



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului



STUDII PRIVIND EPURAREA AVANSATĂ A APELOR UZATE PRIN PROCESE COMBINATE DE ULTRASONARE ȘI ULTRAFILTRARE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducători de doctorat:

Prof. univ. dr. Carmen Teodosiu

Prof. univ. dr. Anton Friedl

Doctorand:

Ing. Daniela Căilean



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de **27.10.2011**, la ora **10**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„STUDIES REGARDING ADVANCED WASTEWATER TREATMENT USING
ULTRASONICATION AND ULTRAFILTRATION AS COMBINED PROCESSES”**

elaborată de inginer **Daniela CĂILEAN**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	- președinte
Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	-conducător științific
Prof. univ. dr. ing. Anton FRIEDL Universitatea Tehnică din Viena	-conducător științific
Prof. univ. dr. ing. Gabriel-Lucian RADU Universitatea Politehnica din București	- membru
5. Prof.univ.dr.ing. Anca DUȚĂ CAPRĂ Universitatea Transilvania din Brașov	- membru
6. Prof. univ. dr. ing. Florina UNGUREANU Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași	- membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Mulțumiri

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul Laboratorului de Tratare și Epurare Ape, Departamentul de Ingineria și Managementul Mediului, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, România, precum și în cadrul Departamentului de Ingineria Proceselor Termice și Simulare, Institutul de Inginerie Chimică, Universitatea Tehnică din Viena, în perioada 2008-2011.

În primul rând doresc să îmi exprim recunoștința față de doamna prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu, care în calitate de conducător de doctorat mi-a oferit în mod necondiționat atât suportul științific, cât și cel moral, pe parcursul programului de studii doctorale și la elaborarea tezei de doctorat. Doresc de asemenea, să îi mulțumesc domnului prof.univ.dr.ing. Anton Friedl, pentru că a acceptat să coordoneze această teză de doctorat în cotutelă și pentru ajutorul și recomandările primite pe parcursul stagiului de cercetare efectuat în Austria.

De asemenea, îi sunt în mod special recunoscătoare doamnei prof.univ.dr.ing. Florina Ungureanu pentru sprijinul acordat în ceea ce privește studiul de modelare și optimizare a proceselor și domnului dr. Walter Wukovits pentru colaborarea în cadrul studiului de simulare de procese. Consider că această teză nu ar fi putut include direcțiile abordate referitoare la modelarea, optimizarea și simularea proceselor studiate, dacă nu aș fi primit recomandări din partea dumnealor.

Adresez mulțumiri speciale profesorilor din Catedra de Ingineria și Managementul Mediului care au contribuit în mod direct la formarea mea profesională, oferindu-mi sprijinul necondiționat de ori de câte ori am avut nevoie.

Întregul demers științific prezentat în această lucrare nu ar fi fost posibil fără suportul financiar al proiectului POSDRU Brain „Burse doctorale- O investiție în inteligență”, ID 6681.

Doresc să le mulțumesc colegilor mei de doctorat și în mod special Danielei, Simonei și Claudiei, nu numai pentru discuțiile științifice, dar și pentru prietenia de care au dat dovadă și pentru suportul emoțional în perioadele mai puțin bune. Doresc să menționez aici și sprijinul primit din partea colegilor și prietenilor pe care i-am cunoscut la Viena, în timpul stagiului de cercetare.

Mulțumesc familiei și prietenilor, dar mai ales părinților mei pentru că au fost mereu alături de mine și m-au susținut și încurajat de ori de câte ori am avut nevoie.

În final, doresc să mulțumesc membrilor comisiei de doctorat pentru examinarea lucrării de față.

CUPRINS

Introducere.....	1
Obiectivele cercetărilor.....	5
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul epurării avansate a apelor uzate utilizând procesele de ultrasonare și ultrafiltrare	9
1.1 Tehnologii de epurare avansată a apelor uzate în vederea recirculării/reutilizării efluenților	9
1.2 Aplicații ale procesului de ultrasonare în epurarea avansată a apelor uzate	18
1.2.1 Principiile de bază ale sonochimiei	18
1.2.2 Reacții de descompunere sonochimică	19
1.2.3 Cinetica procesului de ultrasonare și mecanisme de reacție.....	20
1.2.4 Parametrii care influențează reacțiile sonochimice	23
1.2.5 Sonoliza poluanților în aplicații pentru protecția mediului.....	24
1.2.6 Posibilități de integrare a procesului de ultrasonare cu alte procese.....	26
1.3 Aplicații ale procesului de ultrafiltrare în epurarea avansată a apelor uzate	29
1.3.1 Aspecte privind procesele de separare pe membrane	29
1.3.2 Procesul de ultrafiltrare (aplicații, moduri de operare).....	33
1.3.3 Mecanisme de reținere a poluanților în procesul de ultrafiltrare.....	36
1.3.4 Parametrii care influențează performanțele procesului de ultrafiltrare.....	38
1.3.5 Posibilități de integrare a procesului de ultrafiltrare cu alte procese	41
Concluzii ale studiului de literatură.....	45
Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale.....	46
2.1 Strategia experimentală	46
2.2 Proprietățile materialelor.....	49
2.2.1 Poluantul-model Reactive Blue 19.....	49
2.2.2 Poluantul-model 4-clorfenol.....	51
2.2.3 Apa uzată sintetică.....	54
2.3 Instalații și echipamente.....	56
2.3.1 Echipamentul de ultrasonare	56
2.3.2 Sistemul de ultrafiltrare.....	57
2.4 Moduri de operare și procedura experimentală.....	61
2.4.1 Moduri de operare a procesului de ultrasonare.....	61
2.4.2 Moduri de operare a procesului de ultrafiltrare.....	62
2.5 Analize efectuate.....	64
2.5.1 Analiza calității apelor uzate sintetice.....	64
2.5.2 Analiza solidelor.....	71
2.5.3 Analiza datelor utilizând soft-uri specifice (MatLab, Aspen Plus).....	73
Capitolul 3. Rezultate și discuții. Cercetări experimentale privind procesele de ultrasonare, ultrafiltrare și integrarea proceselor	75
3.1 Teste de ultrasonare cu ape uzate conținând colorantul Reactive Blue 19	76
3.1.1 Influența amplitudinii undei acustice.....	76
3.1.2 Influența densității de putere	79
3.1.3 Influența modului de operare.....	81
3.1.4 Influența concentrației inițiale de poluant.....	83
3.1.5 Analiza consumului energetic.....	84
3.1.6 Analiza turbidității	86
3.1.7 Analiza Carbonului organic total (TOC).....	87
3.2 Teste de ultrasonare cu ape uzate conținând 4-clorfenol.....	89
3.2.1 Influența amplitudinii undei acustice	92

3.2.2 Influența densității de putere.....	94
3.2.3 Influența modului de operare	96
3.2.4 Influența concentrației inițiale de poluant	97
3.2.5 Analiza consumului energetic	98
3.2.6 Analiza Consumului chimic de oxigen (CCO-Cr)	100
3.2.7 Alți parametri care influențează performanțele procesului	102
3.3 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând colorantul Reactive Blue 19 pe membrana de polietersulfonă ES404.....	108
3.4 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând colorantul Reactive Blue 19 pe membrana de polietersulfonă modificată ESP04.....	115
3.5 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol pe membrana de polietersulfonă ES404.....	121
3.6 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol pe membrana de polietersulfonă modificată ESP04	126
Concluzii ale studiului experimental.....	130
Capitolul 4. Modelarea matematică și optimizarea procesului de ultrasonare	133
4.1 Modele matematice care descriu procesul de ultrasonare	133
4.2 Modelarea matematică a rezultatelor experimentale.....	136
4.2.1 Modele matematice propuse pentru ape uzate sintetice cu conținut de poluanți model...	136
4.2.2 Optimizarea procesului de ultrasonare pentru eliminarea colorantului RB19.....	142
Concluzii ale studiului de modelare și optimizare.....	145
Capitolul 5. Simularea performanțelor procesului integrat US-UF utilizând programul AspenPlus.....	147
5.1 Selecția unităților de bază care descriu procesul integrat.....	147
5.2 Analiza de senzitivitate a datelor.....	148
5.3 Opțiuni selectate pentru simulare și ipoteze simplificatoare.....	149
5.4 Rezultatele simulărilor cu date experimentale obținute pe ape uzate cu conținut de 4-clorfenol.....	160
5.4.1 Studiu preliminar-Analiza de senzitivitate a datelor experimentale provenite de la procesul de ultrasonare	160
5.4.1.1 Analiza de senzitivitate a datelor experimentale provenite de la procesul de ultrasonare: Efluentul 1.....	160
5.4.1.2 Analiza de senzitivitate a datelor experimentale provenite de la procesul de ultrasonare: Efluentul 2.....	165
5.4.1.3 Analiza de senzitivitate a datelor experimentale provenite de la procesul de ultrasonare: Efluentul 3.....	170
5.4.1.4 Analiza de senzitivitate a datelor experimentale provenite de la procesul de ultrasonare: Efluentul 4.....	174
5.4.2 Studiul de caz de referință- procesul integrat de ultrasonare-ultrafiltrare.....	180
5.4.3 Scenariul 1- procesul integrat de ultrasonare-ultrafiltrare cu recirculare.....	187
5.4.4 Scenariul 2- procesul integrat de ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare.....	209
5.4.5 Scenariul 3- procesul integrat de ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare cu recirculare.	213
5.4.6 Analiza opțiunilor de simulare bazată pe debitele poluanților.....	221
5.5 Concluzii ale studiului de simulare.....	226
Concluzii generale.....	232
Referințe bibliografice.....	237
Anexa 1.Listă de figuri	254
Anexa 2.Listă de tabele	

Introducere

Tendențele actuale în ceea ce privește epurarea apelor uzate și închiderea circuitelor de apă, bazată pe practici manageriale, recomandă aplicarea principiilor de reducere, recirculare și reutilizare a efluenților. Referitor la reducerea volumelor mari de ape uzate produse la nivel global, aceasta se poate realiza prin proiectarea unor stații de epurare optime sau prin dezvoltarea unor tehnologii de ultimă oră, care să integreze o multitudine de aspecte precum sisteme de încălzire, circuite bine stabilite a curenților de intrare și ieșire din sistem, incluzând tot aici măsuri de prevenire a poluării (Koltuniewicz and Drioli, 2008). Conceptul de recirculare reprezintă o nevoie stringentă în contextul creșterii costurilor de operare și deversare a efluenților, dorindu-se separarea și recuperarea din efluenți a unor componenți potențial valoroși.

Impunerile de ordin legislativ și presiunile economice au încurajat companiile să acorde mai multă atenție asupra tehnologiilor de epurare, atât din punct de vedere al calității cât și al cantității, pentru a diminua impactul asupra componentelor de mediu și a riscurilor asociate. Implementarea acestui principiu are un efect pozitiv și anume acela că reduce cerințele de materie primă, ceea ce constituie un beneficiu suplimentar. Obiectivul final este închiderea circuitului apei, astfel încât apele uzate epurate să fie în totalitate sau în procent foarte mare recirculate și singura ieșire din sistem să fie reprezentată de produsul final dorit.

Potențialul de reutilizare a apei este evaluat pornind de la faptul că nevoile diversilor consumatori în ceea ce privește calitatea și cantitatea de apă sunt foarte diferite și de asemenea, de la premiza că fiecare consumator poate reduce consumul inefficient de apă. “Soluțiile durabile” de reutilizare includ diminuarea degradării apelor subterane, reutilizarea apelor uzate municipale în prealabil epurate, creșterea disponibilității surselor de apă potabilă și utilizarea corespunzătoare a efluenților industriali epurați care îndeplinesc cerințele impuse de calitate.

Ținându-se cont de importanța calității efluentului rezultat în urma epurării și aplicațiile de reutilizare ale acestuia, există numeroase tehnologii disponibile, care pot constitui trepte de epurare de sine stătătoare sau pot fi integrate, având ca scop final realizarea gradelor de epurare impuse (Asano et al., 2007). Pentru a realiza cerințele de calitate impuse pentru recirculare și reutilizare, tehnologiile care au fost dezvoltate s-au axat fie pe separarea poluanților din apa uzată (de exemplu procesele de membrană sau adsorbția pe cărbune activ), fie pe transformările acestora în compuși mai puțin toxici sau periculoși pentru sănătatea umană sau pentru mediu, în urma unor reacții chimice (de exemplu procesele de oxidare sau de precipitare).

În contextual actual, studiile privind procese noi și eficiente pentru epurarea avansată a apelor uzate reprezintă un domeniu de actualitate pentru comunitatea științifică din România, dar nu există încă suficientă informație pentru aplicațiile la scală în industrială. Este important de menționat faptul că, procesul integrat care cuprinde o treaptă de ultrasonare urmată de o treaptă de ultrafiltrare, propus și studiat în cadrul acestei teze de doctorat ca proces de epurare avansată, pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate, constituie una din contribuțiile originale ale tezei.

Procesul de ultrasonare este un proces de oxidare avansată, cu o multitudine de aplicații posibile cum ar fi analiza elementală și analiza speciilor chimice din analiza elementală, extracții asistate, intensificarea proceselor electrochimice, identificarea proteinelor, sinteză de noi materiale și inițiator de reacții polimerice. În acest studiu, ultrasonarea este considerată în primă fază ca o posibilă variantă treaptă de epurare avansată, analizându-se ulterior performanțele unui proces integrat, în care treapta de ultrasonare asigură o degradare a poluanților organici prioritari, urmată de o treaptă de ultrafiltrare care asigură o rafinare suplimentară a efluentului rezultat. Pentru a putea fi utilizat în cadrul unor aplicații la scală mai largă, în special în epurarea apelor uzate, sunt încă necesare studii la scală de laborator și pe instalații pilot.

Procesul de ultrafiltrare este considerat o variantă fezabilă în epurarea avansată a efluenților industriali în vederea recirculării acestora. Trebuie subliniat faptul că, proiectarea și utilizarea unor module de membrane la scală industrială pentru epurarea apelor uzate este deosebit de dificilă datorită complexității și diversității sistemului format din apa uzată și caracteristicile membranei, iar fenomenele care au loc în timpul procesului sunt greu de caracterizat, de cele mai multe ori rămânând incomplet caracterizate. Din aceste motive, demersul firesc este studierea inițială a procesului la scală de laborator pentru o bună înțelegere a fenomenelor. În acest studiu, ultrafiltrarea are rolul de a rafina suplimentar efluentul rezultat în urma procesului de ultrasonare.

Selectarea unui proces integrat care cuprinde 2 trepte de epurare pentru eliminarea poluanților din efluenți este viabilă dacă sunt luate în considerare mai multe aspecte importante: gradul de epurare impus/necesar pentru aplicațiile ulterioare ale efluentului rezultat, productivitatea unui astfel de sistem și aspectele economice. De asemenea, aceste aspecte țin cont și de tipul și concentrațiile divșilor poluanți existenți în apele uzate. Avantajele unui astfel de proces integrat și în special a unui proces care include treptele de ultrasonare și ultrafiltrare sunt următoarele: grade de epurare ridicate ale poluanților din apele uzate, creșterea numărului de aplicații referitoare la recirculare și reutilizare, diminuarea poluării secundare prin faptul că nu necesită sau necesită cantități minime de reactivi chimici, nu sunt necesare condiții speciale de lucru (presiune, temperatură, solvenți).

Posibilitățile de utilizare ale acestor secvențe de procese nu au mai fost analizate până acum cu aplicații în epurarea avansată a apelor uzate. Studiul epurării avansate a apelor uzate utilizând procesul integrat de ultrasonare-ultrafiltrare reprezintă o modalitate de a obține informații valoroase asupra performanțelor tehnice și asupra limitărilor acestui proces, informații care contribuie la dezvoltarea cunoștințelor în domeniul epurării apelor uzate.

Complexitatea acestui studiu constă în caracterizarea a 2 procese considerând criterii tehnice, tehnologice și economice pentru a putea fi utilizate într-o manieră integrată și într-o succesiune logică și fezabilă, pentru obținerea unor grade de epurare cât mai ridicate a poluanților organici prioritari.

Obiectivul general al tezei de doctorat este reprezentat de analiza performanțelor unui proces integrat care include un proces de oxidare avansată (procesul de ultrasonare) și un proces de separare pe membrane semipermeabile (procesul de ultrafiltrare), utilizat pentru eliminarea

poluanților organici prioritari din apele uzate. Pentru îndeplinirea obiectivului principal au fost abordate **2 direcții principale de cercetare:**

1) Analiza posibilităților de cuplare a ultrasonării cu ultrafiltrarea ca trepte consecutive de epurare avansată, cu scopul eliminării poluanților organici prioritari din apele uzate. Posibilitățile de utilizare ale acestor 2 procese au fost analizate într-o manieră unitară și coerentă, utilizând 2 tipuri de ape uzate sintetice monocomponent care conțin 2 tipuri de poluanți-model: un colorant reactiv utilizat în industria textilă la vopsirea bumbacului, cu denumirea Reactive Blue 19 și 4-clorfenolul, un compus aromatic halogenat care este prezent de obicei în apele uzate care provin din industria chimică sau de celuloză și hârtie.

2) Evaluarea performanțelor procesului integrat în diverse condiții de operare împreună cu analiza performanțelor tehnice și economice, utilizând instrumente software pentru modelare, optimizare și simularea proceselor.

Integrarea unui proces de oxidare avansată cu un proces de separare pe membrane semipermeabile este justificată de următoarele considerente:

- Asigurarea unui grad ridicat de epurare a efluentului rezultat, combinând avantajele fiecărui din cele 2 procese;
- Creșterea biodegradabilității apelor epurate prin transformarea și eliminarea compușilor greu biodegradabili sau nebiodegradabili în compuși mai puțin toxici, care pot fi ulterior eliminați din efluent prin epurare biologică;
- Creșterea numărului de aplicații potențiale de recirculare și reutilizare

Derivate din obiectivul general, teza de doctorat și-a propus următoarele **obiective secundare:**

1. Studii privind procesul de ultrasonare ca proces de epurare avansată pentru eliminarea poluanților organici prioritari (poluanții-model studiați fiind Reactive Blue 19 și 4-clorfenolul), pe o instalație de laborator, urmărind diverse condiții de operare.

2. Studii privind procesul combinat de ultrasonare-ultrafiltrare ca proces de epurare avansată, pe aceiași poluanți model, la scală de laborator, în diverse condiții de operare și tipuri de apă uzată.

3. Studii de modelare și optimizare a procesului de ultrasonare, precum și analiza comportamentului procesului integrat utilizând softul de simulare Aspen Plus, în diverse variante de condiții inițiale de proces și pe aceiași poluanți-model, pentru a completa informațiile referitoare la posibilitățile de utilizare a procesului combinat, dar și asupra limitărilor sistemului.

Aceste obiective au fost îndeplinite prin programarea și realizarea următoarelor **activități:**

1. Teste experimentale de ultrasonare pe ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de colorant Reactive Blue 19 (RB19)- în timpul testelor a fost urmărită influența următorilor parametri asupra gradelor de epurare ale poluantului-model: amplitudinea undei acustice, densitatea superficială de putere (calculată în funcție de suprafața de transmitere a undelor ultrasonice), modul de operare pulsator sau continuu și caracteristicile influentului;

2. Teste experimentale de ultrasonare pe ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de 4-clorfenol. Aceiași parametri menționați în paragraful de la punctul 1 au fost analizați în cadrul acestei serii de teste;
3. Determinarea condițiilor optime ale procesului de ultrasonare, pentru cazul apelor uzate cu conținut de RB19, utilizând softul Matlab, prin propunerea și validarea unui model matematic utilizat pentru descrierea procesului de ultrasonare pe baza parametrilor analizați experimental (modelele matematice au fost obținute pentru ambii poluanți, dar optimizarea procesului s-a efectuat pentru cazul colorantului RB19);
4. Teste combinate de ultrasonare-ultrafiltrare pe ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de colorant RB 19. În timpul testelor a fost urmărită influența următorilor parametri specifici treptei de ultrafiltrare asupra performanțelor procesului: presiune, mod de operare tangențială (cross-flow) și de capăt (dead-end), capacitate nominală de retenție moleculară, tipul de material al membranei, timp și concentrație inițială de poluant;
5. Teste combinate de ultrasonare-ultrafiltrare pe ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de 4-clorfenol. Aceiași parametri menționați în paragraful de la punctul 4 au fost analizați în cadrul acestei serii de teste;
6. Simularea performanțelor procesului integrat, aplicat pentru apele uzate cu conținut de 4-clorfenol (4CP), utilizând softul de simulare Aspen Plus, reprezintă ultimul pas în demersul științific abordat, care permite studiul performanțelor procesului în diverse condiții de operare și care oferă informații în ceea ce privește aplicabilitatea acestuia.

Principalele **mijloace de investigație** necesare pentru realizarea demersului științific propus au fost serii de teste experimentale de ultrasonare, urmate de teste combinate de ultrasonare-ultrafiltrare, analize fizico-chimice ale apelor uzate înainte și după epurare, modelarea matematică, optimizarea și simularea proceselor, toate utilizate pentru a obține o perspectivă complexă și completă a performanțelor procesului propus.

Teza de doctorat este **structurată** pe 2 părți care cuprind secțiunile de Introducere și Obiectivele cercetărilor, urmată de 5 capitole și în final de Concluziile generale al căror conținut este descris succint în următoarele paragrafe. Teza de doctorat conține **288** de pagini, **246** de figuri, **49** tabele și **237** de referințe bibliografice.

Introducerea prezintă pe scurt direcțiile actuale în domeniul epurării apelor uzate și a practicilor de management, punând accent pe conceptele de recirculare și reutilizare a apelor epurate în cadrul discuțiilor despre procesele de epurare avansată a apelor uzate. Secțiunea de obiective ale cercetărilor include obiectivul-cadru al tezei de doctorat, obiectivele secundare, precum și activitățile asociate pentru realizarea obiectivelor propuse.

Capitolul 1 se referă la procesele de ultrasonare și ultrafiltrare, descriind principiile de bază ale fircăruia din cele două procese, precum și mecanismele de eliminare a poluanților din apele uzate prin aceste procese. A fost subliniat un aspect important referitor la factorii care influențează procesele, acesta fiind și punctul de plecare pentru selectarea parametrilor investigați în cadrul studiului experimental. O atenție specială a fost acordată proceselor combinate de epurare avansată, care includ unul din cele 2 procese studiate, deoarece, așa cum

rezultă din studiul literaturii de specialitate, combinarea proceselor de ultrasonare, urmată de ultrafiltrare nu a mai fost studiată până în prezent. De asemenea, au fost menționate contextul și necesitatea cercetărilor în domeniul propunerii unui proces combinat în epurarea avansată a apelor uzate.

Capitolul al doilea se referă la strict la cercetările efectuate și prezintă materialele și metodele utilizate pentru realizarea studiilor experimentale. Strategia experimentală și programarea experimentelor a fost de asemenea subliniată. Echipamentele și instalațiile specifice proceselor de ultrasonare și ultrafiltrare sunt descrise, precum și procedura experimentală necesară pentru buna desfășurare a experimentelor, abordate într-o manieră coerentă și unitară. Acest capitol cuprinde și metodele de analiză utilizate în cadrul demersului științific: metode de analiză spectrofotometrice (directe pentru poluantul-model RB 19 și metoda indicelui de fenol pentru poluantul-model 4CP), determinarea indicatorului carbonului organic total (COT) și a indicatorului consum chimic de oxigen (CCO-Cr), gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GCMS), microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectrometrie de raze X (EDX), microscopie de forță atomică (AFM), alte analize (determinarea conținutului de peroxid de hidrogen prin analiză titrimetrică, determinarea ionilor clorură, determinări de pH, turbiditate). Pe lângă metodele specifice de analiză, în cadrul acestui studiu au fost utilizate și instrumente software pentru analiza și prelucrarea datelor experimentale (Matlab) sau softul de simulare a proceselor din industria chimică Aspen Plus.

Capitolele 3, 4 și 5 reprezintă **contribuțiile originale** aduse de teza de doctorat în domeniul epurării apelor uzate. Capitolul 3 include rezultatele obținute în cadrul studiului experimental și prezintă performanțele procesului de ultrasonare, precum și eficiența procesului combinat de ultrasonare-ultrafiltrare în eliminarea unor poluanți de tipul coloranților sau clorfenolilor din apele uzate sintetice. În analiza performanțelor procesului de ultrasonare pentru eliminarea acestor tipuri de poluanți a fost urmărită influența următorilor parametri: amplitudinea undei acustice, densitatea de putere, modul de operare (pulsator sau continuu), timpul și concentrația inițială de poluant atât asupra gradului de epurare, dar și asupra consumului energetic. Această dublă perspectivă de analiză a performanțelor procesului de ultrasonare reprezintă o **abordare originală**. Pentru treapta de ultrafiltrare, parametrii selectați pentru studiu sunt următorii: presiune, timp, mod de operare (cross-flow și dead-end), tipul de material al membranei, operațiile de spălare a membranelor. În ceea ce privește procesul de ultrafiltrare, există puține studii referitoare la eliminarea poluanților cu moleculă mică de tipul clorfenolilor, pe membrane semipermeabile. Studiul efectuat în cadrul acestei teze de doctorat asupra posibilităților de integrare ale acestui proces cu procesul de ultrasonare constituie **primul demers științific în această direcție**.

Capitolul următor (**Capitolul 4**) discută problema modelării matematice și a optimizării procesului de ultrasonare, considerând atât criteriul tehnic (exprimat prin gradele de epurare ale poluanților) cât și criteriul economic (exprimat prin consumul energetic). În prima parte a capitolului sunt prezentate modelele existente care descriu procesul de ultrasonare și aplicațiile acestora. Pentru prelucrarea datelor experimentale obținute a fost necesară propunerea unui nou

model matematic. Modelul statistic tip regresie liniară cu interacțiuni a avut atât coeficienții de determinare, cât și cei de regresie cei mai mari și a fost validat pentru cei 2 poluanți model, cât și pentru cele 2 moduri de operare ale procesului de ultrasonare. În finalul capitolului sunt prezentate rezultatele optimizării procesului de ultrasonare pe ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de colorant RB 19. Propunerea și validarea unui model matematic care descrie procesul de ultrasonare cu parametrii investigați în acest studiu reprezintă una din **contribuțiile originale ale tezei de doctorat**.

Ultimul capitol (**Capitolul 5**) completează rezultatele obținute cu date provenite din simulare utilizând softul specific Aspen Plus. Trebuie subliniat faptul că, deși acest studiu este primul care analizează procesele de ultrasonare și ultrafiltrare, adaptând și utilizând acest soft, rezultatele indică faptul că Aspen Plus poate constitui un instrument deosebit de util ca suport al diverselor opțiuni tehnice sau al posibilităților de integrare. Utilizarea unui astfel de instrument pentru analiza proceselor are avantajul de a oferi informații (în privința unor aspecte ca performanță, fezabilitate) într-o perioadă relativ scurtă de timp, fără a mai fi necesar studiul experimental exhaustiv care înseamnă consum mare de reactivi cu costuri ridicate și impact negativ asupra mediului. **Softul Aspen Plus**, prin care s-au obținut rezultatele din simulare a fost **utilizat pentru prima dată** în descrierea proceselor de ultrasonare și ultrafiltrare în cadrul acestui studiu. Rezultatele simulărilor completează studiul cu informații valoroase, referitoare la posibilitățile de a include în sistem bucle de recirculare sau de încorpora alte trepte de proces (cum este cel de ultrafiltrare), pentru schema integrată de bază considerată de ultrasonare-ultrafiltrare.

Trebuie menționat faptul că procesul integrat propus și studiat este inclus într-un **brevet de invenție național** numărul 122813/26.02.2010, acordat de Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci-OSIM (Teodosiu et al., 2010).

Rezultatele originale ale tezei de doctorat au fost diseminate astfel: **3** articole **ISI** publicate, **2** articole în curs de evaluare în reviste cotate ISI Web of Science, **2** articole publicate în reviste BDI și **1** articol publicat într-un volum al manifestărilor științifice naționale, **1** brevet de invenție național, **4** lucrări prezentate sub formă de comunicări orale și **10** lucrări prezentate sub formă de postere la conferințe naționale și internaționale.

Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale

2.1 Strategia experimentală și programarea experimentelor

Având în vedere atingerea obiectivul principal al tezei de doctorat, precum și a obiectivelor secundare asociate, a fost elaborată următoarea strategie experimentală:

- în primă fază s-au efectuat experimente pentru evaluarea performanțelor procesului de ultrasonare, utilizând ape uzate sintetice monocomponent care conțin fie poluantul-model Reactive Blue 19, fie poluantul model 4-clorfenol.
- pentru studiul posibilităților de integrare a celor 2 procese, ultrasonare cu ultrafiltrare, testele de ultrafiltrare au fost efectuate utilizând 2 tipuri de efluenți care provin de la procesul de

ultrasonare. În cazul apei uzate cu conținut de colorant, efluentul a fost obținut în condițiile optime de ultrasonare, în timp ce în cazul apei uzate cu conținut de 4 CP, efluentul a fost obținut în condiții de ultrasonare selectate să respecte condițiile: grad de epurare maxim cu consum energetic cât mai redus. Condițiile de operare pentru procesul de ultrafiltrare au fost de asemenea analizate.

➤ Pornind de la seturile de date experimentale disponibile, performanțele procesului combinat de ultrasonare-ultrafiltrare au putut fi studiate și cu ajutorul softului de simulare Aspen Plus. Datele experimentale se corelează foarte bine cu datele de simulare obținute, ceea ce a permis extinderea studiului pe diverse tipuri de efluenți și pe diverse variante de proces pornind de la studiul de caz de referință ultrasonare-ultrafiltrare.

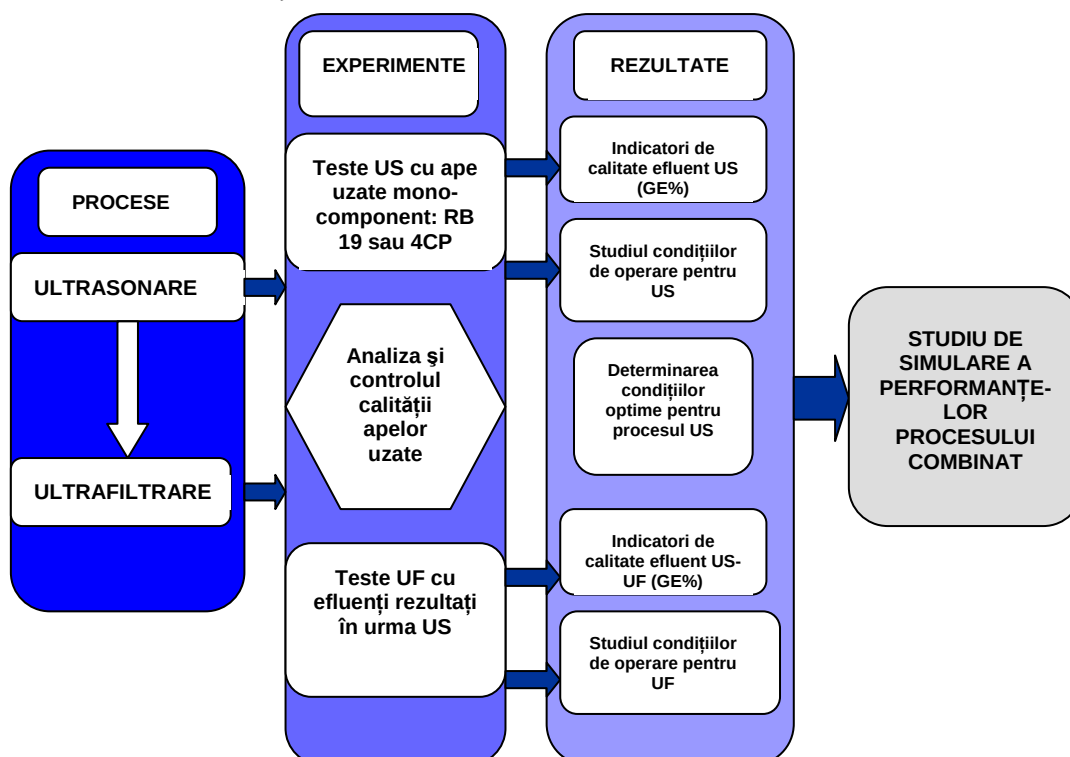


Fig. 2.1 Strategia experimentală

2.2 Proprietățile materialelor

2.2.1 Poluantul-model Reactive Blue 19

În cadrul studiului experimental au fost utilizate ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de colorant RB 19, având următoarele concentrații inițiale: 10, 20, 40 și 60 mg/L. Structura chimică a acestui compus și câteva dintre cele mai importante proprietăți ale acestuia sunt prezentate în figura 2.2 și în tabelul 2.1.

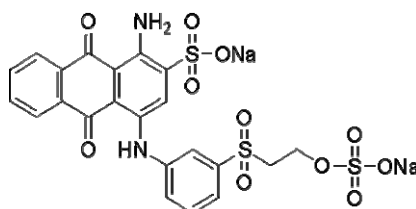


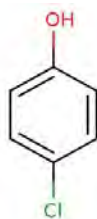
Fig. 2.2 Structura chimică a colorantului Reactive Blue 19

Tabel 2.1 Proprietățile compusului Reactive Blue 19

Parametru	Valoare
Indexul culorii	Reactive Blue 19
Gruparea cromoforă	Antrachinonă
Gruparea reactivă	Vinilsulfonă
Masa molară	626 (g/mol)
λ (nm)	590
Procent de colorant pur	50
Solubilitatea în apă la 293K	100 (g/L)
Toxicitatea orală acută LD50	2000 (mg/kg)
pH (10 g/l apă)	5-5.5

2.2.2 Poluantul-model 4-clorfenol

Apele uzate sintetice monocomponent cu conținut de 4-clorfenol analizate au o concentrație inițială de 50, 75, 100 și 125 mg/L. Aceste concentrații corespund unor ape uzate cu încărcare organică exprimată prin indicatorul consum chimic de oxigen de 202.244 mg O₂/L (corespunzătoare concentrației de 4-clorfenol de 125 mg/L). Structura chimică a acestui compus și proprietățile sale fizico-chimice sunt prezentate în figura 2.4 și în tabelul 2.2

**Fig. 2.4** Structura chimică a compusului 4-clorfenol**Tabel 2.2** Proprietățile compusului Reactive Blue 19

Parametru	Valoare
Stare de agregare	solid
Miros	pătrunzător
Masa molară	128.5 g/mol
Puritate	99%
Temperatura de topire	43-45°C
Temperatura de fierbere	220°C
Temperatura de aprindere	121°C
Presiune de vapori	1 hPa (1 mm Hg) la 49.8°C
Densitate	1.306 g/cm ³
Coeficientul de partiție log K _{ow}	2.39
Solubilitatea în apă la 293K	2.7 g/100 mL
Toxicitatea orală acută LD50	670 (mg/kg)
Toxicitate (pești) LC ₅₀ (mg/L)	3.1÷4.8 mg/L

2.3 Instalații și echipamente

2.3.1 Echipamentul de ultrasonare

În toate experimentele aferente procesului de ultrasonare, a fost utilizat un generator de ultrasunete modelul HD 3200 Ultrasonic, producător Bandelin, Germania. Acest echipament

poate fi utilizat pe probe lichide cu un volum cuprins între 20 și 900 mL și constă în următoarele elemente componente:

- Generator de ultrasunete model GM3200;
- Convertor model UW 3200;
- 3 sonde de ultrasonare pentru amplificarea undelor ultrasonice (configurația standard model SH 213G din aliaj de titan $TiAl_6V_4$, care se continuă cu vârf plat model TT13, corespunzând unui diametru de 13 mm, și alte 2 configurații modelele SH 219G și SH 225G împreună cu vârfurile plat modelele TT19 și TT25);
- Vas Rosett cu un volum de 660 ml, care asigură circulația și omogenizarea intensă a probei;
- Cutie anitifonică.

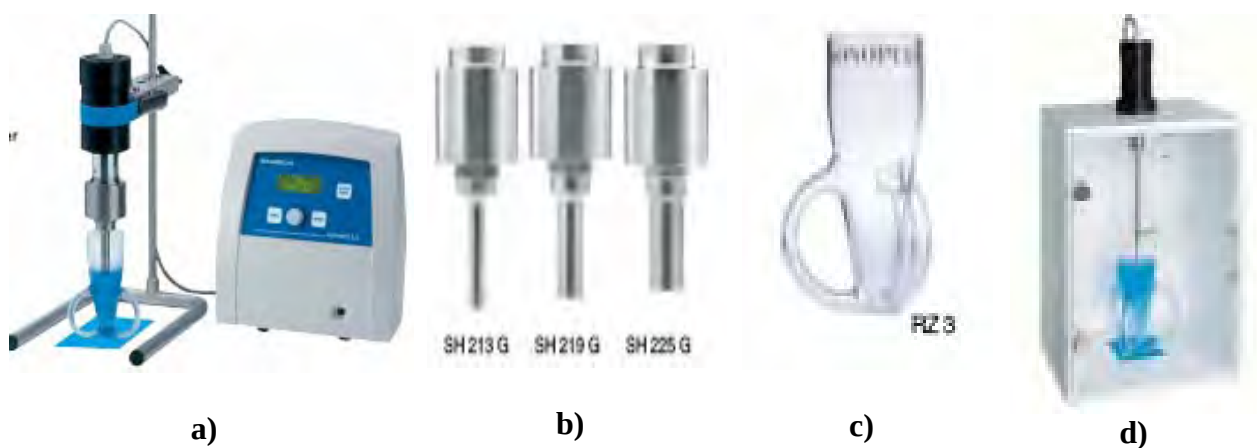


Fig. 2.5 Echipament de ultrasonare: a) instalația propriu-zisă; b) tije de diverse dimensiuni; c) vas Rosett; d) cutie antifonică (Bandelin, 2009)

Echipamentul de ultrasonare operează la o frecvență constantă de 20 kHz și o putere de 200 W. Generatorul de ultrasunete transformă curentul de frecvență joasă de 50 Hz în vibrații mecanice de 20 kHz. Convertorul de ultrasunete conectat la generator transformă curentul de frecvență înaltă în ultrasunete, cu ajutorul unui sistem de traductori piezo-electrici. Sondele de ultrasonare contribuie la creșterea amplitudinii undei acustice datorită formei lor, proiectată în special în acest scop. Vârful plat vibrează de asemenea la o frecvență de 20 kHz și transferă aceste vibrații cu densitate de putere ridicată către proba ultrasonată. Aceste accesorii servesc ca transformatori ai oscilațiilor mecanice și amplifică amplitudinea vibrațiilor ultrasonice.

2.3.2 Sistemul de ultrafiltrare

Sistemul de ultrafiltrare prezentat în figura 2.6 are următoarele componente (Barjoveanu, 2009):

- Pompă peristaltică (Flowmaster FMT 300);
- Modul de membrane tubular (MIC-RO 240) care conține 2 membrane;
- Atenuatorul de pulsații;
- Manometre și valve;
- Alți conectori;

Sistemul de ultrafiltrare este capabil să opereze în diverse moduri de operare cum ar fi cross-flow și dead-end atunci când se efectuează separări ale unor compuși din mediul lichid sau spălare directă și spălare inversă în cazul operațiilor de spălare a membranelor. Instalația de ultrafiltrare este prezentată în figura 2.6.



Fig. 2.6 Instalație de ultrafiltrare

Membranele de ultrafiltrare utilizate în acest studiu sunt :

- ESP04- o membrană din polietersulfonă modificată cu o capacitate nominală de retenție moleculară (MWCO) de 4000 Da
- ES404- o membrană din polietersulfonă cu MWCO de 4000 Da

Ambele tipuri de membrane provin de la producătorul PCI membranes, Marea Britanie.

Tabel 2.8 Caracteristicile membranelor (PCI membranes, 2011)

ESP04		ES404	
Parametru	Valoare	Parametru	Valoare
Capacitate nominală de retenție moleculară, MWCO	4000 Da	Capacitate nominală de retenție moleculară, MWCO	4000 Da
Domeniul max. pH	1-14	Domeniul max. pH	1.5-12
Presiune max.	30 bar	Presiune max.	30 bar
Temperatură max.	80°C	Temperatură max.	80°C
Caracter hidrofil, (pe o scală de la 1 la 5)	2	Caracter hidrofil, (pe o scală de la 1 la 5)	2
Rezistență la solvenți, (+ este joasă, +++ este ridicată)	++	Rezistență la solvenți, (+ este joasă, +++ este ridicată)	++

Capitolul 3. Rezultate și discuții. Cercetări experimentale privind procesele de ultrasonare, ultrafiltrare și integrarea proceselor

3.1 Teste de ultrasonare cu ape uzate conținând colorantul Reactive Blue 19

Seria de experimente a fost efectuată utilizând echipamentul prezentat în capitolul 2.3.1. Parametrii investigați în cadrul studiului experimental care influențează performanțele procesului de ultrasonare sunt: amplitudinea undei acustice, densitatea de putere, modul de operare și concentrația inițială de poluant. Obiectivul acestei serii de experimente fiind evaluarea performanțelor și limitărilor procesului de ultrasonare, nu au fost adăugați reactivi chimici. Un

alt motiv pentru care nu s-au utilizat reactivi chimici suplimentari este acela de a diminua poluarea secundară. Procesul de ultrasonare utilizat a fost studiat în funcție de criteriul tehnic (grade de epurare exprimat prin decolorare și prin indicatorul Carbon Organic Total-COT), cât și economic (exprimat prin consumul energetic).

3.1.1 Influența amplitudinii undei acustice

Amplitudinea undei acustice joacă un rol deosebit de important în degradarea poluanților din apele uzate sintetice. Testele au fost efectuate la diverse valori ale amplitudinii undei acustice pe ape uzate sintetice cu concentrații inițiale diferite de colorant. Așa cum a fost menționat în capitolul 2, studiile au fost realizate cu 3 configurații diferite ale generatorului de ultrasunete. Amplitudinile acustice corespunzătoare celor 3 configurații sunt: $165 \mu\text{m}_{ss}$ (semnal măsurat de la pic la pic) în cazul vârfului plat TT13, $81 \mu\text{m}_{ss}$ în cazul vârfului plat TT19 și $53 \mu\text{m}_{ss}$ pentru vârful plat TT25. De asemenea, există posibilitatea de selectare a procentului din dorit din amplitudinea undei acustice realizate de aparat, în toate experimentele fiind considerate următoarele procente: 30%, 50%, 70% și 100%.

Influența amplitudinii asupra gradului de epurare exprimat prin decolorarea probei, în modurile continuu și pulsator sunt prezentate în următoarele grafice (figurile 3.1, 3.3).

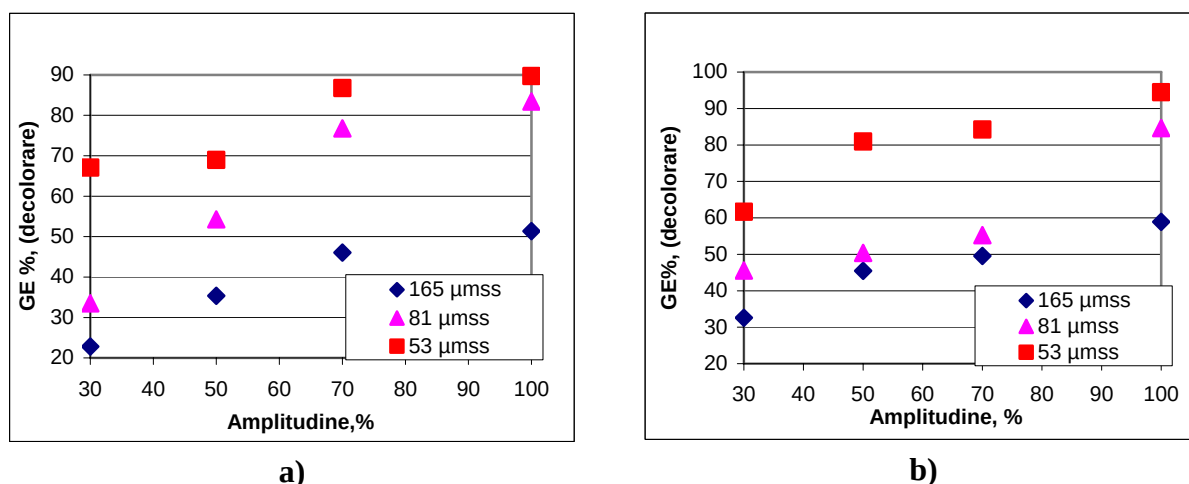


Fig. 3.1 Variația gradului de epurare cu amplitudinea a) mod pulsator și b) mod continuu, concentrație inițială de colorant 10 mg/L

Gradele de epurare cresc cu creșterea procentului din valoarea maximă a amplitudinii dată de configurația la care s-a operat. Cele mai ridicate valori ale gradului de epurare (mai mari de 70%) au fost obținute pentru procentul maxim (100%) din valoarea amplitudinii undei acustice de $53 \mu\text{m}_{ss}$.

Se poate observa în acest caz faptul că, valoarea de $53 \mu\text{m}_{ss}$ a amplitudinii undei acustice este suficientă pentru a obține fenomenul de cavitație neinerțială tranzientă. Rezultatele obținute conduc la ideea că o valoare mai ridicată a amplitudinii nu este necesară pentru a obține performanțe mai bune ale procesului. Atunci când intensitatea undelor ultrasonice este prea mare (implicit și amplitudinea undei acustice are o valoare mare), numărul de bule cavitaționale create poate crește atât de mult, încât acestea au tendința de a se uni în cavitații de dimensiuni mai mari și cu ciclu de viață mai lung, care pot acționa ca o barieră la transferul energiei acustice în lichid.

La amplitudini ridicate are loc și fenomenul de eroziune cavitară, ceea ce duce la o transmisie mai dificilă a undelor în mediul lichid (Capelo-Martinez, 2009).

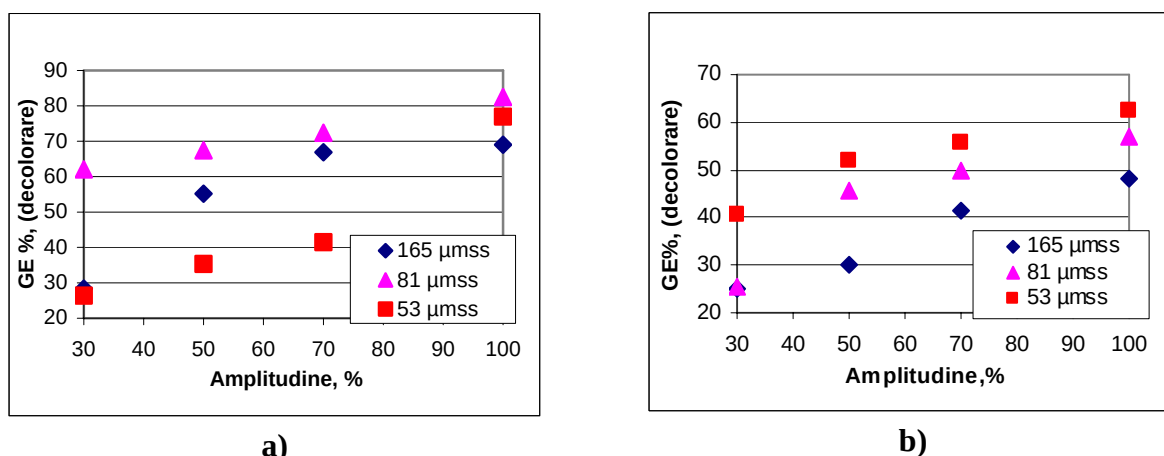


Fig. 3.3 Variația gradului de epurare cu amplitudinea a) mod pulsator și b) mod continuu, concentrație inițială de colorant 40 mg/L

Atât în modul de operare continuu, cât și în modul de operare pulsator, în cazul concentrațiilor mici de 10 și 20 mg/L, gradele de epurare exprimate prin decolorare sunt cele mai ridicate în cazul amplitudinii de 53 μm_{ss}. În cazul concentrațiilor mai ridicate ale poluantului model, de 40 mg/L și 60 mg/L, numai în modul pulsator (figura 3.3 a), se obține un altfel de comportament al procesului. Aceste rezultate pot fi puse pe seama faptului că, magnitudinea oscilațiilor undei acustice în cazul procentelor mici din amplitudinea maximă care poate fi aplicată, nu este suficientă pentru a obține o degradare semnificativă a acestui poluant, din cauza numărului redus de cavități formate. La procentul de 100% din amplitudinea de 53 μm_{ss}, cavitățile tranziente formate sunt capabile să formeze suficienți radicali HO• care să reacționeze cu poluantul. Este important de menționat faptul că în modul de operare pulsator, proba este supusă iradierii cu ultrasunete timp de 60 s, interval de timp urmat de o pauză de 15 s, iar după fiecare pauză, amplitudinea nu atinge instant valoarea selectată.

3.1.2 Influența densității de putere (calculată în funcție de suprafața vârfului plat)

În acest studiu, densitatea de putere (calculată în funcție de suprafața vârfului plat) este o mărime definită ca raportul dintre cantitatea de energie (exprimată în Watt) care este emisă printr-o anumită suprafață (exprimată în cm²). Pentru determinarea acestui parametru în cazul celor 3 configurații posibile ale echipamentului de ultrasonare, a fost utilizată următoarea ecuație:

$$d = \frac{4 \cdot P}{\pi \cdot D^2} \quad (3.1), \text{unde:}$$

P= puterea generatorului (în cazul de față este 200 W)

D= diametrul vârfului plat de titan imersat în probă (au fost utilizate vârfurile cu diametrele de 13, 19 și 25 mm)

Aplicând ecuația indicată, au fost determinate cele 3 densități de putere la care s-au efectuat experimente, care corespund celor 3 diametre plate de titan: 150.75 W/cm² pentru

diametrul de 13 mm, 70.6 W/cm^2 pentru diametrul de 19 mm și 40.76 W/cm^2 pentru diametrul de 25 mm. Toate rezultatele au fost obținute pe probe de 500 mL, acest volum fiind menținut constant pe parcursul tuturor experimentelor.

Influența densității de putere asupra gradelor de epurare (exprimate prin decolorare) poate fi observată în graficele 3.7 a și b. Datele experimentale sunt prezentate atât în mod pulsator, cât și în mod continuu, la toate cele 4 valori procentuale ale amplitudinii aplicate (30%, 50%, 70% and 100%). Cele mai mari valori ale gradului de epurare, în unele cazuri mai mari de 90% au fost obținute pentru o densitate de putere de 40.76 W/cm^2 . Cele mai mici valori ale gradelor de epurare au fost obținute la o densitate de putere de 150.75 W/cm^2 .

Din datele experimentale obținute pe ape uzate sintetice care conțin poluant cu moleculă complexă, așa cum este RB 19, concluzia este că valorile mai mari ale diametrelor vârfulor de ultrasonare sunt mai eficiente în intensificarea fenomenului de cavitație acustică, cu formarea speciilor reactive $\text{HO}\cdot$, care reacționează cu poluantul, precum și omogenizarea probei lichide, minimizând astfel apariția așa-numitelor „zone moarte”. Un diametru mai mare al vârfului (implicit o valoare mai mică a densității de putere) minimizează distanța de transmitere între generatorul de ultrasunete și pereții vasului de reacție, ceea ce implică un contact mai bun cu proba și cu zonele cu cavitație acustică intensă, facilitând reacția cu substratul.

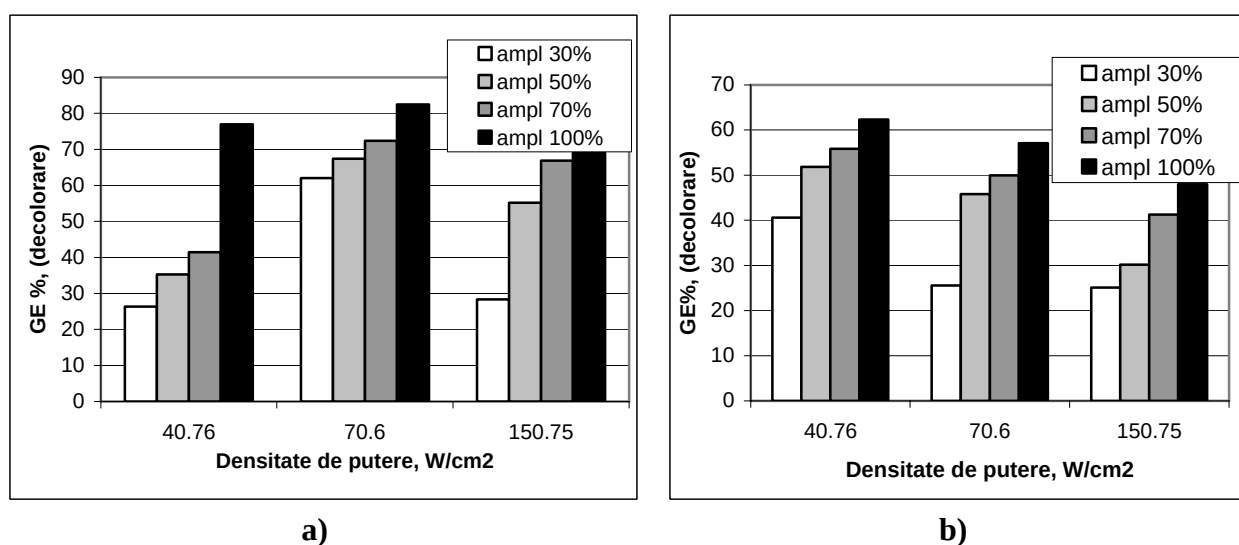


Fig. 3.7 Variația gradului de epurare cu densitatea superficială de putere a) mod pulsator și b) mod continuu, concentrație inițială de colorant 40 mg/L

3.1.3 Influența modului de operare

Modul de operare este un parametru de proces care influențează eficiența procesului de ultrasonare, așa cum poate fi observat în tabelul 3.1, care prezintă rezultatele gradelor de epurare (exprimate prin decolorare), în cazul celor 2 moduri de operare, la amplitudinea de 100%. Modul pulsator are avantajul de a proteja mai bine vârful plat de titan de fenomenul de eroziune cavitară și de asemenea consumă mai puțină energie. Modul continuu are avantajul de a iradia continuu proba cu aceeași cantitate de energie, pe toată perioada testului.

În toate experimentele în mod pulsator, probele au fost ultrasonate în cicluri de 60 de secunde, urmate de intervale de pauză de 15 secunde, timpul total aferent unui test fiind de 120

de minute. În modul de operare continuu, probele au fost ultrasonate timp de 120 de minute continuu.

Tabel 3.1 Variația gradelor de epurare cu modul de operare, la amplitudinea de 100%

Concentrația inițială de colorant, mg/L	Densitatea de putere, W/cm ²	GE% (decolorare)	
		Mod pulsator	Mod continuu
10	40.76	89.72	94.48
	70.6	83.45	84.64
	150.75	51.35	58.91
20	40.76	74.72	71.81
	70.6	66.12	73.48
	150.75	57.32	58.91
40	40.76	76.97	62.32
	70.6	82.5	57.05
	150.75	69	47.98
60	40.76	96.36	48.38
	70.6	50.93	77.13
	150.75	72.98	38.71

Așa cum este indicat și în tabelul 3.1, gradele de epurare cele mai bune se obțin în cazul procentului de 100% din amplitudinea unei acustice și sunt similare pentru concentrații inițiale de 10 și 20 mg/L. Diferențe semnificative între gradele de epurare în cele 2 moduri de operare sunt înregistrate la concentrații de 40 și 60 mg/L. Aceleași variații sunt înregistrate și în cazul celorlalte procente din amplitudinile undelor acustice aplicate.

3.1.7 Analiza Carbonului organic total (COT)

În analiza eficienței procesului de ultrasonare aplicat în epurarea avansată a apelor uzate este important de determinat și eliminarea compușilor organici, împreună cu gradul de epurare exprimat prin decolorare. Un indicator care dă informații în acest sens este conținutul de carbon organic total (COT).

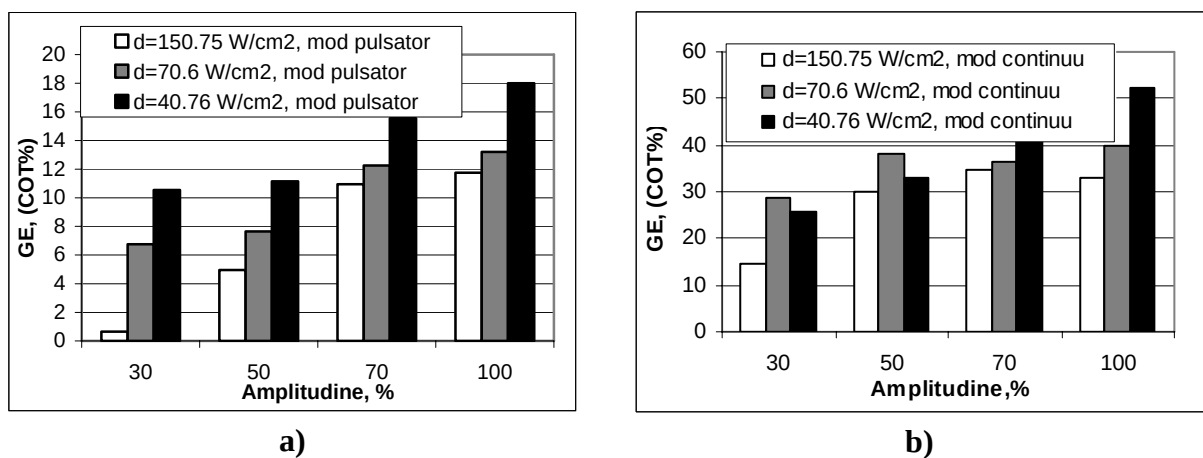


Fig. 3.18 Variația gradului de epurare exprimat prin reducerea COT, concentrație inițială de colorant de 20 mg/L, a) mod pulsator, b) mod continuu

În figura 3.18, se poate observa variația gradului de epurare (exprimat în funcție de valoarea indicatorului COT), la diverse valori ale amplitudinii și densității de putere, atât pentru

modul pulsator (a), cât și pentru modul continuu (b), la o concentrație inițială de poluant de 20 mg/L. Aceleași variații au fost obținute și pentru celelalte 3 concentrații inițiale de poluant considerate. Rezultatele indică faptul că gradul de epurare (exprimat în funcție de valoarea indicatorului COT) variază în același mod cu gradul de epurare exprimat prin decolorarea apei uzate, în ceea ce privește amplitudinea undei acustice și densitatea de putere aplicată. Cel mai ridicat grad de epurare obținut, exprimat în funcție de valoarea indicatorului COT și anume 52% a fost obținut la procenstul de 100% din amplitudinea maximă de 53 μm_{ss} , pentru cazul vârfului plat TT25. În ceea ce privește densitatea de putere, cele mai bune rezultate sunt obținute pentru o valoare a densității superficiale de putere de 40.76 W/cm².

Există totuși diferențe în ceea ce privește modul de operare, modul continuu fiind mai eficient în oxidarea materiei organice, fapt demonstrat de valoarea gradelor de epurare exprimate prin indicatorul COT, în timp ce rezultatele gradelor de epurare exprimate prin decolorare, precum și valoarea energiei consumate indică faptul că modul pulsator este mai eficient

3.2 Teste de ultrasonare cu ape uzate conținând 4-clorfenol

Experimentele pe ape uzate sintetice monocomponent cu conținut de 4-clorfenol au fost efectuate utilizând un proces numit Sono-Fenton de tip omogen. Acest proces a fost ales deoarece, ultrasonarea nu este capabilă să degradeze semnificativ compușii de tipul clorfenolilor într-un timp relativ scurt, așa cum rezultă și din studiul bibliografic. Testele inițiale de ultrasonare utilizând aceleași condiții de reacție ca în cazul colorantului RB19 nu indică degradarea 4-clorfenolului, în domeniul de concentrații studiat: 50-125 mg/L, pe durate de timp de la 1 la 5 ore. O explicație ale acestui comportament este următoarea: moleculele hidrofile, cum ar fi cele de colorant reacționează atât la interfața gaz-lichid, cât și în resul soluției, în timp ce compuși hidrofobi reacționează numai în imediata vecinătate a bulei cavitaționale. Această condiție referitoare mecanismul de desfășurare al reacției chimice este un motiv pentru care moleculele de 4-clorfenol nu reacționează la fel ca cele de colorant în condiții similare. Procesul Fenton este capabil să asigure un grad de eliminare al al acestor poluanți, dar nu are performanțele dorite într-un timp relativ scurt.

Procesul Sono-Fenton omogen ales în cadrul acestu studiu include adăugarea în sistemul de reacție a 1 mg/L Fe^{3+} și cantități stoechiometrice de peroxid de hidrogen care reacționează direct cu poluantul. Pentru a utiliza cantități cât mai mici de reactivi chimici și pentru a evita poluarea secundară, concentrația de ioni de fer a fost aleasă pentru a fi mult mai mică decât concentrația maxim admisibilă în efluenți (5 mg/L). De asemenea, doza de peroxid de hidrogen a fost aleasă considerând cantitatea teoretică necesară pentru ca poluantul 4-clorfenol să reacționeze până la demineralizare completă, ținându-se seama și de cazul în care efluentul rezultat este supus ulterior epurării într-o treaptă biologică, prezența peroxidului de hidrogen este un inhibitor pentru microorganisme. Valoarea pH-ului a fost ajustată la 3.5 și menținută constantă în toate experimentele.

Rezultatele testelor inițiale care justifică varianta de proces aleasă sunt prezentate în figura 3.19 (a→d). Pentru fiecare din cele 4 concentrații selectate, gradele de epurare (exprimate

în conținut de 4-clorfenol) după 1 oră au fost mai mari de 93%. În cazul procesului Fenton gradul de epurare nu depășește 50% după o oră. Condițiile de reacție pentru testele inițiale Sono-Fenton sunt: amplitudine 100%, densitate de putere 40.76 W/cm^2 , mod pulsator. Rezultatele procesul de ultrasonare nu sunt reprezentate în aceste grafice, deoarece testele au arătat că pe parcursul unei ore, gradul de epurare este 0, indiferent de condițiile de proces sau de concentrația inițială de poluant.

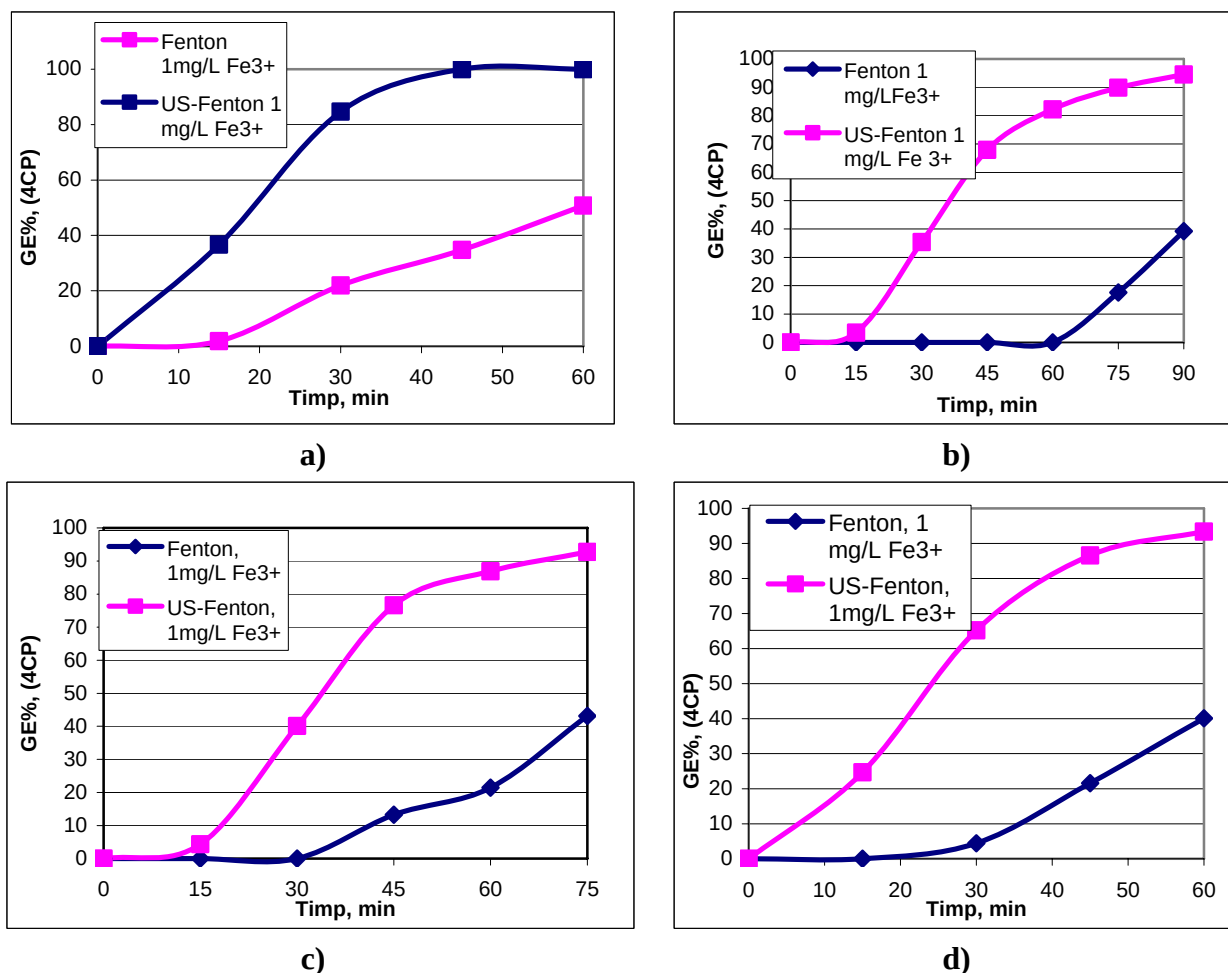


Fig. 3.19 Variația gradului de epurare în timp, în cazul procesului Fenton și în cazul procesului Sono-Fenton, la diverse concentrații inițiale a) 125 mg/L, b) 100 mg/L, c) 75 mg/L și d) 50 mg/L

Așa cum rezultă din studiul de literatură, mecanismul de degradare al clorfenolilor în urma iradierii cu ultrasunete nu este încă stabilit, nefiind clar dacă mecanismul radicalic este principala cale de degradare a poluantului, sau este vorba despre o degradare termică, în interiorul bulei cavitaționale.

În acest caz au fost analizați produșii rezultați de la procesul Sono-Fenton omogen prin GCMS, iar rezultatele arată clar faptul că există produși de reacție care pot proveni doar din urma oxidării prin mecanism radicalic. Principalii produși de reacție identificați sunt 4-clorcateholul și acidul oxalic așa cum este indicat și în cromatograma reprezentativă prezentată în figura 3.20. Conform rezultatelor obținute prin analiza GCMS, a fost propus următorul sistem de reacție simplificat:

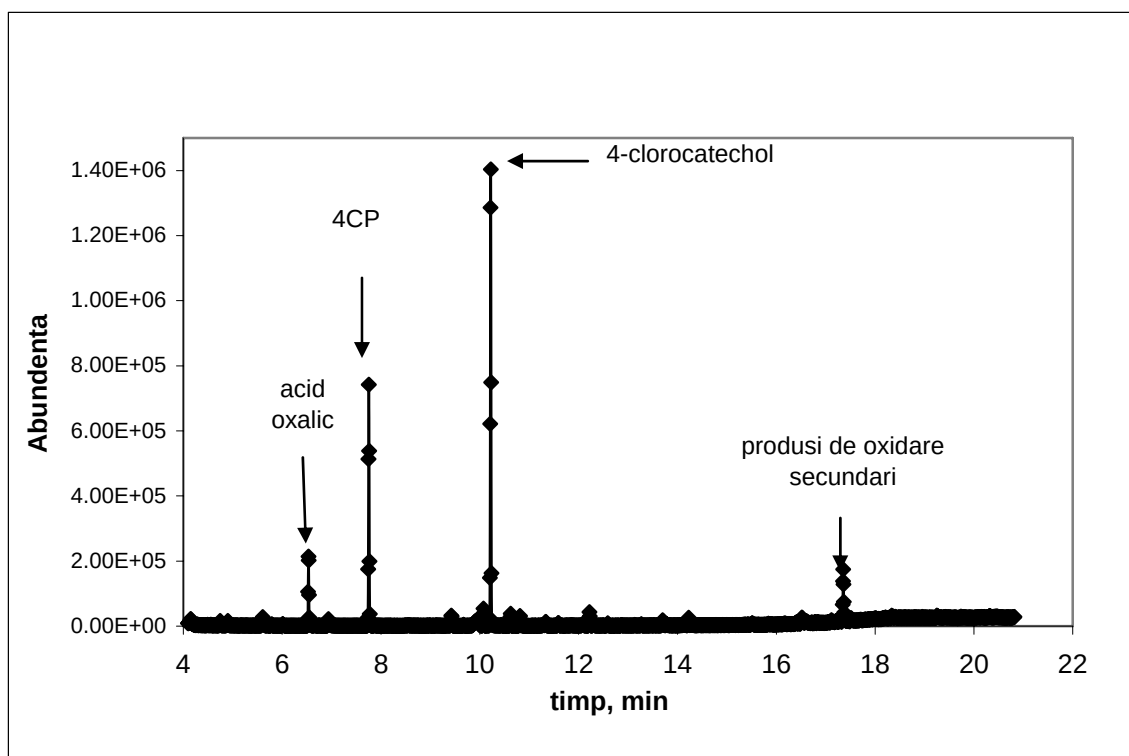
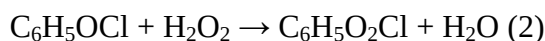
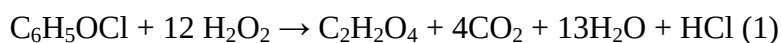


Fig. 3.20 Cromatograma unui efluent rezultat în urma procesului Sono-Fenton, condiții inițiale amplitudine 50%, densitate de putere 40.76 W/cm², mod pulsator, ci= 75 mg/L 4CP (timp de reacție 1 oră)

3.2.1 Influența amplitudinii undei acustice

În cazul amplitudinii, valorile studiate au fost 53μmss, 81μmss și 165 μmss, cu valori procentuale ale fiecărei valori menționate de 30%, 50%, 70% și 100%. Graficul 3.23 indică influența amplitudinii asupra gradului de epurare exprimat prin concentrația de 4-clorfenol, atât în mod continuu, cât și în mod pulsator.

În toate cazurile, amplitudinea de 53μmss are cele mai bune rezultate ale gradului de epurare exprimat prin concentrație de 4-clorfenol. De asemenea, pentru fiecare din cele 3 amplitudini studiate, cele mai ridicate valori ale gradului de epurare au fost obținute la procentul maxim. De exemplu, în cazul 100% din valoarea de 53 μmss , gradele de epurare obținute au fost în toate cazurile peste 80%.

În general, cu cât valoarea amplitudinii undei acustice este mai ridicată (în mod implicit și intensitatea ultrasunetelor) cu atât mai intens este fenomenul de cavitație acustică. Dar, așa cum poate fi observat în cazul de față, gradele de epurare cele mai bune au fost obținute pentru cea mai mică valoare a amplitudinii din setul de valori studiate. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că o amplitudine mai ridicată generează mai multe bule cavitaționale, ceea ce crește probabilitatea coliziunilor într-un volum de reacție limitat. Coliziunile transformă bulele de dimensiuni mici și reactive în cavități de dimensiuni mai mari și mai puțin reactive, care

acționează ca o barieră în transmiterea energiei acustice în lichid. Mai mult, sursa de ultrasunete și lichidul nu sunt în permanență în contact în timpul ciclurilor de expansiune și compresie ale bulelor în cazul intensităților prea ridicate, ceea ce influențează negativ performanțele procesului.

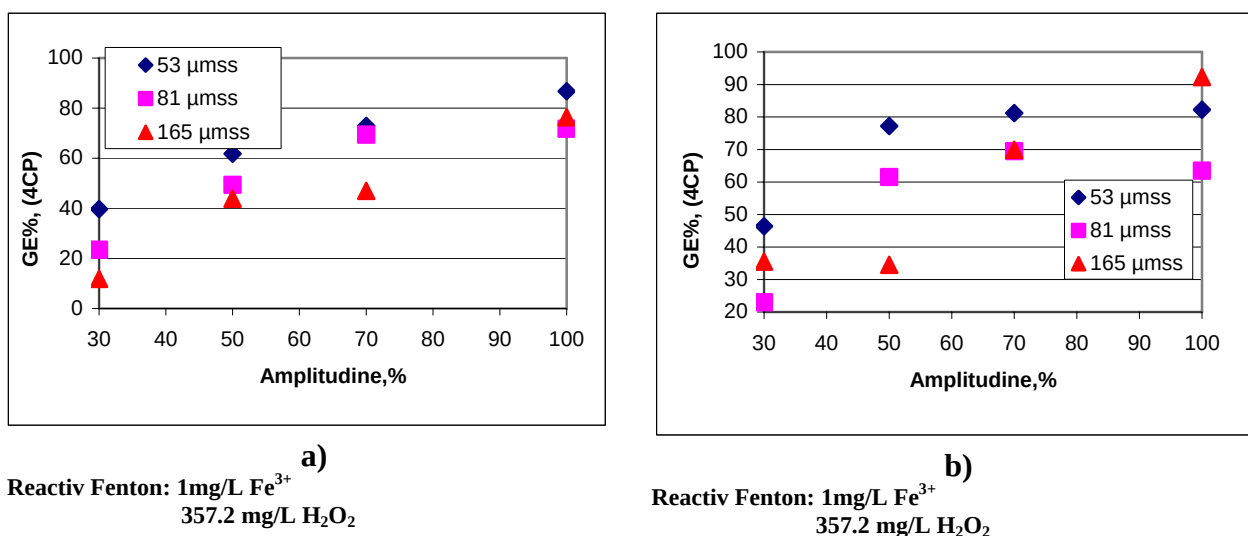


Fig.3.23 Variația gradului de epurare cu amplitudinea, a) mod pulsator, b) mod continuu, ci= 100 mg/L 4CP

3.2.3 Influența modului de operare

Această serie de experimente a fost efectuată atât în mod continuu, cât și în mod pulsator. În mod pulsator, apa uzată a fost supusă tratamentului cu ultrasunete timp de o oră, în cicluri de iradiere de 60 s, urmate de pauze de 15 s. În modul de operare continuu, proba a fost ultrasonată timp de oră fără intermitențe. Toate rezultatele prezentate sunt obținute pentru cazul procesului Sono-Fenton, în condițiile menționate anterior (1mg/L Fe³⁺ și doze stoechiometrice de peroxid de hidrogen).

În tabelul 3.3, se poate observa influența modului de operare asupra gradului de epurare exprimat prin concentrația de 4CP. Trebuie menționat că în toate cazurile de concentrații inițiale considerate, gradul de epurare este mai mare în modul de operare continuu.

Tabel 3.3 Variația gradului de epurare cu modul de operare, amplitudine 70%

Concentrație inițială, mg/L	Densitate de putere, W/cm ²	GE % (4CP)	
		Mod pulsator	Mod continuu
50	40.76	84.6	86.88
	70.6	48.38	58.94
	150.75	69.78	85.06
75	40.76	73.57	74.85
	70.6	23.18	34.78
	150.75	47.16	59.3
100	40.76	72.90	81.18
	70.6	71.77	69.48
	150.75	46.95	69.91
125	40.76	73.76	85.51

Concentrație inițială, mg/L	Densitate de putere, W/cm ²	GE % (4CP)	
		Mod pulsator	Mod continuu
	70.6	53.112	78.78
	150.75	55.96	70.37

Cele mai semnificative diferențe în ceea ce privește valoarea gradelor de epurare, exprimată prin concentrația de 4CP, atât în mod pulsator, cât și în mod continuu sunt obținute la o densitate de putere de 150.75 W/cm².

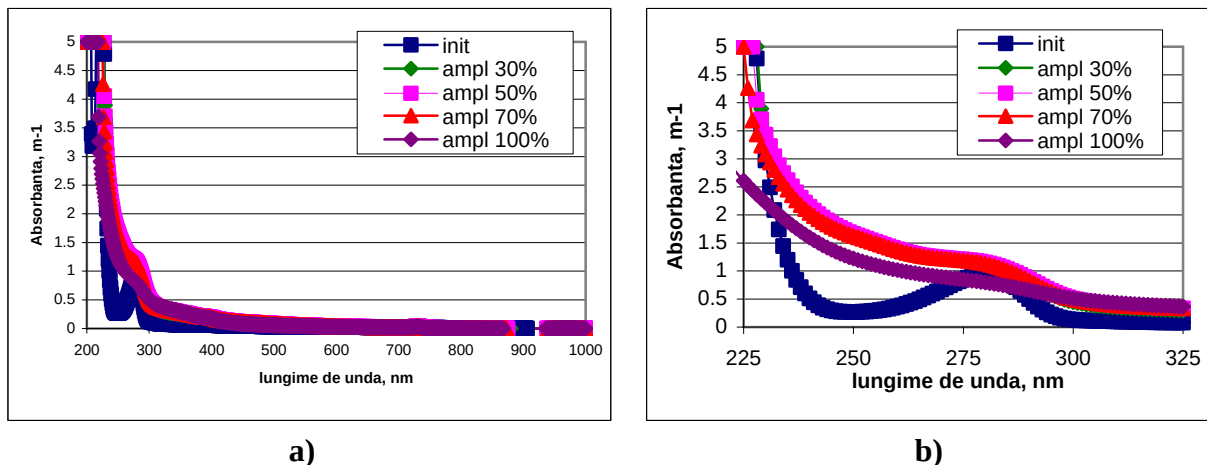


Fig.3.29 Analiza spectrală a efluentului rezultat de la ultrasonare, ci= 75 mg/L, densitate de putere 40.76 W/cm², mod continuu, a) spectru complet, b) $\lambda = 280$ nm

Diferențe între modurile de operare pot observate și prin intermediul analizei spectrale (figurile 3.29 și 3.30). Picul corespunzător semnalului maxim este situat la o lungime de undă de 280 nm, în cazul compușilor aromatici de tipul compușilor fenolici. Atunci când are loc degradarea, picul dispare. Spectrele corespunzătoare diverselor amplitudini sunt ușor decalate față de picul inițial datorită prezenței în sistemul de reacție a apei oxigenate, care dă interferențe la aceeași lungime de undă. Așa cum apare și în grafice, pentru condițiile de reacție specificate, picurile descresc mai pronunțat în cazul modului de operare continuu, comparând înălțimea semnalelor în modul pulsator.

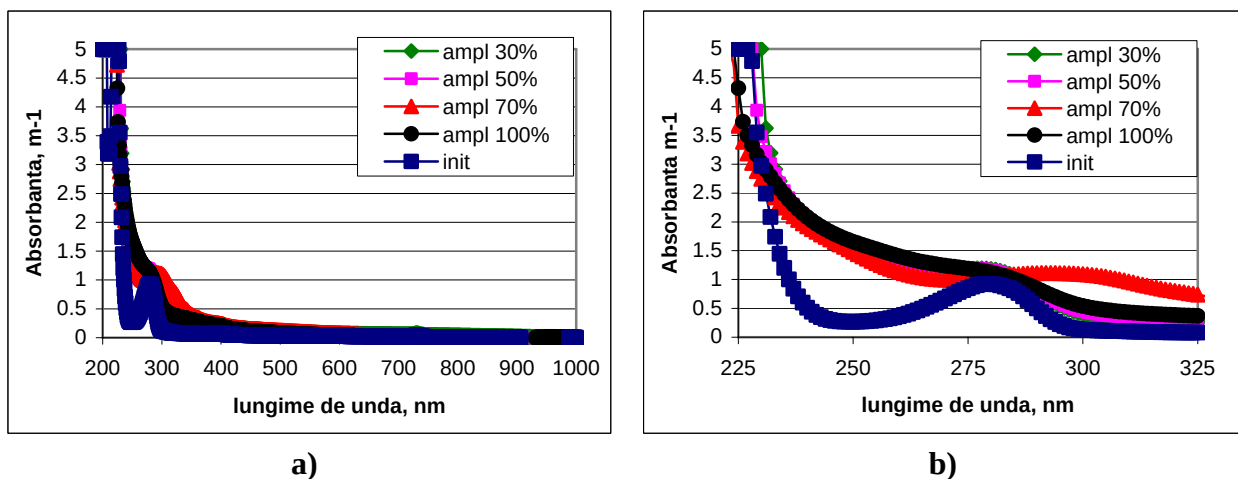


Fig. 3.30 Analiza spectrală a efluentului rezultat de la ultrasonare, ci= 75 mg/L, densitate de putere 40.76 W/cm², mod pulsator, a) spectru complet, b) $\lambda = 280$ nm

Conform acestor rezultate, se poate afirma că în cazul apelor uzate cu conținut de 4CP, modul de operare care dă rezultatele cele mai bune în termeni de grade de epurare exprimate prin conținutul de poluant este modul de operare continuu.

3.2.4 Influența concentrației inițiale de poluant

Seria de experimente a fost efectuată pe ape uzate sintetice monocomponent, care au următoarele concentrații inițiale de 4CP: 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L și 125 mg/L. În sistemul de reacție a fost adăugat ca reactiv Fenton 1 mg/L Fe^{3+} și cantități stoechiometrice de peroxid de hidrogen (178.6 mg/L, 267.89 mg/L, 357.2 mg/L, 446.49 mg/L), pH-ul apelor uzate fiind ajustat la 3.5. Parametrii procesului de ultrasonare: amplitudinea, densitatea de putere și modul de operare au variat între valorile menționate anterior.

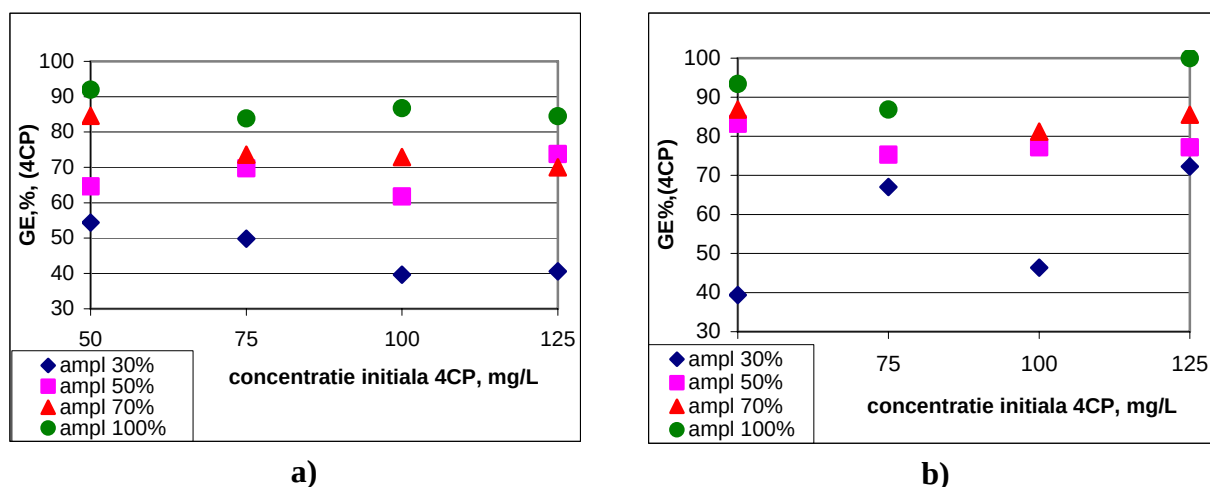


Fig. 3.31 Variația gradului de epurare (exprimat prin concentrația de 4-clorfenol) cu concentrația inițială de poluant, $d = 40.76 \text{ W/cm}^2$ a) mod pulsator, b) mod continuu

Este de menționat faptul că în domeniul concentrațiilor studiate: 50 mg/L-125 mg/L, performanțele procesului nu sunt semnificativ influențate, numai în cazul configurației cu vârf plat cu diametrul de 13 mm, gradele de epurare descresc cu creșterea concentrației inițiale de poluant.

3.2.5 Analiza consumului energetic

Este binecunoscut faptul că ultrasonarea este un proces mare consumator de energie. În aceste condiții, o analiză a consumului energetic este utilă, deoarece se dorește obținerea unor performanțe cât mai bune ale procesului (grade de epurare maxime), cu minimum de energie consumată. Gradele de epurare exprimate prin concentrație de 4-clorfenol crește cu creșterea energiei livrată probei, așa cum este prezentat în figura 3.36, atât pentru modul de operare pulsator, cât și pentru modul de operare continuu.

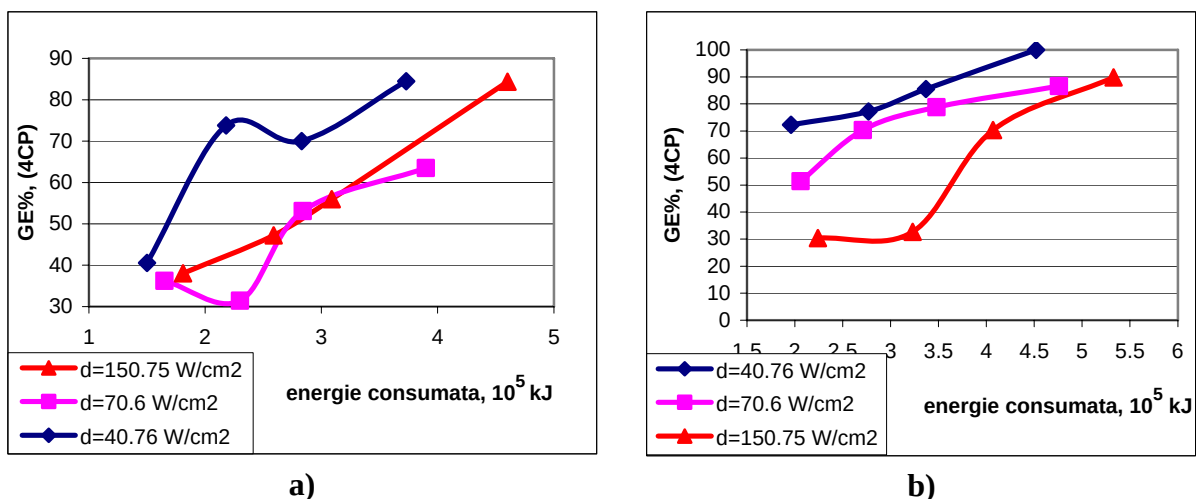


Fig. 3.36 Variația gradului de epurare cu energia disipată în probă, $c_i = 125$ mg/L 4CP, a) mod pulsator, b) mod continuu

Energia consumată depinde de configurația generatorului de ultrasunete prin densitatea de putere (calculată la suprafața vârfului plat). Cele mai ridicate valori ale gradului de epurare (exprimat prin concentrația de 4-clorfenol) sunt înregistrate în cazul unei densități de putere de 40.76 W/cm². De exemplu, în figura 3.36 a), la o cantitate de energie furnizată de $3 \cdot 10^5$ kJ, gradele de epurare corespunzătoare celor 3 densități superficiale de putere sunt: 70% la 40.76 W/cm², 52% la 70.6 W/cm² și 57% la 150 W/cm². Acest comportament a fost observat în cadrul întregii serii de teste.

Modul de operare influențează semnificativ consumul energetic. Așa cum a fost menționat anterior, modul pulsator presupune ca proba să fie ultrasonată timp de 60 de secunde, urmate de o pauză de 15 secunde. În modul de operare continuu, ultrasunetele sunt transmise continuu în probă, acest fapt conducând la consum energetic crescut. Cu toate acestea, este important de menționat faptul că pentru a obține un anumit grad de epurare, energia furnizată probei nu trebuie să fie neapărat mai mare, așa cum este cazul în figura 3.36, unde pentru a obține de exemplu un grad de epurare de peste 80%, în mod pulsator se consumă $4.5 \cdot 10^5$ kJ, iar în mod continuu $5.5 \cdot 10^5$ kJ. Această observație este importantă, deoarece consumul energetic trebuie să fie minimizat, ținându-se cont și de performanțele tehnice ale procesului.

3.2.6. Analiza consumului chimic de oxigen

Concentrațiile inițiale de 4-clorfenol analizate în această serie de teste au următoarele valori corespunzătoare ale indicatorului consum chimic de oxigen (CCO-Cr): 80.88 mg O₂/L, 121.346 mg O₂/L, 161.76 mg O₂/L și 202.243 mg O₂/L. Valorile CCO-Cr sunt un indicator al încărcării organice ale apei uzate respective. În cazul de față, singurul poluant care dă valoarea indicatorului CCO-Cr este 4-clorfenolul și este important de determinat, deoarece furnizează informații referitoare la conversia 4-clorfenolului până la CO₂ și apă.

Graficul 3.39 prezintă variația gradului de epurare (exprimat prin valoarea indicatorului CCO-Cr) cu amplitudinea undei acustice, pentru toate cele 3 cazuri de densități superficiale de putere studiate, în mod pulsator (a) și în mod continuu (b).

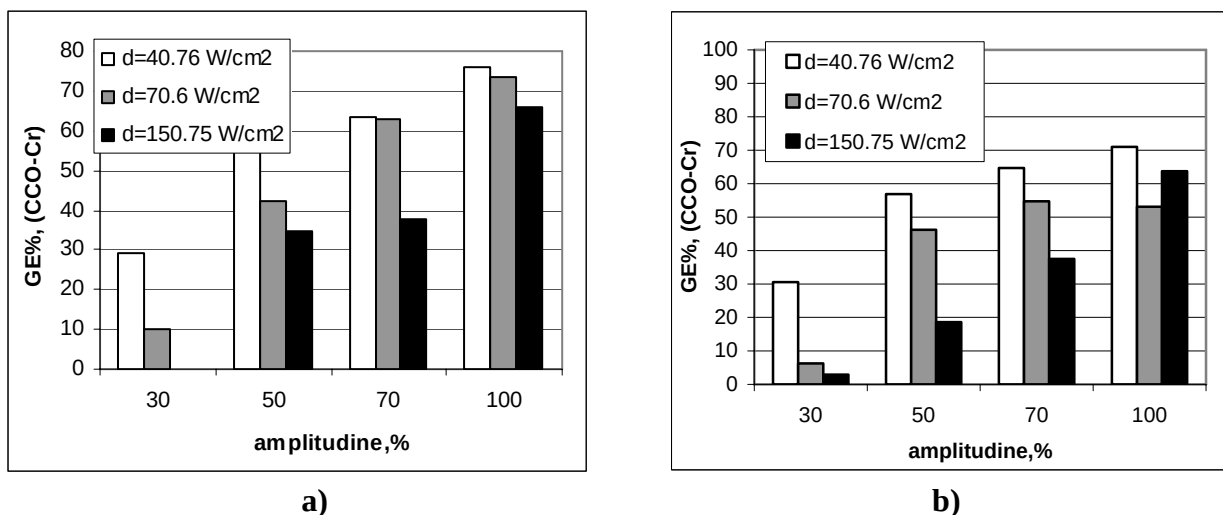


Fig. 3.39 Variația gradului de epurare (exprimat prin valoarea indicatorului CCO-Cr) cu amplitudinea, $c_i = 100 \text{ mg/L}$ 4CP

Rezultatele indică aceleași variații ca și în cazul gradelor de epurare exprimate prin concentrația de 4-clorfenol. Scăderea valorii indicatorului CCO-Cr este semnificativă la valori mari ale procentului din amplitudinea undei acustice, cele mai mari grade de epurare obținându-se la procentul de 100%.

De asemenea, din grafice rezultă faptul că la densitatea de putere de 40.76 W/cm^2 se obțin cele mai bune grade de epurare, la fel ca în cazul gradelor de epurare exprimate prin concentrația de 4-clorfenol.

Analizând rezultatele obținute, așa cum sunt indicate și în figura 3.39, rezultatele în ceea ce privește reducerea încărcării organice a apelor uzate sunt similare în modurile de operare pulsator și continuu. Mai mult, din rezultatele prezentate, reiese faptul că creșterea valorilor concentrației inițiale de poluant nu influențează gradele de epurare exprimate prin valoarea indicatorului CCO-Cr. În toate cazurile, indiferent de concentrația inițială de poluant, cele mai bune valori ale gradelor de epurare sunt între 70% și 80%.

3.2.7 Alți parametri care influențează performanțele procesului

Influența pH-ului

Valoarea obișnuită a pH-ului unei ape uzate sintetice cu conținut de 4-clorfenol este în jur de 7.6-7.8. În general, procesele de tip Fenton au loc la valori mici ale pH-ului, în condiții acide. Din acest motiv a fost analizată influența valorilor pH-ului din domeniul acid asupra gradelor de epurare (exprimate prin concentrația de 4-clorfenol), pentru a putea selecta varianta de lucru cea mai bună.

În acest scop au fost selectați următorii parametri de proces: amplitudine 70%, densitate de putere 70.6 W/cm^2 , mod de operare continuu. Testele au fost efectuate la o concentrație inițială de 4-clorfenol în apa uzată de 125 mg/L și la următoarele valori selectate de pH: 2.5, 3.5 și 5. Rezultatele sunt prezentate în figura 3.41, la diverse intervale de timp (un test a durat o oră, probele au fost prelevate din 15 în 15 minute). Cea mai rapidă conversie a 4-clorfenolului are loc la pH-ul de 3.5.

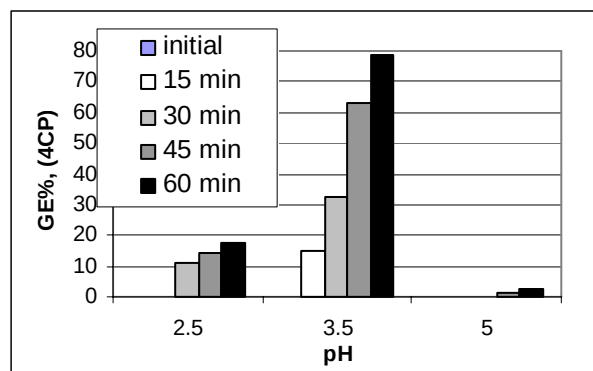


Fig. 3.41 Variația gradului de epurare (exprimat prin concentrație de 4-clorfenol) în funcție de pH

De asemenea, în timpul seriilor de teste, a fost monitorizată valoarea pH-ului apelor uzate supuse tratamentului cu ultrasunete. Valoarea pH-ului pornește de la 3.5.

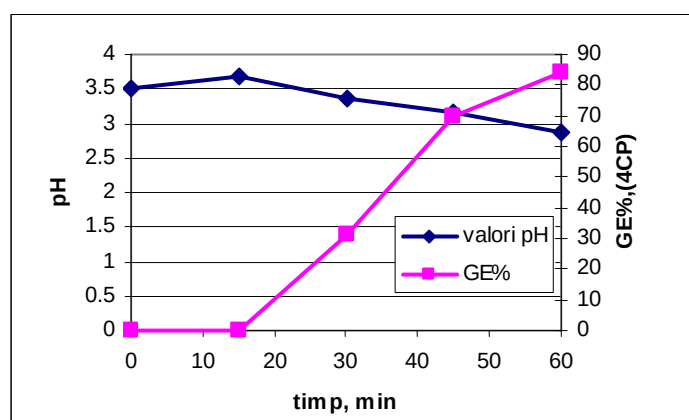


Fig. 3.42 Variația pH-ului și a gradului de epurare în timp, amplitudine 100%, densitate de putere 40.76 W/cm^2 , mod pulsator, $c_i = 75 \text{ mg/L}$ 4CP

În figura 3.42, se poate observa legătura dintre scăderea valorii pH-ului în timpul experimentelor și creșterea valorii gradului de epurare. Se poate remarca faptul că degradarea poluantului model 4-clorfenol are loc o dată cu scăderea valorii pH-ului sub 3.5. O explicație a scăderii pH-ului constă în conversia 4-clorfenolului în produși cu caracter acid cum este acidul oxalic care a fost determinat în sistemul de reacție, conform cromatogramei (figura 3.20). O dată cu formarea acestor produși, în cazul de față pH-ul a înregistrat o scădere până la 2.78.

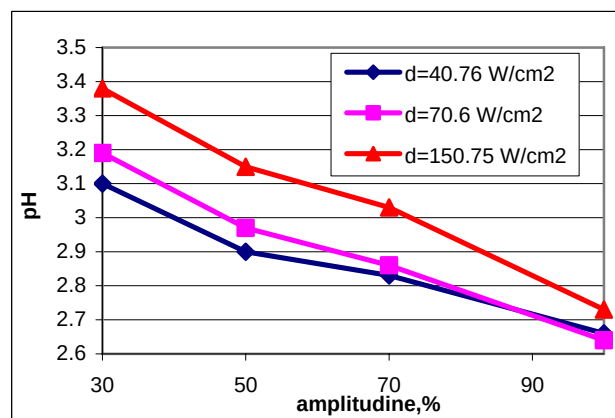


Fig. 3.43 Variația pH-ului cu amplitudinea, la diverse densități superficiale, mod pulsator, $c_i = 100 \text{ mg/L}$ 4CP

Variația pH-ului a fost înregistrată în cadrul seriei de teste experimentale pentru toate condițiile inițiale studiate. Valoarea pH-ului scade cu aproape 1 unitate, în funcție de amplitudinea undei acustice și de densitatea superficială de putere. După cum este prezentat și în figura 3.43, scăderea pH-ului este semnificativă la valori mari ale amplitudinii. De asemenea, cele mai mici valori ale pH-ului sunt înregistrate la o densitate de putere de 40.76 W/cm^2 , tot aici obținându-se și cele mai ridicate valori ale gradelor de epurare. Scăderea pH-ului înseamnă o conversie mai accentuată a 4-clorfenolului în compuși cu caracter acid și implicit grade de epurare mai ridicate. Scăderea pH-ului poate fi considerat un indicator al reacțiilor de degradare care au loc în probele supuse ultrasonării.

Influența dozei de peroxid de hidrogen

Adiția peroxidului de hidrogen este foarte importantă deoarece degradarea poluantului-model, în acest caz 4-clorfenolul depinde de cantitățile adăugate în sistemul de reacție. În acest sens a fost efectuat un set de teste în următoarele condiții: amplitudine 70%, densitate superficială de putere 70.6 W/cm^2 și mod de operare continuu. Concentrația inițială de poluant este de 125 mg/L . A fost urmărită în aceste condiții influența dozei de peroxid de hidrogen la concentrația inițială maximă și la valori medii ale amplitudinii și densității de putere. Condițiile au fost alese pentru a putea urmări evoluția în timp a gradelor de epurare. Amplitudini mai mari și densități de putere măresc viteza de reacție. Valori mai mici ale amplitudinii și densități de putere mai mari nu conduc la degradarea semnificativă a poluantului.

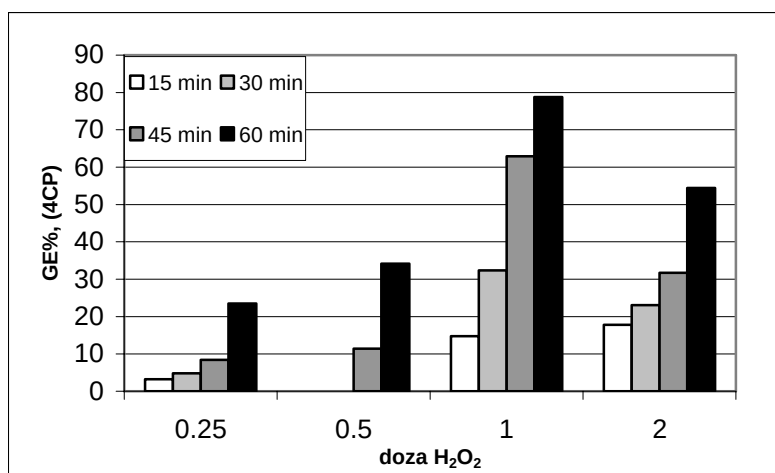


Fig. 3.44 Variația gradului de epurare (exprimat prin concentrația de 4CP) în funcție de doza de peroxid de hidrogen

Influența acestui parametru asupra gradului de epurare a fost studiat la diferite cantități de peroxid de hidrogen: 0.25, 0.5, 1 și 2 din cantitatea stoechiometrică necesară pentru a reacționa cu cantitățile corespunzătoare de 4-clorfenol. Rezultatele sunt prezentate în figura 3.44. După cum se poate vedea din grafic, cele mai ridicate valori ale gradului de epurare (exprimat prin conținutul de 4CP) sunt obținute la cantitatea de peroxid de hidrogen necesară stoechiometric.

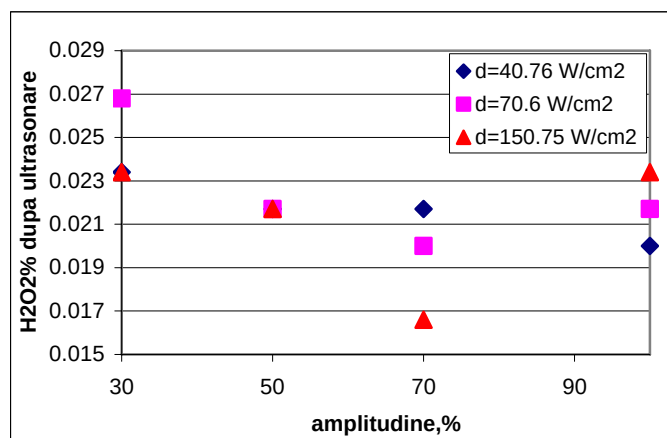


Fig. 3.45 Variația concentrației de peroxid de hidrogen(%) după ultrasonare cu amplitudinea, la diverse densități de putere , ci= 50 mg/L 4CP

În cazul testelor experimentale la doze stoechiometrice de peroxid de hidrogen, cantitatea de peroxid de hidrogen rămasă în soluție după ultrasonare depinde de valorile amplitudinii undei acustice, așa cum se poate observa în figura 3.45. Amplitudini mari ale undelor acustice influențează semnificativ reacția între peroxidul de hidrogen și 4-clorfenol și conduce la un consum mai mare al peroxidului de hidrogen în timpul procesului de ultrasonare. Din rezultatele experimentale se poate afirma că diversele densități de putere nu influențează semnificativ cantitățile de peroxid de hidrogen care rămân în soluție după ultrasonare (figura 3.45).

Influența timpului de reacție

Fiecare test al acestei serii de teste a durat 1 oră, cu probe prelevate din 15 în 15 minute. În general, se observă că gradul de epurare crește cu creșterea timpului, așa cum este indicat în figura 3.46. Creșterea gradului de epurare în condițiile inițiale de ultrasonare (amplitudine 100%, densitate de putere 40.76 W/cm², concentrație inițială de poluant 125 mg/L) este semnificativă în modul de operare continuu.

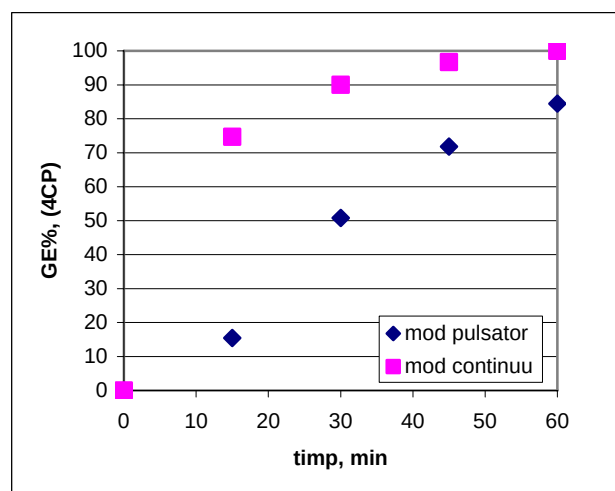


Fig. 3.46 Variația gradului de epurare în timp, 100% amplitudine, densitate de putere 40.76 W/cm², ci= 125 mg/L 4 CP

Mai mult, așa cum este cazul prezentat în figura 3.47, conversia 4-clorfenolului în sistemul de reacție Sono-Fenton omogen are loc după o cinetică de ordinul I. Diferențele semnificative în ceea ce privește degradarea poluantului în cele 2 moduri de operare pot fi cuantificate utilizând următoarele ecuații:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (3.13)$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (3.14)$$

unde c = concentrația de 4-clorfenol la momentul t (mg/L)

c_0 = concentrația inițială de 4-clorfenol la începerea testului de ultrasonare (mg/L)

k = constanta vitezei de reacție (min^{-1})

t = timp (min)

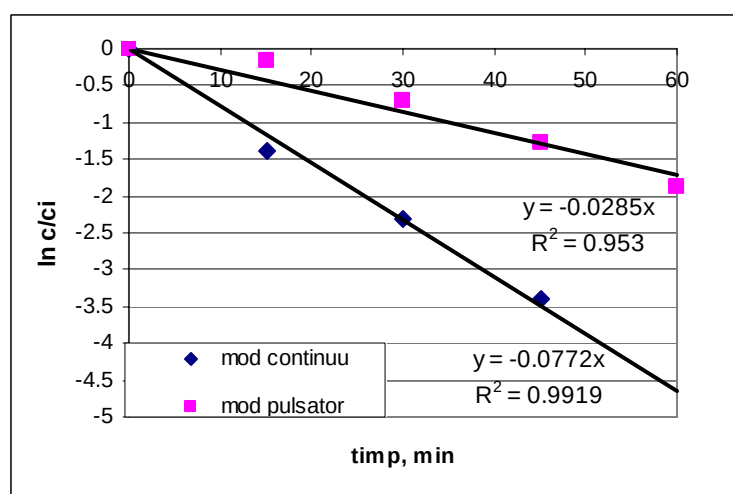


Fig. 3.47 Cinetica de degradare a 4-clorfenolului, amplitudine 100%, densitate de putere 40.76 W/cm^2 , $c_i = 125 \text{ mg/L}$

În condițiile inițiale prezentate anterior, constanta de viteză a reacției de degradare a 4-clorfenolului este dată de panta dreptei. Astfel, în cazul modului pulsator, constanta de viteză are valoarea 0.0205 min^{-1} , în timp ce pentru modul continuu valoarea este 0.0722 min^{-1} , de 3.5 ori mai mare.

Timpul necesar pentru ca procesul de ultrasonare să aibă o anumită performanță în termeni de grade de epurare trebuie considerată și din perspectiva energiei consummate. O dată cu creșterea timpului de expunere la ultrasunete, gradele de epurare sunt mai mari, dar energia necesară este de asemenea mai mare. Această afirmație este bazată pe variația consumului energetic în timp, în condițiile inițiale: amplitudine 100%, densitate de putere $40.76 \text{ W}/\text{cm}^2$, $c_i = 125 \text{ mg/L}$, reprezentat în figura 3.48.

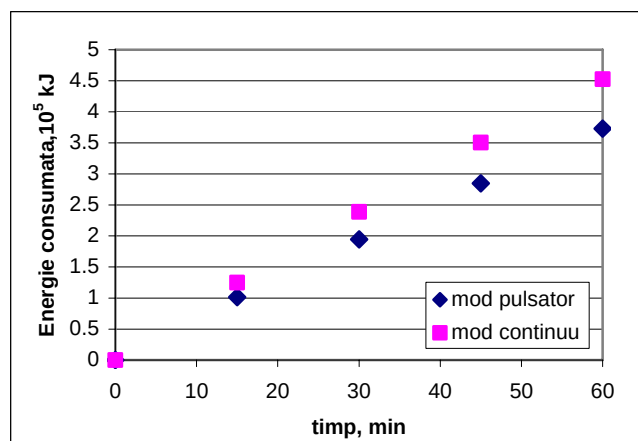


Fig.3.48 Variația consumului energetic în timp, amplitudine 100%, densitate de putere 40.76 W/cm², ci= 125 mg/L

3.3 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând colorantul Reactive Blue 19, pe membrana de polietersulfonă ES404

Această serie de teste utilizează un efluent provenit de la procesul de ultrasonare, obținut în condițiile prezentate în tabelul 3.4. Aceste condiții de proces au fost selectate din setul de date disponibile, analizând rezultatele obținute în urma optimizării (discutată în capitolul 4), ținând cont de 2 criterii: grade de epurare mari și consum energetic minim.

Table 3.4 Condițiile inițiale de ultrasonare pentru obținerea efluentului

Parametru	Valoare
Amplitudine	70% (din 81 μm_{ss})
Densitate de putere, W/cm ²	70.6
Mod de operare	pulse
Timp, min	120
Consum energetic, kJ	$5.81 \cdot 10^5$
Grad de epurare, %	44.31% (decolorare)* și 10% (COT) (* concentrație inițială de poluant= 31.4 mg/L)
Turbiditate (după ultrasonare), FTU	52* (* turbiditate inițială=1.7 FTU)

Rezultatele obținute în timpul treptei de ultrafiltrare a efluentului rezultat din procesul de ultrasonare sunt organizate pe seturi de experimente, care diferă prin modurile de operare și prin operațiile de spălare a membranei (Cailean et al., 2011 a). Astfel, au fost efectuate seturi de teste în mod de operare filtrare de capăt (dead-end, DE) cu și fără operațiuni de spălare între teste (numerotate cu setul 1 și respectiv 2) și seturi în modul de operare curgere tangențială (cross-flow, CF), la o viteză tangențială de curgere de 9.51 cm/s, acesta fiind numerotat ca setul 3 de rezultate. În cazul modului cross-flow, a fost posibilă recircularea concentratului, permeatul nu a fost recirculat datorită debitului mic de curgere. De asemenea, pentru fiecare set de teste efectuat este analizată influența presiunii asupra gradului de epurare și asupra fluxului de permeat, acest lucru fiind posibil variind presiunea de la 1.8 bar la 2.5 bar. Fiecare test de ultrafiltrare durează o oră.

Pentru a analiza performanțele treptei de ultrafiltrare în termeni de grade de epurare exprimate prin decolorare sau prin valoarea indicatorului COT, în timpul fiecărui test au fost prelevate probe din 10 în 10 minute. Un alt aspect important care trebuie luat în considerare este eficiența operației de spălare pentru a înlătura poluantul de la suprafața membranei.

Rezultatele indică faptul că gradul de epurare exprimat prin decolorare (figura 3.50) sau prin valoarea indicatorului COT scade în timp, mai ales în cazul presiunilor mai mari de 2.3 sau 2.5 bar. De exemplu, în figura 3.50 a), pentru valori mici ale presiunii de operare de 1.8 și respectiv 2 bar, gradele de epurare sunt constante. Mai mult, membrana de 4000 Da este capabilă să rețină 100% moleculele de colorant. Totuși, valorile gradeleor de epurare descresc semnificativ la presiunea de 2.5 bar, unde după primele 10 minute gradele de epurare pornesc de la 75% și ajung la 60% după o oră. Este de menționat faptul că la începutul acestui set de teste membrana era nouă.

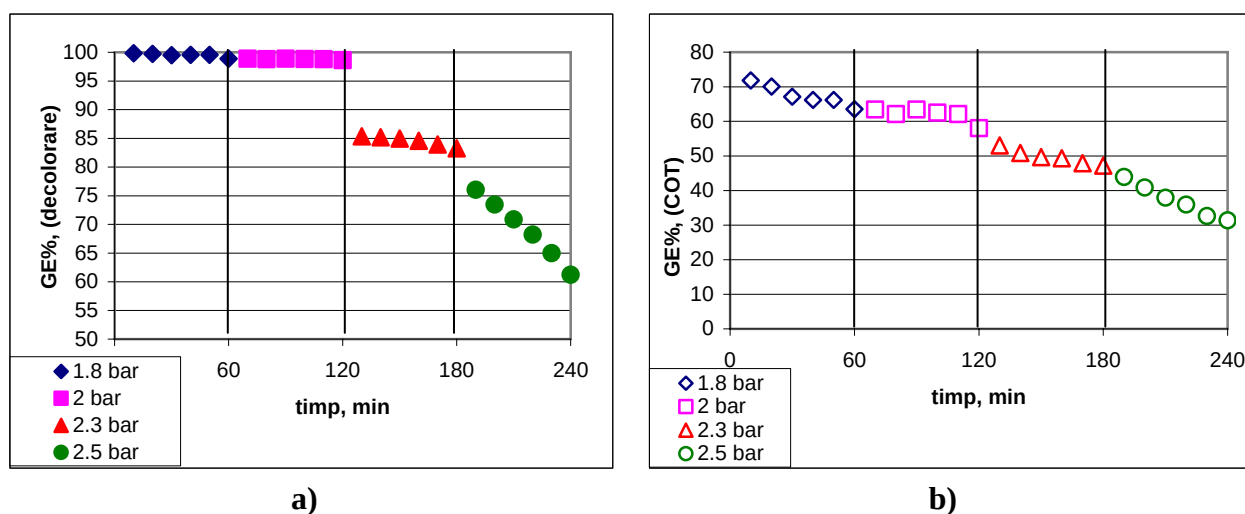


Fig. 3.50 Variația gradului de epurare în timp, teste dead-end (set 1, cu spălarea membranei între teste)

Deoarece efluentul care provine de la ultrasonare are o compoziție complexă față de apa uzată sintetică monocomponent, din cauza apariției unor produși proveniți din degradarea moleculelor de poluant, este de așteptat ca gradul de epurare exprimat prin valoarea indicatorului COT să înregistreze valori mai mici. Dacă moleculele de colorant din efluentul provenit de la ultrasonare sunt reținute foarte bine de membrană, procentul de compuși organici reținut este mai mic așa cum poate fi observat în figura 3.50 (b). Acest fapt se datorează existenței compușilor organici cu masă molară mai mică decât cea a colorantului (care se formează în timpul degradării ultrasonice), care pot trece mai ușor prin membrană și se regăsesc în permeat.

Performanțele procesului de ultrafiltrare sunt influențate de presiunea aplicată. Presiunea reprezintă un parametru cheie în conducerea oricărui proces de separare pe membrane. Presiunile mici duc la o productivitate scăzută a volumelor de efluent epurat în timp, presiunile de operare mari duc la performanțe slabe în termeni de grade de epurare. Acesta este și cazul întâlnit pe parcursul experimentelor, unde rezultate foarte bune ale gradelor de epurare au fost obținute la presiuni mici (un exemplu în acest sens este indicat în figura 3.53).

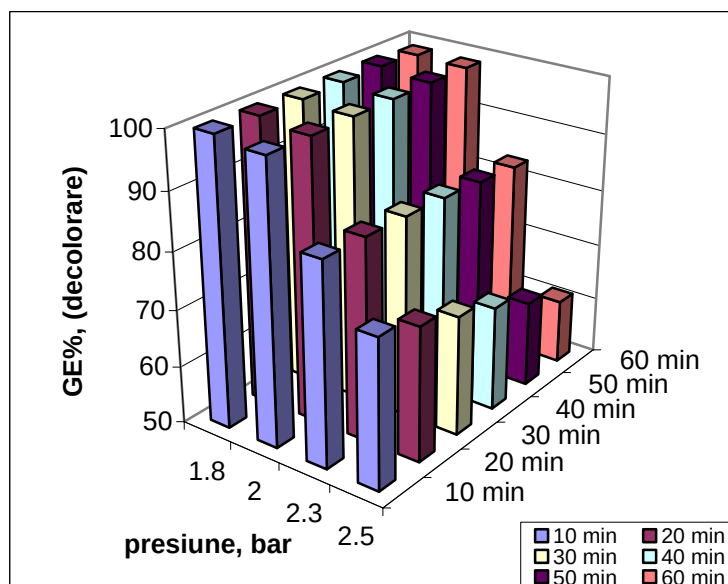


Fig. 3.53 Variația gradului de epurare cu presiunea, teste dead-end (set 1)

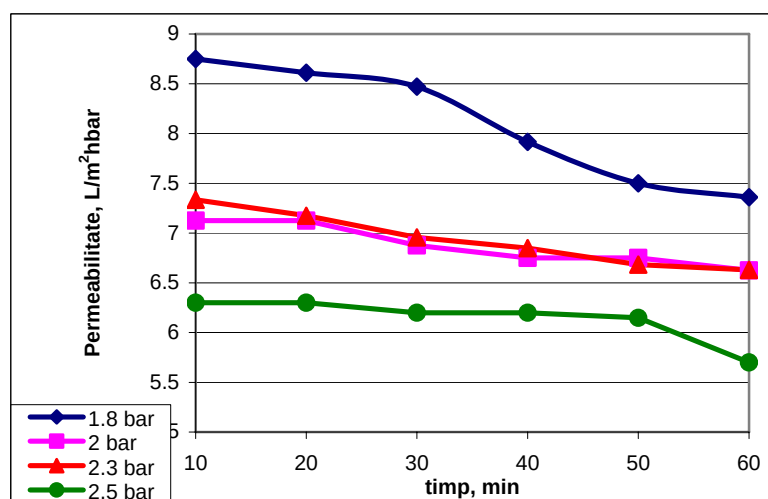


Fig. 3.54 Variația permeabilității în timp, teste dead-end (set 1)

Profilele permeabilității prezintă o tendință descendentă în timp, ceea ce indică mecanisme de retenție de tipul concentrare-polarizare și adsorbție. Aceste date sunt în bună concordanță cu studiile găsite în literatură referitoare la ultrafiltrarea unor ape uzate cu conținut de coloranți (Yu et al., 2010).

Scăderea fluxului este calculată ca raportul dintre prima valoare măsurată a fluxului de permeat (în acest caz măsurată după primele 10 minute de test) comparată cu valoarea fluxului de apă demineralizată, pentru membrane nouă.

$$\text{Scăderea fluxului} = \frac{J_{10\text{min}}}{J_0} \cdot 100, \% \quad (3.11), \text{ unde}$$

$J_{10\text{min}}$ = flux de permeat (prima valoare determinată după 10 minute) la o anumită presiune, $\text{L/m}^2\text{h}$
 J_0 = flux de apă demineralizată la aceeași presiune, $\text{L/m}^2\text{h}$

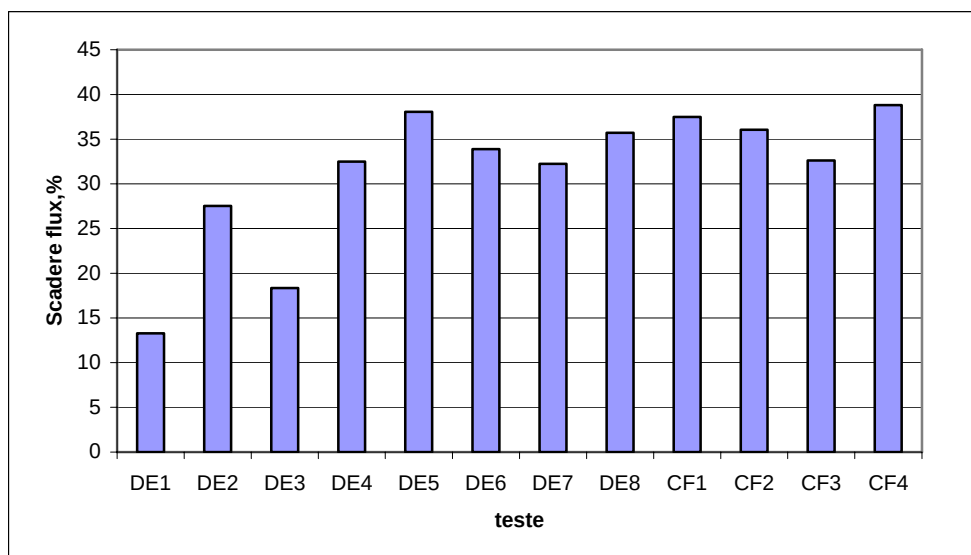


Fig. 3.56 Scăderea fluxului pe parcursul seriei de teste

După cum rezultă din figura 3.56, la sfârșitul acestei serii de teste, membrana înregistrează o scădere a fluxului de aproape 40%.

3.4 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând colorantul Reactive Blue 19 pe membrana de polietersulfonă modificată ESP04

Pentru această serie de teste, efluentul provenit de la ultrasonare obținut în condițiile și având următoarele caracteristici prezentate în tabelul 3.4 a fost utilizat. Condițiile de operare selectate pentru procesul de ultrafiltrare au fost aceleași, ca cele prezentate anterior, există diferențe doar în ceea ce privește procedurile de spălare a membranei.

Trebuie menționat că membranele prezintă diferențe ca tip de material folosit, membrana ESP04 fiind din polietersulfonă modificată, în timp ce membrana ES404 este din polietersulfonă și ca permeabilitate, membrana ESP04 având coeficientul de permeabilitate determinat pentru apa demineralizată de 22.21 L/m²h, în timp ce pentru membrana ES404 același coeficient are valoarea de 9.8 L/m²h.

Gradele de epurare exprimate prin decolorare sau prin valoarea indicatorului COT arată un comportament similar ca în primul caz discutat în capitolul 3.3. Pentru testele la presiuni mici (1.8 și 2 bar), gradul de epurare este relativ constant așa cum este indicat în figura 3.60 a). Variații mai largi pe parcursul unui test sunt observate în cazul gradelor de epurare exprimate prin valorae indicatorului COT (figura 3.60 b). O explicație posibilă este aceea că anumiți compuși cu masa molară mai mică decât moleculele de colorant trec mai ușor prin membrana ESP04 decât colorantul, considerând de asemenea și permeabilitatea mai ridicată a acestei membrane. Pentru primul set de teste, membrana a fost nouă.

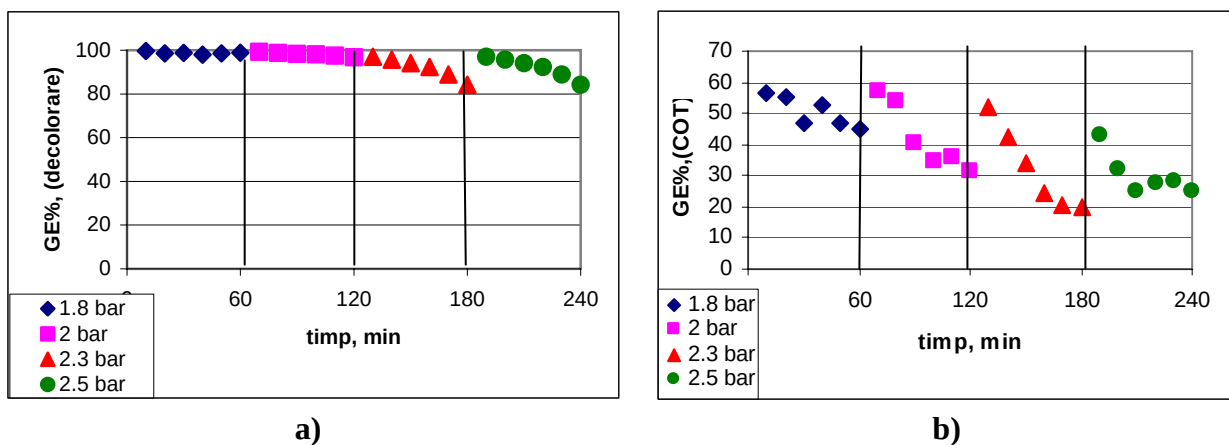
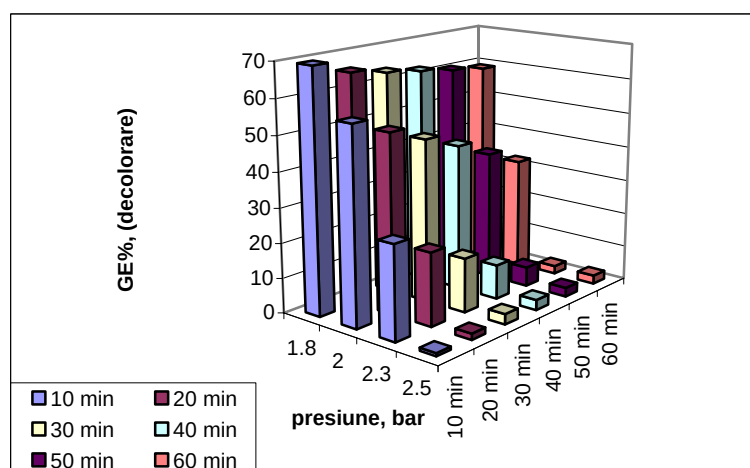
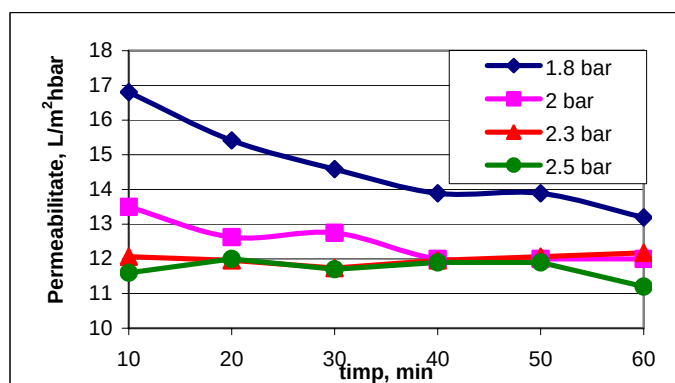


Fig. 3.60 Variația gradului de epurare în timp, pe parcursul testelor dead-end, (set 1, cu spălarea membranei între teste)

Presiunea de operare joacă un rol important în ceea ce privește gradele de epurare (figura 3.63).



Profilul descrescător al gradelor de epurare variază semnificativ cu presiunea, presiunile ridicate conducând la valori mici ale gradelor de epurare. Comparând rezultatele obținute la aceleași valori ale presiunilor, poate fi afirmat faptul că capacitatea de retenție a membranei ESP04 pentru acest tip de poluant este mai scăzută ca în cazul membranei ES404, discutată anterior.



După cum poate fi observat în figura 3.64, permeabilitatea acestei membrane arată un comportament similar cu membrana ES404, indicând aceleași mecanisme de retenție a poluanților (concentrare-polarizare și adsorbție). De asemenea, o altă observație poate fi făcută comparând figurile 3.54 și 3.64 și anume aceea că pentru aceeași valoare a presiunii, cantitatea de apă uzată care trece prin membrană este dublă în cazul membranei ESP04, ceea ce explică valorile mai mici ale gradelor de epurare.

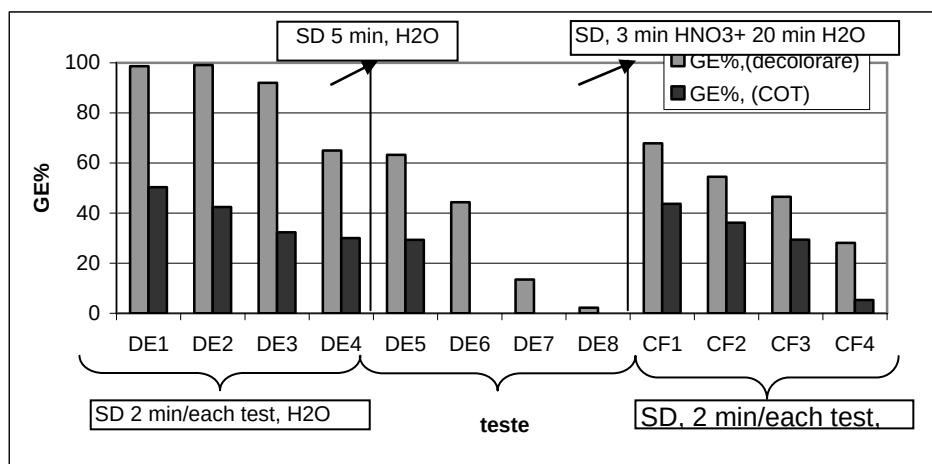


Fig.3.67 Gradele de epurare globale obținute pe parcursul testelor și operațiile de spălare efectuate (DE_{1,4}= mod de operare DE, cu spălarea membranei între teste, DE_{5,8}= mod de operare DE, fără spălarea membranei între teste, CF= mod de operare cross-flow, cu spălarea membranei între teste)

Protocolul de efectuare a operațiilor de spălare ale membranelor între teste este descris în figura 3.67. Diferențele față de cazul prezentat anterior constă în timpii alocați pentru operațiunile de spălare, timpul de spălare între testele dead-end fiind de 5 minute (pe membrana ES404 erau de 15 minute), spălarea chimică durează 3 minute (pentru membrana ES404 a durat 5 minute). Timpul a fost scurtat, deoarece timpul îndelungat alocat operațiunilor de spălare diminuează productivitatea procesului și implică cantități mari de reactivi chimici.

Operațiile de spălare au condus la îmbunătățiri calitative semnificative, în termeni de grade de epurare) ale procesului, în special la începutul testelor în modul de operare cross-flow, rezultatele ultimului test efectuat în dead-end indicând performanțe foarte scăzute.

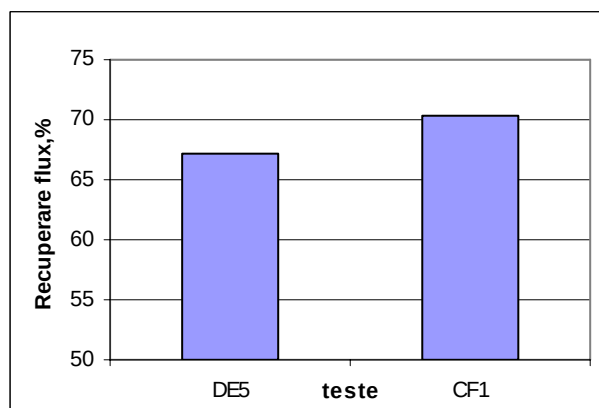


Fig. 3.68 Variația procentului de flux recuperate în timpul seriei de teste, calculate față de fluxul de apă demineralizată (FAD) determinat după fiecare set de teste

În ceea ce privește recuperarea fluxului de permeat, valorile indică faptul că prezența sau absența operațiilor de spălare a membranei nu influențează semnificativ valorile fluxului de permeat.

3.5 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol pe membrana de polietersulfonă ES404

Seria următoare de teste au fost efectuate pe un efluent care provine de la procesul de ultrasonare, cu următoarele caracteristici:

Table 3.5 Condițiile de ultrasonare și caracteristicile efluentului

Parametru	Valoare
Amplitudine	50% (din 53 μm_{ss})
Densitate de putere, W/cm^2	40.76
Mod de operare	pulsator
Timp, min	60
Consum energetic, kJ	$2.1 \cdot 10^5$
Grad de epurare, %	69.77% (4CP)* și 41.01% (CCO-Cr) *concentrație inițială 4CP = 75 mg/L
Concentrație H_2O_2	217 ppm

Acestea nu sunt condițiile optime ale procesului de ultrasonare ca în cazul apei uzate sintetice cu conținut de colorant, dar au fost selectate să respecte cele 2 condiții: grad de epurare maxim cu minimum de energie consumată, din setul de date experimentale.

Atunci când ajunge în treapta de ultrafiltrare, efluentul care rezultă în urma procesului de ultrasonare nu mai este apa uzată sintetică care conține doar poluantul-model 4-clorfenol. Efluentul conține în plus compuși cu masă molară mai mare decât 4-clorfenolul, cum este 4-clorcatecholul, dar și alți compuși cu moleculă mai mică, așa cum este acidul oxalic. Performanțele treptei de ultrafiltrare sunt analizate prin intermediul gradului de epurare pentru permeat, calculate fie prin conținutul de 4-clorfenol, fie prin valoarea indicatorului CCO-Cr.

Ordinea în care s-au efectuat testele de ultrafiltrare pornește de la condițiile cele mai “blânde” de proces (mod de operare de tip cross-flow), pentru a trece treptat la condiții mai “agresive” pentru membrane: mod de operare dead-end și în final dead-end fără spălarea membranei între teste. Presiunea a fost variată între aceleași valori cuprinse între 1.8 și 2.5 bar. La începutul acestei serii de teste membrana era nouă.

În modul de operare dead-end, s-au obținut profiluri descendente ale gradelor de epurare în timp, pe parcursul fiecărui test (figura 3.70). Gradele de epurare exprimate prin valorile indicatorului CCO-Cr sunt mai mici decât cele determinate prin concentrație de 4-clorfenol, deoarece poluantul-model inițial a fost degradat în cadrul treptei de ultrasonare în compuși care nu pot fi determinați prin metoda spectrofotometrică de analiză a indicelui de fenol.

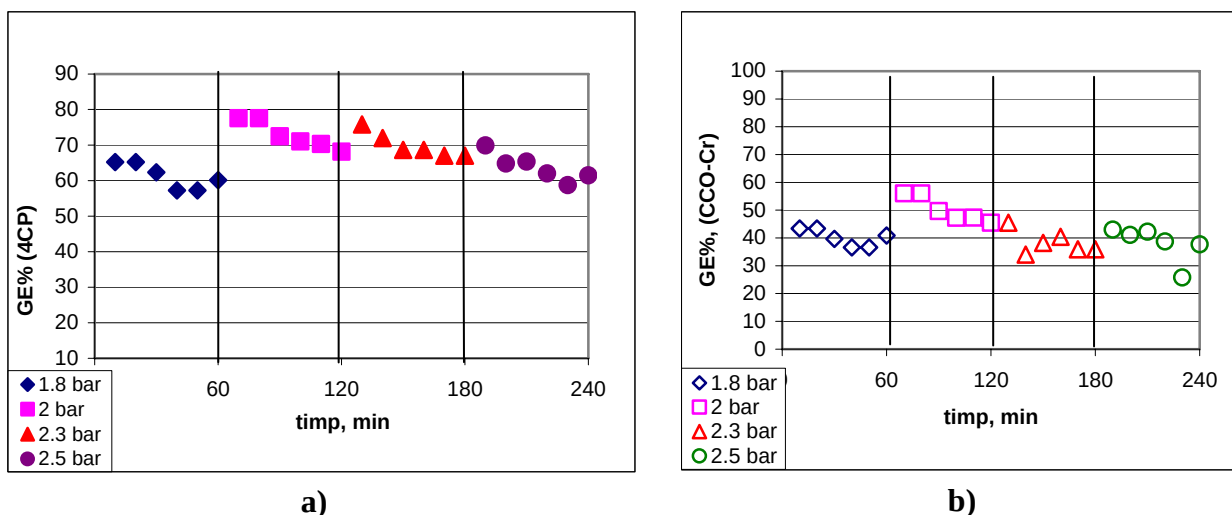


Fig. 3.70 Variația gradului de epurare în timp, teste dead-end, (set 2)

Influența presiunilor de operare studiate (în domeniul 1.8 până la 2.5 bar) asupra gradelor de epurare este prezentată în figura 3.72. Așa cum poate fi observat în toată seria de experimente, gradul de epurare nu variază semnificativ cu presiunea, astfel încât se poate afirma că în acest caz, presiunea nu influențează performanțele procesului.

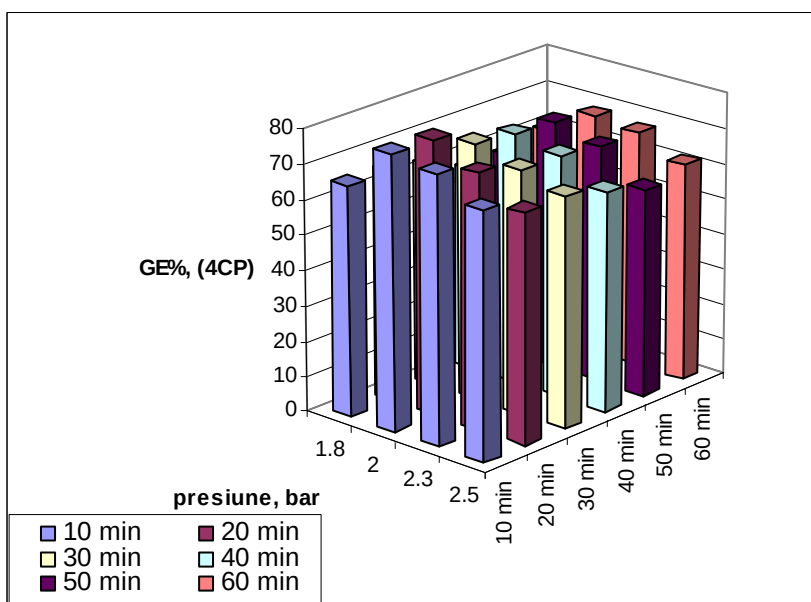


Fig. 3.72 Variația gradelor de epurare cu presiunea, teste dead –end (set 2)

În termeni de variația permeabilității membranei în timp, parametru care depinde de presiune, profilurile descendente obținute indică prezența unei rezistențe suplimentare la suprafața membranei. Deoarece moleculele care se doresc a fi reținute la suprafața membranei sunt compuși cu moleculă mică, mecanismele de retenție sunt de concentrare-polarizare și adsorbție în porii membranei, totuși este de remarcat faptul că scăderea valorilor permeabilității nu este tot atât de semnificativă ca în cazul apelor uzate cu conținut de colorant (figura 3.73).

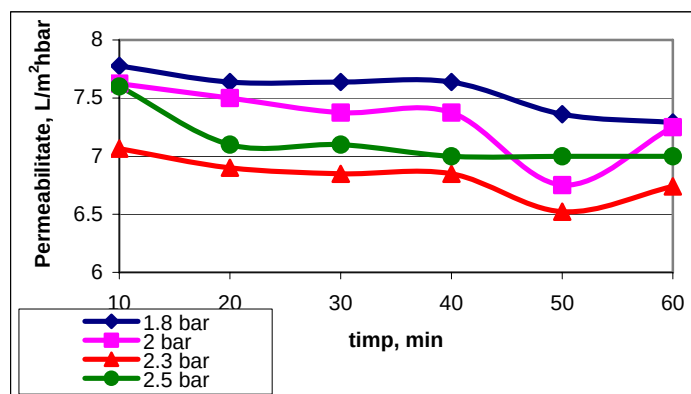


Fig. 3.73 Variația permeabilității în timp, DE (set 2)

În modul de operare cross-flow, nu numai că gradele de epurare nu variază semnificativ în timp, dar și fluxul de permeat prezintă valori constante în timp, pe parcursul unui test (figura 3.75 b). În figura 3.75 a) se observă o tendință ușor descrescătoare a valorilor în timp.

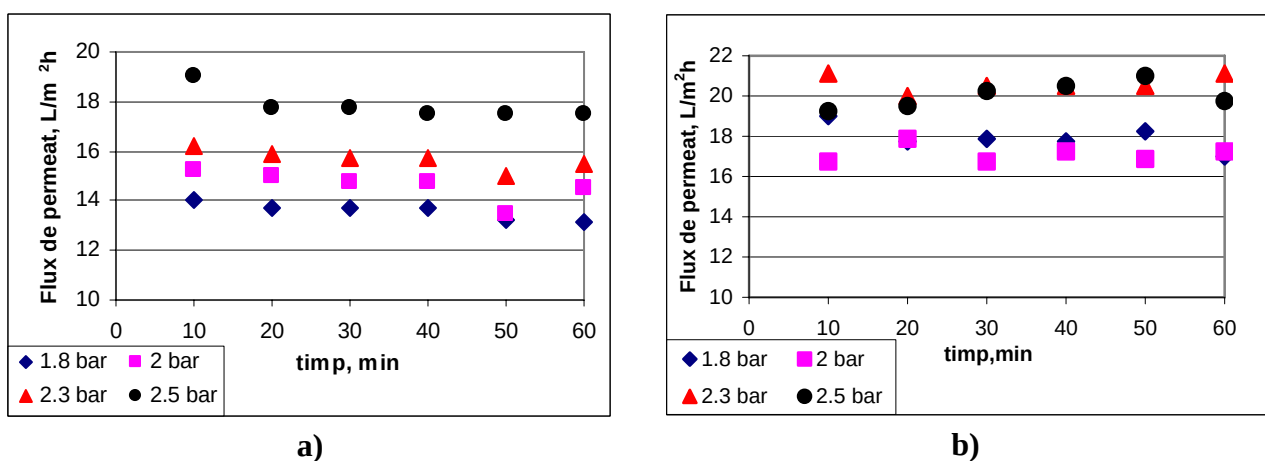


Fig. 3.75 Variația fluxului de permeat în timp, în modul de operare a) dead-end și b) cross-flow

3.6 Teste de ultrasonare-ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol pe membrana de polietersulfonă modificată ESP04

Această serie de date a fost obținută pe membrane ESP04 pe același tip de apă uzată ca în cazul descris în capitolul 3.5. Deoarece modul de efectuare a experimentelor este același, poate fi făcută o comparație între rezultatele obținute pe cele 2 membrane.

Influența timpului asupra gradelor de epurare exprimate prin concentrație de 4-clorfenol sau prin valoarea indicatorului CCO-Cr poate fi observată în figura 3.79 a) și b), care arată același comportament în timp, pe durata unui test, ca în cazul anterior, prezentat în capitolul 3.5. Graficele prezintă atât rezultatele în modul de operare cross-flow, cât și în modul de operare dead-end.

O primă observație este aceea că gradele de epurare variază semnificativ pe parcursul unui test, față de rezultatele obținute pe membrane ES404. Mai mult, comparând fiecare test la aceleași condiții inițiale, se poate afirma că membrana ESP04 este mai puțin performantă în termeni de reținere a poluanților și a produșilor de reacție.

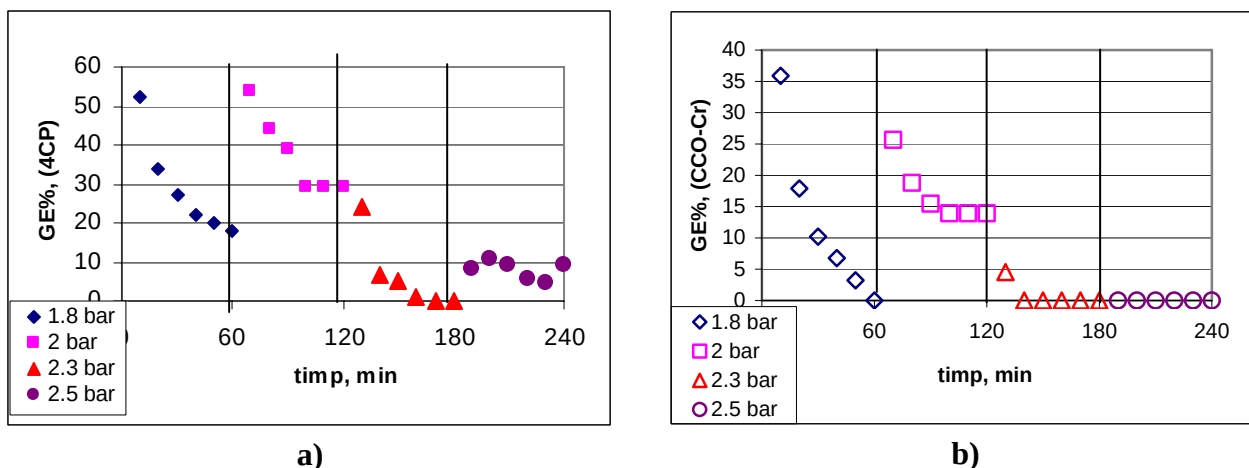


Fig. 3.79 Variația gradului de epurare în timp, pe parcursul testelor dead-end (set 3, fără spălarea membranei între teste)

Pentru a putea compara rezultatele referitoare la gradele de epurare obținute (exprimate prin concentrație de 4-clorfenol) următorul tabel sintetizează rezultatele obținute pentru fiecare mod de operare, obținute pentru cele 2 membrane:

Table 3.6 Variația gradelor de epurare (4CP) pe parcursul testelor, pentru cele 2 membrane:

	CF	DE	DE (fără spălare)
ES404	100→90%	70→60%	50→40%
ESP04	70→60%	60→40%	38→8%

Pentru studiul influenței presiunii asupra gradelor de epurare, trebuie considerat faptul că membrana ESP04 are un coeficient de permeabilitate pentru apă de 22.21 L/m²h, în timp ce membrana ES404 are o valoare de 9.8 L/m²h a aceluiași coeficient. În aceste condiții, însemnând valori mari ale fluxului, împreună cu presiunile de lucru, se obțin următoarele profiluri descendente ale gradelor de epurare, prezentată în figura 3.80. Ca și în cazul apei uzate cu conținut de colorant, presiunea influențează semnificativ gradul de epurare în acest caz.

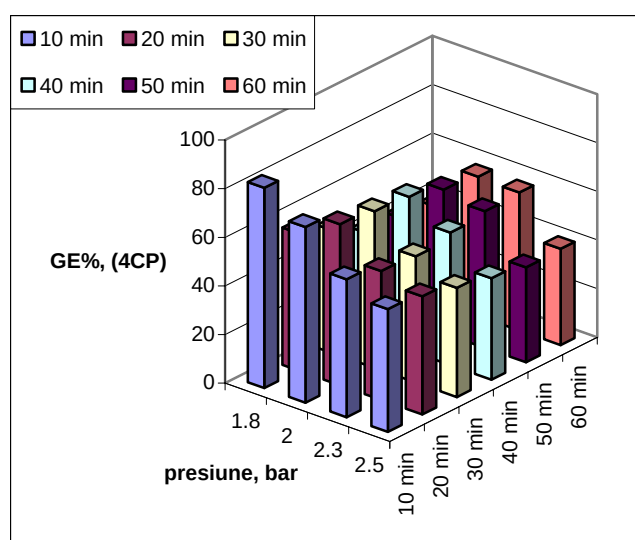


Fig. 3.80 Variația gradului de epurare cu presiunea, modul de operare dead-end (set 2)

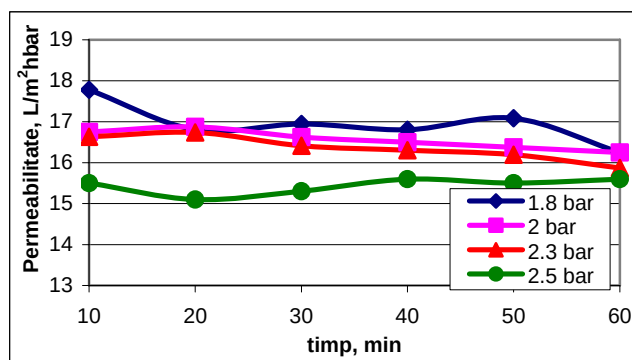


Fig.3.81 Variația permeabilității membranei în timp, DE (set 2)

Variația permeabilității în timp indică un profil constant în timp, ceea ce înseamnă că nu există acumulări de poluant pe suprafața membranei, iar gradele de epurare obținute sunt considerate ca rezultat al adsorbției pe membrană, fiind de asemenea influențate de operațiile de spălare efectuate. La presiuni mari de operare, fluxul de permeat care trece prin membrană este mai mare, prin urmare concentrații mai mari de poluant ajung în permeat.

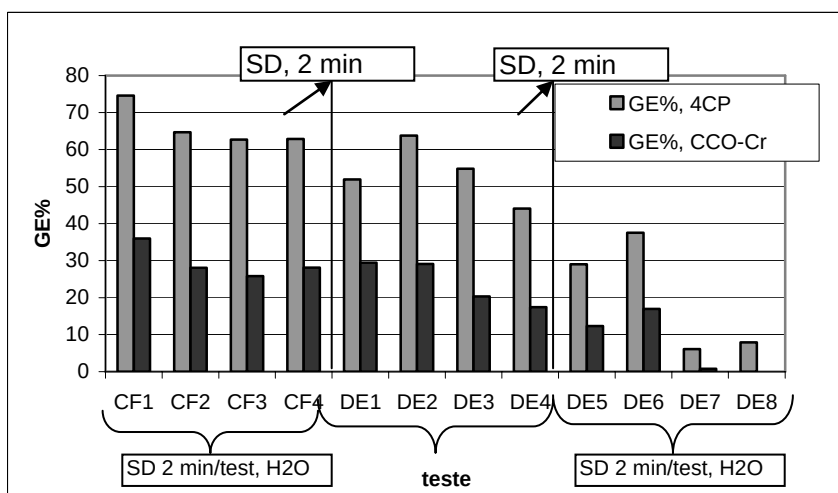


Fig. 3.82 Gradele de epurare globale (4CP) și protocolul de spălare între teste (DE_{1,4}= mod de operare DE, cu spălarea membranei între teste, DE_{5,8}= mod de operare dead end fără operații de spălare a membranei între teste, CF= mod de operare cross-flow)

Gradele de epurare globale sunt calculate ca media gradelor de epurare obținute la fiecare 10 minute, pe parcursul unei ore, cât durează un test. Rezultatele prezentate în figura 3.82, arată ordinea în care au fost realizate testele și operațiile de spălare efectuate. În acest caz, membrana a fost spălată direct cu apă demineralizată, fără curățarea chimică a membranei.

Capitolul 4. Modelarea matematică și optimizarea procesului de ultrasonare

4.2 Modelarea matematică a rezultatelor experimentale

4.2.1 Modele matematice propuse pentru ape uzate sintetice cu conținut de poluanți model

Pentru a descrie influența parametrilor de proces asupra gradelor de epurare și pentru a cuantifica cantitatea de energie consumată pe parcursul procesului de ultrasonare, a fost propus un model statistic, considerând într-o manieră integrată viabilitatea tehnică și economică a

procesului (Cailean et al., 2011, b). Variabilele de intrare considerate care influențează eficiența procesului sunt: concentrația inițială de poluant, amplitudinea undei acustice și densitatea de putere. Domeniul de valori ale acestor variabile este prezentat în tabelul 4.2:

Tabel 4.2 Variabile de intrare și domniul de variație pentru modelarea procesului de ultrasonare

Variabila de intrare	Domeniul de variație
Concentrație inițială RB19, c_i (mg/L)	10-60
Concentrație inițială 4CP, c_i (mg/L)	50-125
Amplitudine, A(%)	30-100
Densitate de putere, $d(W/cm^2)$	40.76-150.75

Variabilele de ieșire sunt: gradele de epurare exprimate prin decolorare și valoarea indicatorului COT în cazul colorantului RB19 și concentrația de 4CP și valoarea indicatorului CCO-Cr în cazul 4-clorfenolului. Consumul energetic a fost de asemenea considerat ca variabilă de ieșire, care influențează semnificativ viabilitatea procesului din punct de vedere economic. Bazat pe aceste seturi de valori, modelarea matematică își propune obținerea următorului set de corelații::

$$c_f = f(A, d, c_i)$$

$$COT = f(A, d, COT_i) \text{ pt. RB 19 și } CCO-Cr = f(A, d, CCO-Cr_i) \text{ pt. 4CP} \quad (4.7)$$

$$E = f(A, d, c_i)$$

Programul MatLab a fost utilizat pentru a evalua rezultatele. Au fost analizate mai multe modele (liniar, polinomial, exponențial și logaritmic), dar modelul liniar cu interacțiuni obținut prin analiza de regresie descrie cu acuratețe procesul pentru ambii poluanți-model. Deoarece procesul de ultrasonare este operat în două moduri pulsator și continuu, au fost obținute expresii diferite. Ecuatiile propuse și coeficienții de regresie, respectiv cei de determinare sunt prezentați în tabelul 4.3:

Table 4.3 Modelul matematic și coeficienții de corelație și de determinare pentru poluantul-model RB 19

Model propus	Forma ecuației	R	R ²
Liniar cu interacțiuni-pulsator	$E = [1.5422 + 0.0489 \cdot x_1 - 0.0029 \cdot x_2 + 0.0056 \cdot x_3 + 0.0001 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.0001 \cdot x_1 \cdot x_3] \cdot 10^5$	0.98	0.97
Liniar cu interacțiuni-continuu	$E = [2.4083 + 0.0531 \cdot x_1 - 0.0012 \cdot x_2 + 0.0038 \cdot x_3 + 0.0002 \cdot x_1 \cdot x_2] \cdot 10^5$	0.98	0.96
Liniar cu interacțiuni-pulsator	$C_f = 2.1191 - 0.045 \cdot x_1 + 0.0124 \cdot x_2 + 0.6043 \cdot x_3 + 0.0003 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.0039 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0.004 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.90	0.81
Liniar cu interacțiuni-continuu	$C_f = -5.0759 - 0.0131 \cdot x_1 + 0.0125 \cdot x_2 + 0.8136 \cdot x_3 - 0.0028 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.0007 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.99	0.98
Liniar cu interacțiuni-pulsator	$COT = -0.6838 - 0.0036 \cdot x_1 - 0.00012 \cdot x_2 + 0.5015 \cdot x_3 + 0.000066 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.00076 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0.00019 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.99	0.98

Model propus	Forma ecuației	R	R ²
Linier cu interacțiuni-continuu	$COT = -0.5732 + 0.0053 \cdot x_1 + 0.0074 \cdot x_2 + 0.4687 \cdot x_3 - 0.00005 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.00093 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0.00011 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.98	0.97

unde x_1 = amplitudine (%), x_2 = densitate de putere (W/cm²), x_3 = concentrație inițială (mg/L) sau valoare inițială a indicatorului COT.

Ecuatiile obținute în tabelul 4.3 în cazul gradelor de epurare pentru apele uzate cu colorant și a energiei consumate estimează cu acuratețe datele experimentale așa cum poate fi observat în cazul coeficienților de corelație și de determinare (R și R²). Prin comparație cu valorile coeficienților obținuți pentru procesul de ultrasonare pe ape uzate cu conținut de colorant, în cazul apelor cu 4-clorfenol, aceiași coeficienți statistici au valori mai mici. În acest caz, trebuie considerat faptul că există diferențe în ceea ce privește procesul de ultrasonare, cu adăugarea de reactiv Fenton. Procesul este mai dificil de controlat și de asemenea metoda spectrofotometrică de determinare a indicelui de fenol este mai sensibilă la interferențe față de metoda directă utilizată pentru colorant, acestea putând constitui o sursă de posibile erori experimentale.

Table 4.4 Modelul matematic și coeficienții de corelație și de determinare pentru poluantul-model 4-clorfenol

Model propus	Forma ecuației	R	R ²
Linier cu interacțiuni-pulsator	$E = [7.14 + 0.27 \cdot x_1 - 0.0046 \cdot x_2 - 0.0015 \cdot x_3 + 0.00052 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.00021 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.00013 \cdot x_2 \cdot x_3] \cdot 10^4$	0.99	0.98
Linier cu interacțiuni-continuu	$E = [1.17 + 0.031 \cdot x_1 - 0.0006 \cdot x_2 - 0.0046 \cdot x_3 + 0.000059 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0.000033 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.000022 \cdot x_2 \cdot x_3] \cdot 10^5$	0.99	0.98
Linier cu interacțiuni-pulsator	$Cf = -0.68 - 0.036 \cdot x_1 + 0.18 \cdot x_2 + 0.66 \cdot x_3 - 0.0016 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.0045 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.00029 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.86	0.75
Linier cu interacțiuni-continuu	$Cf = 35.66 - 0.049 \cdot x_1 - 0.34 \cdot x_2 + 0.369 \cdot x_3 - 0.00059 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.007 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.0056 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.87	0.76
Linier cu interacțiuni-pulsator	$CCO-Cr = -14.67 + 0.063 \cdot x_1 + 0.39 \cdot x_2 + 1.417 \cdot x_3 - 0.0033 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.01 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.00025 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.86	0.75
Linier cu interacțiuni-continuu	$CCO-Cr = 68.51 - 0.083 \cdot x_1 - 0.65 \cdot x_2 + 0.69 \cdot x_3 + 0.0012 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.013 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.0107 \cdot x_2 \cdot x_3$	0.87	0.76

unde x_1 = amplitudine (%), x_2 = densitate de putere (W/cm²), x_3 = concentrație inițială (mg/L) sau valoare inițială a indicatorului CCO-Cr.

4.2.2 Optimizarea procesului de ultrasonare pentru eliminarea colorantului Reactive Blue 19

Determinarea condițiilor optime, necesare pentru realizarea gradului maxim de epurare, cu consum energetic cât mai redus, reprezintă unul din obiectivele tezei de doctorat. Considerând scopul final care este integrarea procesului de ultrasonare cu procesul de ultrafiltrare, rezolvarea problemei de optimizare reduce semnificativ numărul de experimente necesar pentru analiza a 2 procese:

Problema de optimizare a fost rezolvată cu impunerea următoarelor condiții:

- obținerea minimului din setul de valori aferent funcției obiectiv cf (concentrație finală de poluant);

- obținerea minimului din setul de valori aferent funcției obiectiv E (energie consumată).

Următoarele rezultate sunt obținute pentru cazul apelor uzate cu conținut de coloranți.

Trebuie menționat că modelul matematic statistic trebuie considerat doar pentru parametrul studiat, iar domeniile de valori ale acestora sunt menționate în tabelul 4.2. În continuare, sunt necesare mai multe studii pentru a determina dacă modelul poate fi aplicat pe domenii mai largi, sau dacă acest model poate fi îmbunătățit prin introducerea unor noi parametri, ale căror influență asupra procesului nu a fost considerată în cadrul acestor studii.

Condițiile de lucru optime sunt sintetizate în tabelul 4.5. Rezultatele indică o valoare a concentrației finale de colorant de 13.45 ± 2.25 mg/L și un consum energetic de $4.98 \cdot 10^5 \pm 0.17 \cdot 10^5$ kJ în mod de operare pulsator și respectiv 18.16 ± 1.09 mg/L și $6.37 \cdot 10^5 \pm 0.22 \cdot 10^5$ kJ în modul de operare continuu.

Table 4.5 Condițiile optime pentru colorantul RB 19

Variabila de ieșire	Amplitudine, %(μm_{ss})	Densitate de putere, (W/cm^2)	Concentrație inițială RB19, mg/L	Mod de operare
Cf, mg/L	62.5	87.37	32.5	pulsator
	64	86.1	31.6	continuu
Ec,(kJ)	62.5	87.37	32.5	pulsator
	64	86.1	31.6	continuu

Capitolul 5. Simularea performanțelor procesului integrat utilizând soft-ul Aspen Plus

5.1 Selecția unităților de bază care descriu procesul integrat

În acest studiu, pentru reprezentarea unităților de ultrasonare și ultrafiltrare pe diagrama de proces în softul Aspen Plus, a fost efectuată o selecție din cadrul unităților de proces disponibile în baza de date, pe baza rezultatelor obținute și a cerințelor din etapa de definire a fiecăruia din modelele de proces existente.

Pentru procesul de ultrasonare a fost ales reactorul stoechiometric, denumit (RStoic) care dă informații bazate pe conversiile cunoscute ale reactanților sau pe randamentul de obținere a produșilor de reacție.

Pentru a descrie procesul de ultrafiltrare, din meniul softului a fost aleasă o unitate simplă de separare (Sep). Baza de date a softului nu conține unități specifice de reprezentare a proceselor de membrană sau modele matematice care să descrie acest tip procese. Mai mult, softul nu realizează simulări dinamice, sau mai bine spus nu consideră timpul ca variabilă de proces așa cum este cazul procesului de ultrafiltrare.

Deși procesul de ultrafiltrare a fost definit în Aspen Plus ca o simplă unitate de separare și nu ca o unitate de separare a poluanților pe membrane semipermeabile datorită limitărilor

softului, forța motrice a procesului, presiunea a fost luată în considerare prin reprezentarea unei pompe obișnuite, unitate numită mai departe Pump.

5.3 Opțiuni selectate pentru simulare și ipoteze simplificatoare

Simulările au fost efectuate pornind de la studiul de caz de referință care cuprinde integrarea procesului de ultrasonare cu procesul de ultrafiltrare (US-UF), bazate pe informația obținută în cadrul studiului experimental. Scenariile 1, 2 și 3 pot fi considerate alternative de proces și constau în următoarele opțiuni:

- Scenariul 1 (US-UF cu recirculare) constă în procesul de ultrasonare, urmat de procesul de ultrafiltrare, cu includerea unei bucle de recirculare a concentratului rezultat;
- Scenariul 2 (UF1-US-UF2) include o unitate adițională de ultrafiltrare, cuplată la treptele existente de ultrasonare și ultrafiltrare;
- Scenariul 3 (UF1-US-UF2 cu recirculare) cuprinde varianta de proces integrat ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare, cu includerea unei bucle de recirculare a concentratului final.

Simulările au fost efectuate pe 4 tipuri diferite de efluenți, considerându-se următoarele condiții inițiale de proces:

Tabel 5.1 Efluent 1 (conform rezultatelor experimentale)

Ultrasonare	Ultrafiltrare
Variabile intrare	Variabile intrare
Amplitudine, A= 50%	Presiune, p=1.8 bar
Densitate putere, d= 40.76 W/cm ²	Cross-flow, v=9.51 cm/s
Mod de operare pulsator	Materialul membranei PES
4CP, c _i =75 mg/L	4CP, c _i =22.67 mg/L
CCO-Cr _i = 121.346 mg O ₂ /L	CCO-Cr _i = 71.536 mg O ₂ /L
Variabile ieșire	Variabile ieșire
4CP US, c _{US} = 22.67 mg/L	4CP UF, c _{UF} = 1mg/L
CCO-Cr _{US} = 71.536 mg O ₂ /L	CCO-Cr _{UF} = 22.294 mg O ₂ /L

Tabel 5.2 Efluent 2 (ultrasonare conform rezultatelor experimentale și ultrafiltrare conform ipotezelor simplificatoare)

Ultrasonare	Ultrafiltrare
Variabile intrare	Variabile intrare
Amplitudine, A= 70%	Presiune, p=2.5 bar
Densitate de putere, d= 70.6 W/cm ²	Cross-flow, v=9.51 cm/s
Mod de operare pulsator	Materialul membranei PES modificat
4CP, c _i =125 mg/L	4CP, c _i =58.61mg/L
CCO-Cr _i = 202.24mg O ₂ /L	CCO-Cr _i = 90.276 mg O ₂ /L
Variabile ieșire	Variabile ieșire (conform ipoteze simplificatoare)
4CP US, c _{US} = 58.61 mg/L	4CP UF, c _{UF} = 21.76mg/L
CCO-Cr _{US} = 90.276mg O ₂ /L	CCO-Cr _{UF} = 49.39mg O ₂ /L

Tabel 5.3 Efluent 3 (ultrasonare conform rezultatelor experimentale și ultrafiltrare conform ipotezelor simplificatoare)

Ultrasonare	Ultrafiltrare
Variabile intrare	Variabile intrare
Amplitudine, A= 50%	Presiune, p=1.8 bar
Densitate de putere, d= 40.76 W/cm ²	Cross-flow, v=9.51 cm/s
Mod de operare continuu	Materialul membranei PES
4CP, c _i =75 mg/L	4CP, c _i =28.61 mg/L
CCO-Cr i = 121.346 mg O ₂ /L	CCO-Cr i = 54.01 mg O ₂ /L
Variabile ieșire	Variabile ieșire (conform ipoteze simplificatoare)
4CP US, c _{US} = 28.66mg/L	4CP UF, c _{UF} = 1mg/L
CCO-Cr _{US} = 54.01 mg O ₂ /L	CCO-Cr _{UF} = 16.203 mg O ₂ /L

Tabel 5.4 Efluent 4 (ultrasonare și ultrafiltrare conform ipotezelor simplificatoare)

Ultrasonare	Ultrafiltrare
Variabile intrare	Variabile intrare
Amplitudine, A= 100%	Presiune, p=3 bar
Densitate de putere, d= 150.75 W/cm ²	Cross-flow, v=9.51 cm/s
Mod de operare pulsator	Materialul membranei PES modificat
4CP, c _i =1000 mg/L	4CP, c _i =252.452 mg/L
CCO-Cr i = 1617.949 mg O ₂ /L	CCO-Cr i = 455.36 mg O ₂ /L
Variabile ieșire(conform ipoteze simplificatoare)	Variabile ieșire (conform ipoteze simplificatoare)
4CP US, c _{US} = 252.452mg/L	4CP UF, c _{UF} = 75.735mg/L
CCO-Cr _{US} = 455.36 mg O ₂ /L	CCO-Cr _{UF} = 291.43 mg O ₂ /L

5.4.1.2 Analiza de senzitivitate a datelor experimentale provenite de la procesul de ultrasonare: Efluentul 2

1. Influența amplitudinii

Concentrația de 4CP după ultrasonare scade la amplitudini mari, ceea ce înseamnă că o valoare mare a amplitudinii unde acustice asigură o mai bună degradare a poluantului model. După cum se poate observa în figura 5.14, concentrația scade de la 175 mg O₂/L la o amplitudine de 10%, până la o valoare de 50 mg O₂/L la o amplitudine de 100% (concentrația inițială este de 125 mg/L).

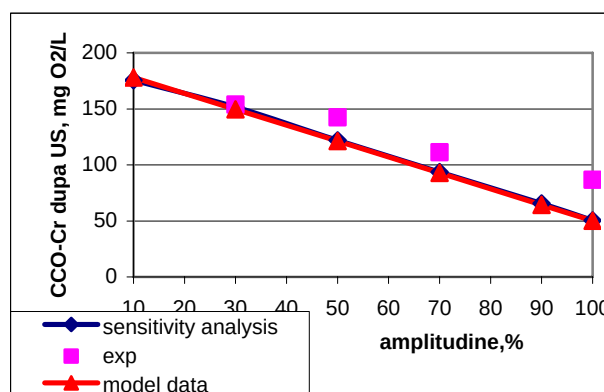


Fig. 5.14 Variația indicatorului CCO-Cr după ultrasonare cu amplitudinea, efluent 2

2. Influența densității de putere

Domeniul de variație al acestui parametru a fost extins între 10.76 W/cm^2 până la 210 W/cm^2 (valorile experimentale studiate sunt: 40.76 , 70.6 și 150.75 W/cm^2).

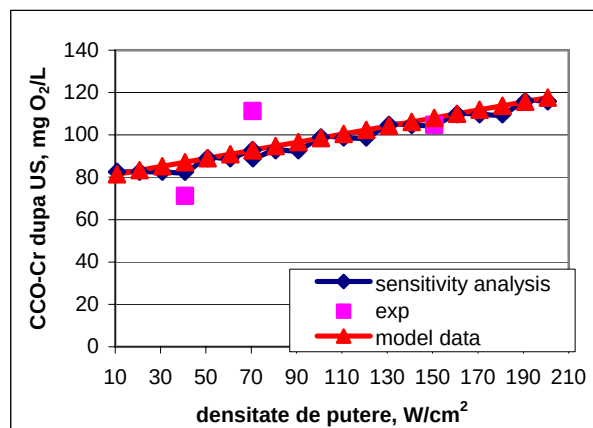


Fig. 5.17 Variația valorii indicatorului CCO-Cr după ultrasonare, în funcție de densitatea de putere, efluent 2

Valorile indicatorului CCO-Cr înregistrează aceleași profile ca valorile concentrațiilor de 4CP după procesul de ultrasonare, adică cele mai mici valori ale indicatorului sunt înregistrate la valorile mici de densitate de putere. De exemplu, în acest caz, valoarea CCO-Cr este de $80 \text{ mg O}_2/\text{L}$ pentru o densitate de putere de 10.76 W/cm^2 (figura 5.17).

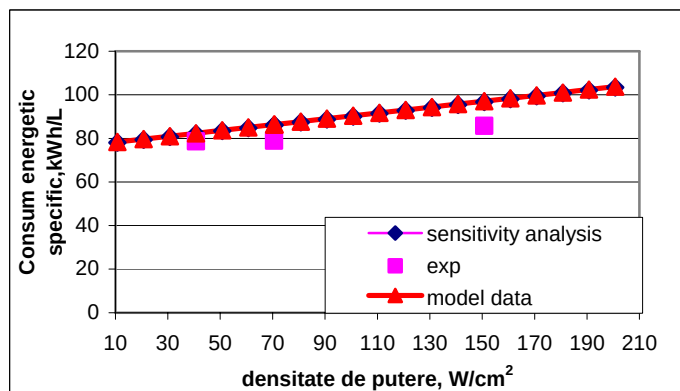


Fig. 5.18 Variația consumului energetic specific cu densitatea de putere-efluent 2

3. Influența concentrației inițiale de poluant

În cazul influenței concentrației inițiale de 4CP asupra performanțelor procesului de ultrasonare, pentru simulare, setul de date a fost lărgit cu valori ale acestui parametru începând de la 25 mg/L la 200 mg/L 4CP. Rezultatele provenite din simulare au fost comparate cu datele provenite din modelarea matematică și cu datele experimentale. Tabelul 5.6 simplifică analiza comparativă. Rezultatele obținute se corelează foarte bine și se încadrează în toleranțele selectate de 2 ppm pentru concentrația de 4CP și 5 ppm pentru CCO-Cr.

Tabel 5.6 Rezultate comparative, date provenite din experimente, modelare și simulare

Conc inițială de 4CP, mg/L	Experimental		Date din modelare		Analiză senzitivitate	
	conc 4CP după US, mg/L	CCO-Cr după US, mg O ₂ /L	conc 4CP după US, mg/L	CCO-Cr după US, mg O ₂ /L	conc 4CP după US, mg/L	CCO-Cr după US, mg O ₂ /L
50	25.81	48.96	21.23	37.69	21.5	39.02
100	30.59	59.92	39.5	74.43	43	78.04
125	58.61	111.23	48.64	92.79	47.28	96.74

Graficul 5.20 ilustrează comportamentul procesului de ultrasonare în cazul unor ape cu încărcare în poluant mai mici și mai mari decât cele studiate experimental. Cu cât concentrația inițială de 4CP este mai mare, se obțin valori mai mari ale indicatorului CCO-Cr asociat.

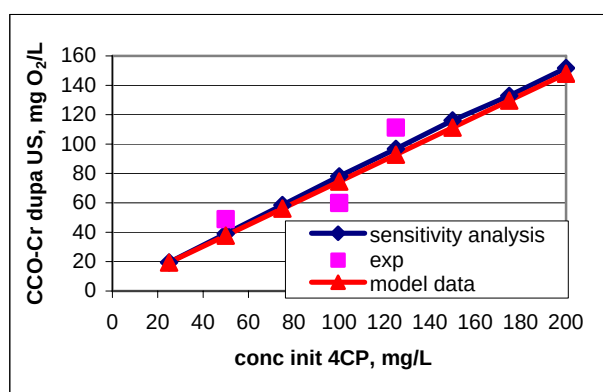


Fig. 5.20 Variația valorii indicatorului CCO-Cr cu concentrația inițială de poluant, efluent 2

5.4.2 Studiul de caz de referință- procesul integrat de ultrasonare-ultrafiltrare

O diagramă de proces simplificată a procesului integrat de ultrasonare-ultrafiltrare este prezentată în figura 5.41, pentru a putea urmări mai ușor bilanțurile efectuate pentru cazurile de efluenți luate în considerare.

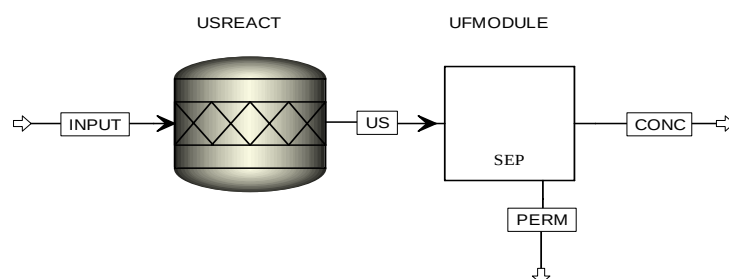


Fig. 5.41 Diagramă de proces simplificată a procesului de ultrasonare cuplat cu ultrafiltrare

Figura 5.43 prezintă bilanțul de masă pentru indicatorul CCO-Cr în curenții de materiale din sistem, rezultatele fiind reprezentate comparative cu datele experimentale obținute. Rezultatele din acest caz sunt pentru efluentul 1, ale cărui caracteristici sunt detaliate în tabelul 5.1.

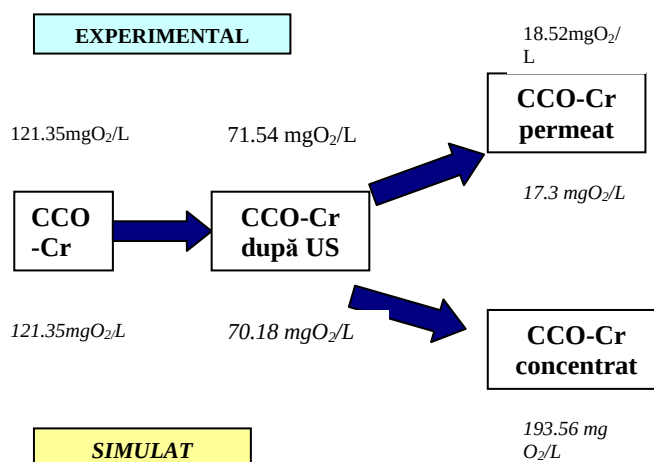


Fig. 5.43 Bilanț de masă pentru indicatorul CCO-Cr, efluent 1, studiul de caz de referință

Consumul energetic total:

- generator de ultrasunete: 62.45 kWh/L (58.15 kWh/L, obținut experimental)
- pompă de ultrafiltrare: $3.79 \cdot 10^{-5}$ kW

Valorile parametrilor prezentate în bilanțuri arată o corelație foarte bună între datele experimentale și rezultatele din simulare. Gradele de epurare obținute sunt:

Tabel 5.7 Grade de epurare comparative (experimental și simulat), efluent 1

Proces	GE%, (4CP)		GE%, (CCO-Cr)	
	Experimental	Simulat	Experimental	Simulat
US	69.77	53.2	41.04	42.16
US-UF	98.66	92	84.73	85.44

Consumul energetic specific pentru procesul de ultrasonare este calculat în funcție de debitul masic de 4CP și reprezintă energia necesară exprimată în kWh/L pe durata unei ore, pentru ca 0.5 L de apă uzată să fie epurată prin procesul de ultrasonare. Contribuția pompei de ultrafiltrare la bilanțul energetic total poate fi neglijată, considerând diferențele mari ca ordin de mărime între valori.

5.4.3 Scenariul 1- procesul integrat de ultrasonare-ultrafiltrare cu recirculare

Diagrama simplificată a procesului utilizată în scenariul 1 este indicată în figura 5.50. Coeficientul de recirculare a concentratului provenit de la ultrafiltrare a fost variat de la 0.1 la 0.9, iar rezultatele au fost obținute pentru toți cei 4 efluenți analizați.

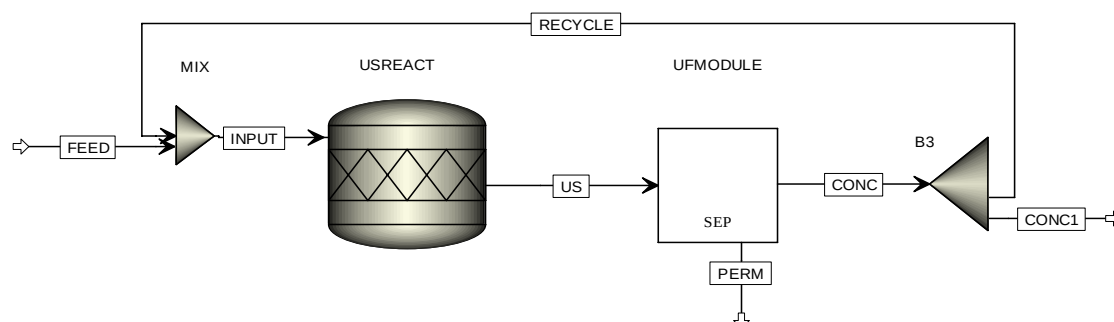


Fig.5.50 Diagrama simplificată a scenariului 1 (US-UFcu recirculare)

Rezultatele exprimate în concentrație de 4CP și valorile corespundente ale indicatorului CCO-Cr în funcție de coeficientul de recirculare sunt calculate la intrarea în unitatea de ultrasonare, la ieșire din treapta de ultrasonare, în permeat și concentrat. De asemenea, sunt luate în considerare cele 3 opțiuni de simulare prezentate anterior, referitoare la produsul principal de reacție 4-clorocatecholul.

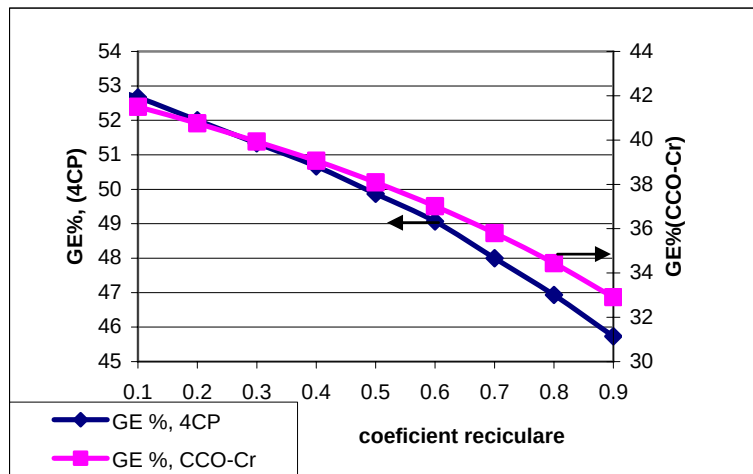


Fig. 5.55 Variația gradului de epurare după ultrasonare cu coeficientul de recirculare, efluent 1, Scenariul 1

În toate cele 3 cazuri studiate, pentru procesul de ultrasonare, rezultatele sunt aceleași în ceea ce privește gradele de epurare, exprimate fie prin concentrație de 4CP, fie prin indicatorul CCO-Cr. Cu creșterea coeficientului de recirculare gradul de epurare exprimat prin CCO-Cr scade de la 42 la 33%, (figura 5.55).

Diferențele între cele 3 opțiuni propuse sunt remarcate în valorile indicatorului CCO-Cr în permeat, în funcție de coeficientul de recirculare, la o valoare a acestui coeficient mai mare de 0.4 (figura 5.57). Valorile indicatorului CCO-Cr în permeat sunt cele mai ridicate în cazul în care întreaga cantitate de 4-clorocatechol este recirculată în unitatea de ultrafiltrare, urmată de cazul în care doar o fracție din această concentrație este recirculată și la final de cazul în care 4-clorocatecholul este eliminat total din sistem..

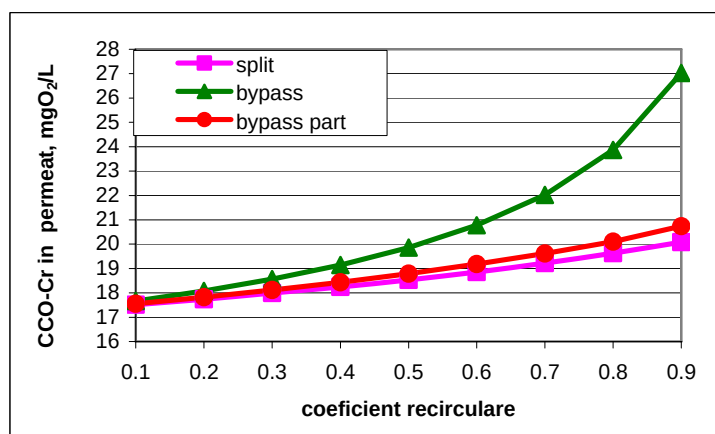


Fig. 5.57 Valoarea indicatorului CCO-Cr în permeat în funcție de coeficientul de recirculare, efluent 1, scenariul 1

5.4.4 Scenariul 2- procesul integrat de ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare

Diagrama procesului propus în scenariul 2 include integrarea următoarelor procese ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare și este prezentată în figura 5.91, pentru a putea urmări mai ușor bilanțurile obținute pentru cei 4 efluenți. Denumirea UF 1 este atribuită primei unități de ultrafiltrare, care trimite concentratul direct în treapta de ultrasonare. După această treaptă, urmează o a doua unitate de ultrafiltrare, notată UF2, cu scopul rafinării suplimentare a efluentului rezultat în urma procesului de oxidare avansată.

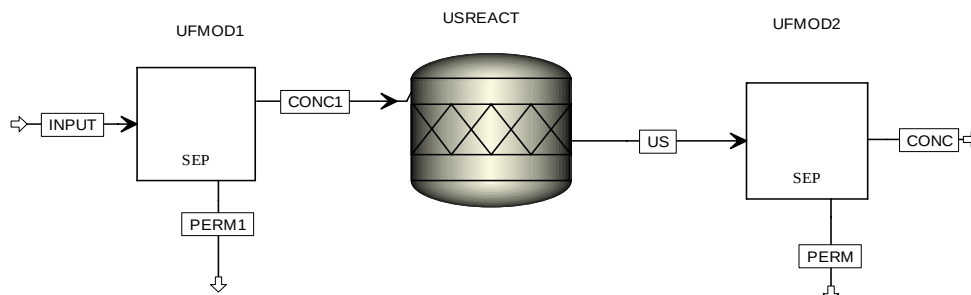


Fig. 5.91 Diagrama procesului UF1-US-UF2 (scenariul 2)

Pentru efluentul 1, bilanțurile de masă pentru poluantul model și pentru indicatorul CCO-Cr asociat este prezentat în figura 5.92. Concentratul care rezultă din prima unitate de ultrafiltrare este trimis în unitatea de ultrasonare. Așa cum se poate observa și din bilanț, curentul de intrare în unitatea de ultrasonare este de 3 ori mai concentrat în 4CP decât curentul inițial.

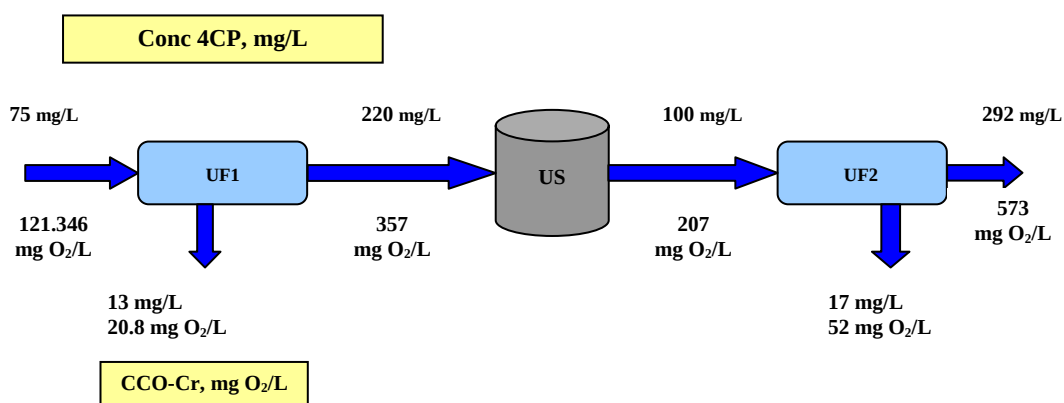


Fig. 5.92 Bilanț de masă pentru 4CP și indicatorul CCO-Cr, efluent 1, Scenariul 2

5.4.5 Scenariul 3- procesul integrat de ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare cu recirculare

Posibilitatea de integrare a unei unități inițiale de ultrafiltrare înainte de treapta de ultrasonare a fost considerată în cadrul acestui scenariu, pentru a evalua performanțele sistemului integrat de ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare cu recirculare. Acest scenariu a fost conceput pentru a putea observa influența buclei de recirculare a concentratului din treapta finală de ultrafiltrare (UF2), concentrat care conține doar poluantul-model 4CP și care este în prealabil combinat cu concentratul rezultat din prima treapta de ultrafiltrare (UF1) și apoi supus iradierii cu ultrasunete.

Diagrama procesului considerat de ultrafiltrare-ultrasonare-ultrafiltrare cu recirculare este prezentată în figura 5.96.

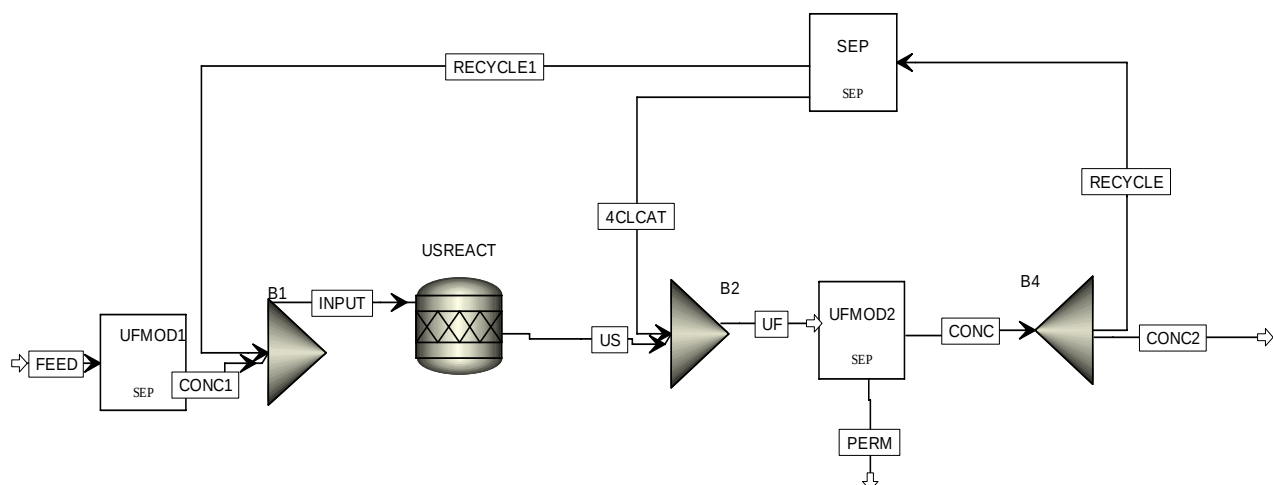


Fig. 5.96 Diagrama procesului UF1-US-UF2 cu recirculare (scenariul 3)

În cazul efluentului 1, concentrația inițială de 4CP este 75 mg/L, care este trimisă în prima treaptă de ultrafiltrare.

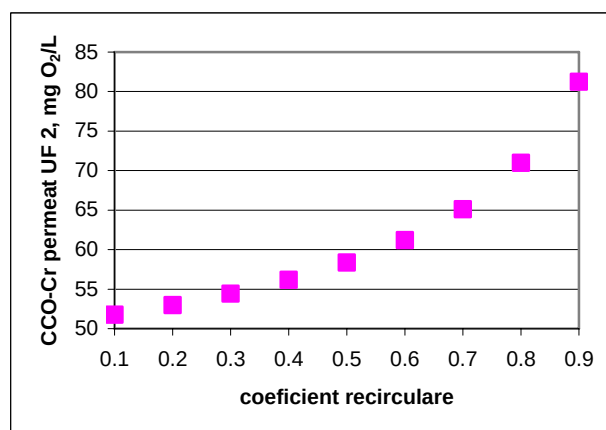


Fig. 5.99 Valoarea indicatorului CCO-Cr în permeatul final, în funcție de coeficientul de recirculare, efluent 1, Scenariul 3

În analiza performanțelor procesului integrat, calitatea permeatului este parametrul de referință. Astfel, gradele de epurare obținute în acest caz pentru permeatul final sunt de 92.82% exprimate prin concentrație de 4CP și de 85% calculate pentru valoarea indicatorului CCO-Cr.

Concluzii generale

Obiectivele studiului

Principalul obiectiv al acestei teze de doctorat a fost evaluarea performanțelor unui nou proces integrat care include 2 trepte, o treaptă de ultrasonare (ca proces de oxidare avansată) și o treaptă de ultrafiltrare (ca proces de separare de membrane), utilizat în epurarea avansată a apelor uzate, cu scopul creșterii gradului de epurare a poluanților organici prioritari, îmbunătățirii biodegradabilității efluenților rezultați și măririi numărului de aplicații potențiale pentru recirculare/reutilizare.

Seturile de date au fost colectate sistematic, urmărind pe de o parte variația caracteristicilor apelor uzate (în ceea ce privește tipul poluanților și concentrațiile acestora) și pe de altă parte influența principalilor parametri de proces (pentru ultrasonare: amplitudine, densitate de putere, mod de operare; pentru ultrafiltrare: presiune, mod de operare, materialul membranei, operațiile de spălare a membranelor). Poluanții model selectați pentru acest studiu sunt RB 19 și 4CP. Performanțele proceselor au fost analizate considerând:

- Gradele de epurare (exprimate prin decolorare și prin valoarea indicatorului COT în cazul poluantului RB 19 și conținut de 4CP și valoarea indicatorului CCO-Cr în cazul poluantului 4CP) și consumul energetic în cazul procesului de ultrasonare;
- Gradele de epurare (calculate în același mod menționat anterior) precum și variația fluxului de permeat, în cazul procesului de ultrafiltrare, care are rolul de a finisa efluenții proveniți de la procesul de ultrasonare.

În continuare au fost efectuate studii de optimizare și simulare pe seturile de date experimentale obținute. Studiile oferă informații suplimentare și completează analiza posibilităților de integrare ale celor 2 procese menționate care pot constitui o variantă de proces fezabilă pentru epurarea apelor uzate. Toate aceste studii au fost efectuate pentru a răspunde obiectivului general al acestei teze de doctorat.

Contribuțiile originale ale tezei de doctorat

Procesul de ultrasonare aplicat pe ape uzate sintetice cu conținut de colorant sau de 4CP a fost efectuat în condițiile discutate în Capitolul 2 al acestei teze. Rezultatele experimentale aduc contribuții în următoarele direcții:

- Sunt considerați în studiu parametri care nu au mai fost investigați anterior, cum ar fi densitatea de putere și modul de operare pulsator sau continuu;
- Rezultatele sunt analizate și interpretate într-o manieră integrată, corelând toți parametrii care au fost investigați;
- Performanța procesului este analizată nu numai prin gradele de epurare obținute, dar și din perspectiva consumului energetic, care are o importanță deosebită asupra eficienței globale a procesului de ultrasonare;
- Modelul statistic nou propus a fost dezvoltat pe baza seturilor experimentale obținute, considerând influența parametrilor studiați;
- Definirea procesului utilizând softul de simulare Aspen Plus și simulările propriu-zise care oferă o perspectivă complexă asupra procesului reprezintă o abordare nouă pentru acest proces.

Ultrafiltrarea ca proces de sine-stătător a mai fost aplicat pentru ape uzate cu conținut de coloranți, dar mai puțin pentru compuși de tipul clorfenolilor, pentru că se considera că poluanții cu molecula mică de tipul clorfenolilor nu pot fi reținuți pe membrane. Cuplarea procesului de ultrafiltrare cu alte procese a fost discutată în Capitolul 1. În cadrul acestui studiu, ultrafiltrarea este considerată ca o treaptă pentru rafinarea suplimentară a efluentului rezultat în urma unui

proces de oxidare avansată, cum este cel de ultrasonare. Contribuțiile originale sunt enumerate în ceea ce urmează:

- Cuplarea procesului de ultrasonare cu procesul de ultrafiltrare nu a mai fost studiată ca proces integrat cu aplicații în epurarea avansată a apelor uzate;
- Procesul de ultrafiltrare este utilizat pe ape uzate complexe, care conțin poluantul-model și produși de oxidare, cu rezultate satisfăcătoare în privința gradelor de epurare;
- Rezultatele experimentale indică faptul că molecule cu masa molară de 128.5 g/mol (4CP) și 626 g/mol (RB19) pot fi reținute pe membrane cu capacitatea nominală de retenție moleculară de 4kDa, ținând cont de condițiile de operare;
- Studiul de simulare consideră 2 variante de proces: US-UF și UF1-US-UF2 cu și fără recircularea concentratului și oferă o perspectivă complexă și originală asupra posibilităților de integrare.

Rezultate obținute

Teza este organizată pe 3 direcții de cercetare: o primă direcție se concentrează pe obținerea de date experimentale pentru procesul integrat propus spre analiză, următoarea direcție abordează problema modelării și optimizării proceselor și ultima direcție tratează probleme legate de simulare de procese și analiza posibilităților de integrare de procese. Pentru fiecare dintre aceste direcții abordate, la sfârșitul fiecărui capitol de contribuții originale (capitolele 3, 4 și 5) sunt specificate concluzii parțiale. Cu toate acestea, sunt necesare a fi menționate câteva aspecte generale în cele ce urmează:

Referitor la studiul experimental, prezentat în detaliu în capitolul 3, se poate afirma că procesul de ultrasonare are performanțe bune, în timp relativ scurt de 1-2 ore, din punctul de vedere al gradelor de epurare și în funcție de condițiile de proces. Totuși, deși procesul poate atinge grade de epurare de 100%, menținerea acestuia în timpul necesar pentru a obține un grad de epurare maxim, nu este o variantă fezabilă din cauza consumul mare de energie necesar și a timpului prea îndelungat. Acesta este unul din motivele pentru care un alt proces trebuie cuplat cu cel de ultrasonare, cu rolul de a realiza finisarea efluentului rezultat. În cazul de față a fost selectat procesul de ultrafiltrare pentru a îndeplini acest rol.

Ultrasonarea a fost utilizată în acest caz pentru ape uzate cu conținut relativ scăzut de încărcare organică (sub 250 mg O₂/L valoare indicatorului CCO-Cr). Concentrațiile poluanților-model studiate variază între 10 și 60 mg/L în cazul colorantului RB 19 și între 50 și 125 mg/L în cazul poluantul 4CP. Trebuie menționat faptul că sunt necesare experimente ulterioare pentru a analiza eficiența procesului integrat pe ape uzate cu încărcări organice mai ridicate.

Condițiile de ultrasonare care au dat rezultatele cele mai bune pentru ambii poluanți sunt: amplitudinea de 53μm_{ss} (la procentul de 100% din această amplitudine), densitatea de putere de 40.76 W/cm², care depinde de suprafața de transmitere a undelor ultrasonice, în sensul că cele mai bune rezultate sunt obținute pentru diametre cât mai mari ale vârfului plat, deoarece aceste condiții asigură fenomenul de cavitație acustică, precum și omogenizarea probei. Pentru a obține grade de epurare bune exprimate prin valorile indicatorilor CCO-Cr (pentru 4CP) sau COT

(pentru RB 19), este recomandabil a fi folosit modul de operare pulsator. Considerând energia consumată, se poate afirma că pentru a atinge o anumită valoare a gradelor de epurare, energia cantitatea de energie furnizată probei nu trebuie să fie neapărat mai mare. O explicație posibilă este aceea că un anumit prag energetic este suficient pentru a iniția reacțiile cu poluantul la o anumită viteză de degradare; valori mai mari ale energiei furnizate pot avea efecte nedorite asupra fenomenului de cavitație acustică și asupra vitezei de reacție. Consumul energetic este mai mare în modul de operare continuu.

Gradele de epurare sunt dependente de condițiile de proces, dar cele mai mari grade de epurare obținute sunt 92% exprimate prin decolorare și 50% exprimate prin valoarea indicatorului COT pentru colorantul RB 19 și grade de epurare de 100% exprimate prin concentrație de 4CP și 70% exprimate prin valoarea indicatorului CCO-Cr pentru 4-clorfenol. Trebuie menționat faptul că, în cazul 4CP, procesul Sono-Fenton (1 mg/L Fe^{3+} și doze stoechiometrice de peroxid de hidrogen, la un $\text{pH}=3.5$) a fost utilizat pentru degradarea acestui poluant și că datorită efectului sinergic ale celor 2 procese implicate, durata unui test a fost redusă de la 2 ore (pentru RB19) la 1 oră. Deoarece mecanismul de degradare al 4CP în timpul ultrasonării este încă un subiect de dezbatere, analizele efectuate indică existența unor produși de reacție cum ar fi 4-clorocatecholul și acidul oxalic, ceea ce înseamnă ca mecanismul predominant de reacție este cel radicalic. Faptul că 4CP poate fi degradat în condițiile iradierii cu ultrasunete doar cu adăugarea reactivului Fenton poate fi explicat prin proprietățile acestui compus cum ar fi: solubilitate moderată, presiune de vapori scăzută, valoare mică a constantei lui Henry și hidrofobicitatea acestuia care face ca acest compus să reacționeze doar în soluție, așa cum este menționat în literatură. Colorantul RB 19 cu o structură chimică mai complexă a fost degradat doar prin intermediul ultrasunetelor deoarece este mai solubil în apă, are un caracter hidrofil și nevolatil, ceea ce face posibile reacțiile poluantului în zone în care condițiile de reacție sunt „extreme” (temperaturi foarte ridicate). Rezultatele obținute confirmă faptul că tipul poluantului din apa uzată influențează foarte mult procesul de ultrasonare.

Testele combinate de ultrasonare-ultrafiltrare au fost efectuate pe efluenți proveniți de la ultrasonare, pornind de la ape uzate sintetice care conțin cei 2 poluanți-model. În cazul apelor uzate cu conținut de colorant RB 19, efluentul rezultat din treapta de ultrasonare a fost obținut în condiții optime, care în acest caz sunt: amplitudinea de 70% din valoarea maximă de $81 \mu\text{m}_{\text{ss}}$, densitatea de putere de 70.6 W/cm^2 și mod de operare pulsator. În cazul apelor uzate cu conținut de 4CP, efluentul rezultat din treapta de ultrasonare a fost obținut în condiții selectate, care corespund criteriilor de maximizare a gradelor de epurare și minimizarea consumului energetic: amplitudinea de 50% din valoarea maximă de $53 \mu\text{m}_{\text{ss}}$, densitatea de putere de 40.76 W/cm^2 , mod de operare pulsator.

Rezultatele treptei de ultrafiltrare depind de condițiile de operare: presiune, mod de operare, timp și tipul materialului membranei (deși membranele au același MWCO de 4000 Da, există diferențe semnificative legate de permeabilitatea membranei). Rezultatele obținute, grade de epurare de până la 100% exprimate prin decolorare și 60% exprimate prin COT pentru RB 19 și de până la 100% exprimate prin concentrația de 4CP și de 45% exprimate prin valoarea

indicatorului CCO-Cr arată că ultrafiltrarea este capabilă să rețină poluanții-model cu performanțe foarte bune în condițiile unor valori mici ale presiunilor de lucru și în modul de operare dead-end.

Membranele înregistrează comportamente hidrodinamice diferite, deși au aceeași valoare a capacității nominale de retenție moleculară. Diferențele aduse de materialul membranei prin intermediul caracteristicii de permeabilitate sunt importante în înțelegerea mecanismelor de retenție ale poluanților studiați și a modului în care aceste caracteristici influențează calitatea permeatului. Comparând rezultatele testelor experimentale cu studii similare existente în literatură, se poate afirma că mecanismele de retenție în cazul celor 2 poluanți-model sunt concentrare-polarizare și adsorbție.

Fenomenele de colmatare la suprafața membranelor au fost semnificative în cazul apelor uzate cu conținut de RB 19 și pentru membrana cu permeabilitate mai mare. Procedurile aplicate de curățare a membranelor au dus la recuperarea fluxului de permeat în cazul efluentului cu conținut de RB 19. Pentru efluentul cu conținut de 4CP, procedurile de curățare a membranei au fost efectuate cu scopul îmbunătățirii calității permeatului. În general, se poate constata că membrana cu permeabilitate mai scăzută (ES404) s-a dovedit a fi mai eficientă pentru aceste tipuri de efluenți.

În cazul studiului de modelare și optimizare (capitolul 4), scopul a fost obținerea unui model matematic pentru a descrie procesul de ultrasonare, prin intermediul datelor experimentale obținute. Ecuațiile propuse utilizează parametrii studiați ca variabile de intrare pe baza cărora se poate calcula concentrația finală de poluant după ultrasonare, indicatorii CCO-Cr sau COT, precum și consumul energetic. Forma ecuațiilor propuse este tip regresie liniară cu interacțiuni. A fost utilizată analiza de regresie în softul MatLab, obținându-se coreficienți de regresie cu valori de peste 0.8 pentru ambele tipuri de poluanți-model studiați. De asemenea, metodele grafice de analiză au fost folosite pentru a evalua calitatea datelor experimentale, care arată o corelație foarte bună între datele experimentale și datele returnate de modelul statistic. Studiul de optimizare pornește de la ecuațiile obținute și consideră simultan 2 criterii de optimizare: unul tehnic și altul economic, cu scopul de a obține grade de epurare cât mai ridicate, cu consum energetic cât mai redus. Această abordare este originală, studiul de față fiind primul care consideră atât criterii tehnice, cât și economice în optimizare. Condițiile optime au fost determinate pentru apele uzate cu conținut de colorant RB 19: amplitudinea de 70% din valoarea maximă de 81 μm_{ss} , densitatea de putere de 70.6 W/cm^2 , mod de operare pulsator și o concentrație inițială de poluant de 32 mg/L .

În cazul studiului de simulare aplicat pe ape uzate sintetice cu conținut de 4CP, rezultatele arată fezabilitatea procesului integrat propus și aduce informații legate de posibilitățile de cuplare unei unități de ultrafiltrare suplimentare, sau de introducerea unei bucle de recirculare a concentratului rezultat. Studiul experimental și studiul de simulare sunt complementare și oferă o perspectivă complexă asupra procesului integrat de ultrasonare-ultrafiltrare.

Cazurile studiate de simulare au fost selectate atent pentru a reprezenta cât mai bine condițiile de proces și pentru a face o comparație acolo unde este posibil între datele experimentale și cele de simulare, pentru a verifica acuratețea rezultatelor obținute din simulare. Analiza aduce în discuție diverse tipuri de efluenți, de la un efluent complet caracterizat din punct de vedere experimental (efluent 1), la efluenți pentru care sunt cunoscute caracteristicile procesului de ultrasonare (efluentul 2 și 3) și la un efluent pentru care sunt selectate doar valorile parametrilor de proces (efluent 4). Cu toate acestea, trebuie subliniat faptul că pentru efluentul 4, rezultatele simulărilor pot oferi informații referitoare la comportamentul procesului integrat, dar aceste rezultate trebuie comparate cu experimente efectuate pe ape uzate cu concentrații mai ridicate ale poluanților.

Pentru început a fost realizat un studiu preliminar, pentru a verifica dacă rezultatele simulărilor se corelează cu datele experimentale, iar concluzia este aceea că softul Aspen Plus poate fi utilizat pentru a predicționa performanțele procesului. A urmat etapa de construire a scenariilor de simulare. Scenariile considerate sunt următoarele: studiul de caz de referință US-UF, scenariul 1 US-UF cu recircularea concentratului, scenariul 2 UF1-US-UF2 și scenariul 3 UF1-US-UF2, cu recircularea concentratului. Rezultatele obținute din simulare sunt de fapt bilanțuri de masă și de energie, după fiecare unitate de proces, care se referă la concentrațiile poluanților și la valoarea indicatorului CCO-Cr asociat, precum și la necesarul de energie.

Studiul de simulare arată faptul că procesul integrat de ultrasonare-ultrafiltrare, precum și celelalte scenarii studiate au o eficiență exprimată în grade de epurare de peste 90% în ceea ce privește concentrația de 4CP și de peste 80% în ceea ce privește valoarea indicatorului CCO-Cr, prin urmare toate variantele de proces analizate dau rezultate foarte bune din punct de vedere tehnic. Includerea unei bucle de recirculare a concentratului sau introducerea unei trepte adiționale de ultrafiltrare reduce debitul de poluanți și debitul masic total, acesta fiind un mod de a minimiza impactul concentratului, care este astfel mai ușor de manipulat și de supus unei epurări ulterioare corespunzătoare.

Bibliografie selectivă

- Asano T., Burton H., Leverenz H., Tchobanoglous G., (2007), *Water Reuse: Issues, Technologies and Applications*, McGraw-Hill Professional, New York.
- Barjoveanu G., Teodosiu C.,(2009), *Priority Organic Pollutants Removal by Ultrafiltration for Wastewater Recycling*, Environmental Engineering and Management Journal, 8 (2), 277–287.
- Cailean D.**, Musteret C.P., Barjoveanu G., Teodosiu C., (2008), *Ultrafiltration and ultrasonication as combined processes for wastewater treatment in textile industry*, Conference Proceedings “Innovative Materials and Processes”, Politehnium publishing house, ISBN 978-973-621-255-0, p.160-167.
- Cailean D.**, Teodosiu C., Volf I., Ciobanu B., (2009)a, *Occurrence and Associated Risk of Nitrates/Nitrites in the Ground Waters From The North-Eastern Part Of Romania*, Exposure and risk assessment of chemical pollution – contemporary methodology, Subseries NATO Security through Science, Series – C: Environmental Security, Springer, Berlin, Heidelberg New York, ISI Proceedings, 383-397.
- Cailean D.**, Barjoveanu G., Musteret C.P., Sulitanu N., Manea L.R, Teodosiu C., (2009)b, *Reactive Dyes Removal From Wastewater by Combined Advanced Treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, 8, 3, 503-511.
- Cailean D.**, Teodosiu C., Branza F., (2009)c, *Studies Regarding Advanced Processes Used for Reactive Dyes Removal from Textile Effluents*, Environmental Engineering and Management Journal, 8, 5, 1045-1051.
- Cailean D.**, Teodosiu C., (2010), *Assessment Of Combined Wastewater Treatment For 4-Chlorophenol Removal*, , Buletinul Institutului Politehnic Iasi, (CNCSIS category B+), Tome LVI (LX), f. 2, ISSN 0254-7104, p.7-15.
- Cailean D.**, Musteret C.P., Teodosiu C.,(2011)a, *Integrated ultrasonication-ultrafiltration process for the treatment of textile effluents: assessment of operational parameters*, Environmental Engineering and Management Journal, under review
- Cailean D.**, Ungureanu F., Teodosiu C., (2011)b, *Removal of Reactive Dyes by Ultrasonication: Assessment and Optimization of Process Performances for Wastewater Treatment*, Water Environment Research, under review
- Cailean D.** și Teodosiu C., (2011), *Removal of 4-Chlorophenol from Wastewater using Ultrasonication Coupled with Ultrafiltration*, Buletinul Institutului Politehnic din Iasi, tome LVII (LXIX), 2, 69-84.
- Can O., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., (2006), *Treatment of the Textile Wastewater by Combined Electrocoagulation*, Chemosphere, 62, 181–187.
- Capelo Martinez J.L., (2009), *Ultrasound in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- ElDefrawy N.M.H. and Shaalan H.F., (2008), *Integrated Membrane Solutions for Green Textile Industries*, Desalination, 204, 241-254.

- Ghodbane H., Hamdaoui O., (2009), *Degradation of Acid Blue 25 in Aqueous Media Using 1700 kHz Ultrasonic Irradiation: Combination Ultrasound/Fe(II) And Ultrasound/H₂O₂*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(5), 593-598.
- Inoue M., Okoda F., Sakurai A., Sakakibara M., (2006), *A New Development of Dyestuffs Degradation System Using Ultrasound*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 313–320.
- Koltuniewicz A., Drioli E., (2008), *Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Murcia M.D., Gomez M., Gomez E., Bodalo A., Gomez J.L., Hidalgo A.M., (2009), *Assessing Combination Treatment, Enzymatic Oxidation and Ultrafiltration in a Membrane Bioreactor, for 4-Chlorophenol Removal: Experimental and Modeling*, *Journal of Membrane Science*, 342, 198–207.
- Musteret C.P., **Cailean D.**, Barjoveanu G., Teodosiu C., (2010), *An Assessment of Operational Parameters for the Removal of Chlorophenols from Wastewater*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 10, 1451–1457.
- Oturan M.A., Sires I., Oturan N., Perocheau S., Laborde J.L., Trevin S., (2008), *Sonoelectro-Fenton process : A Novel Hybrid Technique for the Destruction of Organic Pollutants in Water*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624, 329-332.
- Segura Y., Molina R., Martinez F., Melero J.A., (2009), *Integrated Heterogeneous Sono-photo Fenton Processes for the Degradation of Phenolic Aqueous Solutions*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(3), 417-424.
- Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A., Musteret C.P., **Cailean D.**, (2010), *Procedeu de Ultrafiltrare-Ultrasonare pentru Epurarea Apelor Uzate din Industria Textila*, Romanian Patent no. 122813.
- Yu S., Liu M., Ma M., Qi M., Lu Z., Gao C., (2010), *Impact of Membrane Properties on Reactive Dye Removal from Dye/Salt Mixtures by Asymmetric Cellulose Acetate and Composite Polyamide Nanofiltration Membranes*, *Journal of Membrane Science*, 350, 83-91.

Activitatea științifică

I. ARTICOLE/ STUDII PUBLICATE IN REVISTE DE SPECIALITATE DE CIRCULATIE INTERNATIONALA ISI- 5 lucrari

1. Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, George Barjoveanu, Carmen Teodosiu, (2010), *An assessment of operational parameters for the removal of chlorophenols from wastewater*, *Environmental Engineering and Management Journal*, (ISI, Web of Science, impact factor 1,435), vol. 9, no.10, p. 1451-1457.
2. **Daniela Căilean**, Carmen Teodosiu, Florin Brinza, (2009), *Studies Regarding Advanced Processes Used For Reactive Dyes Removal From Textile Effluents*, *Environmental Engineering and Management Journal*, (ISI, Web of Science, impact factor 0,885), vol. 8, no.5, p. 1045-1051.

3. **Daniela Căilean**, George Barjoveanu, Corina Petronela Musteret, Nicolae Sulitanu, Liliana Rozemarie Manea, Carmen Teodosiu, (2009), *Reactive dyes removal from wastewater by combined advanced treatment*, *Environmental Engineering and Management Journal*, (ISI, Web of Science, impact factor 0,885), vol. 8, no. 3, p. 503-511.

4. **Daniela Căilean**, Corina Petronela Musteret, Carmen Teodosiu, (2011), *Integrated ultrasonication-ultrafiltration process for the treatment of textile effluents: assessment of operational parameters*, *Environmental Engineering and Management Journal*, (ISI, Web of Science, impact factor 1,435), în curs de evaluare

5. **Daniela Căilean**, Florina Ungureanu, Carmen Teodosiu, (2011), *Removal of Reactive Dyes by Ultrasonication: Assessment and Optimization of Process Performances for Wastewater Treatment*, *Water Environment Research*, (ISI, Web of Science, impact factor 0,97), în curs de evaluare

II. ARTICOLE/STUDII PUBLICATE IN REVISTE DE SPECIALITATE DE CIRCULATIE INTERNATIONALA RECUNOSCUTE, BDI (comitet editorial international, incluse in baze de date internationale-BDI sau indexate ISI) (Ri) - 2 lucrari

1. **Daniela Căilean** si Carmen Teodosiu, (2011), *Removal of 4-chlorophenol from Wastewater using ultrasonication coupled with ultrafiltration*, *Buletinul Institutului Politehnic Iasi*, (CNCSIS category B+), Tome LVII (LXI), f. 2, ISSN 0254-7104, p.63-84

2. **Daniela Căilean** si Carmen Teodosiu, (2010), *Assessment Of Combined Wastewater Treatment For 4-Chlorophenol Removal*, *Buletinul Institutului Politehnic Iasi*, (CNCSIS category B+), Tome LVI (LX), f. 2, ISSN 0254-7104, p.7-15

III. ARTICOLE/STUDII PUBLICATE ÎN VOLUMELE MANIFESTĂRILOR ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE RECUNOSCUTE DIN ROMANIA- 1 lucrare

1. **Daniela Căilean**, Corina-Petronela Musteret, George Barjoveanu, Carmen Teodosiu, (2008), *Ultrafiltration and ultrasonication as combined processes for wastewater treatment in textile industry*, vol. de lucr. "Materiale și procese inovative, Iași 19-21 nov., ZFIC 5, Ed. Politehnicum, p.160-167.

IV. BREVETE DE INVENȚII NATIONALE, Bi – 1 brevet

B1. Carmen Teodosiu, George Barjoveanu, Liliana Rozemarie Manea, Andrei Petru Berteau, Corina-Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Procedeu de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate din industria textila*, Brevet OSIM nr. 122813/2010.

V. CONFERINTE INVITATE SI LUCRARI PREZENTATE LA CONFERINTE, EXPOZITII, SIMPOZIOANE INTERNATIONALE SI NATIONALE LUCRARI PREZENTATE SUB FORMA DE COMUNICARE ORALA (4)

1. **Daniela Căilean**, Corina Petronela Musteret, Carmen Teodosiu, *Integrated ultrasonication-ultrafiltration process for the treatment of textile effluents: assessment of*

operational parameters, Conferinta Internationala ICEEM 06, Balatonalmadi, Ungaria, 1-4 septembrie 2011.

2. **Daniela Căilean**, Carmen Teodosiu, Florin Brinza, *Studies Regarding Advanced Processes Used For Reactive Dyes Removal From Textile Effluents*, Conferinta Internationala ICEEM 05, Tulcea, Romania, 15-19 septembrie 2009.

3. **Daniela Căilean**, George Barjoveanu, Corina-Petronela Musteret, Nicolae Sulițanu, Carmen Teodosiu, *Reactive dyes removal from wastewater by advanced treatment*, Conferinta internationala BRAMAT, Brașov, Romania, 26-29 februarie 2009.

4. **Daniela Căilean**, Corina-Petronela Musteret, George Barjoveanu, Carmen Teodosiu, *Ultrafiltration and ultrasonication as combined processes for wastewater treatment in textile industry*, Conferinta Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Iași, Romania, 19-21 noiembrie 2008.

LUCRARI PREZENTATE SUB FORMA DE POSTERE (10)

1. Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, George Barjoveanu, Carmen Teodosiu, *An assessment of operational parameters for the removal of chlorophenols from wastewater*, la Conferinta Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului „90 de ani de la aniversarea Prof. acad. Cristofor Simionescu”, ZFICPM 07, 19-21 noiembrie 2010.

2. Carmen Teodosiu, Liliana Rozemarie Manea, George Barjoveanu, Andrei Petru Berteau, Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Innovative Integrated Treatment for Textile Effluents* al II-lea Salon European al creativitatii si inovarii, Iasi, Romania, 7-9 Mai 2010.

3. Carmen Teodosiu, Liliana Rozemarie Manea, George Barjoveanu, Andrei Petru Berteau, Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment* la al IX-lea Salon international Specializat Infoinvent, 24-27 noiembrie 2009, Chisinau, Moldova.

4. Carmen Teodosiu, Liliana Rozemarie Manea, George Barjoveanu, Andrei Petru Berteau, Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment* Salonul International al Cercetarii, 19-21 noiembrie 2009, Bacau, Romania.

5. **Daniela Căilean**, Carmen Teodosiu, *Assessment of combined wastewater treatment for chlorophenol removal* la Conferinta Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si protectia Mediului „Noi frontiere in chimie si inginerie chimica”, ZFICPM 06, 18-20 noiembrie 2009, Iasi, Romania.

6. Carmen Teodosiu, Liliana Rozemarie Manea, George Barjoveanu, Andrei Petru Berteau, Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment*, la al 5-lea Salon international al inventiilor si tehnologiilor inovative NEW TIME, 24-26 septembrie 2009, Sevastopol, Ucraina.

7. Carmen Teodosiu, Liliana Rozemarie Manea, George Barjoveanu, Andrei Petru Berteau, Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Methode integree d'ultrafiltration-ultrasonication*

pour l'épuration des eaux usees, la al 37 lea Salon International al Inventiilor de Tehnologii si Produse Noi, 1 aprilie - 5 aprilie 2009, Geneva, Elvetia.

8. Carmen Teodosiu, Liliana Rozemarie Manea, George Barjoveanu, Andrei Petru Berte, Corina Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Procedeu integrat de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate*, al VII-lea Salon International al Cercetarii, Inovarii si Inventicii PROINVENT 2009, 24-27 martie 2009, Cluj Napoca.

9. Carmen Teodosiu, Liliana Manea, George Bârjoveanu, Andrei Berte, Corina-Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*, la Salonul international al inovarii, cercetarii si tehnologiilor noi, 13-15 noiembrie 2008, Bruxel, Belgia.

10. Carmen Teodosiu, Liliana Manea, George Bârjoveanu, Andrei Berte, Corina-Petronela Musteret, **Daniela Căilean**, *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*, la Festivalul internațional de inovare în tehnologii noi și creație Teslafest, 11-15 octombrie 2008, Novi Sad, Serbia.

VI. CONTRACTE DE CERCETARE DEZVOLTARE INTERNATIONALE, GRANT-URI DE CERCETARE DEZVOLTARE NATIONALE, ALTE CONTRACTE DE CERCETARE-DEZVOLTARE INCHEIATE CU REGII SAU SOCIETATI COMERCIALE

VI.1 PROIECTE STRATEGICE

1. **Beneficiar al bursei doctorale** din cadrul grupului-tinta al Proiectului strategic *BURSE DOCTORALE- O INVESTITIE IN INTELIGENTA (BRAIN)*, ID 6681, 2008-2011, finantare POSDRU, coordonator TUIasi, Contract nr. 66/2008, director proiect: Carmen Teodosiu.

VI.2. GRANT-URI/CONTRACTE NATIONALE

1. Grant PN-II-ID-PCE-2008-2, IDEI, Cod 368, Contract 739/2009, (2008-2011), *Procese combinate de epurare avansată a apelor uzate pentru eliminarea poluanților organici persistenți și îmbunătățirea biodegradabilității apelor uzate*, director proiect: Carmen Teodosiu, membri in echipa proiectului: Cezar Catrinescu, George Barjoveanu, Corina Musteret, **Daniela Căilean**, Daniela Arsene.