



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



STUDII PRIVIND EFICIENTIZAREA PROCESELOR DE MEMBRANĂ PENTRU EPURAREA APELOR UZATE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Carmen Teodosiu

Doctorand:

Ing. Corina Petronela Mustereț

IAȘI – 2011

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

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de _____ la ora _____

În _____

va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„STUDII PRIVIND EFICIENTIZAREA PROCESELOR DE MEMBRANĂ PENTRU
EPURAREA APELOR UZATE”**

elaborată de inginer **Corina Petronela MUSTERET** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL | - președinte |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU | -conducător științific |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Cristina COSTACHE | - membru |
| Universitatea "Politehnica" București | |
| 4. Conf. univ. dr. ing. Florica MANEA | - membru |
| Universitatea "Politehnica" din Timisoara | |
| 5. Prof. univ. dr. ing. Ioan MĂMĂLIGĂ | - membru |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |

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.



RECTOR,
Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMA**

SECRETAR,
Ing. Cristina **NAGÎȚ**

Mulțumiri

Doamnei prof. univ. dr. ing. Carmen Teodosiu, doresc să îi mulțumesc pentru toată susținerea pe care mi-a oferit-o, pentru faptul că mi-a fost cu atâta răbdare și entuziasm molipsitor, conducător de doctorat. De asemenea, doresc să îi mulțumesc doamnei profesor pentru ajutorul și încurajările permanente ale domniei sale în realizarea tuturor activităților desfășurate în acești ani.

Mulțumesc doamnei prof. univ. dr. ing. Florina Ungureanu de la Facultatea de Automatică și Calculatoare pentru sprijinul acordat în realizarea activității de modelare și domnului conf. univ. dr. ing. Cezar Catrinescu pentru sprijinul oferit în realizarea cercetărilor experimentale privind combinarea proceselor de epurare avansată. De asemenea, îi mulțumesc domnului prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă pentru sprijinul acordat.

Sincere mulțumiri profesorilor mei de la Catedra de Ingineria și Managementul Mediului pentru aleasa pregătire pe care am primit-o în timpul studiilor, precum și pentru interesul cu care au urmărit elaborarea acestei teze.

Tuturor colegilor mei le mulțumesc pentru sprijinul moral, pentru încurajările primite în timpul pauzelor de cafea și pentru amintirile de neuitat.

Nu în ultimul rând, mulțumirile mele se îndreaptă către soțul meu pentru sprijinul necondiționat, pentru încurajările constante și pentru tactul cu care m-a suportat în clipele grele.

CUPRINS

Introducere și obiectivele cercetărilor	1
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul epurării apelor uzate prin procese de membrană	8
1.1. Evoluția proceselor de membrană	13
1.2. Clasificarea proceselor de membrană	15
1.3. Materiale și module utilizate în epurarea avansată a apelor uzate	19
1.3.1. Modalități de operare a membranelor de ultrafiltrare și nanofiltrare	27
1.3.2. Curățirea membranelor semipermeabile	30
1.4. Îmbunătățirea performanțelor hidrodinamice a proceselor de membrană	33
1.5. Procese combinate de epurare avansată a apelor uzate utilizând membrane semipermeabile	35
Capitolul 2. Materiale, metode și strategia experimentală	39
2.1. Materiale	39
2.2. Instalatii experimentale de ultrafiltrare si nanofiltrare	40
2.3. Proceduri experimentale de operare	47
2.4. Proceduri experimentale de caracterizare a apelor uzate și a membranelor	49
2.5. Programe software	54
2.6. Strategia experimentală	54
Capitolul 3. Cercetări experimentale privind eficientizarea procesului de ultrafiltrare pentru epurarea apelor uzate	58
3.1. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol pe membrană de acetat de celuloză	60
3.1.1. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod cross-flow pe membrană de acetat de celuloză	63
3.1.2. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod dead-end pe membrana de acetat de celuloză	67
3.2. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol pe membrană de acetat de celuloză	72
3.2.1. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate în mod cross-flow pe membrană de acetat de celuloză	72
3.2.2. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate în mod dead-end pe membrană de acetat de celuloză	75
3.3. Analiza performanțelor membranei de acetat de celuloză pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate sintetice	79
3.4. Cercetări experimentale privind combinarea proceselor de epurare avansată pentru eficientizarea eliminării poluanților organici prioritari din apele uzate	84
Capitolul 4. Cercetări experimentale privind eficientizarea procesului de nanofiltrare pentru epurarea apelor uzate	95
4.1. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol pe membrană de poliamidă AFC 30	97
4.1.1. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod cross-flow pe membrană de poliamidă AFC 40	100
4.1.2. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod dead-end pe membrană de poliamidă AFC 40	105
4.2. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate în mod cross-flow pe membrană de poliamidă AFC 40	109
4.3. Analiza performanțelor procesului de nanofiltrare în condiții similare de operare pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate sintetice	112
Capitolul 5. Evaluarea rezultatelor cercetării și a posibilităților de transpunere	

la scară industrială ...	116
5.1. Analiza rezultatelor experimentale prin metode de clasificare și regresie liniară.	116
5.2. Transpunerea la scară industrială a proceselor	132
5.3. Demonstrarea posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării	141
5.3.1. Stabilirea premizelor demonstrării posibilităților de aplicare și a utilității soluțiilor elaborate în cadrul activităților de cercetare	142
5.3.2. Elaborarea de obiective și ipoteze de demonstrare a posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării	147
Concluzii generale	174
Referințe bibliografice	178
Activitate științifică	188

Introducere

Tratarea apelor în vederea potabilizării/utilizării industriale, epurarea convențională și avansată reprezintă componente de bază ale managementului integrat al resurselor de apă, eficiența tehnică și economică a acestor procese influențând în mod decisiv modul în care se pot diminua în mod real presiunile asupra resurselor de apă în cadrul unei dezvoltări durabile.

Procesele de epurare convențională, deși își au rolul lor bine stabilit în eliminarea unor categorii de poluanți prezenți în apele uzate, nu pot elimina marea majoritate a poluanților prioritari. În acest context, studiul proceselor de epurare avansată capabile să asigure o calitate corespunzătoare a apei epurate astfel încât să fie posibilă recircularea/reutilizarea sau deversarea în receptorii naturali reprezintă un demers științific de mare actualitate, justificat de următoarele aspecte: dezvoltarea puternică a industriilor mari consumatoare de apă, înăsprirea prevederilor legislative privitoare la volumele și concentrațiile maxim admisibile ale poluanților în apele uzate, precum și dezvoltarea unor tehnici analitice care permit identificarea unor poluanți cu risc mare asupra sănătății umane datorită efectelor cancerigene, mutagene ale acestora.

Cercetările privind epurarea apelor uzate provenite din industrie prin procese de membrană se află în plină expansiune, dată fiind pe de o parte necesitatea închiderii circuitelor de apă și a recuperării componentelor utile care ajung în apele uzate, iar pe de altă parte, datorită dezvoltării procedeele de membrană din ultimul timp.

Până la momentul actual nu sunt efectuate cercetări unitare privind eliminarea clorfenolilor (4-clorfenolul și 2,4-diclorfenolul) prin procese de ultrafiltrare, nanofiltrare, precum și prin procese combinate de oxidare catalitică și ultrafiltrare.

Această lucrare aduce **contribuții originale la studiul eficientizării proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare utilizate în epurarea avansată a apelor uzate, precum și la evaluarea rezultatelor cercetărilor și a posibilităților de transpunere la scară industrială a proceselor**, având la bază un concept unitar de realizare a cercetărilor.

Performanțele proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare pentru epurarea apelor uzate conținând poluanți organici prioritari depind atât de aspecte legate de proiectarea sistemelor de membrană, cât și de aspecte legate de operarea eficientă a acestora. În cazul proiectării sistemelor de ultrafiltrare, respectiv nanofiltrare, cea mai importantă etapă o reprezintă selecția tipului de membrane utilizate, corelată cu matricea apelor uzate pentru obținerea de sisteme de membrane cu performanțe tehnice ridicate din punct de vedere al gradelor de epurare obținute și al productivității acestora. De asemenea, parametrii de operare ai proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare (mod de operare, presiunea de lucru etc.), precum și condițiile de spălare a

membranelor (agent de curățire chimică, temperatură, timp etc.) influențează în mod direct eficiența proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare.

Având în vedere aspectele prezentate mai sus, **obiectivul general al cercetărilor realizate în cadrul acestei lucrări îl reprezintă investigarea influenței parametrilor operaționali și a caracteristicilor apelor uzate pentru eficientizarea sistemelor de ultrafiltrare și nanofiltrare utilizate pentru epurarea apelor uzate, precum și evaluarea rezultatelor cercetării și a posibilităților de transpunere la scară industrială.**

Realizarea acestui obiectiv general presupune îndeplinirea următoarelor obiective specifice:

- Identificarea și investigarea influenței parametrilor operaționali asupra proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare;
- Identificarea și investigarea influenței caracteristicilor apelor uzate asupra eficienței proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare;
- Studiul combinării procesului de oxidare avansată de tip Fenton omogen cu procesul de ultrafiltrare pentru eficientizarea eliminării poluanților organici prioritari din apele uzate;
- Evaluarea rezultatelor cercetării și a posibilităților de transpunere la scară industrială.

Teza de doctorat este organizată în cinci capitole, însumează 191 de pagini și conține 120 figuri, 39 de tabele, 28 ecuații și 136 de referințe bibliografice.

În capitolul 1 al tezei este prezentată importanța tehnologiilor de epurare avansată, în contextul legislației tot mai stricte din domeniul managementului resurselor de apă, utilizate pentru epurarea apelor uzate conținând poluanți organici nebiodegradabili sau greu-biodegradabili, precum și compuși organici cu toxicitate mare și foarte mare și potențial ridicat mutagen și cancerigen. De asemenea, sunt prezentate aspecte privind utilizarea proceselor de membrană, în special a ultrafiltrării și a nanofiltrării, prezentând o analiză critică a particularităților materialelor din care sunt confecționate membranele, a modulelor, mecanismelor de filtrare, a parametrilor de operare și a aplicațiilor pentru epurarea apelor uzate. În ultima parte a primului capitol sunt prezentate o serie de procese combinate de epurare avansată a apelor uzate utilizând membrane semipermeabile.

Strategia și programul experimental prezentate în capitolul al doilea au fost concepute astfel încât să fie posibilă realizarea unui studiu coerent privind analiza factorilor de influență asupra performanțelor tehnico-economice ale proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare. Astfel, programul experimental a propus realizarea mai multor serii de experimente de ultrafiltrare și nanofiltrare în diferite condiții de operare pe două tipuri de membrane semipermeabile, utilizând ape uzate sintetice monocomponent conținând poluanți la diferite concentrații.

Au fost utilizate două instalații de laborator, dintre care o instalație de ultrafiltrare existentă și o instalație de nanofiltrare de concepție proprie proiectată la scară de laborator. Ambele instalații pot fi operate atât în mod cross-flow sau dead-end, la diferite valori ale parametrilor operaționali (presiune, viteză cross-flow, timp de operare, diferite concentrații ale poluanților în influent), precum și pentru curățirea membranelor.

Rezultatele originale ale experimentelor de ultrafiltrare sunt prezentate în capitolul al treilea al tezei. Rezultatele experimentale din aceste serii de teste de ultrafiltrare au scos în evidență comportarea membranei de ultrafiltrare din acetat de celuloză (CA 202) în eliminarea poluanților organici prioritari; eficiența eliminării acestui tip de poluanți scăzând în timp. Rezultatele experimentale arată faptul că este posibilă eliminarea prin ultrafiltrare a poluanților organici prioritari cu moleculă mai mică decât capacitatea de retenție moleculară a membranei, cu eficiențe variabile în funcție de parametrii de operare și de caracteristicile apei uzate (concentrația inițială a poluantului). Valorile gradelor de epurare medii obținute pe durata testelor de ultrafiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol, prezintă o eficiență mai mare în cazul modului de operare dead-end, acestea fiind cuprinse între 68% la concentrații inițiale ale poluantului și presiuni de operare mici, și respectiv, 40% la concentrații inițiale mari ale poluantului și presiuni mari de operare. În cazul ultrafiltrării apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol, cele mai bune rezultate au fost obținute, de asemenea, în cazul modului de operare dead-end, acestea variind între 75 și 45%, în funcție de presiunea de operare și concentrația inițială a 2,4-diclorfenolului.

Trebuie menționat faptul că operația de curățire a avut o influență semnificativă asupra performanțelor procesului. Aplicarea repetată a operației de curățire chimică a condus la modificări parțiale ale proprietăților membranei, mai exact la creșterea permeabilității acesteia, fapt demonstrat prin modificarea caracteristicii flux de apă demineralizată – presiune a membranei de acetat de celuloză.

Tot în cadrul acestui capitol au fost efectuate teste combinate de oxidare catalitică și ultrafiltrare utilizând ape uzate conținând 4-clorfenol (utilizat ca poluant model) realizate în mod dead-end pe membrana de acetat de celuloză. Rezultatele experimentale au confirmat faptul că procesul combinat de oxidare catalitică (proces Fenton omogen) și ultrafiltrare este fezabil pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate. În cazul procesului de oxidare catalitică, creșterea raportului stoechiometric 4-CP:H₂O₂ de la 20 la 90%, a condus la o creștere a gradelor de epurare pentru CCO-Cr de la 47 la 60%, pentru COT de la 51 la 53%, iar pentru 4-CP de la 95 la 100%. Toxicitatea efluenților rezultați în urma procesului de oxidare catalitică scade semnificativ odată cu creșterea raportului stoechiometric 4-CP:H₂O₂.

În ceea ce privește procesul de ultrafiltrare, în urma realizării testelor s-a constatat faptul că acest proces prezintă eficiență mare, în special pentru eliminarea compușilor cu masă moleculară mare proveniți de la degradarea 4-clorfenolului în timpul procesului de oxidare în condițiile utilizării rapoartelor substoechiometrice 4-CP:H₂O₂. Procesul de ultrafiltrare prezintă o eficiență mare în eliminarea, în special, a compușilor cu masă moleculară mare care sunt răspunzători pentru culoarea efluentului provenit de la oxidarea catalitică, valoarea gradului de epurare fiind de 67% în cazul ultrafiltrării efluentului provenit de la oxidarea catalitică având valoarea raportului stoechiometric de 20% R. De asemenea, pentru același efluent s-au obținut următoarele valori ale gradelor de epurare: 52% pentru 4-clorfenol, 26% pentru CCO-Cr și 40% pentru COT. Rezultatele obținute în urma testelor de toxicitate au scos în evidență faptul că ultrafiltrarea nu contribuie semnificativ la reducerea toxicității efluenților.

În capitolul al patrulea al tezei de doctorat sunt prezentate rezultatele originale ale experimentelor de nanofiltrare. Conform obiectivelor tezei de doctorat și strategiei experimentale au fost realizate trei serii de teste de nanofiltrare cu ape uzate monocomponent conținând poluanți organici prioritari (4-clorfenol și 2,4-diclorfenol) realizate pe membrana de nanofiltrare tubulară din poliamidă având capacitatea de retenție de 60% pentru CaCl₂. Rezultatele experimentale obținute demonstrează faptul că este posibilă eliminarea prin nanofiltrare a poluanților organici prioritari cu moleculă mai mică decât capacitatea de retenție moleculară a membranei, cu eficiențe variabile în funcție de parametrii de operare (modul de operare, presiunea, gradul de curățire a membranei și timpul de lucru), precum și în funcție de caracteristicile membranei și ale apei uzate (tipul și concentrația inițială a poluantului).

Valorile gradelor de epurare medii obținute pe durata testelor de nanofiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol, prezintă o eficiență mai mare în cazul modului de operare cross-flow, acestea fiind cuprinse între 50% la concentrații inițiale ale poluantului și presiuni de operare mici, și respectiv, 23 % la concentrații inițiale mari ale poluantului și presiuni mari de operare. În cazul nanofiltrării apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol, cele mai bune rezultate au fost obținute, de asemenea, în cazul modului de operare cross-flow, acestea variind între 64 și 21%, în funcție de presiunea de operare și concentrația inițială a 2,4-diclorfenolului.

În vederea analizei eficienței operaționale a proceselor studiate, precum și a analizei comparative a aceluiași proces de membrană în condiții diferite de operare, în prima parte a capitolului 5, a fost evaluată posibilitatea utilizării metodelor de clasificare și regresie liniară în vederea estimării valorilor de ieșire din sistem (respectiv gradul de epurare care reprezintă unul dintre cele mai importante criterii tehnice de evaluare a performanțelor unui proces de epurare). Cu ajutorul regresiei matematice au fost obținute expresiile matematice ale modelelor care descriu adecvat valorile variațiilor gradului de epurare în funcție de presiune, timpul testului de

ultrafiltrare/ nanofiltrare și fluxul de permeat. Valorile foarte bune ale coeficientului de corelație (R) și coeficientului de determinare (R^2) validează modelele liniare rezultate pentru seriile de teste de ultrafiltrare și nanofiltrare. S-a observat ca, indiferent de presiunea aplicata, variatiile fluxului de permeat, sau modul de operare, cea mai eficienta varianta pentru tipurile de membrane utilizate experimental este utilizarea unor concentratii destul de mici a poluantului model in apele uzate, care permite obtinerea celor mai bune grade de epurare ale efluentului.

În partea a doua a capitolului 5 au fost studiate transpunerea la scară a proceselor tehnologice, precum și demonstrarea posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării.

Rezultatele originale ale tezei de doctorat au fost diseminate de autoare astfel: **4** articole publicate în reviste cotate ISI Web of Science, **2** articole publicate în reviste de circulație națională recunoscute, **3** articole publicate în volumele unor conferințe naționale și internaționale, **1** brevet de invenție, **16** lucrări prezentate la conferințe, expoziții, simpozioane naționale și internaționale. Activitatea de cercetare din cadrul tezei de doctorat a fost susținută și de contribuția autoarei în calitate de membru în echipa de cercetare a **6** proiecte de cercetare științifică naționale (CEEX, PNCDI II) și **1** proiect internațional.

CAPITOLUL 2. Materiale, metode și strategia experimentală

2.1. Materiale

Pentru simularea prezenței poluanților organici prioritari în apele uzate sintetice au fost utilizați 4-clorfenolul (4CP) și 2,4-diclorfenolul (2,4DCP), care reprezintă poluanți model pentru mai multe procese avansate de epurare a apelor uzate, cum ar fi: procese de oxidare avansată (Catrinescu et al., 2011; Arsene et al., 2010), adsorbție (Apreutesei et al., 2009), procese de membrană (Musteret si Teodosiu, 2007; Barjoveanu si Teodosiu, 2009; Musteret et al., 2010), ultrasonare (Chowdhury and Viraraghavan, 2009; Cailean et al., 2010).

Tabelul 2.1. Caracteristici ale 4-clorfenolului si 2,4-diclorfenolului

Denumire	Masa moleculara, g/mol	pKa	log K _{ow}	Momentul de dipol, D	Volume, (Å) ³	Lungimea moleculei, nm	Lățime echivalentă, nm
4-clorfenol	128	9.14	2,39	1,477	135,2	0,92	0,48
2,4-diclorfenol	163	7.90	3,06	2,164	153,0	0,92	0,51

2.2. Instalatii experimentale de ultrafiltrare si nanofiltrare

Instalațiile de ultrafiltrare și nanofiltrare

Testele de ultrafiltrare, respectiv nanofiltrare au fost realizate pe două sisteme diferite de ultrafiltrare (instalație existentă) și nanofiltrare (de concepție proprie proiectată la scara de laborator). Sistemele de ultrafiltrare și nanofiltrare permit operarea în mai multe moduri:

- Ultrafiltrare / nanofiltrarea prin curgere tangențială (mod cross-flow);
- Ultrafiltrare / nanofiltrarea prin curgere de capăt (mod dead-end);
- Curățirea membranelor prin imbibare (soaking);
- Curățirea membranelor prin spălare directă (forward flushing).



Figura 2.4. Sistem de nanofiltrare la scară de laborator

Pentru experimentele de ultrafiltrare și nanofiltrare au fost utilizate două module de membrane tubulare în care au fost montate două tipuri de membrane tubulare de ultrafiltrare, respectiv nanofiltrare, ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelele 2.4 și 2.5.

Tabelul 2.4. Caracteristicile membranei de ultrafiltrare din acetat de celuloză

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Material		Acetat de celuloză
Capacitatea de retenția moleculară, MWCO	Dalton	2000
Aria suprafeței membranei	m ²	0.024
Presiune transmembrană maximă	bar	25
Domeniu de pH	Unități de pH	2 – 7,25
Temperatură maximă	°C	30
Diametru interior al membranelor	mm	12.5

Tabelul 2.5. Caracteristicile membranei de nanofiltrare din poliamidă

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Material		Poliamidă
Capacitatea de reținere (CaCl ₂)	%	60
Aria suprafeței membranei	m ²	0.024
Presiune transmembrana maximă	bar	60
Domeniu de pH	Unități de pH	1,5 – 9,5
Temperatura maximă	°C	60
Diametru interior al membranelor	mm	12.5

2.6. Strategia experimentală

Strategia experimentală aplicată pentru îndeplinirea obiectivului general prezentat în introducerea lucrării are la bază următoarele direcții principale:

- Analiza influenței parametrilor operaționali asupra fluxului de permeat în timp și a calității efluentului **pentru eficientizarea proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare utilizate pentru epurarea apelor uzate** (condiții hidrodinamice ale procesului: presiune, debite de intrare, viteze de curgere transmembrană, condiții de curățire a membranelor etc);

- Analiza influenței caracteristicilor apelor uzate sintetice asupra performanțelor proceselor de membrană studiate și determinarea gradelor de epurare obținute;

Analiza influenței caracteristicilor apelor uzate provenite de la procesul de oxidare catalitică asupra eficienței procesului de ultrafiltrare.

În figura 2.14 este prezentat algoritmul pe baza căruia au fost realizate testele de ultrafiltrare, respectiv nanofiltrare, precum și tipurile de date experimentale și informații obținute în urma experimentelor.

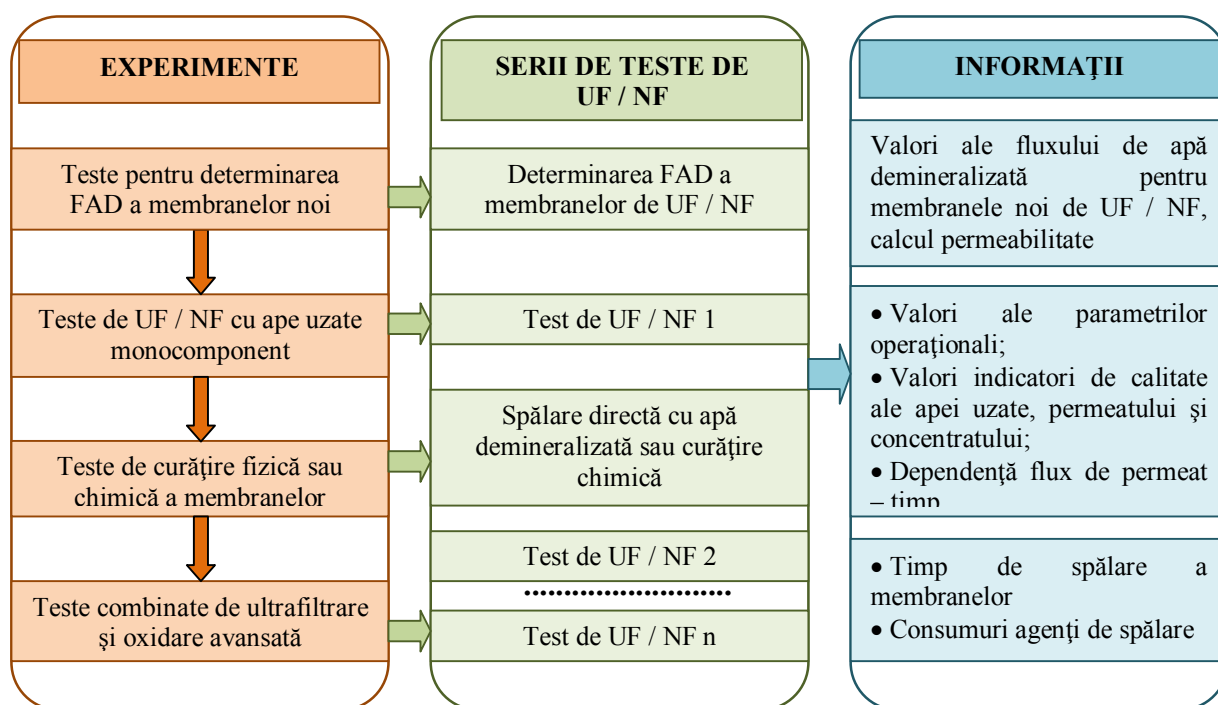


Figura 2.14. Programarea experimentelor

CAPITOLUL 3. Cercetări experimentale privind eficientizarea procesului de ultrafiltrare pentru epurarea apelor uzate

Performanța calitativă a procesului de ultrafiltrare pentru epurarea apelor uzate conținând poluanți organic prioritari, definită prin gradele de epurare obținute, depinde de interacțiunile care apar la nivelul membranelor (între acestea și poluanții prezenți în apele uzate), de parametrii de operare, precum și de caracteristicile apei uzate. Îmbunătățirea performanțelor tehnice ale unui sistem de ultrafiltrare se poate realiza prin alegerea corespunzătoare a membranelor de ultrafiltrare.

Experimente pentru eficientizarea operației de curățire a membranei de acetat de celuloză

La începutul primei serii de teste de ultrafiltrare au fost realizate mai multe teste de curățire fizică și chimică a membranei de acetat de celuloză pentru a stabili cea mai avantajoasă metodă de spălare din punctul de vedere al consumului de apă demineralizată și reactivi chimici, precum și din punctul de vedere al timpilor de curățire efectivă.

Testele de spălare directă cu apă demineralizată a membranelor au fost efectuate în scopul studierii influenței presiunii de operare, a volumului și a temperaturii apei demineralizate, precum și a timpului de spălare asupra gradelor de epurare obținute. Curățirea chimică a membranei de acetat de celuloză a fost efectuată utilizând agentul chimic recomandat de producătorul membranei (soluție de acid azotic la pH=2), deoarece domeniul de pH în care membrana poate fi utilizată fără a suferi modificări ale suprafeței este cuprins între 2 și 7,25.

Testele de curățire fizică și chimică a membranelor de acetat de celuloză au fost efectuate în două moduri de operare, spălarea directă și imersiunea, deoarece spălarea inversă nu este posibilă datorită rezistenței mecanice scăzute a membranei de acetat de celuloză și riscul desprinderii acesteia de pe suport.

Pe baza rezultatelor obținute în timpul testelor efectuate pentru eficientizarea operației de curățire a membranei de acetat de celuloză a fost adoptat următorul protocol:

- între seturile de teste de ultrafiltrare: curățire chimică cu 500 ml soluție de acid azotic la pH=2 timp de 5 minute la presiunea de 3,5 bar și temperatura de 30°C, urmată de o spălare timp de 10 minute cu apă demineralizată la temperatura de 20°C și presiunea de 3,5 bar;
- între testele de ultrafiltrare: spălare directă cu 1 litru de apă demineralizată la temperatura de 20°C, timp de 10 minute la presiunea de 3,5 bar.

Prima serie de teste de ultrafiltrare a apelor uzate sintetice conține cinci seturi de teste efectuate la aceeași concentrație a 4-clorfenolului (25, 50, 75, 100 sau 125 mg/l) realizate în următoarele condiții: modul de operare: cross-flow; presiunea de lucru variază între 0,5 – 2,5 bar; timp de operare: 1 oră; temperatura: aproximativ 20°C.

În cadrul aceste serii de teste de ultrafiltrare s-a urmărit variația gradului de epurare a 4-clorfenolului, precum și eficiența operației de curățire a membranei. Rezultatele obținute arată faptul pe timpul testelor de ultrafiltrare, eficiența eliminării 4-clorfenolului nu este constantă în timp. Gradele de epurare scad mult pe durata unui test, variind între 85–1%, în funcție de concentrația inițială a 4-clorfenolului și de condițiile de operare, așa cum reiese din figurile 3.1 - 3.5.

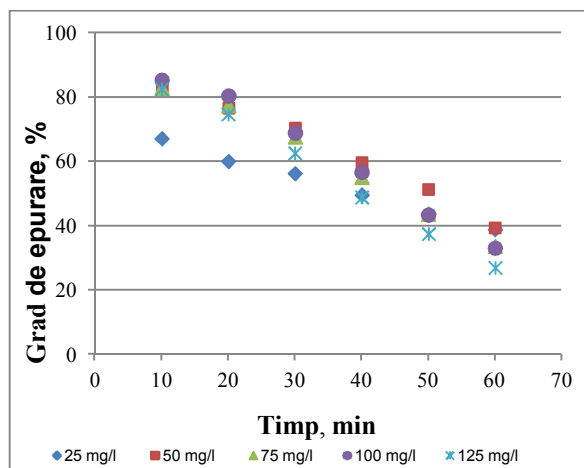


Figura 3.1. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=0,5$ bar

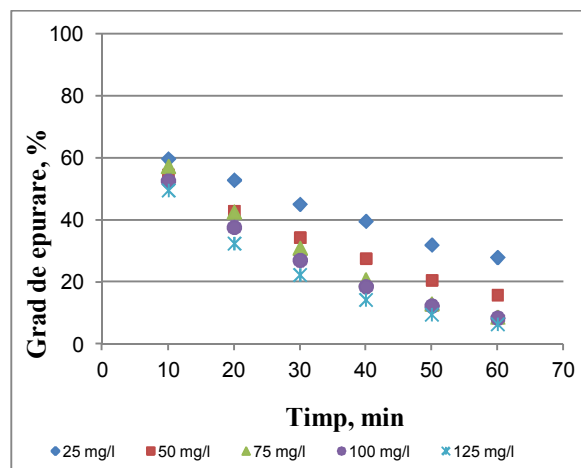


Figura 3.2. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=1$ bar

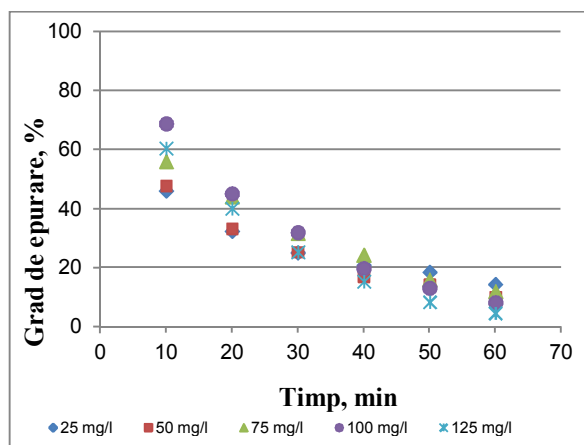


Figura 3.3. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=1,5$ bar

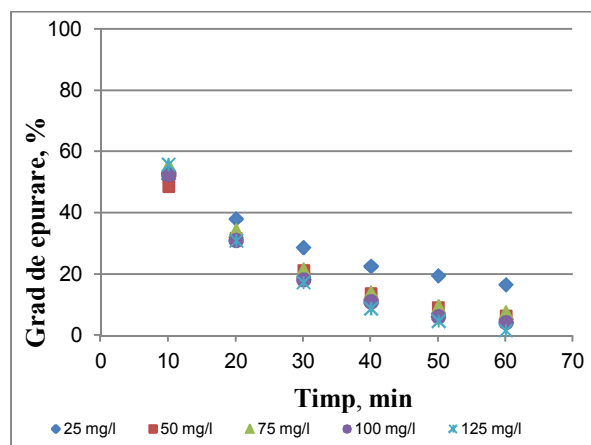


Figura 3.4. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=2$ bar

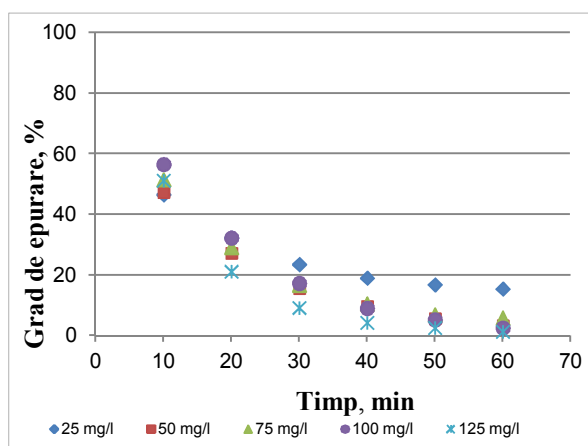


Figura 3.5. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=2,5$ bar

Presiunea influențează valorile gradelor de epurare obținute datorită fluxului masic de 4-clorfenol care trece prin membrană, valoarea acestuia crescând odată cu creșterea presiunii de operare. Fluxul masic reprezintă cantitatea totală de poluant care trece prin membrană în timpul

unui test de ultrafiltrare și care este direct proporțional cu fluxul de permeat și concentrația poluantului în permeat. În figurile 3.6. și 3.7. se observă că odată cu creșterea presiunii de operare valorile gradelor de epurare scad accentuat ca urmare a creșterii fluxului masic de 4-clorfenol care trece prin membrana de ultrafiltrare. Se observă, de asemenea, că creșterea concentrației 4-clorfenolului în apele uzate sintetice conduce la scăderi mai accentuate ale gradului de epurare pe durata unui test de ultrafiltrare. Aceeași comportare se regăsește și la celelalte serii de teste de ultrafiltrare, cu unele excepții datorate eficienței procedurii de curățire a membranelor de acetat de celuloză.

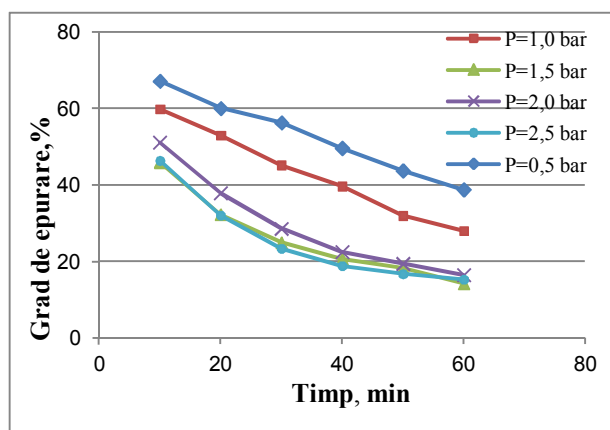


Figura 3.6. Influența presiunii asupra gradului de epurare, 25 mg/l 4-clorfenol

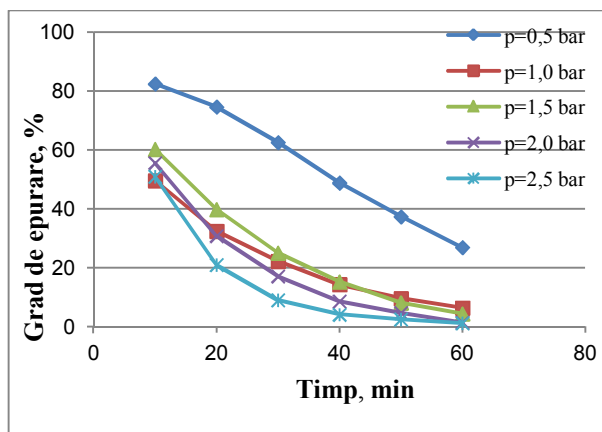


Figura 3.7. Influența presiunii asupra gradului de epurare, 125 mg/l 4-clorfenol

În ceea ce privește valorile fluxurilor de permeat la aceeași presiune de operare, se observă că acestea nu prezintă nici un fel de scădere pe durata testelor de ultrafiltrare (figura 3.8.), fluxurile prezentând chiar mici creșteri datorate prezenței aerului în instalație sau a creșterii temperaturii apei uzate sintetice în timpul testelor. Aceste rezultate indică faptul că în cazul testelor de ultrafiltrare în modul cross-flow a apelor uzate conținând 4-clorfenol nu apare fenomenul de colmatare a membranei de acetat de celuloză.

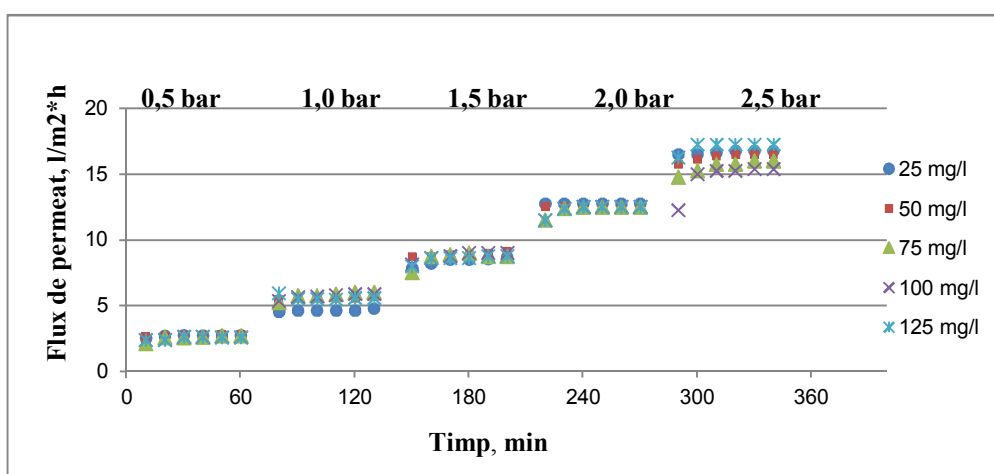


Figura 3.8. Variația fluxurilor de permeat, mod cross-flow

3.1.2. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod dead-end pe membrana de acetat de celuloză

Cea de a doua serie de teste de ultrafiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol la aceeași concentrație (25, 50, 75, 100 sau 125 mg/l) conține cinci seturi de teste efectuate în următoarele condiții: modul de operare: dead-end; presiunea de operare variază între 1,2 – 2,5 bar; temperatura: aproximativ 20°C.

Rezultatele privind gradele de epurare obținute sunt prezentate în figurile 3.9. – 3.12. Se observă că valorile gradelor de epurare obținute pe durata unui test păstrează aceeași caracteristică de scădere în timp, însă această comportare nu este la fel de accentuată ca la testele de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow, valorile gradelor de epurare situându-se între 86 și 21%, în funcție de presiunea de lucru și de concentrația inițială a 4-clorfenolului în apele uzate sintetice.

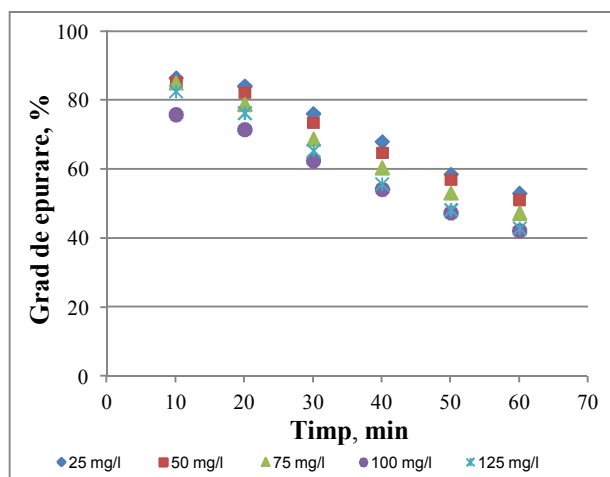


Figura 3.9. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod dead-end, $p=1,2$ bar

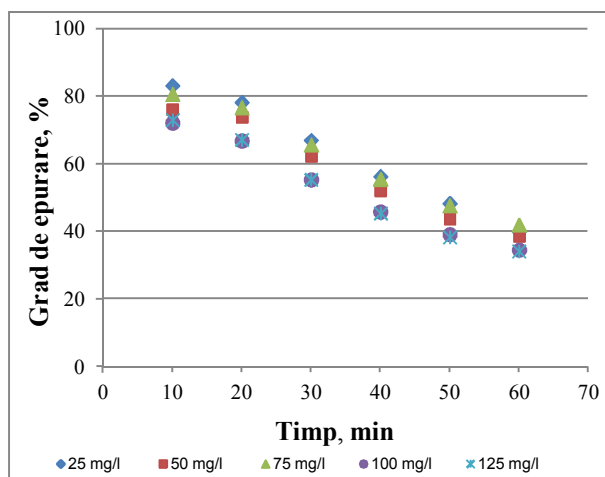


Figura 3.10. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod dead-end, $p=1,5$ bar

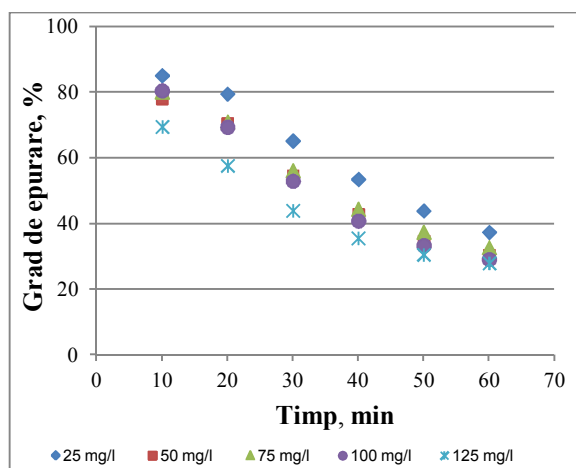


Figura 3.11. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod dead-end, $p=1,2$ bar

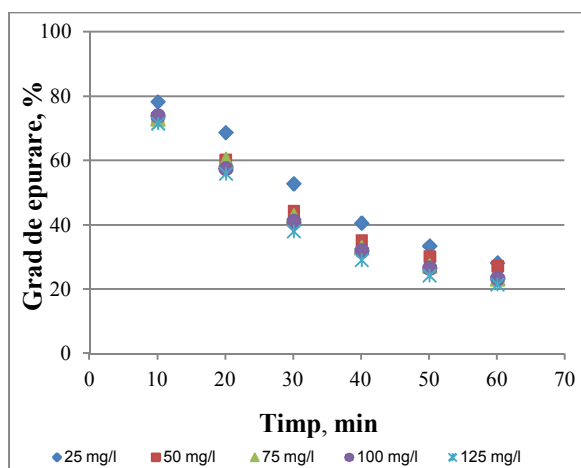


Figura 3.12. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod dead-end, $p=1,5$ bar

În cazul testelor de ultrafiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol efectuate în mod dead-end temperatura soluției de alimentare a fost monitorizată pe durata fiecărui test și s-a calculat fluxul de permeat standardizat la 20°C cu ecuația 3.3. (Teodosiu, 1998), deoarece s-a observat că pe parcursul testelor de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow temperatura apei uzate sintetice a crescut, influențând valorile fluxurilor de permeat.

Profilurile fluxurilor de permeat obținute în cadrul acestei serii de teste sunt prezentate în figura 3.13., valorile fluxurilor de permeat prezentând o ușoară scădere în timp, comportare specifică mai ales testelor de ultrafiltrare efectuate la presiuni de operare și la concentrații ale poluantului mari. Și în acest caz, în absența fenomenului de colmatare, spălarea membranei a fost efectuată pentru a elimina 4-clorfenolul reținut la nivelul membranei de acetat de celuloză.

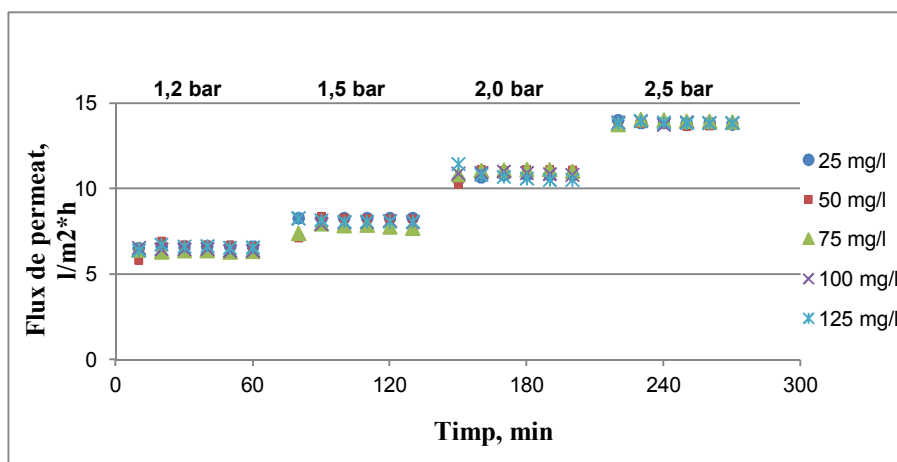


Figura 3.13. Variația fluxurilor de permeat, mod dead-end

Comparând valorile fluxurilor de permeat obținute în timpul testelor de ultrafiltrare pe membrana de acetat de celuloză, modurile cross-flow și dead-end, se observă că acestea nu prezintă o scădere semnificativă pe durata experimentelor, în cazul testelor efectuate în modul cross-flow, valorile acestora crescând ușor datorită variațiilor de temperatură care au loc în timpul testelor. Valorile medii ale fluxurilor de permeat obținute pentru aceeași presiune de lucru în ambele moduri de operare sunt prezentate în figurile 3.14. și 3.15. Se observă că valorile medii ale fluxurilor de permeat la aceeași presiune obținute în modul dead-end sunt mai mici decât cele obținute în mod cross-flow, această situație fiind similară și în cazul determinării fluxurilor de apă demineralizată.

Datorită liniarității bune dintre valorile fluxului de permeat și presiune a fost posibil calculul permeabilității membranei pentru soluția de 4-clorfenol la diferite concentrații ale acestuia, în mod similar ca în cazul apei demineralizate, ca pantă a dependenței fluxului de presiune (tabelele 3.3. și 3.4.). Permeabilitatea maximă a membranelor noi se determină cu ajutorul apei în absența oricărui solut (Kennedy et al., 2008). În mod normal, scăderea permeabilității membranei este determinată de prezența oricărui solut în soluția de alimentare.

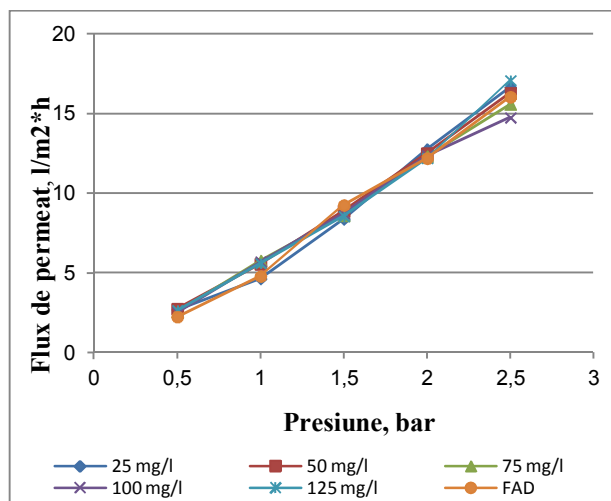


Figura 3.14. Comparație între valorile medii ale fluxurilor de permeat, mod de operare cross-flow

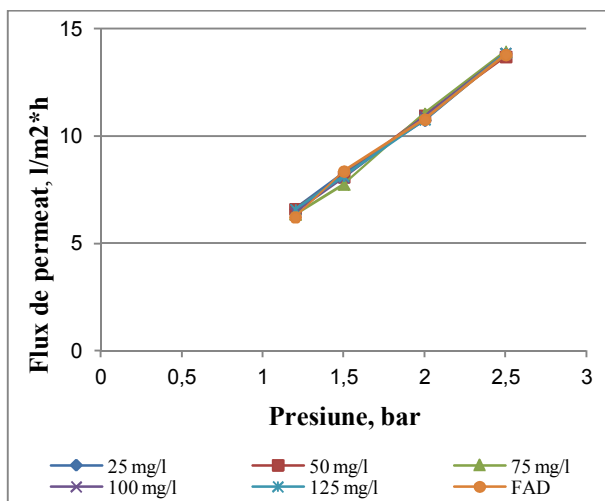


Figura 3.15. Comparație între valorile medii ale fluxurilor de permeat, mod de operare dead-end

Din valorile prezentate în tabelele 3.3. și 3.4. se observă că valorile obținute pentru permeabilitatea membranei pentru 4-clorfenol sunt în general puțin mai mari decât valoarea pentru apă demineralizată. Acest fapt se poate datora modificării proprietăților membranei de acetat de celuloză ca urmare a curățirilor chimice repetate cu soluție de acid azotic.

Tabelul 3.3. Comparație între valorile medii al fluxurilor de permeat, mod cross-flow

Presiune, bar	FAD	Concentrația 4-clorfenol, mg/l				
		25	50	75	100	125
	Flux mediu de permeat, l/m ² *h					
0,5	2,25	2,70	2,75	2,54	2,53	2,65
1,0	4,8	4,63	5,57	5,77	5,71	5,60
1,5	9,25	8,38	8,90	8,60	8,75	8,56
2,0	12,2	12,75	12,50	12,31	12,38	12,19
2,5	16,05	16,65	16,29	15,58	14,75	17,08
Permeabilitate, l/m ² *h*bar	6,133	6,231	6,256	6,073	5,944	6,316
R ²	0.995	0.985	0.997	0.998	0.997	0.987

Tabelul 3.4. Comparație între valorile medii al fluxurilor de permeat, mod dead-end

Presiune, bar	FAD	Concentrația 4-clorfenol, mg/l				
		25	50	75	100	125
	Flux mediu de permeat, l/m ² *h					
1,2	6,23	6,61	6,60	6,36	6,45	6,59
1,5	8,36	8,28	8,10	7,75	8,08	8,13
2,0	10,77	10,74	10,96	11,04	10,91	10,77
2,5	13,79	13,86	13,70	13,93	13,85	13,86
Permeabilitate, l/m ² *h*bar	5,454	5,487	5,469	5,464	5,474	5,473
R ²	0.996	0.997	1.000	0.997	1.000	0.998

3.2. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol pe membrana de acetat de celuloză

3.2.1. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate in mod cross-flow pe membrana de acetat de celuloză

A treia serie de teste de ultrafiltrare pe membrana de acetat de celuloză a apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol în concentrații diferite (25, 50, 75, 100, 125 mg/l) conține cinci seturi de teste efectuate în următoarele condiții: modul de operare: cross-flow; presiunea de operare: variază între 0,5 – 2,5 bar; temperatura: aproximativ 20°C.

Rezultatele obținute pentru gradul de epurare arată că eficiența eliminării 2,4-diclorfenolului nu este constantă în timp, situație asemănătoare ca în cazul eliminării 4-clorfenolului în cadrul primei serii de teste de ultrafiltrare. Valorile gradului de epurare variază în timp între 85 și 1 %, în funcție de concentrația inițială a 2,4-diclorfenolului prezent în apele uzate sintetice, precum și funcție de presiunea de operare (figurile 3.16-3.20). În continuare sunt prezentate rezultatele obținute la cea mai mică și la cea mai mare presiune de operare.

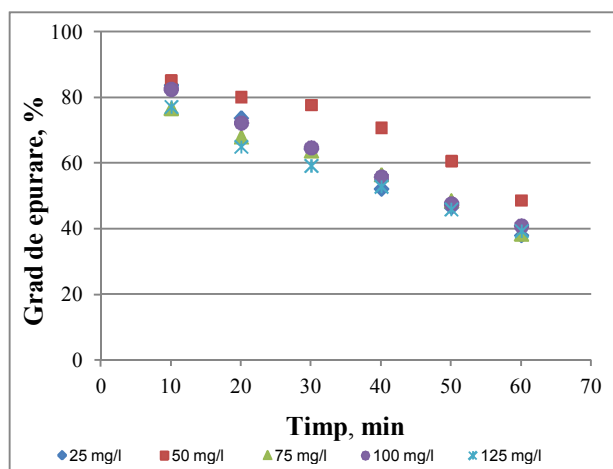


Figura 3.16. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=0,5$ bar

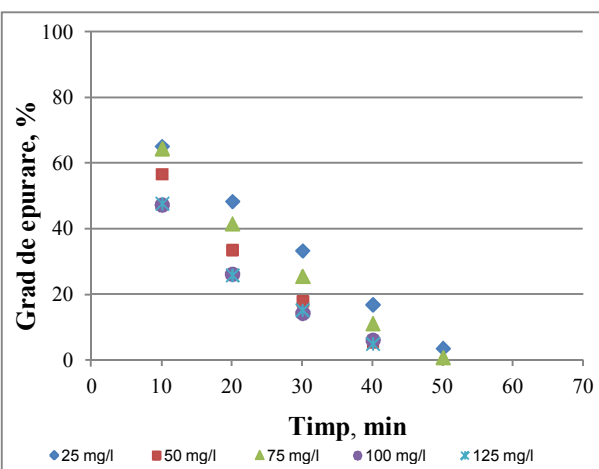


Figura 3.20. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, $p=2,5$ bar

Se observă că valorile fluxurilor de permeat pentru aceleași presiuni de operare rămân constante în timp în cazul testelor de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow (figura 3.21). Aceste rezultate indică faptul că nici în cazul utilizării unui poluant cu masă moleculară mai mare decât a 4-clorfenolului nu apare fenomenul de colmatare, membrana comportându-se similar ca în cazul ultrafiltrării apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol, însă valorile fluxurile de permeat sunt puțin mai mari datorită curățirii repetate a membranei de acetat de celuloză.

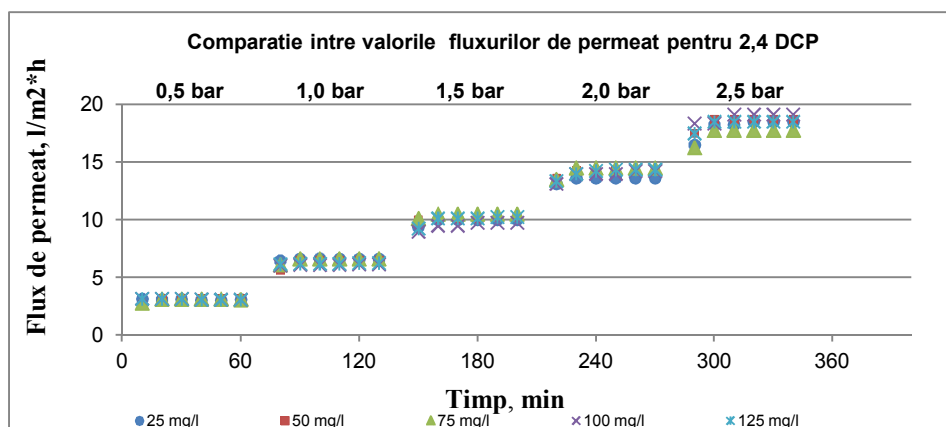


Figura 3.21. Comparatie între valorile fluxurilor de permeat pentru reținerea

2,4-diclorfenolului pe durata celor 5 seturi de teste de ultrafiltrare, mod cross-flow

Și în cazul testelor de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow a apelor uzate conținând 2,4-diclorfenol, operația de curățire fizică și chimică a membranei de acetat de celuloză a fost efectuată pentru eliminarea conținutului de poluant reținut la nivelul membranei în timpul procesului de ultrafiltrare, deoarece fluxurile de permeat rămân constante în timp.

3.2.2. Teste de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate în mod dead-end pe membrana de acetat de celuloză

Testele de ultrafiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate în mod dead-end pe membrana de acetat de celuloză au fost efectuate în aceleași condiții ca și testele de ultrafiltrare operare în mod dead-end a apelor uzate conținând 4-clorfenol.

Similar celorlalte serii de teste, în timpul testelor de ultrafiltrare efectuate în modul dead-end, utilizând ape uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol a fost urmărită influența presiunii de operare și a concentrațiilor inițiale ale poluantului asupra gradului de epurare și a fluxului de permeat, precum și eficiența operației de curățire a membranei de acetat de celuloză.

Rezultatele privind gradele de epurare sunt prezentate în figurile 3.22.-3.25. Se observă că valorile gradelor de epurare păstrează caracteristica de scădere în timp, însă aceasta nu este la fel de accentuată ca în cazul testelor de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow, valorile gradelor de epurare situându-se între 85 și 35 %. În continuare sunt prezentate rezultatele obținute la cea mai mică și la cea mai mare presiune de operare.

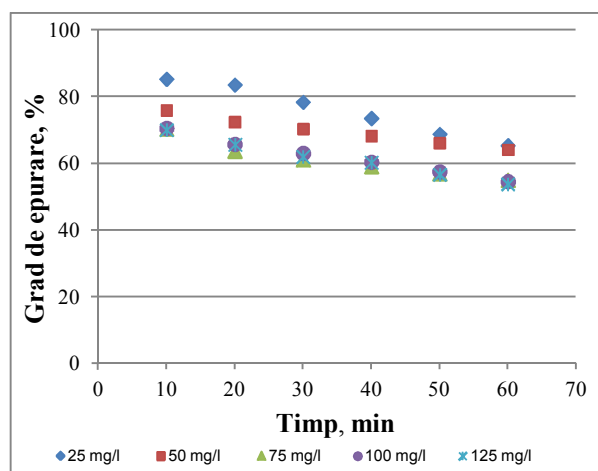


Figura 3.22. Variația gradelor de epurare pentru 2,4 diclorfenol, mod dead-end, $p=1,2$ bar

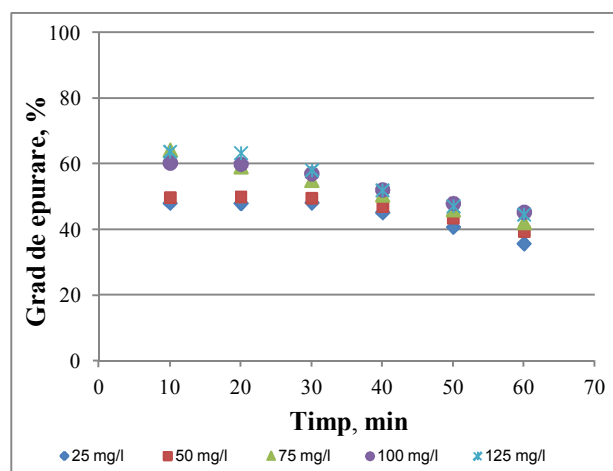


Figura 3.25. Variația gradelor de epurare pentru 2,4 diclorfenol, mod dead-end, $p=2,5$ bar

Se observă că cele mai bune grade de epurare pentru 2,4-diclorfenol au fost obținute la concentrațiile inițiale și presiuni de lucru cele mai mici, caracteristică similară și celorlalte serii de teste de ultrafiltrare. Gradele de epurare inițiale relativ constante pentru fiecare test de ultrafiltrare se datorează eficienței operației de curățire a membranelor de acetat de celuloză.

Profilurile fluxurilor de permeat standardizate la 20°C obținute în cadrul acestei serii de teste de ultrafiltrare sunt prezentate în figura 3.26. Se observă ca valorile fluxurilor de permeat prezintă o ușoară scădere în timp, această comportare a membranei fiind mai accentuată în cazul testelor de ultrafiltrare operate la presiuni mari și concentrații inițiale ale poluantului mari.

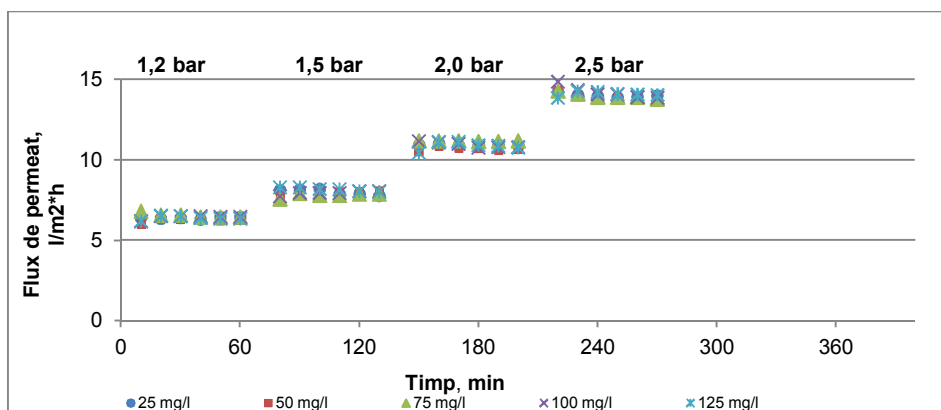


Figura 3.26. Comparatie între valorile fluxurilor de permeat pentru 2,4-diclorfenol pe durata celor 4 seturi de teste de ultrafiltrare, mod dead-end

Absența colmatării membranei de acetat de celuloză este demonstrată pe de o parte de lipsa scăderii fluxurilor de permeat pe durata testelor de ultrafiltrare, precum și prin comparația valorilor fluxurilor medii de permeat obținute cu valorile fluxurilor de apă demineralizată determinate înaintea începerii acestei serii de teste. În figura 3.27 se observă că valorile medii ale fluxurilor de permeat sunt mai mari decât fluxurile de apă demineralizată, ceea ce indică atât lipsa colmatării membranei cât și faptul că repetatele curățiri chimice cu soluție de acid azotic a a condus la modificări ale permeabilității membranei de acetat de celuloză.

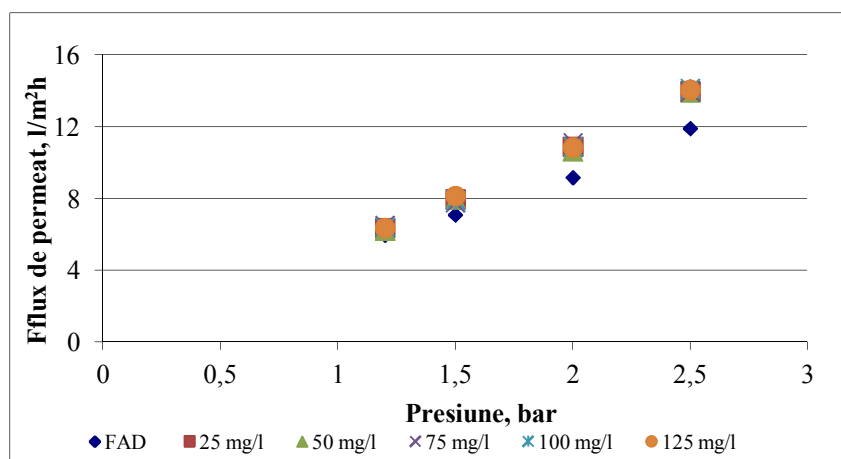


Figura 3.27. Comparatie între fluxurile medii de permeat la concentrații diferite ale 2,4-diclorfenolului, mod de operare dead-end

3.3. Analiza performanțelor membranei de acetat de celuloză pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate sintetice

În ceea ce privește gradele de epurare, comparând valorile medii ale acestora obținute pe durata testelor de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow și dead-end, se observă ca procesul de ultrafiltrare prezintă o eficiență mai mare în cazul modului de operare dead-end la concentrații inițiale de 4-clorfenol și presiunile de lucru cele mai mici. Valorile gradeleor de epurare medii sunt cuprinse între 68% la concentrații inițiale ale poluantului și presiuni de operare mici, și respectiv 40% la concentrații inițiale și presiuni mari (figurile 3.30-3.33).

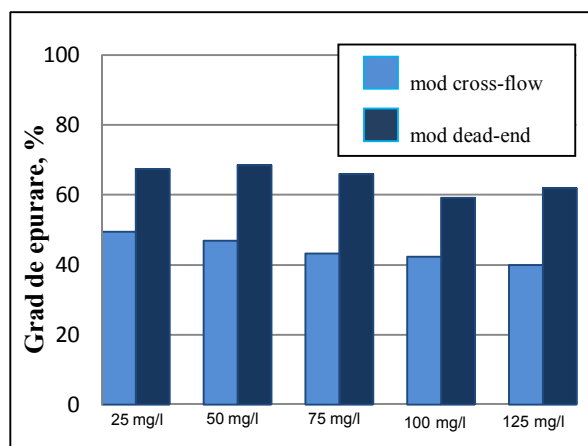


Figura 3.30. Comparatie GE medii pentru 4-CP, p=1 bar

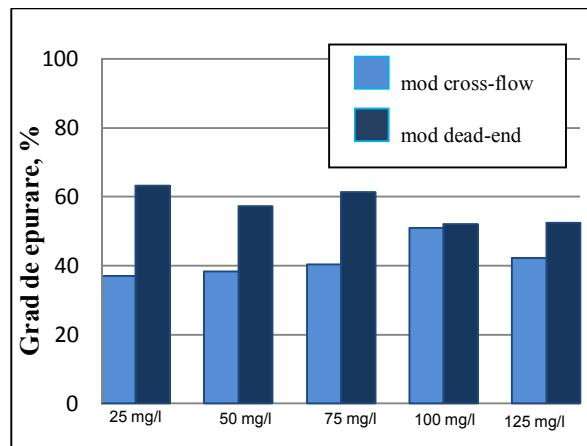


Figura 3.31. Comparatie GE medii pentru 4-CP, p=1,5 bar

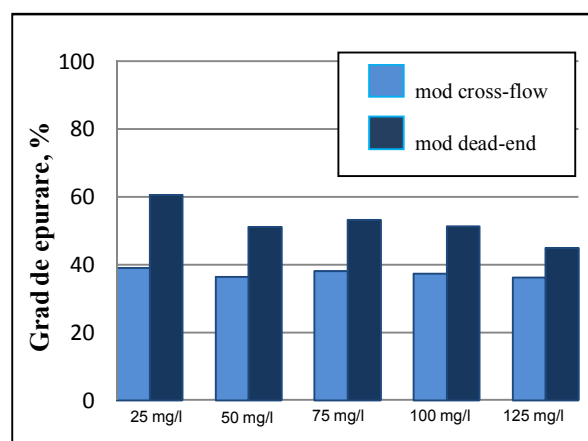


Figura 3.32. Comparatie GE medii pentru 4-CP, p= 2 bar

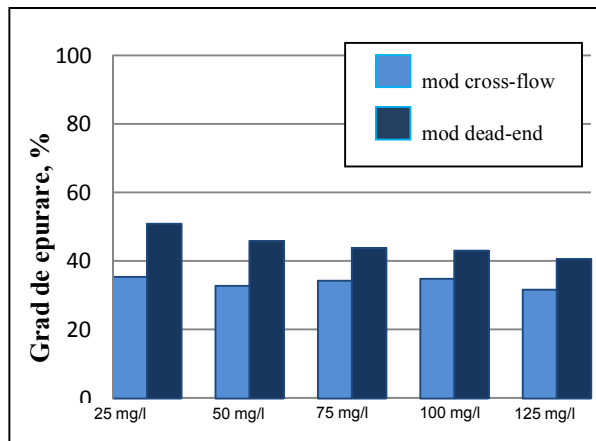


Figura 3.33. Comparatie GE medii pentru 4-CP, p= 2,5 bar

De asemenea, analizând figurile 3.34-3.37 se poate observa că și în cazul ultrafiltrării a apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol, membrana de acetat de celuloză prezintă eficiență mai mare pentru eliminarea poluantului în cazul modului de operare dead-end, la presiuni de lucru și concentrații inițiale ale poluantului mici, valorile GE medii fiind cuprinse între 45 și 75%.

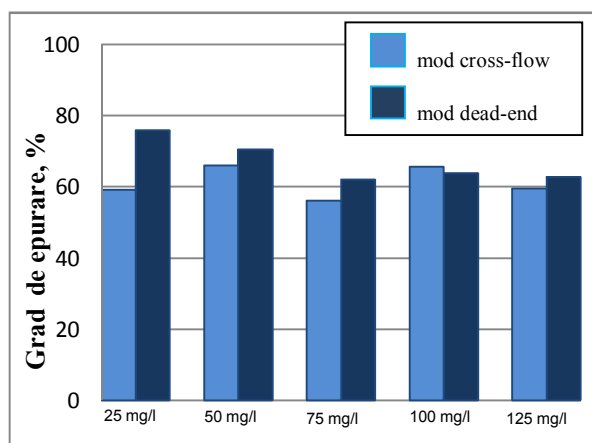


Figura 3.34. Comparatie GE medii pentru 2,4-DCP, p=1 bar

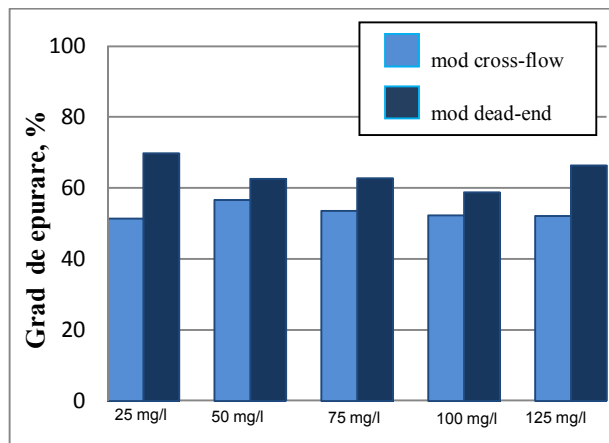


Figura 3.35 Comparatie GE medii pentru 2,4-DCP, p=1,5 bar

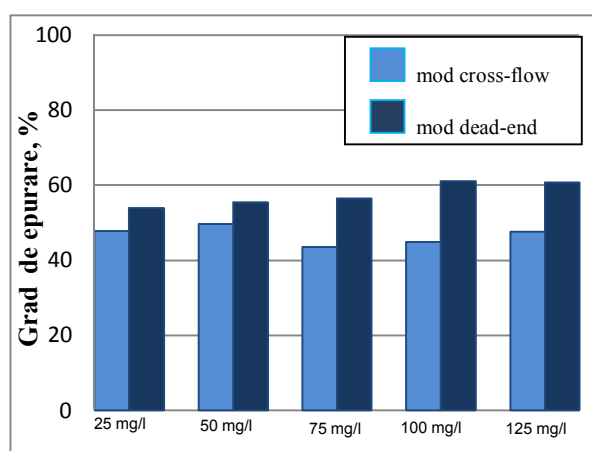


Figura 3.36. Comparatie GE medii pentru 2,4-DCP, p=2 bar

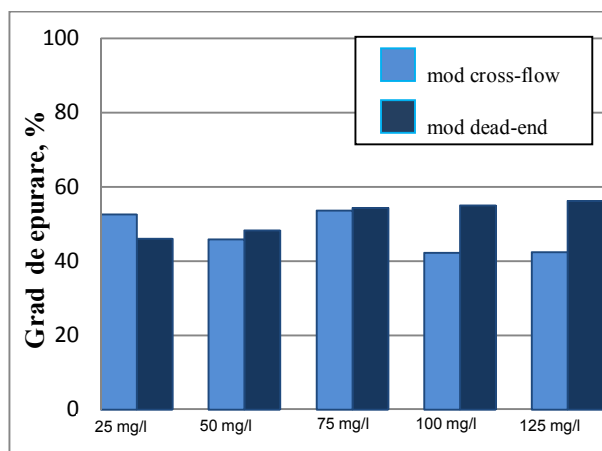


Figura 3.37. Comparatie GE medii pentru 2,4-DCP, p=2,5 bar

Concluzii ale studiului eliminării poluanților organici prioritari prin procesul de ultrafiltrare

Analizând rezultatele obținute în timpul seriilor de teste de ultrafiltrare a 4-clorfenolului și 2,4-diclorfenolului realizate la scară de laborator putem trage următoarele concluzii:

- Valorile gradelor de epurare medii obținute pe durata testelor de ultrafiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol, prezintă o eficiență mai mare în cazul modului de operare dead-end, acestea fiind cuprinse între 68% la concentrații inițiale ale poluantului și presiuni de operare mici, și respectiv, 40% la concentrații inițiale mari ale poluantului și presiuni mari de operare. În cazul ultrafiltrării apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol, cele mai bune rezultate au fost obținute, de asemenea, în cazul modului de operare dead-end, acestea variind între 76 și 46%, în funcție de presiunea de operare și concentrația inițială a 2,4-diclorfenolului.
- Profilurile fluxurilor de permeat obținute în cadrul testelor de ultrafiltrare nu înregistrează scăderi, acestea fiind constante pe durata testelor de ultrafiltrare permițând astfel comparația cu valorile fluxurilor de apă demineralizată.

- În absența fenomenului de colmatare a membranei de ultrafiltrare, operația de curățire a acesteia a fost necesară pentru eliminarea conținutului de 4-clorfenol, respectiv 2,4-diclorfenol reținut la nivelul membranei în timpul testelor de ultrafiltrare. Valorile inițiale ale gradelor de epurare obținute în cadrul testelor de ultrafiltrare la aceeași presiune de operare indică o eficiență relativ constantă a operației de curățire chimică a membranei de acetat de celuloză. De asemenea, curățirea chimică a membranei de acetat de celuloză cu acid azotic a modificat ușor caracteristicile membranei, ducând la o creștere a permeabilității membranei pe durata testelor de ultrafiltrare, în comparație cu permeabilitatea inițială a membranei.

3.4. Cercetări experimentale privind combinarea proceselor de epurare avansată pentru eficientizarea eliminării poluanților organici prioritari din apele uzate

Studierea posibilităților de eliminare a poluanților organici prioritari din apele uzate și prevenirea eliberării lor în receptorii naturali reprezintă o temă științifică de mare necesitate și actualitate. În acest moment, singurele metode capabile să elimine eficient poluanții organici prioritari din apele uzate sunt tehnologiile de epurare avansată, cum sunt: procedeele de oxidare catalitică, procedeele de membrană și procedeele de adsorbție (Barjoveanu și Teodosiu, 2006; Musteret și Teodosiu, 2007; Apreutesei et al., 2009; Catrinescu et al., 2011).

În cadrul acestei cercetări a fost studiată posibilitatea integrării proceselor de oxidare avansată cu ultrafiltrarea în vederea reducerii consumului de oxidant și catalizator utilizate în cadrul procesului de oxidare pentru eliminarea 4-clorfenolului din apele uzate sintetice în vederea creșterii biodegradabilității efluenților rezultați.

Acest studiu ia în considerare următoarele diferențe ale proceselor studiate: oxidarea catalitică prin procesul Fenton care este un proces distructiv de eliminare a poluanților, în timp ce ultrafiltrarea realizează rețineri de natură fizico-chimică a poluanților organici prioritari. Procesul de oxidare catalitică a fost realizat în condiții cvasi-staționare, în timp ce ultrafiltrarea decurge în condiții dinamice.

În cadrul acestor teste combinate de oxidare catalitică și ultrafiltrare au fost studiate:

- influența dozei de H_2O_2 asupra procesului de oxidare tip Fenton;
- influența dozei de H_2O_2 asupra performanțelor procesului de ultrafiltrare.

În acest sens au fost efectuate o serie de experimente de oxidare tip Fenton și de ultrafiltrare a unor ape uzate sintetice conținând 4-clorfenol în condițiile prezentate în tabelul 3.7.

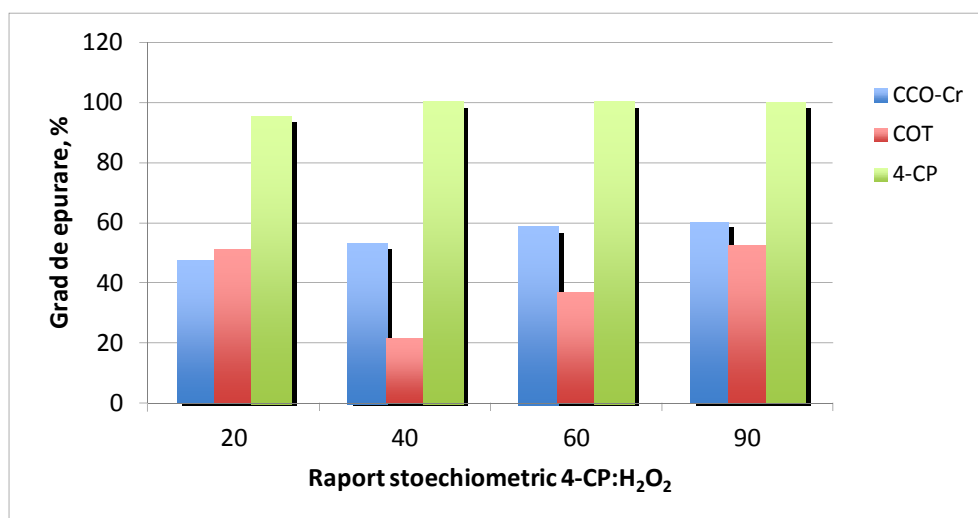
Tabelul 3.7. Condiții de lucru pentru procesele combinate oxidare catalitică - ultrafiltrare

Oxidare catalitică		Ultrafiltrare	
Catalizator	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Membrană	CA202 (acetat de celuloză), MWCO 2000 Da
Concentrație inițială 4CP	500 mg/l	Presiune	2,5 bar
Timp de reacție	90 min* *până la consumul total al H_2O_2 din sistem	Timp de ultrafiltrare	60 min
pH	3.5	pH	3,93 – 2,20
Temperatura	ambiantă	Mod de operare	Dead-end
Doza de catalizator	5 mg/l		
Rapoarte stoechiometrice molare	1:2,7 (20% H_2O_2) 1:5,4 (40% H_2O_2) 1:8,1 (60% H_2O_2) 1: 12,15 (90% H_2O_2)	Condiții curățire membrană după fiecare test de ultrafiltrare	Curățire membrană cu HNO_3 pH=2; V=500ml; T=30°C; p=3 bar; t=5 min; Spălare cu AD $V_{\text{AD}} = 1000 \text{ ml}$; p=3 bar; T=20°C; t=10 min.

A. Influența dozei de H_2O_2 asupra eficienței procesului de oxidare Fenton

Influența dozei de oxidant asupra procesului de oxidare a 4-clorfenolului a fost evaluată prin determinarea gradului de epurare, exprimat în funcție de CCO-Cr, COT, concentrația 4-clorfenolului și absorbanta la 455 nm. Această valoare a absorbantei a fost aleasă pe baza faptului că spectrele UV-VIS ale efluenților oxidați prezintă un maxim de absorbție la 455 nm. De asemenea, valoarea pH-ului la finalul procesului a fost inclusă în această evaluare.

Doza de H_2O_2 a fost aleasă pornind de la cantitatea necesară stoechiometric pentru mineralizarea completă a 4-clorfenolului prezent în proba de apă uzată inițială. S-a lucrat cu valori substoechiometrice ale dozei de H_2O_2 , de 20, 40, 60 și 90 % din necesarul stoechiometric definit anterior. Alegerea acestor valori s-a bazat pe faptul că în cadrul procesului combinat de oxidare catalitică - ultrafiltrare, etapa inițială de oxidare trebuie realizată doar parțial, până la eliminarea compușilor toxici, urmând ca “finisarea” efluentului să fie realizată prin ultrafiltrare.

**Figura 3.38.** Valorile gradelor de epurare pentru 4-CP, CCO-Cr, COT

Creșterea raportului stoechiometric 4-CP:H₂O₂ are ca efect o îmbunătățire a eficienței procesului de oxidare, așa cum se observă din creșterea gradului de epurare exprimat ca CCO-Cr, COT și 4-CP (figura 3.38). Oricum, creșterea raportului stoechiometric 4-CP:H₂O₂ de 20% la 90% provoacă o creștere a gradelor de epurare pentru CCO-Cr de la 47% la 60%, pentru COT de la 51 la 53%, iar pentru 4-CP de la 95% la 100%. De asemenea, o oxidare mai avansată produce o scădere a pH-ului efluentului care poate fi explicată prin generarea unor concentrații mai mari de acizi carboxilici.

După cum se observă în figura 3.39, creșterea raportului stoechiometric 4-CP:H₂O₂ are un impact mult mai puternic asupra culorii efluentului, exprimată prin valoarea absorbantei la 455 nm. Dacă la un raport stoechiometric de 20 % efluentul este colorat puternic în roșu-închis și opac, la doze de 60 și 90%, efluentul are o culoare portocaliu sau galben-deschis și este transparent.

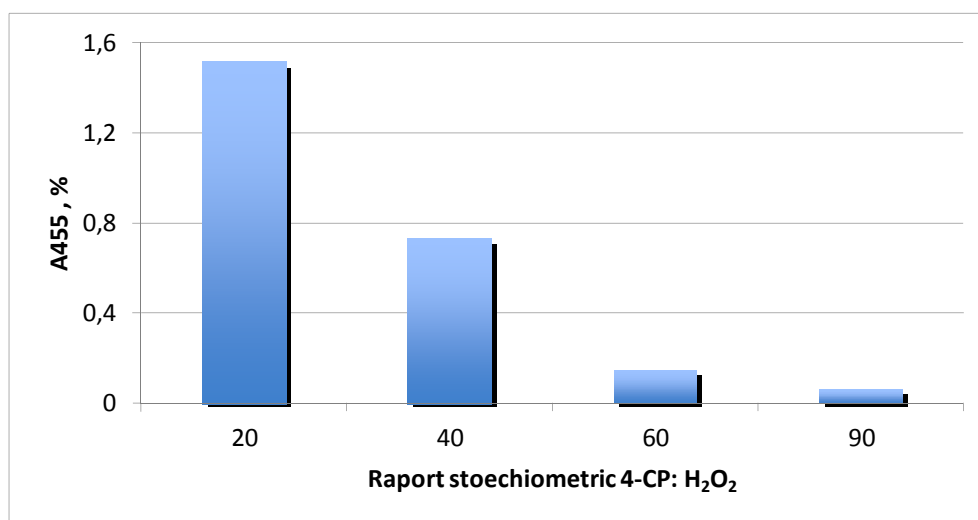


Figura 3.39. Culoarea efluentului, exprimată prin valoarea absorbantei la 455 nm, în funcție de raportul stoechiometric

Pentru a înțelege originea culorii efluentului trebuie cunoscută compoziția chimică a efluentului sau, într-un sens mai general, schema de reacție a procesului de oxidare. Identificarea intermediarilor de reacție s-a făcut prin gaz-cromatografie-spectrometrie de masă, după extracția cu solvent și derivatizare. O cromatogramă reprezentativă, aparținând efluentului obținut la raportul stoechiometric de 20% este prezentată în figura 3.40.

Pe lângă principalii produși de degradare ai 4-CP, mai exact 4-clorcatechol (4-CC), hidrochinona (HQ), 4-clorhidrochinona (4-CHQ), benzotriol clorurat (CBT), se observă apariția unor produși de condensare, cu masa moleculară mare. O parte dintre acești produși au fost identificați anterior (Catrinescu et al. 2011). Autorii au propus un mecanism prin care inițial se formează o serie de intermediari fără culoare (4-CC, HQ, 4-CHQ) care pot fi oxidați mai departe la benzochinone, care prezintă absorbții în domeniul vizibil. În plus, intermediarii dihidroxilați pot reacționa cu propriile chinone, pentru a forma compuși de condensare, intens colorați. De

exemplu, HQ poate condensa cu p-benzochinona cu formarea chinhidronei, de culoare maro închis.

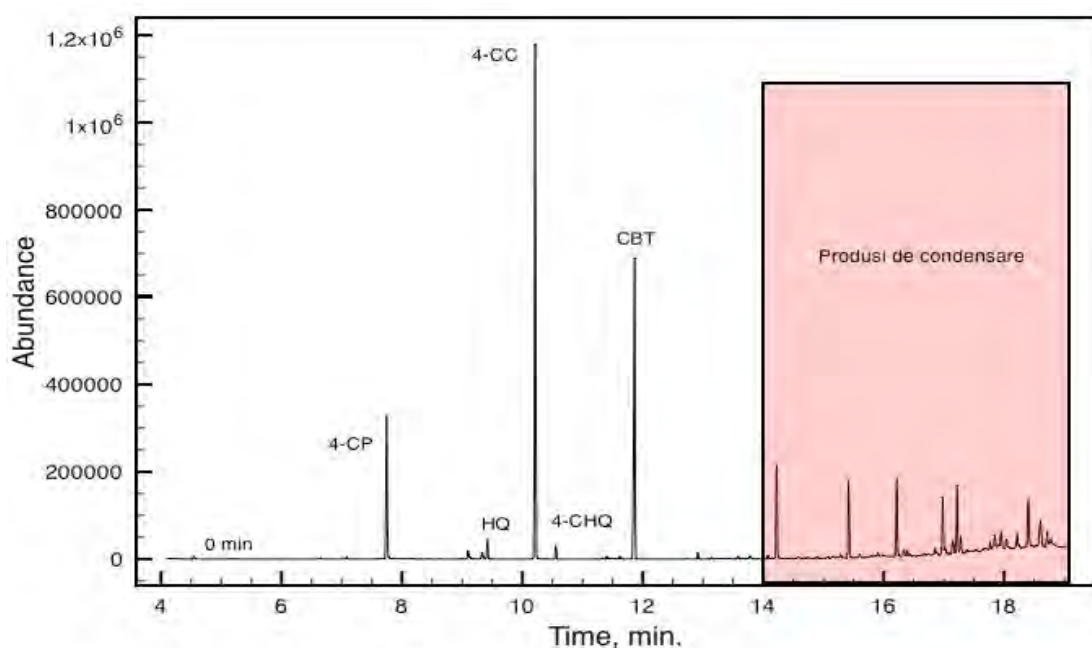


Figura 3.40. Cromatograma GS-MS a efluentului obținut la raportul stoechiometric de 20% R

Pe de altă parte, ionii Fe^{3+} din soluție pot reacționa cu intermediarii aromatici dihidroxilați, formând complexi metal-aromatici de culoare verde închis. Astfel de intermediari au fost detectați în procesul de oxidare Fenton a fenolului. Este de remarcat faptul că acești compuși colorați sunt treptat eliminați pe măsură ce doza de H_2O_2 din sistem crește.

Intermediarii de reacție aromatici sunt, de regulă, nebiodegradabili și pot prezenta o valoare a toxicității mai mare decât a poluantului inițial. Pentru a evalua toxicitatea efluentului, s-au realizat teste bazate pe inhibarea bioluminescenței produsă de bacteria luminescentă *Vibrio fischeri*. Aceste teste sunt frecvent folosite pentru evaluarea toxicității diferiților efluenți. Rezultatele testelor de toxicitate pentru toți efluenții studiați, exprimate ca valoare GL (definită în SR EN ISO 11348-2/2003, reprezintă nivelul de diluție a probei la care se obține o valoare a inhibiției mai mică de 20 % în testul cu bacterii luminescente) este prezentată în figura 3.42.

Asa cum se observă, toxicitatea scade semnificativ odată cu creșterea dozei de oxidant. Mai trebuie precizat că în vederea realizării testelor de toxicitate este necesară corectarea valorii pH-ului efluentului la 7, iar în aceste condiții ionii de Fe^{3+} din soluție precipită. Ca urmare, efluenții au fost filtrați pentru eliminarea acestui precipitat și apoi testați pentru determinarea toxicității.

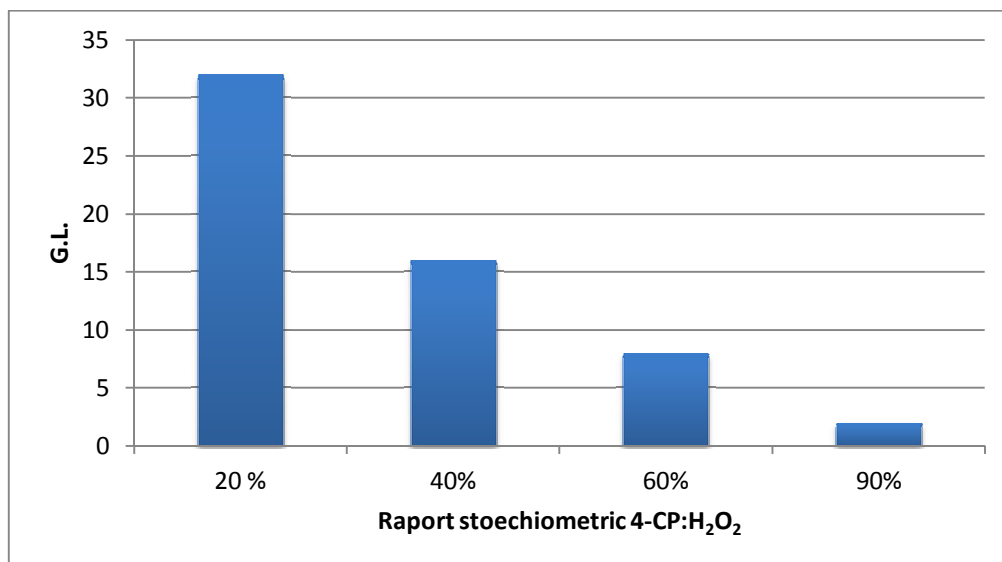


Figura 3.42 Toxicitatea efluentului exprimată prin G.L. (nivelul de diluție a probei la care se obține o valoare a inhibiției mai mică de 20% în testul cu bacterii luminescente) în funcție de raportul stoechiometric 4-CP:H₂O₂

B. Influența dozei de H₂O₂ asupra performanței procesului de ultrafiltrare

Efluenții proveniți de la procesul de oxidare catalitică, obținuți în cazul utilizării diferitelor rapoarte stoechiometrice 4-CP:H₂O₂, au fost supuși procesului de ultrafiltrare operat în condițiile prezentate în tabelul 3.7. Membrana de ultrafiltrare utilizată în cadrul testelor este confecționată din acetat de celuloză și are o capacitate de retenție moleculară de 2000 Da.

Utilizarea procesului de ultrafiltrare după oxidarea catalitică este justificată deoarece compușii organici cu masa moleculară mare (produsi de condensare, oligomeri, polimeri) și alți compuși colorați, inclusiv complecși ai fierului, pot fi teoretic reținuți pe membranele de ultrafiltrare. Principalele caracteristici ale efluenților proveniți de la procesul de oxidare catalitică sunt prezentate sintetic în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Caracteristicile efluenților proveniți de la procesul de oxidare catalitică

Rapoarte stoechiometrice/ Caracteristici efluenți	Soluție inițială (0% R)	20% R	40% R	60% R	90% R
CCO-Cr, mg/l	1003	528	473	417	401
COT, mg/l	255	215	200	161	121
4-CP, mg/l	500	24	0	0	0
A455	0,372	1,510	0,729	0,146	0,065

Evoluția în timp a principalelor caracteristici, urmărite în cazul procesului de ultrafiltrare, sunt prezentați în figura 3.43 (curentul de intrare a fost efluentul provenit de la oxidarea catalitică cu 20% H₂O₂). Gradul de epurare a CCO-Cr, COT, 4-CP și A455 a fost calculate pentru etapa de ultrafiltrare.

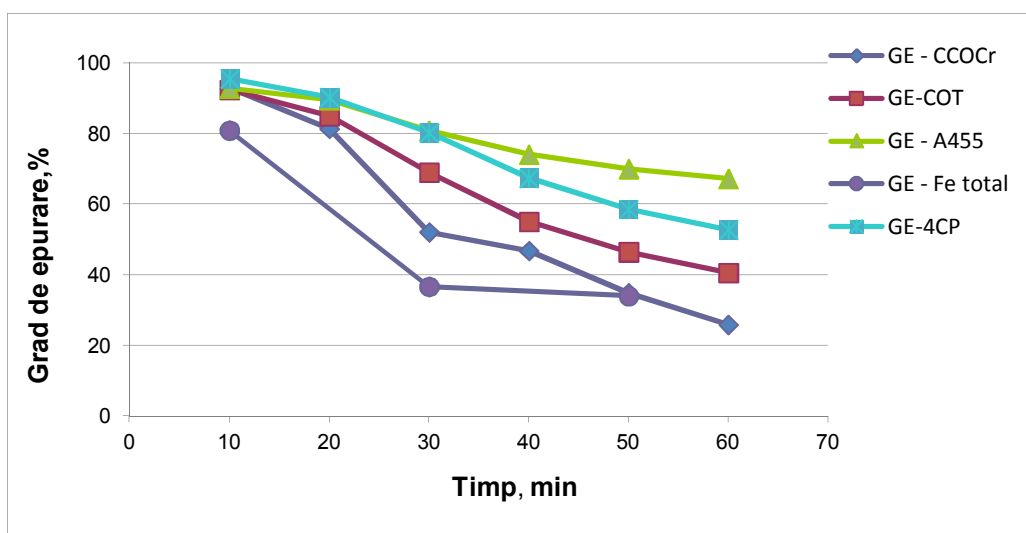


Figura 3.43. Grade de epurare obținute în urma procesului de ultrafiltrare

Se observă că în primele minute eficiența reținerii poluanților organici și a ionilor Fe^{3+} este foarte mare dar că aceasta scade în timp, pe tot parcursul procesului. Se pot remarca scăderi mai accentuate ale gradelor de epurare pentru Fe^{3+} și pentru indicatorii globali ai poluării organice (CCO-Cr, COT) în timp ce culoarea efluentului este eliminată relativ eficient pe toată durata procesului. De exemplu, după 60 de minute de ultrafiltrare, gradul de epurare pentru CCO-Cr scade de la 93% la 26 %, iar gradul de epurare pentru A455 se menține la 67 %. Această comportare confirmă faptul că membrana reține în special compuși cu masa moleculară mare, care sunt răspunzători pentru culoarea efluentului.

În figura 3.44 sunt prezentate trei cromatograme reprezentative, corespunzătoare curentului de intrare în procesul de ultrafiltrare (efluentul procesului de oxidare cu 20% H_2O_2) și permeatului, după 30 respectiv 50 de minute de ultrafiltrare.

Se observă că la începutul procesului (după 30 de minute) permeatul conține cantități foarte mici de compuși fenolici (4-CP și intermediari aromatici) dar după 50 de minute aceștia reapar în efluent.

În figura 3.46. sunt prezentate gradele de epurare obținute în urma procesului de ultrafiltrare a efluenților proveniți de la oxidare catalitică.

Analizând rezultatele prezentate în figura 3.46 se poate observa că procesul de ultrafiltrare prezintă o eficiență mare în eliminarea, în special, a compușilor cu masă moleculară mare care sunt răspunzători pentru culoarea efluentului provenit de la oxidarea catalitică, valoarea gradului de epurare (calculată doar pentru etapa de ultrafiltrare) fiind de 67% în cazul ultrafiltrării efluentului provenit de la oxidarea catalitică având valoarea raportului stoechiometric de 20% R . De asemenea, pentru același efluent s-au obținut următoarele valori ale gradelor de epurare: 52% pentru 4-clorfenol, 26% pentru CCO-Cr și 40% pentru COT.

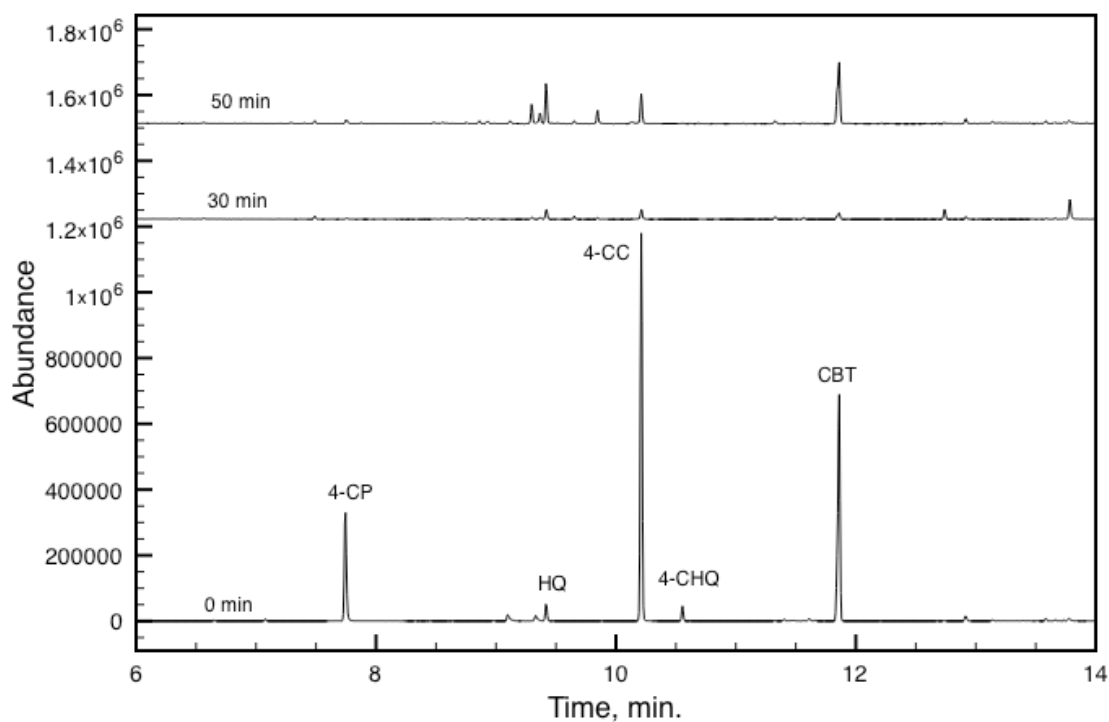


Figura 3.44. Cromatograma GS-MS a efluentului obținut la raportul stoechiometric de 20% R, și a permeatului după 30 și 50 de minute

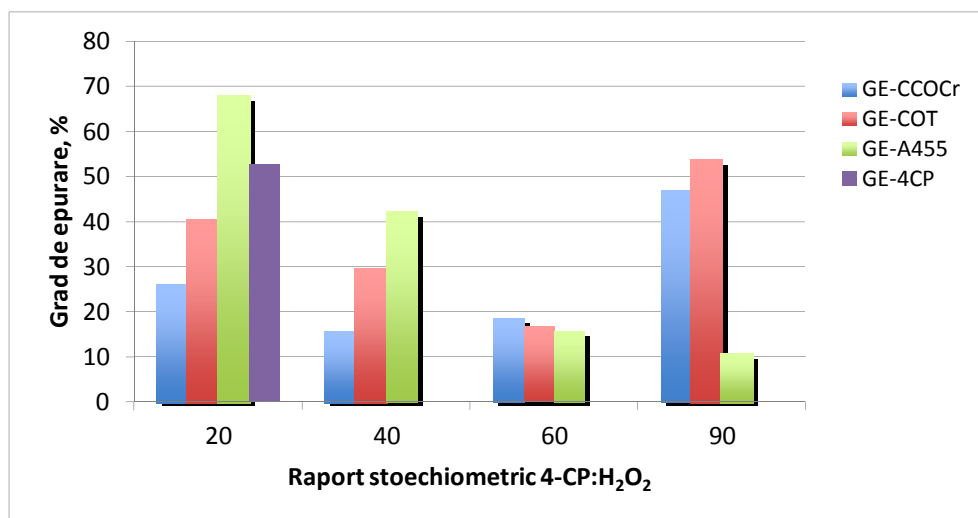


Figura 3.46. Gradele de epurare rezultate în urma procesului de ultrafiltrare

Analizând rezultatele din figura 3.47 obținute pentru toxicitate exprimate prin G.L. (nivelul de diluție a probei la care se obține o valoare a inhibiției mai mică de 20% în testul cu bacterii luminescente), în funcție de raportul stoechiometric 4-CP:H₂O₂, putem observa faptul că procesul de ultrafiltrare nu poate contribui semnificativ la reducerea toxicității efluentului.

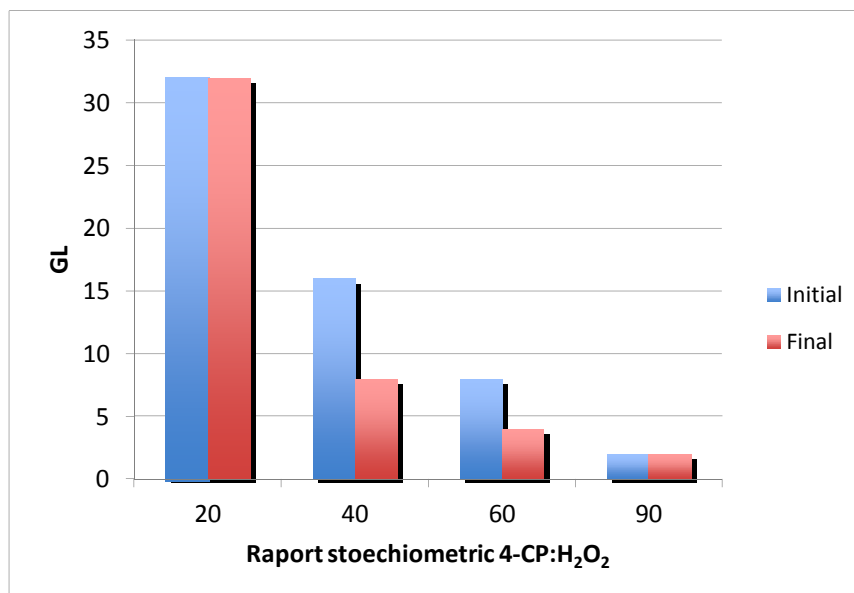


Figura 3.47. Toxicitatea efluenților proveniți de la oxidarea catalitică și a permeatului rezultat în urma procesului de ultrafiltrare, exprimată prin G.L., în funcție de raportul stoechiometric 4-CP:H₂O₂

În ceea ce privește valorile fluxurilor de permeat, se observă că acestea prezintă o ușoară scădere în timp în cazul testului de ultrafiltrare în cadrul căruia s-a utilizat efluentul rezultat în urma oxidării catalitice având valoarea raportului stoechiometric de 20% R. Acest lucru se datorează faptului că în acest efluent sunt prezenți compuși cu masă moleculară mare, de tipul 4-clorocatechol (4-CC), hidrochinona (HQ), 4-clorhidrochinona (4-CHQ), benzentriol clorurat (CBT) și produși de condensare, care au tendința să se acumuleze la nivelul membranei de acetat de celuloză ducând astfel la scăderea fluxului de permeat în timp.

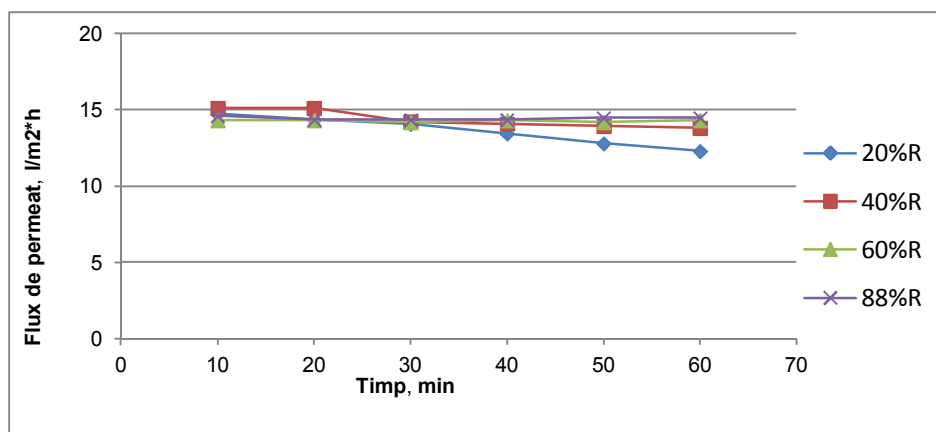


Figura 3.48. Variația fluxurilor de permeat în timp

Concluzii

Rezultatele experimentale au confirmat faptul că procesul combinat de oxidare catalitică (proces Fenton) și ultrafiltrare este fezabil pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate. În cazul procesului de oxidare catalitică, creșterea raportului stoechiometric 4-

CP:H₂O₂ de la 20 la 90%, a condus la o creștere a gradelor de epurare pentru CCO-Cr de la 47 la 60%, pentru COT de la 51 la 53%, iar pentru 4-CP de la 95 la 100%. Toxicitatea efluenților rezultați în urma procesului de oxidare catalitică scade semnificativ odată cu creșterea raportului stoechiometric 4-CP:H₂O₂.

În ceea ce privește procesul de ultrafiltrare, în urma realizării testelor s-a constatat faptul că acest proces prezintă eficiență mare, în special pentru eliminarea compușilor cu masă moleculară mare proveniți de la degradarea 4-clorfenolului în timpul procesului de oxidare în condițiile utilizării rapoartelor substoechiometrice 4-CP:H₂O₂, valoarea gradului de epurare fiind de 67% în cazul ultrafiltrării efluentului provenit de la oxidarea catalitică având valoarea raportului stoechiometric de 20% R. De asemenea, pentru același efluent s-au obținut următoarele valori ale gradelor de epurare: 52% pentru 4-clorfenol, 26% pentru CCO-Cr și 40% pentru COT. Rezultatele obținute în urma testelor de toxicitate au scos în evidență faptul că ultrafiltrarea nu contribuie semnificativ la reducerea toxicității efluenților.

CAPITOLUL 4. Cercetări experimentale privind eficientizarea procesului de nanofiltrare pentru epurarea apelor uzate

Studiul privind eficientizarea procesului de nanofiltrare pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate a fost realizat prin efectuarea a trei serii de teste de nanofiltrare a unor ape uzate sintetice conținând 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol pe membrana de poliamidă AFC 40, achiziționată de la PCI Membranes din Marea Britanie. Fiecare set de experimente conține teste de nanofiltrare efectuate la patru presiuni de operare diferite (5; 6,5; 8; 10 bar) la aceleași concentrații de 4-clorfenol, respectiv 2,4-diclorfenol (25, 50, 75, 100, 125 mg/l).

4.1.1. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod cross-flow pe membrana de poliamidă AFC 40

Prima serie de teste de nanofiltrare a apelor uzate sintetice conține cinci seturi de teste efectuate la aceeași concentrație a 4-clorfenolului (25, 50, 75, 100 sau 125 mg/l) în condițiile următoare: modul de operare: cross-flow; presiunea de lucru variază între 5 – 10 bar; timp de operare: 1 oră; temperatura: aproximativ 20°C.

- Protocolul de curățire a membranelor: Între seturile de teste, membranele de poliamidă vor fi curățate chimic cu 500 ml HNO₃ 0,3 %, la temperatura de 35°C, timp de 1 minut la presiunea de 10 bar, urmată de o spălare directă a membranei cu 1 litru de apă demineralizată la presiunea de 10 bar, timp de 10 min la temperatura de 20°C. Între testele de nanofiltrare membrana a fost spălată direct cu 1 litru de apă demineralizată la presiunea de 10 bar, timp de 10 min la temperatura de 20°C.

În cadrul acestei serii de teste de nanofiltrare a fost urmărită performanța procesului de nanofiltrare în termeni de variație a gradului de epurare a 4-clorfenolului, a variației fluxului de permeat, precum și eficiența operației de curățire a membranei de poliamidă. Rezultatele obținute arată faptul pe timpul testelor de nanofiltrare eficiența eliminării 4-clorfenolului nu este constantă în timp, caracteristică asemănătoare și procesului de ultrafiltrare.

Creșterea concentrației inițiale a 4-clorfenolului în apele uzate sintetice conduce la scăderi mai accentuate ale gradelor de epurare pe durata unui test de nanofiltrare (figurile 4.1 și 4.4). Această comportare se regăsește la toate seturile de teste de nanofiltrare din această serie, cu unele excepții datorate procedurii de curățire a membranelor de nanofiltrare.

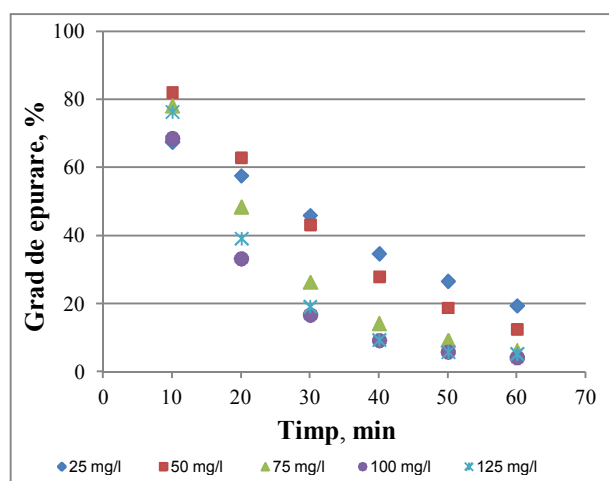


Figura 4.1. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, p=5 bar

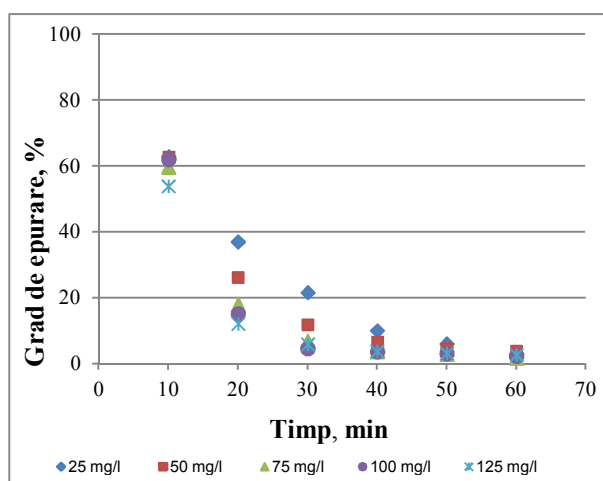


Figura 4.4. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod cross-flow, p=10 bar

Gradele de epurare scad pe durata unui test de nanofiltrare, în funcție de concentrația inițială a 4-clorfenolului și de presiunea de operare, acestea variind între 82 și 2%.

Analizând rezultatele obținute în cadrul acestei serii de teste de nanofiltrare operate în mod cross-flow, se observă că cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul testelor operate la presiunea de 5 bar și la concentrații mici ale 4-clorfenolului în apa uzată sintetică.

În figura 4.5 sunt prezentate fluxurile de permeat obținute în cadrul acestei serii de teste de nanofiltrare.

Valorile fluxurilor de permeat la aceeași presiune de operare prezintă mici fluctuații pe durata testelor de nanofiltrare, caracteristică prezentă mai ales în cazul testelor de nanofiltrare operate la presiuni mari de lucru.

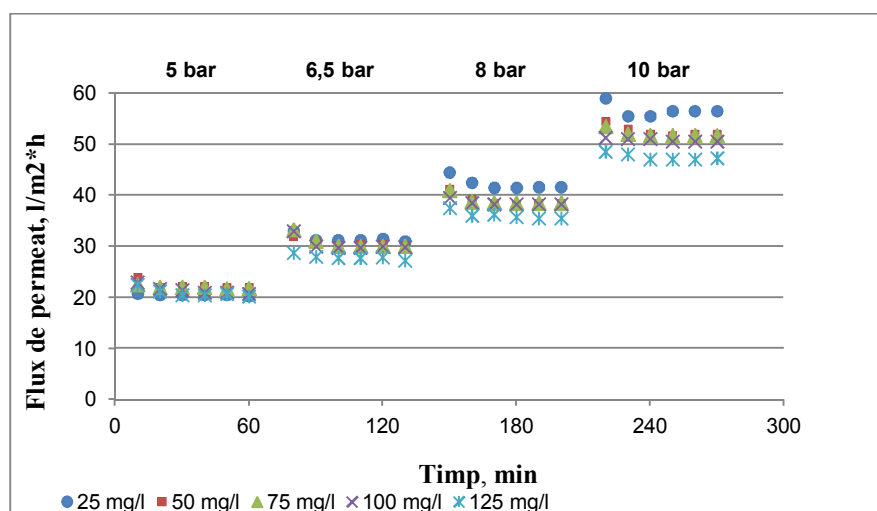


Figura 4.5. Variația fluxurilor de permeat, mod cross-flow, 4-clorfenol

În această serie de teste de nanofiltrare au fost realizate și teste la diferite viteze de curgere cross-flow pentru a studia influența acestui parametru asupra profilurilor fluxurilor de permeat și a gradelor de epurare. Au fost realizate teste de nanofiltrare la aceeași presiune (5 bar) la următoarele viteze de curgere: 0,33 m/s, 0,38 m/s, 0,43 m/s, 0,48 m/s. Sistemul de nanofiltrare a permis realizarea de teste în modul de operare cross-flow la aceste valori ale vitezei de curgere la suprafața membranei, cu ajutorul by-pass-ului aflat după pompa cu roți dințate. Testele de nanofiltrare realizate în mod cross-flow la diferite viteze de curgere au fost realizate pentru concentrația 4-clorfenolului de 25 mg/l, în figurile 4.6 și 4.7 fiind exemplificată influența vitezei de curgere asupra valorilor gradelor de epurare și a fluxurilor de permeat.

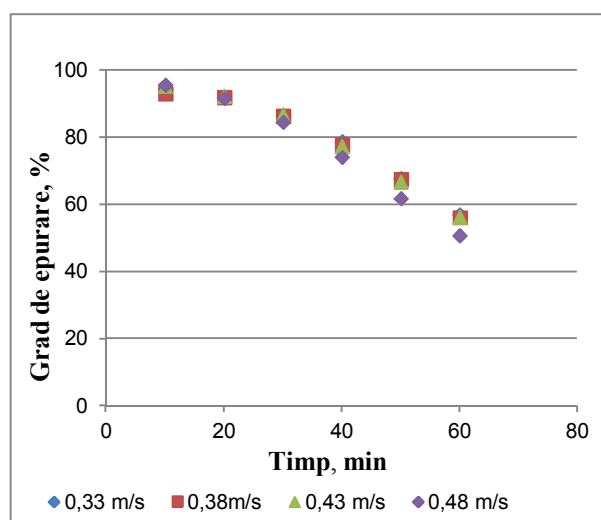


Figura 4.6. Influența vitezei de curgere asupra valorilor gradelor de epurare

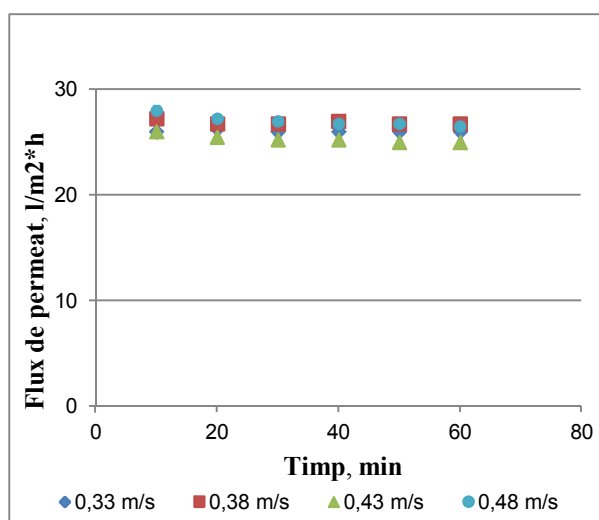


Figura 4.7. Influența vitezei de curgere asupra valorilor fluxurilor de permeat

Analizând figurile de mai sus se observă că valorile gradelor de epurare obținute pentru acest domeniu de variație a vitezei de curgere nu prezintă variații semnificative. Aceeași

observație poate fi făcută și în cazul influenței vitezei de curgere asupra valorile fluxurilor de permeat.

4.1.2. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 4-clorfenol realizate în mod dead-end pe membrana de poliamidă AFC 40

Cea de a doua serie de teste de nanofiltrare a apelor uzate sintetice conține cinci seturi de teste efectuate la aceeași concentrație a 4-clorfenolului (25, 50, 75, 100 sau 125 mg/l) în condițiile: modul de operare: dead-end; presiunea de lucru variază între 5 – 10 bar; timp de operare: 1 oră; temperatura: mediu ambiant.

- Protocolul de curățire a membranelor adoptat este următorul: între seturile de teste membranele de poliamidă vor fi curățate chimic cu 500 ml NaOH pH=9,5, la temperatura de 20°C, timp de 5 minute, la presiunea de 10 bar, urmată de o spălare directă a membranei cu 1 litru de apă demineralizată la presiunea de 10 bar, timp de 10 min la temperatura de 20°C. Între testele de nanofiltrare membrana a fost spălată direct cu 1 litru de apă demineralizată la presiunea de 10 bar, timp de 10 min la temperatura de 20°C.

Valorile gradelor de epurare obținute în timpul testelor de nanofiltrare efectuate în mod dead-end demonstrează faptul că eficiența eliminării 4-clorfenolului nu este constantă în timp, caracteristică asemănătoare și testelor de nanofiltrare efectuate în mod cross-flow, creșterea concentrației inițiale a 4-clorfenolului în apele uzate sintetice conducând la scăderi mai accentuate ale gradelor de epurare pe durata unui test de nanofiltrare (figurile 4.8 și 4.11). Această comportare se regăsește la toate seturile de teste de nanofiltrare din această serie, cu unele excepții datorate procedurii de curățire a membranelor de nanofiltrare.

De asemenea, se observă că o dată cu creșterea presiunii de operare în cazul testelor de nanofiltrare a apelor uzate sintetice având aceeași concentrație inițială a 4-clorfenolului, valorile gradelor de epurare obținute prezintă scăderi mai accentuate pe durata testelor datorită fluxului masic de 4-clorfenol care trece prin membrana de nanofiltrare și care este direct proporțional cu presiunea de operare și concentrația inițială a poluantului.

Valorile gradelor de operare obținute pe durata unui test de nanofiltrare prezintă aceeași caracteristică de scădere în timp, însă aceasta nu este la fel de accentuată ca în cazul testelor de nanofiltrare operate în mod cross-flow. Valorile gradelor de epurare sunt cuprinse între 89 și 8% în funcție de presiunea de lucru și concentrația inițială a 4-clorfenolului.

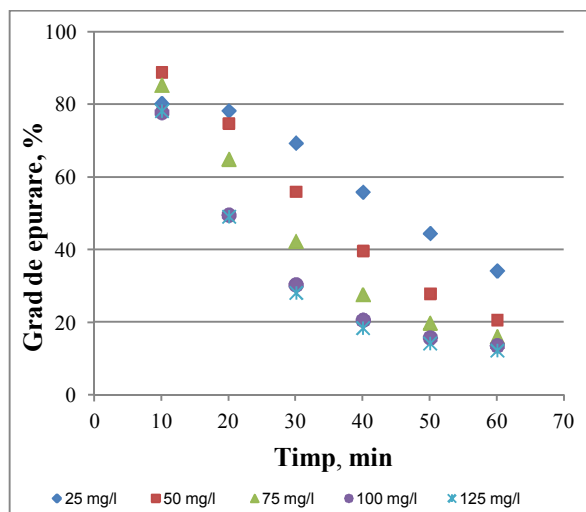


Figura 4.8. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod dead-end, p = 5 bar

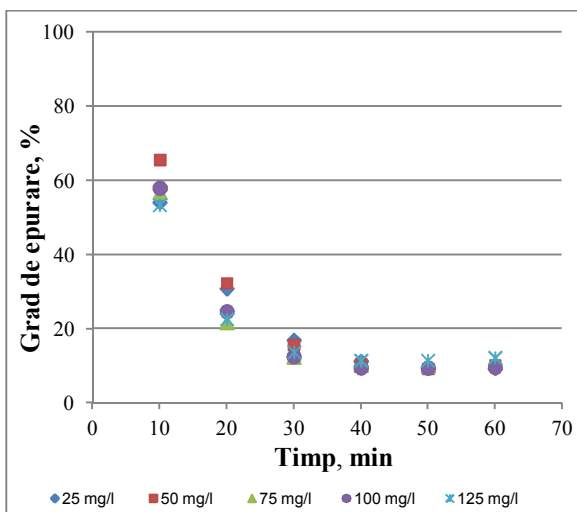


Figura 4.11. Variația gradelor de epurare pentru 4-clorfenol, mod dead-end, p = 10 bar

Comparând aceste profiluri ale fluxurilor de permeat (figura 4.12) cu cele obținute în cazul modului de operare cross-flow, se observă că în cazul testelor de nanofiltrare realizate în mod dead-end cu ape uzate conținând 4-clorfenol, fluxurile de permeat prezintă scăderi pe durata testelor de nanofiltrare, această caracteristică a fluxului fiind specifică mai ales în cazul nanofiltrării la presiuni mari ale apelor uzate sintetice având concentrații mari ale 4-clorfenolului.

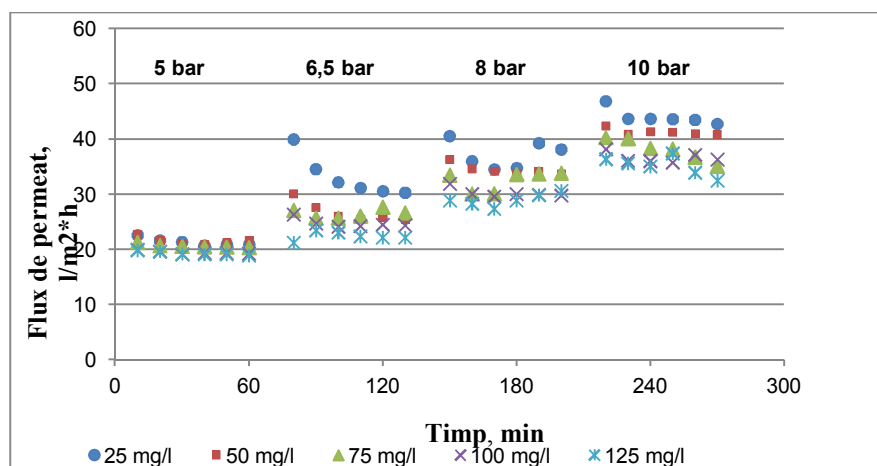


Figura 4.12. Variația fluxurilor de permeat, mod dead-end, 4-clorfenol

Concluzionând pentru aceste două serii de teste de nanofiltrare se pot face următoarele observații:

- Gradele de epurare obținute în cadrul acestor serii de teste de nanofiltrare realizate în modurile de operare cross-flow și dead-end pentru reținerea 4-clorfenolului prezintă profiluri descendente pe durata unui test (această comportare este mai accentuată la testele de

ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow), scăderea valorilor gradelor de epurare fiind accentuată atât de presiunea de lucru, cât și de creșterea concentrației inițiale de 4-clorfenol.

- Valorile inițiale ale gradelor de epurare obținute în cadrul testelor de nanofiltrare la aceeași presiune de operare indică o eficiență relativ constantă a operației de curățire chimică a membranei de acetat de poliamidă.
- Profilurile fluxurilor de permeat obținute în cadrul acestor două serii de teste înregistrează mici scăderi în cazul testelor de nanofiltrare realizate la presiuni mari și concentrații inițiale mari ale poluantului. Operația de curățire a membranei de nanofiltrare a fost necesară pentru eliminarea conținutului de 4-clorfenol reținut la nivelul membranei în timpul testelor de ultrafiltrare.

4.2. Teste de nanofiltrare cu ape uzate conținând 2,4-diclorfenol realizate în mod cross-flow pe membrana de poliamidă AFC 40

În ultima serie de teste de nanofiltrare pe membrana de poliamidă a fost studiată eficiența procesului pentru reținerea 2,4-diclorfenolului din apele uzate sintetice, poluant organic prioritar cu masă moleculară mai mare decât a 4-clorfenolului.

Această serie de teste de nanofiltrare pe membrana de poliamidă a apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol în concentrații diferite (25, 50, 75, 100, 125 mg/l) conține cinci seturi de teste efectuate în aceleași condiții: modul de operare: cross-flow; presiunea de operare: variază între 5 – 10 bar.

Similar primelor serii de teste de nanofiltrare și în cazul acestei serii de teste a fost urmărită influența presiunii de operare, a concentrațiilor inițiale de poluant, precum și a eficienței operației de curățire asupra gradelor de epurare și a fluxurilor de permeat.

Rezultatele privind influența concentrațiilor inițiale ale 2,4 diclorfenolului asupra valorilor gradelor de epurare obținute sunt prezentate în figurile 4.15 și 4.18.

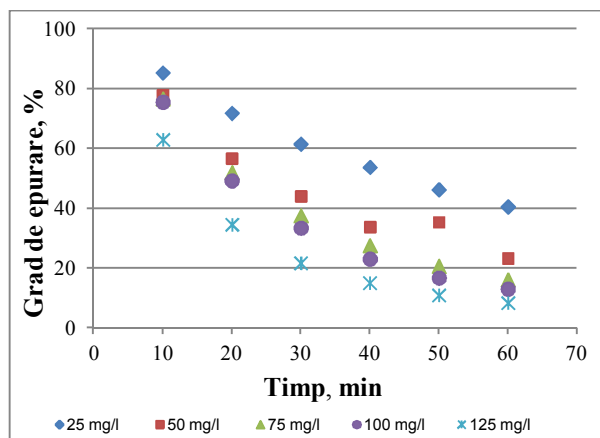


Figura 4.15. Variația gradelor de epurare pentru 2,4-diclorfenol, mod cross-flow, p = 5 bar

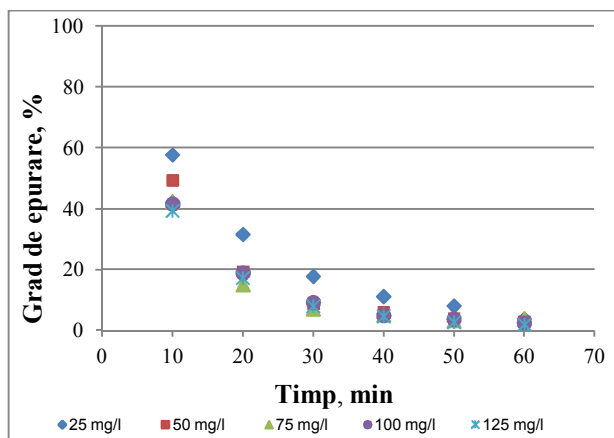


Figura 4.18. Variația gradelor de epurare pentru 2,4-diclorfenol, mod dead-end, p = 10 bar

Se observă faptul că valorile gradelor de epurare obținute pe durata unui test de nanofiltrare scad în timp, valorile gradelor de epurare situându-se între 85 și 3 %, în funcție de concentrația inițială a poluantului și presiunea de operare.

Din figura 4.19. se observă că fluxurile de permeat rămân constante în timp, în cazul testelor de nanofiltrare operate la presiuni mari și concentrații inițiale mari ale poluantului acestea scăzând ușor în timpul testelor de nanofiltrare.

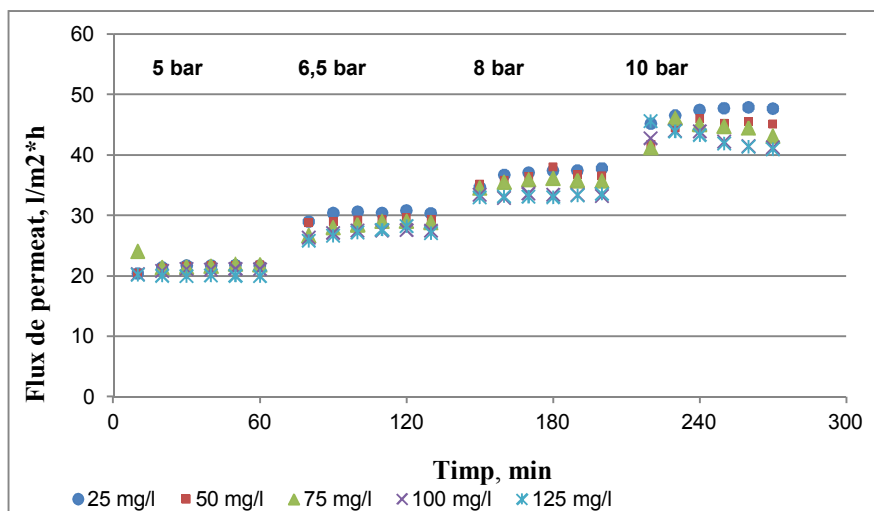


Figura 4.19. Variația fluxurilor de permeat, mod dead-end, 2,4-diclorfenol

Absența colmatării membranei de poliamidă este demonstrată de lipsa scăderii în timp a fluxurilor de permeat pe durata testelor de nanofiltrare. De asemenea, din figura 4.20 se poate observa că fluxurile de apă demineralizată realizate în modurile cross-flow și dead-end, ale membranei noi cu cele ale membranei uzate de poliamidă sunt aproximativ egale.

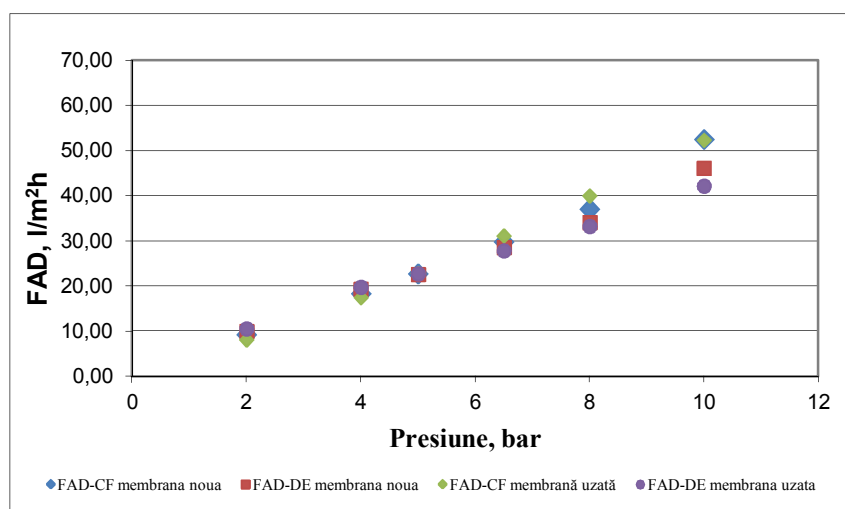


Figura 4.20. Comparatie între fluxurile medii de permeat la concentrații diferite ale 2,4 diclorfenolului

4.3. Analiza performanțelor procesului de nanofiltrare în condiții similare de operare pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate sintetice

Evaluarea performanțelor membranei de poliamidă operată în mod cross-flow la diferite presiuni de lucru pentru eliminarea celor doi poluanți organici prioritari poate fi efectuată prin intermediul următorilor parametri calitativi: valoarea medie a fluxului de apă demineralizată recuperat prin curățire fizică sau chimică, raportul timp de operare/timp de curățire, eficiența procesului în raport cu cantitatea de apă consumată pentru spălare față de cantitatea de permeat obținut, respectiv de gradul de epurare obținut. Această comparație este prezentată în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Rezultate comparative ale testelor de nanofiltrare operate în modul cross-flow

Caracteristici	4-clorfenol				2,4-diclorfenol			
Presiunea de operare, bar	5	6,5	8	10	5	6,5	8	10
Presiunea de spălare, bar	10	10	10	10	10	10	10	10
FAD membrană nouă, l/m ² *h	22,7	29,7	37,0	52,5	22,7	29,7	37,0	52,5
FAD la începutul testelor de UF, l/m ² *h	22,7	29,7	37,0	52,5	22,8	31,1	40,0	52,3
Număr teste de ultrafiltrare	5	5	5	5	5	5	5	5
Timp total de UF, h	5	5	5	5	5	5	5	5
Număr de spălări (S)	4	4	4	4	4	4	4	4
Timp total de spălare, h	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Număr de curățiri chimice (CCH)	1	1	1	1	1	1	1	1
Timp total CCH, h	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Volum permeat, l	2,58	3,63	4,68	6,23	2,86	3,99	4,93	6,38
Volum apă consumată pentru spălare, l	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Raport timp de operare/timp de curățire	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45
Eficiența procesului exprimată prin consumul de apă, %	negativă	negativă	negativă	11,7	negativă	negativă	negativă	13,8
Grad de epurare mediu, %	50 - 30	40 - 24	38 - 26	32 - 23	64 - 30	47 - 26	33 - 25	29-21
Soluție utilizată pentru CCH	soluție de HNO ₃ 0,3% / soluție NaOH pH=9,5							

Notă:

1. În calculul eficienței procedurii exprimată prin consumul de apă s-a utilizat formula 3.2.
2. În calculul volumului de apă consumată pentru spălare a fost considerată și apa demineralizată necesară curățirilor chimice.

În urma analizării rezultatelor obținute în cadrul seriilor de teste de nanofiltrare cu ape uzate sintetice conținând 4-clorfenol, respectiv 2,4-diclorfenol se poate observa că cele mai mari valori ale gradelor de epurare au fost obținute în cazul nanofiltrării efectuate în mod de operare cross-flow la presiuni mici de lucru și la concentrații mici ale poluantului. Din punctul de vedere al eficienței procesului de nanofiltrare exprimată prin consumul de apă utilizat pentru curățirea membranei observăm că eficiența procesului devine pozitivă în cazul testelor de nanofiltrare realizate la presiunea de 10 bar, însă valorile gradelelor de epurare sunt mai mici.

În ceea ce privește influența masei moleculare a poluanților asupra performanțelor procesului de nanofiltrare operat în mod cross-flow observăm că s-au obținut valori ale gradelor

de epurare mai mari în cazul nanofiltrării apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol la presiuni mici de operare, la presiuni mari de operare gradele de epurare fiind aproximativ egale pentru cei doi poluanți (figurile 4.21. - 4.24.).

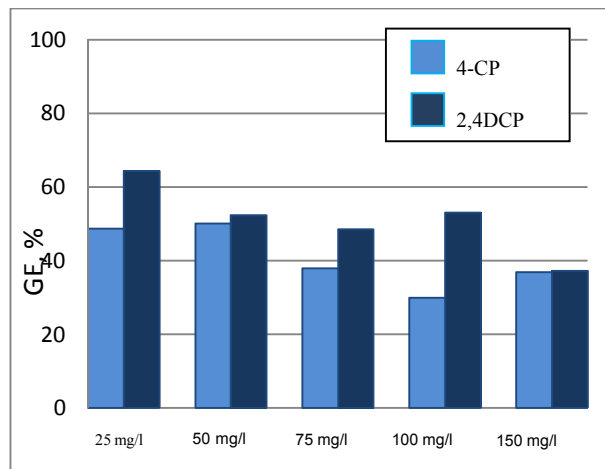


Figura 4.22. Comparatie GE medii pentru 4-CP și 2,4-DCP, p=5 bar

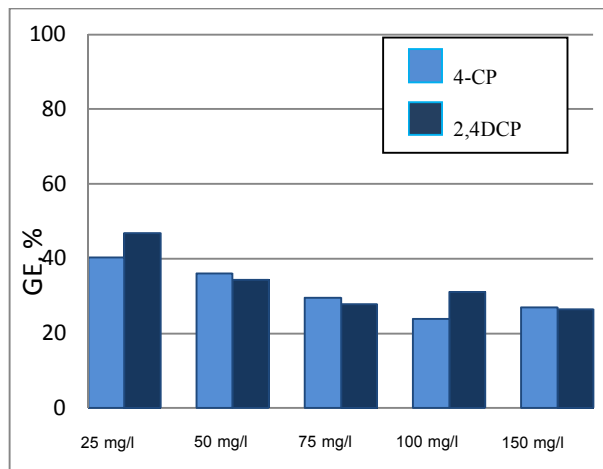


Figura 4.23. Comparatie GE medii pentru 4-CP și 2,4-DCP, p=6,5 bar

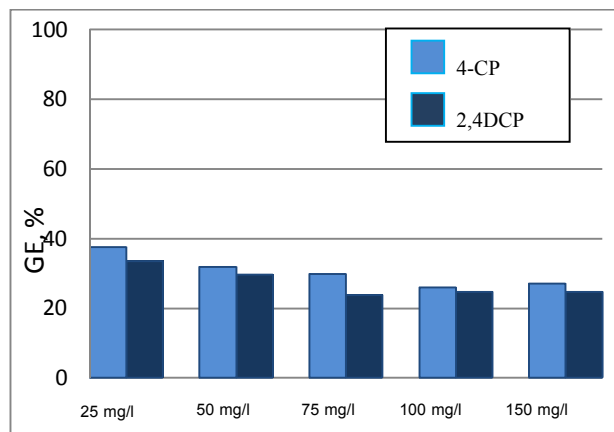


Figura 4.24. Comparatie GE medii pentru 4-CP și 2,4-DCP, p=8 bar

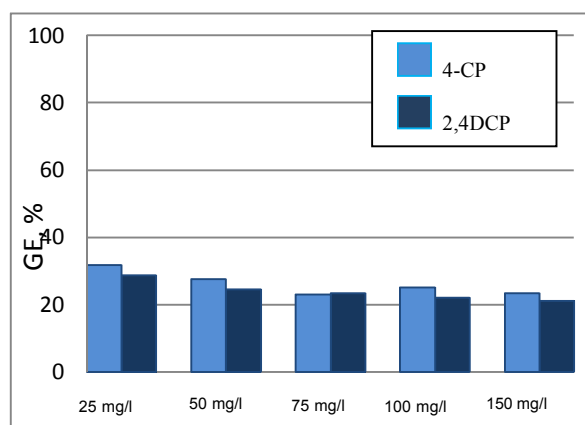


Figura 4.25. Comparatie GE medii pentru 4-CP și 2,4-DCP, p=10 bar

Analizând rezultatele obținute în timpul seriilor de teste de nanofiltrare a 4-clorfenolului și 2,4-diclorfenolului realizate la scară de laborator putem trage următoarele concluzii:

- Rezultatele experimentale obținute demonstrează faptul că este posibilă eliminarea prin nanofiltrare a poluanților organici prioritari cu moleculă mai mică decât capacitatea de retenție moleculară a membranei de poliamidă, cu eficiențe variabile în funcție de parametrii de operare (modul de operare, presiunea, gradul de curățire a membranei și timpul de lucru) și de caracteristicile apei uzate (concentrația inițială a poluantului).
- Gradele de epurare obținute în cadrul acestor teste de nanofiltrare realizate în modurile de operare cross-flow și dead-end pentru reținerea 4-clorfenolului, respectiv 2,4-diclorfenol prezintă profiluri descendente pe durata unui test, această comportare fiind mai accentuată la testele de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow pentru ambii poluanți, scăderea valorilor

gradelor de epurare pe durata unui test fiind accentuată atât de presiunea de lucru, cât și de creșterea concentrației inițiale de 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol. Valorile gradelor de epurare pentru 4-clorfenol variază între 89 și 2 %, respectiv 89 și 3 % pentru 2,4-diclorfenol în funcție de condițiile de operare și concentrația inițială a poluantului.

- În absența fenomenului de colmatare a membranei de nanofiltrare, operația de curățire a acesteia a fost necesară pentru eliminarea conținutului de 4-clorfenol, respectiv 2,4-diclorfenol reținut la nivelul membranei în timpul testelor de nanofiltrare. Valorile inițiale ale gradelor de epurare obținute în cadrul testelor de nanofiltrare la aceeași presiune de operare indică o eficiență relativ constantă a operației de curățire chimică a membranei de poliamidă.
- Operația de curățire a membranei prezintă o importanță deosebită în eficiența globală procesului, influențând productivitatea întregului sistem de ultrafiltrare. În cazul membranei de poliamidă, protocolul de curățire a implicat etape de spălare directă cu apă demineralizată, spălarea inversă nefiind indicată de producător datorită rezistenței mecanice slabe a membranei. Se poate concluziona că în cazul experimentelor cu ape uzate conținând 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol, operația de spălare directă cu apă demineralizată a avut o eficiență scăzută în eliminarea poluantului din/de pe membrană, fiind necesară aplicarea curățirii chimice a membranei.
- Din punctul de vedere al eficienței procesului de nanofiltrare exprimată prin consumul de apă utilizat pentru curățirea membranei observăm că procesul devine eficient în cazul testelor de nanofiltrare realizate la presiunea de 10 bar, însă valorile gradelor de epurare sunt mai mici comparativ cu cele obținute la presiuni mici de operare.

CAPITOLUL 5. Evaluarea rezultatelor cercetării și a posibilităților de transpunere la scară industrială

5.1. Analiza datelor experimentale prin metode de clasificare și regresie liniară

Analiza datelor experimentale prin metode de clasificare

Analiza datelor are un rol esențial în faza de experimentare, proiectare și de exploatare a instalațiilor industriale. **Clusterizarea** sau clasificarea, adeseori denumită și analiza grupurilor, presupune structurarea unei colecții de obiecte (sau tipare) în clase bazate pe similitudini.

Singura diferență între clasificare și regresie este tipul ieșirii: discret, respectiv continuu, ambele metode respectând aceeași idee de bază, și anume: învățarea unei relații între intrări (vectorul x) și ieșiri (y) din date. Astfel, clasificarea estimează o ieșire discretă y , numită „clasă”, pe când regresia estimează funcția h astfel încât $y \approx h(x)$ cu o anumită precizie.

În continuare este prezentată analiza datelor pentru ultrafiltrarea apelor uzate conținând 4-clorfenol la anumită concentrație inițială ($C_i=25$ mg/l), modul de operare cross-flow.

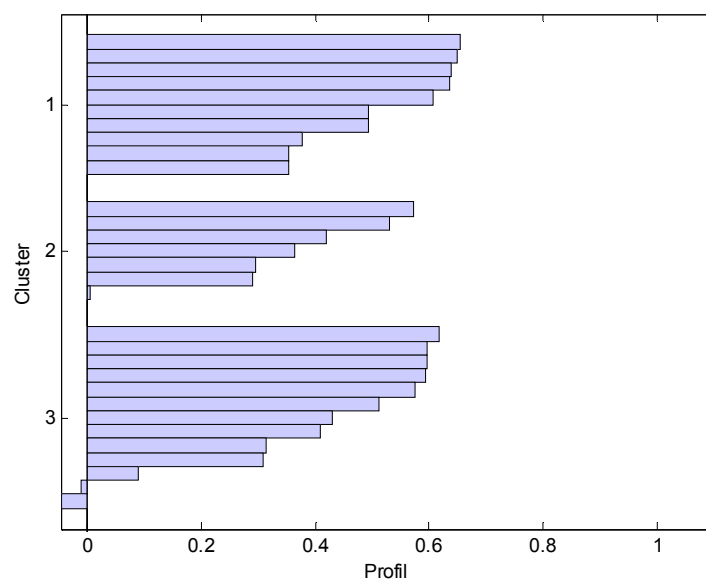


Figura 5.5. Analiza datelor pentru ultrafiltrarea apelor uzate conținând 4-clorfenol la anumită concentrație inițială ($C_i=25$ mg/l), modul de operare cross-flow

Rezultatele prezentate în figura 5.5. atestă o buna clasificare, cele trei clase având valori maxime apropiate și în proporții asemănătoare.

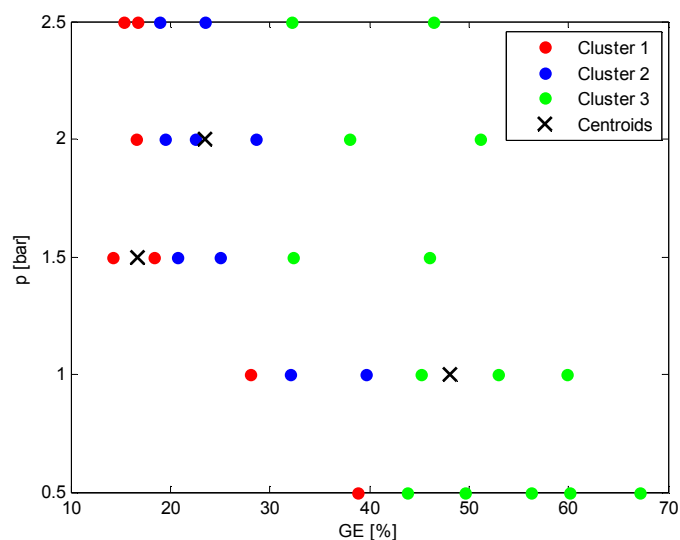


Figura 5.6. Poziționarea centroizilor claselor considerate.

În figura 5.6. sunt poziționați centroizii claselor considerate, asociind valoarea presiunii cu valoarea medie a gradului de epurare.

În figura 5.7. este prezentată variația gradului de epurare funcție de presiune și timp pentru concentrația inițială a 4-clorfenolului $C_i=25$ mg/l, în corelație cu clusterurile considerate.

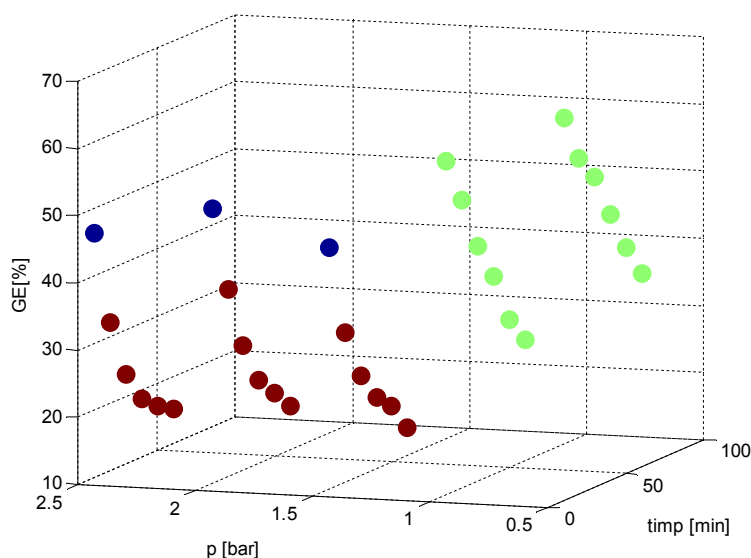


Figura 5.7. Variația gradului de epurare funcție de presiune și timp pentru $C_i=25$ mg/l, în corelație cu clusterelor considerate.

Analiza datelor experimentale prin modele de tip regresie liniară

În vederea analizei eficienței operaționale a proceselor studiate, precum și a analizei comparative a aceluiași proces de membrană în condiții diferite de operare a fost evaluată posibilitatea utilizării regresiei liniare în vederea estimării valorilor de ieșire din sistem (respectiv gradul de epurare care reprezintă unul dintre cele mai importante criterii tehnice de evaluare a performanțelor unui proces de epurare). În continuare sunt descrise expresiile matematice ale modelelor care descriu adecvat valorile variațiilor gradului de epurare în funcție de presiune, timpul testului de ultrafiltrare/ nanofiltrare și fluxul de permeat.

A. Proces de ultrafiltrare, modul de operare cross-flow, poluant model 4CP

Pentru valori ale concentrațiilor inițiale C_i constante pe parcursul testelor de ultrafiltrare realizate în modul de operare cross-flow, C_i având valorile de 25, 50, 75, 100, 125 mg/l, modelul de tip regresie liniară este prezentat de ecuația 5.1.

$$GE = 48.37 + 28.00 \cdot p - 0.63 \cdot timp + 4.85 \cdot flux \quad (5.1.)$$

Valorile pentru coeficientul de corelație și coeficientul de determinare sunt următoarele $R = 0.951$; $R^2 = 0.905$.

În figura 5.8 este prezentată variația gradelor de epurare funcție de timp, obținute în urma testelor de ultrafiltrare realizate în modul de operare cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 4CP (25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l și 125 mg/l).

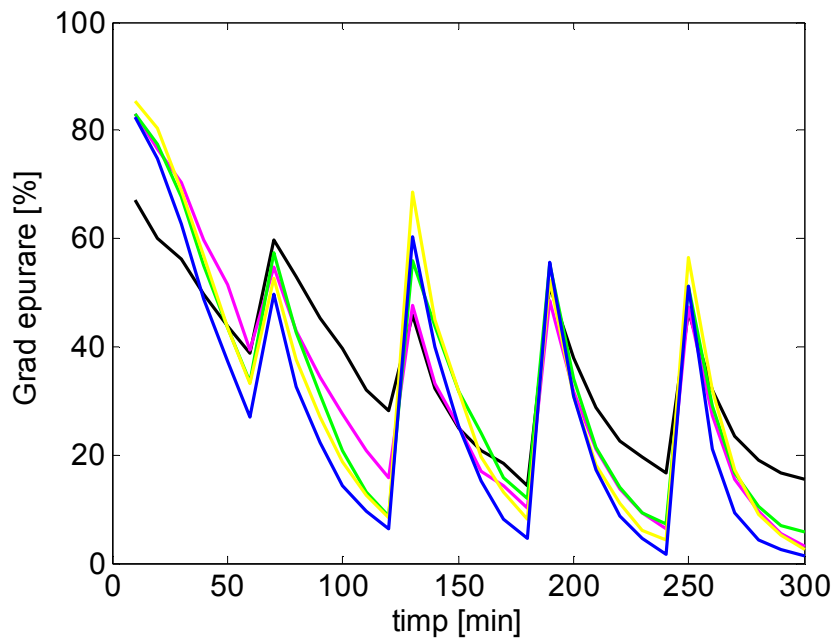


Figura 5.8. Variația gradului de epurare funcție de timp pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 4 CP (negru $C_i=25$ mg/l, violet $C_i=50$ mg/l, verde $C_i=75$ mg/l, galben $C_i=100$ mg/l, albastru $C_i=125$ mg/l)

B. Proces de ultrafiltrare, modul de operare dead-end, poluant model 4CP

Pentru valori ale concentrațiilor inițiale C_i constante pe parcursul testelor de ultrafiltrare realizate în modul de operare dead-end, C_i având valorile de 25, 50, 75, 100, 125 mg/l, modelul de tip regresie liniară este prezentat de ecuația 5.2.

$$GE = 8.52 + 190.82 \cdot p - 0.8 \cdot timp + 17.54 \cdot flux \quad (5.2.)$$

Valorile pentru coeficientul de corelație și coeficientul de determinare sunt următoarele $R = 0.947$; $R^2 = 0.896$.

În figura 5.10 este prezentată variația gradelor de epurare funcție de timp, obținute în urma testelor de ultrafiltrare realizate în modul de operare dead-end, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 4CP (25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l și 125 mg/l).

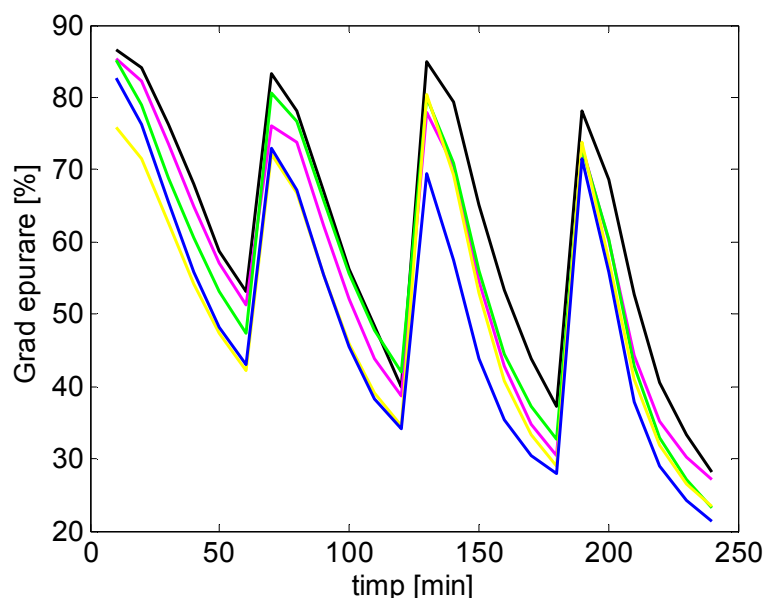


Figura 5.10. Variația gradului de epurare funcție de timp, modul dead-end, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 4 CP (negru $C_i=25$ mg/l, violet $C_i=50$ mg/l, verde $C_i=75$ mg/l, galben $C_i=100$ mg/l, albastru $C_i=125$ mg/l)

C. Proces de ultrafiltrare, modul de operare cross-flow, poluant model 2,4 DCP

Pentru valori ale concentrațiilor inițiale C_i constante pe parcursul testelor de ultrafiltrare realizate în modul de operare cross-flow, C_i având valorile de 25, 50, 75, 100, 125 mg/l, modelul de tip regresie liniară este prezentat de ecuația 5.3.

$$GE = 31.57 + 94.82 \cdot p - 1.24 \cdot \text{timp} + 5.25 \cdot \text{flux} \quad (5.3.)$$

Valorile coeficientului de corelație și coeficientului de determinare sunt următoarele $R = 0.940$; $R^2 = 0.889$.

În figura 5.12. este prezentată variația gradelor de epurare funcție de timp, obținute în urma testelor de ultrafiltrare realizate în modul de operare cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 2,4DCP (25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l și 125 mg/l).

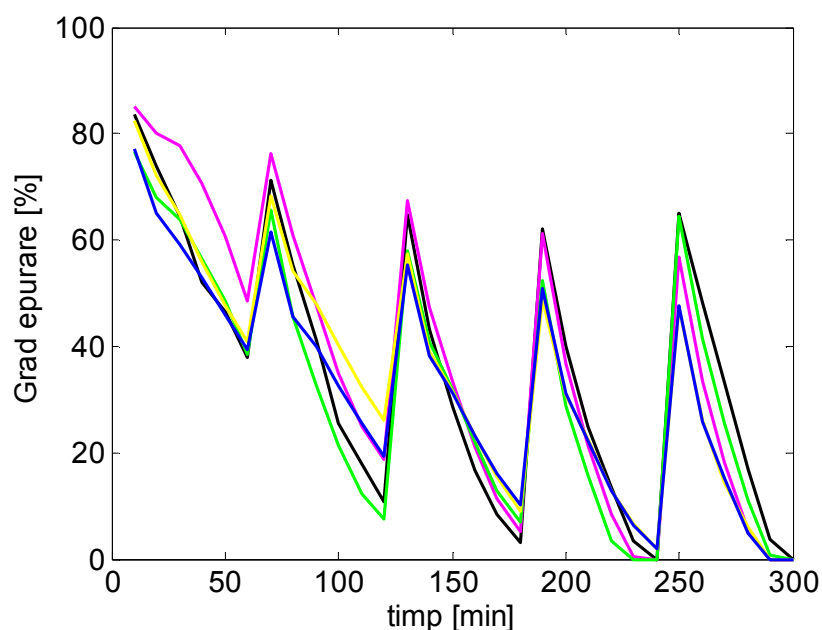


Figura 5.12. Variația gradului de epurare funcție de timp, modul cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale 2,4 DCP (negru $C_i=25$ mg/l, violet $C_i=75$ mg/l, verde $C_i=75$ mg/l, galben $C_i=100$ mg/l, albastru $C_i=125$ mg/l)

În tabelul 5.1 se prezintă valorile medii ale gradelor de epurare pentru seturi de date la concentrații inițiale constante, pentru a putea realiza o comparare a datelor experimentale pentru procesul de ultrafiltrare, în condiții diferite de operare. Valorile medii s-au calculat utilizând regresiiile prezentate anterior, în care s-au considerat variațiile gradului de epurare în funcție de presiune, timpul testului de ultrafiltrare și fluxul de permeat.

Se observa că, indiferent de presiunea aplicată, variațiile fluxului de permeat, sau modul de operare, cea mai eficientă variantă pentru tipurile de membrane utilizate experimental este utilizarea unor concentrații destul de mici a poluantului model în apele uzate, care permite obținerea celor mai bune grade de epurare ale efluentului. Aceasta caracteristică este specifică membranelor de ultrafiltrare utilizate.

Tabelul 5.1. Valori medii ale gradului de epurare pentru seturi de date la concentrații inițiale constante, ultrafiltrare

Poluant Mod lucru \ C_i	25 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l	125 mg/l
4 CP, Cross-flow	35.31	32.61	32.10	31.88	27.64
4 CP, Dead-end	61.05	55.94	55.91	51.15	49.56
2,4 CP, Cross-flow	35.20	37.11	31.78	34.19	31.90

D. Proces de nanofiltrare, modul de operare cross-flow, poluant model 4 CP

Pentru valori ale concentrațiilor inițiale C_i constante pe parcursul testelor de nanofiltrare realizate în modul de operare cross-flow, C_i având valorile de 25, 50, 75, 100, 125 mg/l, modelul de tip regresie liniară este prezentat de ecuația 5.4.

$$GE = 31.32 + 16.27 \cdot p - 0.865 \cdot timp + 6.10 \cdot flux \quad (5.4.)$$

Valorile coeficientului de corelație și coeficientului de determinare sunt $R = 0.964$; $R^2 = 0.931$.

În figura 5.13. este prezentată variația gradelor de epurare funcție de timp, obținute în urma testelor de nanofiltrare realizate în modul de operare cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 4CP (25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l și 125 mg/l).

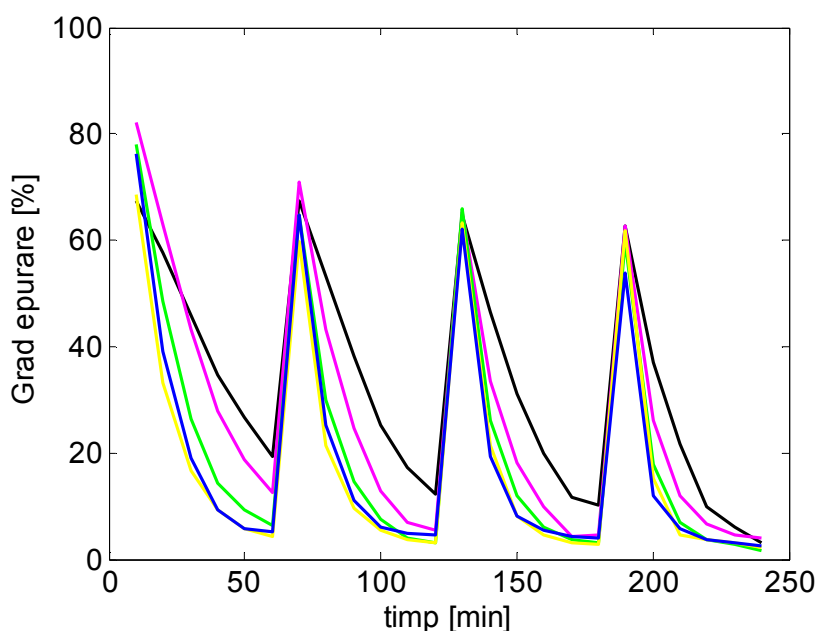


Figura 5.13. Variația gradului de epurare funcție de timp, modul cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale 4 CP (negru $C_i=25$ mg/l, violet $C_i=75$ mg/l, verde $C_i=75$ mg/l, galben $C_i=100$ mg/l, albastru $C_i=125$ mg/l)

E. Proces de nanofiltrare, modul de operare dead-end, poluant model 4 CP

Pentru valori ale concentrațiilor inițiale C_i constante pe parcursul testelor de nanofiltrare realizate în modul de operare dead-end, concentrațiile inițiale având valorile de 25, 50, 75, 100, 125 mg/l, modelul de tip regresie liniară este prezentat de ecuația 5.5.

$$GE = 34.71 + 23.38 \cdot p - 0.91 \cdot timp + 0.44 \cdot flux \quad (5.5.)$$

Valorile coeficientului de corelație și coeficientului de determinare sunt următoarele $R = 0.974$; $R^2 = 0.948$.

În figura 5.14. este prezentată variația gradelor de epurare funcție de timp, obținute în urma testelor de nanofiltrare realizate în modul de operare dead-end, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 4CP (25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l și 125 mg/l).

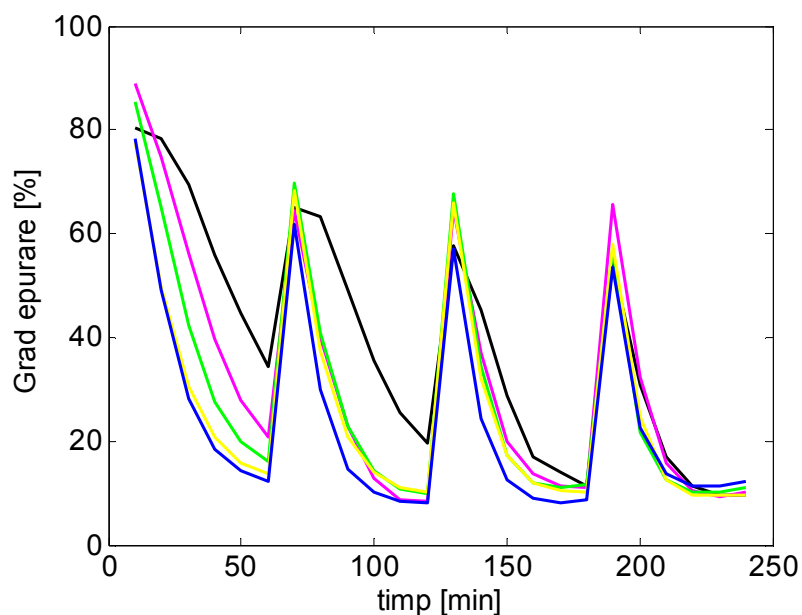


Figura 5.14. Variația gradului de epurare funcție de timp, modul dead-end, pentru diferite valori ale concentrației inițiale 4 CP (negru $C_i=25$ mg/l, violet $C_i=75$ mg/l, verde $C_i=75$ mg/l, galben $C_i=100$ mg/l, albastru $C_i=125$ mg/l)

F. Proces de nanofiltrare, modul de operare cross-flow, poluant model 2,4 DCP

Pentru valori ale concentrațiilor inițiale constante pe parcursul testelor de nanofiltrare realizate în modul de operare cross-flow, concentrațiile inițiale având valorile de 25, 50, 75, 100, 125 mg/l, modelul de tip regresie liniară este prezentat de ecuația 5.6.

$$GE = 19.14 + 47.44 \cdot p - 0.647 \cdot \text{timp} - 6.19 \cdot \text{flux} \quad (5.6.)$$

Valorile coeficientului de corelație și coeficientului de determinare sunt următoarele $R = 0.981$; $R^2 = 0.963$.

În figura 5.15. este prezentată variația gradelor de epurare funcție de timp, obținute în urma testelor de nanofiltrare realizate în modul de operare cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale de 2,4DCP (25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l și 125 mg/l).

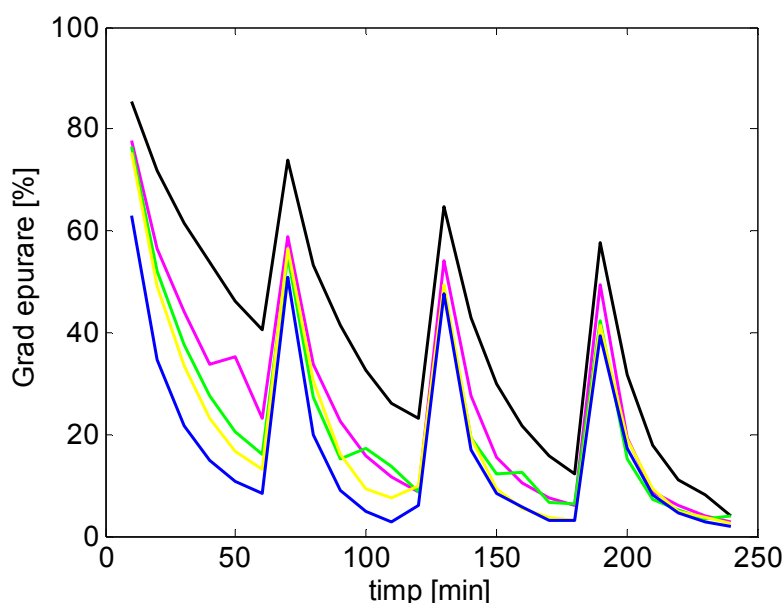


Figura 5.15. Variația gradului de epurare funcție de timp, modul cross-flow, pentru diferite valori ale concentrației inițiale 2,4 DCP (negru $C_i=25$ mg/l, violet $C_i=75$ mg/l, verde $C_i=75$ mg/l, galben $C_i=100$ mg/l, albastru $C_i=125$ mg/l)

În tabelul 5.2 se prezintă valorile medii ale gradului de epurare pentru seturi de date la concentrații inițiale constante, pentru a putea realiza o comparare a datelor experimentale pentru procesul de nanofiltrare, în condiții diferite de operare. Valorile medii s-au calculat utilizând regresiiile prezentate anterior, în care s-au considerat variațiile gradului de epurare în funcție de presiune, timpul testului de nanofiltrare și fluxul de permeat.

Se observă că, indiferent de presiunea aplicată, variațiile fluxului de permeat, sau modul de operare, cea mai eficientă variantă pentru tipurile de membrane de nanofiltrare utilizate experimental este utilizarea unor concentrații mici a poluantului model în apele uzate, care permite obținerea celor mai bune grade de epurare ale efluentului. Această caracteristică este specifică membranelor de nanofiltrare utilizate.

Tabel 5.2. Valori medii ale gradului de epurare pentru seturi de date la concentrații inițiale constante, nanofiltrare

Ci					
Poluant	25 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l	125 mg/l
Mod lucru					
4 CP, Cross-flow	32.89	27.61	21.48	18.11	18.99
4 CP, Dead-end	38.63	31.98	29.23	26.72	24.11
2,4 DCP, Cross-flow	38.60	26.40	22.92	21.32	16.90

Valorile foarte bune ale coeficienților de corelație și coeficienților de determinare validează modelele liniare rezultate și scot în evidență faptul că alegerea/găsirea altor modele matematice nu are suport experimental-practic.

5.2. Transpunerea la scară industrială a proceselor

Transpunerea la scară superioară a proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare constituie o etapă importantă în implementarea acestor procese în epurarea avansată a apelor uzate în vederea recirculării/reutilizării sau deversării receptori naturali. O strategie de realizare a transpunerii la scară superioară a proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare, care să descrie în detaliu procesele, trebuie să țină cont de parametrii care influențează operarea eficientă a proceselor de membrană, cum ar fi caracteristicile membranelor și a apelor uzate, condițiile optime de operare, precum și o configurație corespunzătoare a modulelor de membrană care să permită maximizarea performanțelor tehnico-economice ale unui sistem de ultrafiltrare sau nanofiltrare.

Etapile realizării procesului de transpunere la scară industrială a proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare sunt prezentate în figura 5.16.

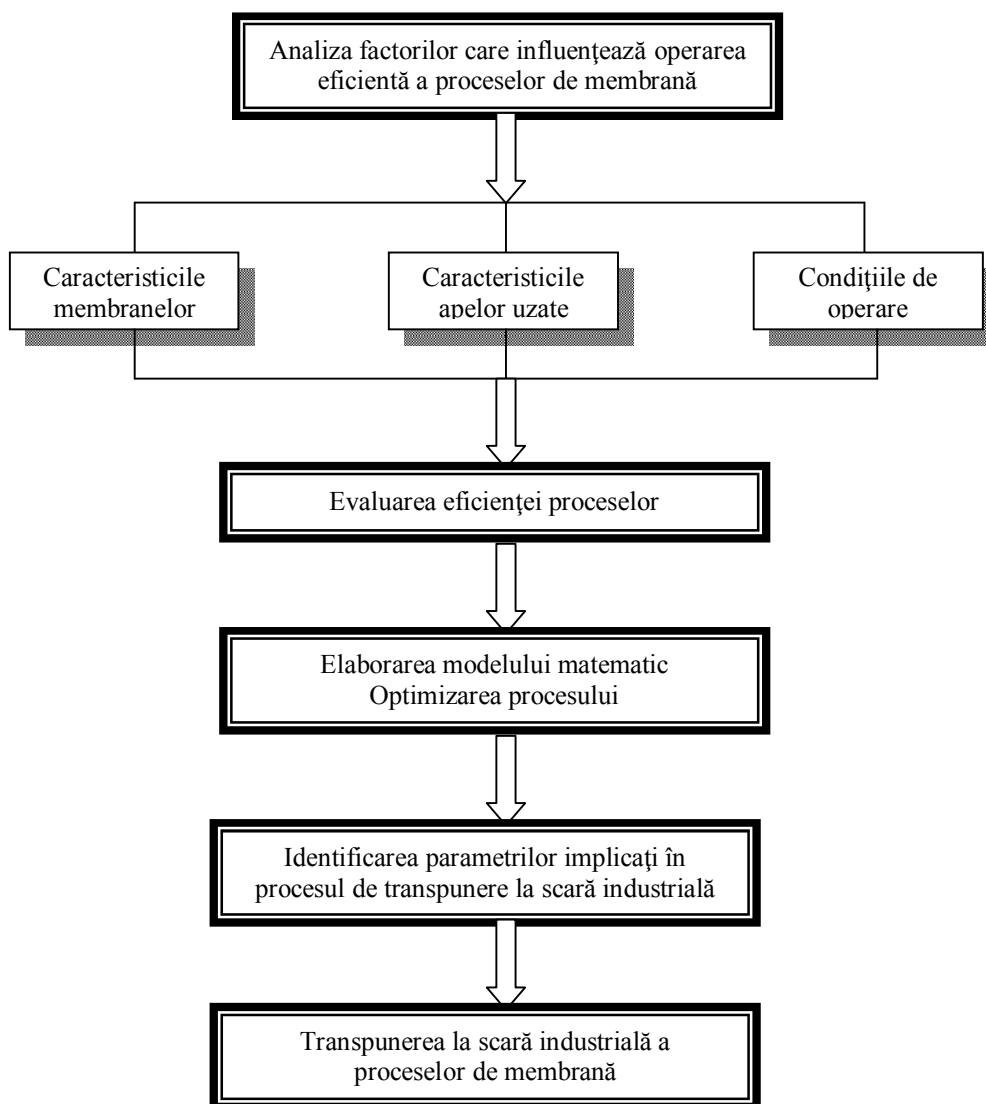


Figura 5.16. Etapele realizării procesului de transpunere la scară superioară

Pentru transpunerea la scară a proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare se stabilesc criteriile de similitudine care prezintă importanță în operațiile de separare studiate. Dacă aceste criterii sunt compatibile, se calculează rapoartele de scară și se pun în evidență efectele de scară, pentru care vor trebui aduse corecții. În cazul în care este necesară modificarea unor condiții de operare ale instalației, se vor utiliza modele de scară (Petrescu et al., 2011). Transpunerea de la scară de laborator la cea industrială, sau invers, poate fi afectată de o serie de erori. Pentru evitarea acestora se recomandă studierea următoarelor grupe de factori:

- factori dimensionali și temporali. Factorul dimensional indică modul în care dimensiunile geometrice influențează fluxurile de materiale și de energie. Pentru procesele de separare fluxul transferat depinde de suprafața interfeței sau de suprafața interfeței raportată la unitatea de volum (suprafața specifică). Factorul temporal indică modul în care variază viteza proceselor în timp. Pentru procesele care se desfășoară cu viteză constantă ambii factori sunt incluși în coeficientul global de transfer. La procese nestaționare, factorul temporal apare în ecuații sub formă diferențială.
- parametrii procesului sunt variabilele independente care influențează procesul: temperatura, presiunea, viteza de curgere, timpul de staționare etc.
- proprietățile fizice și chimice ale componentilor din sistem. Dacă în model și în prototip se utilizează aceleași substanțe, în aceleași condiții, proprietățile lor nu mai prezintă importanță, deoarece nu apar în ecuațiile de scară.
- factori numerici reprezentați de constantele adimensionale care apar în ecuațiile criteriale care descriu procesul studiat. Dacă în model și prototip se respectă rapoartele geometrice de formă, în ecuațiile de scară nu mai apar factori numerici.

Transpunerea la scară este valabilă numai dacă nu există criterii de similitudine incompatibile. Pentru un proces de ultrafiltrare sau nanofiltrare este necesară planificarea și luarea în considerare a variabilelor de sistem. Variabilele care influențează procesul sunt: geometria modulului de ultrafiltrare, presiunea, temperatura, proprietățile fizice ale lichidului, tipul și structura membranei utilizate, viteza de curgere a lichidului, modul de operare (contactare).

Din punct de vedere hidrodinamic transpunerea la scară se face în funcție de un singur criteriu de similitudine. Pentru a stabili acest criteriu, trebuie să se analizeze care dintre cauzele rezistenței la curgere (inerția, frecarea, gravitația, forța interfacială) este rezistența determinantă. Dacă sistemele sunt neomologe, transpunerea la scară se face în raport cu criteriile: $Re = Re'$ și $Fr = Fr'$ ($Fr = v^2 / L \cdot g$). Conform acestor criterii rezultă :

$$v^0 = (L^0)^{3/2} \text{ adică: } v' = v \cdot (L^0)^{3/2}$$

În prototip se va lucra cu un fluid a cărui vâkozitate cinematică este de $(L^0)^{3/2}$ ori mai mare decât a fluidului din model.

Pentru un proces de curgere prin convecție forțată este valabilă ecuația:

$Eu = C Re^x$, în care Eu este criteriul Euler, definit ca:

$$Eu = \frac{\Delta p \cdot L}{\eta \cdot v}$$

Dacă modelul și prototipul sunt similare geometric, dar nesimilare dinamic sau termic, se poate scrie:

$$\frac{\Pi'_1}{\Pi_1} = \left(\frac{\Pi'_2}{\Pi_2} \right)^x$$

$$\frac{\Delta p \cdot L}{\eta \cdot v} = C \left(\frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} \right)^x \quad \text{și} \quad \frac{\Delta p' \cdot L'}{\eta' \cdot v'} = C \left(\frac{\rho' \cdot v' \cdot L'}{\eta'} \right)^x$$

sau:

$$\frac{\Delta p^0 \cdot L^0}{\eta^0 \cdot v^0} = \left(\frac{\rho^0 \cdot v^0 \cdot L^0}{\eta^0} \right)^x \quad (L^0 = L'/L)$$

Dacă se lucrează cu sisteme omologe: $\rho^0 = 1$ și $\eta^0 = 1$.

Se obțin următoarele ecuații de scară:

1. pentru debitul volumic: $M_v^0 = v^0 (L^0)^2$
2. pentru pierderea de presiune: $\Delta p^0 = \frac{(v^0)^{1+x}}{(L^0)^{1-x}}$
3. pentru putere (consum de energie): $P^0 = M_v^0 \cdot \Delta p^0 = (v^0)^{2+x} \cdot (L^0)^{1+x}$

Indicele Reynolds (x) are valori de 0.8 – 0.85 la viteze moderate de curgere, iar la viteze mare tinde către valoarea 1.

Pentru un proces de transfer de masă, fluxul transferat este dat de ecuația:

$$N^0 = (v^0)^{x_m} \cdot (L^0)^{1+x_m}$$

În care indicele Reynolds pentru transferul de masă (x_m) are valoarea 0.8 în coloane cu film lichid sau la curgerea peste suprafețe plane și 0.5 – 0.6 la curgerea prin straturi granulare.

5.3. Demonstrarea posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării

Demonstrarea posibilităților de aplicare și a utilității soluțiilor elaborate prin transpunerea la scară industrială a procesului de epurare avansată este prezentat în figura 5.21.

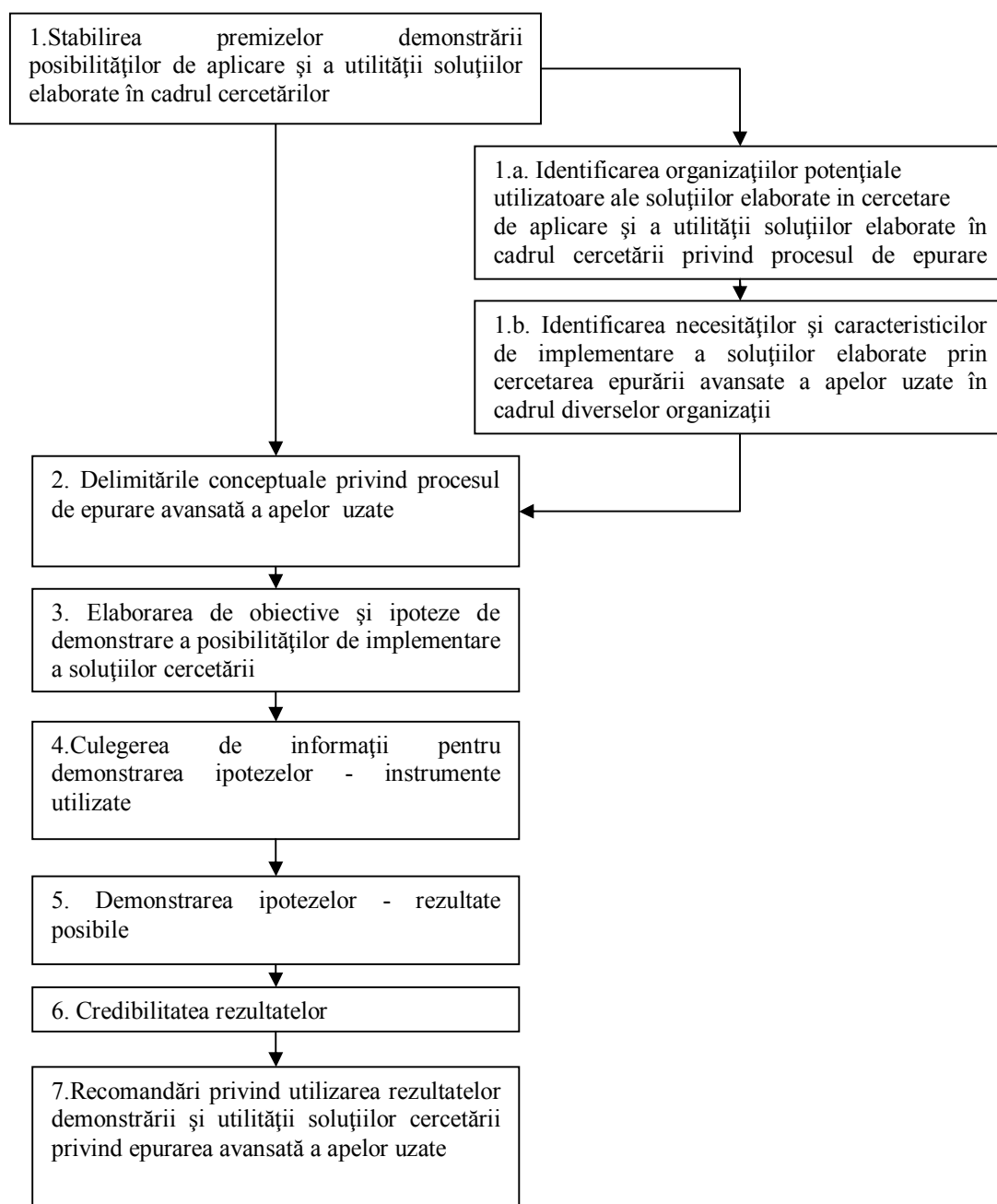


Figura 5.21. Metodologia de demonstrare a posibilităților de aplicare și a utilității soluțiilor elaborate prin transpunere la scară industrială a procesului de epurare avansată

5.3.1.. Stabilirea premizelor demonstrării posibilităților de aplicare și a utilității soluțiilor elaborate în cadrul activităților de cercetare

a. Identificarea organizațiilor potențiale utilizatoare ale soluțiilor elaborate în cercetare

Perioada dificilă prin care trec încă multe dintre firmele românești face ca preocuparea managerilor să se concretizeze mai mult asupra obținerii profitului imediat și mai rar asupra unor aspecte precum prevenirea poluării și realizarea, la nivelul organizațiilor, a obiectivelor de protecție a mediului. În multe situații, managerii nu consideră protecția mediului ca fiind o problemă stringentă a firmei, mai ales în situația în care aceasta se încadrează în limitele admise de normele naționale de protecția mediului. Criteriile de identificare a organizațiilor potențiale

utilizatoare ale soluțiilor cercetării privind epurarea avansată a apelor uzate sunt următoarele: profilul de activitate, procesul tehnologic, epurarea apelor uzate, profit, cifra de afaceri, management, certificări, amplasament, rezervele de apă ale zonei.

Pentru fiecare din aceste criterii sunt definite 3 clase de răspunsuri în care organizațiile se pot încadra, în conformitate cu reprezentarea din figura 5.22.

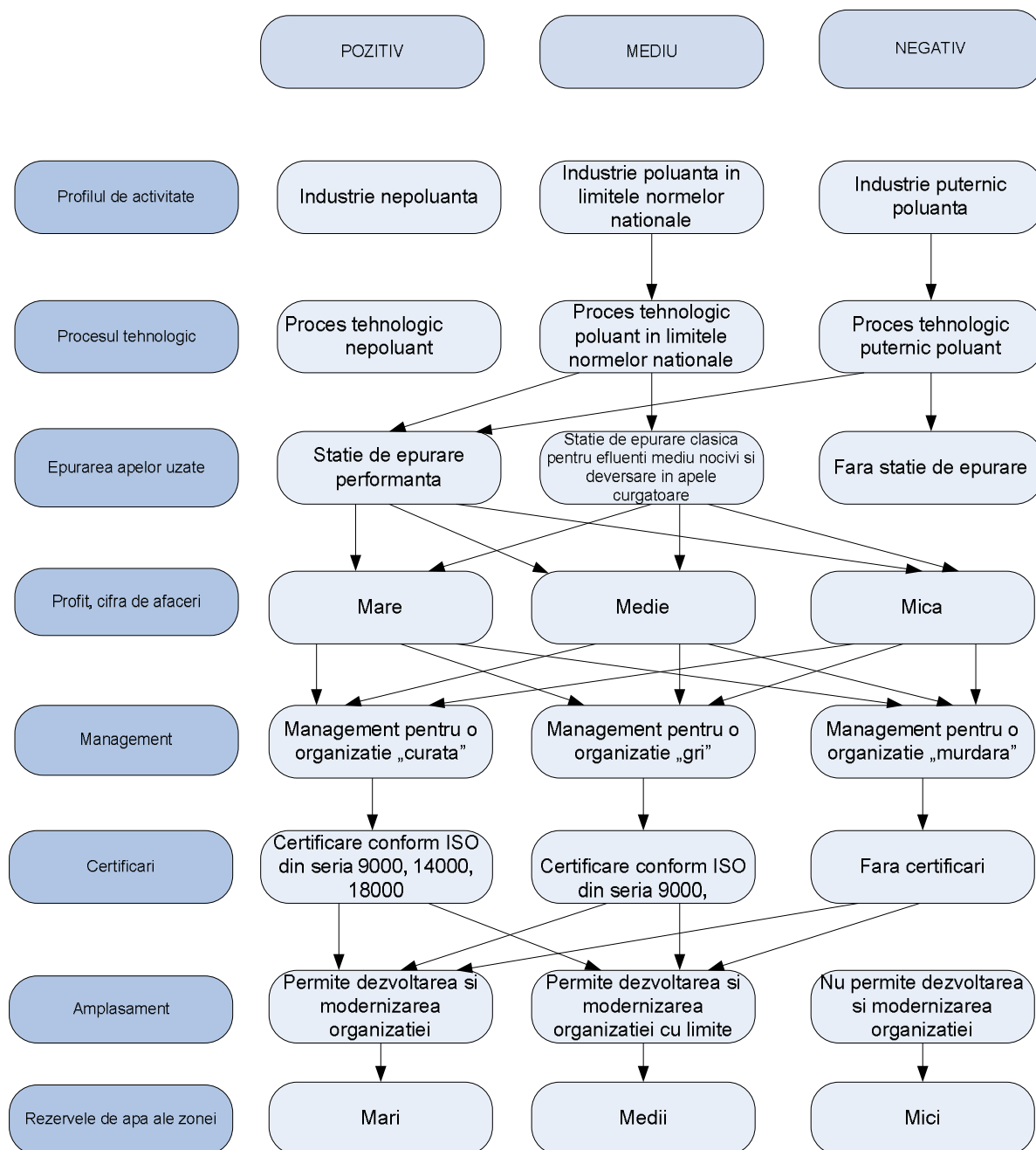


Figura 5.22. Criterii de identificare a organizatiilor potențial utilizatoare ale cercetarilor privind transpunerea la scară industrială a procesului de epurare avansată

5.3.2. Elaborarea de obiective și ipoteze de demonstrare a posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării

Obiectivele pe care le propunem pentru demonstrarea posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării sunt: evidențierea necesității demonstrării posibilităților de implementare a

soluțiilor cercetării privind epurarea avansată a apelor uzate în vederea recirculării; tipurile de organizații potențiale beneficiare a cercetărilor și specificarea necesităților care determină implementarea soluțiilor cercetării ; identificarea posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării pe tipuri de organizații în raport cu necesitățile specifice.

Metodologia de transfer integrat tehnologie-management a fost implementată la o societate din industria producerii de celuloză și hârtie conform etapelor din figura 5.25.

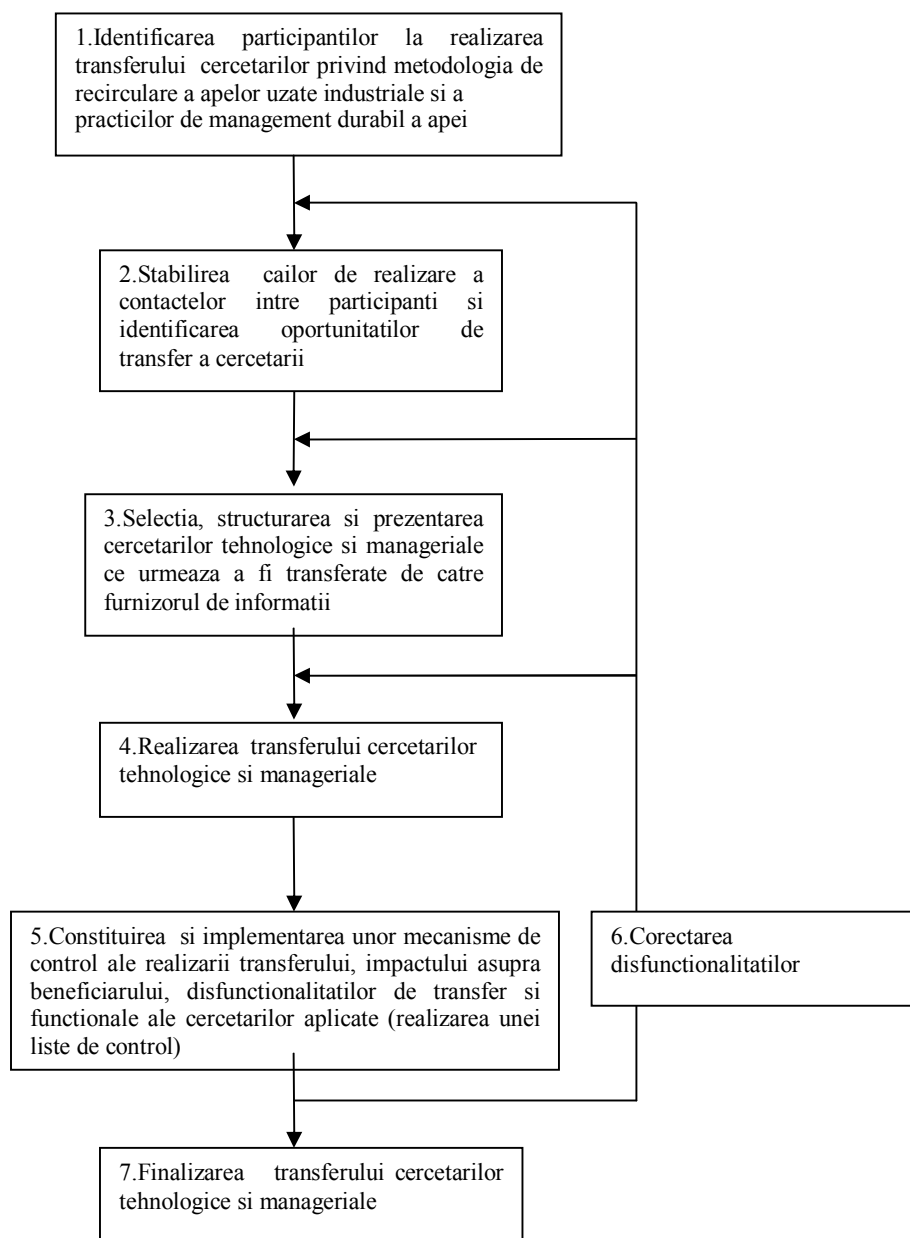


Figura 5.25. Metodologia de realizare a transferului cercetarilor tehnologice si manageriale privind tehnologia de recirculare a apelor uzate industriale

Concluzii generale

Această lucrare aduce **contribuții originale la studiul eficientizării proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare utilizate în epurarea avansată a apelor uzate, precum și la evaluarea rezultatelor cercetărilor și a posibilităților de transpunere la scară industrială a proceselor**, având la bază un concept unitar de realizare a cercetărilor.

Necesitatea și oportunitatea acestui studiu complex este fundamentată în primul capitol unde este prezentată importanța practicilor de management durabil al resurselor de apă și al necesității protejării și conservării resurselor naturale de apă, prin implementarea tehnologiilor avansate de epurare a apelor uzate, precum și particularitățile proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare.

Strategia și programul experimental prezentate în capitolul al doilea au fost concepute astfel încât să fie posibilă realizarea unui studiu complet și coerent privind analiza factorilor de influență asupra performanțelor tehnico-economice ale proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare, precum și a proceselor combinate de oxidare avansată și ultrafiltrare.

Rezultatele experimentale prezentate în capitolul al treilea al tezei de doctorat realizate pe instalația de ultrafiltrare la nivel de laborator, au pus în evidență următoarele aspecte:

- Eliminarea prin ultrafiltrare a poluanților organici prioritari cu moleculă mai mică decât capacitatea de retenție moleculară a membranei este posibilă, cu eficiențe variabile în funcție de parametrii de operare (modul de operare, presiunea, gradul de curățire a membranei și timpul de lucru) și de caracteristicile apei uzate (concentrația inițială a poluantului).
- Gradele de epurare obținute în cadrul acestor teste de ultrafiltrare realizate în modurile de operare cross-flow și dead-end pentru reținerea 4-clorfenolului, respectiv 2,4-diclorfenol prezintă profiluri descendente pe durata unui test, această comportare fiind mai accentuată la testele de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow pentru ambii poluanți, scăderea valorilor gradelor de epurare pe durata unui test fiind accentuată atât de presiunea de lucru, cât și de creșterea concentrației inițiale de 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol.
- Valorile gradelor de epurare medii obținute pe durata testelor de ultrafiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol, prezintă o eficiență mai mare în cazul modului de operare dead-end, acestea fiind cuprinse între 68% la concentrații inițiale ale poluantului și presiuni de operare mici, și 40% la concentrații inițiale mari ale poluantului și presiuni mari de operare. În cazul ultrafiltrării apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol, cele mai bune rezultate au fost obținute, de asemenea, în cazul modului de operare dead-end, acestea variind între 75 - 45%, în funcție de presiunea de operare și concentrația inițială a 2,4-diclorfenolului.

- Profilurile fluxurilor de permeat obținute în cadrul testelor de ultrafiltrare nu înregistrează scăderi, acestea fiind constante pe durata testelor de ultrafiltrare permițând astfel comparația cu valorile fluxurilor de apă demineralizată.
- În absența fenomenului de colmatare a membranei de ultrafiltrare, operația de curățire a acesteia a fost necesară pentru eliminarea conținutului de 4-clorfenol, respectiv 2,4-diclorfenol reținut la nivelul membranei în timpul testelor de ultrafiltrare. Valorile inițiale ale gradelor de epurare obținute în cadrul testelor de ultrafiltrare la aceeași presiune de operare indică o eficiență relativ constantă a operației de curățire chimică a membranei de acetat de celuloză. De asemenea, curățirea chimică a membranei de acetat de celuloză cu acid azotic a modificat ușor caracteristicile membranei, ducând la o creștere a permeabilității membranei pe durata testelor de ultrafiltrare, în comparație cu permeabilitatea inițială a membranei. Absența colmatării membranei de acetat de celuloză a fost demonstrată și prin investigații de microscopie electronică de baleiaj (SEM).
- Operația de curățire a membranei prezintă o importanță deosebită în eficiența globală procesului, influențând productivitatea întregului sistem de ultrafiltrare. În cazul membranei de acetat de celuloză, protocolul de curățire a implicat etape de spălare directă cu apă demineralizată, spălarea inversă nefiind indicată de producător datorită rezistenței mecanice slabe a membranei. Se poate concluziona că în cazul experimentelor cu ape uzate conținând 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol, operația de spălare directă cu apă demineralizată a avut o eficiență scăzută în eliminarea poluantului din/de pe membrană, fiind necesară aplicarea curățirii chimice a membranei cu HNO_3 , fapt care a condus la modificarea proprietăților acesteia, prin creșterea permeabilității.
- Tot în cadrul acestui capitol au fost efectuate teste combinate de oxidare catalitică și ultrafiltrare utilizând ape uzate conținând 4-clorfenol (utilizat ca poluant model) realizate în mod dead-end pe membrana de acetat de celuloză. Rezultatele experimentale au confirmat faptul că procesul combinat de oxidare catalitică (proces Fenton eterogen) și ultrafiltrare este fezabil pentru eliminarea poluanților organici prioritari din apele uzate. În cazul procesului de oxidare catalitică, creșterea raportului stoechiometric 4-CP: H_2O_2 de la 20 la 90%, a condus la o creștere a gradelor de epurare pentru CCO-Cr de la 47 la 60%, pentru COT de la 51 la 53%, iar pentru 4-CP de la 95 la 100%. Toxicitatea efluenților rezultați în urma procesului de oxidare catalitică scade semnificativ odată cu creșterea raportului stoechiometric 4-CP: H_2O_2 .
- În ceea ce privește procesul de ultrafiltrare, în urma realizării testelor s-a constatat faptul că acest proces prezintă eficiență mare, în special pentru eliminarea compușilor cu masă moleculară mare proveniți de la degradarea 4-clorfenolului în timpul procesului de oxidare în condițiile utilizării rapoartelor substoechiometrice 4-CP: H_2O_2 . Procesul de ultrafiltrare

prezintă o eficiență mare în eliminarea, în special a compușilor cu masă moleculară mare, care sunt răspunzători pentru culoarea efluentului provenit de la oxidarea catalitică, valoarea gradului de epurare fiind de 67% în cazul ultrafiltrării efluentului provenit de la oxidarea catalitică având valoarea raportului stoechiometric de 20% R. De asemenea, pentru același efluent s-au obținut următoarele valori ale gradelor de epurare: 52% pentru 4-clorfenol, 26% pentru CCO-Cr și 40% pentru COT. Rezultatele obținute în urma testelor de toxicitate au scos în evidență faptul că ultrafiltrarea nu contribuie semnificativ la reducerea toxicității efluenților.

Rezultatele experimentale prezentate în capitolul patru al tezei de doctorat realizate pe instalația de nanofiltrare la nivel de laborator au pus în evidență următoarele aspecte:

- Eliminarea prin nanofiltrare a poluanților organici prioritari cu moleculă mai mică decât capacitatea de retenție moleculară a membranei de poliamidă este posibilă cu eficiențe variabile în funcție de parametrii de operare (modul de operare, presiunea, gradul de curățire a membranei și timpul de lucru) și de caracteristicile apei uzate (concentrația inițială a poluantului).
- Gradele de epurare obținute în cadrul acestor teste de nanofiltrare realizate în modurile de operare cross-flow și dead-end pentru reținerea 4-clorfenolului, respectiv 2,4-diclorfenol prezintă profiluri descendente pe durata unui test, această comportare fiind mai accentuată la testele de ultrafiltrare efectuate în mod cross-flow pentru ambii poluanți, scăderea valorilor gradelor de epurare pe durata unui test fiind accentuată atât de presiunea de lucru, cât și de creșterea concentrației inițiale de 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol. Valorile gradelor de epurare pentru 4-clorfenol variază între 89 și 2 %, respectiv 89 și 3 % pentru 2,4-diclorfenol în funcție de condițiile de operare și concentrația inițială a poluantului.
- În absența fenomenului de colmatare a membranei de nanofiltrare, operația de curățire a acesteia a fost necesară pentru eliminarea conținutului de 4-clorfenol, respectiv 2,4-diclorfenol reținut la nivelul membranei în timpul testelor de nanofiltrare. Valorile inițiale ale gradelor de epurare obținute în cadrul testelor de nanofiltrare la aceeași presiune de operare indică o eficiență relativ constantă a operației de curățire chimică a membranei de poliamidă.
- Operația de curățire a membranei prezintă o importanță deosebită în eficiența globală procesului, influențând productivitatea întregului sistem de ultrafiltrare. În cazul membranei de poliamidă, protocolul de curățire a implicat etape de spălare directă cu apă demineralizată, spălarea inversă nefiind indicată de producător datorită rezistenței mecanice slabe a membranei. Se poate concluziona că în cazul experimentelor cu ape uzate conținând 4-clorfenol sau 2,4-diclorfenol, operația de spălare directă cu apă demineralizată a avut o

eficiență scăzută în eliminarea poluantului din/de pe membrană, fiind necesară aplicarea curățirii chimice a membranei.

- Valorile gradelor de epurare medii obținute pe durata testelor de nanofiltrare a apelor uzate sintetice conținând 4-clorfenol, prezintă o eficiență mai mare în cazul modului de operare cross-flow, acestea fiind cuprinse între 50% la concentrații inițiale ale poluantului și presiuni de operare mici, și respectiv, 23 % la concentrații inițiale mari ale poluantului și presiuni mari de operare. În cazul nanofiltrării apelor uzate sintetice conținând 2,4-diclorfenol, cele mai bune rezultate au fost obținute, de asemenea, în cazul modului de operare cross-flow, acestea variind între 64-21%, în funcție de presiunea de operare și concentrația inițială a 2,4-diclorfenolului.

În vederea analizei eficienței operaționale a proceselor studiate, precum și a analizei comparative a aceluiași proces de membrană în condiții diferite de operare, în prima parte a capitolului 5 a fost evaluată posibilitatea utilizării metodelor de clasificare și regresie liniară în vederea estimării valorilor de ieșire din sistem (respectiv gradul de epurare care reprezintă unul dintre cele mai importante criterii tehnice de evaluare a performanțelor unui proces de epurare). Cu ajutorul regresiei matematice au fost obținute expresiile matematice ale modelelor care descriu adecvat valorile variațiilor gradului de epurare în funcție de presiune, timpul testului de ultrafiltrare/nanofiltrare și fluxul de permeat. Valorile foarte bune ale coeficienților de corelație (R) de peste 0,940 și coeficienților de determinare (R^2) de peste 0,889 validează modelele liniare rezultate pentru seriile de teste de ultrafiltrare și nanofiltrare. S-a observat că indiferent de presiunea aplicată, variațiile fluxului de permeat sau modul de operare, cea mai eficientă variantă pentru tipurile de membrane utilizate experimental este utilizarea unor concentrații destul de mici a poluantului model în apele uzate, care permite obținerea celor mai bune grade de epurare ale efluentului.

În partea a doua a capitolului 5 au fost studiate transpunerea la scară a proceselor tehnologice, precum și demonstrarea posibilităților de implementare a soluțiilor cercetării. O strategie de realizare a transpunerii la scară superioară a proceselor de ultrafiltrare și nanofiltrare, care să descrie în detaliu procesele, trebuie să țină cont de parametrii care influențează operarea eficientă a proceselor de membrană, cum ar fi caracteristicile membranelor și a apelor uzate, condițiile optime de operare, precum și o configurație corespunzătoare a modulelor de membrană care să permită maximizarea performanțelor tehnico-economice ale unui sistem de ultrafiltrare sau nanofiltrare.

Bibliografie selectivă

Al-Amoudi A., Lovitt R., (2007), *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*, Journal of Membrane Science, 303, 4-28;

Al-Bastaki N.M., (2004), *Performance of advanced methods for treatment of wastewater: UV/TiO₂, RO, and UF*, Chemical Engineering and Processing 43, 935-940;

Apreutesei R.E., Catrinescu C., Ungureanu A., Teodosiu C., (2009), *Removal of 4-chlorophenol by surfactant modified zeolites and surfactant modified alkali-treated natural zeolites*, Environmental Engineering and Management Journal, 8, 1053-1060;

Arkhangelsky E., Goren U., Gitis V., (2008), *Retention of organic matter by cellulose acetate membranes cleaned with hypochlorite*, Desalination, 223, 97-105;

Barjoveanu, G., Teodosiu, C., Jørgensen, M. S., (2004), *Sustainable Development Assessment: Application to the Prut River Basin*, Environmental Engineering and Management Journal, 3 (1), 827- 844;

Barjoveanu, G., Teodosiu, C. (2006), *Advanced Treatment for Pulp and Paper Wastewater Recycling by Membrane Processes*, Environmental Engineering and Management Journal, 5 (2), 145-167;

Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Caraene I., Teodosiu C., (2007), *Advanced treatment by ultrafiltration for industrial wastewater recycling*, International Conference Disasters and Pollution Monitoring, IC.DPM.03, Ed. Performantica Iași, 159-168, ISBN 978-973-730-406-3;

Barjoveanu G., Teodosiu C., (2009), *Priority Organic Pollutants Removal by Ultrafiltration for Wastewater Recycling*, Environmental Engineering and Management Journal, 8 (2), 277-287;

Barjoveanu G., (2009), *Studii privind epurarea avansată a apelor uzate prin ultrafiltrare în vederea recirculării în industrie*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași;

Cailean D., **Musteret C.P.**, Barjoveanu G., Teodosiu C., (2008), *Ultrafiltration and ultrasonication as combined processes for wastewater treatment in textile industry*, Volumul conferinței "Materiale si procese inovative ", Editura Politehnicum, ISBN 978-973-621-255-0, p.160-167;

Cailean D., Barjoveanu G., **Musteret C.-P.**, Sulitanu N., Manea L.R., Teodosiu C., (2009), *Reactive Dyes Removal from Wastewater by Combined Advanced Treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, 8, (3), 503-511;

Cailean D., Teodosiu C., (2010), *Assessment Of Combined Wastewater Treatment For 4-Chlorophenol Removal*, Buletinul Institutului Politehnic Iasi, , Tome LVI (LX), f. 2, p.7-15, ISSN 0254-7104

Catrinescu C., (2008), *Procese catalitice de epurare a apelor uzate*, Editura Politehnicum Iasi, ISBN: 978-973-621228-4;

Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C., (2011), *Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays*, Applied Catalysis B: Environmental, 101 (3-4), pp. 451-460, 2011.

Fane A.G., Chong T.H., Le-Clech P., (2009), *Fouling in Membrane Processes*, in *Membrane operations. Innovative Separations and Transformations*, Drioli E., Giorno L. (eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim;

Judd S., Jefferson B., (2003), *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, Elsevier, Kidlington, Oxford, ISBN 1-8561-7-389-5;

Kim T.U., Amy G., Drewes J.E., (2005), *Rejection of trace organic compounds by high-pressure membranes*, Water Science and Technology, 51(6-7), 335-344;

Koltuniewicz A., Drioli E., (2008), *Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice*, Wiley-VCH, Weinheim;

Kumar Y., Popat K.M., Brahmabhatt H., Ganguly B., Bhattacharya A., (2008), *Pentachlorophenol removal from water using surfactant-enhanced filtration through low-pressure thin film composite membranes*, Journal of Hazardous Materials, 154, 426–431;

Liu L.F., Zhang P.H., Yang F.L., (2010) *Adsorptive removal of 2,4-DCP from water by fresh or regenerated chitosan/ACF.TiO₂ membrane*, Separation and Purification Technology, 70, 354-361.

Manea L.R., Teodosiu C., Berteau A.P., Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Pantilimonescu F., Deliu R., (2009), *Process control smart systems for cleaning the wastewaters*, Buletinul Institutului politehnic din Iasi, tomul LV (LIX), Fasc. 4, Sectia Stiinta si Ingineria Materialelor, 229-237.

Mamaliga I., (2010), *Procedee moderne de separare*, Editura ECOZONE, Iași;

Musteret C., Teodosiu C., (2007), *Removal of persistent organic pollutants from textile wastewater by membrane processes*, Environmental Engineering and Management Journal, 6 175-187;

Musteret C., 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;

Petrescu S., Mămăligă I., Horoba L., Moise A., Iacob Tudose E., (2011), *Fenomene de transfer și operații de difuziune*, Ed. ECOZONE, Iași

Porcelli N., Judd S., (2010), *Chemical cleaning of potable water membranes: A review*, separation and Purification Technology, 71, 137-143;

Strathmann H., Giorno L., Drioli E., (2006), *An introduction to Membrane Science and Technology*, B & T Multimedia, Roma;

Susanto H., Ulbricht M., (2009), *Polymeric Membranes for molecular Separation*, în *Membrane operations. Innovative Separations and Transformations*, Drioli E., Giorno L. (eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KgaA, Weinheim;

Teodosiu C., (1998) *Optimizarea procesului de epurare avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili și solide în suspensie*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Iași;

Teodosiu C., Kennedy M.D., Van Straten H.A., Schippers J.C., (1999), *Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes*, *Water Research*, Vol. 33, 9, 2172-2180;

Teodosiu C., (2001), *Tehnologia apei potabile și industriale*, MatrixROM, București;

Teodosiu C., *Advanced Treatment and Recycling Options for Industrial Effluents*, volume *Water in Europe. Danube River: Life Line of Greater Europe*, Eds.: P. Wilderer, B. Huba, T. Kotzle, *Annals of The European Academy of Sciences and Arts*, 34, no.XII, p.265-289, Georg Olms Verlag Publishers, Hildesheim, Germany (2002);

Teodosiu, C., Barjoveanu, G., (2005) *Procedee de membrană utilizate în epurarea avansată a efluenților industriali, în Stadiul actual al cercetarilor privind procesele de epurare avansata pentru recircularea efluentilor industriali – Raport de cercetare pentru proiectul RIWA-TECH din cadrul programului de Cercetare de Excelență –CEEX*;

Teodosiu C., (2007), *Challenges for Integrated Water Resources Management in Romania*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 6 (5), 363 – 375;

Teodosiu C., Barjoveanu G., Lupu L., Volf I., (2007), *Evaluation of process technologies for advanced treatment and recycling of industrial effluents*, *Conference Excellence Research – A way to ERA*, Section Environment and Health, Technical Press, Romania, 62-1 – 62-6;

Teodosiu C., Cojocariu C., **Musteret C. P.**, Dascalescu I.G., Caraene I., (2009), *Assessment of water quality in the Prut river basin, Romania*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(6), 1439-1450;

Van der Bruggen B., Geens J., (2008), *Nanofiltration in Advanced Membrane Technology and Applications*, Li N.N., Fane A.G., Winston Ho W.S., Matsuura T. (eds), John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey;

Vosges M., Braguer J.-C., Combarous Y., (2008), *Long-term exposure of male rats to low-dose ethinylestradiol (EE2) in drinking water: effects on ponderal growth and on litter size of their progeny*, *Reproductive Toxicology*, 25, 161-168;

Activitate științifică

Articole publicate în reviste de specialitate internaționale cotate ISI

1. **Musteret C.P.**, Cailean D., Barjoveanu G., Teodosiu C., (2010), *An assesement ofoperational parameters for the removal of clorphenols from wastewater*, Environmental Engineering and Management Journal, 9(10), 1451-1457;
2. Teodosiu C., Cojocariu C., **Musteret C. P.**, Dascalescu I.G., Caraene I., (2009), *Assessment of water quality in the Prut river basin, Romania*, Environmental Engineering and Management Journal, 8(6), 1439-1450;
3. Cailean D., Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Sulitanu N., Manea L.R., Teodosiu C., (2009), *Reactive dyes removal from wastewater by combined advanced treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, 8(3), 503-511;
4. **Musteret C.P.**, Teodosiu C., (2007), *Removal of persistent organic pollutants from textile wastewater by membrane processes*, Environmental Engineering and Management Journal, 6(3), 175-184.

Articole publicate în reviste de circulație națională recunoscute

1. Ene S. A., **Musteret C.P.**, Teodosiu C., (2009), *Overview of the water footprint concept applied for the efficient use of water resources*, Buletinul Institutului politehnic din Iasi, tomul LV (LIX), Fasc. 4, Sectia Chimie si inginerie Chimica, 209-218;
2. Manea L.R., Teodosiu C., Berteau A.P., Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Pantilimonescu F., Deliu R., (2009), *Process control smart systems for cleaning the wastewaters*, Buletinul Institutului politehnic din Iasi, tomul LV (LIX), Fasc. 4, Sectia Știința și Ingineria Materialelor, 229-237.

Brevete de invenții naționale

Teodosiu C., Barjoveanu G., Manea L.R., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., *Procedeu de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate din industria textilă*, Brevet OSIM nr. 122813/26.02.2010.

Articole publicate în volume ale manifestărilor științifice naționale și internaționale

1. Cailean D., **Musteret C.P.**, Barjoveanu G., Teodosiu C., (2008), *Ultrafiltration and ultrasonication as combined processes for wastewater treatment in textile industry*, Volumul conferinței "Materiale și procese inovative", Editura Politehnicum, ISBN 978-973-621-255-0, p.160-167;
2. Teodosiu C., Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, (2007) *Combined Treatments for Pulp and Paper wastewater recycling*, VIIth Romanian-Italian Workshop of Cellulose and Paper, Iasi, 6-8 septembrie 2007;
3. Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Caraene I., Teodosiu C., (2007), *Advanced treatment by ultrafiltration for industrial wastewater recycling*, International Conference Disasters and Pollution Monitoring, IC.DPM.03, Ed. Performantica Iași, 159-168, ISBN 978-973-730-406-3;

Lucrări prezentate la conferințe, expoziții, simpozioane internaționale și naționale

1. Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Teodosiu C., (2007) *Enhanced ultrafiltration process performances by ultrasound*, Scientific Days of Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 15-16 november 2007, Iasi, Romania;
2. Cailean D., **Musteret C.P.**, Teodosiu C., (2011) *Integrated ultrasonication-ultrafiltration process for the treatment of textile effluents: assessment of operational parameters*, 6th International Conference of Environmental Engineering and Management, ICEEM 06, September 1 – 4, 2011, Balatonalmadi, Hungary
3. Cojocariu C., Lupu L., Teodosiu C., Ene S.A., **Musteret C.P.**, (2009), *Institutional capacities assesement for cooperation on the Prut river basin management, Romania*, 5th International

- Conference of Environmental Engineering and Management, ICEEM 05, September 15 – 19, 2009, Tulcea, Danube Delta, Romania (poster) ;
4. **Musteret C.P.**, Barjoveanu G., Teodosiu C., (2008) *Ultrafiltration Performances in the removal of Priority Organic Pollutants*, at 5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, 24-29 May 2008, Cetraro, Italy
 5. **Musteret C.P.**, Barjoveanu G., Cailean D., Teodosiu C., (2008) *Removal of dyes from textile wastewater by ultrafiltration*, Conferința ESTROM Environmental Research and Mitigation of Water Pollution in Romania and in the Lower Danube Region, București, 3-5 septembrie 2008;
 6. **Musteret C.P.**, Cailean D., Barjoveanu G., Teodosiu C., (2010) *Removal of chlorophenols from wastewaters by ultrafiltration process*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, 19-21 Noiembrie, Iași, România (poster);
 7. Teodosiu C., Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Catrinescu C., (2008) *Advanced wastewater treatment technologies for recycling industrial wastewater*, Conferința internațională jubiliară de Inventică – INVENTICA 2008, Editia a XII-a, 12 – 24 mai 2008 Iasi;
 8. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2008) *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*, Le salon international de l'Innovation de la Recherche et des Nouvelles technologies, Brussels, 13 – 15 nov. 2008;
 9. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2008), *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*, Festivalul internațional de inovare în tehnologii noi și creație Teslafest, Novi Sad, 11-15 octombrie 2008;
 10. Teodosiu C., Barjoveanu G., **Musteret C.P.**, Manea L.R., Cailean D., Berteau A.P., (2008) *Ultrasonic activated and biosensors controlled filtration computerized systems for textile processes*, at International Conferința internațională jubiliară de Inventică–INVENTICA 2008, Editia a XII-a, Iași, Romania, 12–24.05. 2008;
 11. Teodosiu C., Cojocariu C., **Musteret C.P.**, Dascalescu I.G., Caraene I., (2009), *Assessment of water quality in the Prut river basin, Romania*, 5th International Conference of Environmental Engineering and Management, ICEEM 05, September 15 – 19, 2009, Tulcea, Danube Delta, Romania (poster) ;
 12. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2009) *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment* la IX Specialized International Exhibition Infoinvent, Chisinau, Moldova, 24-27.11. 2009;
 13. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2009) *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment* la International Research Salon, Bacau, Romania, 19-21.11.2009;
 14. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2009) *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment*, at The 5th international Salon of Inventions and New Technologies NEW TIME, Sevastopol, Ucraina, 24-26.09.2009;
 15. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2009) *Methodes integrees d'ultrafiltration-ultrasonication pour l'epuration des eaux usees*, at Exhibition of Inventions 37^{eme} Salon International des Inventions des Techniques et Produits Nouveaux Geneve, Elvetia, 1 – 5.04.2009;
 16. Teodosiu C., Manea L.R., Barjoveanu G., Berteau A.P., **Musteret C.P.**, Cailean D., (2009) *Integrated method of ultrafiltration-ultrasonication for wastewater treatment*, 7th International Conference of Research, Innovation and Inventions PROINVENT 2009, Cluj Napoca , Romania, 24-27.03. 2009

Premii

1. **Medalie de aur** la The 5th international Salon of Inventions and New Technologies NEW TIME, 24-26 septembrie 2009, Sevastopol, Ucraina, pentru lucrarea *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*;
2. **Medalie de argint** la *Le salon international de l'Innovation de la Recherche et des Nouvelles technologies*, 13-15 nov. 2008, Brussels, Belgia, pentru lucrarea *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*;
3. **Medalie de aur** la Festivalul internațional de inovare în tehnologii noi și creație Teslafest, 11-15 octombrie 2008, Novi Sad, Serbia, pentru lucrarea *Integrated Method of Ultrafiltration-Ultrasonication for Wastewater Treatment*;
4. **Diploma de excelență și medalie de aur** la Conferința internațională jubiliară de Inventică – INVENTICA 2008, Editia a XII-a, 12 – 24 mai 2008, Iași, pentru lucrarea *Ultrasonic activated and biosensors controlled filtration computerized systems for textile processes*;
5. **Medalie de argint** la Salon International Des Inventions Genève, Elvetia, 3 aprilie 2009, pentru lucrarea *Méthode intégrée d'ultrafiltration ultrasonique pour le traitement des eaux usées* ;
6. **Diploma de excelență și medalie de aur** la Salonul Internațional al Cercetării, Inovării și Inventicii, Editia a VII-a, 2009, Cluj-Napoca, pentru lucrarea *Procedeu integrat de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate*;
7. **Diploma de excelență** acordată la Salonul Regional al Cercetării, 2009, Bacău pentru lucrarea *Procedeu integrat de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate*;
8. **Diploma de excelență și medalie de aur** la IX Specialized International Exhibition Infoinvent, Chișinău, Moldova, 24-27 Noiembrie 2009 pentru lucrarea *Procedeu integrat de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate*;
9. **Premiul "Green environment"** la al II-lea European Exhibition of Creativity and innovation, Euroinvent Iași, România, 7-9 mai 2010 pentru lucrarea *Procedeu integrat de ultrafiltrare-ultrasonare pentru epurarea apelor uzate*.

Experiența acumulată în programe/proiecte naționale/internaționale, în calitate de membru în colectiv

1. Grant PN II , STEDIWAT, Contract nr. 32-125/2008, (2008-2011), "Sistem suport tehnico-decizional pentru managementul durabil al apei" ;
2. Grant PN-II-ID-PCE-2008-2, IDEI, contract nr. 739/2009 (2009-2011), Procese combinate de epurare avansată a apelor uzate pentru eliminarea poluanților organici persistenti și îmbunătățirea biodegradabilității apelor uzate;
3. Grant PNCDI II Capacitati PN II CAPACITATI, Contract nr. 94/13.09.2007 (2007-2009) "Extinderea competențelor laboratorului de analiză și control a factorilor de mediu în domeniul estimării, caracterizării și valorificării resurselor regenerabile și reciclabile prin procedee chimice și biotehnologice" MEDRESLAB;
4. Proiect "Management and Security Assessment for Sustainable Environment–MASS", contract 51388-IC-2004-RO-ERASMUS-MODUC-6 (2007);
5. Program CEEEX Modul I, FILTSOFTUS "Sisteme computerizate de filtrare și separare activate cu ultrasunete și controlate cu biosenzori pentru procese textile"-Contract CEEEX MATNANTECH 77/2006;
6. Program CEEEX Modul III, SIWMANET – Retea integrată pentru managementul resurselor de apă, contract CEEEX, modul III, contract CNMP 115 / 2006;

7. Program CEEEX Modul I, RIWATECH, Tehnologii de epurare avansata pentru recircularea efluentilor industriali -Contract CEEEX nr. 62/03.10.2005.

Stagii in strainatate, cursuri de specializare

1. DEX Summer School 2010, Advanced Course on Waste Water Treatment, 04-09.07.2010, organizată de către German Experts Association of Environmental Technology and Infrastructure, Rottenbach, Austria;
2. 2nd Marie Curie Summer School - "Climate Change and Natural Resources: impacts and water challenge", organizata de catre The Ca' Foscari University- Department of Environmental Sciences in colaborare cu European Centre for Living Technology, Venetia, Italia (bursa Marie Curie, competitie europeana) 07-11 septembrie 2008;
3. Stagiul de cercetare efectuat la Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), University of Calabria, Italia (finantare CEEEX 115/2006) 07 iunie – 27 iulie 2008;
4. Workshop "Demonstration on the production and use of porous hydrophobic membranes for application as membrane contactors, organizat in cadrul proiectului european NanoMemPro de catre Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), University of Calabria, Italia 23-24 iunie 2008;
5. 3rd Summer School of Environmental Chemistry and Ecotoxicology: *The Advances and Trends in Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Persistent, Toxic Substance*, Brno, Czech Republic (finantare CEEEX 62/2005) 09 – 15 iulie 2007;
6. International Training Workshop on Environmental and Occupational Health: *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Bucharest, Romania (sponsored by The National Institutes of Health, USA) 25 – 28 iunie 2007;