare cu nămol activ suspendat.

$$\rho_{NH_4,s} = \frac{1}{Y_{NH_4,max}} X$$

$$\mu_{NH_4,20C,max} e^{\chi^{1(t-20)}} X \left(\frac{S_{NH_4}}{K_{S,NH_4,A1} + S_{NH_4}} \frac{S_{NO_2}}{K_{S,NO_2,A2} + S_{NO_2}} \frac{S_{O_2}}{K_{S,O_2,A1} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH1} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)} - \beta \right) \cdot X_{Ba} \quad (2.10)$$

Coeficienții stoichiometrici și constantele specificate și marcate cu simboluri respective pentru fiecare proces.

Modelarea cinetică a proceselor biochimice de denitrificare în sistemele de epurare pe baza de nămol activ suspendat și influența factorilor de bază

Modelul ASM1 (Activated Sludge Model No. 1) este un model matematic utilizat pentru descrierea proceselor de epurare biologică a apelor uzate, inclusiv denitrificarea. Acest model include ecuații cinetice care descriu creșterea și moartea microorganismelor, precum și consumul și producția de nutrienți și produse metabolice.

Ecuațiile diferențiale pentru procesul de denitrificare în sistemele cu nămol activ ar putea arăta astfel:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (2.11)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - \beta \cdot X \quad (2.12)$$

$$\frac{dNO_3^-}{dt} = - \frac{dX}{dt} \cdot \frac{1}{Y} \cdot \frac{N}{S} \quad (2.13)$$

Unde:

- μ este rata de creștere specifică a microorganismelor.
- β este rata de deces a microorganismelor.
- Y este randamentul biomasei.
- N/S este raportul dintre concentrația de azotați și substrat.

Analogic procesului de nitrificare cu folosirea constantelor și coeficienților stoichiometrici respectivi ecuația cinetică în considerație cu factorii asociați ce influențează asupra procesului de denitrificare va avea următoarea formă:

$$\rho_{N,s} = \frac{(1-Y_{N,max})}{2,86 Y_{N,max}} \mu_{N,20C,max} e^{\chi^2(t-20)} \left(\frac{S_{NO_3}}{K_{s,NO_3} + S_{NO_3}} \frac{S_{O_2}}{K_{s,O_2} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)} - \beta \right) \delta X_B \quad (2.14)$$

Unde:

X_B - Biomasa activă heterotrofă. Biomasa activă care consumă substratul organic și reduce azotații.

S_{NO_3} – Azotații. Sursa principală de azot care este redusă în timpul denitrificării mg/L.

$Y_{N,max}$ - Factorul de randament.

δ - Rata masei bacteriene heterotrofe

Coeficienții stoechiometrici și constantele specificate sunt marcate cu simboluri respective pentru procesul de denitrificare în conformitate cu metodele de modelare ASM1-ASM3 (Henze et al. 2006).

Modelarea cinetică a proceselor biochimice în sistemele de epurare pe baza de peliculă biologică sau nămol granulat

Procesele biochimice care decurg în pelicula biologică atașată pe suport fix, mobil sau în floconul de nămol granulat sunt similare cu cele din nămolul activ suspendat unde fiecare individ bacterian își exercită funcția corespunzătoare. Diferența între acestea structuri este în concentrația masei bacteriene, concentrația acestea în nămolul activ suspendat fiind de 2,0-3,0 g MS nămol/L pentru a menține o funcționalitate efectivă a decantoarelor secundare, iar concentrația peliculei biologice poate varia până la 60,0 g MS nămol/L (Henze et al. 2006, Abdelfattah et al.2020).

2.4 Metodologia studiului termodinamic al procesului de cristalizare a struvitului din ape uzate menajere și industriale

Pentru determinarea condițiilor termodinamic optime de cristalizare a struvitului, proces esențial în recuperarea compușilor azotului și fosforului din ape uzate menajere și industriale, a fost aplicată o metodologie structurată, care a inclus următoarele etape (Povar și Spinu, 2016; Povar și Rusu, 2012):

Elaborarea bazei de date termodinamice: S-a constituit o bază de date cuprinzătoare a valorilor constantei de echilibru pentru speciile chimice implicate în sistemele investigate (ape uzate modelate

și reale), precum și a stoechiometriei compușilor relevanți. Aceasta a fost fundamentată pe date experimentale proprii și pe surse bibliografice validate. Printr-un proces riguros de analiză critică și selecție, au fost identificate și incluse constante de stabilitate esențiale, cum ar fi cele asociate proceselor de precipitare–dizolvare a mineralelor naturale, reacțiilor de hidroliză a ionilor metalici, protonării liganzilor anorganici și organici, precum și formării complexelor binari și ternari. De asemenea, au fost incluse constante de solubilitate cu relevanță directă în proiectarea și optimizarea procesului de recuperare a ionilor de amoniu și fosfat.

Definirea modelului chimic de echilibru: A fost selectat un model chimic avansat, capabil să descrie în mod riguros natura, compoziția și stabilitatea speciilor chimice solubile și insolubile prezente în sistemele omogene și eterogene analizate. Modelul ia în considerare interacțiunile complexe dintre componentele sistemului și influența parametrilor de mediu (pH, concentrații totale/analitice ale componentelor sistemului reactant, temperatură) asupra procesului de formare a struvitului ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Construirea modelului matematic și dezvoltarea unei aplicații de simulare: A fost elaborat un model matematic complex al sistemelor de echilibru, fundamentat pe ecuațiile bilanțului de masă și legile acțiunii masei și ale echilibrului termodinamic. Pentru implementarea acestuia, a fost dezvoltat un program de simulare în limbajul BASIC, care permite calculul stărilor de echilibru (omogene și eterogene), în funcție de compoziția chimică și aciditatea apelor uzate. Modelul integrează formarea tuturor speciilor solubile și insolubile posibile ale ionilor metalici (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}), precum și distribuția acestora în diferite condiții (Povar, Spinu, Visnevschi 2024; Povar et al. 2024). Programul elaborat include, de asemenea, o bază de date cu valorile constantei de echilibru, ecuațiile de bilanț de masă, condițiile experimentale și rezultatele obținute.

Calculul energiei Gibbs totale a procesului global de cristalizare a struvitului

Validarea modelului și a rezultatelor teoretice: Fiabilitatea rezultatelor obținute prin simulare a fost evaluată prin compararea acestora cu un set extins de date experimentale din literatura de specialitate. Această abordare permite validarea modelului chimic și matematic propus, oferind totodată o bază solidă pentru planificarea experimentală și optimizarea procesului de cristalizare a struvitului în vederea recuperării nutrienților din apele uzate menajere și industriale.

Sistemele eterogene multicomponente sunt conceptualizate în această lucrare ca sisteme bifazice de tip „precipitat (fază solidă) – soluție saturată (fază lichidă)”, în cadrul căruia au loc reacții

chimice simultane și interdependente. Contribuția fiecărei reacții la evoluția generală a sistemului este determinată de compoziția chimică specifică, exprimată prin raportul concentrațiilor speciilor componente. Un interes deosebit îl suscită problema directă a analizei termodinamice a echilibrelor complexe în sistemele eterogene multicomponente. În acest context, problema directă constă în determinarea funcțiilor termodinamice ale procesului global, prin agregarea caracteristicilor termodinamice ale reacțiilor individuale care au loc în cadrul sistemului. Lucrarea utilizează o abordare inovatoare în investigarea termodinamică a echilibrelor chimice complexe, aplicabilă în condiții reale, prin integrarea reacțiilor de complexare în cadrul sistemelor eterogene multicomponente. Studiul termodinamic este orientat spre extinderea aplicabilității metodei termodinamicii formale în pronosticarea condițiilor optime pentru sinteza, separarea și analiza compușilor anorganici și organici. Fundamentul metodologic al acestei abordări constă în evaluarea riguroasă a condițiilor de desfășurare a proceselor chimice, pe baza parametrilor termodinamici standard extrași din tabele specializate, ceea ce permite o estimare predictivă și reproductibilă a comportamentului sistemelor studiate (Povar, Visnevschi et al. 2024; Povar, Pelitli, Visnevschi et al. 2023).

2.5 Concluzii la capitolul 2

1. Evaluarea parametrilor de poluare, cum ar fi CCO_{Cr} , CBO_5 , oxigenul dizolvat, azotul amoniacal, azotiții și azotații, este esențială pentru monitorizarea și gestionarea eficientă a apelor uzate. Acești parametri oferă informații critice despre nivelurile de poluare și riscurile de eutrofizare, având un impact direct asupra sănătății mediului și a populației.
2. Modelarea cinetică a proceselor biochimice în nămolul activ și în pelicula biologică este crucială pentru optimizarea tratamentului apelor uzate. Modelele cinetice permit simularea diverselor scenarii operaționale, ajustarea parametrilor procesului și reducerea costurilor de operare.
3. Utilizarea modelelor biochimice îmbunătățește calitatea efluentului și asigură conformitatea cu reglementările de mediu, protejând astfel ecosistemele acvatice. Aceste modele permit adaptarea rapidă la schimbările în compoziția apelor uzate și optimizarea condițiilor de operare.

3. METODĂ INOVATOARE DE EPURARE BIOLOGICĂ CU NITRIFICARE ȘI DENITRIFICARE SIMULTANĂ

3.1 Implementarea și monitorizarea metodei inovatoare de epurare biologică a apei uzate cu nitrificare și denitrificare simultană

În această lucrare, inovația dezvoltată introduce un sistem avansat bazat pe procese biologice care utilizează mecanisme naturale pentru a trata eficient apele uzate municipale, fără a afecta negativ mediul înconjurător.

Procesul și instalația dezvoltate au fost implementate pe o linie de epurare a apelor uzate la stația de epurare din Căușeni, având un debit proiectat de 1.200 m³ pe zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutive cu flux gravitațional și un clarificator secundar.

În procesul tehnologic avansat, pelicula biologică detașată se realizează prin striparea intensă a aerului dintr-un pat fix introdus în sistemul de epurare ca un compartiment de biofiltru scufundat compus din configurații polimerice structurate cu o suprafață dezvoltată. Configurațiile polimerice structurate acționează ca suport pentru atașarea și dezvoltarea peliculei biologice, ceea ce îmbunătățește procesele de oxidare a substanțelor organice și nitrificare. În stratul intern cu deficit de oxigen (în funcție de funcția de difuzie a substanței), procesul reduce azotații la azot. Pentru detașarea peliculei biologice dezvoltate, blocul filtrant este echipat cu un sistem separat de aerare intensă a aerului. Datorită mișcării în curenți turbulenți lenți în zona de post-aerare cu bule fine, pelicula biologică detașată din suportul fix formează coconi conglomerate de microfloră atașată (Figura 3.1 și 3.2). Aceste coconi de conglomerate de microorganisme, recirculate în amonte de limpezitorul secundar prin pompe de reciclare, îndeplinesc funcția de oxidare și reducere simultană în funcție de fracțiunea de epurare-procesare conform fluxului tehnologic (Povar et al. 2024; Povar și Vișnevschi 2025).



Figura 3.1 Coconi aglomerate de microorganisme colectate din fluxul ciclului tehnologic la linia experimentală a SEB



Figura 3.2 Secțiunea unui cocon aglomerat de microorganisme

Ca urmare a timpului prelungit de circulație în sistemul de epurare (aerare-clarificare-aerare), coconii aglomerați de microfloră atașați prin procesul de liză și hidroliză a masei bacteriene din conținutul intercocular în condiții anaerobe formează o sursă de carbon necesară ca un donator consumabil pentru procesul de denitrificare. Procesul de purificare dezvoltat elimină dezavantajele menționate mai sus prin utilizarea purtătorilor conglomerati de microorganisme sub formă de coconi de peliculă biologică, eliminând necesitatea injectării sursei externe de carbon. Carbonul necesar procesului de denitrificare provine din liza și hidroliza microorganismelor din spațiul intercocular, asigurând un mediu anaerob pe o perioadă prelungită pentru a menține integritatea structurii coconilor.

Instalația dezvoltată în acest studiu (Figura 3.3) constă dintr-un reactor biologic cu un singur bloc (1) cu sistem de aerare cu bule fine (2), un bloc biofiltru (3) realizat din configurații polimerice structurate cu suprafață fixă, un bloc separat sistem de aerare intensă (4) cu țevi perforate cu diametrul găurilor de 4-6 mm, o zonă de aerare cu turbulență lentă pentru formarea coconilor de microorganisme (5), un limpezitor secundar (6) pentru separarea nămolului activ prin sedimentare amestecat cu format. coconi și una sau mai multe pompe de reciclare, aer sau hidraulice (7), pentru pomparea amestecului de nămol activ și coconi în amonte de reactorul cu un sigur bloc.

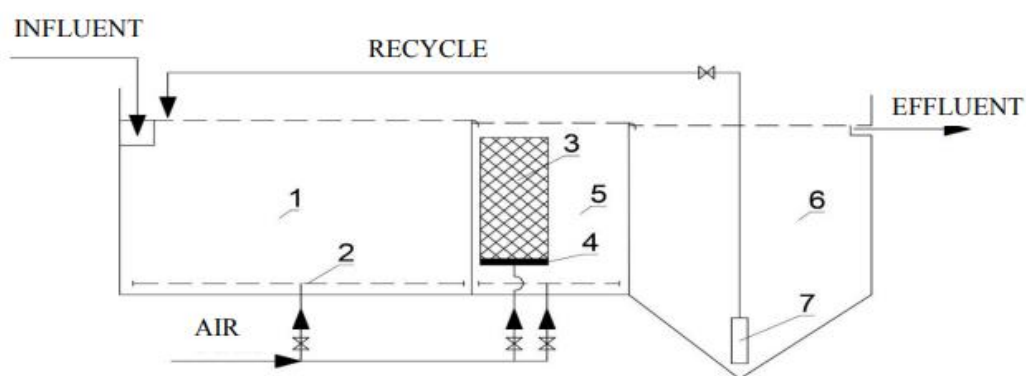


Figura 3.3 Schema principală a instalației cu peliculă biologică separată de un suport fix, dezvoltată în această lucrare

Instalația funcționează după cum urmează. Apele uzate menajere sunt introduse într-un reactor biologic cu un singur bloc (1) echipat cu un sistem de aerare cu bule fine (2) pentru menținerea procesului de purificare biologică. Nămolul activat și conglomeratele de coconi de microorganisme sedimentate în limpezitorul secundar (6) sunt de asemenea introduse cu ajutorul pompelor de reciclare (7). Ulterior, apa uzată, nămolul activ și conglomeratele de coconi de microorganisme în formă mixtă sunt transferate printr-un preaplin în unitatea de biofiltru (3) realizată din configurații polimerice structurate cu suprafață fixă. Aici, prin decapare periodică prin aerare intensivă printr-un sistem separat de aerare de mare viteză (4) cu țevi perforate (diametrul găurii 4-6 mm), filmul biologic este desprins. Această peliculă biologică detașată, influențată de fluxul hidraulic, intră în zona de aerare cu turbulență lentă (5), unde turbulența fină facilitează formarea de conglomerate de coconi de microorganisme. Din zona de aerare cu turbulență lentă, fluxul mixt de apă tratată, nămol activ și conglomerate de coconi de microorganisme este transferat printr-un preaplin pentru sedimentare în limpezitorul secundar (6). Apa limpezită este apoi evacuată în efluent printr-un canal de colectare, în

timp ce sedimentul amestecat este reciclat. Paturile de configurații polimerice structurate servesc scopului de a sprijini atașarea și dezvoltarea peliculei biologice, care îmbunătățește procesele de oxidare a substanțelor de carbon organic și nitrificare. În cadrul stratului intern cu deficit de oxigen (în funcție de funcția de difuzie a substanței), procesul reduce azotații la azot. Decaparea peliculei biologice dezvoltate în compartimentul blocului filtrant se realizează printr-un sistem separat de aerare intensă, folosind țevi perforate cu diametrul găurilor de 4-6 mm. Pentru a asigura o stripare eficientă este necesară o intensitate de aerare de $10-14 \text{ m}^3/\text{m}^2$ pe o perioadă de 30-60 minute. Pomparea amestecului de nămol activ și conglomerate de coconi de microorganisme în reciclarea din volumele de acumulare ale limpezitorului secundar se realizează cu ajutorul pompelor de aer sau hidraulice.

Instalația este dotată cu un bloc biofiltru imersat din configurații polimerice structurate pentru prinderea și dezvoltarea peliculei biologice, dotată cu sistem separat de aerare cu stripare cu bule medii spre mari la o intensitate de $10-14 \text{ mc}/\text{m}^2$ pentru desprinderea peliculei. Pentru a menține concentrația de conglomerate de coconi de microorganisme în întreg volumul bioreactorului și pentru a asigura amestecarea eficientă a nămolului activ și a coconilor, striparea se efectuează timp de 30-60 de minute cel puțin o dată în timpul de reținere a apei uzate în bioreactor. Formarea conglomeratelor de coconi de microorganisme este asigurată de zona din aval a blocului biofiltru echipat cu un sistem de aerare lentă cu bule mici, unde turbulențele fine creează forme hidrodinamice ale coconilor (Figura 3.1 și 3.2).

Compartimentele cu bloc de biofiltru și post-aerare cu turbulență fină pentru formarea coconilor pot fi integrate în stații nou construite, precum și în bioreactoarele existente în curs de reconstrucție pentru a spori eficiența eliminării substanțelor organice și biogene (azot, fosfor) prin creșterea concentrației, a biomasei de microorganisme și utilizând surse interne de carbon din spațiul intercocular, fără a fi nevoie de injectarea unei surse externe. Utilizarea sursei interne de carbon pentru procesele de denitrificare reduce proporțional volumul și masa materiei organice (excesul de nămol activ) evacuate din proces pentru a menține echilibrul epurării biologice, reducând semnificativ masa și volumul deșeurilor din procesele de epurare biologică.

Dimensiunile coconilor dezvoltați au variat între 2 mm și 16 mm în lungime și 1,5-2,5 mm în diametru, cu o densitate de conglomerat de microorganisme ajungând până la 58 g/L, de aproximativ 20 de ori mai mare în comparație cu concentrația de nămol activ din bioreactor (Vișnevschi 2024).

3.2 Calculul cinetic al potențialului de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic continuu al stației de epurare Căușeni

Pentru estimarea potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate nou construită din orașul Căușeni, a fost utilizată ecuația (2.10) pentru determinarea vitezei de nitrificare în sistemele cu nămol activ în suspensie, aplicată folosind modelul cinetic ASM (Henze et al. 2006) și ecuația bilanțului de masă pentru sistemul de epurare a apelor uzate de reciclare:

$$Q_i \cdot S_{NH_4,i} - \rho_{NH_4,s} \cdot V = Q_e \cdot S_{NH_4,e} + Q_{ex} \cdot S_{NH_4,ex} \quad (3.1)$$

unde Q_i , Q_e , Q_{ex} reprezintă debitele de influent, efluent și exces de nămol din sistem, m³/zi și $S_{NH_4,i}$, $S_{NH_4,e}$, $S_{NH_4,ex}$ sunt concentrațiile respective de N-NH₄, g/m³.

Având în vedere că $Q_i = Q_e$, $Q_{ex} = 0$ and $Q_{ex} \cdot S_{NH_4,ex} = 0$, se obține

$$Q_i \cdot S_{NH_4,i} - \rho_{NH_4,s} \cdot V = Q_e \cdot S_{NH_4,e} \text{ sau } \frac{V}{Q_i} \cdot \rho_{NH_4,s} = S_{NH_4,i} - S_{NH_4,e}, \quad (3.2)$$

unde $\frac{V}{Q_i}$ este timpul de retenție hidraulică în sistemul de aerare.

Apoi, ecuația de estimare a potențialului de oxidare a amoniului, dedusă în teză, în procesul de epurare al stației de epurare a apelor uzate este următoarea:

$$S_{NH_4,i} = \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH_4,max}} \cdot \mu_{NH_4,20C,max} e^{\chi(t-20)} \cdot \left(\frac{S_{NH_4,e}}{K_{s,NH_4,A} + S_{NH_4,e}} \frac{S_{O_2}}{K_{s,O_2,A} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH,opt-pH_i-1})} - \beta \right) \cdot X_{Ba} + S_{NH_4,e} \quad (3.3)$$

Datorită faptului că X_{Ba} exprimat prin gCCO_{Cr}/ g biomasă activă este un parametru ce nu se monitorizează la stațiile de epurare în ecuația de estimare a potențialului de oxidare a amoniului s-a recurs la adaptarea ecuației pentru utilizarea operatorilor și proiectanților la parametrii constructivi și fizico-chimici posibil monitorizați în procesul de funcționare sau de proiectare a unui complex de epurare bazat pe nămol activ suspendat prin introducerea fracției de biomasă activă în nămol activ $\delta_b = 0,65$ din considerentele că 0,25-0,3 este substanță minerală și 0,05-0,1 este biomasa puțin activă pe cale de liză bacteriană.

Calculul CCO_{Cr} al biomasei active ce se exprimă prin formula C₅H₇NO₂:



Din formula (3.4) reiese că la un mol de biomasă cu masa 113 grame corespunde la 5 moli de oxigen cu masa 160 grame, de unde reiese că la un gram de biomasă activă este necesar

$$160\text{g de CCO}_{\text{Cr}} / 113 \text{ g de biomasă} = 1,42 \text{ gCCO}_{\text{Cr}}/\text{g biomasă}$$

$1,42 \text{ gCCO}_{\text{Cr}}/\text{g biomasă} \cdot 0,65 = 0,923 \text{ numeric} \approx 1 \text{ gram MLSS/L (Mixed Liquor Suspended Solids)}$
parametru ce se monitorizează la stațiile de epurare numită *Doza de nămol în unități grame/L*.

Pentru calculul diagramei 3-D și a tabelului numeric de estimare a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic, coeficienții stoichiometrici și constantele din ecuația (3.3) pentru fiecare proces și substrat (Tabelul 3.2), provenite din ASM1 (Henze et al. 2006), precum și au fost utilizați parametrii de funcționare și operaționali ai stației din Tabelul 3.1

Tabelul 3.1 Parametrii de funcționare și operaționali ai stației de epurare Căușeni

Simbolul	Parametrul	Unitatea de măsură	Valoarea
V	Volumul compartimentelor aerate	m^3	800
Q_i	Debitul apelor uzate influente în stația de epurare	m^3/zi	900 - 1300
$S_{\text{NH}_4,e}$	Concentrația de N-NH_4 în efluentul din stația de epurare	g/m^3	variabilă
S_{O_2}	Concentrația de oxigen dizolvat în compartimentele aerate	gO_2/m^3	variabilă
pH	pH-ul apelor uzate în influentul stației de epurare		variabilă
DN-MLSS	Doza de nămol activ în materie în suspensie în compartimentele aerate	g/m^3	1900-2200
t	Temperatura apelor uzate supuse tratării	$^{\circ}\text{C}$	9 - 26

Tabelul 3.2 Coeficienți și constante stoichiometrice pentru procesul de nitrificare în sistemele cu nămol activ

Simbolul	Coeficienți și constante stoichiometrice	Unitatea de măsură	Valoarea
$Y_{NH_4,max}$	Rata de creștere a biomasei pentru bacteriile oxidante de amoniu	g MLSS /gN	0.24
$\mu_{NH_4,20C,max}$	Viteza maximă de creștere specifică pentru bacteriile oxidante de amoniu	zi ⁻¹	0.8
$K_{S,NH_4,A}$	Constanta de saturație numeric egală cu valoarea concentrației N-NH ₄ la care viteza specifică este jumătate din valoarea maximă. (pentru procesul de nitrificare)	gN-NH ₄ /m ³	0.5
$K_{S,O_2,A}$	Constanta de saturație O ₂ pentru bacteriile autotrofe nitrificatoare numeric egală cu valoarea la care saturația este jumătate din valoarea maximă.	gO ₂ /m ³	1.00
K_{pH}	pH constanta		200
χ	Constanta de temperatură	°C ⁻¹	0.08
η_a	Fracția de bacterii autotrofe în masa bacteriană activă		0.05
δ_b	Fracția de masă bacteriană activă în nămol activ egală cu raportul VSS (Volatile Suspended Solids) /MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)		0.65
β	Rata de mortalitate a masei bacteriene autotrofe	zi ⁻¹	0.05

Prin înlocuirea parametrilor specificați în Tabelul 3.1 și a parametrilor operaționali pentru stația studiată în ecuația 3.3, cu $Q_i = 1200 \text{ m}^3/\text{zi}$, $V = 800 \text{ m}^3$, MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) = 2000 g/m^3 și $\text{NH}_4^+ = 2,0 \text{ g/m}^3$, datele sunt reprezentate grafic într-un diagramă 3D (Fig. 3.4) și în formă tabelară (Tabelul 3.3). Studiul a produs o serie de diagrame 3D bazate pe valori variabile ale parametrilor operaționali.

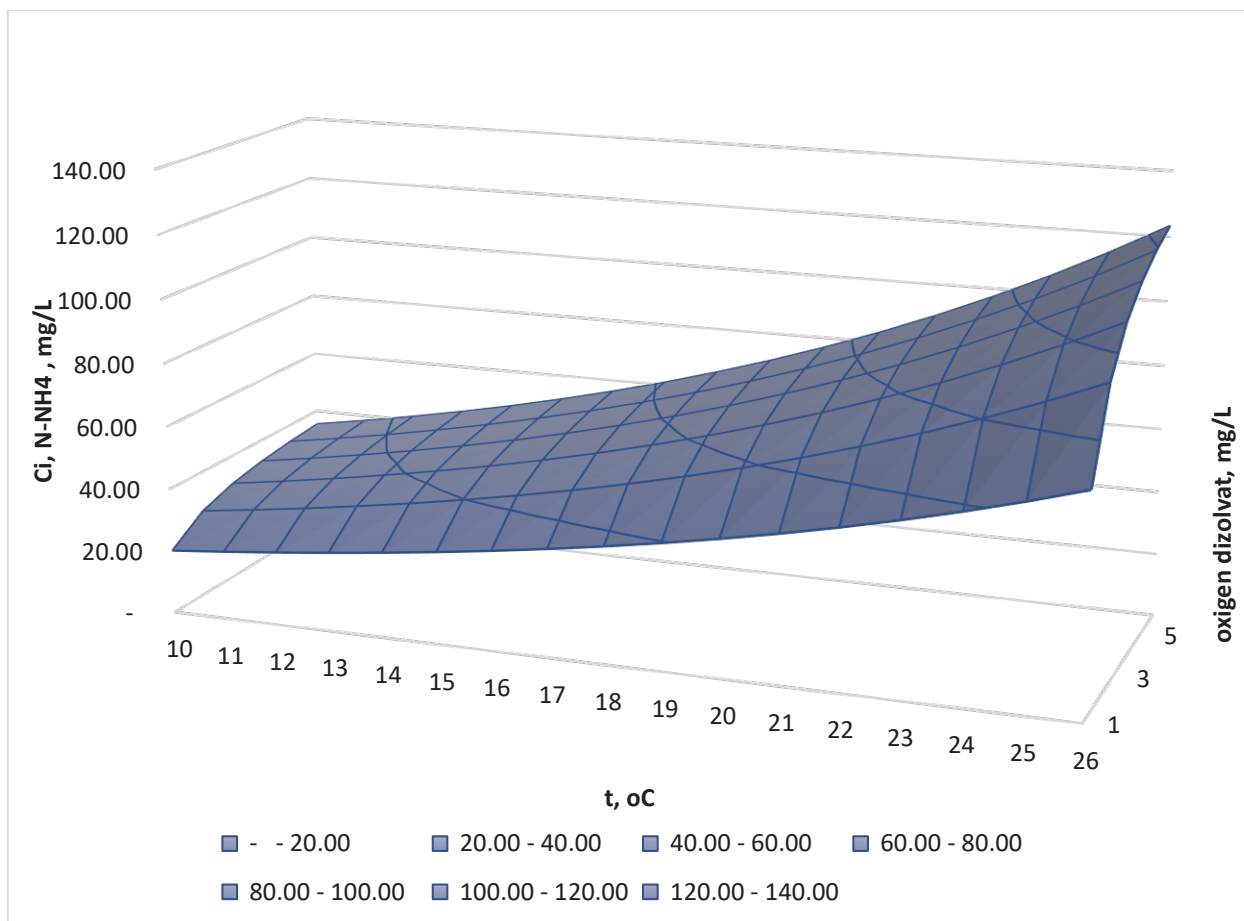


Figura 3.4 Diagrama 3-D pentru estimarea potențialului de oxidare a amoniului în fluxul procesului stației de epurare

Tabelul 3.3 Datele calculului cu formula (3.3) pentru parametrii operaționali și constructivi $Q_i = 1200 \text{ m}^3/\text{zi}$, $V = 800 \text{ m}^3$, $\text{MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)} = 2000 \text{ g/m}^3$ și $\text{NH}_4^+ = 2.0 \text{ g/m}^3$

OD, mg/L\ t, °C	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0
1.00	20.10	21.64	23.32	25.13	27.09	29.22	31.53	34.02
2.00	27.23	29.37	31.68	34.19	36.91	39.86	43.05	46.50
3.00	30.79	33.23	35.87	38.72	41.82	45.17	48.81	52.74
4.00	32.93	35.54	38.37	41.44	44.76	48.36	52.26	56.49
5.00	34.36	37.09	40.05	43.25	46.73	50.49	54.57	58.98
6.00	35.37	38.19	41.24	44.55	48.13	52.01	56.21	60.76

OD, mg/L\ t, °C	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0	23.0	24.0	25.0
1.00	34.02	36.73	39.66	42.83	46.27	49.99	54.03	58.40	63.13
2.00	46.50	50.25	54.30	58.70	63.46	68.61	74.20	80.25	86.80
3.00	52.74	57.01	61.62	66.63	72.05	77.92	84.28	91.17	98.64
4.00	56.49	61.06	66.02	71.39	77.20	83.51	90.33	97.73	105.74
5.00	58.98	63.77	68.95	74.56	80.64	87.23	94.36	102.09	110.47
6.00	60.76	65.70	71.04	76.83	83.10	89.89	97.25	105.22	113.85

Notă: OD- oxigen dizolvat, mg/L; t - temperatura apelor uzate °C

Datele prezentate în diagrama 3-D (Figura 3.4) și a tabelului numeric (Tabelul 3.3) de estimare a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic a stației de epurare Căușeni sunt calculate pentru o concentrație de NH_4^+ în efluent de 2,0 mg/L conform cerințelor legale (Hotărârea Guvernului 950, 2013) și exprimă maximele de azot din amoniu în influentul stației de epurare care pot fi tratate numai prin procedeul cu nămol activ suspendat.

Pentru a demonstra simultaneitatea proceselor de nitrificare și denitrificare în apele uzate în cadrul unui singur flux aerat al stației de epurare a apelor uzate Căușeni, fără a delimita zonele oxice și anoxice, eficiența fiecărui proces a fost calculată la diferite temperaturi folosind următoarele formule:

$$\text{Ef\% N-NH}_4 = (\text{N-NH}_4 \text{ inf} - \text{N-NH}_4 \text{ effl}) \cdot 100\% / \text{N-NH}_4 \text{ inf} \quad (3.5)$$

$$\text{Ef\% N} = (\text{N-NH}_4 \text{ inf} - (\text{N-NH}_4 \text{ effl} + \text{N-NO}_3 \text{ effl} + \text{N-NO}_2 \text{ effl})) \cdot 100\% / \text{N-NH}_4 \text{ inf} \quad (3.6)$$

unde $\text{N-NH}_4 \text{ inf}$ este concentrația de azot de amoniu din influent; $\text{N-NH}_4 \text{ effl}$ simbolizează concentrația de azot de amoniu în efluent; $\text{N-NO}_3 \text{ effl}$ desemnează concentrația de azot azotat în efluent și $\text{N-NO}_2 \text{ effl}$ indică concentrația de azot azotat în efluent.

Tabelul 3.4 Calculul eficienței simultane de nitrificare (Eff% N-NH₄) și eficiență de denitrificare (Eff% N) în procesul de epurare a apelor uzate la diferite temperaturi, pe baza parametrilor fizico-chimici determinați experimental, pentru stația de epurare a apelor uzate din Căușeni

Nr.	Temp.	CCO _{Cr} influent	CCO _{Cr} efluent.	N-NO ₃ efluent	N-NO ₂ efluent	N-NH ₄ influent	N-NH ₄ efluent	Eff N- NH ₄	Eff N
	°C	gO ₂ /m ³	gO ₂ /m ³	g/m ³	g/m ³	g/m ³	g/m ³	%	%
1	9.1	462	109.3	42.9	6.8	82.5	16.5	80.0	19.8
2	10.2	535.7	118.2	36.5	4.6	65.7	2.26	96.6	34.0
3	15.1	522.6	116.4	42.5	0.05	70.4	0.66	99.1	38.6
4*	15.9	556.8	93.1	12.1	0.19	49.5	2.41	95.2	70.2
5	17.3	616.2	99.1	1.65	8.11	103.3	7.9	92.4	82.9
6*	17.6	488.3	73.2	16.7	0.11	69.0	0.72	98.9	74.1
7	20.8	493.7	96.6	5.32	0.03	65.3	0.43	99.3	91.1
8*	20.4	341.1	29.5	6.3	0.11	61.2	0.62	98.8	88.6
9	25.4	622.5	64	13.4	0.45	79.8	0.94	98.8	81.5

Probele marcate cu * sunt analizate în diagramele din Fig. 3.5– 3.7

Din Tabelul 3.4, este evident că nitrificarea atinge o eficiență de până la 99,3%. Simultan, denitrificarea are loc la rate cuprinse între 19,9% și 91,1%, ceea ce este corelat fundamental cu temperaturile apei uzate tratate. Datele prezentate în tabelul 3.4 indică faptul că prezența coconilor conglomerate de microorganisme în nămolul activat în fluxul tehnologic inițiază și intensifică procesul de denitrificare în condiții de aerare continuă, datorită funcționării peliculei biologice din coconi.

Pentru a demonstra procesul de nitrificare intensificat în prezența coconilor conglomerate de microorganisme în nămolul activat (Sistemul I) comparativ cu sistemul cu doar nămol activ (Sistemul II), eficiența nitrificării în Sistemul II a fost calculată pe baza modelării cinetice și a bilanțului de mase în condiții de echilibru folosind formula (3.3). Tabelul 3.5 afișează rezultatele comparând datele experimentale pentru Sistemul I cu cele calculate pentru Sistemul II folosind formulele:

$$\Delta N-NH_4 \text{ ex.} = N-NH_4 \text{ inf} - N-NH_4 \text{ effl} \quad (3.7)$$

$$\Delta N-NH_4 \text{ calc.} = N-NH_4 \text{ inf calc} - N-NH_4 \text{ effl} \quad (3.8)$$

$$\Delta N-NH_4 = \Delta N-NH_4 \text{ ex.} - \Delta N-NH_4 \text{ calc.} \quad (3.9)$$

unde $N-NH_4$ inf calc este concentrația calculată de azot de amoniu în influent conform formulei (3.3); $\Delta N-NH_4$ ex. reprezintă cantitatea de azot de amoniu eliminat în sistemul I; $\Delta N-NH_4$ calc. reprezintă cantitatea de azot de amoniu îndepărtat în sistemul II iar $\Delta N-NH_4$ denotă cantitatea de azot de amoniu îndepărtat de coconii microbieni în fluxul continuu al stației investigate.

Tabelul 3.5 Diferența cantității de amoniu oxidat determinată experimental pentru Sistemul I în prezența coconilor conglomerate de microorganisme în nămolul activat, comparativ cu cantitatea de amoniu oxidat calculată pentru Sistemul II

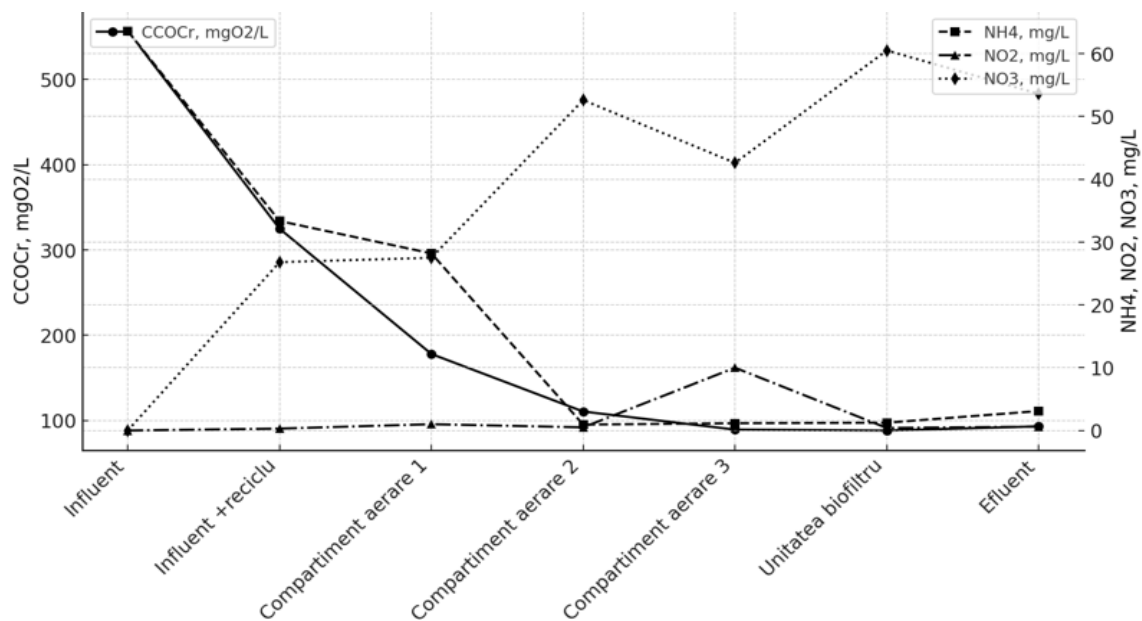
No	$\Delta N-NH_4$ exp. g/m ³	$N-NH_4$ influent calc. g/m ³	$\Delta N-NH_4$ calc g/m ³	$\Delta N-NH_4$ g/m ³
1	66.00	59.53	43.03	22.97
2	63.44	35.78	33.52	29.92
3	69.74	36.48	35.82	33.92
4*	47,09	45,66	43,25	3,84
5	95.40	75.29	67.39	28.01
6*	68,28	40,80	40,08	28,20
7	64.87	32.63	32.2	32.67
8*	60,58	41,04	40,42	20,16
9	78.86	70.8	69.86	9.00

Rezultatele prezentate în Tabelul 3.5 arată că prezența coconilor conglomerate de microorganisme în nămolul activat îmbunătățește semnificativ procesul de nitrificare în fluxul tehnologic continuu, datorită funcționării peliculei biologice din interiorul coconilor. Este de remarcat faptul că Sistemul I, cu coconi de microorganisme în nămolul activat, demonstrează performanțe îmbunătățite la concentrații mari de azot amoniacal în efluent comparativ cu Proba 4*, care are o concentrație mai mică de azot amoniac.

În figurile 3.5, 3.6, 3.7 sunt prezentate diagramele proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate din orașul Căușeni la diferite temperaturi ale apelor uzate. Pe partea stângă a figurilor marcate cu a) axa y sunt indicate concentrațiile CCO_{Cr} de specii care conțin N, în timp ce în partea dreaptă este afișat conținutul de specii care conțin N.

Pentru evaluarea proceselor care au loc în fiecare compartiment separat sau prelevat probe din influent, proba mixtă de influent și nămolul reciclat din decantorul secundar, după primul compartiment (bazin) de aerare, după al doilea compartiment de aerare, după al treilea compartiment de aerare (fiind trei succesive), după unitatea de biofiltru și din efluent. În așa mod se poate construi profilul de concentrații a tuturor elementelor estimate pe tot fluxul tehnologic.

a)



b)

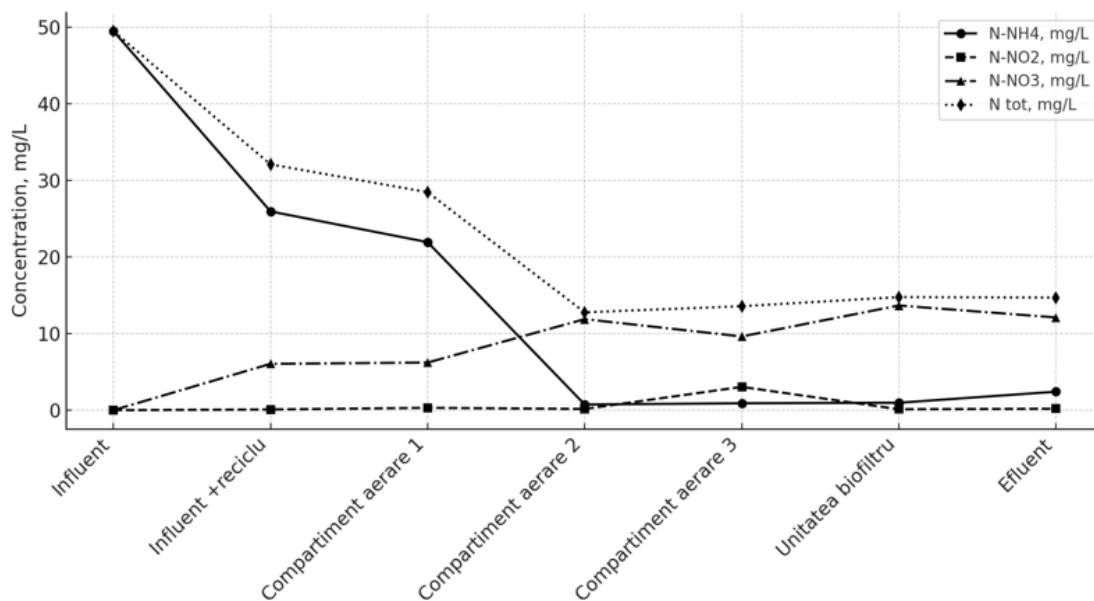
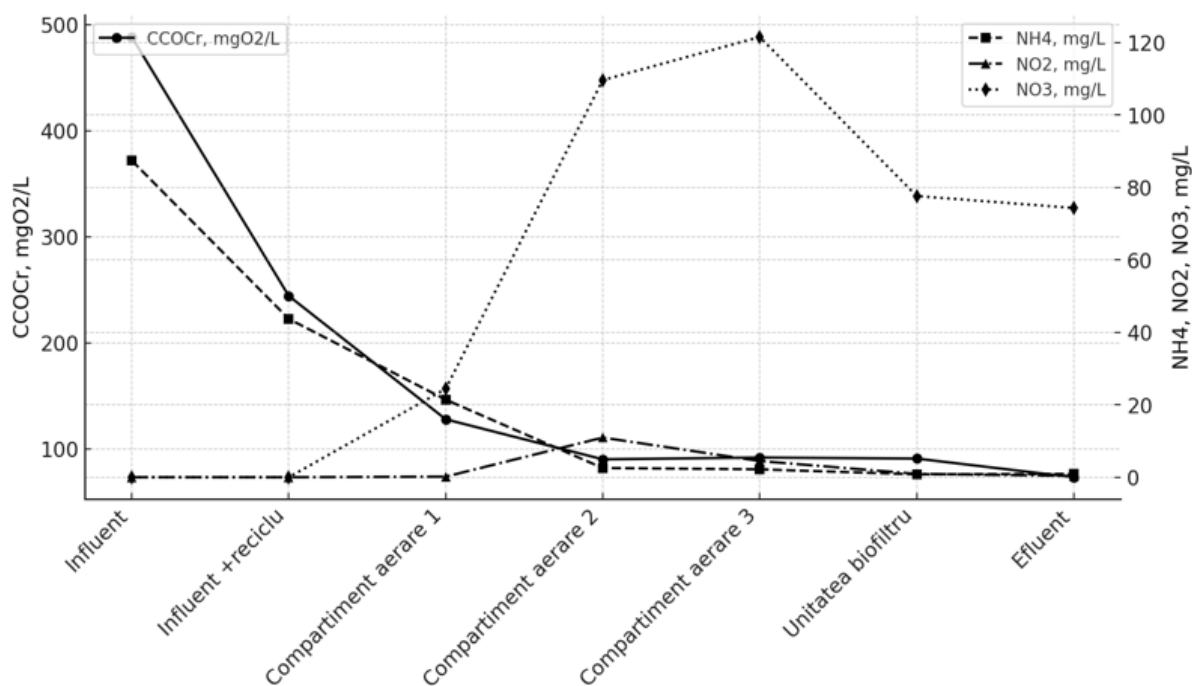


Figura 3.5 Profilul concentrațiilor tuturor elementelor determinate a) CCO_{Cr}, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ ; b) N total, N-NH₄, N-NO₃, N-NO₂ ale proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate Căușeni la temperatura de 15,9 °C.

a)



b)

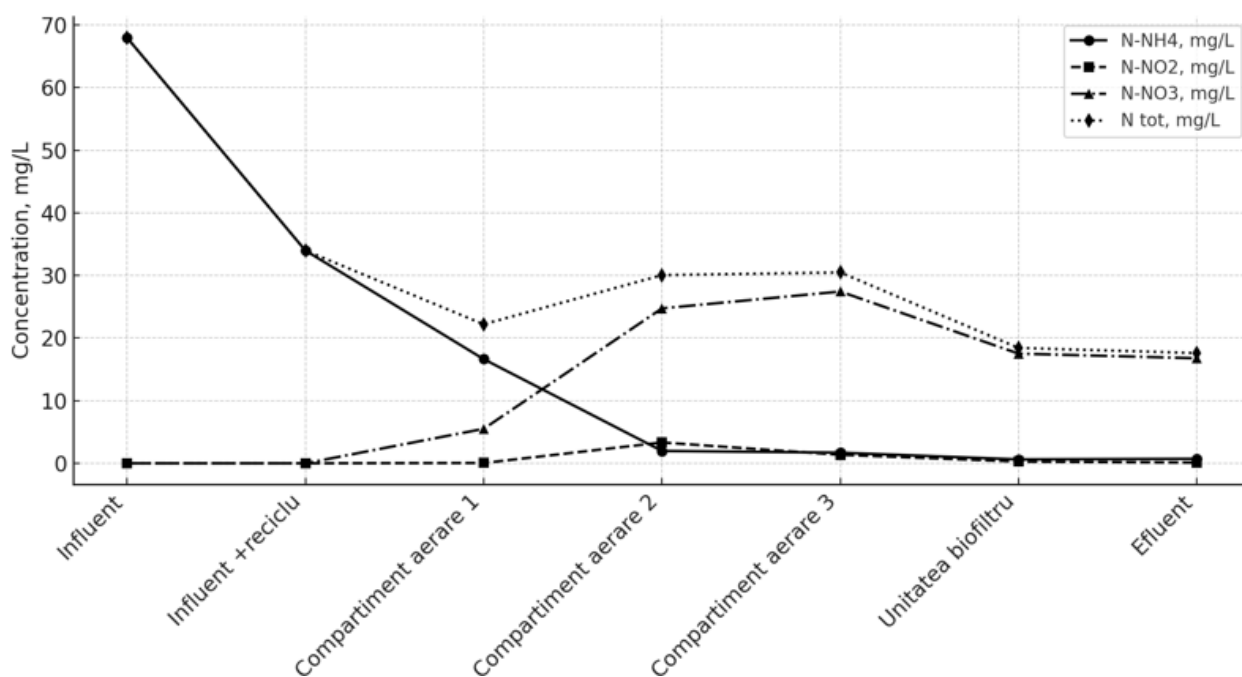
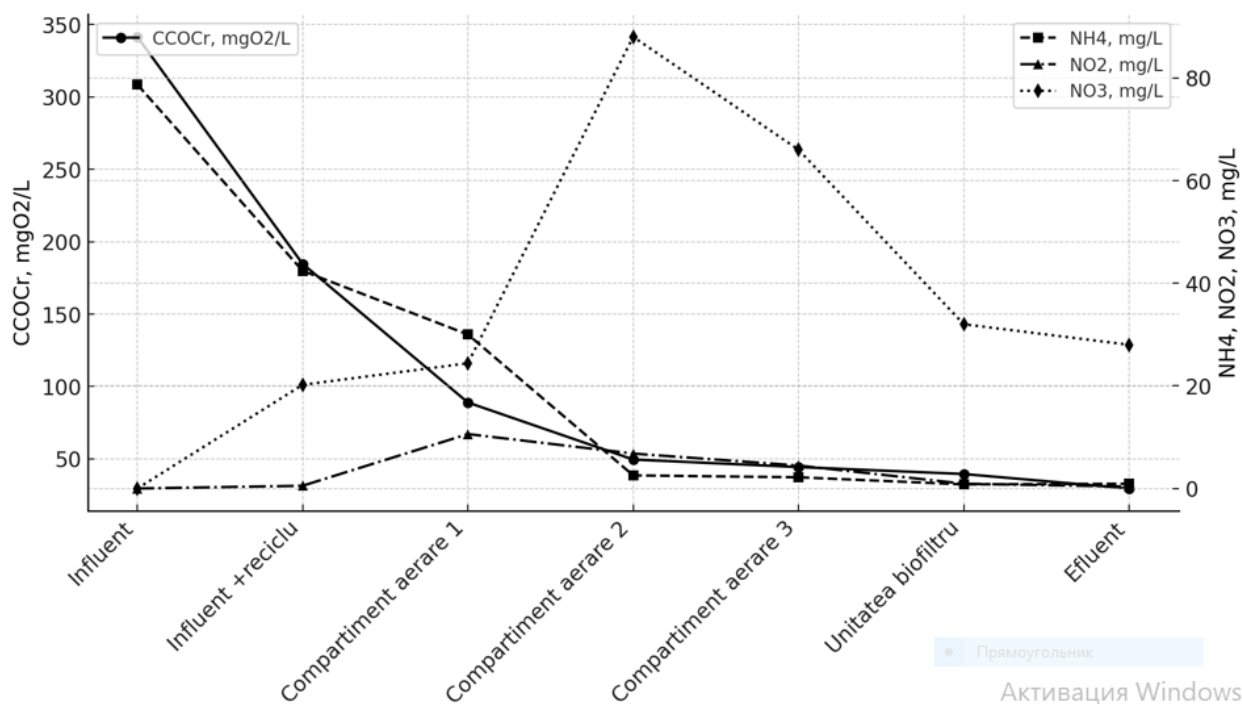


Figura 3.6 Profilul concentrațiilor tuturor elementelor determinate a) CCO_{Cr}, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻; b) N total, N-NH₄, N-NO₃, N-NO₂ ale proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate Căușeni la temperatura de 17,6 °C.

a)



b)

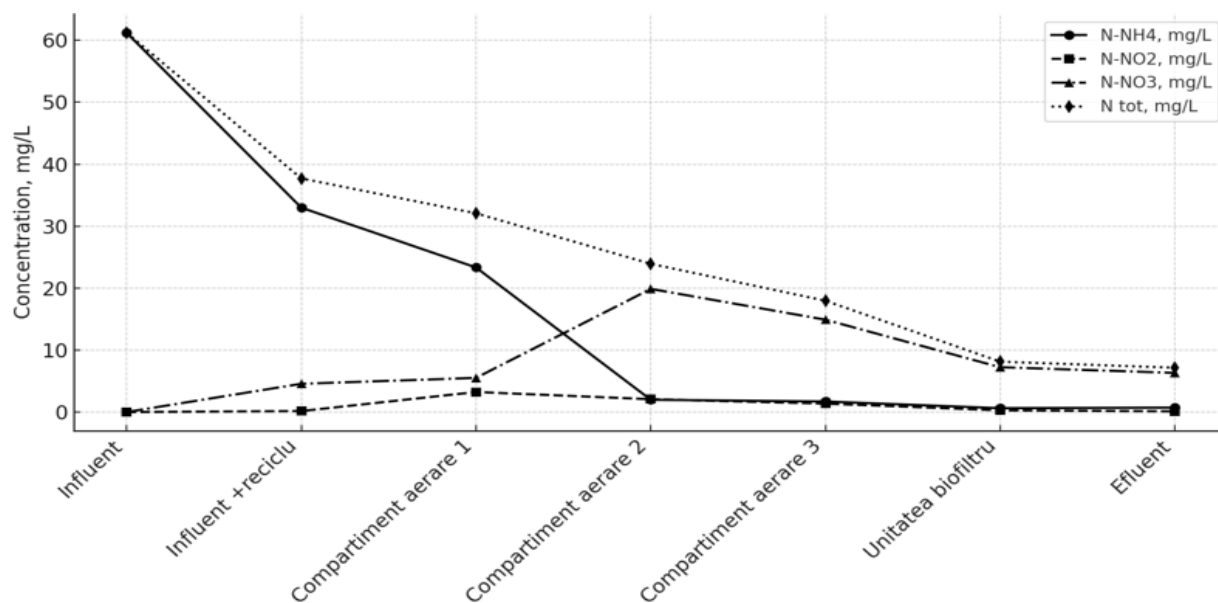


Figura 3.7 Profilul concentrațiilor tuturor elementelor determinate a) CCO_{Cr}, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻; b) N total, N-NH₄, N-NO₃, N-NO₂ ale proceselor simultane de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate Căușeni la temperatura de 20,4 °C.

Procesul de nitrificare se exprimă prin înclinarea pantei de oxidare a amoniului (scăderea concentrației de N-NH₄) în toate compartimentele aerate și unitatea de biofiltru.

Procesul de denitrificare este evident din pantele înclinate de nitrificare (oxidarea amoniului după scăderea concentrației de N-NH_4) și denitrificare din pantele înclinate de reducere a azotaților (scăderea concentrației de N-NO_3), ce are loc pe baza consumului de carbon ca sursă de substrat pentru proces din CCO_{Cr} disponibil în primul rezervor de aerare și mai pronunțat în compartimentele 3 și 4 la temperaturi de $17,6^\circ\text{C}$ și $20,4^\circ\text{C}$. Acest lucru se datorează consumului de substrat format în interiorul coconilor conglomerate de microorganisme prin liză bacteriană în zona intercoculară anaerobă, sursa de carbon din apa uzată (CCO_{Cr}) fiind deja oxidată în compartimentele 1 și 2 ce se ilustrează prin diagrama CCO_{Cr} (Povar et al. 2024; Povar și Vișnevschi 2025).

Toate figurile indică faptul că procesele de nitrificare și denitrificare au loc simultan la temperaturile evaluate de-a lungul fluxului tehnologic: influent, influent + nămol activ reciclat din decantorul secundar, fiecare dintre cele trei rezervoare de aerare, blocul de biofiltru, zona de post-aerare și efluent.

Provocarea tehnică abordată de instalația și procesul de epurare a apelor uzate dezvoltate constă în capacitatea sa de a funcționa fără a fi nevoie de introducerea suplimentară a unui suport plutitor (cum ar fi nisip, particule de cărbune activ, rășină și altele) pentru atașarea și dezvoltarea mediului bio-film, și fără a fi necesară introducerea sau injectarea unei surse externe de carbon (metanol, acetat, etanol și altele) pentru a asigura procesul de denitrificare. Procesul de epurare biologică a apelor uzate municipale cu nitrificare și denitrificare simultană se caracterizează prin utilizarea coconilor de conglomerat ai peliculei biologice, care crește concentrația de masă a microorganismelor și utilizarea unei surse interne de carbon din spațiul intracocular, fără a fi nevoie de injecție externă. Aceasta se datorează lizei și hidrolizei microorganismelor din spațiul intracocular, asigurând un mediu anaerob, susținut de coconi. Un avantaj semnificativ al coconilor conglomeratelor de microorganisme se datorează dimensiunii lor suficient de mari, care permite formarea de zone oxice (nitrificare), anoxice (denitrificare) și anaerobe în centrul flocului. În aceste zone centrale, unde oxigenul și azotații sunt practic absenți, au loc procese anaerobe precum fermentația și liza bacteriană. Aceste procese contribuie la descompunerea materialelor organice complexe în compuși mai simpli care pot fi utilizați de alte microorganisme din straturile exterioare. Acest lucru asigură o eficiență sporită în îndepărtarea compușilor organici și biogene din apele uzate. Ca urmare, se realizează o creștere a gradului de purificare a substanțelor organice și biogene fără utilizarea surselor externe de carbon, simplificând echipamentele și configurațiile de construcție, putând fi integrate în construcțiile existente, reducând volumele de deșeuri generate în procesul de epurare biologică.

3.3 Concluzii la capitolul 3

1. Prin aplicarea procedurii propus nitrificarea atinge o eficiență foarte înaltă, de până la 99,3%. Simultan, denitrificarea variază de la 19,9% la 91,1% , ce nu este prezentă în sistemele de epurare tradiționale cu nămol activ prezentând o corelație fundamentală cu temperaturile apei uzate tratate. Prezența agregatelor microbiene în nămolul activat în fluxul tehnologic inițiază și intensifică procesul de denitrificare în condiții de aerare continuă, datorită funcționării filmului biologic din agregate.
2. Instalația și procedeul propus a demonstrat faptul că procesele de nitrificare și denitrificare au loc simultan la temperaturile evaluate de-a lungul fluxului tehnologic: influent, influent + nămol activ reciclat din decantorul secundar, fiecare dintre cele trei rezervoare de aerare, blocul de biofiltru, zona de post-aerare și efluent, la o concentrație de oxigen dizolvat de 2,0 mg/L, fiind factor inhibitor pentru denitrificare în nămolul activ suspendat.
3. Procesul de denitrificare se observă pe baza consumului de carbon disponibil din CCO_{Cr} în primul compartiment de aerare, precum și a consumului de substrat din interiorul agregatelor microbiene formate prin liză bacteriană în zona interoculară anaerobă. Acest proces este mai pronunțat în compartimentele cu lipsă de sursă de carbon în apele uzate (CCO_{Cr}), în special la temperaturi de 17,6°C și 20,4°C.
4. Procesul dezvoltat de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană se caracterizează prin utilizarea purtătorilor de cocon de peliculă biologică. Aceasta crește concentrația de biomasă microbiană și utilizează o sursă internă de carbon în spațiul cocon, eliminând necesitatea unei surse externe de carbon. Liza și hidroliza microorganismelor din spațiul coconului asigură un mediu anaerob, menținând integritatea structurală a coconului pentru o perioadă îndelungată. Conform procedurii menționat mai sus, se utilizează sursa de carbon din substratul hidrolizat din interiorul coconului. Dimensiunea coconilor, mai mare de 1 mm, creează un mediu anaerob favorabil.
5. Instalația de implementare a procesului avansat tehnologic include un bloc de biofiltru și un sistem separat de decapare a peliculei biologice, utilizat pentru obținerea peliculei biologice, și o zonă de post-aerare cu turbulență lentă pentru a favoriza formarea coconilor conglomerate de microorganisme.

6. Instalația folosește și o intensitate specifică de aerare pentru decaparea peliculei biologice, variind de la 10-14 m³/m² pe o durată de 30-60 minute, cu o periodicitate mai mică decât timpul de reținere a apei uzate în bioreactor.

4. ESTIMAREA IMPACTULUI URBANIZĂRII ȘI A POTENȚIALULUI DE EPURARE ÎN REPUBLICA MOLDOVA

4.1 Optimizarea proceselor de nitrificare prin utilizarea ecuațiilor cinetice în sistemele de epurare cu nămol suspendat

Lucrarea propune o abordare inovatoare și practică pentru operatorii stațiilor de epurare a apelor uzate, sugerând utilizarea ecuațiilor cinetice elaborate pentru procesele de nitrificare în sistemele clasice de epurare bazate pe nămol suspendat. Această metodă are potențialul de a aduce îmbunătățiri semnificative în gestionarea și optimizarea proceselor de epurare, oferind posibilitatea de a estima cu precizie potențialul de oxidare a amoniului specific fiecărei stații de epurare în parte. Cu alte cuvinte, rezultatele calculelor ne oferă posibilitatea de estimare a potențialului de epurare pentru stația analizată. Totodată, ecuația cinetică dedusă (3.3) ne indică parametrii care de regulă nu se măsoară, însă ar trebui de determinat suplimentar pentru ajustarea parametrilor operaționali (oxigenul dizolvat în bazinul de aerare, doza de nămol și debitul influentului) în scopul intensificării procesului și atingerea rezultatelor scontate sau planificate.

Ecuția permite simularea diferitelor scenarii de operare și ajustarea parametrilor de proces pentru a maximiza eficiența eliminării poluanților. Simulările permit testarea rapidă a numeroase scenarii de operare, fără a interveni fizic în proces. Acest lucru este deosebit de util în identificarea condițiilor optime de funcționare, cum ar fi concentrația optimă de oxigen dizolvat, doza de nămol sau viteza de recirculare. Modelarea cinetică permit ajustări în timp real, permițând adaptarea procesului la schimbări neprevăzute în condițiile de operare, cum ar fi variații sezoniere ale compoziției influentului.

Pentru a valida ecuația propusă în adaptarea parametrilor operaționali ai unei stații de epurare funcționale, au fost comparate rezultatele experimentale cu cele calculate. În cadrul acestui calcul, s-au utilizat date tehnice, inclusiv volumul bazinelor de aerare, date operaționale precum debitul influentului, concentrația de oxigen dizolvat în bazinele de aerare, doza de nămol activat, precum și parametrii fizico-chimici ai influentului și efluentului stației.

Având în vedere numărul limitat de stații de epurare funcționale pe teritoriul Republicii Moldova și faptul că doar câteva dintre acestea monitorizează întregul complex de date necesare, inclusiv parametrii fizico-chimici esențiali pentru calculul potențialului de oxidare a amoniului conform ecuației (3.3) (Tabel 4.1) au fost selectate două stații pentru acest studiu: Stația de Epurare Chișinău și Stația de Epurare Cricova, dată în exploatare în iunie 2024. Aceste stații oferă un cadru

adecvat pentru evaluarea și validarea ecuației propuse (3.3), permițând ajustarea eficientă a parametrilor operaționali, cum ar fi concentrația de oxigen dizolvat, doza de nămol și ratele de reciclare, pentru a atinge calitatea apei epurate conform cerințelor legale.

Tabelul 4.1 Parametrii fizico-chimici al influenților și efluenților stațiilor selectate pentru validarea ecuației (3.3)

N probei	Locația	t, oC	pH	CCO _{Cr} mgO ₂ /L	N-NH ₄ inf ex, mg/L	N-NH ₄ effl ex , mg/L	N-NH ₄ inf cal, mg/L
1	Chișinău	13.9	7.6	454.3	56.5	42.2	61.02
2	Chișinău	18.3	7.7	492.3	70.5	44.5	72.53
3	Chișinău	25.2	7.5	467.4	52.3	9.4	55.72
4	Cricova	24	7.8	545.7	68.2	0.93	73.87
5	Cricova	23	7.6	654.5	58.44	0.54	56.81

Verificarea și validarea ecuației (3.3) pentru calculul potențialului de oxidare a amoniului (nitrificarea) specific fiecărei stații a fost efectuată prin evaluarea erorilor absolute (E_A), evaluărilor relative (E_R), mediile lor și coeficientul de determinare R^2 conform ecuațiilor:

Eroarea absolută:

$$E_A = (N-NH_4 \text{ inf ex} - N-NH_4 \text{ inf cal}) \quad (4.1)$$

Eroarea relativă:

$$E_R = ((N - NH_4 \text{ inf ex} - N - NH_4 \text{ inf cal}) / (N - NH_4 \text{ inf ex})) \quad (4.2)$$

Media erorii absolute:

$$E_{AM} = \sum_1^5 (N - NH_4 \text{ inf ex} - N - NH_4 \text{ inf cal}) / 5 \quad (4.3)$$

Media erorii relative

$$E_{RM} = \sum_1^5 (N - NH_4 \text{ inf ex} - N - NH_4 \text{ inf cal}) \cdot 100\% / N - NH_4 \text{ inf ex} / 5 \quad (4.4)$$

$$\text{Coeficientul de determinare } R^2 = 1 - \frac{\sum_1^5 (N - NH_4 \text{ inf ex} - N - NH_4 \text{ inf cal})^2}{\sum_1^5 (N - NH_4 \text{ inf ex} - \sum_1^5 N - NH_4 \text{ inf ex} / 5)^2} \quad (4.5)$$

Unde:

N-NH₄ inf ex - azotul din amoniu în probele prelevate din influentul stațiilor de epurare;

N-NH₄ inf cal - azotul din amoniu calculat conform ecuației (3.3) în influențului stațiilor de epurare în baza datelor monitorizate la momentul prelevării probelor respective.

Rezultatele verificării și validării ecuației (3.3) pentru calculul potențialului de oxidare a amoniului, pe baza datelor experimentale și de monitorizare ale stațiilor de epurare selectate, sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Rezultatele verificării și validării ecuației (3.3)

N-NH ₄ inf ex (mg/L)	N-NH ₄ inf cal (mg/L)	Eroare Absolută (mg/L)	Eroare Relativă (%)
56.5	61.02	4.52	8.0
70.5	72.53	2.03	2.88
52.3	55.72	3.42	6.54
68.2	73.87	5.67	8.31
58.44	56.81	1.63	2.79

Rezultate calculului de erori și a coeficientului de determinare:

Media eroare absolută: 3.454 mg/L

Media eroare relativă: 5.70 %

Coeficientul de Determinare R²: 0.709

Modelul cinetic aplicat pentru simularea procesului de nitrificare în nămolul activ a fost evaluat pe baza analizei erorii absolute medii, erorii relative medii și coeficientului de determinare R². Rezultatele obținute indică o eroare absolută medie de 3.454 mg/L și o eroare relativă medie de 5.70%, ceea ce reflectă o precizie acceptabilă a predicției concentrațiilor de amoniu oxidat. Totuși, valoarea coeficientului de determinare R² de 0.709 sugerează o corelație moderată spre bună între valorile modelate și cele experimentale, evidențiind faptul că modelul captează 71% variabilitatea procesului real (Mehrani et al, 2021).

Aceste rezultate indică faptul că modelul este utilizabil în scopuri operaționale și de predicție, iar pentru a crește acuratețea estimărilor în contextul epurării apelor uzate din Republica Moldova este necesară o calibrare, cercetările și investigațiile pe acest segment fiind în lucru, pe o bază de date mai amplă (Mehrani et al, 2022).

Prin aplicarea acestei ecuații cinetice, operatorii pot modula și ajusta parametrii operaționali critici ai stației, cum ar fi concentrația de oxigen dizolvat în bazinele de aerare, doza de nămol activat, precum și debitul influentului și al reciclului de nămol. Această flexibilitate operațională permite o adaptare dinamică a proceselor de epurare pentru a obține eficiența maximă în eliminarea amoniului, asigurând în același timp respectarea strictă a standardelor de calitate impuse pentru apa epurată.

De asemenea, prin ajustarea concentrației de oxigen dizolvat, se poate controla rata de nitrificare, asigurând astfel o oxidare completă a amoniului în azotiți și ulterior în azotați, reducând astfel impactul negativ asupra mediului înconjurător. Optimizarea dozei de nămol activat, alături de reglarea debitului de reciclare, contribuie la menținerea unei dinamici echilibrate în procesul de epurare, prevenind acumularea excesivă de biomasa și menținând eficiența procesului biologic.

În concluzie, utilizarea ecuației (3.3) cinetice pentru procesele de nitrificare reprezintă o strategie avansată și necesară pentru operatorii stațiilor de epurare, oferindu-le un instrument valoros pentru îmbunătățirea calității apei epurate și pentru conformarea cu cerințele legale în vigoare. Această abordare nu doar că îmbunătățește performanța operațională a stațiilor de epurare, dar contribuie și la protecția resurselor de apă și la reducerea poluării mediului.

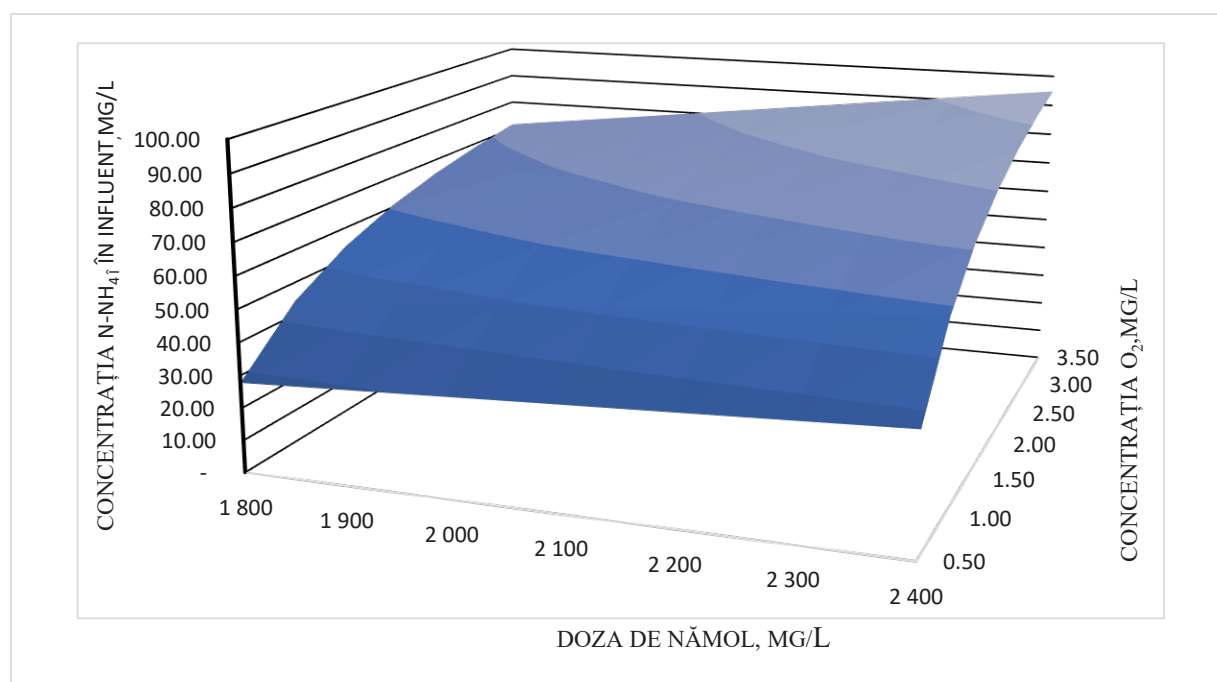


Figura 4.1 3-D diagrama a concentrației de N-NH₄ în influentul stației de epurare și simularea variațiilor operaționale posibile pentru a obține un rezultat conform (Hotărârea Guvernului 950, 2013) în efluent pentru NH₄⁺ - 2.0 mg/L la o temperatură a apelor uzate de 23 °C și un timp de retenție hidraulică $\theta = 0,7$

Dat fiind faptul că, 3-diagramele ce se pot construi conform ecuației (3.3) pentru diferite temperaturi a apelor uzate precum și pentru diferite timpuri de retenție hidraulică este posibilitatea de a prezenta valorile $N - NH_4^+$ potențial tratate până la normativ prin modificarea parametrilor operaționali prin metodă tabelară. Aplicarea tabelelor (4.4-4.10) dă posibilitatea selectării unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i}$ și temperatura apelor uzate fiind un factor extern ce influențează la intensitatea oxidării amoniului în fluxul tehnologic.

În tabelele (4.4-4.10) au fost folosite valorile a parametrilor operaționali la stațiile de epurare în limitele practicabile:

Oxigenul dizolvat (OD) în bazinele de aerare de la 0,5 mg/L până la 3,5 mg/L. Din motivul că pentru menținerea în bazinele de aerare o concentrație mai mare de 3,5 mg/L duce la un consum extrem de mare a energiei electrice a suflantelor și necesită montarea suflantelor suplimentare ce nu este posibil operativ, debitul de aer și potențialul suflantelor pentru menținerea proceselor în compartimentele aerate la momentul proiectării se stabilește în limitele 2.0 - 2,5 mg/L.

Doza de nămol (în tabelele (4.4-4.10) notată ca doza) de la 1800 mg/L până la 2400 mg/L. O doză mai mare poate duce la dereglarea procesului de sedimentare în decantoarele secundare și provoca instabilitatea procesului integral de epurare prin evacuarea necontrolată a nămolului activ din sistem.

Temperatura apelor uzate influente este un factor extern ce variază sezonier de la 10°C până la 26°C în Republica Moldova. Influența temperaturii apelor uzate este un factor crucial în procesul de oxidare a amoniului din motivul sensibilității dezvoltării masei bacteriene autotrofe (ce răspund de nitrificare). În legislația Republicii Moldova (Hotărârea Guvernului 950, 2013) precum și în alte documente (Directiva UE 91/271) derularea proceselor de oxidare a amoniului sau eliminare a azotului se reglementează numai la temperaturi mai mari de 12-15 °C. Variația de temperatură a apelor uzate a fost folosită de la 14 °C până la 26 °C cu un pas de 2 °C.

Valoarea timpului de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i}$, unde V în m^3 este volumul constructiv (individual pentru o stație selectată) bazinelor de aerare, Q_i este debitul efectiv al influentului în stație monitorizat de un debitmetru adecvat în m^3/zi , este un parametru constructiv și poate varia de la 0,3 până la 1.0.

Fracția bacteriilor autotrofe nitrificatoare în cultura mixtă a nămolului activ este influențată de raportul de C:N, unde C este carbonul biodegradabil, iar N azotul total. Prin analiza parametrilor fizico-chimici în influenții stațiilor de epurare din Republica Moldova (Tabelul 1.4) acest raport este în mediu pentru ape primordial menajere C:N 5-6. Cu cât acest raport este mai mare cu atât fracția de bacterii este mai redusă și invers (Dima et al. 2002) conform (Tabelul 4.3). În tabelele aplicative fracția bacteriilor autotrofe nitrificatoare în cultura mixtă a nămolului activ conform raportului C/N 5-6 a fost utilizată valoarea 0,05. Pentru alte rapoarte C/N fracția de bacterii autotrofe η_a poate fi preluată din Tabelul 4.3.

Tabelul 4.3 Dependența fracției de bacterii autotrofe (nitrificatoare în cultura mixtă a nămolului activ de raportul C/N (Dima et al. 2002)

Raport C/N	Fracția de bacterii autotrofe η_a	Raport C/N	Fracția de bacterii autotrofe η_a
0,5	0,35	5	0,054
1	0,21	6	0,043
2	0,12	7	0,037
3	0,083	8	0,033
4	0,064	9	0,029

Tabelul 4.4 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 14 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2300	2 400
0.50	17.80	18.70	19.61	20.51	21.41	22.32	23.22
1.00	27.94	29.40	30.87	32.34	33.80	35.27	36.74
1.50	34.02	35.82	37.63	39.43	41.24	43.04	44.84
2.00	38.08	40.11	42.13	44.16	46.19	48.22	50.25
2.50	40.97	43.16	45.35	47.54	49.73	51.92	54.11
3.00	43.14	45.46	47.77	50.08	52.39	54.70	57.01
3.50	44.83	47.24	49.64	52.05	54.45	56.86	59.26

Tabelul 4.5 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 16 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	20.62	21.68	22.74	23.80	24.86	25.92	26.98
1.00	32.52	34.24	35.96	37.68	39.40	41.12	42.84
1.50	39.66	41.77	43.89	46.01	48.12	50.24	52.36
2.00	44.41	46.79	49.18	51.56	53.94	56.32	58.70
2.50	47.81	50.38	52.95	55.52	58.09	60.66	63.23
3.00	50.36	53.07	55.78	58.50	61.21	63.92	66.63
3.50	52.34	55.17	57.99	60.81	63.63	66.45	69.28

Tabelul 4.6 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 18 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	23.93	25.17	26.42	27.66	28.90	30.15	31.39
1.00	37.89	39.91	41.93	43.95	45.97	47.99	50.00
1.50	46.27	48.75	51.24	53.72	56.20	58.69	61.17
2.00	51.85	54.65	57.44	60.23	63.03	65.82	68.62
2.50	55.84	58.86	61.87	64.89	67.90	70.92	73.94
3.00	58.83	62.01	65.20	68.38	71.56	74.74	77.92
3.50	61.16	64.47	67.78	71.09	74.40	77.71	81.03

Tabelul 4.7 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 20 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	27.81	29.27	30.73	32.19	33.65	35.11	36.57
1.00	44.20	46.57	48.93	51.30	53.67	56.04	58.41
1.50	54.03	56.94	59.86	62.77	65.69	68.60	71.52
2.00	60.58	63.86	67.14	70.42	73.70	76.98	80.25
2.50	65.26	68.80	72.34	75.88	79.42	82.96	86.50
3.00	68.77	72.50	76.24	79.97	83.71	87.44	91.18
3.50	71.50	75.39	79.27	83.16	87.04	90.93	94.82

Tabelul 4.8 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i}$ = 0.7 și temperatura apelor uzate 22 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	32.37	34.08	35.80	37.51	39.22	40.93	42.65
1.00	51.60	54.38	57.16	59.94	62.72	65.50	68.28
1.50	63.13	66.55	69.97	73.39	76.82	80.24	83.66
2.00	70.82	74.67	78.52	82.37	86.21	90.06	93.91
2.50	76.31	80.47	84.62	88.77	92.93	97.08	101.23
3.00	80.43	84.82	89.20	93.58	97.96	102.34	106.73
3.50	83.64	88.20	92.76	97.32	101.88	106.44	111.00

Tabelul 4.9 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i}$ = 0.7 și temperatura apelor uzate 24 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	37.72	39.73	41.74	43.75	45.76	47.77	49.78
1.00	60.28	63.54	66.80	70.07	73.33	76.59	79.86
1.50	73.82	77.83	81.85	85.86	89.87	93.89	97.90
2.00	82.84	87.36	91.87	96.39	100.90	105.42	109.94
2.50	89.29	94.16	99.03	103.91	108.78	113.66	118.53
3.00	94.12	99.26	104.41	109.55	114.69	119.83	124.98
3.50	97.88	103.23	108.58	113.93	119.29	124.64	129.99

Tabelul 4.10 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i}$ = 0.7 și temperatura apelor uzate 26 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	43.99	46.35	48.71	51.07	53.43	55.79	58.14
1.00	70.47	74.30	78.13	81.96	85.79	89.61	93.44
1.50	86.35	91.07	95.78	100.49	105.20	109.91	114.62
2.00	96.94	102.24	107.54	112.84	118.14	123.44	128.74
2.50	104.51	110.23	115.95	121.67	127.39	133.11	138.83
3.00	110.18	116.22	122.25	128.29	134.32	140.36	146.39
3.50	114.59	120.87	127.15	133.43	139.72	146.00	152.28

Notă: OD- oxigen dizolvat, mg/L; doza – doza de nămol activ în bazin, mg/L

Tabelele (4.4)-(4.10) sunt elaborate pentru un timp de retenție de $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$. Dat fiind faptul că, factorul θ este în ecuația (4.3) ca un factor de corecție liniar, tabelele pot fi folosite și pentru alte valori θ fiind parametri constructivi individual pentru fiecare stație, folosirea variației cărora va fi expusă mai jos.

În expresia ecuației (3.3) fracția de bacterii autotrofe η_a a fost folosită de 0,05 ca valoare medie pentru apele menajere, dar pentru stațiile de epurare ce au în influent ape uzate industriale este necesar efectuat corectarea acestei valori în baza parametrilor fizico-chimici monitorizați în influentul real (CBO_5 și azot total) cu concretizarea raportului C/N și selectarea din tabelul 5.3 a fracției aplicabile, folosirea variației cărora va fi expusă mai jos.

Exemplu de aplicare a tabelelor 4.5-4.10 pentru alți factori decât cei folosiți pentru diagrama tridimensională 3-D (5.1).

Pentru factorii de timp de retenție hidraulică de $\theta = \frac{V}{Q_i}$ unde variază în valorile de la 0,3 – 1,0 faptul că, factorul θ din ecuația (4.3) este în dependență liniară cu concentrația de $N-NH_4$ în influentul stațiilor de epurare, tabelele pot fi folosite și pentru alte valori θ fiind parametri constructivi individual pentru fiecare stație, folosirea variației cărora va fi expusă mai jos.

Pentru aplicarea tabelelor 4.5-4.10 pentru alți parametri decât introdus în formula de calcul al potențialului de oxidare a amoniului în stațiile de epurare se poate evalua o estimare pentru alți parametri al unei stații individuale. Exemplu de utilizare a tabelelor 4.4 – 4.10 în cazul unei stații de epurare cu următorii parametri:

Volumul bazinelor de aerare - 300 m³

Debitul influentului - 700m³/zi

Concentrația CBO_5 în influent - 400 mgO₂/L

Concentrația azot după Kjeldahl - 70 mg//L

Temperatura apelor uzate - 24°C

Timpul de retenție hidraulică $\theta = \frac{V}{Q_i} = \frac{300}{700} = 0,43 \text{ zi}^{-1}$

Fracția de bacterii autotrofe η_a pentru raportul $\frac{CBO_5}{N_{tot}} = \frac{400}{80} = 5$ este egală conform (Tabelul 5.3) cu 0,054.

În cazul când concentrația de N-NH₄ în influent stației de epurare este de 70.0 mg/L introducând coeficienții de corelare a timpului de retenție $\theta = \frac{V}{Q_i} = \frac{300}{700} = 0,43$ și fracția de bacterii autotrofe $\eta_a = \frac{0,054}{0,05} = 1,08$ se exprimă ca:

Concentrația N-NH₄ în efluentul de referință din tabel = Concentrația N-NH₄ în influentul stație reale $\frac{\theta_{tab.}}{\theta_{ef.}} \cdot \frac{\eta_{a,tab.}}{\eta_{a,ef.}} = 70 \cdot \frac{0,7}{0,43} \cdot \frac{0,05}{0,054} = 105,5$ mg/L. Din Tabelul 4.11 reiese că valoarea calculată a concentrației N-NH₄ în influent corespunde la 2 variante de condiții simulate, marcate cu culoarea albastră. Prima variantă corespunde dozei de nămol de 2200 mg/L și concentrației OD de 2,5 mg/L, iar pentru varianta a doua respectiv 2300 mg/L de nămol și 2,0 mg/L de OD.

Tabelul 4.11 Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i} = 0.7$ și temperatura apelor uzate 24 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	37.72	39.73	41.74	43.75	45.76	47.77	49.78
1.00	60.28	63.54	66.80	70.07	73.33	76.59	79.86
1.50	73.82	77.83	81.85	85.86	89.87	93.89	97.90
2.00	82.84	87.36	91.87	96.39	100.90	105.42	109.94
2.50	89.29	94.16	99.03	103.91	108.78	113.66	118.53
3.00	94.12	99.26	104.41	109.55	114.69	119.83	124.98
3.50	97.88	103.23	108.58	113.93	119.29	124.64	129.99

Pentru exemplul dat se pot alege două variante de acțiuni de operare a stației pentru a obține în efluent ape tratate conform legislației în vigoare de 2,0 mg/L de NH₄⁺, menținerea în bazinele de aerare a dozei de nămol de 2200 mg/L și un oxigen dizolvat de 2,5 mg/L sau a dozei de nămol de 2300 mg/L și un oxigen dizolvat de 2,0 mg/L. Alegerea variantei utilizate se face în baza posibilităților tehnice a utilajelor stației.

4.2 Deducerea și utilizarea ecuației de calcul a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare

În Republica Moldova, cadrul legislativ actual nu prevede metode precise de calcul pentru determinarea volumelor necesare în procesul de epurare avansată a apelor uzate, în special pentru eliminarea azotului, la etapa de proiectare a stațiilor de epurare. Această lacună legislativă obligă proiectanții să recurgă la recomandările (NCM 03.02.2015), care subliniază necesitatea efectuării

calculului în baza cercetărilor științifice și a expertizei oferite de institutele de proiectare. În acest context, a apărut necesitatea elaborării unei metode standardizate de estimare a volumelor necesare și a parametrilor esențiali, precum doza de nămol și concentrația de oxigen dizolvat în bazinele de aerare.

Procesul de nitrificare, esențial pentru eliminarea azotului din apele uzate, depinde în mare măsură de condițiile operaționale din bazinele de aerare. Doza de nămol, care influențează direct concentrația de biomasa activă, și nivelul de oxigen dizolvat, necesar pentru susținerea activității bacteriilor nitrificatoare, sunt factori critici care trebuie să fie atent monitorizați și optimizați. Insuficiența de oxigen dizolvat poate duce la inhibarea procesului de nitrificare, ceea ce ar putea cauza un impact ecologic negativ prin eliberarea necontrolată a ionului de amoniu în mediul acvatic.

În absența unor reglementări detaliate, proiectanții este necesar să se bazează pe modelele cinetice și pe studiile experimentale pentru a estima parametrii optimi și a asigura eficiența procesului de epurare. În plus, metodele de simulare a proceselor de epurare au devenit instrumente esențiale în proiectarea stațiilor moderne, permițând testarea virtuală a diferitelor scenarii operaționale și adaptarea designului stațiilor la condițiile specifice ale fiecărei localități.

Adoptarea unor practici de calcul și includerea acestora în legislația națională ar putea contribui la uniformizarea procedurilor de proiectare și la creșterea eficienței generale a stațiilor de epurare din Republica Moldova. Acest lucru este deosebit de important în contextul creșterii cerințelor de mediu și al necesității alinierii la standardele europene în domeniu.

Elaborarea unei metodologii clare și detaliate pentru calcularea volumelor necesare în procesul de epurare avansată ar trebui să includă nu doar specificații tehnice, ci și ghiduri pentru monitorizarea și ajustarea continuă a parametrilor operaționali. Aceasta ar permite stațiilor de epurare să răspundă eficient variabilității compoziției apelor uzate și să reducă la minimum impactul asupra mediului, asigurând totodată conformitatea cu reglementările internaționale.

A doua ecuație cinetică, care va fi dedusă în continuare, permite verificarea și ajustarea parametrilor constructivi (volumul bazinelor de aerare și debitul influentului) și operaționali (doza de nămol și oxigenul dizolvat în bazinele de aerare) pentru obținerea rezultatelor în conformitate cu normele legislative (Hotărârea Guvernului 2013) în vigoare pentru stațiile în curs de proiectare sau re-dimensionare. În cazul în care se dorește extinderea sau modernizarea unei stații de epurare, simulările permit evaluarea impactului potențial al noilor configurații, minimizând riscurile asociate

cu schimbările majore de infrastructură. Aceste simulări oferă o imagine clară asupra comportamentului sistemului în condiții variate, permițând proiectanților și operatorilor să anticipateze rezultate și să ajusteze parametrii înainte de implementarea efectivă.

$$S_{NH4,i} = \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH4,max}} \cdot \mu_{NH4,20C,max} e^{\chi(t-20)} \left(\frac{S_{NH4,e}}{K_{s,NH4,A} + S_{NH4,e}} \frac{S_{O_2}}{K_{s,O_2,A} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)} - \beta \right) DN \cdot \delta_b \cdot \eta_a + S_{NH4,ie} \quad (4.6)$$

Demonstrare:

Ecuția de estimare a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare se rescrie astfel:

$$S_{NH4,i} = \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH4,max}} \cdot \mu_{NH4,20C,max} e^{\chi(t-20)} DN \cdot \delta_b \cdot \eta_a \cdot \left(\frac{S_{NH4,ie}}{K_{s,NH4,A} + S_{NH4,e}} \frac{S_{O_2}}{K_{s,O_2,A} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)} - \beta \right) + S_{NH4,ie} \quad (4.7)$$

Se efectuează următoarele notații, considerând a , b și c constante:

$$y = S_{NH4,i}$$

$$x = S_{NH4,ie}$$

$$a = \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH4,max}} \cdot \mu_{NH4,20C,max} e^{\chi(t-20)} X_{Ba} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{s,O_2,A} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH,opt-pHi} - 1)}$$

$$b = K_{s,NH4,A}$$

$$c = -\beta \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH4,max}} \cdot \mu_{NH4,20C,max} e^{\chi(t-20)} X_{Ba}$$

Se obține următoarea ecuație:

$$y = \frac{ax}{b+x} + c + x$$

Se începe prin a rearanja ecuația:

$$y - c - x = \frac{ax}{b+x}$$

Înmulțim ambele părți cu $b+x$ pentru a elimina numitorul:

$$(y - c - x)(b + x) = ax$$

Extindem și simplificăm:

$$yb + yx - cb - cx - xb - x^2 = ax$$

Se grupează toți termenii care conțin x pe o singură parte:

$$x^2 + (a + b + c - y)x - (yb - cb) = 0$$

Aceasta este o ecuație de gradul doi în x de forma

$$Ax^2 + Bx + C = 0,$$

unde:

$$x = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}.$$

Substituind valorile pentru A , B și C , se obține:

$$x = \frac{-(a + b + c - y) \pm \sqrt{(a + b + c - y)^2 + 4b(y - c)}}{2}$$

Se simplifică expresia:

$$x = \frac{y - a - b - c \pm \sqrt{(y - a - b - c)^2 + 4b(y - c)}}{2}$$

sau

$$S_{NH4,ie} = \frac{S_{NH4,i} - a - b - c \pm \sqrt{(S_{NH4,i} - a - b - c)^2 + 4b(S_{NH4,i} - c)}}{2}. \quad (4.8)$$

Aceasta este soluția generală pentru $S_{NH4,e}$ în termeni de constantele a , b , c și variabila $S_{NH4,i}$. Se rezolvă ușor cu ajutorul Excel.

Prin rezolvarea acestei ecuații cu multiple variații a $\theta = \frac{V}{Q_i}$, și concentrației de NH_4^+ în influentul stației pot fi construite diagrame 3-D pentru estimarea concentrației NH_4^+ în efluentul ei. Diagrama 3-D este construită pentru o temperatură de 15°C a apelor uzate, temperatură medie minimă lunară în zona climaterică.

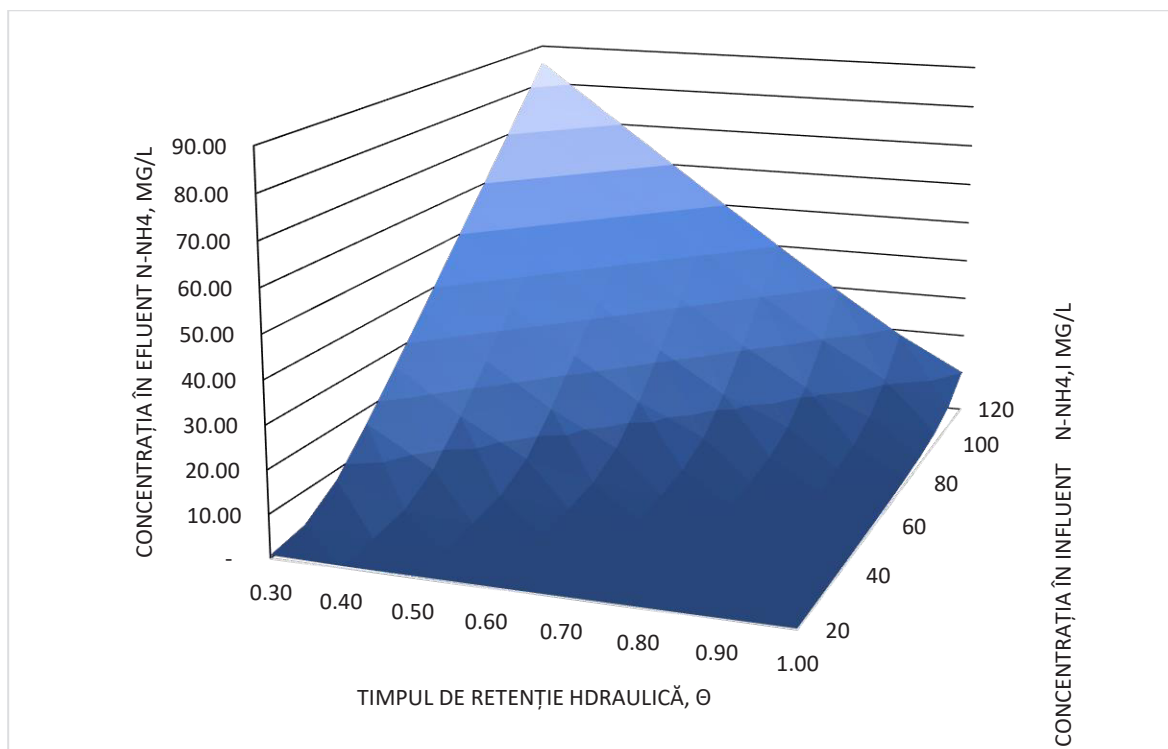


Figura 4.2 3-D diagrama a concentrației de N-NH₄, mg/L în efluentul stației de epurare în dependență de concentrația de N-NH₄, mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2000 mg/L, OD de 2,0 mg/L.

Diagrama 3D (Figura 4.2) pentru aplicare poate fi prezentată în formă tabelară (Tabelul 4.12-4.14).

Tabelul 4.12. Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare după concentrația de N-NH₄, mg/L în efluentul stației în dependență de concentrația de N-NH₄, mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2000 mg/L, OD de 2,0 mg/L.

N-NH ₄ \ θ	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
20.00	1.28	0.67	0.46	0.35	0.29	0.25	0.22	0.19
30.00	5.54	1.98	1.03	0.69	0.52	0.42	0.35	0.31
40.00	14.12	6.82	2.72	1.42	0.93	0.70	0.56	0.47
50.00	23.73	15.39	8.05	3.51	1.83	1.20	0.88	0.70
60.00	33.56	24.94	16.63	9.24	4.33	2.28	1.47	1.08
70.00	43.46	34.72	26.13	17.85	10.41	5.17	2.76	1.77
80.00	53.40	44.60	35.88	27.31	19.04	11.56	6.05	3.27
90.00	63.36	54.53	45.74	37.04	28.48	20.22	12.70	6.94
100.00	73.33	64.47	55.65	46.88	38.18	29.64	21.38	13.82
110.00	83.30	74.43	65.59	56.77	48.01	39.32	30.79	22.54

Pentru diferite valori operaționale de oxigen dizolvat și doză de nămol ce sunt practicabile în exploatarea stațiilor pentru dimensionarea lor la stadiul de proiectare se pot construi o multitudine de diagrame 3-D și tabele aplicative.

Tabelul 4.13. Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare după concentrația de N-NH₄, mg/L în efluentul stației în dependență de concentrația de N-NH₄, mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2000 mg/L, oxigenul dizolvat de 2,5 mg/L.

N-NH ₄ i\θ	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
20.00	1.06	0.58	0.41	0.31	0.26	0.22	0.20	0.18
30.00	4.30	1.55	0.86	0.59	0.46	0.37	0.32	0.28
40.00	12.27	5.11	2.03	1.14	0.78	0.60	0.49	0.41
50.00	21.76	12.95	5.85	2.50	1.42	0.97	0.74	0.60
60.00	31.54	22.32	13.60	6.54	2.96	1.70	1.17	0.89
70.00	41.43	32.05	22.87	14.23	7.19	3.42	1.98	1.36
80.00	51.36	41.90	32.55	23.41	14.83	7.81	3.86	2.27
90.00	61.31	51.81	42.37	33.04	23.95	15.42	8.41	4.31
100.00	71.27	61.74	52.25	42.83	33.53	24.48	16.00	8.99
110.00	81.25	71.70	62.17	52.70	43.29	34.02	25.00	16.56

Tabelul 4.14. Aplicația pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare după concentrația de N-NH₄, mg/L în efluentul stației în dependență de concentrația de N-NH₄, mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de 15 °C , doza de nămol 2400 mg/L, oxigenul dizolvat de 2,5 mg/L.

N-NH ₄ i\θ	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
20.00	0.71	0.43	0.31	0.25	0.21	0.18	0.16	0.15
30.00	2.20	0.94	0.59	0.44	0.35	0.29	0.25	0.22
40.00	7.58	2.37	1.14	0.74	0.55	0.44	0.37	0.32
50.00	16.37	7.01	2.50	1.30	0.87	0.65	0.52	0.44
60.00	25.97	15.27	6.54	2.60	1.44	0.98	0.75	0.60
70.00	35.78	24.68	14.23	6.15	2.68	1.56	1.09	0.84
80.00	45.67	34.40	23.41	13.25	5.84	2.74	1.67	1.18
90.00	55.60	44.25	33.04	22.18	12.35	5.58	2.80	1.76
100.00	65.55	54.15	42.83	31.70	20.99	11.52	5.36	2.84
110.00	75.51	64.08	52.70	41.43	30.37	19.83	10.77	5.18

În tabele pe bara de sus sunt valorile calculate a timpului de retenție hidraulic θ , 1/zi, pe bara din stânga concentrația de N-NH_4 în influent, mg/L (Povar et al. 2024; Povar și Vișnevschi 2025).

Tabelele (4.12-4.14) se aplică pentru calculul parametrilor tehnologici în stadiul proiectării și a estima valorile de bază pentru a fi menținut procesul de oxidare a amoniului și a micșora impactul ecologic negativ prin eliberarea necontrolată a ionului de amoniu în mediul acvatic.

Pe baza acestor aplicații și datelor din caietul de sarcini pentru proiectarea și construcția unei stații de epurare pentru o localitate, unde se prezintă debitul și concentrația de N-NH_4 în influent, temperatura apelor uzate medie lunară pe perioada rece se poate dimensiona:

Volumul bazinelor de aerare $V = \theta \cdot Qi$ ce se reflectă în costurile capitale de construcții;
Concentrația de oxigen dizolvat – valoare ce se include în calculul tehnologic de necesitate de aer pentru procesul de epurare și dictează selectarea utilajului suflantelor;
Doza de nămol - valoare ce se include în calculul tehnologic pentru procesul de sedimentare secundară și dictează tipul, constructivul și dimensiunile decantorului secundar.

Exemplu:

Debitul influentului - $1000 \text{ m}^3/\text{zi}$ Concentrația de N-NH_4 în influent - $60,0 \text{ mg/L}$

Din tabelele (5.12-5.14) se selectează valorile aplicative (marcate cu roșu) ale timpului optim de retenție hidraulic:

Pentru **doza de nămol 2000 mg/L , oxigenul dizolvat de $2,0 \text{ mg/L}$** , θ este necesar să fie minimum $0,9$ iar volumul bazinelor de aerare va fi $V = \theta \cdot Qi = 0,9 \text{ 1/zi} \cdot 1000 \text{ m}^3/\text{zi} = 900 \text{ m}^3$.

Pentru **doza de nămol 2000 mg/L , oxigenul dizolvat de $2,5 \text{ mg/L}$** , θ este necesar de $0,8$ iar volumul bazinelor de aerare va fi $V = \theta \cdot Qi = 0,8 \text{ 1/zi} \cdot 1000 \text{ m}^3/\text{zi} = 800 \text{ m}^3$.

Pentru **doza de nămol 2400 mg/L , oxigenul dizolvat de $2,5 \text{ mg/L}$** , θ este necesar de $0,7$ iar volumul bazinelor de aerare va fi $V = \theta \cdot Qi = 0,7 \text{ 1/zi} \cdot 1000 \text{ m}^3/\text{zi} = 700 \text{ m}^3$.

Pentru aplicații: Cu culoarea albastră sunt marcate valorile scontate pentru parametrul de N-NH_4^+ în efluentul stației de epurare în curs de proiectare sub nivelul cerut de documentele legale, pentru Republica Moldova, iar cu culoarea roșie sunt marcate valorile de nivelul minim pentru estimarea valorile constructive și operaționale în scopul selectării parametrilor cheie în proiectarea și construcția stațiilor noi cu performanțe avansate.

4.3 Concluzii la capitolul 4

1. Introducerea și utilizarea ecuațiilor cinetice în procesul de operare și proiectare a stațiilor de epurare reprezintă o abordare inovatoare pentru Republica Moldova, unde până în prezent nu au fost utilizate metode avansate de simulare și optimizare a proceselor de epurare.
2. Aceste ecuații permit operatorilor să ajusteze în timp real parametrii critici, cum ar fi concentrația de oxigen dizolvat și doza de nămol activat, asigurând astfel o eficiență maximă a procesului de epurare.
3. Ecuațiile cinetice oferă posibilitatea de a simula diferite scenarii operaționale, facilitând identificarea condițiilor optime de funcționare fără a interveni fizic în proces, ceea ce este o premieră pentru practica de operare a stațiilor de epurare din Republica Moldova.
4. În absența unor reglementări naționale detaliate, aceste ecuații devin un instrument valoros pentru proiectanți, permițându-le să dimensioneze și să optimizeze infrastructura stațiilor de epurare în funcție de specificul localității și al compoziției apelor uzate.
5. Ecuațiile propuse oferă o flexibilitate sporită în adaptarea proceselor de epurare la variațiile sezoniere și la modificările compoziției apelor uzate, ceea ce contribuie la menținerea performanței optime a stațiilor.
6. Prin aplicarea acestor ecuații, se poate controla mai eficient rata de nitrificare și alte procese biochimice, reducând astfel impactul negativ al apelor uzate asupra mediului și contribuind la respectarea normelor de mediu.
7. Implementarea acestor ecuații în practica de operare și proiectare poate conduce la o uniformizare a procedurilor la nivel național, facilitând alinierea Republicii Moldova la standardele europene în domeniul tratării apelor uzate.

5. Termodinamica procesului de îndepărtare a compușilor azotului și fosforului din apele uzate sub formă de struvit

5.1 Analiză termodinamică conceptuală a procesului de cristalizare a struvitului

S-a efectuat o analiză termodinamică a compoziției chimice a apelor uzate pentru a stabili condițiile optime pentru precipitarea struvitului. Utilizând datele termodinamice selectate pentru speciile relevante, s-au investigat domeniile de stabilitate termodinamică ale fazei solide și distribuția speciilor chimice solubile și insolubile în funcție de pH-ul soluției și diverse concentrații totale ale reactivilor în amestecurile omogene și eterogene analizate. Mobilitatea ionului de magneziu și a altor specii metalice este evident influențată de calitatea fazelor solide și factorii de mediu. Pentru a analiza speciația metalelor grele atât în fazele solide, cât și lichide (apele uzate), ceea ce implică examinarea distribuției diferitelor specii metalice în sistemele bifazice, s-a utilizat abordarea termodinamică detaliată într-o serie de lucrări (Povar & Rusu 2012; Povar & Spinu 2014; Povar & Spinu 2016a; Povar & Spinu 2016b; Povar et al. 2022; Zinicovscaia et al. 2018). Bazându-se pe această abordare, diagramele de echilibru chimic eterogen sunt utilizate pentru reprezentarea grafică a echilibrelor complexe și a distribuției speciilor solubile și insolubile în sistemele studiate. Această abordare aplică relațiile termodinamice cuplate cu constrângerile originale de bilanț masă, exprimând în mod explicit fazele solide. Au fost examinate diverse minerale cu o formulă generală $Me_mH_n(OH)_pA_qL_r(s)$ reprezentând speciile insolubile de metale grele. Solubilitatea lor este influențată de echilibrul de dizolvare-precipitare descris mai jos (K_S reprezintă constanta de echilibru, care în acest caz este produsul de solubilitate a struvitului):

$$\frac{1}{m} Me_mH_n(OH)_pA_qL_r(s) + \frac{p}{m} H = Me + \frac{n+p}{m} H + \frac{p}{m} OH + \frac{q}{m} A + \frac{r}{m} L, \quad K_S \quad (5.1)$$

Sarcinile speciilor sunt excluse pentru simplitate. În această formulă, A și L reprezintă doi liganzi, cum ar fi ioni de amoniu și fosfat în sărurile mixte slab solubile, cum ar fi struvitul $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(s)$. Formula generală mai ia în considerare formarea de minerale precum hidroxizii metalici $Me(OH)_n(s)$, săruri mixte precum hidroxiapatită $Ca_5(PO_4)_3OH(s)$, monetit $CaHPO_4(s)$ etc. Pentru a compara valorile totale ale energiei Gibbs pentru diferite minerale, referința în ecuația (5.1) se face la o mol de ion al metalului greu Me .

Mai multe studii (Povar & Rusu 2012; Povar & Spinu 2014; Povar & Spinu 2016a; Povar & Spinu 2016b; Povar et al. 2022) au introdus o metodologie termodinamică pentru a explora echilibrele chimice complexe în condiții reale, luând în considerare reacțiile de formare intricate din sistemele

eterogene multicomponente. Aceste sisteme sunt delimitate ca sisteme bifazice, cuprinzând ”fază solidă – soluție saturată”, în care au loc numeroase reacții simultane, fiecare contribuție la reacție depinzând de compoziția chimică a sistemului, în special de raportul de concentrație al componentelor sale. Esența acestei abordări constă în examinarea termodinamică a condițiilor de proces pe baza caracteristicilor termodinamice generale. Autorii (Povar & Rusu 2012; Povar & Spinu 2014; Povar & Spinu 2016a; Povar & Spinu 2016b; Povar et al. 2022) au demonstrat că în cazul reacțiilor de formare a complexilor din sistemele eterogene multicomponente, schimbarea globală în energia Gibbs nu poate fi reprezentată ca o sumă a contribuțiilor individuale ale reacțiilor. Expresia de calcul al energiei Gibbs globale (ΔG) (5.2) pentru procesele analizate a fost derivată similar cu (Povar & Rusu 2012; Povar & Spinu 2014; Povar & Spinu 2016b; Ziniovscia et al. 2018):

$$\Delta G_S = -RT \ln \frac{C_{Me}^r}{C_{Me}^0} - \frac{q}{m} RT \ln \frac{C_A^r}{C_A^0} - \frac{r}{m} RT \ln \frac{C_L^r}{C_L^0} \quad (5.2)$$

Prin semnul și valoarea lui ΔG_S , pot fi determinate posibilitatea formării sării slab solubile și completitudinea precipitării în condițiile specificate. Astfel, pentru $\Delta G_S > 0$ are loc precipitarea, în caz contrar, dacă $\Delta G_S < 0$, atunci faza solidă nu se formează. Egalitatea $\Delta G_S = 0$ reflectă începutul precipitării-dizolvării sării slab solubile. În această ecuație, C_i^0 reprezintă concentrația totală a speciei ”i” în amestecul eterogen, iar C_i^r este concentrația sa reziduală în soluție, respectiv. În scenariul formării doar a hidroxidului insolubil $Me(OH)_{n(S)}$, (5.3) se simplifică semnificativ:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{C_{Me}^r}{C_{Me}^0} \quad (5.3)$$

Pentru a crea un diagramă comprehensivă, în scenariul unei soluții omogene apoase ($\Delta G < 0$), fracțiile molare ale soluției sunt determinate folosind ecuațiile obișnuite utilizate pentru construirea diagramelor de distribuție a speciilor convenționale (Butler & Cogley 1998) (Figuri. S1-S3, Anexa 2).

Apele uzate multicomponente conțin numeroși anioni organici și anorganici, care pot acționa ca agenți de complexare prin formarea de complecși termodinamic stabili cu ioni metalelor grele. Prezența lor are potențialul de a modifica semnificativ echilibrul chimic complex și distribuția speciilor solubile și insolubile care conțin ioni metalelor grele. Frațiile molare ale tuturor speciilor f_{ij} care conțin ionul metalic, în cadrul domeniului de stabilitate termodinamică a fazei solide stabilit de ecuația (5.4), sunt calculate folosind ecuația bilanțului de masă (BM):

$$C_{Me}^0 = \Delta C_{Me} + [Me] + \sum_{i=1} [Me(OH)_i] + \sum_{k=1} [Me A_k] + \sum_{l=1} [Me L_l] + \dots = \Delta C_{Me} + C_{Me}^r \quad (5.4)$$

În această ecuație, contribuția fazei solide ΔC_{Me} este exprimată explicit, reprezentând cantitatea de ion metalic precipitat (în mol) pe unitate de volum a soluției (în litri), constituind esențialmente concentrația molară, în rând cu hidroxocomplecșii $Me(OH)_i$, complecșii cu agenții de complexare A și L etc. (de obicei în condiții de exces de liganzi, $C_A^0, C_L^0 \dots \gg C_{Me}^0$). În ecuația (5.5), prin C_{Me}^0 este notată concentrația totală (inițială) a ionului metalic în amestecul eterogen și concentrația sa reziduală C_{Me}^r în soluția apoasă. Din compoziția stoichiometrică a mineralelelor de tip $Me_m H_n(OH)_p A_q L_r(S)$ pot fi derivate următoarele relații (Povar et al. 2022):

$$\frac{1}{m} \Delta C_{Me} = \frac{1}{q} \Delta C_A = \frac{1}{r} \Delta C_L = \frac{1}{p} \Delta C_{OH} \quad (5.5)$$

Pentru formarea sării mixte slab solubile, cum ar fi $Me_m H_n(OH)_p A_q L_r(S)$, sunt necesare ecuații suplimentare ale bilanțului de masă pentru anioni A și L . De exemplu, dacă anionul A este precipitat, o astfel de ecuație ia în considerare potențiala sa protonare cât și formarea complecșilor neutri și protonați cu ionul metalic Me :

$$C_A^0 = \Delta C_A + [A] + \sum_{v=1} [H_v A] + \sum_{w=1} w [MA_w] + \sum_{y=1} y [MH_y A] = \Delta C_A + C_A^r \quad (5.6)$$

În continuare sunt examinate trei cazuri specifice al sistemului eterogen:

a) Dacă faza solidă constă din $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, cele trei ecuații ale **BM**, având în vedere echilibrele posibile în soluție pentru atât cationi, cât și anioni (Anexa 1, Tabelul 1), sunt (din stoichiometria fazei solide, $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$, rezultă că $\Delta C_{Mg^{2+}} = \Delta C_{PO_4^{3-}} = \Delta C_{NH_4^+}$):

$$\begin{aligned} C_{Mg^{2+}}^0 &= \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [Mg(OH)_2] + [MgPO_4^-] + [MgHPO_4(aq)] + \\ &[MgH_2PO_4^+] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{Mg^{2+}}^r \\ C_{PO_4^{3-}}^0 &= \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \sum_{j=0}^{j=3} [H_j PO_4^{j-3}] + \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_n PO_4^{2+n-3}] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{PO_4^{3-}}^r \quad (5.7) \\ C_{NH_4^+}^0 &= \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [NH_4^+] + [NH_3] \end{aligned}$$

Astfel, se obține un sistem din trei ecuații cu patru necunoscute: $\Delta C_{MgNH_4PO_4}$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ și $[NH_4^+]$.

A patra necunoscută, concentrația de echilibru $[Mg^{2+}]$, este calculată din valoarea produsului de solubilitate a $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(S)$

$$[Mg^{2+}] = K_{S(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)} [NH_4^+]^{-1} [PO_4^{3-}]^{-1}.$$

Concentrația de echilibru $[NH_3]$ este calculată din constanta de disociere $\log K_d = -9.25$ a reacției:

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+, K_d = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}, [NH_3] = \frac{K_d[NH_4^+]}{[H^+]}$$

b) Se va examina un caz mai dificil care investighează două faze solide și încorporează atât $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$, cât și $Mg(OH)_{2(s)}$. Prezența simultană a acestor două faze nu a fost anterior investigată în ecuațiile bilanțului de masă (**BM**) conform abordării dezvoltate anterior (Povar & Rusu 2012; Povar et al. 2022; Povar et al. 2024). Adăugarea mai multor faze solide crește numărul de parametri necunoscuți, ceea ce conduce la o complexitate mai mare a modelului. Acest lucru explică de ce multe dintre lucrările publicate s-au concentrat exclusiv pe precipitarea struvitului, adică a unei faze solide. Cele trei ecuații de bilanț de masă iau următoarea formă:

$$C_{Mg^{2+}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \Delta C_{Mg(OH)_2} + C_{Mg^{2+}}^r$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \sum_{j=0}^{j=3} [H_j PO_4^{j-3}] + \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_n PO_4^{2+n-3}] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{PO_4^{3-}}^r \quad (5.8)$$

$$C_{NH_4^+}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + NH_4^+ + NH_3$$

În acest caz, se obține un sistem de trei ecuații cu cinci necunoscute: $\Delta C_{MgNH_4PO_4}$, $\Delta C_{Mg(OH)_2}$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ și $[NH_4^+]$. A patra necunoscută, concentrația de echilibru a ionului de magneziu $[Mg^{2+}]$, este calculată din valoarea produsului de solubilitate a $Mg(OH)_{2(s)}$:

$$Mg(OH)_{2(s)} + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O, K_{S(Mg(OH)_2)} = [Mg^{2+}][H^+]^{-2} \quad (5.9)$$

A cincea necunoscută, concentrația de echilibru a ionului de amoniu, este calculată prin expresia obținută din combinarea a două produse de solubilitate:

$$[NH_4^+] = \frac{K_{S(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)}}{K_{S(Mg(OH)_2)}[H^+]^2[PO_4^{3-}]}$$

c) Faza solidă este prezentă doar sub forma $Mg(OH)_{2(s)}$. Ecuațiile bilanțului de masă sunt exprimate astfel:

$$C_{Mg^{2+}}^0 = C_{Mg^{2+}}^r + \Delta C_{Mg(OH)_2} \quad (5.10)$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_n PO_4^{2+n-3}] = C_{PO_4^{3-}}^r$$

Există două ecuații (9) și trei necunoscute: $\Delta C_{Mg(OH)_2}$, $[Mg^{2+}]$ și $[PO_4^{3-}]$. Concentrația de echilibru al $[Mg^{2+}]$ este calculată din valoarea produsului de solubilitate al $Mg(OH)_2(s)$. Raportul dintre cantitatea ΔC_{Me} și concentrația totală a ionului metalic C_{Me}^0 de fapt reprezintă gradul de precipitare a ionului metalic, fiind un criteriu important în procesul de precipitare γ (Povar & Spinu 2016a):

$$\gamma = \frac{C_{Me}^0 - C_{Me}^r}{C_{Me}^0} = \frac{\Delta C_{Me}}{C_{Me}^0} \quad (5.11)$$

În toate cazurile examinate este necesar de rezolvat un set de ecuații neliniare, inclusiv ecuații de echilibru și al bilanțului de masă (MB). Folosind ecuațiile combinate ale LMA (Linear Mass Action) (Tabelul 1, Anexa 1) și MB, se pot calcula diagramele de distribuție a ionilor de magneziu atât în faza solidă, cât și în cea lichidă (specii în soluție apoasă). Aceste diagrame reprezintă echilibrul chimic eterogen. În cazul formării struvitului, fracțiile molare ale speciilor insolubile și solubile care conțin ion de magneziu iau următoarea formă (pentru simplitate, încărcarea speciilor este exclusă):

$$f_s = \frac{\Delta C_{Mg}}{C_{Mg}^0}; \gamma_{Mg} = \frac{[Mg]}{C_{Mg}^0}; \quad f_i = \frac{[Mg(OH)_i]}{C_{Mg}^0}, \quad \text{where } i = 1 \text{ or } 2;$$

$$f_{MgH_2PO_4} = \frac{[MgH_2PO_4]}{C_{Mg}^0}; \quad f_{MgHPO_4} = \frac{[MgHPO_4]}{C_{Mg}^0}; \quad f_{MgPO_4} = \frac{[MgPO_4]}{C_{Mg}^0}; \quad f_{tot} = \frac{C_{Mg}^r}{C_{Mg}^0} \quad (5.12)$$

Indicele de jos „*tot*” simbolizează suma fracțiilor molare parțiale ale tuturor speciilor solubile. Din expresiile (5.12) rezultă următoarea identitate:

$$f_s + f_{tot} = f_s + f + f_{MgOH} + f_{Mg(OH)_2} + f_{MgPO_4} + f_{MgHPO_4} + f_{MgH_2PO_4} = 1$$

Diagramele eterogene, în mare parte, sunt similare cu diagramele de distribuție a speciilor în sistemele omogene. Ultimele sunt de obicei încadrate în coordonatele $f_i(pH)$, deoarece în absența complexilor polinucleari fracțiile molare parțiale ale speciilor f_i în soluția apoasă sunt funcții numai de pH-ul soluției și nu depind de concentrațiile inițiale ale componentelor. În cazul echilibrelor eterogene, fracțiile molare parțiale ale speciilor depind și de compoziția inițială a amestecului. Prin urmare, este rezonabil ca diagramele să se potrivească în coordonate (f_i, pH) , în timp ce valorile altor cantități sunt menținute constante. Procesul de construire a diagramelor eterogene implică mai mulți pași cheie (Povar & Rusu 2012):

i) Determinarea termodinamică a zonei de stabilitate a mineralelor. Aceasta implică calcularea valorilor energiei Gibbs pentru procesul examinat folosind ecuațiile (5.2);

- ii) Calcularea fracțiilor molare parțiale (f_i) ale tuturor speciilor care conțin ionul de magneziu în aria de stabilitate termodinamică a mineralului stabilită în etapa precedentă, folosind ecuațiile (5.12);
- iii) Pentru a completa diagrama, în cazul soluției apoase omogene, fracțiile molare parțiale sunt calculate folosind ecuațiile utilizate în mod obișnuit pentru construirea diagramelor convenționale de distribuție a speciilor. În acest scenariu, când sunt îndeplinite condițiile de formare a speciilor mononucleare, valorile f_i rămân independente de concentrațiile inițiale ale componentelor.

5.2 Determinarea termodinamică a condițiilor optime de cristalizare a struvitului

Principalele specii chimice solubile analizate în această lucrare în apa uzată sintetică și apele uzate reale sunt ioni cum PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, Mg^{2+} , $MgOH^+$, $Mg(OH)_{2(aq)}$, $MgPO_4^-$, $MgHPO_{4(aq)}$, $MgH_2PO_4^+$ și speciile insolubile, inclusiv $Mg(OH)_{2(s)}$, $Mg_3(PO_4)_{2(s)}$, $MgHPO_{4(s)}$, $Mg_3(PO_4)_{2(s)} \cdot 8H_2O$, $Mg_3(PO_4)_{2(s)} \cdot 22H_2O$, și struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$. În plus, efluentul de la digestia de nămol folosit poate conține mai multe specii chimice ca $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(OH)_{2(s)}$, $CaCO_{3(s)}$, $CaMg(CO_3)_{2(s)}$, alți ioni ai metalelor grele și compuși organici. Cu toate acestea, impactul lor asupra echilibrului chimic și validarea modelului este limitat datorită concentrațiilor scăzute. În calculele noastre, formarea tuturor speciilor solubile menționate mai sus a fost luată în considerare. Pentru a simula precipitarea pe termen scurt a fazelor solide pe baza rezultatelor experimentale și a revizuirii literaturii, au fost luate în considerare următoarele specii insolubile: struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$, brucit $Mg(OH)_{2(s)}$, newberit $CaHPO_{4(s)}$ și magnetit $CaHPO_4$. În prezența ionilor de potasiu și sodiu, s-a luat în considerare și formarea speciilor insolubile $MgKPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$ și $MgNaPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$. Precipitatele precum hidroxiapatit, fosfat de octacalcium, fosfat tricalcic, dolomit, huntit și calcit au fost excluse din model din cauza vitezelor lor de formare lentă. Forța ionică poate afecta precipitarea struvitului în funcție de interacțiunile chimice și concentrații, dar este considerată neglijabilă în acest studiu. O investigație suplimentară a influenței forței ionice asupra precipitării struvitului ar putea fi justificată.

Tabelul 5.1 prezintă potențialele faze solide formate în timpul cristalizării struvitului. În Tabelul 5.2, sunt compilate condițiile inițiale de reacție pentru diferite tipuri de compoziții de ape uzate sintetice și reale.

Tabelul 5.1 Potențiale faze solide formate în timpul cristalizării struvitului

Nume	Formula	Referința
Struvit	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(S)}$	(Çelen et al. 2007; Crutchik et al. 2013; Lee et al. 2013; Li et al. 2019; Liu et al. 2013; Uysal et al. 2010)
Na-struvit	$MgNaPO_4$	(Di Iaconi et al. 2010; Marti et al. 2010; Pastor et al. 2010)
K-struvit	$MgKPO_4$	(Di Iaconi et al. 2010; Marti et al. 2010; Pastor et al. 2010)
Newberit	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O_{(S)}$	(Çelen et al. 2007; Li et al. 2019)
Bobierit	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O_{(S)}$	(Crutchik et al. 2013)
Hidroxiapatit	$Ca_5(PO_4)_3OH_{(S)}$	(Lee et al. 2013)
Whitelockit	$Ca_3(PO_4)_2_{(S)}$	(Lee et al. 2013)
Octacalcium fosfat	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O_{(S)}$	(Lee et al. 2013)
Monenit	$CaHPO_4_{(S)}$	(Çelen et al. 2007; Li et al. 2019; Liu et al. 2013)
Brushit	$CaHPO_4_{(S)} \cdot 2H_2O_{(S)}$	(Çelen et al. 2007)
Brucit	$Mg(OH)_2_{(S)}$	(Çelen et al. 2007; Li et al. 2019; Liu et al. 2013)

Tabelul 5.2. Condiții de reacție inițiale pentru diferite compoziții de ape uzate sintetice și reale (cazuri de precipitare a struvitului și date inițiale luate în considerare pentru calcule termodinamice).

Nr	Tipul apei uzate și temperatura	$C_{Mg^{2+}}^0$, mol·L ⁻¹	$C_{PO_4^{3-}}^0$, mol·L ⁻¹	$C_{NH_4^+}^0$, mol·L ⁻¹	$C_{Ca^{2+}}^0$, mol·L ⁻¹	pH	Referințe
1	Apa uzată sintetică, 20.0 °C	1.33·10 ⁻² 1.33·10 ⁻² 2.90·10 ⁻³ 2.90·10 ⁻³ 1.33·10 ⁻²	3.10·10 ⁻³ 7.00·10 ⁻⁴ 3.10·10 ⁻³ 7.00·10 ⁻⁴ 3.10·10 ⁻³	1.72·10 ⁻² 1.72·10 ⁻² 1.72·10 ⁻² 8.00·10 ⁻² 8.00·10 ⁻²	1.40·10 ⁻³ 1.40·10 ⁻³ 1.40·10 ⁻³ 1.40·10 ⁻³ 6.50·10 ⁻³	9.0	(Li et al. 2019)
2	Apa uzată sintetică, 20.0 °C	4.1·10 ⁻³	1.3·10 ⁻³	3.32·10 ⁻³	-	6.0 ÷ 10.5	(Booker et al. 1999)
3	Model de apă uzată, 22.0 °C	Raport în greutate Mg : P : N = 24 : 31 : 14	1.05·10 ⁻³	1.66·10 ⁻²	raportul Ca/P < 0.5 la pH = 8.7 Ca/Mg < 0.5	8.7 ÷ 9.7	(Lee et al. 2016)
4	Ape uzate provenite de la creșterea porcilor, 23.0 °C	1.92·10 ⁻⁵	1.63·10 ⁻³	1.01·10 ⁻²	-	8.4 8.7 9.0	(Natividad-Marin et al. 2023; Nelson et al. 2003)
5	Lichid sintetic digerat, 25.0 °C	2.62·10 ⁻³	1.74·10 ⁻³	4.50·10 ⁻²	1.22·10 ⁻³	8.81	(Natividad-Marin et al. 2023; Quintana et al. 2005)
6	Soluție nutritivă sintetică, 25.0 °C	3.50·10 ⁻³ , $C_{Cl^-}^0 = 7.00 \cdot 10^{-3}$	7.00·10 ⁻³	7.00·10 ⁻³	-	9.0	(Le Corre et al. 2007; Natividad-Marin et al. 2023)

7	Ape uzate brute ajustate cu reactivi chimici, 37.0 °C	$1.00 \cdot 10^{-1}$, $C_K^0 = 5.50 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	8.5	(Natividad-Marin et al. 2023; Türker & Celen 2007)
8	Supernatant sintetic, 20.0 °C	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$9.85 \cdot 10^{-4}$	$4.28 \cdot 10^{-2}$	-	8.51	(Natividad-Marin et al. 2023; Rahaman et al. 2008)
9	Nutrient sintetic, 25 °C	$8.27 \cdot 10^{-3}$	$6.52 \cdot 10^{-3}$	$4.78 \cdot 10^{-2}$	-	8.0	(Natividad-Marin et al. 2023; Iqbal et al. 2008)
10	Ape uzate brute, 22.2 ÷ 27.8 °C	$2.4 \cdot 10^{-4} \div$ $3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4} \div$ $1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.49 \cdot 10^{-3} \div$ $6.01 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-4} \div$ $1.36 \cdot 10^{-3}$	8.04- 9.20	(Fattah et al. 2008; Sarria et al. 2022; von Sperling 2007; Zenah et al. 2012)
11	Ape uzate municipale tratate, 24.0 ÷ 29.6 °C	$8.0 \cdot 10^{-5} \div$ $6.0 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-5} \div$ $3.3 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4} \div$ $3.21 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4} \div$ $1.30 \cdot 10^{-3}$	7.64- 8.50	(Fattah et al. 2008; Sarria et al. 2022; von Sperling 2007; Zenah et al. 2012)
12	Valori de referință pentru apele uzate, 15.3 ÷ 34.0 °C	$1.7 \cdot 10^{-4} \div$ $7.0 \cdot 10^{-4}$ $6.0 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-5} \div$ $1.6 \cdot 10^{-4}$ $1.4 \cdot 10^{-4}$ $4.4 \cdot 10^{-4} \div$ $1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \div$ $1.9 \cdot 10^{-3}$ $2.77 \cdot 10^{-2} \div$ $5.07 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	6.7- 8.0 7.2- 8.4	(Fattah et al. 2008; Peng et al. 2018; Sarria et al. 2022; von Sperling 2007; Zenah et al. 2012)

13	Apa uzată sintetică, 25.0 ± 1 °C	Raport în greutate Mg : P = 1.0 $C_{Mg^{2+}}^0 + C_{Ca^{2+}}^0 =$ $C_{PO_4^{3-}}^0$	1.6 · 10 ⁻³	3.9 · 10 ⁻²	raport de greutate Ca : Mg = 0.1 : 3.1 2.1 : 1 3 : 2	9.0	(Liu & Wang 2019)
14	Apa uzată sintetică, Temperatura de cameră	3.95 · 10 ⁻³ 3.95 · 10 ⁻³ 3.95 · 10 ⁻³ 1.97 · 10 ⁻³ 9.90 · 10 ⁻⁴	2.0 · 10 ⁻³ 2.0 · 10 ⁻³ 2.0 · 10 ⁻³ 2.0 · 10 ⁻³ 2.0 · 10 ⁻³	3.99 · 10 ⁻² 3.99 · 10 ⁻² 3.99 · 10 ⁻² 3.99 · 10 ⁻² 3.99 · 10 ⁻²	1.00 · 10 ⁻³ 2.00 · 10 ⁻³ 4.00 · 10 ⁻³ 1.00 · 10 ⁻³ 1.00 · 10 ⁻³	6.0- 12.0	(Wang et al. 2005)
15	Apa uzată reală, 25.0 °C Apa uzată sintetică, 25.0 °C	Raport în greutate Mg : N : P = 1 : 74.9 : 1.8 Raportul molar Mg : N : P = 1.2 : 1.0 : 1.0	2.3 · 10 ⁻³	9.8 · 10 ⁻⁵	-	8.17	(Kim et al. 2017)
16	Apa uzată sintetică, 25.0 °C	1.34 · 10 ⁻³ Raport molar Mg : N : P 1.2 : 3.0 : 1.0 6 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	1.5 · 10 ⁻²	2.17 · 10 ⁻³	6.5 ÷ 11.5	(Hao et al. 2008)

Diagramele construite în acest studiu, care ilustrează variația energiei Gibbs totale, simplifică identificarea zonei de stabilitate a fazelor solide în funcție de compoziția inițială a sistemelor multicomponente. Calculul $\Delta G_S(pH)_{c_i}$ pentru procesul global de precipitare-dizolvare a struvitului în funcție de compoziția chimică relevă faptul că intervalul de pH al stabilității sale termodinamice depinde de compoziția chimică a amestecului eterogen. Figura 5.1 ilustrează modificarea energiei Gibbs odată cu pH-ul în sistemele ”soluție apoasă saturată – struvit” la diferite concentrații ale componentelor individuale. Aceste date demonstrează că concentrația reziduală de magneziu poate fluctua semnificativ pentru același nivel de pH. Prin urmare, pH-ul singur nu reglementează exclusiv concentrația de magneziu solubil. Analiza datelor calculate indică faptul că zonele de stabilitate termodinamică ale mineralelor examinate se extind semnificativ cu concentrații totale (inițiale) mai mari. Prin urmare, parametrii cheie implicați în chimia soluției de struvit sunt pH-ul și concentrația inițială a reactanților. Examinarea termodinamică a echilibrelor chimice complexe în amestecurile analizate sugerează că la concentrații scăzute de ioni de magneziu și la concentrații scăzute de liganzi anorganici, formarea fazelor solide asemănătoare struvitului nu are loc (Figura 5.1). Pentru compoziția chimică $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (setul **A**), struvitul se formează în întregul interval de pH investigat. Odată cu diluarea soluției, intervalul de stabilitate termodinamică a struvitului se îngustează. Pentru compoziția chimică $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (setul **B**), precipitarea începe după pH-ul 8.5, când este satisfăcută condiția $\Delta G_S > 0$. Cu toate acestea, pentru compoziția $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, struvitul nu precipită deloc, deoarece $\Delta G_S < 0$. Mai mult, pH-ul amestecurilor eterogene, corespunzător stabilității termodinamice maxime a struvitului, variază în funcție de compoziția chimică inițială. Astfel, pentru setul de concentrație **A**, precipitarea maximă a struvitului are loc la o valoare a pH-ului de aproximativ 10.4, în timp ce pentru setul **B**, aceasta se încadrează în intervalul de pH 10.0 - 10.2.

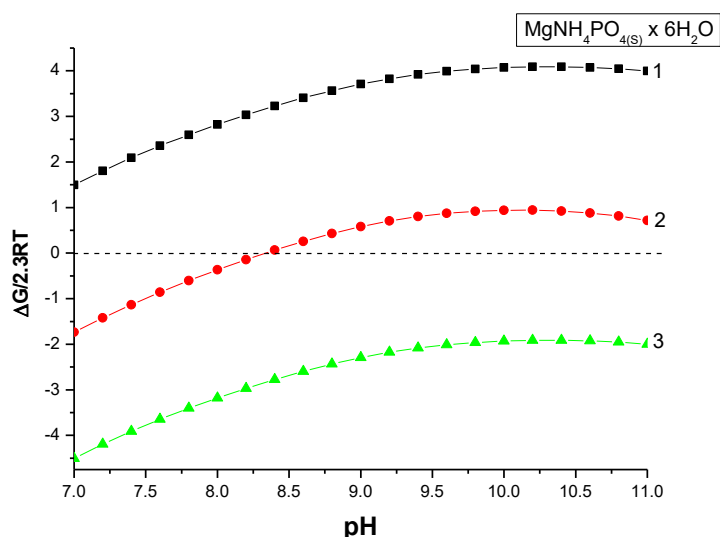


Figura 5.1 Variația energiei Gibbs totale în funcție de pH pentru procesul de precipitare-dizolvare în sistemul: $MgNH_4PO_{4(s)} \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. C_i^0 , mol·L⁻¹:

$$1. C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}; C^0(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-2}; C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2};$$

$$2. C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}; C^0(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-3}; C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3};$$

$$3. C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}; C^0(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-4}; C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Diagramele eterogene ale distribuției speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$ - soluție apoasă saturată sunt ilustrate în Figura 5.2 și 5.3, pentru seturile A și B. Aceste diagrame evidențiază clar repartiția diferitelor specii chimice ale ionilor de magneziu atât în faza solidă, cât și în soluțiile saturate. Frațiunile molare parțiale ale speciilor solubile de magneziu suferă schimbări semnificative la valoarea pH-ului corespunzătoare dizolvării-formării fazei solide, marcând existența unei tranziții de fază de ordinul doi.

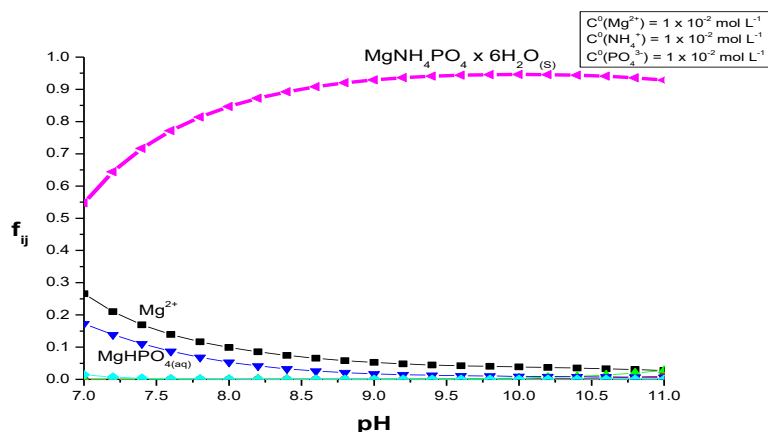


Figura 5.2 Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_{4(s)} \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, mol·L⁻¹: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$.

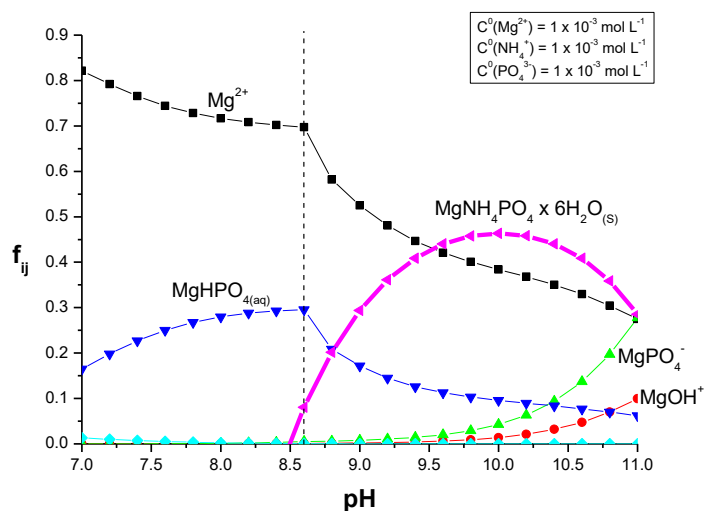


Figura 5.3 Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4(s) \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3}$.

Au fost examinate șase experimente de laborator privind precipitarea struvitului, listate în Tabelul 2. Datele inițiale necesare pentru calcule au inclus concentrația inițială, pH-ul și temperatura. Diagramele de distribuție a speciilor insolubile $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(s)$ în sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată sunt prezentate în Fig. 5.4 pentru exemple de precipitare a struvitului în sisteme reale și sintetice (vezi și Anexa 2, Fig. S4-S8), luate în mare parte din surse (Booker et al. 1999; Hao et al. 2008; Iqbal et al. 2008; Le Corre et al. 2007; Natividad-Marin et al. 2023; Nelson et al. 2003; Raham et al. 2008).

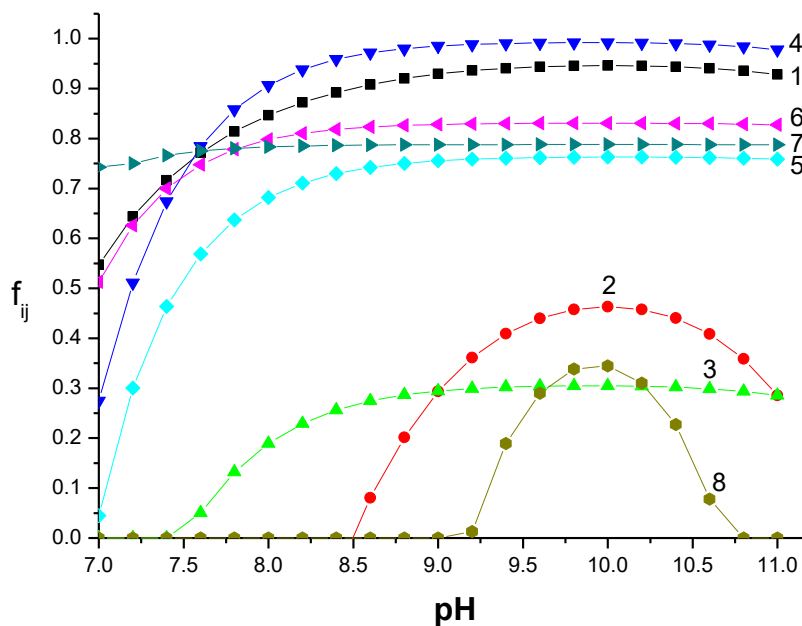


Figura 5.4 Diagrama de distribuție a speciei insolubile $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(s)$ pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

1. $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$; $C^0(NH_4^+) = 1.00 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.
2. $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 1.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$.
3. $C^0(Mg^{2+}) = 4.10 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 3.32 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.30 \cdot 10^{-3}$.
4. $C^0(Mg^{2+}) = 3.50 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 7.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 7.00 \cdot 10^{-3}$.
5. $C^0(Mg^{2+}) = 1.28 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 4.28 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 9.85 \cdot 10^{-4}$.
6. $C^0(Mg^{2+}) = 6.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 1.50 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 5.00 \cdot 10^{-3}$.
7. $C^0(Mg^{2+}) = 8.27 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 4.78 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 6.52 \cdot 10^{-3}$.
8. $C^0(Mg^{2+}) = 1.92 \cdot 10^{-5}$; $C^0(NH_4^+) = 1.01 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.63 \cdot 10^{-4}$.

Comparând curba 2 (cu rapoarte echimolare ($C_{Mg^{2+}}^0 = C_{PO_4^{3-}}^0 = C_{NH_4^+}^0$) și 3, este clar că, deși concentrațiile de $C_{Mg^{2+}}^0$, $C_{PO_4^{3-}}^0$ și $C_{NH_4^+}^0$ sunt mai mari pentru al treilea set, formarea de struvit are loc în cantități mai mici. Acest lucru se întâmplă din cauza că $C_{Mg^{2+}}^0 > C_{PO_4^{3-}}^0$ și $C_{Mg^{2+}}^0 > C_{NH_4^+}^0$. Comparând curba 1 și 4, ajungem la concluzia că, deși pentru setul 4 concentrațiile tuturor componentelor sunt mai mici decât pentru setul 2, gradul de precipitare a struvitului este mai mare, deoarece raportul molar este de $C_{Mg^{2+}}^0 : C_{PO_4^{3-}}^0 : C_{NH_4^+}^0 = 1 : 2 : 2$. Gradul de precipitare a struvitului pentru setul 7 este mai mic decât pentru setul 1, deoarece, deși concentrația ionilor fosfat este mai mare, concentrațiile ionilor de magneziu și amoniu sunt mai mici. Pentru setul 8, se obține cea mai mică cantitate de struvit deoarece concentrația inițială a ionului de magneziu este foarte scăzută, $C^0(Mg^{2+}) = 1.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. De asemenea, este de menționat că pentru raportul de concentrație echimolar $C_{Mg^{2+}}^0 = C_{PO_4^{3-}}^0 = C_{NH_4^+}^0 = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, după cum am menționat mai devreme, struvitul nu se formează deloc, în timp ce, în cazul setului 8, se formează în intervalul de pH de 9.2 - 10.6, în ciuda concentrației scăzute de ion de magneziu, datorită excesului mare de anioni anorganici. Datele calculate obținute au confirmat afirmația autorilor (Nelson și colab. 2003) conform căreia cu cât raportul Mg:P este mai mare (în intervalul 1.0 – 1.6), cu atât eficiența de îndepărtare a *orto-P* este mai bună.

Prezența ionilor competitivi influențează semnificativ procesul de precipitare a struvitului. Pe lângă struvit, alte faze solide se pot precipita sub formă de fosfat de calciu, fosfat de magneziu și carbonați. Newberit ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) și bobierritul ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) sunt compuși primari de fosfat de magneziu care se pot precipita, dar formarea lor depinde în mare măsură de condițiile de operare. Newberitul necesită un raport mare Mg^{2+}/P și un pH relativ scăzut (mai puțin de 6) pentru

a se precipita semnificativ în comparație cu struvitul. Pe de altă parte, precipitarea bobieritului este lentă și poate dura câteva zile pentru a forma un precipitat (Daneshgar et al. 2018).

Figurile S9-S12 (Anexa 2) ilustrează modificarea energiei Gibbs în funcție de pH și diagramele de distribuție eterogene în sistemele „Hidroxid de magneziu - soluție apoasă saturată” la diferite concentrații ale componentelor individuale. Faza solidă $Mg(OH)_2(s)$ (brucit) începe să se formeze respectiv pentru setul A la $pH > 9.5$, la $pH > 10.0$ pentru setul B și la $pH > 10.4$ pentru setul de concentrații $C^0(Mg^{2+}) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} (C)$. În plus, diagramele de distribuție pentru sistemul eterogen care conține două faze solide pentru ambele seturi A și B au arătat că brucitul ar putea afecta formarea struvitului la valori ale pH-ului > 10.0 (Fig. S13-S14). Aceste constatări se aliniază cu observațiile experimentale care indică că brucitul precipită la niveluri de pH peste 9.5 și afectează formarea struvitului (Musvoto et al. 2000). În plus, speciile insolubile $MgHPO_4(s)$, $MgKPO_4(s)$ și $MgNaPO_4(s)$ pot de asemenea interfera la formarea struvitului pur (Diagramele S15-S17, Anexa 2) pentru concentrațiile inițiale ale tuturor componentelor mai mici decât $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Figurile S18-S21 ilustrează coexistența a două faze solide: struvit plus $MgNaPO_4(s)$, $MgKPO_4(s)$ și $MgHPO_4(s)$ respectiv. În fiecare caz formarea, împreună cu struvitul, a unei a doua faze solide cu conținut de fosfat, nu afectează practic gradul de formare a struvitului. Diagrama este trunchiată deoarece pentru $pH > 10.4$ specia insolubilă $CaHPO_4(s)$ este instabilă termodinamic.

Rezultatele obținute au arătat că eficiența de îndepărtare/recuperare a P crește odată cu creșterea pH-ului și că recuperarea P poate fi realizată la $pH = 9.5$. Cu toate acestea, precipitatul obținut la valori ridicate ale pH-ului a fost puternic afectat de prezența fosfatului de calciu amorf (ACP) și a calcitului, amestecate cu struvit, scăzând valoarea lui comercială. Pentru a obține cantități semnificative de struvit, adăugarea considerabilă a ambelor Mg^{2+} și NH_4^+ în sistem ar fi necesară, micșorând potențialul pentru sustenabilitatea economică a procesului. În orice caz, la $pH < 9$, s-au obținut precipitate bogate în ACP, care ar putea fi o alternativă potrivită la compușii puri de struvit utilizați în calitate de îngrășământ. Utilizarea $Ca(OH)_2(s)$ ca reactiv ieftin de ajustare a pH-ului s-a dovedit a nu fi favorabil precipitării struvitului. Cu toate acestea, s-au format precipitate bogate în ACP la $pH = 8.5$. Datorită conținutului său ridicat de fosfat, ACP ar putea fi utilizat în industria îngrășămintelor ca alternativă la struvitul pur.

Analiza noastră a indicat că pH-ul optim pentru precipitarea struvitului este în intervalul 9.0 – 9.5 și pentru valorile pH-ului care depășesc 9.5, probabilitatea de precipitare a struvitului în comparație cu alte săruri a fost redusă considerabil. Deși precipitarea optimă a struvitului a fost observată la valori mai mari ale pH-ului în unele studii (Capdevielle și colab. 2014; Huang și colab.

2017; Uysal și colab. 2010), intervalul ideal de pH depinde de caracteristicile apei uzate și de alți factori operaționali. Pe baza calculelor noastre, se pare că adăugarea de *Mg* într-un raport molar mai mic în comparație cu *P* nu induce precipitarea struvitului. Cu toate acestea, poate duce la formarea altor faze solide, care conțin ioni de magneziu și fosfați.

În concluzie, constatările experimentale s-au aliniat îndeaproape cu predicțiile modelului privind eficiența recuperării amoniului, formarea de cristale de struvit și doza alcalină necesară. Rezultatele obținute ale modelării termodinamice au elucidat mecanismele de cristalizare a struvitului asociate cu reacțiile de precipitare și condițiile predominante.

Mai multe lucrări de cercetare au fundamentat beneficiile agronomice remarcabile ale struvitului. În ciuda solubilității sale limitate în soluțiile din sol, struvitul s-a dovedit a fi un furnizor excepțional de eficient de fosfor, azot și magneziu pentru plante, indiferent dacă este aplicat prin pulverizare foliară sau aplicare pe sol. Eliberarea nutrienților este facilitată de un proces biologic de nitrificare, asigurând o eliberare controlată și susținută pe o durată prelungită. Granulat corespunzător, poate fi aplicat pe sol în doze semnificativ mai mari decât îngrășămintele convenționale, eliminând riscul de ardere a rădăcinilor (Ahmed et al. 2018; Huygens & Saveyn 2018; Pérez-Piqueres et al. 2023; Szymanska et al. 2019; Valle et al. 2022). Plantele fertilizate cu struvit au prezentat biomasă, concentrație de fosfor și absorbție crescută de fosfor în comparație cu cele fertilizate cu fosfați și superfosfați de amoniu, în special în soluri cu un pH sub 6. De exemplu, autorii (Nongqwenga et al. 2017) au concluzionat că, comparativ cu un singur superfosfat, a existat o îmbunătățire semnificativă a creșterii porumbului pe anumite soluri din Africa de Sud. Cu toate acestea, răspunsurile culturilor au scăzut pe măsură ce pH-ul solului a crescut (Pérez-Piqueres et al. 2023).

5.3 Concluzii la capitolul 5

1. S-a utilizat o metodologie termodinamică inovatoare pentru a explora echilibre chimice complexe, luând în considerare reacțiile intricate din sistemele multicomponente, atât homogene, cât și eterogene, în setări experimentale. Această abordare inovatoare implică o examinare cuprinzătoare a condițiilor termodinamice care dictează diverse procese prin caracteristicile termodinamice generale.
2. Speciația metalelor grele în sisteme complexe poate avea efecte adverse atât asupra mediului înconjurător, cât și asupra operațiilor industriale. Analiza termodinamică prezentată în capitolul 5 permite examinarea diverselor interacțiuni chimice în soluțiile apoase, inclusiv hidroliza ionilor metalici, protonarea liganzilor și formarea complexelor, dintr-o perspectivă unitară.

3. S-a acordat o atenție specială influenței pH-ului asupra variațiilor în funcțiile termodinamice, luând în considerare implicarea ionilor de hidrogen în numeroasele reacții chimice în soluțiile apoase. Dacă setul complet al tuturor funcțiilor termodinamice este cunoscut, s-a demonstrat că este posibil să se estimeze cantitatea de precipitat în funcție de concentrațiile inițiale ale amestecului și pH-ul soluției. În cadrul abordării dezvoltate, s-au investigat parametrii termodinamici ai procesului de precipitare a struvitului într-un interval de pH cuprins între 7 și 11.
4. S-au dedus expresiile variației în energie Gibbs totală a proceselor de formare a sărurilor slab solubile și a hidroxizilor pe baza concentrațiilor inițiale ale componentelor și pH-ului soluției, inclusiv agenții complexanți. A fost luată în considerare și posibilitatea formării complexelor stabili între ionul metalic și agenții complexanți în apele uzate.
5. A fost dezvoltat un cadru termodinamic pentru sistemele de recuperare a nutrienților bazate pe precipitare, integrând ecuațiile originale ale bilanțului de masă care contabilizează explicit una sau două specii insolubile. Eficiența metodei de precipitare depinde de compoziția chimică a apelor uzate care conțin exces de agenți complexanți, capabili să lege metalele grele în complecși termodinamic stabili. În plus, este necesar să se ia în considerare procesele de coprecipitare și competiție cu participarea altor ioni metalici.
6. Folosirea abordării termodinamice dezvoltate pentru a modela procesul de precipitare, în rând cu un șir de variabile relevante, cum ar fi concentrațiile inițiale în faza lichidă și faza solidă a struvitului, s-a demonstrat o concordanță foarte bună cu datele experimentale. Au fost stabilite condițiile optime pentru precipitarea struvitului sunt pH-ul în intervalul 9.0-9.5, rapoartele echimolare ale componentelor struvitului sau $C_{Mg^{2+}}^0 < C_{PO_4^{3-}}^0 = C_{NH_4^+}^0$.
7. S-a demonstrat că abordarea termodinamică dezvoltată și utilizată poate fi extinsă la sisteme mai complexe, în care au loc reacții suplimentare cu formarea de complecși polinucleari, protonați sau micști.

CONCLUZII GENERALE

1. A fost implementată pe scară industrială, în baza brevetului mono-autor (Vişnevschi 2024), o nouă tehnologie de epurare biologică or Căușeni (Anexa 3), care utilizează purtători de cocon de peliculă biologică pentru creșterea concentrației de biomasă microbiană și pentru utilizarea unei surse interne de carbon, eliminând astfel necesitatea unei surse externe. Această tehnologie asigură un mediu anaerob favorabil, menținând în același timp integritatea structurală a coconilor și îmbunătățind calitatea efluentului (Subcapitolul 3.1).
2. Implementarea schemei tehnologice de epurare cu nitrificare și denitrificare simultană, elaborată și implementată pe scară industrială, permite ca nitrificarea să atingă o eficiență de până la 99,3%. Simultan, denitrificarea fiind cuprinsă între 19,9% și 91,1%, reduce concentrația compușilor de azot în efluentul stațiilor de epurare comparativ cu metodele convenționale utilizate pe teritoriul Republicii Moldova, demonstrând o eficiență superioară și reducând impactul antropic asupra ecosistemelor acvatice (Subcapitolul 3.2).
3. S-a introdus, în premieră, în Republica Moldova utilizarea ecuațiilor cinetice existente și cele deduse de autor pentru simularea și optimizarea proceselor de epurare biologică a apelor uzate. Aceste ecuații permit ajustarea în timp real a parametrilor critici, cum ar fi concentrația de oxigen dizolvat și doza de nămol activat, asigurând o eficiență maximă a procesului de epurare și reducând costurile operaționale.
4. Utilizarea ecuațiilor cinetice modificate pentru modelarea proceselor biochimice din stațiile de epurare în forme de diagrame 3-D și tabele, ca instrumente de simulare și proiectare, permite o predicție mai precisă a performanței sistemului și o optimizare mai eficientă a parametrilor operaționali comparativ cu modelele cinetice convenționale, rezultând într-o reducere a concentrației de azot în efluent (Subcapitolul 4.1; 4.2).
5. Teza elaborează o abordare inovatoare pentru optimizarea proceselor de epurare a apelor uzate, prin dezvoltarea unei metodologii termodinamice chimice care investighează echilibrele complexe în sisteme multicomponente, atât omogene, cât și eterogene. Această metodologie oferă o perspectivă integrată asupra condițiilor termodinamice care guvernează procesele de epurare a apelor uzate, ceea ce reprezintă o premieră în domeniu.
6. A fost elaborat un cadru teoretic avansat pentru studiul precipitării struvitului și a altor compuși slab solubili, bazat pe ecuațiile originale ale bilanțului de masă și analiza, în baza termodinamicii chimice formale, a sistemelor eterogene multicomponente. Acest cadru a permis estimarea exactă a parametrilor de bază care influențează procesul de cristalizare a struvitului, inclusiv pH-ul și compoziția chimică a soluției. În urma analizei, s-au stabilit

condițiile optime pentru precipitarea struvitului: valoarea pH-ului între 9.0 și 9.5 și raporturile echimolare ale componentelor sau $C_{Mg^{2+}}^0 < C_{PO_4^{3-}}^0 = C_{NH_4^+}^0$. Acești factori guvernează eliminarea compușilor de azot și fosfor, permițând o optimizare mai eficientă a proceselor de tratare fizico-chimică în treapta terțiară de epurare a apelor uzate (Subcapitolul 5.2).

RECOMANDĂRI

1. Se recomandă revizuirea documentelor legale HG 950/2013, astfel încât acestea să reflecte modificările antropogene în urma modului de utilizare a apei pentru uz casnic, care generează variații semnificative ale parametrilor și încărcăturii apelor uzate în influenții stațiilor de epurare, afectând în mod direct eficiența eliminării substanțelor organice și biogene din efluențe.
2. Stațiile de epurare din Republica Moldova ar trebui să adopte modelele cinetice propuse în această teză pentru monitorizarea și optimizarea proceselor de nitrificare și denitrificare. Aplicarea acestor modele va permite ajustarea în timp real a parametrilor de operare, asigurând astfel o epurare eficientă și reducerea costurilor de funcționare.
3. Se recomandă extinderea utilizării tehnologiei bazate pe purtătorii de cocon de peliculă biologică în stațiile de epurare pentru a intensifica procesele de nitrificare și denitrificare simultană. Acești purtători asigură o sursă internă de carbon și creează condiții anaerobe favorabile, eliminând necesitatea adăugării unor surse externe de carbon, constituind un cost major în cheltuielile operaționale și contribuind la eficiența procesului.
4. Se recomandă aplicarea metodologiei termodinamice dezvoltate în această teză pentru optimizarea proceselor de precipitare și recuperare a nutrienților în stațiile de epurare din Republica Moldova, ca treaptă terțiară de tratare. Acest lucru permite o estimare exactă, care nu necesită cheltuieli operaționale, a condițiilor optime pentru formarea și separarea compușilor, cum ar fi struvitul, și contribuie la reducerea poluării apei cu substanțe anorganice și organice.
5. Este recomandată implementarea unui sistem automatizat de monitorizare și control al parametrilor critici examinați în teză, precum pH-ul, concentrația de oxigen dizolvat și temperatura, pe întregul flux tehnologic al stațiilor de epurare. Aceasta va permite o reacție rapidă la schimbările din compoziția apelor uzate și va asigura menținerea unor condiții optime pentru toate etapele procesului de epurare.

BIBLIOGRAFIE

- ABDELFATTAH, A., HOSSAIN, M. I., & CHENG, L. 2020. High-strength wastewater treatment using microbial biofilm reactor: a critical review. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36(5), 75. doi.org/10.1007/s11274-020-02853-y
- AHMED, N., SHIM, S., WON, S., & RA, C. 2018. Struvite recovered from various types of wastewaters: Characteristics, soil leaching behavior, and plant growth. *Land Degradation and Development*, 29, 2864–2879.
- AKSU, Z. 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering Journal*, 7(1), 79-84.
- ALBINA, P., DURBAN, N., BERTRON, A., ALBRECHT, A., ROBINET, J. C., ERABLE, B. 2019. Influence of hydrogen electron donor, alkaline pH, and high nitrate concentrations on microbial denitrification: a review. *International journal of molecular sciences*, 20(20), 5163. <https://doi.org/10.3390/ijms20205163>
- AL-SHEIKH, F., MORALEJO, C., PRITZKER, M., ANDERSON, W. A., ELKAMEL, A. 2021. Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Science and Technology*, 56(3), 462-473. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718706>
- AOI, Y., MIYOSHI, T., OKAMOTO, T., TSUNEDA, S., HIRATA, A., KITAYAMA, A., & NAGAMUNE, T. 2000. Microbial ecology of nitrifying bacteria in wastewater treatment process examined by fluorescence in situ hybridization. *Journal of bioscience and bioengineering*, 90(3), 234-240. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(00\)80075-4](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(00)80075-4)
- ARIYANTO, E., SEN, T., ANG, H. 2014. The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology* 25 (2), 682–694.
- ARIYANTO, E., SEN, T., ANG, H. 2014. The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology* 25 (2), 682–694.
- BASSIN, JP., TAVARES, DC., BORGES, RC., DEZOTTI, M. 2019. Development of aerobic granular sludge under tropical climate conditions: the key role of inoculum adaptation under reduced sludge washout for stable granulation. *J Environ Manage* 230. 168-182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.072>
- BOOKER, N., A., PEIESTLEY, J., & FRASER, I. 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environmental technology*, 20 (7), 777-782.
- BUCCI, P., MARIN, JCA., et al 2021. Modeling Oxygen Diffusion During Nitrogen Removal in Flocculent Sludge and in Granular Sequencing Batch Reactors. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3988733>

- BUTLER, J., COGLEY, D. 1998. Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations. *New York: John Wiley and Sons*, 576 p.
- CAMPO, R., SGUANCİ, S., CAFFAZ, S. et al. 2021. Efficient carbon, nitrogen and phosphorus removal from low C/N real domestic wastewater with aerobic granular sludge. *Bioresour Technol* 305. 122961. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122961>
- CAMPO, R., SGUANCİ, S., CAFFAZ, S., MAZZOLI, L., RAMAZZOTTI, M., LUBELLO, C., LOTTI, T. 2020. Efficient carbon, nitrogen and phosphorus removal from low C/N real domestic wastewater with aerobic granular sludge. *Bioresour Technol*, 305, 122961. doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122961
- CAO, Y., KWOK, B. H., YONG, W. H., CHUA, S. C., WAH, Y. L., GHANI, Y. A. B. D. 2013. Mainstream partial nitrification–ANAMMOX nitrogen removal in the largest full-scale activated sludge process in Singapore: process analysis. *In Proc. WEF/IWA nutrient removal and recovery conference* .
- CAPDEVIELLE, A., KOROVI, E., LINE, F., DAUMER, M. 2014. Kinetics of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewaters. *Environ. Technol.* 35, 1250–1262.
- CAPPAL, G., CARUCCI, A., ONNIS, A. 2004. Use of industrial wastewaters for the optimization and control of nitrogen removal processes. *Water Sci. Technol.* 50, 17–24. doi.org/10.2166/wst.2004.0354
- ÇELEN, I., BUCHANAN, J., BURNS, R., ROBINSON, R., RAMAN, D. 2007. Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Res.* 41, 1689–1696
- CHEN, H., XUE, H., LIU, J., LI, Z., HOU, Y. 2019. Research on COD detection method based on UV-Vis spectroscopy. *In Ninth International Symposium on Precision Mechanical Measurements* Vol. 11343, pp. 167-171..
- CHEN, J., XU, Y., LI, Y., LIAO, J., LING, J., LI, J., XIE, G. 2019. Effective removal of nitrate by denitrification re-enforced with a two-stage anoxic/oxic (A/O) process from a digested piggery wastewater with a low C/N ratio. *Journal of environmental management*, 240, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.091>
- CHOI, D., SHIN, H., JUNG, J. 2022. Control parameters in three-stage deammonification process for a mature leachate treatment based on a traditional Modified Ludzack-Ettinger process. *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102863. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102863>
- COVALIOV, V., UNGUREANU, D., DUKA, G., COVALIOVA, O., & ROMANCIUC, L. 2023. A new concept regarding the selection of sewerage systems and natural treatment of municipal wastewaters. *Journal of Engineering Sciences*, (1), 128-139.
- CRUTCHIK, D., GARRIDO, J. 2016. Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallization. *Chemosphere*, 154, 567–572.

- CRUTCHIK, D., SÁNCHEZ, A., GARRIDO, J. 2013. Simulation and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 118, 81–88.
- DAIMS, H., LEBEDEVA, E., PJEVAC, P. et al. 2015. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria. *Nature* 528, 504–509. doi.org/10.1038/nature16461
- DANESHGAR, S., BUTTAFAVA, A., CAPSONI, D., CALLEGARI, A., & CAPODAGLIO, A. G. 2018. Impact of pH and ionic molar ratios on phosphorous forms precipitation and recovery from different wastewater sludges. *Resources*, 7(4), 71.
- DHAMOLE, P. B., D'SOUZA, S.F. & LELE, S.S. A 2015. Review on Alternative Carbon Sources for Biological Treatment of Nitrate Waste. *J. Inst. Eng. India Ser. E* 96, 63–73 <https://doi.org/10.1007/s40034-014-0055-8Z>
- DI IACONI, C., PAGANO, M., RAMADORI, R., LOPEZ, A. 2010. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresur. Technol.* 101, 1732–1736.
- DIMA, M., MEGLEI, V., DIMA, B., & BADEA, C. 2002. Bazele epurării biologice a apelor uzate. *Editura Tehnopress, Iași*.
- Directiva UE 91/271. <https://eur-lex.europa.eu/RO/legal-content/summary/urban-waste-water-treatment.html>
- DUCA, G. (Ed.). 2014. Management of water quality in Moldova. *Springer International Publishing*, 241 p.
- DUCA, G. 2007. Chimia apelor naturale. *CEP USM, Chișinău*, 107 p.
- ESFAHANI, E. B., ZEIDABADI, F. A., BAZARGAN, A., MCKAY, G. 2018. The modified Bardenpho process. *Handbook of environmental materials management*, 1-50,
- ETTWIG, K., BUTLER, M., LE PASLIER, D. et al. 2010. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria. *Nature* 464, 543–548 doi.org/10.1038/nature08883
- FAN, L., YAO, H., DENG, S., JIA, F., CAI, W., HU, Z., LI, H. 2021. Performance and microbial community dynamics relationship within a step-feed anoxic/oxic/anoxic/oxic process (SF-A/O/A/O) for coking wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 792, 148263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148263>
- FATTAH, K., SABRINA, D., MAVINIC, F., 2008. Reducing operating costs for struvite formation with a carbon dioxide stripper, *Water Sci. Technol.* 58 (4) 957–962, <https://doi.org/10.2166/wst.2008.722>
- FATTAH, K.P., ZHANG, Y., MAVINIC, D., KOCH, F. 2010. Use of carbon dioxide stripping for struvite crystallization to save caustic dosage: Performance at pilot-scale operation. *Can. J. Civ. Eng.* 37, 1271–1275.
- FDZ-POLANCO, F., FDZ-POLANCO, M., FERNANDEZ, N., URUEÑA, M. A., GARCIA, P. A., VILLAVERDE, S. 2001. New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur

- under anaerobic conditions. *Water Research*, 35(4), 1111-1114. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00474-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00474-7)
- FENG, X. -C., BAO, X., CHE, L., WU, Q.-L. 2021. Enhance biological nitrogen and phosphorus removal in wastewater treatment process by adding food waste fermentation liquid as external carbon source. *Biochem. Eng. J.* 165, 107811. doi.org/10.1016/j.bej.2020.107811
- FERNÁNDEZ-NAVA, Y., MARAÑÓN, E., SOONS, J., CASTRILLÓN, L. 2010. Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *J. Hazard. Mater.* 173, 682–688. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.140
- GADEKAR, S., PULLAMMANAPPALLIL, P. 2010. Validation and applications of a chemical equilibrium model for struvite precipitation. *Environ Model Assess* 15, 201–209.
- GALBRAITH, S., SCHNEIDER, P. 2014. Modelling and simulation of inorganic precipitation with nucleation, crystal growth and aggregation: a new approach to an old method. *Chemical Engineering Journal* 240, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.070>
- GARRIDO, J. M., VAN BENTHUM, W. A. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., & HEIJNEN, J. J. 1997. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and bioengineering*, 53(2), 168-178. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19970120\)53:2%3C168::AID-BIT6%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19970120)53:2%3C168::AID-BIT6%3E3.0.CO;2-M)
- GE, S., WANG, S., YANG, X., QIU, S., LI, B., PENG, Y. 2015. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: Review. *Chemosphere*, 140, 85-98. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.004>
- GUIDA, S., POTTER, C., JEFFERSON, B. et al. 2020. Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process. *Sci Rep* 10, 12426 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69348-6>
- GUO, Y., XIE, C., CHEN, Y., URASAKI, K., QIN, Y., KUBOTA, K., & LI, Y. Y. 2021. Achieving superior nitrogen removal performance in low-strength ammonium wastewater treatment by cultivating concentrated, highly dispersive, and easily settleable granule sludge in a one-stage partial nitritation/anammox-HAP reactor. *Water Research*, 200, 117217. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117217>
- HALL, M., SERGUEI, N., ISAAC, K. 2022. Thermodynamic Modeling of Mineral Scaling in High-Temperature and High-Pressure Aqueous Environments. *Liquids* 2.4 , 303-317.
- HANG, H. JIANG, J., LI, M., YAN, F., GONG, C., WANG, Q. 2016. Biological nitrate removal using a food waste-derived carbon source in synthetic wastewater and real sewage. *J. Environ. Manag.* 166, 407–413. doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.037
- HANHOUN, M., MONTASTRUC, L., AZZARO-PANTEL, C., BISCANS, B., FRÈCHE, M., PIBOULEAU, L. 2011. Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. *Chem Eng J* 167, 50–58.

- HAO, X., WANG, C., LAN, L., & VAN LOOSDRECHT, 2008. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺. *Water Science and technology*, 58(8), 1687-1692.
- HARADA, H., SHIMIZU, Y., MUYAGOSHI, Y., MATSUI, S., NAGASAKA, T. 2006. Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model. *Water Sci Technol* 54, 247–255.
- HARMS, G., LAYTON, A. C., DIONISI, H. M., GREGORY, I. R., GARRETT, V. M., HAWKINS, S. A., 2003. Real-time PCR quantification of nitrifying bacteria in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental science & technology*, 37(2), 343-351. <https://doi.org/10.1021/es0257164>
- HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., & VAN LOOSDRECHT, M. 2006. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. *IWA publishing*. <https://doi.org/10.2166/9781780402369>
- HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C., EKAMA, G.A. AND BRDJANOVIC, D. eds., 2008. Biological wastewater treatment. *IWA publishing*.
- HOCAOGLU, S. M., INSEL, G., COKGOR, E. U., ORHON, D. 2011. Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water. *Bioresource technology*, 102(6), 4333-4340. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.096
- HOLMES, D. E., DANG, Y., & SMITH, J. A. 2019. Nitrogen cycling during wastewater treatment. *Advances in applied microbiology*, 106, 113-192. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2018.10.003>
- Hotărârea Guvernului Nr. 950 din 25-11-2013 pentru aprobarea Regulamentului privind cerințele de colectare, tratare și evacuare a apelor uzate în sistemul de canalizare și/sau în corpurile de apă pentru localitățile urbane și rurale. *Publicat: 06-12-2013 în Monitorul Oficial nr.284-289 art. 1061*
- HUANG, H., MAVINIC, D., LO, K., KOCH, F. 2006. Production and Basic Morphology of Struvite Crystals from a Pilot-Scale Crystallization Process. *Environ. Technol.* 27, 233–245.
- HUANG, H., ZHANG, D., LI, J., GUO, G., TANG, S. 2017. Phosphate recovery from swine wastewater using plant ash in chemical crystallization. *J. Clean. Prod.* 168, 338–345.
- HUCHZERMEIER, M., TAO, W. 2012. Overcoming challenges to struvite recovery from anaerobically digested dairy manure. *Water Environ. Res.* 84, 34–41.
- HUYGENS, D., SAVEYN, H. 2018. Agronomic efficiency of selected phosphorus fertilisers derived from secondary raw materials for European agriculture. A meta-analysis. *Agronomy for Sustainable Development*, 38, 52. <https://doi.org/10.1007/s13593-018-0527-1>.
- IACOPOZZI, I., INNOCENTI, V., MARSILI-LIBELLI, S., & GIUSTI, E. 2007. A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification–denitrification. *Environmental Modelling & Software*, 22(6), 847-861. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.05.009>

- ICHIHASHI, O., SATOH, H., & MINO, T. 2006. Effect of soluble microbial products on microbial metabolisms related to nutrient removal. *Water research*, 40(8), 1627-1633. doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.047
- IQBAL, M., BHUIYAN, H., MAVINIC, D. 2008. Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. *Environmental Technology* 29 (11), 1157–1167. <https://doi.org/10.1080/09593330802075452>
- ISO 5813:1983 Water quality — Determination of dissolved oxygen — Iodometric method.
- ISO 6060:1989 Water quality—Determination of the chemical oxygen demand.
- ISO. (1984). ISO 7150-1:1984 Water quality—Determination of ammonium—Part 1: Manual spectrometric method.
- ISO. (1996). ISO 13395:1996 Water quality—Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis.
- JAMES, S. N., VIJAYANANDAN, A. 2023. Recent advances in simultaneous nitrification and denitrification for nitrogen and micropollutant removal: a review. *Biodegradation* 34, 103–123 <https://doi.org/10.1007/s10532-023-10015-8>
- JETTEN, M. S., WAGNER, M., FUERST, J., VAN LOOSDRECHT, M., KUENEN, G., STROUS, M. 2001. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Current opinion in biotechnology*, 12(3), 283-288. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00211-1)
- JIN, R. C., ZHENG, P., MAHMOOD, Q., & HU, B. L. 2007. Osmotic stress on nitrification in an airlift bioreactor. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 148-154. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.004
- KINIDI, L., TAN, I. A. W., ABDUL WAHAB, N. B., TAMRIN, K. F. B., HIPOLITO, C. N., SALLEH, S. F. 2018. Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment. *International Journal of Chemical Engineering*, 3181087. <https://doi.org/10.1155/2018/3181087>
- KABDASLI, I., PARSONS, S.A., TÜNAY, O. 2006. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croat. Chem. Acta* 79, 243–251.
- KHARKINA, O., 2015. Efficient operation and calculation of biological wastewater treatment facilities Volgograd. Panorama, 433, ISBN 978-5-9666-0172-0
- KIM, D., MIN, K. J., LEE, K., YU, M. S., PARK, K. Y. 2017. Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12-18.

- KIM, J. H., GUO, X., PARK, H. 2008. Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. *Process Biochemistry*, 43(2), 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.11.005>
- KOUTSOUKOS, P., KOFINA, A., KLEPETSANIS, P. 2003. Exploration of Alternatives for Phosphorus Recovery from Wastewater by Crystallization; *Wasic Workshop: Istanbul, Turkey*,
- KOWALCHUK, G. A., STIENSTRA, A. W., HEILIG, STEPHEN, J. R., WOLDENDORP, J. W. 2000. Changes in the community structure of ammonia-oxidizing bacteria during secondary succession of calcareous grasslands. *Environmental Microbiology*, 2(1), 99-110. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00080.x>
- KOŽÁROVÁ, B., ZAKHAR, R., IMREOVÁ, Z., HANULJAKOVÁ, H., KARLOVSKÁ, I., & DRTIL, M. 2022. Industrial wastewater as a source of external organic carbon for the biological nutrient removal. *Acta Chimica Slovenica*, 69(3), DOI: 10.17344/acsi.2022.7527
- LA LI, B., BISHOP, P. L. Micro-profiles of activated sludge floc determined using microelectrodes. *Water research*, 38(5), 1248-1258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.019>
- LACKNER, S., GILBERT, E. M., VLAEMINCK, S. E., JOSS, A., HORN, H., & VAN LOOSDRECHT, M. C. 2014. Full-scale partial nitrification/anammox experiences—an application survey. *Water research*, 55, 292-303.
- LE CORRE, K., VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P., PARSONS, S 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39, 433–477.
- LE CORRE, K., VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P., PARSONS, S. 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *J. Crystal. Growth.* 283, 514–522.
- LE CORRE, K., VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P., PARSONS, S. Kinetics of struvite precipitation: effect of the magnesium dose on induction times and precipitation rates. *Environmental Technology* 28 (12), 1317–1324
- LEE S., YOO, B., KIM, T., KIM, S., KIM, J. 2013. Development and validation of an equilibrium model for struvite formation with calcium co-precipitation. *J. Cryst. Growth.* 372, 129–137.
- LEE, S., KUMAR, R., JEON, B. 2016. Struvite precipitation under changing ionic conditions in Apa uzată sintetică: Experiment and modeling. *Journal of colloid and interface science*, 474, 93-102.
- Legea nr. 272 apelor din 23. 11.2011. MO nr. 81 din 26.04.2012
- LI, B., BOIARKINA, I., YU, W., YOUNG, B. 2019. A new thermodynamic approach for struvite product quality prediction. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 3954-3964.
- LIU, H., ZHANG, S., XU, W., LIU, H., LI, J., HE, J., TAN, W. 2023. The active role of comammox *Nitrospira* in nitrification in acidic orchard soils revealed by DNA-SIP. *Biology and Fertility of Soils*, 59(7), 819-832. doi.org/10.1007/s00374-023-01749-x

- LIU, L. Y., WANG, X., DANG, C. C., ZHAO, Z. C., XING, D. F., LIU, B. F., XIE, G. J. 2024. Anaerobic ammonium oxidation coupled with sulfate reduction links nitrogen with sulfur cycle. *Bioresource Technology*, 130903.
- LIU, T., HU, S., GUO, J. 2019. Enhancing mainstream nitrogen removal by employing nitrate/nitrite-dependent anaerobic methane oxidation processes. *Critical reviews in biotechnology*, 39(5), 732-745. <https://doi.org/10.1080/07388551.2019.1598333>
- LIU, X., WANG, Y. 2019. "Changes in Wastewater Composition Due to Water-Saving Technologies." *Water Research*, 123, 17-25p.
- LIU, X., HU, Z., ZHU, C., WEN, G., MENG, X., LU, J. 2013. Influence of process parameters on phosphorus recovery by struvite formation from urine. *Water Sci. Techn.* 68.11, 2434-2440.
- LIU, X., WANG, J. 2019. Impact of calcium on struvite crystallization in the wastewater and its competition with magnesium. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122121.
- LIZARRALDE, I., FERNÁNDEZ-ARÉVALO, T., BROUCKAERT, C., VANROLLEGHEM, P., IKUMI, D. S., EKAMA, G. A., AYESA, E. GRAU, P. 2015. A new general methodology for incorporating physico-chemical transformations into multiphase wastewater treatment process models. *Water Research* 74, 239–256. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.03>
- MADONI, P., DAVOLI, D., & GUGLIELMI, L. 1999. Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge. *Water Research*, 33(10), 2459-2464. [doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00455-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00455-2)
- MADY, E., OLESZKIEWICZ, J., YUAN, Q. 2024. Simultaneous biological nutrients removal from wastewater with high ammonium and phosphorus loading using aerobic granular sludge. *Journal of Water Process Engineering*, 64, 105650. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105650>
- MARTÍ, N., PASTOR, L., BOUZAS, A., FERRER, J., SECO, A. 2010. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Res.* 44, 2371–2379.
- MARTÍN-HERNÁNDEZ, E., RUIZ-MERCADO, G., MARTÍN, M. 2020 Model-driven spatial evaluation of nutrient recovery from livestock leachate for struvite production. *Journal of Environmental Management* 271 ,110967. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110967>
- MAY, P. Strengths, weaknesses and future needs in the modelling of chemical speciation. *Applied Geochemistry*, 55, 3-16.
- MEHTA, C. M., KHUNJAR, W., NGUYEN, V., TAIT, S., BATSTONE, D. 2014. Technologies to recover nutrients from waste streams: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45(4), 385–427. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866621>.
- MEHRANI, M. J., SOBOTKA, D., KOWAL, P., GUO, J., & MAKINIA, J. 2022. New insights into modeling two-step nitrification in activated sludge systems–The effects of initial biomass concentrations, comammox and heterotrophic activities. *Science of The Total Environment*, 848, 157628. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157628>

- MEHRANI, M. J., LU, X., KOWAL, P., SOBOTKA, D., & MAKINIA, J. 2021. Incorporation of the complete ammonia oxidation (comammox) process for modeling nitrification in suspended growth wastewater treatment systems. *Journal of Environmental Management*, 297, 113223. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113223>
- METCALF & EDDY, ABU-ORF, M., BOWDEN, G., BURTON, F. L., PFRANG, W., STENSEL, H. D., 2014. Wastewater engineering: treatment and resource recovery. *McGraw Hill Education*.
- METCALF L. 2016. Wastewater engineering: treatment and reuse. Metcalf & Eddy Inc //McGraw-Hill Inc., New York. Mohammed, AN and ElBably, MA *Technologies of domestic wastewater treatment and reuse: options of application in developing countries*. <https://doi.org/10.2175/106143007X176022>
- MINOZ, P., 2020. Estudio biológico y técnico de sistemas aeróbicos granulares para tratar aguas residuales urbanas: Efecto de la temperatura. <http://hdl.handle.net/10481/62911>
- MONDOR, M., MASSE, L., IPPERSIEL, D., LAMARCHE, F., MASSE, D. I. 2008. Use of electro dialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource technology*, 99(15), 7363-7368. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.039>
- MUSVOTO, E., WENTZEL, M., EKAMA, G. 2000. Integrated Chemical—Physical Processes Modelling II. Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants. *Water Res.* 34, 1868–1880.
- NATIVIDAD-MARIN, L., BURNS, M., SCHNEIDER, P. 2023. A comparison of struvite precipitation thermodynamics and kinetics modelling techniques. *Water Science & Technology*, 87(6), 1393-1422.
- NCM G. 03. 01.2017. Stații de capacitate mică de epurare a apelor uzate comunale. *Chișinău: Incercom*, 35 p.
- NELSON, N. O., MIKKELSEN, R. L., & HESTERBERG, D. L.. 2003. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology*, 89(3), 229-236.
- NONGQWENGA, N., MUCHAONYERWA, P., HUGHES, J., ODINDO, A., & BAME, I. 2017. Possible use of struvite as an alternative phosphate fertilizer. *Journal of soil science and plant nutrition*, 17(3), 581-593.
- NSAVYIMANA, G., KABONEKA, S., BIGUMANDONDERA, P., NGAHANE, E. L., NDIKUMANA, T., & VASEL, J. L. 2020. Exploring a new approach of the population equivalent concept through a detailed characterization of grey and black waters. *Int. J. Adv. Sci. Res. Eng.* 6(1), 32-49p. <http://doi.org/10.31695/IJASRE.2020.33674>

- OKABE, S., AOI, Y., SATOH, H., & SUWA, Y. 2011. Nitrification in wastewater treatment. *Nitrification*, 405-433. <https://doi.org/10.1128/9781555817145.ch16>
- PALOMO, A., PEDERSEN, A. G., FOWLER, S. J., DECHESNE, A., SICHERITZ-PONTÉN, T., & SMETS, B. F. 2018. Comparative genomics sheds light on niche differentiation and the evolutionary history of comammox *Nitrospira*. *The ISME journal*, 12(7), 1779-1793. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0083-3>
- PANG, Y., WANG, J. 2021. Various electron donors for biological nitrate removal: A review. *Sci. Total Environ.* 794, 148699. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148699
- PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. 2010. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Biores. Technol.* 101, 118–125.
- PEEVA, G., YEMENDZHIEV, H., STANCHEVA, M., ZERROUQ, F., & NENOV, V. 2020. Membrane filtration pretreatment preceding struvite precipitation. *Moroccan Journal of Chemistry*, 8(3), 8-3.
- PENG, L.; H. DAI, Y. WU, Y. PENG, X. LU, 2018. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes, *Chemosphere* 197, 768–781, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098>
- PEREZ-PIQUERES, A., RIBO, M., RODRIGUEZ-CARRETERO, I., QUIÑONES, A., & CANET, R. 2023. Struvite as a Sustainable Fertilizer in Mediterranean Soils. *Agronomy*, 13(5), 1391.
- PHILIPS, S., LAANBROEK, H. J., VERSTRAETE, W. 2002. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. *Reviews in environmental science and biotechnology*, 1, 115-141. doi.org/10.1023/A:1020892826575
- PIOTROWSKI, R., PAUL, A., LEWANDOWSKI, M. 2019. Improving SBR performance alongside with cost reduction through optimizing biological processes and dissolved oxygen concentration trajectory. *Applied Sciences*, 9(11), 2268. <https://doi.org/10.3390/app9112268>
- POLESEL, F., ANDERSEN, H. R., TRAPP, S., PLÓSZ, B. G. 2016. Removal of Antibiotics in Biological Wastewater Treatment Systems A Critical Assessment Using the Activated Sludge Modeling Framework for Xenobiotics (ASM-X). *Environmental science & technology*, 50(19), 10316-10334.
- POUTIAINEN, H., LAITINEN, S., PRADHAN, S., P., M., HEINONEN-TANSKI, H. 2010. Nitrogen Reduction in Wastewater Treatment Using Different Anox-Circulation Flow Rates and Ethanol as a Carbon Source. *Environ Technol.* nr. 31(6), pp. 617-623. doi: 10.1080/09593331003592246.
- POVAR, I., RUSU, V. 2012. Aluminium heterogeneous speciation in natural waters. *Can. J. Chem.* 90, pp. 326-332. doi:10.1139/v2012-003
- POVAR, I., SPINU, O. 2016. Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. *Can. J. Chem.* 94, pp. 113 - 119. doi:10.1139/cjc-2015-0411.

- POVAR, I., SPINU, O. 2016. Ruthenium redox equilibria 1. Thermodynamic stability of Ru (III) and Ru (IV) hydroxides. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 6.1, pp. 123-133. <https://doi.org/10.5599/jese.226>
- POVAR, I., SPINU, O. 2014. The role of hydroxy aluminium sulfate minerals in controlling Al^{3+} concentration and speciation in acidic soils. *Cent. Eur. J. Chem.* 12, pp. 877-885. doi:10.2478/s11532-014- 0540-4.
- POVAR, I., SPINU, O., & VISNEVSCHI, A. 2024. Quantifying the Buffering Action of Soil Minerals as Natural Defenders. *Earth Systems and Environment*, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s41748-024-00494-x> (IF 5.4)
- POVAR, I., SPINU, O., LUPASCU, T., DUCA, G. 2022. Thermodynamic Stability of Natural Aqueous Systems. In: Research Anthology on Ecosystem Conservation and Preserving Biodiversity. *IGI Global*, p. 531-563.
- POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., & SPĂTARU, P. 2024. Evaluarea și optimizarea sistemelor de epurare a apelor uzate prin crearea în premieră în Republica Moldova a departamentului de expertiză și audit tehnologic. *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 75, (4), 43-55. <https://doi.org/10.52673/18570461.24.4-75.04>
- POVAR I, VIȘNEVSCHI A., SPÎNU O. 2024. Termodinamica procesului de precipitare–dizolvare a struvitului. In *Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective*. 341-346.
- POVAR I, VIȘNEVSCHI A., SPÎNU O. 2024. Modelarea termodinamică a condițiilor optime pentru îndepărtarea și recuperarea nutrienților din apele uzate prin precipitarea struvitului. *Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective"*: (ediția a 8-a), Bălți, Republica Moldova, pp. 352-356. ISBN 978-9975-161-64-0.
- POVAR, I., PELITLI, V., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, P. 2023. Optimizing nitrogen and phosphorus recovery via anaerobic digestion supernatant and struvite production: a path to optimal resource recycling. In: *Proceedings of the International Conference “Protecting water resources with nature-based solutions” “PS4S-2023”*, Drama, Greece, pp. 65-69. <http://websites3.teiemt.gr/p4sea/pdf/Proceedings%20of%20Conference%20BSB963.pdf>
- POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A. 2025. New biological treatment method of domestic wastewater with simultaneous nitrification and denitrification based on detached biofilm. *Applied Water Science*. Aprobare pentru publicare (Anexa 4) (IF 5.7)
- QIAN, W., MA, B., LI, X., ZHANG, Q., & PENG, Y. 2019. Long-term effect of pH on denitrification: High pH benefits achieving partial-denitrification. *Bioresource Technology*, 278, 444-449. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.105>
- QUINTANA, M., SÁNCHEZ, E., COLMENAREJO, M. F., BARRERA, J., GARCÍA, G. & BORJA, R. 2005. Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production. *Chemical Engineering Journal* 111 (1), 45–52.

- RABONI, M., TORRETTA, V., VIOTTI, P., URBINI, G. 2014. Calculating specific denitrification rates in pre-denitrification by assessing the influence of dissolved oxygen, sludge loading and mixed-liquor recycle. *Environmental Technology*, 35(20), 2582-2588. [dx.doi.org/10.1080/09593330.2014.913690](https://doi.org/10.1080/09593330.2014.913690)
- RABONI, M., TORRETTA, V., VIOTTI, P., URBINI, G. 2013. Experimental plant for the physical-chemical treatment of groundwater polluted by municipal solid waste (MSW) leachate, with ammonia recovery. *Revista Ambiente & Agua*, 8, 22-32. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1250>
- RAHAMAN, M. S., ELLIS, N. & MAVINIC, D. S. 2008. Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Science and Technology* 57 (5), 647–654.
- RAHIMI, S., MODIN, O., MIJAKOVIC, I. 2024. Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater. *Biotechnol Adv* 43. 107570.
- ROBESCU, D. N., LÁNYI, S., ROBESCU, L. D., Constantinescu, I. 2000. Tehnologii, instalații și echipamente pentru epurarea apei. *Editura Tehnică*.
- RODRIGUEZ, L., VILLASENOR, J., FERNÁNDEZ, F. 2007. Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process. *Water Sci. Technol.* 55, 63–70. doi.org/10.2166/wst.2007.307
- ROUT, P., SHAHID, M., DASH, R. et al 2021. Nutrient removal from domestic wastewater: A comprehensive review on conventional and advanced technologies. *J Environ Manage* 296. 113246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113246>
- RYU, H.D., CHOO, Y.D., Kang, M.K., Lee, S.I. 2014. Integrated application of struvite precipitation and biological treatment in treating autothermal thermophilic aerobic digestion supernatant liquid. *Environ. Eng. Sci.* 31, 167–175.
- SANDU, M., TARITA, A., LUPASCU, T., DRAGALINA, G. ȘI MOȘANU, E. 2020. Impactul etanolului, metanolului și sulfurilor asupra procesului de nitrificare a ionilor de amoniu în apele naturale. *Mediul prezent și dezvoltarea durabilă*, (2), 163-173. doi.org/10.15551/pesd2020142013
- SAPMAZ, T., MANAFI, R., MAHBOUBI, A., KOSEOGLU-IMER, D. Y., & TAHERZADEH, M. J. 2023. The effect of sequential and simultaneous supplementation of waste-derived volatile fatty acids and methanol as alternative carbon source blend for wastewater denitrification. *Sustainability*, 15(8), 6849. <https://doi.org/10.3390/su15086849>
- SARRIA, N., VELASCO, D., CHÁVEZ, L., RÍOS, M., AYERBE, G., LÓPEZ, G., & VILLAREAL, M. 2022. Struvite and hydroxyapatite recovery from wastewater treatment plant at Autónoma de Occidente University, Colombia. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100213.
- SATTAYATEWA, C., PAGILLA, K., PITT, P., SELOCK, K., BRUTON, T. 2009. Organic nitrogen transformations in a 4-stage Bardenpho nitrogen removal plant and

- bioavailability/biodegradability of effluent DON. *Water research*, 43(18), 4507-4516. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.030>
- SAVIA GAVAZZA DOS SANTOS, MARIA BERNADETE AMÂNCIO VARESCHE, MARCELO ZAIAT, AND EUGENIO FORESTI. 2004. Comparison of Methanol, Ethanol, and Methane as Electron Donors for Denitrification. *Environmental Engineering Science*, vol. 21, Issue 3, pp. 61- 68. <http://doi.org/10.1089/109287504323066950>.
- SCHINDLER, DAVID W. 2006. "Recent advances in the understanding and management of eutrophication. " *Limnology and oceanography* 51.1 part2, 356-363. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0356
- SHAMMAS, N. KH. 1986. Interactions of Temperature, pH, and Biomass on the Nitrification Process. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 58(1), 52–59. <http://www.jstor.org/stable/25042841>
- SHEN, Q., JI, F., WEI, J., FANG, D., ZHANG, Q., JIANG, L., KUANG, L. 2020. The influence mechanism of temperature on solid phase denitrification based on denitrification performance, carbon balance, and microbial analysis. *Science of The Total Environment*, 732, 139333. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139333>
- SENILA, L., HOAGHIA, A., MOLDOVAN, A., TÖRÖK, I. A., KOVACS, D., SIMEDRU, D., ... & SENILA, M. 2022. The potential application of natural clinoptilolite-rich zeolite as support for bacterial community formation for wastewater treatment. *Materials*, 15(10), 3685.
- SHEPEL, D., SPATARU, P., **VISNEVSCHI, A.** 2024. Microbiological methods of wastewater purification of nitrogen compounds. *11th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society"*. 131-138.
- SHOWKAT, U., NAJAR, I. A. 2019. Study on the efficiency of sequential batch reactor (SBR)-based sewage treatment plant. *Appl Water Sci* 9, 2, <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0882-8>
- SIBONY, J., DESBOS, G. 1993. Process and installation for biological treatment, e.g., by nitrification and/or denitrification, of an effluent including nitrated pollution. *U.S. Patent No. 5,192,441 A*. Published on March 9, Assignee: Omnium de Traitements et de Valorisation, France.
- SICILIANO, A., LIMONTI, C., MEHARIYA, S., MOLINO, A., CALABRÒ, V. 2019. Biofuel Production and Phosphorus Recovery through an Integrated Treatment of Agro-Industrial Waste. *Sustainability*. 11, 52.
- SM SR EN 1899-1:2012 „Calitatea apei. Determinarea consumului biochimic de oxigen după n zile (CBOn). Partea 1: Metoda prin diluare și însămânțare cu aport de alilitouree”.
- SM SR ISO5667-10:2007 ”Calitatea apei. Prelevare. Partea 10. Ghid pentru prelevarea apelor uzate.

- SM SR ISO 7890-3:2006 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de azotați. Partea 3: Metoda spectrometrică cu acid sulfosalicilic”
- SMITH, J. 2020. "Impact of Water Conservation on Wastewater Characteristics." *Journal of Environmental Management*, nr.245. 29-536p.
- SMITH, V. H., JOYE, S. B., & HOWARTH, R. W. 2006. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnology and oceanography*, 51(1part2), 351-355.
https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0351
- SPATARU, P., POVAR, I., LUPASCU, T., ALDER, A. C., & MOSANU, E. 2018. Study of nitrogen forms in seasonal dynamics and kinetics of nitrification and denitrification in Prut and Nistru River waters. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, Vol.17, No.7, 1711-1719. http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol17/full/no7/20_36_Spataru_13.pdf
- SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. 2024. Procedeu de tratare a nămolului activ provenit în urma epurării apelor reziduale. *Brevet MD-1725*, 2024. Hotărâre pozitivă nr. 3805 din 22.03.2023, nr. depozit s 2022 0101, data depozit 2022.12.22.
- SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., PINTILIE, B., POVAR, I. 2022a. Method of concentration of the organic solids in wastewater. In: *Scientific papers of the 20th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region/Problems of protection and rational exploitation”*, dedicated to the 150th Anniversary of Chemical-Technological Education and Science at Lviv Polytechnic, Lviv, Ukraine, pp. 208-211.
- SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., PINTILIE, B., POVAR, I. 2022b. Wastewater pretreatment method to reduction of the soluble and suspended organic matter in wastewater. In: *Scientific papers of the 20th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region/Problems of protection and rational exploitation”*, dedicated to the 150th Anniversary of Chemical-Technological Education and Science at Lviv Polytechnic, Lviv, Ukraine, pp. 212-215.
- SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I. 2023. Optimizing wastewater treatment and agriculture sustainability: investigating the use of primary and activated sludge combination and flotation for resource recovery. In: *Proceedings of the International Conference “Protecting water resources with nature-based solutions” “PS4S-2023”*, Drama, Greece, pp. 61-64.
<http://websites3.teiemt.gr/p4sea/pdf/Proceedings%20of%20Conference%20BSB963.pdf>
- STROUS, M., FUERST, J., KRAMER, E. et al. 1999. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature* 400, 446–449 doi.org/10.1038/22749
- SUN, H., MOHAMMED, A. N. & LIU, Y. 2020 Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation. *Science of the Total Environment* 743, 140747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020>.

- SZYMANSKA, M., SZARA, E., WAS, A., SOSULSKI, T., van PRUISSSEN, P., & CORNELISSEN, R. 2019. Struvite - an innovative fertilizer from anaerobic digestate produced in a bio-refinery. *Energies*, 12, 296– 305. <https://doi.org/10.3390/en12020296>.
- TAKITA, M. 2018. Nitrogen removal method, nitrification-reaction promoting agent for water treatment, and water treatment method. *U.S. Patent No. US-2018/0305233 A1*. Published on October 25, Applicant: Kaneka Corporation, Japan.
- TAO, W., FATTAH, K. P. & HUCHZERMEIER, M. P. 2016. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: a review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management* 169, 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.006>.
- THOMAS, A. 1973. Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination. *EPA-670/2-73-058* <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91020N8G.PDF?Dockkey=91020N8G.PDF>
- TOKUTOMI, T. 2004. Operation of a nitrite-type airlift reactor at low DO concentration. *Water Science and Technology*, 49(5-6), 81-88. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0740>
- TONG, Y., WANG, M., PEÑUELAS, J. et al 2020. Improvement in municipal wastewater treatment alters lake nitrogen to phosphorus ratios in populated regions. *PNAS* 117. 11566-11572. <https://doi.org/10.1073/pnas.19207591>
- TSAI, D. G., LEE, D. J., LAI, J. Y. 2008. Oxygen diffusion in single sludge floc. *Advanced Powder Technology*, 19(5), 475-481. [https://doi.org/10.1016/S0921-8831\(08\)60913-9](https://doi.org/10.1016/S0921-8831(08)60913-9)
- TÜRKER, M. & CELEN, I. 2007. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. *Bioresource Technology* 98 (8), 1529–1534
- UNGUREANU, D., 2005. Eliminarea nutrienților din apele uzate la stațiile de epurare din localitățile canalizate. *Regional environmental Centr.*
- UNGUREANU, D., IONET, I. 2014. Soluție inovativă în tehnologia epurării biologice aerobe: nămol activ granular. *Conferința “Probleme actuale ale urbanismului și amenajării teritoriului”*, Chișinău, UTM, p.p. 152 – 157.
- UYSAL, A., YILMAZEL, YD., DEMIRER, GN. 2010. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *J. Hazard. Mater.* 181:2
- VALLE, S. F., GIROTO, A. S., DOMBINOV, V., ROBLES-AGUILAR, A. A., JABLONOWSKI, N. D., & RIBEIRO, C. 2022. Struvite-based composites for slow-release fertilization: a case study in sand. *Scientific reports*, 12(1), 14176.
- VAN HUYNH, V., NGO M., ITAYAMA, T. et al 2023. Dynamic of microbial community in simultaneous nitrification and denitrification process: a review. *Bioresour Technol Rep* 22. 101415. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101415>
- VIȘNEVSCHI, A. 2020. Technological solutions for more efficient operation of the biological treatment plant of the municipal enterprise „APĂ-CANAL” Măgdăcești. Proceeding of the

International Conference "EU integration and management of the Dniester river basin",
October 8-9, Chisinau, Moldova, pp. 34-38.

- VIȘNEVSCHI, A.** 2021. "Optimization of technological scheme of a small biological treatment plant. *The environment and the industry*, e-simi, 29-30p.
<https://doi.org/10.21698/simi.2021.ab08>
- VIȘNEVSCHI, A.** 2024. The anthropogenic impact on wastewater characteristics in the Republic of Moldova. *In Natural sciences in the dialogue of generations*. pp. 119-119.
- VIȘNEVSCHI, A., SPĂTARU, P., SPÎNU, O., & POVAR, I.** 2024. Optimizarea schemelor tehnologice de pre-tratare chimică pentru eliminarea substanțelor flotante din apele uzate în industria alimentară. *In Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă*. pp. 152-158.
<https://doi.org/10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p152-158>
- VIȘNEVSCHI, A.** 2024. Evaluation of Technological Solutions to Enhance the Operational Efficiency of the WWTP "Apa-Canal" Magdacesti Municipal Enterprise. *Journal of Water Chemistry and Technology*. vol. 46, pp. 42–50. <https://doi.org/10.3103/S1063455X24010090> (IF 0.6)
- VIȘNEVSCHI A., SPÎNU, O., POVAR, I.** 2024 Analysis of Phosphorus and Nitrogen Removal and Recovery by Struvite Precipitation from Wastewater. *Proceedings of the 22th International Scientific-Practical Conference "Resources of natural waters in Carpathian Region" - Problems of protection and rational exploitation*, May 23-24, Lviv, Ucraina, pp. 238-241.
- VISNEVSCHI, A.** 2024. Procedeu și instalație de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană. *Brevet de invenție (monoautor)*. MD-1807.
<https://www.db.agepi.md/Inventions/details/s%202024%200055>
- VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I.** 2024. Termodinamica procesului de precipitare – dizolvare a struvitului. *Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai, Bălți, Republica Moldova*, 341-346. ISBN 978-9975-161-64-0.
- VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., SPINU, O., POVAR, I.** 2024. Optimizing chemical pre-treatment schemes for the removal of floating substances from wastewater in the food industry. *11th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society"*. 152-158. DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p152-158.
- VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I.** 2024. Modelarea termodinamică a condițiilor optime pentru îndepărtarea și recuperarea nutrienților din apele uzate prin precipitarea struvitului. *In: Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective* (pp. 352-356).
- VOLPIN, F., CHEKLI, L., PHUNTSHO, S., CHO, J., GHAFfour, N., VROUWENVELDER, J. S. & KYONG SHON, H.** 2018 Simultaneous phosphorous and nitrogen recovery from source-separated urine: a novel application for fertiliser drawn forward osmosis. *Chemosphere* 203, 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.193>

- VON SPERLING, M. 2007. Wastewater characteristics, treatment and disposal. (Physical – chemical characteristics of raw domestic sewage in developing countries. p57). Ingleterra, *IWA Publishing, Biol. Wastewater Treat.* Series. 304, One.
- WANG, J., BURKEN, JG., ZHANG, X., SURAMPALLI, R. 2005. Engineered struvite precipitation: impacts of component-ion molar ratios and pH. *J Environ Eng.* 1433–1440.
- WANG, Z., CAO, Y., ZHU-BARKER, X., NICOL, G. W., WRIGHT, A. L., JIA, Z., JIANG, X. 2019. Comammox Nitrospira clade B contributes to nitrification in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 135, 392-395. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2019.06.004>
- WAQAS, S., BILAD, M. R., MAN, Z., WIBISONO, Y., JAAFAR, J., MAHLIA, T. M. I., ASLAM, M. 2020. Recent progress in integrated fixed-film activated sludge process for wastewater treatment: A review. *Journal of environmental management*, 268, 110718. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110718>
- WAQAS, S., HARUN, N. Y., SAMBUDI, N. S., ABIOYE, K. J., ZEESHAN, M. H., ALI, A., ALSAADI, A. S. 2023. Effect of operating parameters on the performance of integrated fixed-film activated sludge for wastewater treatment. *Membranes*, 13(8), 704. <https://doi.org/10.3390/membranes13080704>
- WARD, M. H., JONES, R. R., BRENDER, J. D., DE KOK, T. M., WEYER, P. J., NOLAN, B. T., ... & VAN BREDA, S. G. 2018. Drinking water nitrate and human health: an updated review. *International journal of environmental research and public health*, 15(7), 1557. <https://doi.org/10.3390/ijerph15071557>
- WEI, Y., JI, M., LI, R., & QIN, F. 2012. Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Waste Management*, 32(3), 448-455. doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.008
- WEI, Y., JIAO, Y., AN, D., LI, D., LI, W., WEI, Q. 2019. Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection. *Sensors*, 19(18), 3995.
- WOOD, P. M. 1986. Nitrification as a bacterial energy source. ISSN 0197-1751
- YU, C., WANG, K., ZHANG, K., LIU, R., & ZHENG, P. 2024. Full-scale upgrade activated sludge to continuous-flow aerobic granular sludge: Implementing microaerobic-aerobic configuration with internal separators. *Water Research*, 248, 120870. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120870>
- ZENAH, B., L. PAUL, L., GREGOR, Y. 2012. Phosphorus recovery from centralised municipal water recycling plants, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (1) 78–85, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.08.006>, 2012
- ZHANG, C., ZHANG, S., ZHANG, L. et al. 2015. Effects of constant pH and unsteady pH at different free ammonia concentrations on shortcut nitrification for landfill leachate treatment. *Appl Microbiol Biotechnol* 99,. 3707–3713 <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6340-0>

- ZHANG, Q., HUANG, R., JIANG, L., LU, Z., WU, G., LEI, J., WANG, J. 2021. Enhancing nitrogen removal and reducing aeration energy for wastewater treatment with intermittent Modified Ludzack-Ettinger process: a field demonstration. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102303. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102303>
- ZHANG, X., LIU, Y. 2021. Circular economy-driven ammonium recovery from municipal wastewater: State of the art, challenges and solutions forward. *Bioresour Technol* 334. 125231.
- ZHANG, Z. Z., DENG, R., CHENG, Y. F., ZHOU, Y. H., BUAYI, X., ZHANG, X., JIN, R. C. 2015. Behavior and fate of copper ions in an anammox granular sludge reactor and strategies for remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 838-846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.024>
- ZHANG, Z., ZHAO, H. 2018. "Nitrogen and Phosphorus Dynamics in Wastewater Under Reduced Water Usage." *Environmental Science & Technology*, 52, 4868-4875.
- ZHAO, Q.-B., MA, J., ZEB, I., YU, L., CHEN, S., ZHENG, Y.-M., FREAR, C. 2015. Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration. *Chem. Eng. J.* 279, 31–37.
- ZHENG, F., WANG, J., XIAO, R. et al 2021. Dissolved organic nitrogen in wastewater treatment processes: Transformation, biosynthesis and ecological impacts. *Environ Pollut* 273. 116436. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116436>
- ZHOU, Q., SUN, H., JIA, L., WU, W., WANG, J. 2022. Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent of wastewater treatment plants by advanced treatment: A review. *Chemosphere* 296. 134054. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134054>
- ZHU, G., WANG, X., WANG, S., YU, L., ARMANBEK, G., YU, J., ZHU, Y. G. 2022. Towards a more labor-saving way in microbial ammonium oxidation: a review on complete ammonia oxidization (comammox). *Science of the Total Environment*, 829, 154590. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154590>
- ZHU, J., LI, T., LIAO, C., LI, N., WANG, X. 2021. A promising destiny for Feammox: From biogeochemical ammonium oxidation to wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 790, 148038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148038>
- ZINICOVSCAIA, I., CEPOL, L., POVAR, I., CHIRIAC, T., RODLOVSKAYA, E., CULICOV, O. A. 2018. Metal uptake from complex industrial effluent by cyanobacteria *Arthrospira platensis*. *Water, Air, & Soil Pollution.*, 229, pp. 1-10.
- ЛЕЙТЕ В., 1975. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М., «Химия», 1975.

ANEXE		Anexa 1	
Tabelul 1. Constantele de echilibru ale reacțiilor considerate la 25 °C în sistemele analizate			
Specie	Echilibru	logK	Sursă
Mg ²⁺			
Mg(OH) ₂ (S,brucite)	Mg(OH) ₂ (S) + 2H ⁺ = Mg ²⁺ + 2H ₂ O	16.84	[1A,18A]
MgHPO ₄ (S)	MgHPO ₄ (S) = Mg ²⁺ + H ⁺ + PO ₄ ³⁻	-18.17	[2A]
Mg ₃ (PO ₄) ₂ (S)	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (S) = 3Mg ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-23.28	[2A]
Mg ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O(S) (bobierrite)	Mg ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O(S) = 3Mg ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻ + 8H ₂ O	-25.30	[18A]
MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O(S)	MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O(S) + 2H ⁺ = Mg ²⁺ + NH ₄ ⁺ + PO ₄ ³⁻ + 6H ₂ O	-13.26	[3A]
MgNaPO ₄ · 6H ₂ O(S)	MgNaPO ₄ · 6H ₂ O(S) + 2H ⁺ = Mg ²⁺ + Na ⁺ + PO ₄ ³⁻ + 6H ₂ O	-11.6	[17A]
MgKPO ₄ · 6H ₂ O(S)	MgKPO ₄ · 6H ₂ O(S) + 2H ⁺ = Mg ²⁺ + K ⁺ + PO ₄ ³⁻ + 6H ₂ O	-10.96	[18A]
MgSO ₄ · 7H ₂ O(S)	MgSO ₄ · 7H ₂ O(S) = Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 7H ₂ O	-2.14	[1A]
MgCO ₃ (S,magnesite)	MgCO ₃ (S) = Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-7.46	[2A]
MgCO ₃ · 3H ₂ O(S,nesquehonite)	MgCO ₃ · 3H ₂ O(S) = Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O	-5.621	[1A]
MgOH ⁺	Mg ²⁺ + H ₂ O = MgOH ⁺ + H ⁺	-11.44	[1A]
Mg(OH) ₂ (aq)	Mg ²⁺ + 2H ₂ O = Mg(OH) ₂ (aq) + 2H ⁺	-27.99	[4A]
MgCl ⁺	Mg ²⁺ + Cl ⁻ = MgCl ⁺	0.6	[2A]
MgCO ₃ (aq)	Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = MgCO ₃ (aq)	2.92	[2A]
MgHCO ₃ ⁺ (aq)	Mg ²⁺ + H ⁺ + CO ₃ ²⁻ = MgHCO ₃ ⁺	11.33 9	[2A]
MgSO ₄ (aq)	Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = MgSO ₄ (aq)	2.26	[2A]
MgPO ₄ ⁻ (aq)	Mg ²⁺ + PO ₄ ³⁻ = MgPO ₄ ⁻ (aq)	6.589 4.80	[1A] [16A]
MgHPO ₄ (aq)	Mg ²⁺ + H ⁺ + PO ₄ ³⁻ = MgHPO ₄ (aq)	15.15	[2A]
MgH ₂ PO ₄ ⁺	Mg ²⁺ + 2H ⁺ + PO ₄ ³⁻ = MgH ₂ PO ₄ ⁺ (aq)	21.06	[1A]
Ca ²⁺			
Ca(OH) ₂ (S,portlandite)	Ca(OH) ₂ (S) + 2H ⁺ = Ca ²⁺ + 2H ₂ O	22.8	[1A]
CaSO ₄ (S,anhydrite)	CaSO ₄ (S) = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	-4.36	[1A]
CaSO ₄ · 2H ₂ O(S,gypsum)	CaSO ₄ · 2H ₂ O(S) = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-4.58	[1A]
CaCO ₃ (S,calcite)	CaCO ₃ (S) = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.48	[2A]
CaCO ₃ (S,aragonite)	CaCO ₃ (S) = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-8.336	[1A]
CaMg(CO ₃) ₂ (S,dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂ (S,dolomite) = Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻	-17.09	[1A]
CaHPO ₄ (S,monetite)	CaHPO ₄ (S,monetite) = Ca ²⁺ + H ⁺ + PO ₄ ³⁻	-19.27	[2A]
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH(S,hydroxyapatite)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH(S) + H ⁺ = 5Ca ²⁺ + 3PO ₄ ³⁻ + H ₂ O	-44.70	[11A]
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (S)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (S) = 3Ca ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-29.60	[12A]
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (S) (amorphous calcium phosphate, brushite)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (S) = 3Ca ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	-25.90	[13A]
CaHCO ₃ (aq)	Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻ = CaHCO ₃ ⁺	1.11	[1A]
CaCO ₃ (aq)	Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = CaCO ₃ (aq)	3.22	[1A]
CaSO ₄ (aq)	Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = CaSO ₄ (aq)	2.36	[2A]
CaHSO ₄ ⁺ (aq)	Ca ²⁺ + HSO ₄ ⁻ = CaHSO ₄ ⁺	1.08	[1A]
CaCl ⁺	Ca ²⁺ + Cl ⁻ = CaCl ⁺	0.4	[2A]

CaOH^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-12.78	[1A]
$\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	-28.00	[4A]
CaPO_4^-	$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaPO}_4^-$	6.46 4.5	[1A] [18A]
$\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$	15.03	[2A]
$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	20.92	[2A]
Fe³⁺			
$\text{Fe(OH)}_{3(\text{S,ferrihydrite})}$	$\text{Fe(OH)}_{3(\text{S})} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.891	[1A]
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{S,hematite})}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{S})} + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.008	[1A]
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{S,maghemite})}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{S})} + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	6.386	[1A]
$\text{FeOOH}_{(\text{S, goethite})}$	$\text{FeOOH}_{(\text{S})} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.0	[1A]
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{S, strengite})}$	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{S})} = \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-26.40	[1A]
FeOH^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.19	[1A]
Fe(OH)_2^+	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$	-5.67	[1A]
Fe(OH)_3^0	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3^0 + 3\text{H}^+$	-12.56	[1A]
Fe(OH)_4^-	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_4^- + 4\text{H}^+$	-21.6	[1A]
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2.95	[1A]
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-6.30	[1A]
FeCl^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	1.48	[1A]
FeCl_2^+	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$	2.13	[1A]
$\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}_{3(\text{aq})}$	1.13	[1A]
FeSO_4^+	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^+$	4.04	[1A]
$\text{Fe(SO}_4)_2^-$	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe(SO}_4)_2^-$	5.38	[1A]
FeHSO_4^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- = \text{FeHSO}_4^{2+}$	2.48	[1A]
FeHPO_4^+	$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{FeHPO}_4^+$	5.43	[1A]
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{FeHPO}_4^+$	19.87	[7A]
$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	5.43	[1A]
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	21.70	[7A]

Echilibru	logK, 25 °C, I = 0.5	logK, 25 °C, I = 1	logK, 25 °C, I = 0	Sursă
$[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]$	10.00 (I = 0.1)	9.57	10.329±0.01	[10A]
$[\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]$	6.16 (I = 0.1)	6.02 ±0.03	16.68±0.01	
$[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]$	11.74±0.08 (I = 0.1)	10.79±0.07 (I = 3)	12.35 ±0.02	
$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}^+]^2[\text{PO}_4^{3-}]$	6.57 ±0.05	6.46 ±0.02	19.55±0.001	
$[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]$	1.72	1.70 ±0.02	21.7±0.001	
$[\text{HSO}_4^-] / [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]$	1.32 ±0.06	1.10 ±0.08	1.99 ±0.01	

$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	- 9.25	[14A]
$\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HPO}_4$	+11.05	[15A]
$\text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	+19.45	[15A]
$\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NaHPO}_4^-$	+13.54	[15A]
$2\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4$	+13.44	[15A]
$\text{Na}^+ + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_4$	+ 19.80	[15A]
$\text{Na}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	-2.56	[15A]
$\text{NaPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	-1.43	[15A]
$\text{K}^+ + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{KH}_2\text{PO}_4$	+19.78	[15A]
$\text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{KHPO}_4$	+ 13.43	[15A]

Diagrame calculate ale variației globale a energiei Gibbs și diagramele de distribuție în funcție de pH pentru procesul de dizolvare a precipitațiilor în sistemele analizate.

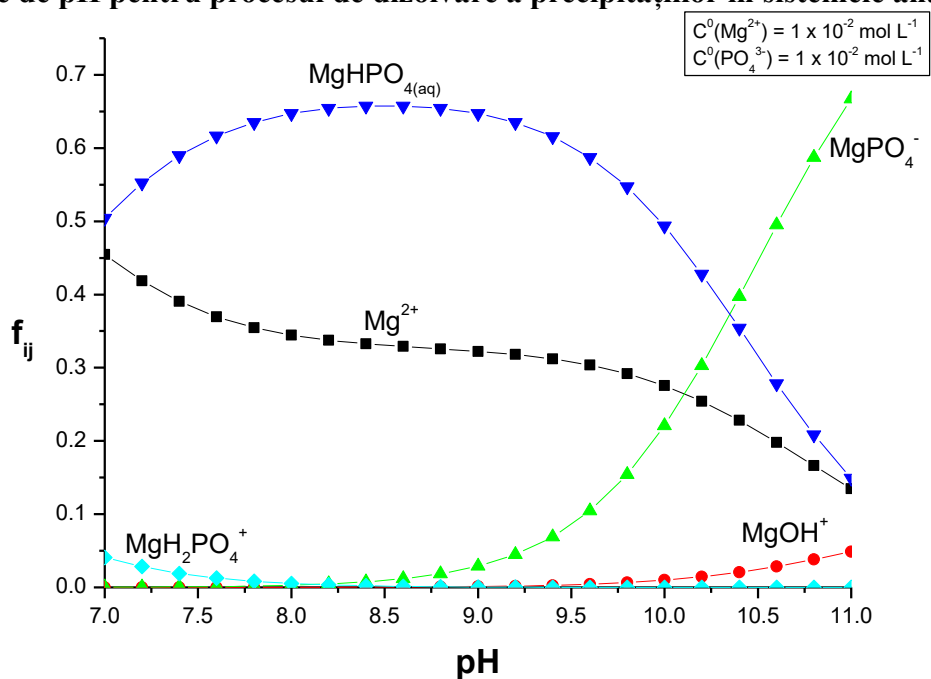


Fig. S1. Repartiția speciilor solubile în sistemul omogen $Mg^{2+} - PO_4^{3-}$.
Compoziție chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$.

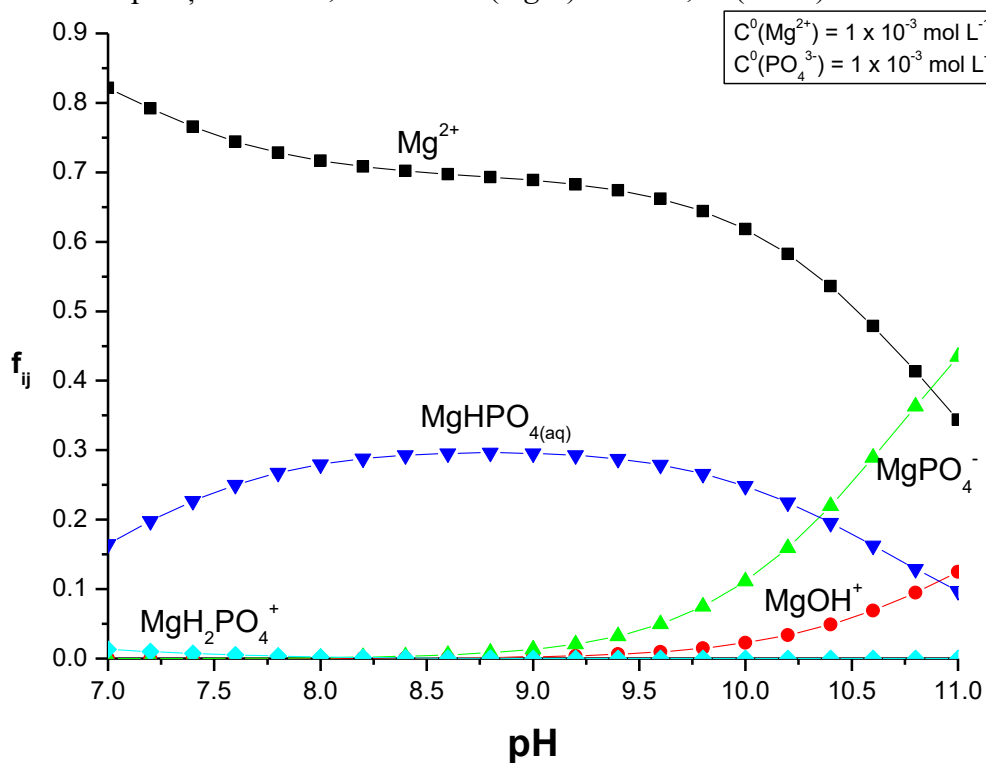


Fig. S2. . Repartiția speciilor solubile în sistemul omogen $Mg^{2+} - PO_4^{3-}$.
Compoziție chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3}$.

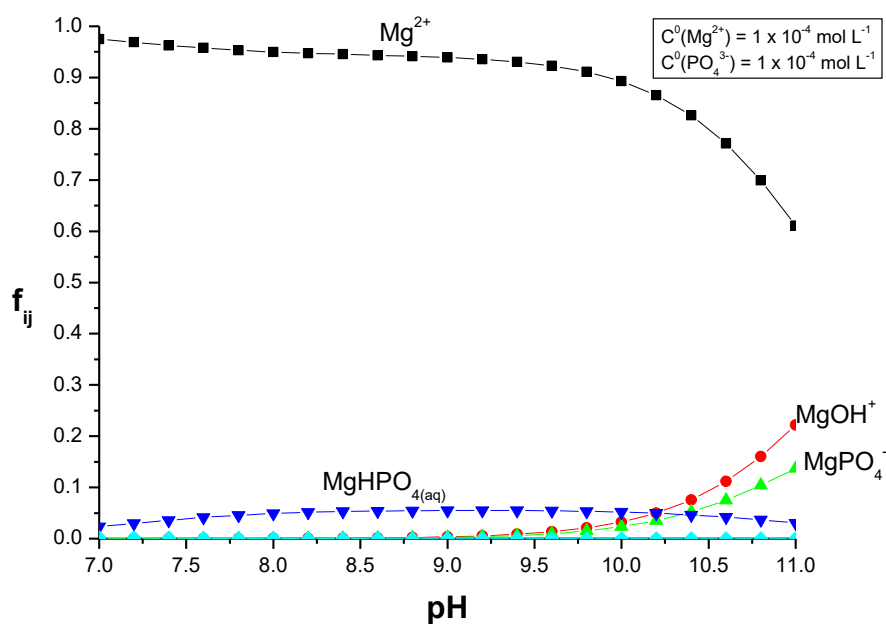


Fig. S3. . Repartiția speciilor solubile în sistemul omogen $Mg^{2+} - PO_4^{3-}$. Chemical composition, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1\cdot 10^{-4}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1\cdot 10^{-4}$.

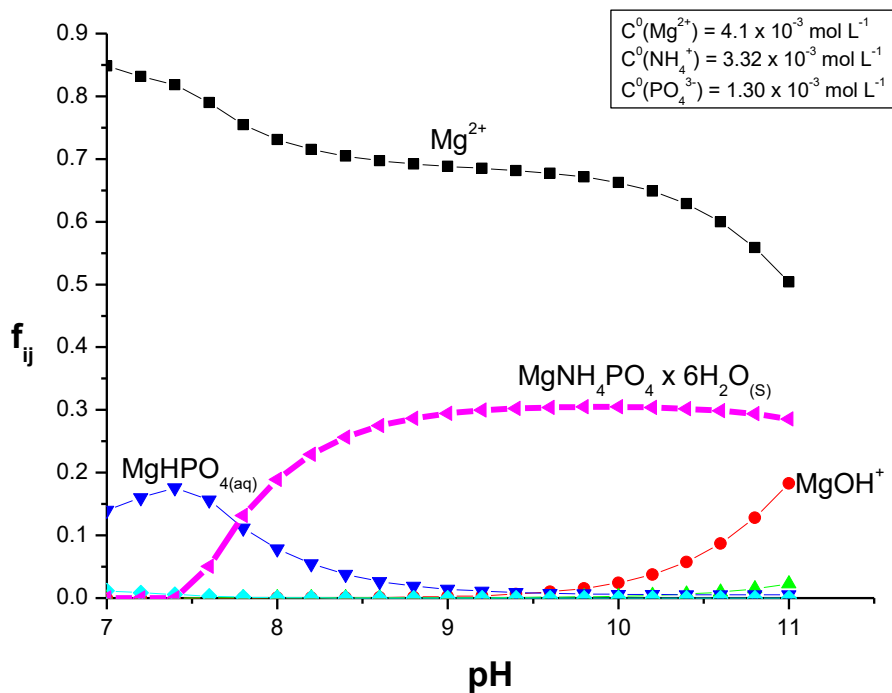


Fig. S4. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 4.1\cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 3.32\cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.3\cdot 10^{-3}$.

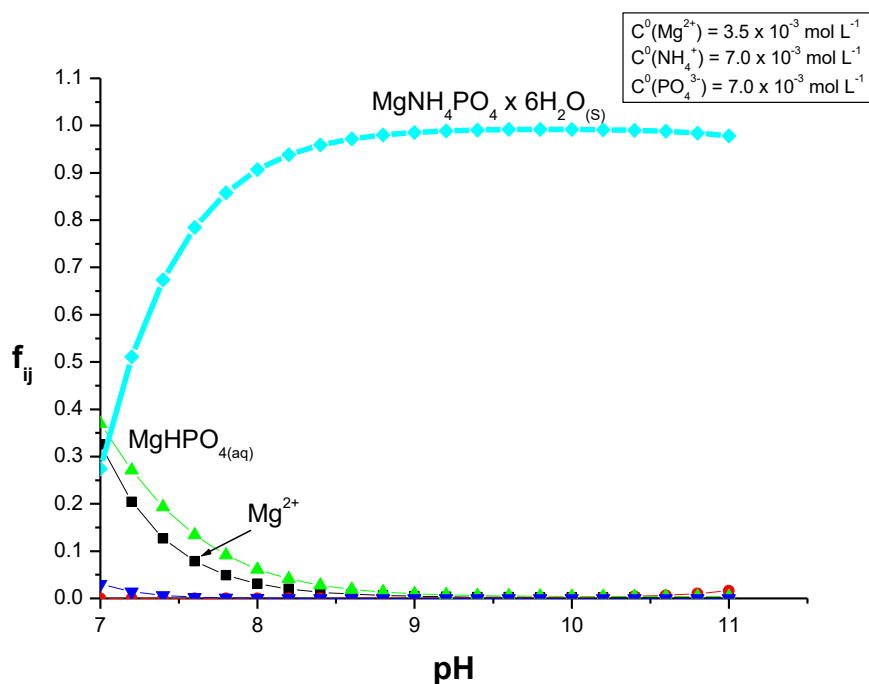


Fig. S5. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 3.5 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 7.0 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 7.0 \cdot 10^{-3}$.

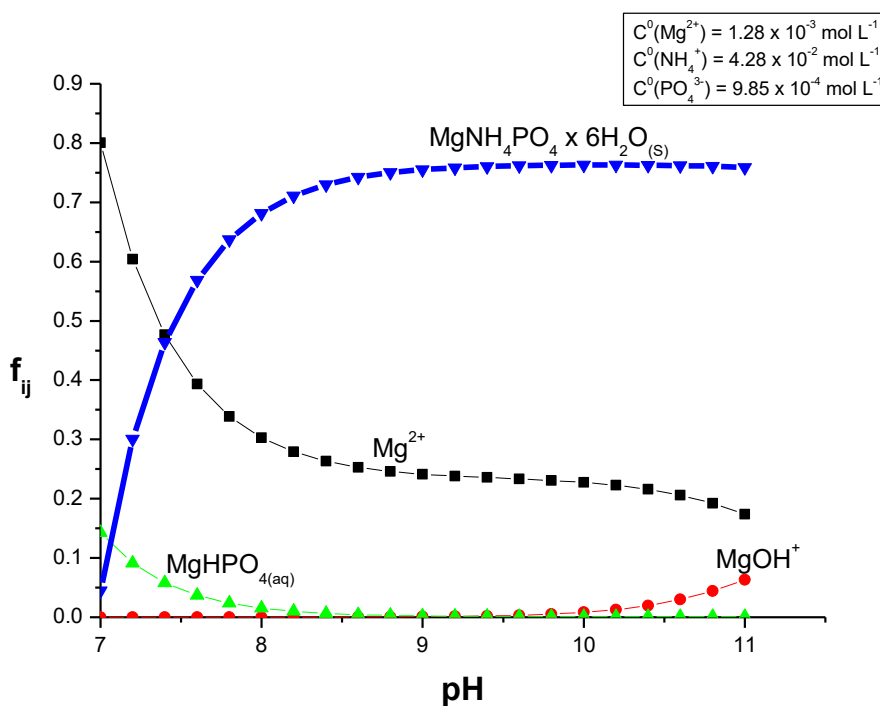


Fig. S6. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1.28 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 4.28 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 9.85 \cdot 10^{-4}$.

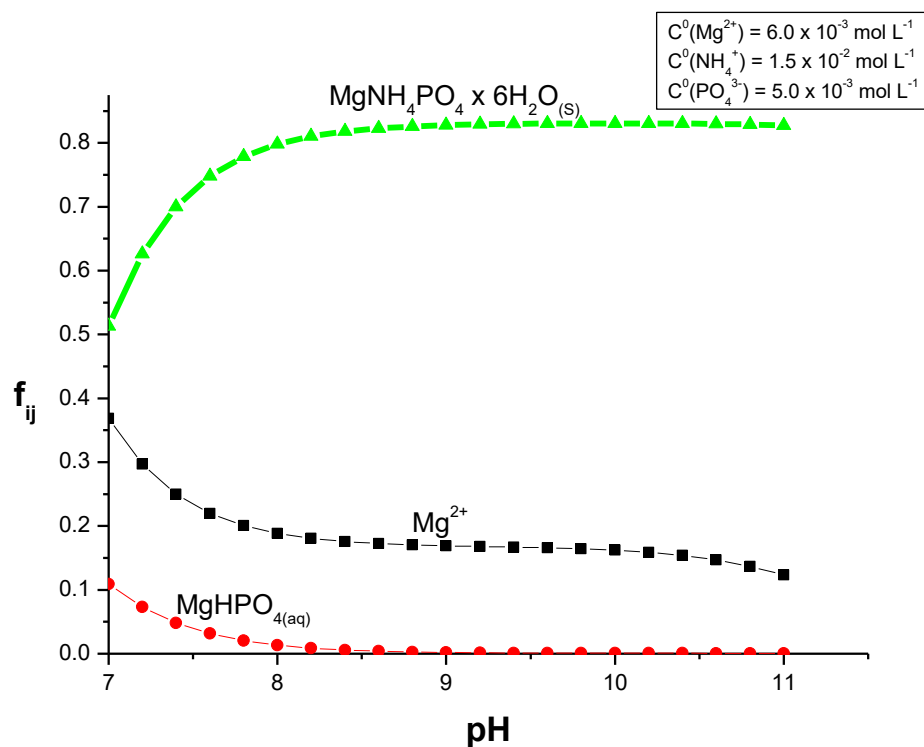


Fig. S7. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 6.0 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 1.5 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 5.0 \cdot 10^{-3}$.

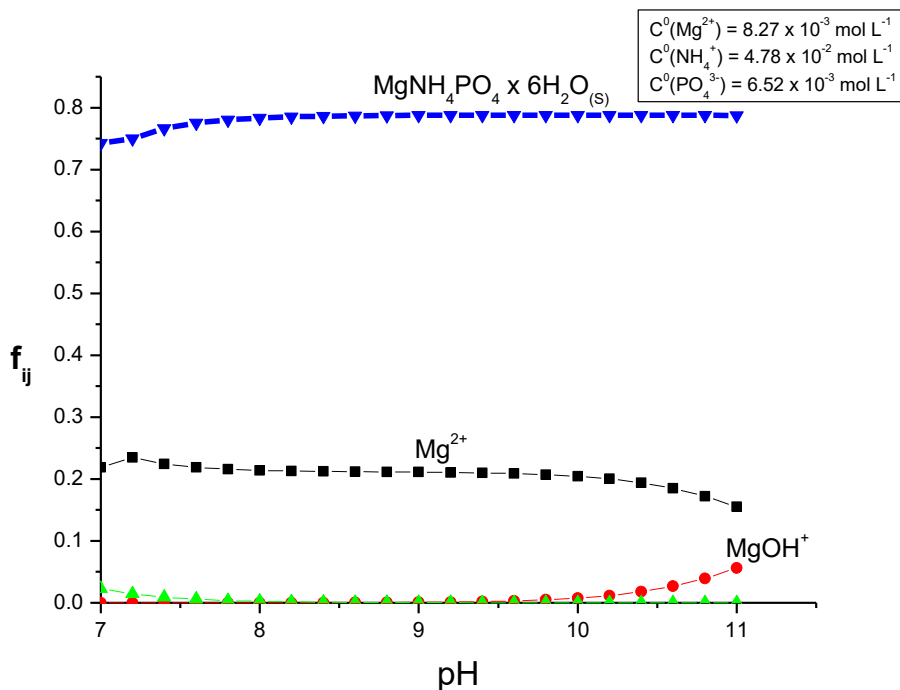


Fig. S8. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 8.27 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 4.78 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 6.52 \cdot 10^{-3}$.

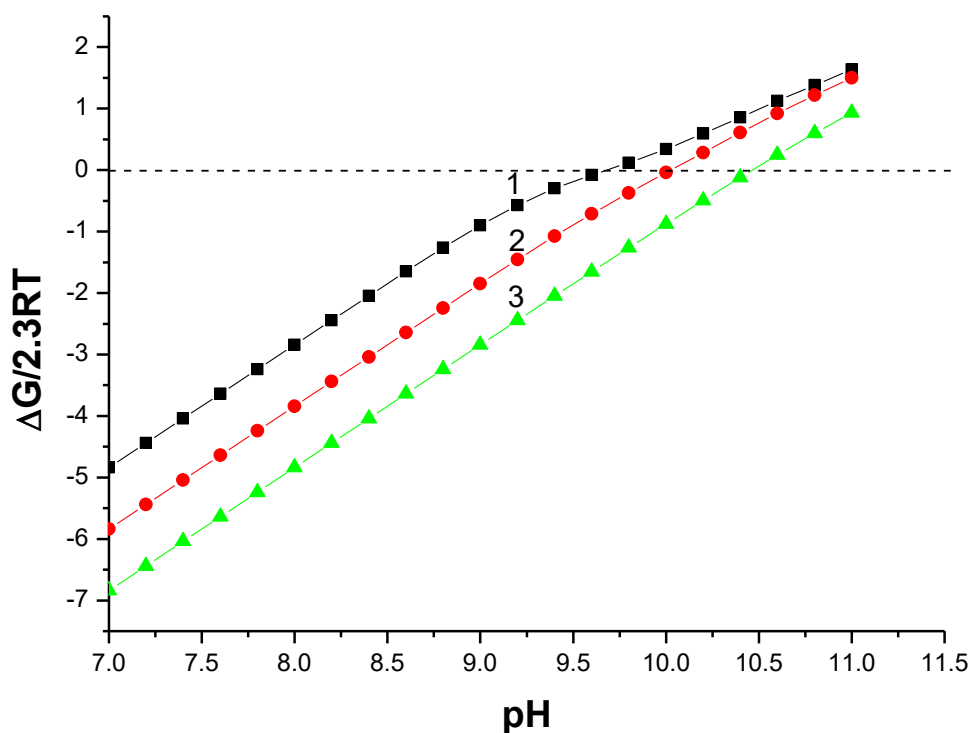


Fig. S9. Variația energiei globale Gibbs în funcție de pH pentru procesul de dizolvare a precipitațiilor în sistem: $Mg(OH)_{2(s)}$ - soluție apoasă saturată. C_i^0 , $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

1. $C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$;
2. $C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3}$;
3. $C^0(Mg^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4}$.

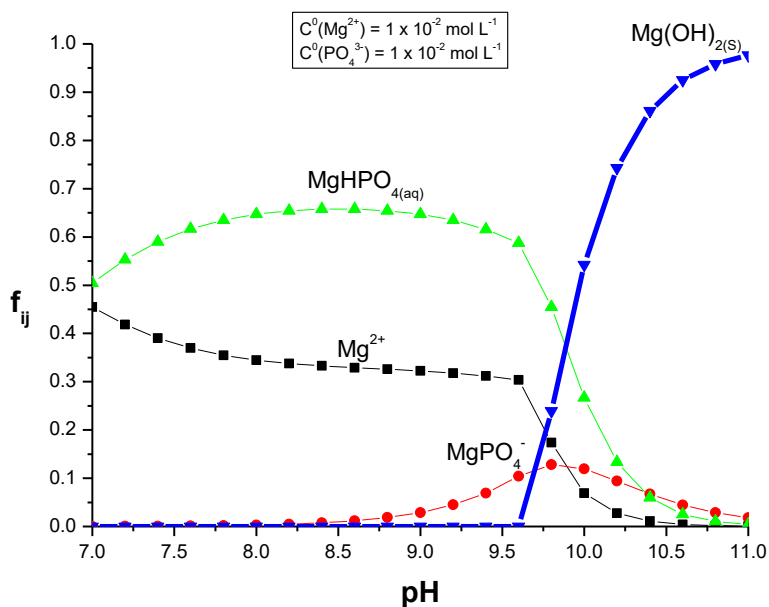


Fig. S10. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $Mg(OH)_{2(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.

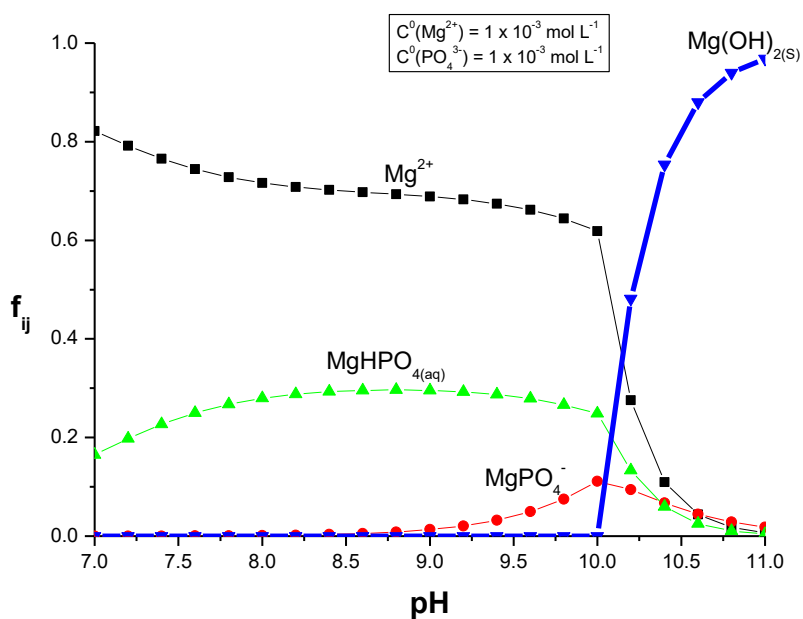


Fig. S11. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $Mg(OH)_{2(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$.

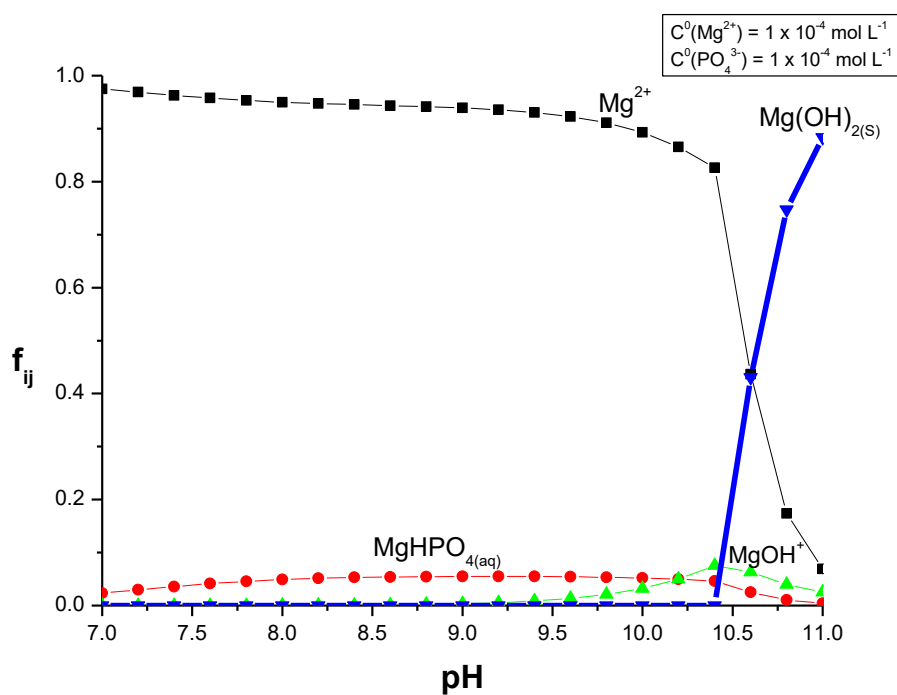


Fig. S12. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $Mg(OH)_{2(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-4}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-4}$.

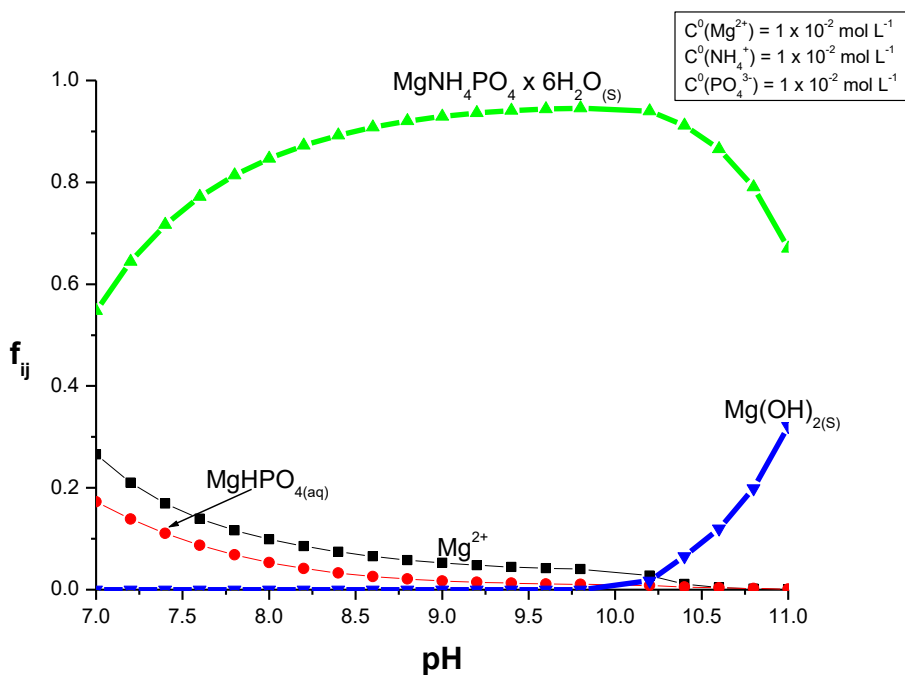


Fig. S13. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)} - \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(\text{Mg}^{2+}) = C^0(\text{NH}_4^+) = C^0(\text{PO}_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.

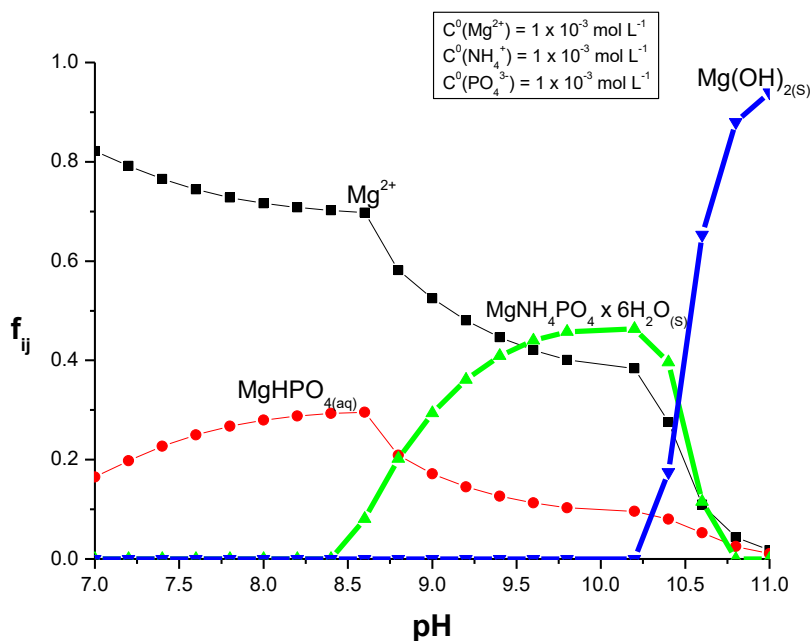


Fig. S14. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)} - \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(\text{Mg}^{2+}) = C^0(\text{NH}_4^+) = C^0(\text{PO}_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$.

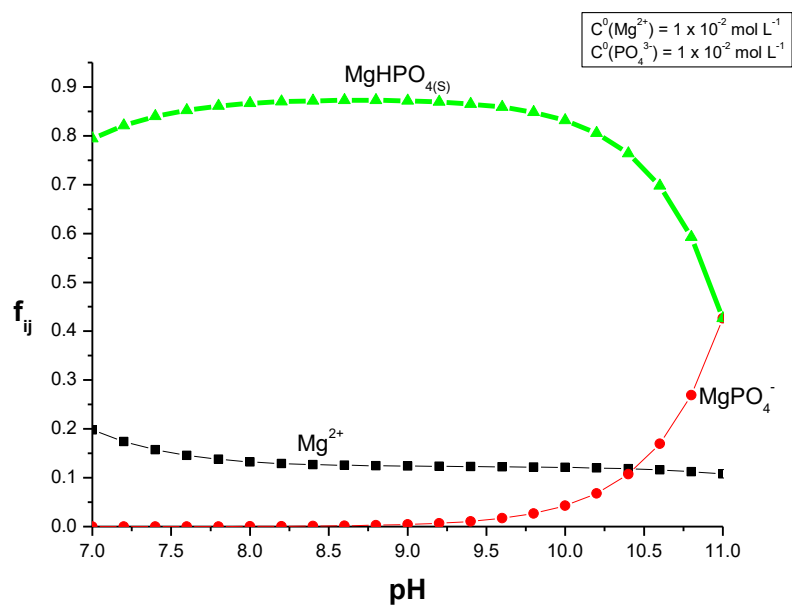


Fig. S15. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgHPO_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată.

Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$.

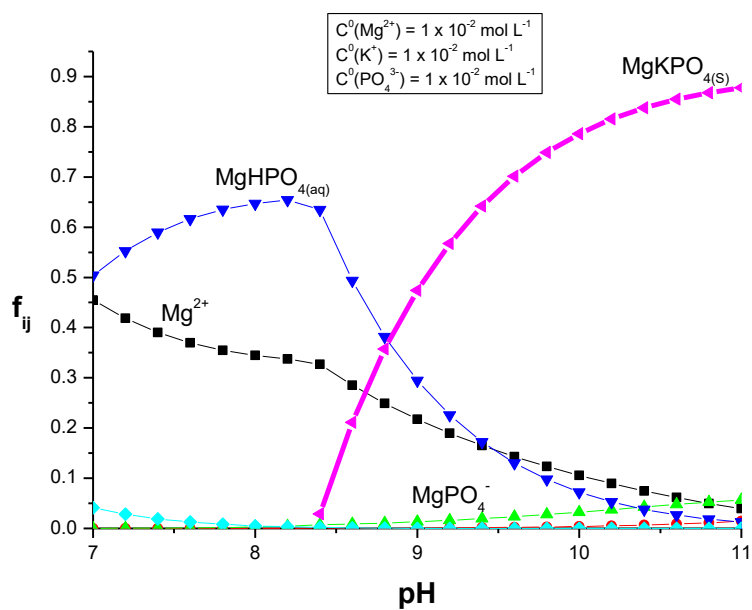


Fig. S16. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgKPO_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$.

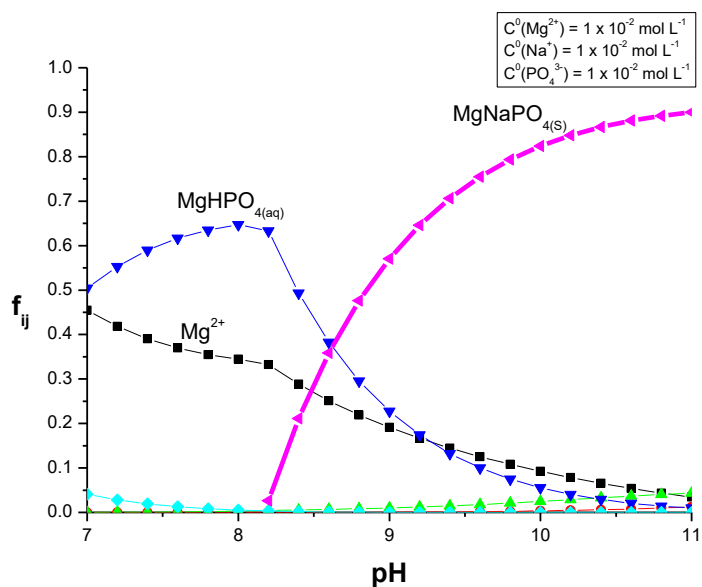


Fig. S17. Diagrama de distribuție a speciilor chimice pentru sistemul eterogen $MgNaPO_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(Na^+) = C^0(PO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2}$.

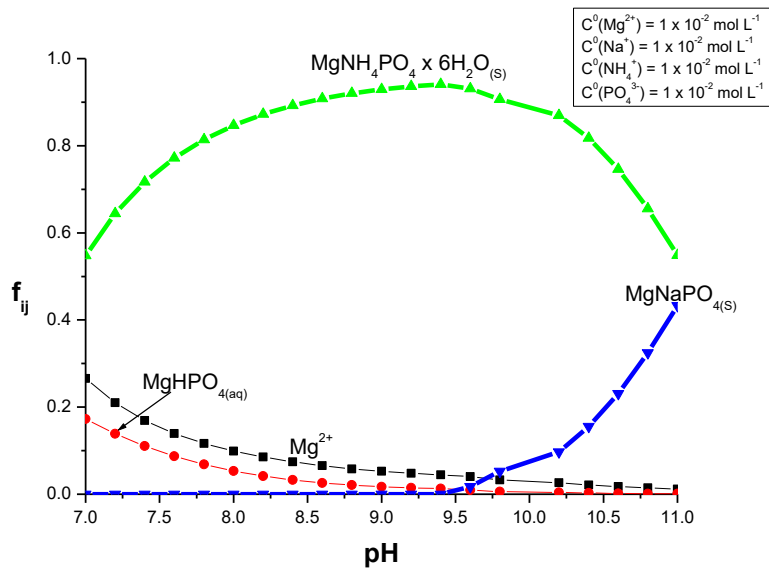


Fig. S18. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(s) - MgNaPO_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată.

Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = C^0(Na^+) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.

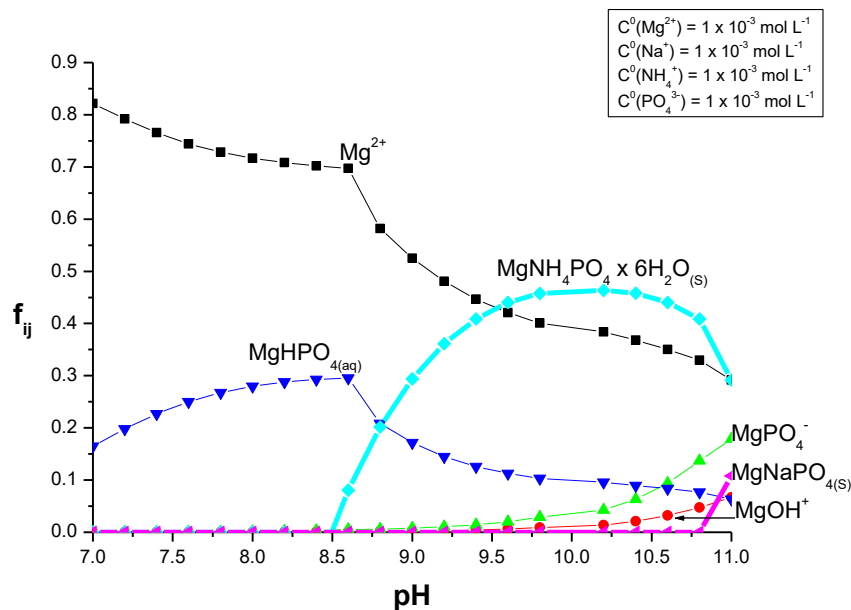


Fig. S19. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)} - MgNaPO_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată.

Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = C^0(Na^+) = 1.00 \cdot 10^{-3}$

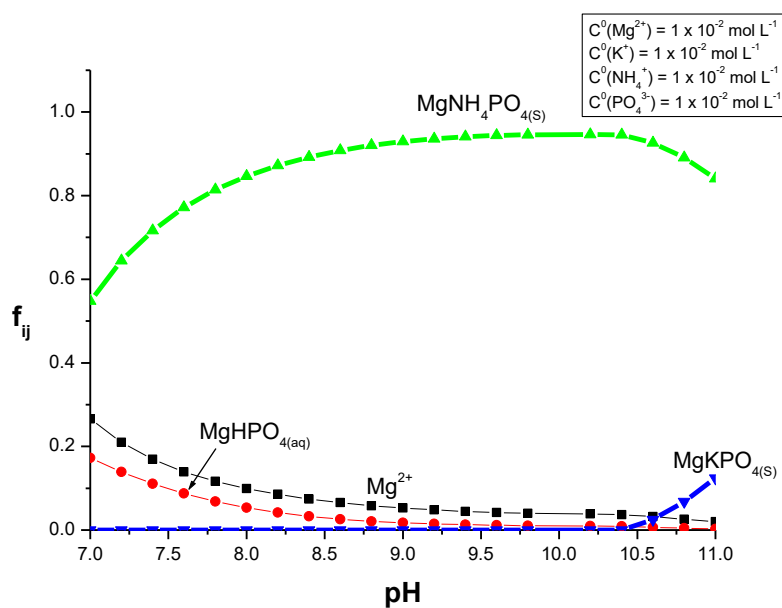


Fig. S20. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)} - MgKPO_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată.

Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(Mg^{2+}) = C^0(NH_4^+) = C^0(PO_4^{3-}) = C^0(K^+) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.

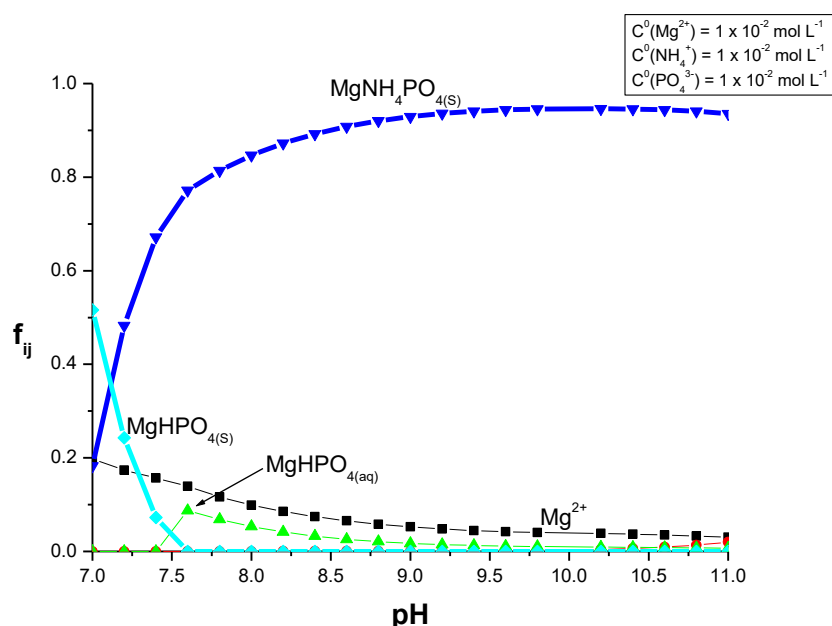


Fig. S21. Diagrama de distribuție pentru sistemul eterogen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)} - \text{MgHPO}_{4(s)}$ - soluție apoasă saturată.

Compoziția chimică, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C^0(\text{Mg}^{2+}) = C^0(\text{NH}_4^+) = C^0(\text{PO}_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.

Bibliografie la ANEXE

- 1A. BALL, J., NORDSTROM, D. *User's manual for WATEQ4F with revised thermodynamic database and test cases for calculation speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. In: US Geological Survey, editor. Water-Resources Investigation Report. Menlo Park, California; April 2001.
- 2A. VERWEIJ, W. *Equilibria and constants in CHEAQS: selection criteria, sources and assumptions*. Version 10 (February 2013).
- 3A. BABIĆ-IVANČIĆ, V., KONTREC, J., BREČEVIĆ, L., & KRALJ, D. *Kinetics of struvite to newberyite transformation in the precipitation system $\text{MgCl}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$* . Water research. 2006, 40(18), pp. 3447-3455. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.026>
- 4A. BONET, J., FILELLA, M., MAY, P. M., MAY, R. F., & MURRAY, K. *JESS Thermodynamic database of chemical reactions v8.9.*, 2023. <https://researchportal.murdoch.edu.au/esploro/outputs/dataset/JESS-Thermodynamic-database-of-chemical-reactions/991005571670207891>
- 5A. KIPTON, J., POWELL, et al. *Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals with Inorganic Ligands*. Part 4: The $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} Systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 2011, 83(5), pp. 1163–1214. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-10-08-09>
- 6A. GAMSJÄGER, H., BUGAJSKI, J., & PREIS, W. *Chemical thermodynamics of nickel*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- 7A. POVAR, I., SPINU, O. *Thermodynamics of complex chemical equilibria in heterogeneous multicomponent systems*. ASM Printing House, Chisinau, 2014, 452 p. (In Romanian)
- 8A. POWELL, K. J., BROWN, P. L., BYRNE, R. H., GAJDA, T., HEFTER, G., SJÖBERG, S., & WANNER, H. *Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic*

ligands. Part 2: The Cu^{2+} - OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} -systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2007, 79(5), 895-950.
<https://doi.org/10.1351/pac200779050895>

- 9A. SHARMA, VIRENDER K., SOHN, MARY. *Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation*. Environment international. 2009, 35(4), pp. 743-759.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- 10A. MARTELL, A. E., & SMITH, R. M. *Critical Stability Constants: Second Supplement* (Vol. 6). Springer Science & Business Media, 2013.
- 11A. MARKOVIC, M., FOWLER, B., TUNG, M. *Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material*, J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 109 (6) (2004) 553–556.
- 12A. TANG, R., WU, W., HAAS, M., NANCOLLAS, G. *Kinetics of dissolution of β -tricalcium phosphate*, Langmuir 17 (11) (2001) 3480–3485.
- 13A. LANG, S., PAN, H., CHEN, Y., XU, X., TANG, R. *Amorphous calcium phosphate phase mediated crystal nucleation kinetics and pathway*, Faraday Discuss. 179 (2015) 451–461
- 14A. TAYLOR, AW., FRAZIER, AW. *Solubility product of magnesium ammonium*. Trans Faraday Soc 59. 1963. :1580–1589
- 15A. SCHNEIDER, P., WALLACE J., TICKLE J. *Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine*. Water Sci Technol 67. 2013. :2724–2732
- 16A. ALI, M., SCHNEIDER, P. *An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description*. Chem Eng Sci 2008. 63:3514–3525
- 17A. LOTHENBACH, B., XU, B., & WINNEFELD, F. *Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates*. Applied Geochemistry, 111, 2019. 104450 (21 pp.).
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104450>
- 18A. MILLERO, F., AND SCHREIBER, D. *Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters*. American Journal of Science, 282(9) 1982.

APROB:

Directorul
Apă-Canal Căușeni Î.M.

Alexandru Gilcă

“ ” noiembrie 2024

APROB:

Directorul,
Metiolis SRL

Schivu Dumitru

“ ” noiembrie 2024

APROB:

Directorul,
Directorul Institutului de Chimie al
Universității de Stat din Moldova

Dr. hab. Aculina ARICI

“ ” noiembrie 2024

ACT

de implementare a “Procedului și instalației de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană” la stația de epurare din orașul Căușeni

La stația de epurare a orașului Căușeni, operată de Întreprinderea Municipală “Apă-Canal” Căușeni, a fost reconstruită, în perioada septembrie-noiembrie 2023, o linie de epurare a apelor uzate menajere de către compania de construcții S.R.L. “IzodromGaz”, conform proiectului “Metiolos” S.R.L. Scopul reconstrucției a fost implementarea “Procedului și instalației de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană”, destinat eliminării eficiente a compușilor anorganici din apele uzate tratate. Această instalație a fost pusă în exploatare în decembrie 2023. Schema tehnologică a procesului și instalației dezvoltate a fost implementată pe o linie de tratare a apelor uzate la stația de epurare din Căușeni, având o capacitate proiectată de 1.200 de metri cubi pe zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutive cu flux gravitațional și un clarificator secundar. În ultimul bazin de aerare se află un bloc de biofiltru submersibil, construit din segmente cu suprafață specifică ramificată dezvoltată de 150 m²/m³, echipat cu un sistem de stripare prin aerare intensă, care funcționează intermitent, și o zonă de post-aerare cu turbulență fină, având un volum de 120 m³. Volumul total al bazinelor de aerare este de 800 m³.

Descrierea rezultatelor

În perioada ianuarie-septembrie 2024, pentru a evalua intensitatea proceselor de oxidare a compușilor organici, oxidarea amoniului (nitrificarea) și reducerea nitraților până la azot molecular (denitrificarea) în cadrul liniei reconstruite a stației de epurare, s-au efectuat investigații ale parametrilor fizico-chimici (COD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N) pe probe prelevate în puncte de reper de-a lungul fluxului tehnologic (influent, amestecul de influent și reciculul nămolului activ, după primul, al doilea și al treilea compartiment aerat, după compartimentul biofiltrului submersibil din zona de post-aerare și în efluent). După prelevare, probele, depozitate în vase de plastic de un litru, erau transportate imediat la Laboratorul de Analize Fizico-Chimice din cadrul Institutului de

Provocarea tehnică abordată de instalația și procesul de tratare a apelor uzate constă în capacitatea de funcționare fără a necesita introducerea unui suport suplimentar plutitor (precum nisip, particule de cărbune activ, rășini etc.) pentru dezvoltarea biofilmului și fără adăugarea unei surse externe de carbon (metanol, acetat, etanol etc.) pentru procesul de denitrificare. Procesul de epurare biologică a apelor uzate municipale, cu nitrificare și denitrificare simultană, se bazează pe utilizarea coconilor conglomerat ai peliculei biologice, care cresc concentrația masei de microorganisme și valorifică o sursă internă de carbon din spațiul intracoccal, eliminând necesitatea unei injecții externe. Această se datorează lizei și hidrolizei microorganismelor din spațiul intracoccal, care asigură un mediu anaerob susținut de coconi. Un avantaj semnificativ al coconilor conglomeratelor de microorganisme constă în dimensiunea lor suficient de mare, care facilitează formarea de zone oxice (pentru nitrificare), anoxice (pentru denitrificare) și anaerobe în centrul flocului. În aceste zone centrale, unde oxigenul și nitrații sunt aproape absenți, au loc procese anaerobe, precum fermentația și liza bacteriană. Aceste procese contribuie la descompunerea materialelor organice complexe în compuși mai simpli, care pot fi utilizați de alte microorganisme din straturile exterioare.

„Procedeul și instalația” oferă multiple avantaje în tratarea apelor uzate, asigurând o eficiență sporită în îndepărtarea compușilor organici și biogeni. Nitrificarea atinge o eficiență de până la 99,3%, iar denitrificarea se desfășoară la viteze cuprinse între 38,6% și 91,1%, în funcție de temperatura apelor uzate.

- **Creșterea eficienței:** Se realizează o îmbunătățire semnificativă a purificării substanțelor organice și biogene, fără a necesita surse externe de carbon pentru eliminarea compușilor anorganici ai azotului, ceea ce simplifică echipamentele și configurațiile de construcție și permite integrarea ușoară în instalațiile existente.
- **Reducerea deșeurilor:** Procesul contribuie la o diminuare a volumelor de deșeuri generate (nămol activ în exces) în timpul tratării biologice, sporind astfel sustenabilitatea și eficiența operațională a stației de epurare.

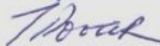
Executorii procesului de elaborare, grupul de cercetători ai Laboratorului ”Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză” al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova:

Cercetător științific (expertul principal al grupului)

Cercetător științific coordonator, doctor în chimie

Cercetător științific

Șef laborator, doctor habilitat în chimie

 Alexandru Vișnevschi
 Petru Spătaru
 Oxana Spînu
 Igor Povar

Ref.:

Ms. No. AWSC-D-24-00940R2

**NEW BIOLOGICAL TREATMENT METHOD OF DOMESTIC WASTEWATER WITH
SIMULTANEOUS NITRIFICATION AND DENITRIFICATION BASED ON
DETACHED BIOFILM**

Applied Water Science

Dear Prof. Dr. Povar,

**I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in Applied
Water Science.**

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards

Francesca Macedonio

Editor-in-Chief

Applied Water Science

**Reviewer #2: The author has revised the manuscript according to the reviewers' comments.
I recommend that this article be published in the journal.**

DECLARAȚIA
privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe răspundere personală, că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez, că în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

VIȘNEVSCHI Alexandru



Data: 14.08.2025

**Alexandru Visnevschi**

📍 **Acasă** : Sos. Balcani, 20, ap. 3, 2069, Chisinau, Moldova

✉ **E-mail**: alexandru.visnevschi@mail.ru ✉ **E-mail**: alexandru.visnevschi0@gmail.com

☎ **Telefon**: (+373) 69102281

Gen: Masculin **Data nașterii**: 03/05/1964 **Cetățenie**: moldoveană

**EXPERIENȚA PROFESIO-
NALĂ**

Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Chimie

Localitatea: Chișinău | **Țara**: Moldova

[01/01/2023 – În curs] **Cercetător științific**

Institutul de Chimie

Localitatea: Chisinau | **Țara**: Moldova

[01/03/2020 – 31/12/2022] **Cercetător științific**

S.A. Apă-Canal Chișinău

Localitatea: Chișinău

[01/11/2014 – 01/10/2019] **Șef departament exploatare stațiilor de epurare mun.Chișinău**

S.A. Apă-Canal Chișinău

Localitatea: Chisinau | **Țara**: Moldova

[21/10/2002 – 01/11/2014] **Șef adjunct departament exploatarea SE mun.Chișinău**

Gestionarea complexului electric, mecanic, hidraulic, tehnologic în cadrul exploatării stațiilor de epurare municipale.

S.A. Apă-Canal Chișinău

Localitatea: Chisinau | **Țara**: Moldova

[08/12/1996 – 21/10/2002] **Șef adjunct inspectorat tehnic**

S.A. Apă-Canal Chișinău

Localitatea: Chisinau | **Țara**: Moldova

[01/12/1995 – 08/12/1996] **Inginer inspectorat tehnic**

UTM și Universitatea Agrară

Localitatea: Chisinau | **Țara**: Moldova

[01/07/1989 – 01/12/1995] **Lector**

**EDUCAȚIE ȘI FORMARE
PROFESIONALĂ**

[01/09/1981 – 30/06/1986] **Licențiat în Alimentarea cu apă și canalizare**



Universitatea Tehnică din Moldova <https://fua.utm.md/>

Localitatea: Chișinău | Țara: Moldova |

COMPETENȚE LINGVISTICE

Limbă(i) maternă(e): română

Altă limbă (Alte limbi):

rusă

COMPREHENSIUNE ORALĂ C2 CITIT C2 SCRIS C2

EXPRIMARE SCRISĂ C2 CONVERSAȚIE C2

Niveluri: A1 și A2 Utilizator de bază B1 și B2 Utilizator independent C1 și C2 Utilizator experimentat

COMPETENȚE

Utilizarea instrumentelor de navigare pe Internet. | Microsoft office | O buna utilizare a pachetului Microsoft Office si a retelelor social-media | Programe de Comunicare

PUBLICAȚII

[Quantitative Theory of the Buffering Action of Soil Minerals in Environmental Systems.](#)

[2024]

Referință: POVAR, I., SPÎNU, O., VIȘNEVSCHI A. In: Earth Systems and Environment. 2024. (Q1 - IF 5.3)

[Evaluarea și optimizarea sistemelor de epurare a apelor uzate prin crearea în premieră în Republica Moldova a departamentului de expertiză și audit tehnologic.](#)

[2024]

Referință: POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., SPĂȚARU, P. In: Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”. 2024, nr. 4(75), pp. 43-55.

[Evaluation of Technological Solutions to Enhance the Operational Efficiency of the WWTP “Apa-Canal” Magdacesti Municipal Enterprise.](#)

[2024]

Referință: VIȘNEVSCHI, A. Journal of Water Chemistry and Technology. 2024, vol. 46, pp. 42–50.

[Procedeu și instalație de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană.](#)

[2024]

Referință: VISNEVSCHI, A. HOTĂRÂRE nr. 10530 din 2024.10.30. Nr. depozit: s 2024 0055; Data depozit: 2024.06.04.

[Procedeu de tratare a nămolului activ provenit în urma epurării apelor reziduale.](#)

[2024]

Referință: SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. Brevet de invenție MD 1725 din 2024.06.30.

[Modelarea termodinamică a condițiilor optime pentru îndepărtarea și recuperarea nutrienților din apele uzate prin precipitarea struvitului.](#)

[2024]

VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I. In: Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova, pp. 352-356. ISBN 978-9975-161-64-0.

[Termodinamica procesului de precipitare – dizolvare a struvitului.](#)

[2024]



POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O. In: Culegerea *Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective"*: (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova, pp. 341-346. ISBN 978-9975-161-64-0.

[2024] [**Thermodynamic Analysis of Phosphorus and Nitrogen Removal and Recovery by Struvite Precipitation from Wastewater**](#)

VIȘNEVSCHI A., SPÎNU, O., POVAR, I. Proceedings of the 22th International Scientific-Practical Conference "Resources of natural waters in Carpathian Region" - Problems of protection and rational exploitation, May 23-24, 2024, Lviv, Ucraina, pp. 238-241.

[2024] [**Optimizarea schemelor tehnologice de pre-tratare chimică pentru eliminarea substanțelor flotante din apele uzate în industria alimentară.**](#)

VISNEVSCHI, A., SPĂTARU, P., SPÎNU, O., POVAR, I. Culegerea Conferinței Științifico-practice Internaționale „Educație prin cercetare pentru o societate prosperă”, ediția a XI-a, 16-17 martie 2024, Chișinău, Republic of Moldova, 152-158.

[2023] [**Optimizing nitrogen and phosphorus recovery via anaerobic digestion supernatant and struvite production: a path to optimal resource recycling.**](#)

POVAR, I., PELITLI, V., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, P. Optimizing nitrogen and phosphorus recovery via anaerobic digestion supernatant and struvite production: a path to optimal resource recycling. In: Proceedings of the *International Conference "Protecting water resources with nature-based solutions" "PS4S-2023"*, 24-26 May, 2023, Drama, Greece, pp. 65-69.

[2023] [**Optimizing wastewater treatment and agriculture sustainability: investigating the use of primary and activated sludge combination and flotation for resource recovery.**](#)

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I. Optimizing wastewater treatment and agriculture sustainability: investigating the use of primary and activated sludge combination and flotation for resource recovery. In: Proceedings of the *International Conference "Protecting water resources with nature-based solutions" "PS4S-2023"*, 24-26 May, 2023, Drama, Greece, pp. 61-64.

[2023] [**Approaches for controlling odors at wastewater treatment facilities.**](#)

SPINU, O., VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., POVAR, I. Approaches for controlling odors at wastewater treatment facilities. In: Proceedings of the *XXI International Scientific-practical Conference „Resources of natural waters of the Carpathian region (Problems of protection and rational use)”*, 25-26 May, 2023, Lviv, Ukraine, pp. 135-138.

[2022] [**Termodinamica proceselor chimice complexe în amestecurile de surfactanți.**](#)

POVAR, I.; SPINU, O.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; VISNEVSCHI, A. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere*. Chișinău: CEP USM, 2022, pp. 268-283. ISBN 978-9975-159-05-0.

[2022] [**Separation of surfactants from river waters on calcium carbonate particles.**](#)



SPATARU, P.; VISNEVSCHI, A.; POVAR, I. Proceedings Books of the *3rd International 5 Ocak Congress on Applied Sciences*, January 4-5, 2022, Adana, Turkey, p. 350. ISBN: 978-625-8423-74-7

[2022] **Thermodynamic determination of the precipitation conditions in mixtures of anionic and cationic surfactants.**

POVAR, I.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; SPINU, O.; VISNEVSCHI, A. Abstract Book of the *7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022"* dedicated to the 70th Anniversary of Academician, Professor Gheorghe Duca. March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 49. ISBN 978-9975-159-06-7.

[2022] **Thermodynamic analysis of precipitation conditions of anionic surfactants by calcium and magnesium ions.**

POVAR, I.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; SPINU, O.; VISNEVSCHI, A. Abstract Book of the *7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022"* dedicated to the 70th Anniversary of Academician, Professor Gheorghe Duca. March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 53. ISBN 978-9975-159-06-7.

[2022] **Wastewater pretreatment method to reduction of the soluble and suspended organic matter in wastewater.**

SPATARU, P.; VISNEVSCHI, A.; SPINU, O.; PINTILIE, B.; POVAR, I. Scientific papers of the *20th International Scientific-Practical Conference "Resources of natural waters in Carpathian Region/Problems of protection and rational exploitation"*, dedicated to the 150th Anniversary of Chemical-Technological Education and Science at Lviv Polytechnic, 26-27 May 2022, Lviv, Ukraine, pp. 212-215.

[2022] **Flotation procedures with participation of nitrogen- and sulfur-containing compounds.**

SPATARU, P.; VISNEVSCHI, A.; POVAR, I. Lucrările seminarului științific „*Chimia ecologică asigură un mediu ambiant sănătos*”, consacrat aniversării a 50 ani de la fondarea Laboratorului de Resurse Minerale și Chimie a Apei, 30 de ani de la organizarea Laboratorului Chimie Ecologică (Institutul de Chimie) și comemorării talentatului chimist și ecolog dr. Valeriu ROPOT (20 ani de la trecerea în neființă), 16 septembrie, 2022, Chișinău, Republica Moldova, p. 13. ISBN 978-9975-62-466-4.

[2022] **Research on the composition and properties of underwater sediments of the Ghidighici Lake.**

SPATARU, P.; MAFTULEAC, A.; VISNEVSCHI, A.; POVAR, I.; COSTRIUCOVA, N. Abstract Book of the *7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022"* dedicated to the 70th Anniversary of Academician, Professor Gheorghe Duca. March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 117. ISBN 978-9975-159-06-7.

[2022] **Method of concentration of the organic solids in wastewater.**

SPATARU, P.; VISNEVSCHI, A.; SPINU, O.; PINTILIE, B.; POVAR, I. Scientific papers of the 20th International Scientific-Practical Conference "Resources of natural waters in Carpathian Region/Problems of protection and rational exploitation", dedicated to the 150th Anniversary of Chemical-Technological Education and Science at Lviv Polytechnic, 26-27 May 2022, Lviv, Ukraine, pp. 208-211.

[2022] **Thermodynamic analysis of precipitation conditions in the mixture of anionic and amphoteric surfactants.**

POVAR, I.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; SPINU, O.; VISNEVSCHI, A. Abstract Book of the 7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022" dedicated to the 70th Anniversary of Academician, Professor Gheorghe Duca. March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 54-55. ISBN 978-9975-159-06-7.

[2022] **Technological processes for removal of nitrogen compounds at new WWTP in the Causeni city.**

VISNEVSCHI, A.; SPATARU, P.; POVAR, I. Abstract Book of the 7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022" dedicated to the 70th Anniversary of Academician, Professor Gheorghe Duca. March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 55-56. ISBN 978-9975-159-06-7.

[2021] **Многокритериальный анализ экологической устойчивости иловых осадков муниципальных очистных сооружений г. Бэлць.**

ПОВАР, И., ВИШНЕВСКИЙ, А., СПЭТАРУ, П., СПЫНУ, О., ПИНТИЛИЕ, Б. В: Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире». 18-19 марта 2021 года, г. Казань, Россия, с. 964-969. ISBN 978-5-7882-3028-3

[2021] **Оценка экологической устойчивости управления осадком на муниципальных очистных сооружениях г. Белцы.**

ПОВАР, И., СПЫНУ, О., СПЭТАРУ, П., ВИШНЕВСКИЙ, А. В: Сборник трудов Международной научной экологической конференции «Проблемы трансформации естественных ландшафтов в результате антропогенной деятельности и пути их решения». 29-31 марта 2021 г., г. Краснодар, Россия, с. 224-227. ISBN 978-5-907430-44-0.

[2021] **Physicochemical properties of the „water – underwater sediment” system of a lake in the process of eutrophication.**

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., MAFTULEAC, A., POVAR, I. In: Book of abstracts of the Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface». May 26-27, 2021, Kyiv, Ukraine, p. 197. ISBN 978-966-02-9598-8

[2021] **Impact of the rainwater composition on the wash of soil particles - erosion effect.**

VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., SPINU, O., POVAR, I. In: Book of abstracts of the Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE». May 26-27, 2021, Kyiv, Ukraine, p. 172. ISBN 978-966-02-9598-8

[2021] **Separation of surface active agents by calcium carbonate particles.**

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I. In: *Culegerea de lucrări a Conferinței Științifice Naționale cu participare internațională „Știința în nordul Republicii Moldova: probleme, realizări, perspective”*, (ediția a cincea) consacrată aniversării a 15 ani de la fondarea instituției. 25-26 iunie 2021, Bălți, Republica Moldova, pp. 200-205. ISBN 978-9975-62-432-9.

[2021] **The influence of temperature and presence of organic sulfur R-S-H on the separation degree of organic solids from wastewater.**

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I., FERNANDEZ, F., SPATARU, T. In: *Book of Abstracts of the 8th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology*, September 27-29, 2021, Virtual Event, p. 24.

[2021] **Influence of soluble nitrogen species upon the meso-termophilic flotation.**

SPATARU, P.; VISNEVSCHI, A.; SPINU, O.; POVAR, I.; FERNANDEZ, F.; SPATARU, T. In: *Abstracts of the International Conference and Expo on Catalysis, Chemical Engineering and Technology*, October 28-30, 2021, USA, p. 24.

[2021] **Thermodynamic determination of the areas of solid phase stability in mixtures of anionic and cationic surfactants.**

POVAR, I.; SPINU, O.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; VISNEVSCHI, A. In: *Abstracts of the Ahi Evran International Conference on Multidisciplinary Scientific Research*, December 1-2, 2021, Kırşehir, Turkey, p. 592. ISBN 978-625-7464-54-3

[2021] **Thermodynamic prediction of precipitation conditions in the mixture of anionic and amphoteric surfactants.**

POVAR, I.; SPINU, O.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; VISNEVSCHI, A. In: *Abstracts of the Ahi Evran International Conference on Multidisciplinary Scientific Research*, December 1-2, 2021, Kırşehir, Turkey, p. 235. ISBN 978-625-7464-54-3

[2021] **Thermodynamic study of the precipitation processes of anionic surfactants by calcium and magnesium ions.**

POVAR, I.; SPINU, O.; SPATARU, P.; SHEPEL, D.; PINTILIE, B.; VISNEVSCHI, A. In: *Abstracts of the Ahi Evran International Conference on Multidisciplinary Scientific Research*, December 1-2, 2021, Kırşehir, Turkey, p. 236. ISBN 978-625-7464-54-3

[2020] **Technological solutions for more efficient operation of the biological treatment plant of the municipal enterprise „APĂ-CANAL” Măgdăcești.**

Referință:

VIȘNEVSCHI, A. Proceeding of the International Conference “EU integration and management of the Dniester river basin”, October 8-9, 2020, Chisinau, Moldova, pp. 34-38.

[2020] **Efficientizarea procesului de epurare folosind rezid de namol activ.**

SPĂTARU, P., VIȘNEVSCHI, AL. *Proceeding of the International Conference “EU integration and management of the Dniester river basin”*, October 8-9, 2020, Chișinău, Moldova, pp. 302-306.

PROIECTE

[01/07/2024 – În curs]

„Departamentul de expertiză și audit tehnologic în epurarea apelor uzate - o premieră în Republica Moldova”

VOUCHERE INOVAȚIONALE PENTRU ANII 2024-2025”, cifrul 20.80015.7007.03VI. Executant.

Link: <https://ichem.md/departamentul-de-expertiza-si-audit-tehnologic-epurarea-aper-uzate-o-premiera-republica-moldova>

[2024 – În curs]

Procedeelor Tehnologice de Tratare, Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică (ECOQUA)

Executant în proiectul aplicativ, subprogramul 010603.

Link: <https://ichem.md/ECOQUA>

[2020 – 2023]

„Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației”

Executant în proiectul instituțional aplicativ, cifrul 20.80009.7007.20.

Link: <https://ichem.md/studiul-si-gestionarea-surselor-de-poluare-pentru-elaborarea-recomandarilor-de-implementare>

DISTINCȚII ONORIFICE ȘI PREMII

[15/06/2024]

Medalia de aur Instituția emitentă: Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian VUIA 2024”

VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., SPINU, O., POVAR, I. Îmbunătățirea eficienței epurării apelor uzate în industriile de prelucrare a cărnii și a laptelui.

[08/06/2024]

Medalia de bronz Instituția emitentă: EUROINVENT 16th European Exhibition of Creativity and Innovation

VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. Advanced approach to effective activated sludge management in wastewater treatment systems.

[2023]

Medalia de argint Instituția emitentă: 15th Edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. *Treatment procedure of activated sludge from wastewater*. In: Proceedings of the 15th Edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation, 11-13 May, 2023, Iași, Romania, vol. 15, MD 74, pp. 149-150. ISSN Print: 2601-4564. https://www.euroinvent.org/cat/EUROINVENT_2023.pdf

[2023]

Medalia de aur Instituția emitentă: Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian VUIA”, ediția a IX-a

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. *De la pierdere la beneficiu: transformarea flotării parazite într-un proces avantajos de concentrare a solidului organic din nămolul activ*. In: Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian VUIA”, ediția a IX-a, 15-17 iunie, 2023, Timișoara, România.



[2023] **Medalia de aur Instituția emitentă:** Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XXI-a

SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. *Proces inovator pentru gestionarea nămolului activ generat în tratarea apelor uzate*. In: Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XXI-a, 25-27 octombrie 2023, Cluj-Napoca, România, p. 226. ISSN 3008 - 458X. <https://proinvent.utcluj.ro/img/catalogs/2023.pdf>

[2021] **Medalia de aur Instituția emitentă:** Târgului Internațional de Invenții și Idei Practice INVENT - INVEST - CONSTANTIN-MARIN ANTOHI

SPĂTARU, P., VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I. *Utilizarea reziduurilor de nămol activ în etapa de pre-epurare a apelor uzate din fabricile de procesare a alimentelor*. Editia a XII-a - 2021 a Târgului Internațional de Invenții și Idei Practice INVENT - INVEST - CONSTANTIN-MARIN ANTOHI, Iași, România, 10 decembrie 2021. http://www.inventica-sir.ro/doc/rezultate/premii_SIR31_d.htm

COMPETENȚE DOBÂNDITE LA LOCUL DE MUNCĂ

Competențe dobândite la locul de muncă

O bună cunoaștere a proceselor de mentenanță utilaj electro-mecanic, control, formarea planului de achiziții, GLPP (PPR),

O bună stăpânire a instrumentelor Microsoft Office - lucru practic la locul de muncă.

COMPETENȚE DE COMUNICARE ȘI INTERPERSONALE

Competențe de comunicare și interpersonale

Abilități bune de comunicare dobândite în urma experienței mele ca manager, anterior profesor-lector universitar.

COMPETENȚE ORGANIZATORICE

Competențe organizatorice

Bune abilități de conducere a unei echipe de 20-50 de muncitori și specialiști, dobândite ca șef adjunct-șef departament tehnic timp de 17 ani.