



Ministerul Educației Naționale
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
ROMÂNIA

Adresa: Prof.dr.doc. Dimitrie Mangeron, nr.67, 700050, Iași
Tel: 40 232 212 322 Fax: 40 232 211 667
www.tuiasi.ro; e-mail: rectorat@staff.tuiasi.ro
RECTORAT



RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

ETAPA DE EXECUTIE NR. 2 (2013)

PROIECT WATUSER, contract PNII nr. 60/2012

ETAPA 2 - STUDII PRIVIND MINIMIZAREA IMPACTULUI ȘI RISCULUI PRIN PROCESSE INOVATIVE DE TRATARE A APEI (ELIMINAREA NITRIȚILOR, NITRAȚILOR ȘI COMPUȘILOR ORGANICI NATURALI) / PROCESSE INOVATIVE DE EPURARE AVANSATĂ A APELOR UZATE. PROIECTAREA UNUI SISTEM INTEGRAT DE MONITORIZARE PENTRU STUDIUL IMPACTURILOR SI RISCURILOR ASUPRA APEI



Cuprins

Colectivul de lucru al etapei 2.....	2
Obiectivele etapei.....	3
Rezumatul etapei.....	3
Activitatea 2.1. Aplicarea unui proces de coagulare/electro-coagulare pentru eliminarea simultana a nitriților, nitraților si compușilor organici naturali din soluțiile apoase la scara de laborator.....	3
Activitatea 2.2. Aplicarea unui proces de reducere/electroreducere la scara de laborator pentru eliminarea nitriților si nitraților din soluțiile apoase.....	9
Activitatea 2.3. Studiul proceselor combinate de membrane si oxidare catalitica ca treapta terțiara pentru reutilizarea apelor uzate municipale.....	10
Activitatea 2.4. Dezvoltarea unei metodologii de analiza multi-criteriala pentru selectarea alternativelor optime.....	18
Activitatea 2.5. Diseminarea rezultatelor.....	22

Colectivul de lucru al Etapei 2

COORDONATOR Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Prof.dr.ing. Carmen Teodosiu

Prof. dr.ing. Luminița Lupu

Conf.dr.ing. Brîndușa Robu

Șef.lucr.dr.ing. George Bârjoveanu

Asist.dr.ing. Daniela Căilean

Asist.dr.ing. Corina Petronela Mustereț

Dr.ing. Daniela Arsene

Dr.ing. Simona Andreea Popa

Dr.ing. Petru Apopei

Drd.ing. Andreea Chelba

Drd.chim. Ioana Dăscălescu

PARTENER 1 Universitatea Politehnica Timișoara

Conf.dr.ing. Florica Manea

Prof.dr.ing. Rodica Pode

Dr.ing. Aniela Pop

Drd.ing. Anamaria Baci

Drd.ing. Agnes Jakab

PARTENER 2 SC AQUATIM SA Timișoara

Dr.ing. Ilie Vlaicu

Dr.ing. Katalin Bodor

Dr.ing. Adina Pacala

Dr.ing. Diana Landi

Ing. Claudiu Marcu

Ing. Bogdan Murariu

Ing. Cristian Pacurar

Ing. Mihai Grozavescu

Ec. Claudia Benghia

PARTENER 3 SC APAVITAL SA Iași

Dr.ing. Dan Popovici

Drd.ing. Orest Trofin

Biol. Ioana Redniciuc

Ec. Gabriela Masalagiu

Obiectivul etapei

Această etapă a urmărit 2 direcții principale și anume: minimizarea impactului și riscului asociat captării și tratării apelor naturale pentru potabilizare și respectiv scăderea încărcării efluenților rezultați de la epurarea apelor, prin dezvoltarea unor procese inovative care să asigure reducerea poluării și să permită aplicarea cu succes a recirculării/reutilizării.

Prima direcție abordată de Partenerii P1 și P2 a urmărit studiul unor procese inovative de tratare apei pentru eliminarea poluanților de tip: nitriți, nitrați și compuși organici naturali. A doua direcție dezvoltată de CO și P3 a analizat procese de epurare a apelor uzate pentru eliminarea poluanților organici și a metalelor grele.

Obiectivul principal al etapei a fost realizat complet, prin efectuarea în întregime a tuturor activităților asociate, de către toți partenerii implicați în proiect, cu respectarea planului de realizare al proiectului (în conformitate cu Actul adițional nr.1/2013 la contractul de finanțare, nr. înreg. UEFISCDI PT 115/22.04.2013). Concret, au fost evaluate într-o manieră integrată și coerentă **trei procese inovative de tratare a apei** (partenerii P1 și P2) și anume: **electrocoagulare, electrooxidare și electroreducere și două procese inovative** (partenerii CO și P3) **de epurare a apelor uzate: ultrafiltrare pe membrane semipermeabile și oxidare catalitică pe catalizatori de tip argile și materiale mezoporoase**, din perspective tehnice (grad de tratare/epurare) și economice (consumuri specifice de materiale și utilități și alte costuri asociate- toți partenerii implicați au înregistrat aceste date în fișe de consum). În vederea stabilirii variantelor optime pentru cazurile tratării apei și respectiv a epurării apelor uzate a fost dezvoltată o metodologie de selecție, pe baza analizei multicriteriale.

Rezumatul etapei

Realizarea etapei proiectului a condus la elaborarea a două studii complexe și o metodologie de analiză multicriterială. Primul studiu se referă la **analiza proceselor de electrocoagulare, electrooxidare și electroreducere** pentru potabilizarea apei și corespunde **activităților A.2.1 și A.2.2** din planul de realizare al proiectului. Al doilea studiu a evaluat posibilitățile de utilizare a **proceselor de separare pe membrane semipermeabile** (prin ultrafiltrare) și a **procesului de oxidare catalitică** pe materiale de tip argile intercalate și materiale mezoporoase și corespunde **activității A.2.3** din planul de realizare. Elaborarea metodologiei de selecție multicriterială (**Activitatea A.2.4**) se bazează pe rezultatele obținute în activitatea A.2.3 de către CO și P3 și în activitatea A.2.1-A.2.2 de către P1 și P2. În acest sens, în faza de dezvoltare a acestei metodologii au fost luate în considerare aspectele specifice tehnologiilor studiate la scară de laborator, atât pentru tratarea apei cât și pentru epurarea apelor uzate. În continuare sunt prezentate rezultate experimentale pe fiecare activitate.

Activitatea 2.1. Aplicarea unui proces de coagulare/ electro-coagulare pentru eliminarea simultană a nitriților, nitraților și compușilor organici naturali din soluțiile apoase la scară de laborator

Procesul de separare prin electrocoagulare poate fi privit ca și un proces alternativ, care poate să înlocuiească treapta de coagulare din fluxul de tratare a apei potabile. Pentru a integra procesul electrochimic în fluxul de tratare a apei potabile, este necesară o evaluare a procesului de electrocoagulare pentru îndepărtarea compușilor organici naturali (acizi humici), a nitraților, nitriților și a amoniului, prin randament de proces. Evoluția compușilor organici naturali (CON) s-a urmărit prin parametrii: absorbanta înregistrată la lungimea de undă de 254 nm (A254), consumul chimic de oxigen (CCO-Mn) și carbonul organic total (COT). Pe lângă randamentul de proces, procesul electrochimic este evaluat și prin consumul specific de energie.

Principiul electrocoagulării se bazează pe generarea in situ a agentului de coagulare care implică speciile de aluminiu rezultate prin electrodisolvarea anozilor solubili de aluminiu. Producerea de bule de H₂ la catod asigură flotația agregatelor formate prin coagulare. În ultimii ani, studiile din literatură arată că procesul de electrocoagulare este tot mai exploatat în îndepărtarea compușilor organici din apă [1-3]. De asemenea, s-au raportat și rezultate promițătoare privind îndepărtarea compușilor cu azot din apă prin electrocoagulare [4-6].

Pentru evaluarea procesului de electrocoagulare în tratarea apei, s-a pornit de la evaluarea procesului de coagulare utilizând sulfatul de aluminiu ca și agent de coagulare. Pentru comparare s-au utilizat și agenți de coagulare prehidrolizați, pentru care s-au stabilit doze optime cuprinse între 50-60 mg Al/dm³ apă. În acest context, studiile au fost conduse pentru două tipuri de surse de apă de adâncime, denumite Sursa 1 și Sursa 2, caracterizate prin conținutul ridicat de compuși organici naturali (Sursa 1) și prin compuși organici naturali și compuși cu azot (Sursa 2). Pentru optimizarea procesului de electrocoagulare operat în regim galvanostatic s-a studiat efectul densității de curent și a pH-ului, urmărind evoluția parametrilor caracteristici compușilor organici naturali prezentați mai sus.

a) Influența densității de curent

Procesul de electrocoagulare a fost condus la diferite densități de curent și timp de electroliză corespunzător astfel încât să asigure teoretic dozele de Al utilizate la aplicarea procesului de coagulare clasic cu sulfat de aluminiu (10-60 mg Al/dm³).

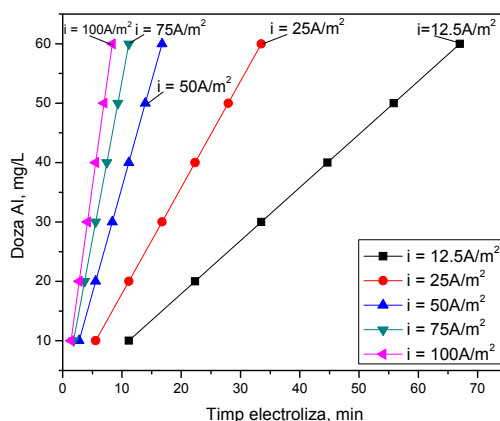


Fig.1. Doza de Al vs timp de electroliză. Condiții de operare: pH_i = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5 \text{ A/m}^2$, (●) $i = 25 \text{ A/m}^2$, (▲) $i = 50 \text{ A/m}^2$, (▼) $i = 75 \text{ A/m}^2$, (◄) $i = 100 \text{ A/m}^2$, $10 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$.

Pe baza legii lui Faraday, s-a stabilit timpul de electroliză corespunzător unei anumite densități de curent pentru asigurarea dozelor de Al, un exemplu fiind prezentat în tabelul 1. În acest studiu s-au utilizat electrozi de aluminiu orizontali cu $S = 0.128 \text{ m}^2$, iar dependența dintre doza teoretică de Al și timp de electroliză este prezentată în Fig. 1 pentru toate densitățile de curent testate.

Tabel 1. Condiții de operare a procesului de electrocoagulare, regim galvanostatic la $i = 25 \text{ A/m}^2$.

Q [Ah]	Q/V [Ah/dm ³]	t [min]	U [V]	Wsp [kWh/m ³]	pH _f	Doza Al teoretic [mg/l]	Al rezidual [mg/L]
0	0	0	0	0	6,500	0	2,35
1,6	2,29	5	2,5	6	6,734	9	4
3,2	4,57	10	2,5	12	6,887	18	4,29
4,8	6,86	15	2,6	18	7,032	27	4,19
6,4	9,14	20	2,5	23	7,207	36	8,52
8	11,43	25	2,5	29	7,317	45	9,43
9,6	13,71	30	5,6	76	7,604	54	8,55

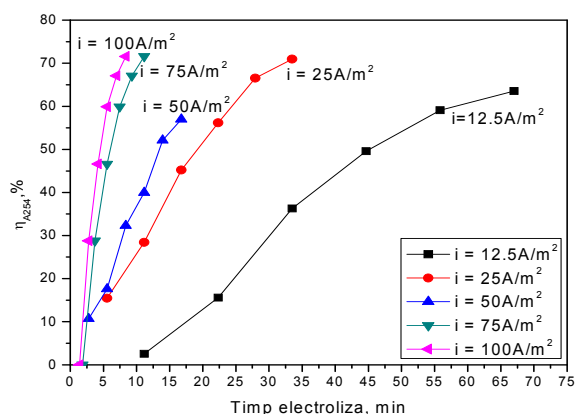


Fig. 2. Eficiența procesului de electrocoagulare exprimată prin absorbanta înregistrată la $\lambda = 254 \text{ nm}$, versus timp de electroliză. Condiții de operare: pH_i = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5 \text{ A/m}^2$, (●) $i = 25 \text{ A/m}^2$, (▲) $i = 50 \text{ A/m}^2$, (▼) $i = 75 \text{ A/m}^2$, (◄) $i = 100 \text{ A/m}^2$, $10 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$.

Fig. 2 prezintă comparativ rezultatele procesului de electrocoagulare condus la cele 5 densități de curent exprimat în termeni de randament de îndepărtare a acizilor humici cuantificați la absorbanta înregistrată la 254 nm (η_{A254} , %).

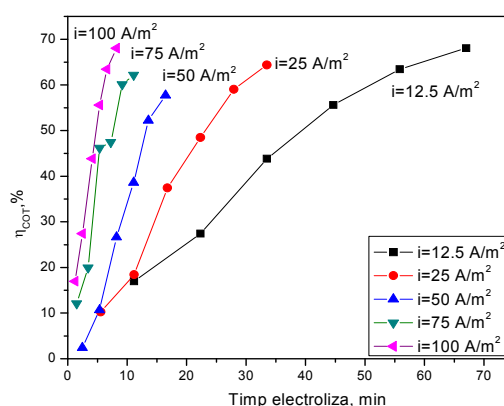


Fig. 3. Eficiența procesului de electrocoagulare exprimată prin carbon organic total versus timpul de electroliză. Condiții de operare: pH_i = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5 \text{ A/m}^2$, (●) $i = 25 \text{ A/m}^2$, (▲) $i = 50 \text{ A/m}^2$, (▼) $i = 75 \text{ A/m}^2$, (◄) $i = 100 \text{ A/m}^2$, $10 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$.

Se observă că pentru toate densitățile de curent utilizate (12.5-100 A/m²) s-au obținut randamente de îndepărtare a acizilor humici exprimate prin A₂₅₄ mai mari de 70% pentru doza de 60 mg/L Al (Fig. 2). Cu cât densitatea de curent este mai mare cu atât timpul de electroliză este mai scurt, dar se are în vedere că procesul de coagulare necesită un timp minim de reacție.

Pe parcursul procesului de electrocoagulare, o evoluție similară se observă și pentru randamentele de îndepărtare a carbonului organic total (COT) la densitățile de curent aplicate (Fig. 3). După aplicarea procesului de electrocoagulare la fiecare densitate de curent, evoluția procesului de electrocoagulare la dozele de aluminiu teoretice asigurate arată că pentru toate densitățile aplicate, cel mai bun randament a fost obținut la doza teoretică de 60 mg/L Al, atât pentru îndepărtarea acizilor humici cât și în cazul îndepărtării carbonului organic total. Trebuie menționat faptul că doza reală de Al determinată gravimetric prin cântărire este mult mai mare decât cea teoretică și totuși, pentru toate condițiile aplicate randamentul de proces crește o dată cu timpul de electroliză.

Fig. 4 prezintă eficiențele procesului de electrocoagulare obținute pentru dozele generate in-situ în celulă și se observă că procesul are cea mai bună evoluție pentru densitățile de curent de 25, 75 și 100 A/m². De asemenea, în ceea ce privește eliminarea COT, pentru dozele de aluminiu cuprinse în domeniul optim, nu s-au obținut diferențe semnificative (Fig. 5).

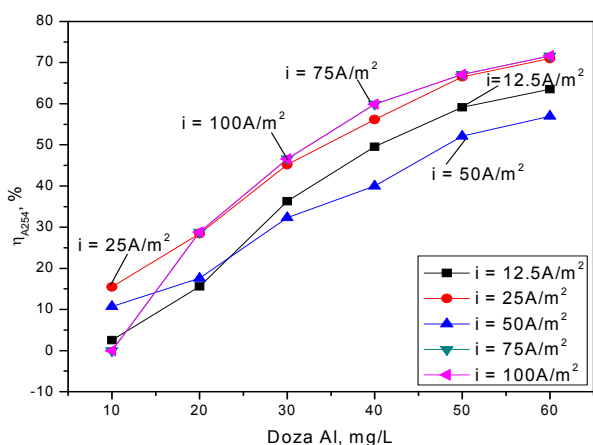


Fig.4. Eficiența procesului de electrocoagulare exprimată prin absorbanța înregistrată la $\lambda = 254$ nm, versus doza de Al. Condiții de operare: pHi = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5A/m^2$, (●) $i = 25A/m^2$, (▲) $i = 50A/m^2$, (▼) $i = 75A/m^2$, (◄) $i = 100A/m^2$, 10 mg/L SO_4^{2-} .

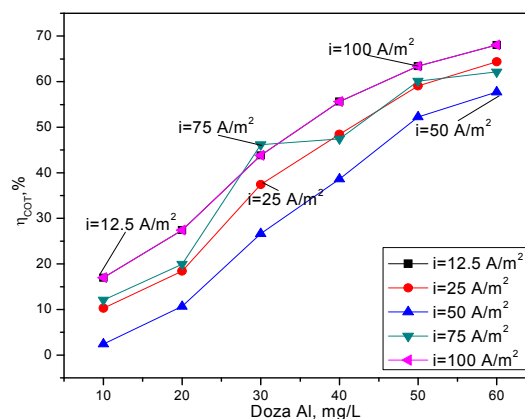


Fig.5. Eficiența procesului de electrocoagulare exprimată prin carbonului organic total versus doza de Al. Condiții de operare: pHi = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5A/m^2$, (●) $i = 25A/m^2$, (▲) $i = 50A/m^2$, (▼) $i = 75A/m^2$, (◄) $i = 100A/m^2$, 10 mg/L SO_4^{2-} .

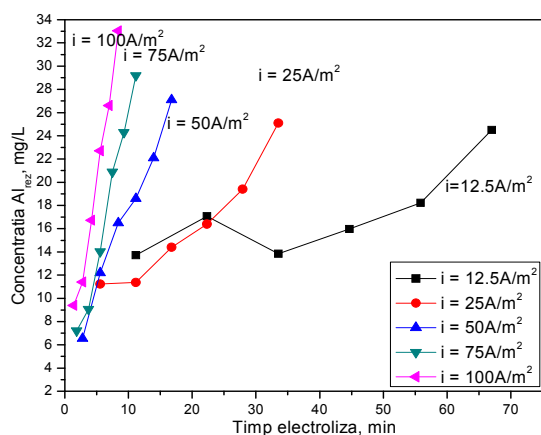


Fig. 6. Concentrația Al rezidual versus timp de electroliză. Condiții de operare: pHi = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5A/m^2$, (●) $i = 25A/m^2$, (▲) $i = 50A/m^2$, (▼) $i = 75A/m^2$, (◄) $i = 100A/m^2$, 10 mg / L SO_4^{2-} .

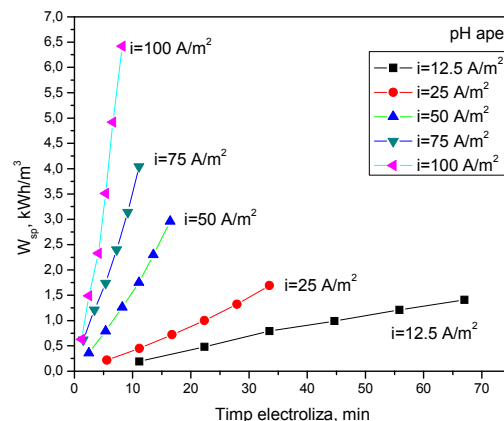


Fig. 7. Consumul specific de energie a procesului de electrocoagulare versus timp de electroliză. Condiții de operare: pHi = 8.6, diferite densități de curent: (■) $i = 12.5A/m^2$, (●) $i = 25A/m^2$, (▲) $i = 50A/m^2$, (▼) $i = 75A/m^2$, (◄) $i = 100A/m^2$, 10 mg/L SO_4^{2-} .

Evoluția concentrației reziduale a Al după aplicarea procesului de electrocoagulare la densitățile de curent testate arată o concentrație crescută de Al rezidual mai ales la densitate mare de curent (Fig. 6). Mai mult, cu cât densitatea de curent este mai mare cu atât consumul specific de energie este mai mare, un aspect foarte negativ pentru criteriul tehnico-economic de evaluare a fezabilității procesului de electrocoagulare, limitând densitatea de curent la valoarea de 25 A/m² (Fig. 7).

b) Influența pH-ului

Cunoscându-se că pH-ul are o influență mare asupra eficienței procesului clasic de coagulare, s-a studiat și efectul pH-ului inițial asupra procesului de electrocoagulare, urmărindu-se evoluția randamentului de proces în termeni de A_{254} precum și a pH-ului final în procesul de electrocoagulare funcție de densitatea de curent și timpul de electroliză.

Astfel, pentru densitatea de 25 A/m^2 , s-a urmărit influența pH-ului, rezultatele fiind prezentate în Fig. 8 și s-a stabilit că pH-ul optim din punct de vedere al eficienței, precum și din punct de vedere al pH-ului final este de 6,5. De asemenea, s-a urmărit și consumul specific de energie, care crește puțin cu creșterea pH-ului, dar pentru pH=6,5 este comparativ cu celelalte pH-uri.

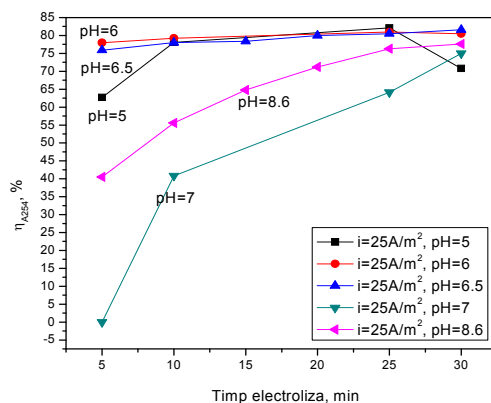


Fig. 8. Eficiența procesului de electrocoagulare exprimată prin absorbanta înregistrată la $\lambda = 254 \text{ nm}$, versus timp de electroliză. Condiții de operare: $i = 25 \text{ A/m}^2$, diferite valori de pH (■) pH = 5, (●) pH = 6, (▲) pH = 6.5, (▼) pH = 7, (◄) pH = 8.6, $10 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$.

Condițiile optime determinate au fost aplicate și pentru Sursa 2 iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 2 și 3. Se observă că prin procesul de electrocoagulare s-a îndepărtat nitriții cu un randament de 56%, în timp ce nitrații și amoniu nu s-au îndepărtat. Mai mult, concentrațiile nitraților și amoniului cresc ușor în timpul procesului datorită reacțiilor de oxidare și respectiv reducere a speciilor cu azot care decurg la anod și catod, dar care au viteze foarte mici și practic se pot considera neglijabile.

În scopul îmbunătățirii performanțelor procesului de electrocoagulare și ținând cont de etapele procesului de coagulare s-a propus un protocol de operare a procesului de electrocoagulare denumit electrocoagulare adaptată în Fig. 9, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.

Astfel, pe baza procedurii de coagulare convențională, care constă din două trepte principale corespunzătoare dozării agentului de coagulare și amestecarea rapidă pentru prima treaptă, urmată de o amestecare lentă care asigură condițiile de reacție și timpul de reacție, s-a propus un nou protocol pentru aplicarea electrocoagulării similar cu cel al coagulării.

În prima etapă a fost aplicată o densitate de curent foarte mare, pentru un interval de timp scurt, care aproape a asigurat doza teoretică de Al (calculată la 40 mg/L) și o amestecare rapidă asigurată prin generarea unei cantități foarte mari de bule de H_2 , iar a doua etapă este caracterizată prin aplicarea unei densități de curent mic care simulează amestecarea lentă necesară pentru generarea reacției cu o continuă concentrație de aluminium dizolvat foarte mică.

Rezultatele obținute în aceste condiții sunt foarte promițătoare – mult mai bune decât cele obținute prin aplicarea procesului de electrocoagulare convențional, în special în ceea ce privește Al dizolvat rezidual.

Tabel 2. Evoluția procesului de electrocoagulare pentru sursa 2, suprafața anodului 0.128 m^2 , volumul probei 700 ml , $i = 25 \text{ A/m}^2$, pH=7 (condiții optime).

$i = 25 \text{ A/m}^2$; $I = 0.32 \text{ A}$; pH=6.5								
Q [Ah]	Q/V [Ah/dm ³]	t [min]	U [V]	Wsp [kWh/m ³]	pH _f	Doza teoretică Al [mg/l]	η_{CCOMn} [%]	η_{COT} [%]
0	0	0		0	6,5	0		
0,029	0,041	5,35	3,31	0,13	6,77	10	5,41	6,20
0,059	0,085	11,1	3,21	0,27	6,85	20	10,41	20,76
0,088	0,125	16,45	3,2	0,4	6,99	30	21,62	41,32
0,118	0,168	22,1	3,25	0,55	7,1	40	27,80	46,11
0,147	0,21	27,55	3,34	0,7	7,32	50	34,30	53,13
0,178	0,254	33,3	3,5	0,89	7,65	60	48,65	61,08

Tabel 3. Evoluția procesului de electrocoagulare pentru sursa 2, suprafața anodului 0.128 m², volumul probei 700 ml, $i = 25 \text{ A/m}^2$, pH=7 (condiții optime).

η_{NT} [%]	η_{NO_2} [%]	Conc NO_3 [mg/l]	η_{NO_3} [%]	Conc NH_4 [mg/l]	η_{NH_4} [%]	η_{A254} [%]
0		1,49		1,78		
2,93	11	1,82	-	1,73	3	16
15,12	17	1,51	-	1,75	-	34
26,34	26	1,79	-	1,87	-	46
29,27	34	1,57	-	2,07	-	55
36,62	44	1,97	-	1,89	-	60
40,49	56	1,45	-	2,01	-	62

Tabel 4. Rezultatele obținute prin aplicarea noului protocol de electrocoagulare.

Proces	Rezultate
U, V	2.052
pH	6.83
η_{A254} , %	90.3
$\eta_{\text{CCO-Mn}}$, %	53.15
η_{COT} , %	56.05
Doza Al teoretică, mg/L	60
Doza Al determinată	110
Al rezidual, mg/L	0.035

c) Aplicarea procesului de oxidare electrochimică folosind electrozii de diamant dopat cu bor (BDD) în tratarea apei potabile

Multiplele aplicații ale procesului de electrooxidare care utilizează anodi de diamant dopat cu bor (BDD) în tehnologia de tratare/epurare a apei [7,8] precum și rezultatele colectivului nostru de cercetare privind distrugerea acidului humic [9], s-a testat și optimizat procesul de electrooxidare utilizând electrozii de BDD montați vertical, cu o suprafață activă de 0.280 cm².

Pe lângă randamentele de proces determinate ca și pentru procesul de electrocoagulare, procesul de electrooxidare a fost evaluat și prin randamentul electrochimic de proces:

$$E_{\text{A}_{254}} = \frac{(A_{254,0} - A_{254,f})}{Q * S} \times V \text{ (mg / C} \cdot \text{cm}^2\text{)}, \text{ și } E_{\text{TOC}} = \frac{(\text{TOC}_0 - \text{TOC})}{Q * S} \times V \text{ (mg / C} \cdot \text{cm}^2\text{)},$$

$$\text{prin randamentul de mineralizare } \text{MCE} = \frac{nFV_s \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{4.32 \times 10^7 \text{ mIt}} \times 100 \text{ (\%)}. \text{}$$

Rezultatele obținute prin operarea procesului de electrooxidare la 4 densități de curent : 10, 25, 35 și 50 mA/cm² sunt prezentate în Figurile 10 și 11 permit selectarea densității de curent de 25 mA/cm² considerată optimă din punct de vedere tehnico-economic. Aplicarea acestor condiții și pentru sursa 2 a condus la obținerea unor rezultate de distrugere a compușilor organici chiar mai bune. De asemenea, variația compușilor cu N în timpul aplicării procesului de electrooxidare, arată o scădere a speciilor de amoniu și nitrit și o creștere a nitratului. Aceste rezultate sunt foarte promițătoare în condițiile în care nu este depășită concentrația nitratului în apă. În scopul îndepărtării nitratului din apă se consideră posibilitatea aplicării procesului de electroreducere. Aplicarea acestor condiții și pentru sursa 2 a condus la obținerea unor rezultate de distrugere a compușilor organici chiar mai bune. De asemenea, variația compușilor cu N în timpul aplicării procesului de electrooxidare, arată o scădere a speciilor de amoniu și nitrit și o creștere a nitratului. Aceste rezultate sunt foarte promițătoare în condițiile în care nu este depășită concentrația nitratului în apă. În scopul îndepărtării nitratului din apă se consideră posibilitatea aplicării procesului de electroreducere.

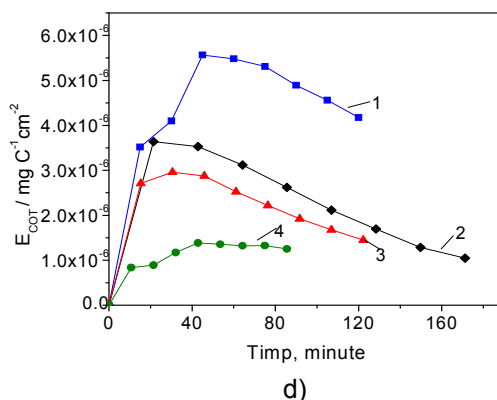
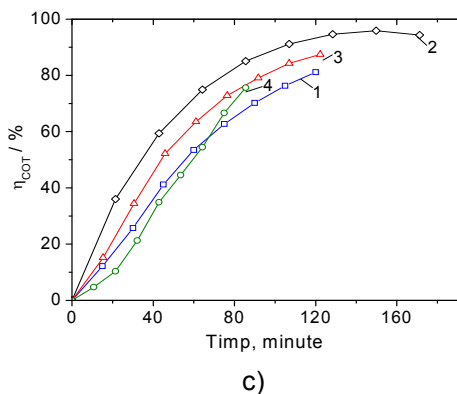
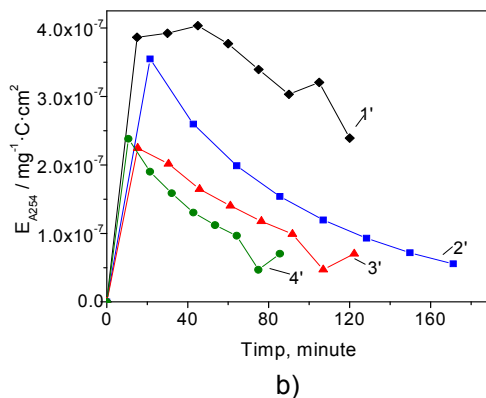
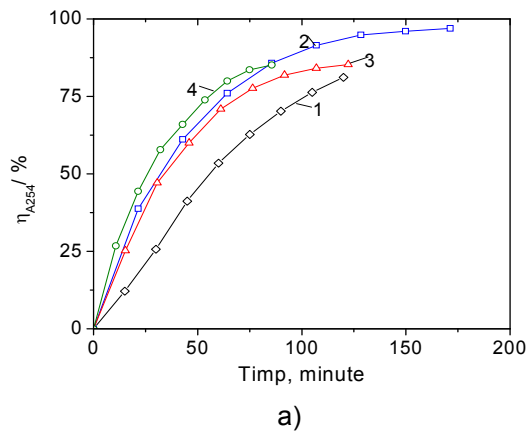


Fig. 10. Influenta variatii in timp a densitatii de curent: 1,1'-10 mA cm⁻²; 2,2'-25 mA cm⁻²; 3,3'-35 mA cm⁻²; 4,4'-50 mA cm⁻² asupra eficientei de indepartare a acidului humic si eficientei electrochimice folosind electrozii BDD in procesul de electrooxidare a apei (Sursa 1) in SO₄²⁻ 100 mg/L, caracterizata prin parametrii (a, b) A 245 nm; (c,d) COT.

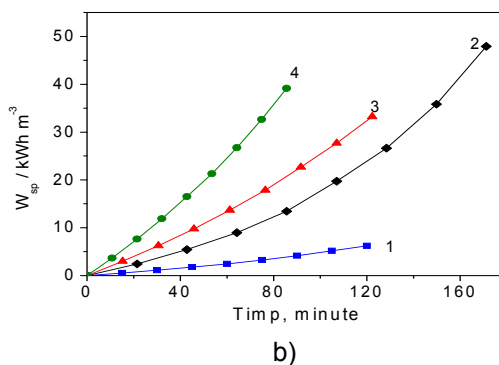
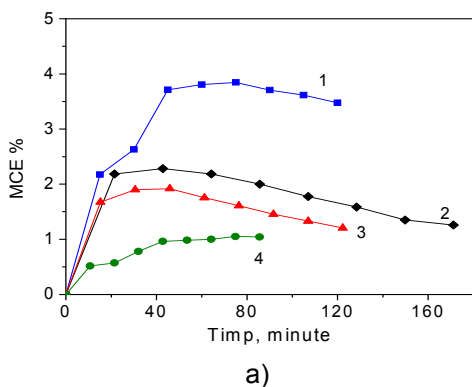


Fig.11. Evolutia randamentului de curent (a) si a consumului specific de energie (b) cu timpul de electroliza, la aplicarea diferitor densitati de curent: 1-10 mA cm⁻²; 2-25 mA cm⁻²; 3-35 mA cm⁻²; 4-50 mA cm⁻²

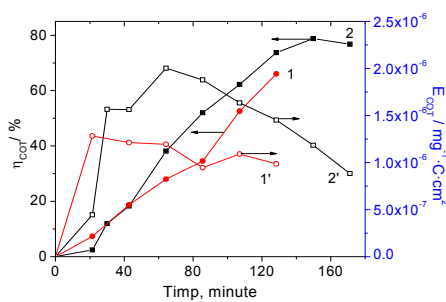
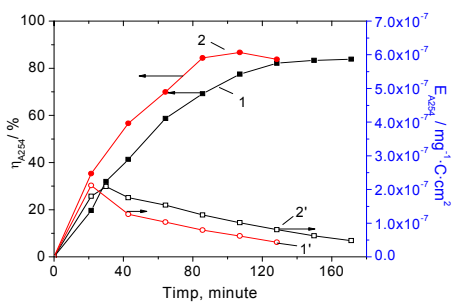


Fig.12. Evolutia eficientei de indepartare si randamentului electrochimic a A₂₅₄ (a) si COT (b) in timp, folosind electrozii BDD in procesul de electrooxidare la densitatea de curent de 25 mA cm⁻² pentru Sursa 1 si Sursa 2 in SO₄²⁻ 100 mg/L, la pH 7.

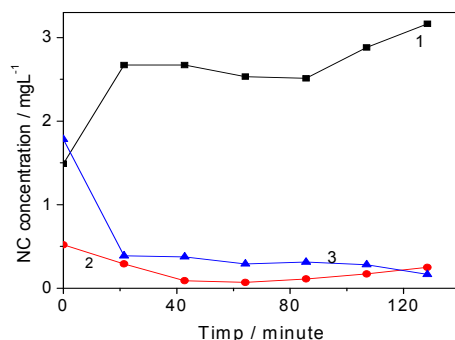


Fig. 13. Variația compuşilor cu azot (NC): nitrat (1), nitrit (2) și amoniu (3) la o densitate de curent de 25 mAcm^{-2} și $\text{pH}=7$ în timpul procesului de electrooxidare.

Activitatea 2.2. Aplicarea unui proces de electroreducere la scara de laborator pentru eliminarea nitriților și nitraților din soluțiile apoase

În scopul aplicării procesului de electroreducere s-au studiat procesele de electrod prin voltametrie ciclică pentru materiale de electrod de diamant dopat cu bor (BDD) și cupru (Cu). Voltamogramele ciclice înregistrate (care nu sunt prezentate aici) au arătat că cel mai bun potențial de reducere îl are electrodul de BDD. Astfel, testarea electrozilor de BDD în procesul de electroreducere al $50 \text{ mg/dm}^3 \text{ NO}_3^-$ și $1 \text{ mg/dm}^3 \text{ NO}_2^-$ la densitățile de curent de 25 și respectiv 50 mA/cm^2 a condus la rezultatele prezentate în Tabelele 5 și 6.

Tabel 5. Evoluția procesului de electroreducere ($i=25 \text{ mA/cm}^2$) a nitritului și nitrului

Q [Ah]	Q/V [Ah/dm ³]	t [min]	U [V]	Wsp [kWh/m ³]	Conc NO ₂ [mg/L]	η_{NO_2} %	Conc NO ₃ [mg/L]	η_{NO_3} %
0	0	0	0	0	1.034		46.56	
21	30	30	8	240	0.422	59	46.39	0
42	60	60	8.2	492	0.111	89	48.48	0
63	90	90	8.5	765	0.084	91	51.03	0
84	120	120	8.9	1068	0.113	89	48.10	0

Tabel 6. Evoluția procesului de electroreducere ($i=50 \text{ mA/cm}^2$) a nitritului și nitrului

Q [Ah]	Q/V [Ah/dm ³]	t [min]	U [V]	Wsp [kWh/m ³]	Conc NO ₂ [mg/L]	η_{NO_2} [%]	Conc NO ₃ [mg/L]	η_{NO_3} [%]	Conc NH ₄ [mg/L]
0	0	0	0	0	1.35		46.3		0.013
42	60	30	12.5	750	0.47	65	32.9	29	0.068
84	120	60	12.6	1512	0.18	87	38.8	29	0.07
126	180	90	12.7	2286	0.3	78	44.8	29	0.065
168	240	120	13.1	3144	0.38	72	50.6	29	0.062

Se observă că la densitatea de curent de 25 mA/cm^2 se produce o reducere a nitritului cu un randament de aprox 90%, dar nu are loc reducerea nitrului. Prin creșterea densității de curent de două ori, are loc și o reducere slabă NO₃ de 29%, dar cu un consum foarte mare de energie. Randamentul de reducere al NO₃ este mic deoarece în aceste condiții decurge procesul competitiv de descărcare a H₂.

Evaluarea comparativă a proceselor electrochimice avansate

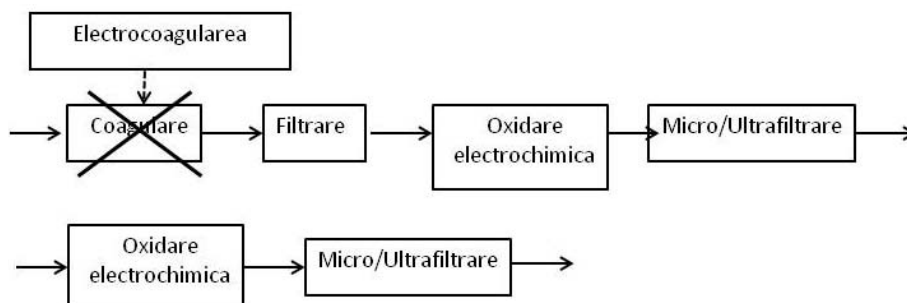
Pe baza rezultatelor obținute pentru fiecare proces electrochimic aplicat a fost posibilă o evaluare comparativă privind eliminarea compuşilor cu azot din apă, ținând cont că pentru îndepărtarea compuşilor organici naturali s-au obținut randamente de proces similare, dar procesul de electrooxidare este un consumator mai mare de energie.

Rezultatele obținute pentru evaluarea comparativă a proceselor sunt prezentate în Tabelul 7. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru procesele de electrocoagulare și electrooxidare și care sunt promițătoare pentru integrarea în fluxurile de tratare a apei.

Tabel 7. Evaluarea comparativa a randamentelor de indepartare a nitriților, nitraților, amoniului și a consumului specific de energie cu timpul pentru procesele electrochimice studiate.

	Timp [min]	Wsp [kWh/m ³]	η_{NO_2} %	η_{NO_3} %	η_{NH_4} %
electrocoagulare	5.35	0.13	11	-	-
	11.1	0.27	17	-	-
	16.45	0.4	26	-	-
	22.1	0.55	34	-	-
	27.55	0.7	44	-	-
	33.3	0.89	56	-	-
electrooxidare	21.4	2	44	-	77
	42.8	5	83	-	77
	64.2	9	87	-	82
	85.6	15	87	-	81
	107	21	87	-	83
	128.4	33	87	-	89
electroreducere	30	750	65	29	-
	60	1512	87	29	-
	90	2286	87	29	-
	120	3144	87	29	-

Procesele de electrocoagulare și electrooxidare ar putea fi integrate în fluxul de tratare a apei în scopul potabilizării, rezultand următoarele secvențe:



Activitatea 2.3. Studiul proceselor combinate de membrane si oxidare catalitica ca treapta terțiară pentru reutilizarea apelor uzate municipale

Această activitatea a vizat pe de o parte studiul performanțelor procesului de oxidare catalitică aplicate pe efluentul rezultat de la Stația de epurare Dancu din Iași și pe de altă parte studiul comportamentului procesului de ultrafiltrare ca proces de reținere pe selectivă pe membrane semipermeabile aplicat pe același efluent. În acest context, rezultatele obținute sunt prezentate în funcție de cele 2 activități.

Activitatea 2.3.1 Studiul procesului de oxidare catalitica ca treapta terțiară pentru reutilizarea apelor uzate municipale

Obiectivul principal al acestei activități a fost sinteza, caracterizarea și evaluarea performanțelor catalitice a unor materiale pe bază de argile intercalate și materiale mezoporoase. În cadrul acestei activități au fost efectuate o serie de teste catalitice în prezența apei oxigenate utilizând ape reale reprezentate de efluentul final al stației de epurare Dancu din cadrul S.C. APAVITAL S.A Iași (după treapta de epurare biologică). Au fost preparați un număr de **10 catalizatori pe bază de argile intercalate** cu stâlpi micști de oxizi metalici și **4 catalizatori pe bază de materiale mezoporoase**.

a) Sinteza catalizatorilor pe bază de argile: Sinteza acestor catalizatori s-a făcut cu scopul de a obține: suprafață internă mare și accesibilă, un spectru cât mai larg de proprietăți precum și o bună stabilitate termică care depinde de natura stâlpilor. Astfel, argilele intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici au fost preparate după o metodă dezvoltată de Barrault și colab., 2000 [10]. Au fost utilizate trei argile: două argile de referință SAz-1 și SWy-2 precum și un montmorilonit românesc originar din Valea Chioarului. Prepararea catalizatorilor pe bază de argile intercalate cu stâlpi micști de oxid de aluminiu- oxid de fier, respectiv oxid de aluminiu-oxid de fier-oxid de cupru s-a efectuat astfel: se prepară mai întâi soluția ce conține Al^{3+} , apoi se adaugă soluția de Fe^{3+}/Cu^{2+} , amestecul făcându-se sub agitare puternică la 60 °C. Ulterior, se adaugă lent o soluție de NaOH 0,2 M astfel încât să se obțină raportul molar OH/M=2. Soluțiile se păstrează în condiții de maturare la întuneric timp de 16 ore și temperatura camerei [11,12].

b) Intercalarea și calcinarea: Argila este introdusă direct (fără dispersare prealabilă în apă) în soluția de intercalare, durata de schimb fiind de 24 h. Intercalarea se realizează sub agitare, la temperatura camerei. Particulele de argilă sunt recuperate prin centrifugare, spălat cu apă distilată și apoi uscat la 60 °C timp de 12 h. Argila intercalată este apoi calcinată sub curent de aer, timp de 4 h la 500 °C (viteza de încălzire de 2 °C/min.) și apoi lăsată să se răcească liber la temperatura camerei.

c) Sinteza catalizatorilor pe baza de materiale mezoporoase: Materialele mezoporoase de tipul SBA-15 au fost sintetizate după o metoda dezvoltată de Sellam și colab. (2010) [13]. În 360 ml apă s-au adăugat 12 g P123 și 37 ml HCl concentrat, această soluție fiind încălzită anterior la 37°C. Peste această soluție s-a adăugat încet sub agitare continuă 25,53 ml Tetraetilortosilicat (TEOS). După 24 ore soluția a fost transferată într-o autoclava pentru tratamentul termic la 140°C. Solidul recuperat prin filtrare a fost uscat timp de o zi la 80°C și mai apoi calcinat la 550°C timp de 4 h. Catalizatorii de tipul $Fe_2O_3/SBA-15$ și $CuO/SBA-15$ au fost preparați prin metoda impregnării umede cu 5, respectiv 10% conținut de oxid metalic (Fe_2O_3 și CuO) utilizând ca suport materialele mezoporoase preparate anterior. Solidele astfel obținute au fost uscate la temperatura camerei timp de 24 h după care uscate la 100°C timp de 2 zile și calcinate la 550°C timp de 4 h. Pentru caracterizarea catalizatorilor s-au utilizat metode moderne de caracterizare cum ar fi: analiza elementală (ICP), difracția de raze X, fizisorbția azotului, reducerea la temperatură programată, microscopia electronică de transmisie, analiza termogravimetrică, spectroscopia de reflectanță difuză.

Testele s-au desfășurat într-un reactor de sticlă termostatat, de 250 dm³, echipat cu un agitator magnetic și electrod de pH și temperatură. Catalizatorul solid a fost introdus în 100 ml soluție apoasă, sub agitare viguroasă. Au fost efectuate teste de adsorbție pentru a evidenția faptul că în cazul proceselor de oxidare efectuate în cadrul aceste lucrări adsorbția poluantului pe suprafața catalizatorilor nu a avut loc.

d) Rezultate experimentale. Testarea catalizatorilor pe bază de argile și pe bază de materiale mezoporoase obținute

Catalizatorii sintetizați, caracterizați și testați în procesul de oxidare catalitică în prezența apei oxigenate sunt redați în Tabelul 8. Rezultatele experimentale au arătat faptul că sinteza catalizatorilor a fost realizată cu succes, acest lucru fiind demonstrat de următoarele aspecte: i) creșterea distanțelor bazale în cazul catalizatorilor pe bază de argile, observabilă în difractogramele de raze X; ii) creșterea suprafeței specifice; iii) creșterea conținutului de oxid metalic determinată prin analiza elementală, ceea ce sugerează introducerea efectivă a oxizilor metalici în structura catalizatorilor. În urma analizei elementale au fost determinate conținuturile de oxid metalic pentru catalizatorii sintetizați. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 8.

Difracția de raze X. Difractogramele obținute indică faptul că $AlFeSAz-1$ PILC are o structură mai ordonată decât a celorlalți și 2 catalizatori, preparați din SWy-2 și Mt. Această ordonare poate fi asociată cu capacitatea ridicată de schimb cationic a argilei SAz-1 și permite o distribuție mai uniformă a stâlpilor în galeria argilei și un grad ridicat de ordonare a stâlpilor intercalati în forma calcinată a catalizatorului.

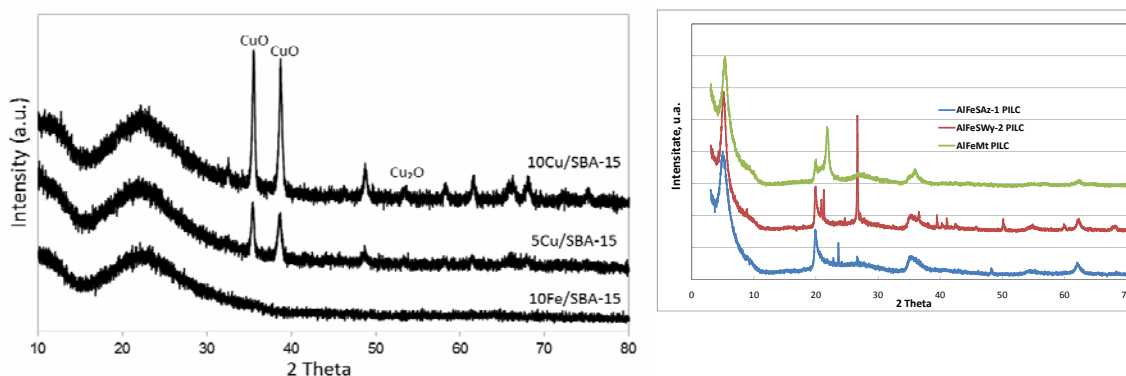


Fig. 14. Difractogramele la unghiuri mici a suportului SBA-15 și a catalizatorilor sintetizați

Au fost înregistrate difractograme la unghiuri mari în intervalul 10° - 80° (Fig. 14) prezentând un pic larg înregistrat pentru toate probele la $2\theta \sim 23^{\circ}$, caracteristic silicei amorfe [14]. Difractogramele la unghiuri mari înregistrate pentru catalizatorii de cupru prezintă picuri de difracție de intensitate mare la $2\theta = 35,5^{\circ}$ și $38,7^{\circ}$, care corespund oxidului de cupru cristalin. Intensitatea acestor picuri crește cu încărcarea oxidului metalic CuO. Catalizatorul 10%CuO/SBA-15 prezintă un pic suplimentar în jurul unghiului de 53° , care poate fi atribuit fazei Cu_2O [15]. Absența unor picuri de difracție notabile în domeniul unghiurilor mari în cazul 10%Fe/SBA-15 poate fi explicată prin dispersia uniformă a speciilor de fier pe suprafața suportului SBA-15 [16] sau substituția izomorfă a acestora în structura silicei [14].

Fizisorbția azotului. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului înregistrate pentru catalizatorii de tip argile intercalate sunt de tipul I și IIb, indicând o creștere a suprafețelor și spațiului interlamelar. Suprafețele specifice măsurate sunt mult mai mari decât suprafețele specifice ale argilelor inițiale, aceste rezultate fiind în concordanță cu analiza DRX, care arată o distribuție mai uniformă a catalizatorului pe bază de SAz-1 comparativ cu Swy-2 și Mt. Suprafețele specifice și diametrul porilor sunt redată în tabelul 8 Catalizatorii pe bază de materiale mezoporoase prezintă izoterme de tipul IV conform clasificării IUPAC, cu o curbă de histeresis H1. Aceasta este caracteristică solidelor mezoporoase foarte ordonate, cu o distribuție îngustă a mărimii porilor cilindrici, în concordanță cu difractogramele la unghiuri mici. Pe baza izotermelor de adsorbție/desorbție au fost determinate proprietățile texturale ale catalizatorilor (Tabelul 8) Suprafața specifică BET a catalizatorilor sintetizați este mai mică decât a suportului SBA-15, iar acest fapt se explică prin prezența particulelor de oxid de metal localizate în interiorul mezopozilor.

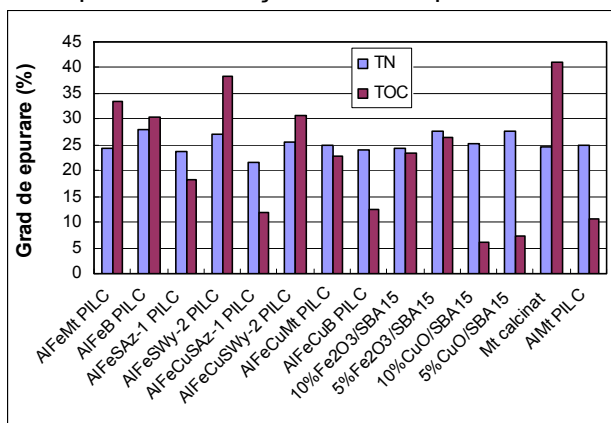
Tabel 8. Catalizatorii sintetizați în cadrul acestei activități și proprietățile texturale ale acestora

No	Denumire catalizator	Fe ₂ O ₃ (%wt)	CuO (%wt)	S _{BET} (m ² /g)	V _{por} (cm ³ /g)
1	AlFeMt PILC	9,06	-	143,62	0,2
2	AlFeB PILC	6,53	-	113,80	0,09
3	AlFeSAz-1 PILC	6,14	-	241,36	0,16
4	AlFeSWy-2 PILC	8,44	-	206,96	0,13
5	AlFeCuSAz-1 PILC	1,01	0,526	250,74	0,16
6	AlFeCuSWy-2 PILC	3	0,564	182,73	0,12
7	AlFeCuMt PILC	1,76	0,179	54,90	0,18
8	AlFeCuB PILC	1,78	0,921	98,52	0,09
9	10%Fe ₂ O ₃ /SBA15	4,65	-	573,07	0,97
10	5%Fe ₂ O ₃ /SBA15	2,22	-	650,49	1,14
11	10%CuO/SBA15	-	8,61	505,19	0,92
12	5%CuO/SBA15	-	4,94	507,68	0,95
13	Mt calcinat	2,7	-	44,54	0,11
14	AlMt PILC	2,7	-	105,51	0,12

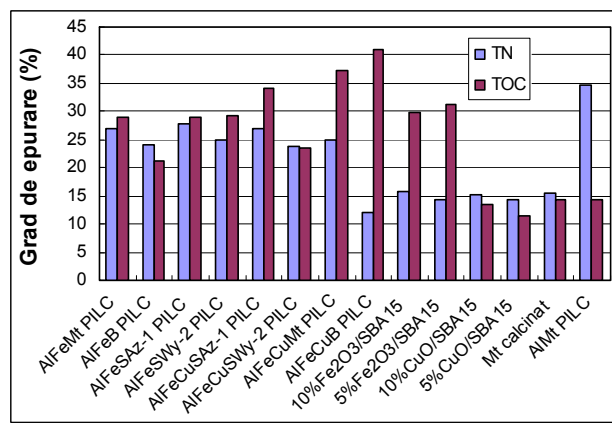
Reducerea la temperatură programată. Argilele intercalate de tipul AlFePILC prezintă două efecte de reducere pentru oxidul de fier. Primul efect de reducere, situat în intervalul 400 - 500°C atribuit reducerii Fe^{3+} , ușor accesibil la Fe^{2+} . În jurul temperaturii de 700°C efectul de reducere poate fi asociat cu reducerea Fe^{3+} prezent inițial în poziție octaedrică în structura argilei. În cazul catalizatorilor de tipul CuO/SBA-15, a fost determinat un singur pic ce corespunde reducerii Cu^{2+} la Cu^0 . Rezultatele TPR obținute sunt în concordanță cu cele raportate de către Zhu și colab (2010) [17] pentru un catalizator de tipul CuO/SiO₂, unde apariția unui singur pic de reducere corespunde particulelor de CuO uniform dispersate. Rezultatele sugerează faptul că interacțiunea dintre oxidul de metal și suportul SBA-15 crește cu încărcarea oxidului metalic.

Teste catalitice. Au fost efectuate teste catalitice în vederea evaluării activității catalizatorilor sintetizați. Testele catalitice au fost realizate în următoarele condiții de reacție: pH= 3,5, T= 30 și 50 °C, doza de catalizator 0,5 g/L, cantitatea de apă oxigenată fiind cantitatea stoichiometric necesară descompunerii complete a compușilor organici din apa uzată [18]. În urma testelor efectuate au fost analizați următorii indicatori de calitate ai apei: carbon organic total (TOC), azot total (TN), fosfor total (P), azotiți (NO_2^-), azotați (NO_3^-), fier, cupru și fenoli. În Fig. 15 a și b sunt prezentate gradele de epurare pentru indicatorii carbon organic total și azot total obținute în urma testelor catalitice atât la 30°C cât și la 50°C . Rezultatele experimentale obținute sugerează faptul că toți catalizatorii testați sunt activi permițând o eliminare a indicatorului TOC cuprinsă între 6 și 41% în cazul temperaturii de 30°C și respectiv între 11 și 41 % la temperatura de 50°C . Pentru indicatorul de calitate TN aceste grade de epurare sunt cuprinse între

23 și 28% la 30°C și valori cuprinse între 12 și 34 % la 50°C. In cazul fosforului total s-au obținut grade de epurare cuprinse între 45% și 88 % atât la 30°C cât și la 50°C, iar în cazul azotaților 17 și 50% la 90°C și valori cuprinse între 2 și 50% la temperatura 50°C.

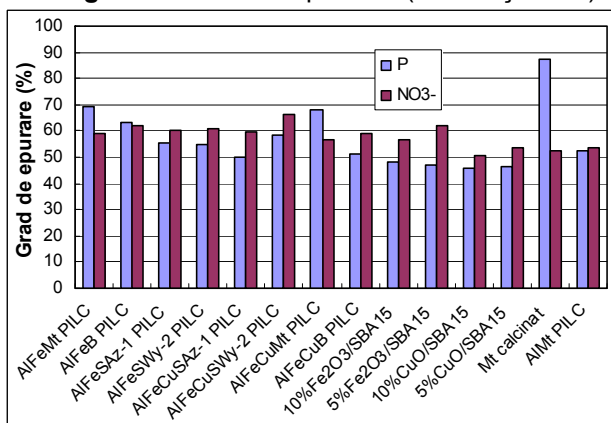


a)

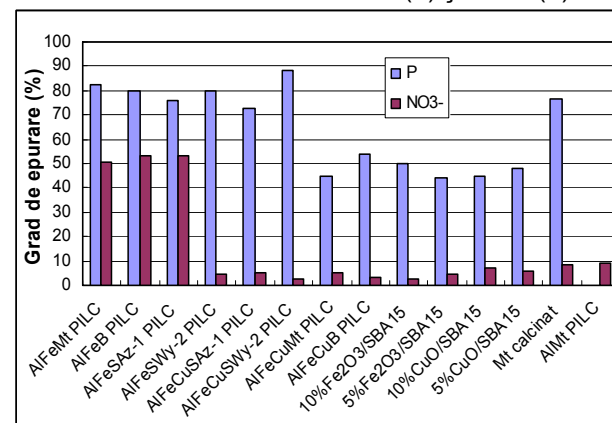


b)

Fig 15. Gradele de epurarea (%TOC și %TN) obținute în urma testelor efectuate la 30°C (a) și 50°C (b)



a)



b)

Fig 16. Gradele de epurare (% P și % NO₃⁻) obținute în urma testelor efectuate la 30°C (a) și 50°C (b)

Rezultatele experimentale au demonstrat că materialele sintetizate s-au dovedit a fi foarte active permițând o eliminare semnificativă a indicatorilor de calitate analizați. Catalizatorii de tipul argilelor intercalate cu stâlpi micști de oxizi metalici prezintă o bună activitatea catalitică dar și stabilitate chimică. In cazul acestor catalizatori s-au obținut grade de epurare cuprinse între 20 și 80% exprimat prin concentrația fierului din soluție. Acest lucru poate fi explicat prin adsorbția fierului pe suprafața catalizatorului în timpul procesului de oxidare atât la 30 cât și la 50°C.

In urma testelor efectuate în prezența catalizatorului 10 % Fe₂O₃/SBA-15 s-a observat că acest material nu este stabil din punct de vedere chimic, in timpul procesului fiind întâlnit fenomenul de solubilizare a speciilor de ioni de Fe. În acest caz putem menționa că acest tip de catalizator nu poate fi utilizat în procesul de oxidare catalitică deoarece ar genera fenomenul de poluare secundară generată de ionii de fier din soluție. Același fenomen a fost observat și în cazul catalizatorilor pe bază de oxid de cupru, obținându-se grade de epurare negative. Utilizarea acestor tipuri de catalizatori ar genera poluarea secundară.

Pentru procesul de oxidare catalitică în prezența apei oxigenate au fost realizate fișe de consum care conțin informații cu privire la: consumul de energie electrică, consumul de apă, consumul de reactivi, catalizator, etc.

Activitatea 2.3.2 Studiul procesului de ultrafiltrare propus ca treapta terțiară pentru reutilizarea apelor uzate municipale

Obiectivul principal al acestei activități este acela de a determina caracteristicile și parametrii optimi ai procesului de ultrafiltrare pentru epurarea apelor uzate in vederea recirculării / reutilizării [19,20]. Pentru opțiunile privind recircularea / reutilizarea apelor uzate epurate prin aceste procese avansate s-au avut în vedere activitățile economice din zona stației de epurare care ar putea beneficia de aceste ape epurate suplimentar: **reutilizarea în agricultură** (irigații pentru serele din Dancu, Iași), **recircularea în stația de epurare** (spalare gratare, etc.), **reutilizarea in industrie**.

Instalația de ultrafiltrare (UF) utilizată pentru efectuarea experimentelor pe ape uzate municipale are următoarea componență: pompa peristaltică; modulul tubular prevăzut cu 2 membrane; atenuator de pulsații; Manometre și valve pentru reglarea presiunii în instalație; furtune de conexiune. Sistemul de ultrafiltrare poate fi operat în diverse configurații, precum: dead-end (filtrare de capăt), cross-flow (filtrare tangențială) în ceea ce privește separarea componentelor sau în cazul de față a poluanților din apa uzată; direct sau invers în ceea ce privește operațiile de curățare a membranelor. Toate testele au fost realizate în mod cross flow, la o viteză CF de 9.51 cm/s (la o viteză de rotație a rotorului pompei de 100 rpm), cu recircularea în permanență a concentratului rezultat pe durata testului. Au fost testate următoarele membrane de ultrafiltrare [21]:

Tabel 9. Caracteristicile membranelor testate

Nr	Denumire membrana	Material	Capacitate de retenție moleculară, Da	Proprietăți
1	ESP04	Polietersulfonă modificată (PES modificat)	4000	Hidrofilă: 2* (1-5) pH: 1-14, temperatură: 80 ⁰ C presiune: max 30 bar rezistență la solvenți: medie
2	EM006	Polietersulfonă modificată (PES modificat)	6000	Hidrofilă: 4* (1-5) pH: 1.5-12, temperatură: 65 ⁰ C presiune: max 30 bar rezistență la solvenți: medie

La începutul seriilor de teste de ultrafiltrare a fost determinat fluxul de apă demineralizată. Pentru membranele noi ESP04 și EM006 au fost determinate fluxurile de apă demineralizată (FAD) la mai multe valori ale presiunii de operare. Aceste teste au permis calculul permeabilității membranei membranelor pentru apa demineralizată. *Seria a doua de teste a fost efectuată pe aceleași membrane folosite la seria 1. Pentru seria a 3-a de teste au fost utilizate membrane noi. În toate testele s-a considerat temperatura de referință de 20⁰C pentru calculul fluxului de apă demineralizată.

Tabel 10. Permeabilitatea membranelor pentru apa demineralizată

Nr serie	Permeabilitate pentru apa demineralizată ESP04	
	Valoare	Coeficient de determinare
Seria 1	11.29 L/m ² hbar	R ² = 0.9945
Seria 2*	17.44 L/m ² hbar	R ² = 0.9995
Seria 3	35.13 L/m ² hbar	R ² = 0.995
Nr serie	Permeabilitate pentru apa demineralizată EM006	
	Valoare	Coeficient de determinare
Seria 1	3.28 L/m ² hbar	R ² = 0.965
Seria 2*	3.44 L/m ² hbar	R ² = 0.964
Seria 3	3.78 L/m ² hbar	R ² = 0.999

Rezultate experimentale. Influența parametrilor de operare a procesului de UF asupra productivității membranei ESP04

În cadrul acestui studiu s-a urmărit influența parametrilor de proces ca presiunea și timpul de operare asupra productivității membranei, exprimată ca flux de permeat colectat

Variația fluxului de permeat, în funcție de cele 4 valori ale presiunii considerate, pentru cele 3 serii de teste este prezentată în Fig. 17. Valorile fluxului de permeat sunt cele de la finalul testului, (după 60 de minute de operare a procesului), deoarece aceste valori pot furniza informații relevante în ceea ce privește gradul de colmatare a membranei. Cele mai mici valori ale fluxului de permeat s-au obținut în cazul primei serii de teste, corelate și cu valorile fluxului de apă demineralizată. Se observă de asemenea, o creștere semnificativă a fluxului de permeat cu creșterea presiunii. La o creștere de 2.5 ori a presiunii, fluxul de permeat este de 2.5 ori mai mare.

Nu se înregistrează scăderi ale fluxului de permeat pe parcursul testelor ceea ce înseamnă că membrana nu se colmatează, fapt care a determinat alegerea variantei celei mai simple de spălare a membranelor și anume spălare directă cu apă demineralizată între teste. Nu a fost necesară spălarea chimică cu soluție de acid azotic, așa cum recomandă producătorul, minimizându-se astfel costurile legate de operațiile de curățare a membranei precum și evitarea unei posibile poluări secundare cu azotați a permeatului. Timpul de operare este un parametru foarte important pentru productivitatea sistemului. Variația fluxului de permeat a fost urmărită în cadrul unor teste cu durata de 4 ore și este reprezentată în Fig. 18. Se observă faptul că în cazul celor 3 serii teste lungi, fluxul de permeat s-a menținut constant în

timp pe durata testelor. Profilul constant al curbelor indică faptul că membranele își mențin productivitatea în timp și de asemenea indică absența fenomenelor de blocare a porilor de la suprafața membranei.

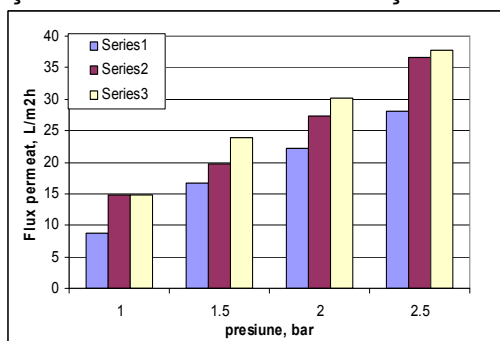


Fig.17. Variația fluxului de permeat, după 60 de minute, în funcție de presiune, membrana ESP04

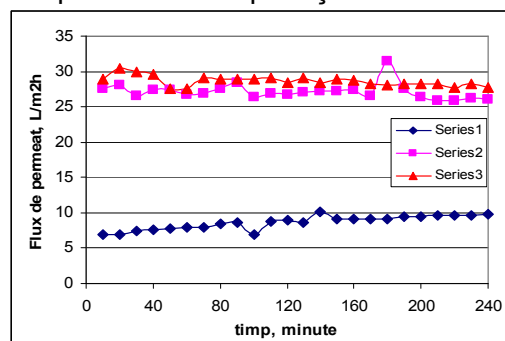


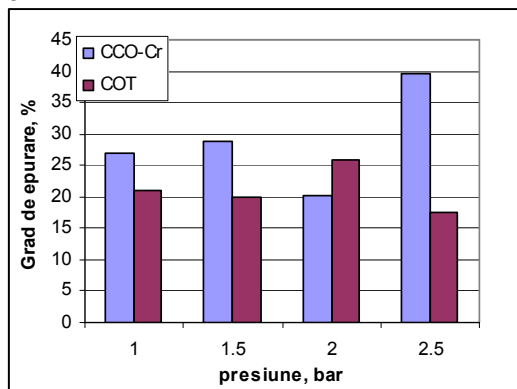
Fig. 18. Variația fluxului de permeat în timp, în cazul testelor de 4 ore, membrana ESP04

Influența parametrilor de operare a procesului de UF pe membrana ESP04 asupra performanțelor de epurare a apelor uzate municipale

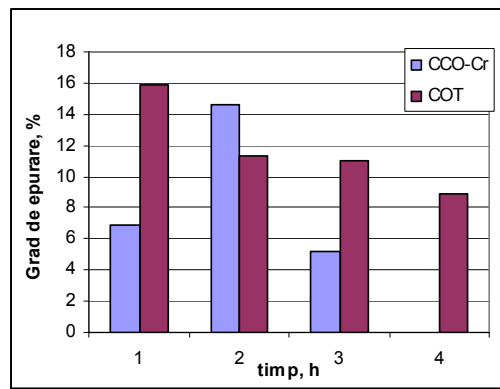
Indicatorii de calitate ai apelor uzate considerați relevanți în cazul analizei performanțelor procesului de ultrafiltrare în funcție de gradul de epurare sunt următorii: pH și temperatură, materiile solide totale, MTS (a fost monitorizată și turbiditatea), conținutul de compuși organici nebiodegradabili exprimați prin CCO-Cr, COT, conținutul de azot total (N_{tot}) și de fosfor total (P_{tot}), concentrația de fenoli și concentrația de metale (Fe_{tot} , Crom, Cupru, Zinc).

Pe baza buletinelor de analiză, s-a constatat că indicatorul CBO5 prezintă valori sub concentrațiile maxim admise și nu ridică probleme deosebite la o eventuală reutilizare a efluentului. Pe parcursul experimentelor, concentrația de N_{tot} nu a prezentat variații, prin urmare indicatorii NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- nu au fost monitorizați în timpul procesului de ultrafiltrare.

În ceea ce privește conținutul de metale, acestea se găsesc în concentrații mici mult sub valorile maxim admise. În principiu, prin procesul de ultrafiltrare se pot reține metale, doar atunci când acestea sunt asociate în combinații complexe. Cu toate acestea valorile indicatorilor măsurați indică grade de epurare semnificative. Astfel, sunt necesare în continuare experimente pentru a confirma rezultatele obținute în cazul reținerilor ionilor de metale pe membrană.



a)



b)

Fig. 19. Variația gradului de epurare exprimat prin CCO-Cr și COT, în funcție de a) presiune și b) timp de operare, membrana ESP04

În ceea ce privește indicatorul MTS și respectiv turbiditate, pe parcursul tuturor testelor de ultrafiltrare au fost obținute valorile 0 pentru permeatul rezultat. Același lucru a fost remarcat în cazul valorii indicatorului indice de fenol. Se consideră ca gradele de epurare pentru materiile solide totale și pentru concentrația de fenoli sunt 100%.

Problema principală a apelor uzate municipale (provenite de la treapta biologică), atunci când se dorește recircularea / reutilizarea acestora este reprezentată de încărcarea acestora cu compuși organici nebiodegradabili care sunt măsurați prin indicatorii CCO-Cr și COT. În acest context, parametrii de operare ai procesului de ultrafiltrare analizat ca varianta de epurare suplimentară a efluentului Stației de Epurare Dancu joacă un rol important în ceea ce privește performanțele tehnice ale procesului. Rezultatele obținute în cadrul seriilor de teste indică grade de epurare care pornesc de la 40% (exprimate prin indicatorul CCO-Cr) și de 25% (în cazul indicatorului COT) (Fig. 19 a și b). Rezultatele obținute pe membrana ESP04 indică faptul că gradul de epurare exprimat prin indicatorul CCO-Cr și prin indicatorul COT scade în timp pe durata testelor de 4 ore, cele mai bune rezultate fiind obținute până la 2 ore de operare continuă. Valorile gradelor

de epurare (exprimate prin indicatorul COT) obținute la presiuni diferite nu arată o influență semnificativă a presiunii în domeniul studiat (1-2.5 bar). Valorile gradelor de epurare exprimate prin indicatorul CCO-Cr sunt mai sensibile față de variația presiunii, dar acest lucru poate fi pus pe seama metodei de analiză a indicatorului CCO-Cr, pentru valori foarte mici ale concentrației de compuși organici nebiodegradabili. În ansamblu, se poate observa că membrana ESP04 reține compușii organici nebiodegradabili.

Pentru compușii de tipul nutrienților exprimați prin indicatorii Ntot și Ptot, au fost obținute grade de epurare semnificative doar în cazul compușilor care conțin Ptot. Pentru indicatorul Ntot nu au fost înregistrate variații semnificative pe durata testelor, care să indice reținerea acestora pe membranele studiate. În cazul gradelor de epurare exprimate prin concentrația de compuși cu conținut de P se observă faptul că membrana ESP04 (4 kDa), reține acest tip compuși, dar presiunea crescută conduce la grade de epurare din ce în ce mai mici. Un comportament opus este indicat în Fig. 20 în cazul membranei EM006 (6 kDa), adică reținerea compușilor cu fosfor are loc semnificativ la valoarea cea mai mare a presiunii de ultrafiltrare. După cum a fost menționat anterior, valorile concentrațiilor de metale din efluentul rezultat de la Stația de epurare Dancu prezintă valori cu un ordin de mărime mai mic în comparație cu concentrațiile maxim admise de legislația în vigoare. În general, conform literaturii de specialitate, nu s-au raportat rețineri semnificative ale ionilor de metale în procesul de ultrafiltrare. Rezultatele experimentale obținute pe toate testele efectuate indică însă grade de epurare de peste 60% în cazul speciilor ionice de Fe (Fe total), urmată de grade de epurare de peste 30% în cazul ionilor de Zn²⁺ și Cu²⁺, respectiv 20 % în cazul ionilor de Cr (Fig. 21). Pentru a confirma ipoteza reținerii ionilor de metale pe membrana studiată sunt necesare în continuare experimente de ultrafiltrare și investigarea ulterioară a membranelor prin metode de analiză a morfologiei acestora.

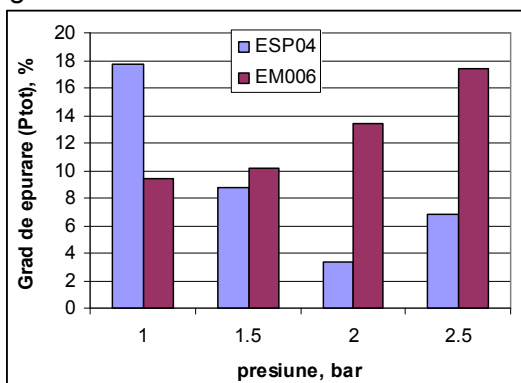


Fig. 20. Variația gradelor de epurare (Ptot) în funcție de presiune și tipul membranei

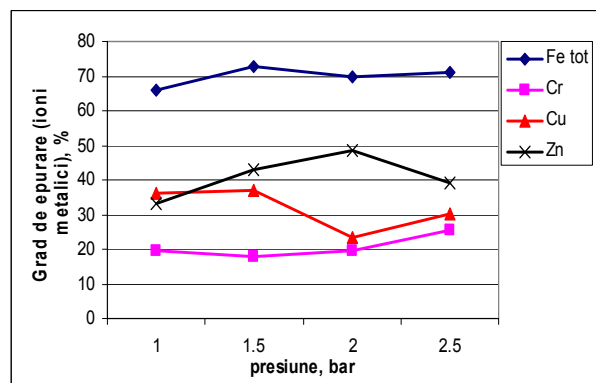


Fig. 21. Variația gradelor de epurare a ionilor de metale în funcție de presiune, membrana ESP04

Rezultate experimentale. Influența parametrilor de operare a procesului de UF asupra productivității membranei EM006

Productivitatea membranei EM006 a fost urmărită și în acest studiu prin intermediul fluxului de permeat La fel ca în cazul precedent, se observă o legătură directă între creșterea fluxului de permeat și creșterea presiunii (Fig.22). Spre deosebire de membrana ESP04, fluxul de permeat înregistrat în cazul membranei EM006 este de 3 ori mai mic. Astfel din punctul de vedere al cantității de permeat produs de membrană, se poate afirma faptul că membrana ESP04 este mai productivă. Fluxul de permeat nu variază în timp, așa cum se poate remarca din profilurile constante ale curbelor înregistrate pentru testele cu durata de 4 ore (Fig. 23). Aceste rezultate indică pe de o parte o productivitate constantă a membranei (cantitate constantă de permeat produs) și pe de altă parte absența fenomenelor de colmatare a membranei.

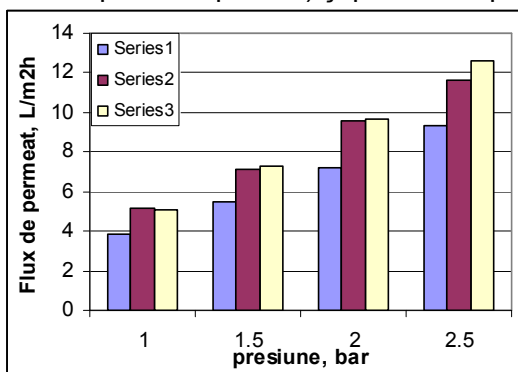


Fig. 22. Variația fluxului de permeat, după 60 de minute, cu presiunea, membrana EM006

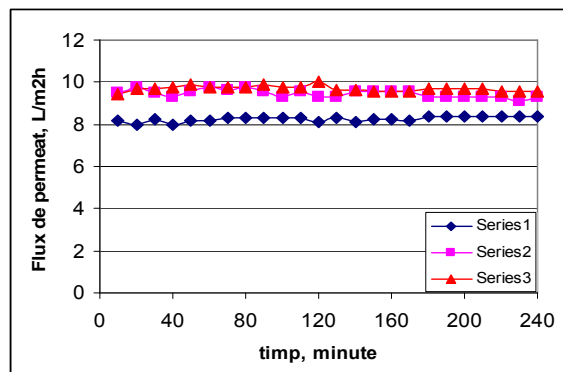


Fig. 23. Variația fluxului de permeat în timp, în cazul testelor de 4 ore, membrana EM006

Influența parametrilor de operare a procesului de UF pe membrana EM006 asupra performanțelor de epurare a apelor uzate municipale

Aceiași indicatori de calitate ai apelor uzate au fost considerați relevanți în cazul analizei performanțelor procesului de ultrafiltrare în funcție de gradul de epurare sunt următorii: pH și temperatură, materiile solide totale, MTS (a fost monitorizată și turbiditatea), conținutul de compuși organici nebiodegradabili exprimați prin CCO-Cr, COT, conținutul de azot total (N_{tot}) și de fosfor total (P_{tot}), concentrația de fenoli și concentrația de metale (Fe_{tot} , Crom, Cupru, Zinc). În cazul membranei EM006, în ceea ce privește indicatorul MTS și respectiv turbiditate, au fost obținute valorile 0 pentru permeatul rezultat pe parcursul tuturor testelor de ultrafiltrare. Același lucru a fost remarcat în cazul valorii indicatorului indice de fenol. Rezultă astfel grade de epurare pentru materiile solide totale și pentru concentrația de fenoli de 100%. Pentru indicatorii care se referă la concentrația de compuși organici nebiodegradabili, gradele de epurare obținute nu indică variații semnificative în domeniul de presiune studiat, comportament întâlnit și în cazul membranei de 4 kDa. Valorile obținute pentru gradul de epurare exprimat prin COT sunt în domeniul de valori 50-60%, mai mari ca în cazul membranei de 4 kDa. Cu toate acestea, valorile gradului de epurare în cazul testelor lungi, scad foarte mult (Fig. 24).

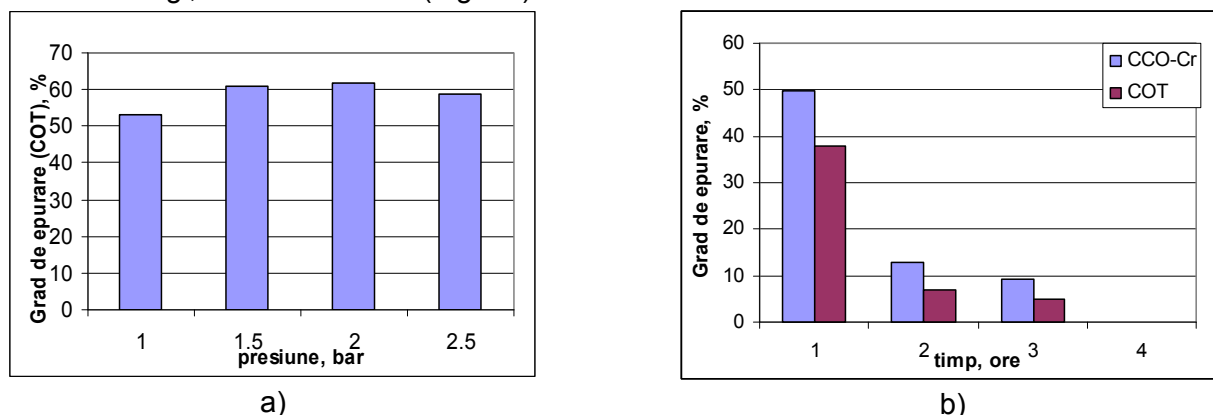


Fig. 24. Variația gradului de epurare exprimat prin CCO-Cr și COT, în funcție de a) presiune și b) timp de operare, membrana EM006

Pentru compușii care conțin N și P (nutrienți), în Fig. 20 a fost prezentată influența presiunii de ultrafiltrare asupra performanțelor de reținere a celor 2 membrane, în cazul testelor scurte, de 1 oră. Ceea ce a rezultat a fost faptul că, pentru aceste teste scurte, la presiuni de până la 1.5 bar membrana ESP04 reține mai eficient compușii cu P (cei cu N nu sunt reținuți semnificativ), în timp ce membrana EM006 reține mai eficient compușii cu P la presiunile de 2 și 2.5 bar. În cazul testelor lungi (Fig. 25), efectuate la presiunea de 2 bar, a reieșit faptul că membrana EM006 reține cu performanțe mai bune compușii cu P (grade de epurare 16-18%). Rezultatele experimentale obținute pe toate testele efectuate indică grade de epurare de peste 70% în cazul speciilor ionice de Fe (Fe_{tot}), urmată de grade de epurare 30%-50% în cazul Cu^{2+} , 0-40% în cazul ionilor de Zn^{2+} respectiv 20% în cazul ionilor de Cr (Fig. 26).

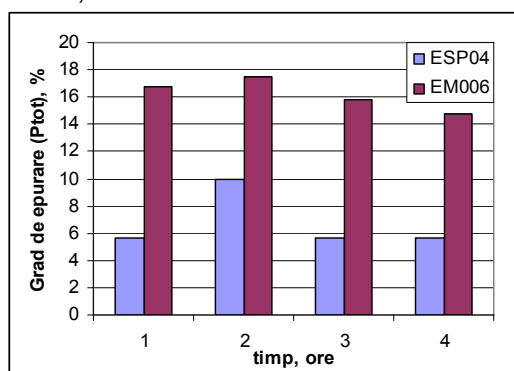


Fig. 25. Gradul de epurare (exprimat prin P_{tot}) în funcție de timp și tipul de membrană

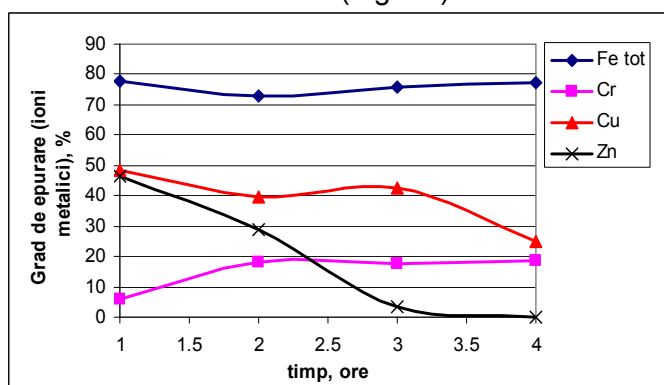


Fig. 26. Gradul de epurare (exprimat prin ioni metalici) în funcție de timp, membrana EM006

Comparativ cu membrana ESP04 (Fig. 21), membrana EM006 indică rezultate mai bune la gradul de epurare exprimat prin Fe_{tot} și Cu^{2+} , aceleași performanțe cu membrana ESP04 în cazul Cr total și performanțe mai slabe în reținerea ionilor de Zn^{2+} . Aceste valori ale gradelor de epurare a ionilor metalici trebuie considerate în contextul în care valorile concentrațiilor acestora sunt mici în apa uzată înainte de treapta de ultrafiltrare și datele sunt insuficiente pentru a putea trage o concluzie în privința existenței unui mecanism de reținere. Pentru procesul de ultrafiltrare au fost realizate fișe de consum care conțin informații

cu privire la: consumul de energie electrică, consumul de apă demineralizată, costurile asociate achizițiilor de echipamente, etc.

Activitatea 2.4. Dezvoltarea unei metodologii de analiza multi-criterială pentru selectarea alternativelor optime

Această activitate a fost realizată de către Coordonator cu sprijinul P3 și a constat în elaborarea unei metodologii de selecție multicriterială cu scopul de a ierarhiza procese specifice pentru tratarea apei și respectiv pentru epurarea apelor uzate în vederea recirculării.

Principalele etape ale dezvoltării metodologiei de analiză multicriterială cuprind: i) Stabilirea scopului și a obiectivelor de selecție multicriterială a variantei de proces; ii) Determinarea opțiunilor tehnologice considerate pentru a fi incluse în analiza multicriterială; iii) Stabilirea criteriilor de departajare pe baza variantelor de proces studiate; iv) Elaborarea metodologiei de selecție multicriterială; v) Implementarea metodologiei; vi) Selectia variantei optime de proces de epurare pentru fiecare opțiune de recirculare sau reutilizare a acestor.

Proiectarea metodologiei de ierarhizare a variantelor de procese

Pentru departajarea variantelor de proces, metodologia multicriterială va lua în considerare mai multe criterii de departajare, evaluarea variantelor de proces făcându-se în două etape, după cum este prezentat în figura 27. După cum se poate observa, analiza multicriterială a variantelor de proces se realizează în două faze, în funcție de tipul de criterii de evaluare implicate. Mai întâi, variantele de proces sunt comparate față de criteriile eliminatorii (valori de referință), iar apoi variantele rămase sunt ierarhizate în funcție de celelalte criterii. Prin acest concept, se asigură îndeplinirea obligatorie a obiectivelor asumate, precum și considerarea celorlalte criterii în evaluare.

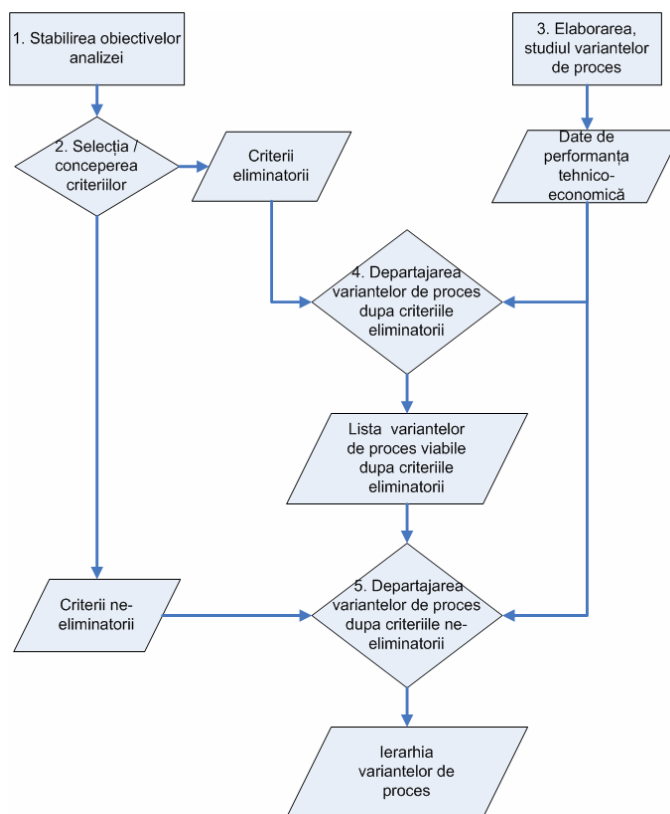


Fig.27. Schema de principiu a implementării metodologiei de analiză multicriterială

Stabilirea obiectivelor analizei multicriterială

Analiza multicriterială dezvoltată este concepută cu scopul de a departaja în mod obiectiv o serie de procese studiate la scară de laborator după performanța lor în eliminarea poluanților din ape. Primul pas al analizei multicriteriale este acela de a stabili care sunt obiectivele evaluării. Din acest punct de vedere, metodologia de analiză multicriterială este concepută astfel încât să aplice același algoritm de evaluare, dar în următoarele situații diferite: i) pentru ierarhizarea după performanțe a proceselor de tratare a apei în vederea eliminării (minimizării) riscurilor asupra sănătății umane; ii) pentru ierarhizarea după performanțe a

proceselor de epurare avansată a apelor epurare convențional pentru a permite recircularea sau reutilizarea în diferite scopuri.

Stabilirea criteriilor de departajare

În stabilirea criteriilor de departajare se pornește de la obiectivele analizei multicriteriale formulate în pasul anterior. Astfel, în această etapă se vor concepe, sau selecta două tipuri de criterii de departajare:

- **Criterii eliminatorii** – reprezintă criterii față de care variantele de proces evaluate trebuie să răspundă în mod obligatoriu. Aceste criterii se constituie ca referință minimală pentru aspectele tehnice ale performanței proceselor considerate în evaluare;
- **Criterii ne-eliminatorii** – reprezintă criteriile implicate în etapa de ierarhizare a analizei multicriteriale și consideră atât aspectele tehnico-tehnologice, cât și aspectele economice ale performanței proceselor studiate.

În etapa de concepție și selecție a criteriilor de departajare au fost luate în considerare următoarele cerințe și principii pe care aceste criterii trebuie să le îndeplinească la rândul lor:

- **Claritatea.** Criteriile de selecție trebuie concepute astfel încât să exprime în mod clar cerința (cerințele) la care trebuie să răspundă variantele de epurare avansată. De asemenea, este important ca aceste criterii de departajare să nu fie redundante, adică o cerință să fie exprimată printr-un singur criteriu de departajare. Acest aspect este foarte important și trebuie avut mereu în vedere deoarece în alegerea variantelor de epurare avansată este destul de frecventă situația ca una sau mai multe cerințe de natură tehnică, de exemplu să poată fi exprimată și prin criterii de natură economică.
- **Relevanța.** Pentru a nu complica foarte mult procesul de selecție al variantei optime este important de selectat numai acele criterii de departajare care sunt relevante și importante pentru analiza multicriterială. Respectând acest principiu, numărul de criterii de departajare este menținut la un nivel scăzut, fiind astfel mai ușoară aplicarea metodei de selecție.
- **Selectivitatea.** Pentru o departajare corectă a variantelor tehnologice de epurare pentru recircularea efluenților din industria de celuloză și hârtie este important ca aceste criterii să fie alese sau concepute astfel încât să fie aplicabile tuturor variantelor luate în discuție.
- **Sensibilitatea.** Sensibilitatea este o cerință de selecție sau concepere a criteriilor de departajare astfel încât domeniul de măsură al acestora să cuprindă întreg domeniul de variație al mărimilor variantelor de epurare avansată, astfel încât să fie posibilă compararea lor.
- **Cuantificarea.** Pentru o obiectivitate cât mai bună a procesului de selecție a variantelor tehnologice, este important ca mărimile comparate (criteriile) să fie exprimate numeric. Acolo unde acest lucru nu este posibil, vor fi utilizate scări de bonitate care vor cuprinde calificative.

Tip de criteriu	Descriere	Observatii
Criteriu eliminativ	Eficiența tehnică în eliminarea poluanților	Eficiența tehnică în eliminarea poluanților reprezintă gradul de tratare sau epurare minim necesar pentru ca apa rezultată din procesele studiate să poată fi utilizată în scopurile dorite. În cazul proceselor avasate de tratare a apei în vederea potabilizării, criteriul eliminativ se bazează pe concentrațiile maxim admisibile ale poluanților în apa potabilă. Pentru procesele avansate de epurare a apelor uzate, eficiența tehnică în eliminarea poluanților este determinată comparând eficiențele proceselor față de concentrațiile maxim admisibile în apa uzată a poluanților, în funcție de destinația apei recirculate. Formula de calcul: $GE(\eta) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 (\%), \text{ unde:}$ GE – eficiență (gradul de tratare sau epurare) C _i – Concentrația inițială a poluantului în apa brută sau uzată C _f – Concentrația finală a poluantului în apa tratată sau epurată
Criterii neeliminative: A) Criterii tehnice		
C1	Posibilitatea de implementare la un utilizator industrial (Scale-up)	Este un criteriu important care exprimă capacitatea unei variante tehnologice de epurare de a răspunde cerințelor de procesare a unor debite mari de apă uzată cu menținerea indicatorilor de calitate la niveluri acceptabile pentru recirculare. De asemenea, acest criteriu ia în calcul și

Tip de criteriu	Descriere	Observatii
		necesitatea studiilor la scară de laborator și pilot privind procesele de epurare studiate. la în considerare și compatibilitatea cu instalațiile existente, plecând de la ideea de bază a proiectului de a îmbunătăți sistemele de tratare și epurare convenționale prin adăugarea de trepte de epurare avansată astfel încât să se minimizeze riscurile asupra sănătății umane. Pentru departajarea variantelor vor fi utilizate calificative, deoarece este dificil de exprimat acest criteriu printr-o mărime dimensională.
C2	Complexitatea instalatiei	Variantele tehnologice trebuie să fie cât mai simple pentru a minimiza costurile de implementare și de operare, dar și pentru a asigura o fiabilitate și un risc cât mai scăzut în exploatare. Pentru a compara variantele de epurare avansată va fi utilizată o scară de bonitate
C3	Fiabilitate	Se referă la probabilitatea apariției situațiilor de nefuncționare sau funcționare defectuoasă a instalațiilor. Reprezintă un criteriu foarte important în proiectarea instalațiilor și echipamentelor de epurare și influențează costurile de de capital și de operare ale instalațiilor de epurare. Fiabilitatea poate fi apreciată prin diverși indicatori cum ar fi: timpul mediu între defecțiuni (ore/ defecțiuni), sau rata de defectare (defecțiuni/oră) care reprezintă frecvența cu care un sistem tehnic se defectează. Fiabilitatea sistemelor tehnice, cum sunt și instalațiile de epurare este deosebit de dificil de calculat datorită complexității sistemului. Pentru analiza variantelor tehnologice de epurare avansată vom considera 2 componente ale funcției de fiabilitate: complexitate, exprimat prin nr. de componente în mișcare și agresivitatea mediului de lucru. Analiza de fiabilitate pe baza acestor 2 componente va fi realizată calitativ, utilizând o scară de bonitate.
C4	Riscuri ocupaționale	Se referă la probabilitatea apariției de situații periculoase pentru operatorii instalațiilor și echipamentelor implicate în procesul de epurare. Riscurile ocupaționale se exprimă prin factorul de risc și reprezintă produsul între probabilitatea producerii unei anumite situații periculoase (hazard) și gravitatea acesteia. Factorul de risc (de expunere) depinde de natura activității efectuate, de condițiile de lucru, de experiența operatorilor. Persoanele care lucrează în medii de lucru care prezintă organe în mișcare și agresivitate chimică prezintă factori de risc mari.
Criterii ne-eliminarii. B) Criterii economice		
C5	Costuri de investiție	Costurile de investiție (sau de capital) reprezintă suma tuturor cheltuielilor realizate pentru proiectarea instalației, achiziționarea echipamentelor și realizarea construcțiilor. Indicator: RON (euro) / m ³ apă epurată
C6	Costuri operaționale	Costurile operaționale includ toate costurile cu reactivi, energie, mentenanță, de personal necesare funcționării sistemelor de epurare. Indicator: RON (euro) / m ³ apă epurată
C7	Condiții climaterice și de lucru	Se au în vedere condiții de lucru ale procesului de epurare și poate fi pus în legătură directă cu gradul de epurare sau cu criteriile economice ale procesului. Pentru unele procese de epurare avansată, condițiile de lucru diferite față de cele obișnuite (temperaturi sau presiuni ridicate, etc) reprezintă caracteristici intrinseci ale proceselor respective, influențând astfel performanțele tehnice și economice ale procesului respectiv. Pentru a cuantifica influența condițiilor climaterice și a condițiilor de lucru asupra proceselor de epurare se pot utiliza, de asemenea scări de bonitate.

Departajarea variantelor de proces după criteriile eliminarii

Rezultatul acestei acțiuni din cadrul analizei multicriteriale în constituie lista variantelor de proces care îndeplinesc condițiile eliminarii, în acest caz condițiile minime de calitate impuse pentru diverse

utilizări ale apei (apă potabilă pentru procesele de tratare, respectiv apă epurată pentru recircularea apelor uzate). Departajarea variantelor de proces se realizează după următorul algoritm:

Dacă $GE_i < GE_{min}$, atunci V_i este eliminată

Dacă $GE_i > GE_{min}$, atunci V_i trece la pasul următor, unde:

GE_i – eficiența procesului, determinată în studiile la scară de laborator

G_{emin} – eficiența minimă a procesului calculată pentru fiecare indicator ca grad de tratare necesar sau grad de epurare necesar în funcție de destinația apei

Departajarea variantelor de proces după criteriile eliminatorii se va realiza completând următoarea matrice pentru fiecare variantă de proces:

Nr	Indicator	GE_i	G_{emin}	$GE_i > G_{emin}$?
				da

În pasul următor sunt centralizate rezultatele cu variantele de proces care îndeplinesc condiția $GE_i > G_{emin}$ pentru toți indicatorii de calitate.

Departajarea variantelor de proces după criterii ne-eliminatorii

Această acțiune va fi realizată prin aplicarea metodei ELECTRE de analiză și decizie multi-criterială. Metoda ELECTRE poate fi aplicată în condiții de certitudine, adică atunci când există o variantă optimă. Metoda ELECTRE constă în parcurgerea următorilor pași.

- **Stabilirea notelor de apreciere a_{ij} și a indicilor de utilitate**

Calculul indicilor de utilitate U_{ij} *

$$a_{ij} \Rightarrow u_{ij} = \frac{a_{ij} - a_j^{u=0}}{a_j^{u=1} - a_j^{u=0}}, \text{ unde:}$$

a_{ij} – nota obținută

$a_j^{u=0}$ - situația nefavorabilă,

$a_j^{u=1}$ - situația favorabilă

	C1	C2	C3	C4	C5	C6		Ci		Cn
V1										
V2										
V3										
Vi										
Vn										

- **Stabilirea coeficienților de importanță pentru fiecare criteriu**

În tabelul următor sunt prezentate ponderile de importanță ale criteriilor tehnologice și economice pentru alegerea variantei optime de epurare.

Nr.	Criteriu	Indicator	Pondere, %	Obs.
1.	Grad de tratare / epurare	$GE, \%$		
2.	Posibilitatea de implementare la un utilizator industrial (Scale-up)	SB *		
3.	Complexitatea instalației de epurare avansată	SB *		
4.	Factori care inhibă procesele de epurare avansată	SB *		
5.	Fiabilitate	SB		
6.	Riscuri ocupaționale	SB		
7.	Costuri de investiție	RON / m^3 a.u.		
8.	Costuri operaționale	RON / m^3 a.u.		
9.	Condiții climatice și de lucru	SB *		

* SB – scară de bonitate

Gradele de tratare / epurare sunt considerate din nou în cadrul analizei pentru a ierarhiza variantele de proces în funcție de eficiența lor. În prima etapă de departajare, metodologia doar clasifică variantele de proces în viabile și ne-viabile, însă nu le și ierarhizează în funcție de aceste criterii

	C1	C2	C3	C4			Ci			Cn
Kj										

- **Determinarea indicatorilor de concordanta si discordanta**

Determinarea indicatorilor de concordanță - CVgVh

$$C_{VgVh} = \frac{1}{\sum_{i=0} K_j} \cdot \sum K_j, \text{ pentru } a_{gj}^* \geq a_{hj}^*$$

	V1	V2	V3	V4
V1				
V2				
V3				
V4				

Determinarea indicatorilor de discordanță - DVgVh

$$D_{VgVh} = \left\{ \begin{array}{l} 0, a_{gj}^* > a_{hj}^* \\ \frac{1}{d} \max |a_{gj}^* - a_{hj}^*|, 0, a_{gj}^* \leq a_{hj}^* \end{array} \right\}$$

	V1	V2	V3	V4
V1				
V2				
V3				
V4				

- **Determinarea solutiei optime**

ΔV_{gh}

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	$\sum \Delta V_{gh}$
V1							
V2							
V3							
V4							
V5							
V6							

Soluția optimă se determină prin calculul diferenței între indicatorii de convergență și cei de divergență. **Varianta optimă este cea cu scorul cel mai mare. Implementarea metodologiei de analiză multicriterială a varinatelor de tratare și epurare avansate studiate în Etapa 2 se va face în Etapa 3.**

Activitatea 2.5. Diseminarea rezultatelor

Promovarea proiectului „SISTEM INTEGRAT PENTRU REDUCEREA IMPACTURILOR ȘI RISCURILOR DE MEDIU ȘI ASUPRA SĂNĂȚĂII UMANE ÎN CICLUL DE UTILIZARE AL APEI (WATUSER)” se realizează prin intermediul paginii web dezvoltate la adresa:

<http://www.ch.tuiasi.ro/cercetare/parteneriate/watuser/index.htm>

Pagina web prezintă aspecte referitoare la descrierea proiectului, obiectivul principal și activitățile specifice ale acestuia, etapele de realizare și rezultatele obținute. Website-ul realizat face cunoscuți partenerii proiectului, precum și datele de contact ale reprezentanților echipelor de cercetare. Descrierea proiectului WATUSER la nivel internațional este disponibilă prin accesarea secțiunii elaborate în limba engleză. Pagina web are drept scop asigurarea transparenței dar și actualizarea informațiilor privind derularea proiectului (rezumatul proiectului, lista actualizată a publicațiilor rezultate din proiect, etc).

Pe lângă aceste activități de diseminare, proiectul WATUSER a fost promovat cu câte o prezentare lunară în revista internațională cotate ISI Environmental Engineering and Management Journal.

Activitățile efectuate în cadrul acestei etape a proiectului au condus la îndeplinirea integrală a obiectivelor etapei, fapt dovedit și de îndeplinirea (și depășirea) următorilor indicatori de rezultat ai proiectului:

- **6 articole publicate în reviste ISI** cu factor de impact (însușind un factor de impact relativ cumulat de **9.693**);
- **1 articol publicat** în reviste recenzate în baze de date internaționale **BDI**;
- **1 capitol de carte**, publicată în editură internațională;
- **3 comunicări orale** la manifestări științifice de diseminare a activităților și rezultatelor proiectului;
- **8 postere** prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale pentru diseminarea activităților și rezultatelor proiectului;
- **0.95 luni x persoană mobilități interne**;
- **2.32 luni x persoană mobilități externe**;
- **92.835,63 lei** - Valoarea contribuției financiare private la proiecte (**12.03%** din valoarea bugetului etapei 2)

**Indicatori de proces și de rezultat
PROIECT WATUSER, contract PN II 60/2012**

ETAPA II - STUDII PRIVIND MINIMIZAREA IMPACTULUI ȘI RISCULUI PRIN PROCESSE INOVATIVE DE TRATARE A APEI (ELIMINAREA NITRIȚILOR, NITRAȚILOR ȘI COMPUȘILOR ORGANICI NATURALI) / PROCESSE INOVATIVE DE EPURARE AVANSATĂ A APELOR UZATE. PROIECTAREA UNUI SISTEM INTEGRAT DE MONITORIZARE PENTRU STUDIUL IMPACTURILOR ȘI RISCURILOR ASUPRA APEI

	Denumirea indicatorilor	UM/An
Indicatori de proces	Numărul de proiecte realizate în parteneriat internațional	0
	Mobilități interne	0,95 Luni x Om
	Mobilități internaționale	2,318 Luni x Om
	Valoarea investițiilor în echipamente pentru proiecte	196795,35 lei (BUGET) 70931,91 lei (COFINANȚARE) TOTAL: 267727,26 lei
	Numărul de întreprinderi participante	2
	Numărul de IMM participante	0
Indicatori de rezultat	Numărul de articole publicate sau acceptate spre publicare în fluxul științific principal internațional	7
	Number of articles published in journals indexed AHCI or ERIH Category A or B (applies to the Humanities only)	0
	Number of chapters published in collective editions, in major foreign languages, at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)	0
	Number of books authored in major foreign languages at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)	0
	Number of books edited in major foreign languages at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)	0
	Factorul de impact relativ cumulat al publicațiilor publicate sau acceptate spre publicare	9,693
	Numărul de citări normalizat la domeniu al publicațiilor	2
	Numărul de cereri de brevete de invenție înregistrate (registered patent application), în urma proiectelor, din care:	0
	- naționale (în România sau în altă țară);	0
	La nivelul unei organizații internaționale (EPO/PCT/EAPO/ARIPO/ etc.)*	0
	Numărul de brevet de invenție acordat (granted patent), în urma proiectelor, din care:	0
	- naționale (în România sau în altă țară);	0
	La nivelul unei organizații internaționale (EPO/PCT/EAPO/ARIPO/ etc.)*	0
	Veniturile rezultate din exploatarea brevetelor și a altor titluri de proprietate intelectuală	0
	Veniturile rezultate în urma exploatarea produselor, serviciilor și tehnologiilor dezvoltate	0
	Ponderea contribuției financiare private la proiecte	12,031%
	Valoarea contribuției financiare private la proiecte	92.835,63

*Detalierea indicatorilor se găsește pe site-ul proiectului:

<http://www.ch.tuiasi.ro/cercetare/parteneriate/watuser/Home.htm>

Bibliografie

1. Vepsäläinen, M., Pulliainen, M., Sillanpää, M. (2012), Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and Wastewaters, *Separation and Purification Technology*, 99, 20.
2. Bagga, A., Chellam, S., Clifford D.A. (2008), Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for microfiltration of surface water, *Journal of Membrane Science*; 309, 82.
3. Yildiz, Y.S., Koparal, A.S., Keskinler B. (2008), Effect of initial pH and supporting electrolyte on The treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, 138, 63.
4. Lacasa, E., Canizares, P., Sáez, C., Fernández, F.J., Rodrigo, M. A. (2011), Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal* 171, 1012.
5. Koparal, S.A., Ogutveren, U.B. (2002) Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B89, 83.
6. Kumar, S., Goel, S. (2010), Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 528.
7. Motheo, A. J. & Pindeho, L. (2000), Electrochemical degradation of humic acid. *Science of the Total Environment* 256(1), 67.
8. Panizza, M. & Cerisola, G. (2005), Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51, 191.
9. Vlaicu, I., Pop, A., Manea F., Radovan C. (2011), Degradation of humic acid from water by advanced electrochemical oxidation method. *Water Science and Technology: Water Supply* 11 (1), 75.
- Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. (2009), A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for their Removal. *Desalination*, 239, 229-246.
10. Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majesté, A., Tatibouët, J.M., Louloudi, A., (2000), Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 225-230.
11. Arsene, D., Catrinescu, C., 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, 451-460
12. Arsene, D., Catrinescu, C., Apopei, P., Teodosiu, C., (2012), Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process catalyzed by Al-Fe PILC, *Applied Clay Science* 58, 96-101
13. Patel, A., Rufford, T.E., Rudolph, V., Zhu, Z., (2011), Selective catalytic reduction of NO by CO over CuO supported on SBA-15: Effect of CuO loading on the activity of catalysts, *Catalysis Today* 166(1), 188-193.
14. Xiang, L., Royer, S., Zhang, H., Tatibouet, J.M., Barrault, J., Valange, S., (2009), Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and cocondensation routes, *Journal of Hazardous Materials* 172, 1175-1184.
15. Sellam, D., Bonne, M., Arrii-Clacens, S., Lafaye, G., Bion, N., Tezkratt, S., Royer, S., Marecot, P., Duprez, D., (2010), Simple approach to prepare mesoporous silica supported mixed-oxide nanoparticles by in situ autocombustion procedure, *Catalysis Today* 157, 131-136.
16. Huang, L., Nie, C., Zhao, D., Li, Q., (2001), Stability of mesoporous material SBA-15 and its benefit in catalytic performance, *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, 286-289.
17. Zhu, Y.Y., Wang, S.R., Zhu, L.J., (2010), The Influence of Copper Particle Dispersion in Cu/SiO₂ Catalysts on the Hydrogenation Synthesis of Ethylene Glycol, *Catalysis Letters* 135, 275-281.
18. Arsene, D., Teodosiu, C., Barjoveanu, G., Apreutesei, R.E., Apopei, P., Musteret, C.P., Cailean, D., (2013), Combined Catalytic Oxidation and Adsorption of Priority Organic Pollutants for Wastewater Recycling. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12 (5), p. 907-916.
19. Mavrov, V., Belieres, E., (2000), Reduction of Water Consumption and Wastewater Quantities in the Food Industry by Water Recycling Using Membrane Processes, *Desalination*, 131, 75-86.
20. Căilean, D., Teodosiu, C., (2012), Integrated ultrasonication-ultrafiltration process for the treatment of textile effluents: assessment of operational parameters. *Environmental Engineering and Management Journal*, 11 (2), p. 259-270
21. <http://www.pcimembranes.pl/Tubular-membranes.html>