



ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN
BACĂU



Ing. Mihaela-Elena Șt. DASCĂLU

Rezumat
la
TEZA DE DOCTORAT

**STUDIU COMPARATIV ÎNTRE MEMBRANE DE
NANOFILTRARE ȘI DE OSMOZĂ INVERSĂ
PENTRU TRATAREA EFICIENTĂ A APEI**

Coordonatori științifici:

Prof.univ.dr.ing. Dr.h.c. Valentin NEDEFF
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România

Prof.dr. Juan Antonio LÓPEZ RAMÍREZ
Universitatea din Cádiz, Spania

BACĂU
2018

MULȚUMIRI

Această teză de doctorat s-a realizat cu sprijinul unor instituții, oameni și specialiști deosebiți din țară și din străinătate. Întreaga recunoștință, în primul rând, se îndreaptă către conducătorul științific de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Prof. univ. dr. ing. dr. h. c. Valentin NEDEFF, pentru coordonarea și sprijinul total acordat. Prin profesionalismul său de înaltă ținută academică, prin tactul pedagogic, răbdarea și înțelegerea manifestată, cât și cunoștințele împărtășite și îndrumarea pe etape succesive, m-a susținut și a avut o contribuție foarte importantă în elaborarea și finalizarea acestei lucrări.

În cadrul pregătirii doctorale am realizat un stagiul de cercetare de doisprezece luni la o universitate de prestigiu din Europa, respectiv Universitatea din Cádiz, Spania, în regim de cotutelă, unde m-am documentat în domeniul temei tezei de doctorat și am realizat o parte din experimentele acestei lucrări. Îi mulțumesc conducătorului științific de la această universitate, Prof. univ. dr. ing. Juan Antonio LÓPEZ RAMÍREZ, pentru încrederea acordată, pentru șansa de a studia un an de zile la această universitate, pentru îndrumare, încurajarea permanentă, sugestiile și suportul tehnic oferit.

Mulțumesc conducerii Universității „Vasile Alecsandri” din Bacău și conducerii Facultății de Inginerie, pentru că au asigurat toate condițiile la nivel optim pentru a putea realiza cercetările propuse.

Mulțumesc conducerii Universității din Cádiz și conducerii Departamentului de Tehnologii de Protecția Mediului de la această universitate, Prof. dr. Diego Sales Márquez, pentru sprijinul acordat și buna desfășurare a activităților pe tot parcursul stagiului de pregătire.

Mulțumesc profesorilor deosebiți de la această universitate: Prof. dr. Jose Luis Cueto Ancela, Prof. dr. Ricardo Hernández Molina Rodrigo, Prof. dr. Enrique Chover Serrano și doamnei María Victoria Lérica García, pentru căldura cu care am fost primită în acest grup și cunoștințele împărtășite.

Mulțumesc echipei de îndrumare din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Conf. dr. ing. Mirela Panainte Lehaduș, S.I. dr. ing. Oana Irimia, pentru îndrumările din timpul cercetării și în mod deosebit îi mulțumesc domnului Conf. dr. ing. Emilian Moșneguțu pentru ajutorul acordat în elaborarea modelării matematice, recomandările extrem de benefice pe care mi le-a furnizat și pentru susținerea permanentă acordată în activitatea de cercetare.

De asemenea, mulțumesc S.I. dr. ing. Vlad Ciubotariu pentru ajutorul acordat cu privire la calculul secțiunii transversale de filtrare, S.I. dr. ing. Narcis Bârsan și domnului ing. Gabi Tomozei pentru ajutorul tehnic acordat cu privire la standul de laborator de fiecare dată când a fost nevoie.

Mulțumesc dr. Anita Buekenhoudt din Vito, Belgia, pentru asigurarea membranei ceramice de nanofiltrare modificată, realizată în cadrul proiectului european FP7 Cerawater (grant nr.180909).

Mulțumesc conducerii firmei S.C. ROMCHIM PROTECT S.A. Bacău pentru colaborarea în achiziționarea particulelor utilizate în cadrul cercetărilor și conducerii firmei BAHAMEC S.L. din Puerto Real, Spania pentru colaborarea în vederea fabricării celulei de flux din cadrul standului de laborator.

De asemenea, mulțumesc tuturor colegilor și prietenilor care m-au încurajat, mulțumesc prietenei mele, Alina Petrovici, alături de care am împărțit perioada doctoratului și mulțumesc colegilor de la Universitatea din Cádiz: dr. Mercedes Hinojosa, Agata Egea, David Amaya Vías, Carmen Salas Calleja și LoreTo Giménez, pentru energia pozitivă transmisă și alături de care am beneficiat de un cadru ambiant foarte plăcut, care au făcut această experiență de neuitat.

Mulțumesc din tot sufletul familiei mele și în mod special mamei mele, Luminița, mulțumesc domnului Remus Lupu, căruia îi datorez toată recunoștința mea pentru omul care sunt astăzi și nu în ultimul rând îi mulțumesc surorii mele, Ștefania, care m-a susținut și mi-a fost alături întotdeauna.

Aș dori să adresez mulțumiri speciale dr. ing. ec. Florin Nedeff pentru sprijinul neprețuit în ultimele luni din perioada aceasta dificilă de finalizare a tezei și totodată să-i mulțumesc lui Dumnezeu pentru energia și binecuvântările pe care mi le-a dat, astfel încât să ajung aici și să realizez visul de a face acest doctorat.

*Dedic această lucrare,
surorii mele, Ștefania, pentru susținerea necondiționată!*

Autorul

CUPRINS

	T/R
Introducere	7/5
1. PROCEDEE ȘI TEHNICI DE TRATARE ȘI EPURARE A APEI.....	12/6
1.1. Surse de apă.....	12/6
1.2. Cerințe de apă	13/6
1.3. Caracteristicile apei pentru diferite cerințe.....	14/6
1.3.1. Condiții de calitate pentru apa potabilă	15/6
1.3.2. Condiții de calitate pentru apa industrială.....	15/6
1.3.3. Condiții de calitate pentru apa de irigații	16/6
1.4. Parametrii de calitate ai apei potabile.....	16/6
1.4.1. Proprietățile apei netratate	16/6
1.4.2. Caracteristicile apei din surse de suprafață.....	19/6
1.4.2.1. Caracteristicile apelor de râu.....	19/6
1.4.2.2. Caracteristicile apelor din lacuri.....	20/6
1.4.3. Caracteristicile apei din surse subterane.....	21/7
1.4.4. Proprietățile apei uzate.....	21/7
1.4.4.1. Proprietățile fizice.....	21/7
1.4.4.2. Proprietățile chimice	22/7
1.4.4.2.1. Proprietățile anorganice.....	22/7
1.4.4.2.2. Proprietățile organice.....	24/7
1.4.4.3. Proprietățile bacteriologice și biologice.....	25/7
1.5. Procedee și tehnici de tratare/epurare a apei.....	25/7
1.5.1. Procedee și tehnici de tratare mecanică.....	28/7
1.5.2. Procedee și tehnici de tratare biologică.....	28/7
1.5.3. Procedee și tehnici de tratare chimică	28/7
1.6. Procedee și tehnici de filtrare.....	29/7
1.6.1. Filtrarea prin membrane.....	30/8
1.6.1.1. Clasificarea membranelor.....	35/8
1.6.1.1.1. Membranele polimerice.....	37/8
1.6.1.1.2. Membranele ceramice.....	39/8
1.6.1.2. Osmoza inversă.....	40/9
1.6.1.3. Nanofiltrarea.....	45/9
1.7. Concluzii privind procedeele și tehnicile de tratare și epurare a apei.....	46/9
2. STADIUL ACTUAL PRIVIND UTILIZAREA PROCESELOR DE OSMOZĂ INVERSĂ ȘI DE NANOFILTRARE ÎN TRATAREA APEI.....	48/10
2.1. Stadiul actual la nivel național.....	48/10
2.2. Stadiul actual la nivel internațional	53/10
2.3. Concluzii cu privire la utilizarea membranelor de osmoză inversă și a membranelor de nanofiltrare.....	61/10
3. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII.....	63/11
3.1. Scopul cercetării.....	63/11
3.2. Obiectivele cercetării.....	63/11
4. PROIECTAREA ȘI REALIZAREA BAZEI TEHNICE DE CERCETARE.....	66/12
4.1. Proiectarea experimentelor.....	66/12
4.1.1. Membranele utilizate în realizarea experimentelor.....	68/13
4.1.1.1. Calculul secțiunii transversale active de filtrare pentru membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI)	69/13
4.1.2. Reactivii și contaminanții folosiți în realizarea experiențelor.....	72/13
4.2. Standuri și instalații pentru cercetare.....	76/14
4.2.1. Instalația cu membrana ceramică de nanofiltrare (MCNF).....	76/14
4.2.2. Instalația cu membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI)	79/15
4.2.3. Instalația cu celula de flux (CF)	82/16
4.2.3.1. Metodologia de analiză a colmatării membranei.....	86/17
4.3. Echipamente de analiză	91/19
4.3.1. Distilatorul GFL model 2001-2.....	91/19
4.3.2. pH-metrul WTW model ProfiLine 3210.....	92/19
4.3.3. Conductometrul WTW model ProfiLine Cond 3210.....	93/19
4.3.4. Aparatul multi-parametru WTW InoLabMulti 9420.....	94/19
4.3.5. Turbidimetrul WTW Turb 430	95/19

4.3.6.	Balanța analitică Kern ABJ 220-4NM.....	96/19
4.3.7.	Spectrofluorimetrul FP-8300.....	96/20
4.3.8.	Analizorul Shimadzu TOC-L	98/20
4.3.9.	Schimbătorul de căldură (modele: JULABO FL601, UT 12/620)	99/20
4.3.10.	Aparatul fotografic digital cu vizare prin obiectiv NIKON D5200.....	100/20
4.4.	Softuri folosite pentru prelucrarea datelor.....	101/20
4.4.1.	Softul Spectra Manager	101/20
4.4.2.	Softul Origin Pro.....	102/20
4.4.3.	Softul GIMP.....	103/20
4.4.4.	Programul Table Curve 3D.....	103/20
4.4.5.	Softul EdrawMindMap	104/20
4.5.	Concluzii cu privire la proiectarea și realizarea bazei tehnice de cercetare.....	105/20
5.	REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE.....	107/21
5.1.	Studii pentru caracterizarea membranei ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂)	110/22
5.1.1.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂), a apei potabile.....	110/22
5.1.2.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂), a soluției cu 100mg peptonă/L apă, ca materie organică naturală (MON).....	112/23
5.1.3.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂), a soluției cu 100mg peptonă/L apă, la trei viteze transversale (CVF) diferite.....	114/24
5.1.4.	Influența diferitelor cantități de acid humic (AH) în apă, la filtrarea acesteia pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan comercială (MCNF TiO ₂).....	116/25
5.1.5.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂), a soluției cu acid humic(10mg/L), la pH diferit.....	120/26
5.1.6.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂), a soluției cu acid humic(10mg/L), la diferite cantități de calciu (Ca).....	125/26
5.2.	Studii pentru caracterizarea membranei ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO ₂)	130/27
5.2.1.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNF TiO ₂), a apei potabile.....	130/27
5.2.2.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNF TiO ₂), a soluției de 100mg/L peptonă, ca materie organică naturală (MON).....	132/28
5.2.3.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNF TiO ₂), a soluției de 100mg/L peptonă, la trei viteze transversale (CVF) diferite.....	135/30
5.2.4.	Influența diferitelor cantități de acid humic (AH), la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO ₂).....	138/31
5.2.5.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNF TiO ₂), a soluției cu acid humic (10mg/L), la pH diferit.....	142/32
5.2.6.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNF TiO ₂), a soluției cu acid humic (10mg/L), la diferite cantități de calciu (Ca).....	147/33
5.3.	Studii pentru caracterizarea membranei polimerice de osmoză inversă (MPOI)	152/34
5.3.1.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a apei potabile	152/34
5.3.2.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a soluției cu 100mg peptonă/L apă, ca materie organică naturală (MON)	154/35
5.3.3.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a soluției cu 100mg peptonă/L apă, la trei viteze transversale CFV) diferite.....	158/36
5.3.4.	Influența diferitelor cantități de acid humic (AH) la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI)	161/37
5.3.5.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a soluției cu acid humic (10mg/L), la pH diferit.....	164/38
5.3.6.	Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a soluției cu acid humic (10mg/L), la diferite cantități de calciu (Ca)	167/39
5.4.	Analiza comparativă între membranele ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂) și modificată (MCNFM TiO ₂).....	170/40
5.4.1.	Fluxul de permeabilitate la membranele ceramice de nanofiltrare a soluției cu 100 mg/L peptonă.....	170/40
5.4.2.	Fluxul de permeabilitate la membranele ceramice de nanofiltrare a soluției cu acid humic (AH), la pH diferit.....	172/40
5.4.3.	Fluxul de permeabilitate la membranele ceramice de nanofiltrare a soluției cu acid humic (AH), la diferite cantități de (Ca).....	172/41

5.4.4.	Fluxul de permeabilitate și gradul de rejecție turbiditate la membranele ceramice de nanofiltrare, a soluției de 100 mg/L peptonă, ca materie organică naturală (MON) și la trei viteze transversale (CFV) diferite.....	173/41
5.4.5.	Influența diferitelor cantități de acid humic (AH) la membranele ceramice de nanofiltrare asupra gradului de rejecție conductivitate și a fluxului de permeabilitate.....	174/42
5.5.	Aplicarea spectroscopiei utilizând matricea de excitație-emisie (EEM) privind monitorizarea și controlul acidului humic (AH) din apă.....	175/42
5.5.1.	Aplicarea spectroscopiei cu matricea de excitație-emisie (EEM) pentru apa filtrată cu membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO ₂).....	176/43
5.5.1.1.	Filtrarea soluției cu diferite cantități de acid humic (AH) pe MCNF TiO ₂	176/43
5.5.1.2.	Filtrarea soluției cu 10 mg/L acid humic (AH), la diferite cantități de Ca, pe MCNF TiO ₂	179/43
5.5.1.3.	Filtrarea soluției cu 10 mg/L acid humic (AH), la diferite valori ale pH-ului, pe MCNF TiO ₂	181/44
5.5.2.	Aplicarea spectroscopiei cu matricea de excitație-emisie (EEM) privind filtrarea cu membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO ₂).....	183/44
5.5.2.1	Filtrarea soluției cu diferite cantități de acid humic (AH) pe MCNFM TiO ₂	183/44
5.5.2.2.	Filtrarea soluției cu 10 mg/L acid humic (AH), la diferite cantități de Ca, pe MCNFM TiO ₂	186/44
5.5.2.3.	Filtrarea soluției cu 10mg/L acid humic (AH), la diferite valori ale pH-ului, pe MCNFM TiO ₂	188/45
5.5.3.	Comparație între MCNF TiO ₂ și MCNFM TiO ₂	190/45
5.5.4.	Rezultate privind analiza colmatării membranelor.....	193/47
5.6.	Concluzii privind membranele studiate	196/48
6.	ELABORAREA UNOR MODELE MATEMATICE.....	203/51
6.1.	Dezvoltarea modelului matematic.....	203/51
6.2.	Elaborarea modelelor matematice de tip 2D cu privire la primul lot experimental.....	203/51
6.2.1.	Modelul matematic pentru filtrarea apei potabile.....	203/51
6.2.2.	Modelul matematic pentru filtrarea apei potabile contaminată cu 100 mg/L peptonă.....	205/52
6.2.3.	Modelul matematic privind influența vitezei transversale de filtrare CFV.....	207/52
6.2.3.1.	Elaborarea modelelor matematice de tip 3D.....	210/52
6.3.	Elaborarea modelului matematic privind lotul doi experimental pentru analiza realizată cu ajutorul spectroscopiei.....	216/52
6.4.	Verificarea modelelor matematice.....	217/53
6.5.	Concluzii cu privire la modelarea matematică.....	248/53
7.	CONCLUZII GENERALE.....	251/54
	BIBLIOGRAFIE.....	261/58
	Lista figurilor.....	273
	Lista tabelelor.....	285
	Anexe	

INTRODUCERE

Apa este o resursă naturală esențială pentru societatea de astăzi. Calitatea și cantitatea apei este un aspect critic pentru orice regiune sau țară. Printre diferitele tehnologii dezvoltate pentru tratarea apei se remarcă tehnologiile membranare și, în special, osmoza inversă (OI) și nanofiltrarea (NF) [99].

În prezent, peste un miliard de oameni din întreaga lume continuă să nu aibă acces la apă potabilă. Mai mult, de 2,5 miliarde (adică 36% din populația planetei) trăiesc în zone în care există un risc crescut al dispariției resurselor de apă, acestea fiind regiunile în care este realizat 20% din Produsul Intern Brut global [99].

În multe țări, deficitul de apă poate reprezenta o amenințare semnificativă pentru securitatea națională și poate impulsiona conflictele în regiuni deja instabile și fragile. Prin urmare, tratarea și purificarea apei, precum și noile tehnologii în refolosirea apelor uzate sunt de o importanță tot mai mare la nivel global folosind procese de trecere a presiunii prin membrană cum ar fi nanofiltrarea (NF) sau osmoza inversă (OI) [66, 127, 167].

În aceste tehnologii de purificare a apei pe bază de membrană, preocuparea pentru combaterea colmatării membranelor este o problemă importantă. În acest sens, au fost realizate un număr semnificativ de cercetări, deoarece acesta este un proces complex care poate limita performanțele instalațiilor folosite în tratarea apei [7, 40, 45, 59].

Cu scopul principal de a depăși aceste inconveniente, s-au dezvoltat noi tipuri de membrane ceramice (anorganice), care prezintă proprietăți mai bune comparativ cu performanțele membranelor polimerice, cum ar fi: rezistența la temperaturi ridicate și pH extrem, o rezistență mai mare la colmatare și permeabilități mai ridicate [44].

Așadar, studiile și cercetările realizate și prezentate în teză au pornit de la aceste noi evoluții, care prezintă un mare interes pentru aplicații industriale și vor avea un viitor promițător.

Teza de doctorat contribuie la dezvoltarea cercetării și cunoașterii într-un domeniu de mare actualitate pe plan internațional, cel al membranelor de nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (OI), cu scopul de a contribui la îmbunătățirea procesului de filtrare a apei și pentru utilizarea adecvată a membranelor în funcție de contaminanții prezenți în apă.

CAPITOLUL 1 PROCEDEE ȘI TEHNICI DE TRATARE ȘI EPURARE A APEI

1.1. Surse de apă

În jur de 70% din suprafața pământului este acoperită cu apă, oceanele deținând circa 96,5% din toată apa planetei. Sursele de apă sunt: apele de suprafață (izvoarele, râurile, lacurile, apa de mare) și apele subterane, acestea din urmă având toate calitățile apei potabile. Celelalte ape necesită tratare și totodată trebuie corectate pentru a deveni ape potabile [121, 165].

1.2. Cerințe de apă

Cantitatea de apă care trebuie furnizată în punctele de utilizare, astfel încât procesele în care este folosită să fie satisfăcute integral și în mod rațional fără întreruperi și restricții, reprezintă necesarul de apă. Necesarul de apă se satisface din cerința de apă și apa recirculată. Cantitatea de apă care trebuie preluată din sursă pentru a acoperi necesarul de apă în mod rațional constituie *cerința de apă* [3].

1.3. Caracteristicile apei pentru diferite cerințe

Calitatea apei necesară pentru o anumită utilizare este în prezent factorul important care decide orientarea alimentărilor cu apă și tehnologia de tratare necesară pentru a realiza indicatorii de calitate [172].

După modul de utilizare și complexitatea schemei tehnologice de tratare, stațiile de tratare pot produce: apă potabilă, apă industrială de diferite categorii, apă pentru complexe zootehnice și apă pentru irigații [172].

1.3.1. Condiții de calitate pentru apa potabilă

Apa destinată consumului uman trebuie să posede următoarele calități [172]:

- să nu conțină nici un fel de agenți patogeni sau alte microorganisme și să fie lipsită de risc de contaminare;
- să fie incoloră, insipidă și inodoră;
- să prezinte "atractivitate" pentru băut;
- să nu formeze depozite de depuneri sau pete;
- să întrunească cerințele minime prevăzute în lege.

Toate aceste cerințe sunt transpuse în parametrii de calitate ai apei, principalii indicatori fiind: organoleptici și fizici, chimici, generali și toxici, bacteriologici, biologici și de radioactivitate [172].

1.3.2. Condiții de calitate pentru apa industrială

Pentru apa industrială, cerințele calitative sunt diferite, în funcție de rolul apei în procesul tehnologic, natura materiei prime și tipului de utilaje folosite [172].

1.3.3. Condiții de calitate pentru apa de irigații

Indicatorii frecvent utilizați pentru aprecierea calității apelor utilizate pentru irigații sunt: indicatori salini, concentrațiile de cloruri și sulfatați, indicatori toxici (cu referire la concentrațiile de arsen, cianuri, crom, plumb, zinc, mangan), indicatori contagioși (se referă la numărul de bacterii din apa de irigații) [172].

1.4. Parametrii de calitate ai apei potabile

Parametrii de calitate ai apei potabile sunt de trei tipuri: microbiologici, chimici și indicatori.

1.4.1. Proprietățile apei netratate

Proprietățile fizice ale apei sunt: densitatea, culoarea, temperatura, turbiditatea, gustul, mirosul și pH-ul [60].

1.4.2. Caracteristicile apei din surse de suprafață

Termenul „ape de suprafață” se referă la toate tipurile de ape de pe suprafața continentelor, fie că sunt ape curgătoare sau stătătoare, dulci sau sărate [60].

1.4.2.1. Caracteristicile apelor de râu

Cursurile de apă (râuri și afluenți), sunt caracterizate, în general, printr-o mineralizare mai scăzută, suma sărurilor minerale dizolvate fiind sub 400 mg/L. Aceste săruri sunt formate din cloruri și sulfatați de sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Duritatea totală este, în general, sub 15 grade Germane [172].

1.4.2.2. Caracteristicile apelor din lacuri

Apa lacurilor se caracterizează, în general, printr-un conținut mai ridicat în substanțe organice, nutrienți și biomasa planctonică, care pot avea repercusiuni și asupra unor indicatori organoleptici și fizici cum ar fi gustul, mirosul, culoarea, turbiditatea și pH-ul [172].

1.4.3. Caracteristicile apei din surse subterane

Apele subterane sunt caracterizate, în general, printr-o mineralizare mai ridicată, conținutul în săruri minerale dizolvate fiind peste 400 mg/L și format, în principal, din cloruri și sulfatați de sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Duritatea totală este cuprinsă între 10 ÷ 20 grade germane [24].

1.4.4. Proprietățile apei uzate

1.4.4.1. Proprietățile fizice

Proprietățile fizice ale apei uzate sunt: temperatura, turbiditatea, culoarea și materiile solide totale (MST) [4].

1.4.4.2. Proprietățile chimice

Compoziția chimică a apelor uzate menajere este semnificativ influențată de proteinele, grăsimile și hidrocarbații din produsele alimentare, precum și de compoziția apei din rețeaua de alimentare, care conține în anumite limite, carbonați, sulfatați, cloruri, fier etc. [4].

1.4.4.3. Proprietățile anorganice

Proprietățile anorganice ale apei uzate sunt următoarele: aciditate, alcalinitate, pH, potențialul de oxidoreducere, clorurile și sulfurile, metalele grele, detergenții, nitriți și nitrați [4].

1.4.4.4. Proprietățile organice

Substanțele organice din apele uzate menajere provin din dejecțiile umane și animale, din resturile de alimente, precum și din alte materii organice evacuate în rețeaua de canalizare și sunt puse în evidență cu ajutorul următorilor parametri: oxigenul dizolvat, consumul biochimic de oxigen (CBO), consumul chimic de oxigen (CCO), carbonul organic total (COT), consumul total de oxigen (CTO) și putrescibilitatea, stabilitatea și stabilitatea relativă [4].

1.4.4.5. Proprietățile bacteriologice și biologice

În apele uzate menajere se găsesc specii de microorganisme care descompun materia organică. Aceste organisme constituie indicatorul biologic ce caracterizează pozitiv gradul de încărcare al apei cu substanțe organice sau gradul său de saporitate. Organismele respective pot fi: bacterii, protozoare, alge etc [4].

1.5. Procedee și tehnici de tratare/ epurare a apei

Tratarea și epurarea apelor uzate constituie un ansamblu de măsuri și procedee prin care impuritățile de natură minerală, organică și bacteriologică conținute în apele uzate sunt eliminate sau reduse la anumite limite, astfel încât aceste ape să nu afecteze caracteristicile calitative ale receptorului în care se evacuează. Pentru tratarea și epurarea apelor uzate se utilizează mai multe procedee având la bază procese fizice, chimice și biologice [172].

Procedeele de epurare, precum și instalațiile de epurare, sunt de trei categorii [22]:

- a. procedee de epurare mecanică;
- b. procedee de epurare mecano-chimică;
- c. procedee de epurare mecano-biologică.

1.5.1. Procedee și tehnici de tratare mecanică

Prin procedeul de tratare mecanică se elimină corpurile mari, particulele grele care se depun sau plutesc din apele uzate [172].

Principalele procedee de tratare mecanică a apei sunt [172]:

- reținerea pe grătare și site (sitarea);
- deznisiparea (presedimentarea);
- decantarea (sedimentarea);
- centrifugarea;
- *filtrarea*.

1.5.2. Procedee și tehnici de tratare biologică

Prin tratare biologică se înțelege activitatea biologică care stă la baza eliminării bacteriilor patogene, virusurilor și materiilor organice [172].

1.5.3. Procedee și tehnici de tratare chimică

Metoda de tratare chimică a apei asigură eliminarea impurităților nedizolvate parțial, a celor dizolvate, precum și a coloizilor, prin folosirea procedeelelor de: coagulare – floclulare, schimb ionic, clorinare, ozonizare, dezinfectia cu radiații ultraviolete și procese de aerare oxidare [172].

1.6. Procedee și tehnici de filtrare

Filtrarea este o metodă de separare a impurităților solide din fluide în urma curgerii prin medii poroase permeabile, denumite medii filtrante sau filtre [122].

În comparație cu celelalte metode sau procedee de separare, filtrarea nu este condiționată de diferența densităților fazelor care se separă [122].

1.6.1. Filtrarea prin membrane

În sens general, o membrană poate fi considerată o barieră care separă două compartimente. Din punct de vedere al filtrării, membrana este un mediu filtrant selectiv care permite transferul preferențial al unei particule, molecule, faze sau substanțe sub acțiunea unei forțe motrice de transport (fig. 1.7) [122].

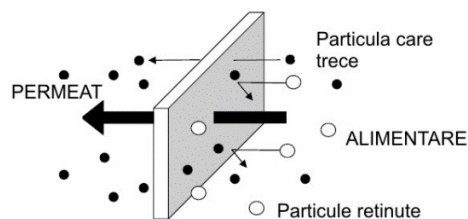


Fig. 1.7. Reprezentarea schematică a principiului de separare cu ajutorul membranelor [154].

Membranele filtrante prezintă o varietate de structuri (poroase sau dense, izotrope sau anizotrope), și de stări (solide sau lichide). Grosimea unei membrane filtrante poate fi de la câteva sute de nanometri până la câțiva milimetri [122].

Caracterizarea membranelor se bazează pe studiul proprietăților fizico-chimice cum ar fi: capacitatea de schimb ionic, reținere de apă, conținut de apă, grosimea filmului, stabilitatea termică și chimică [122].

În cazul filtrării transversale, fluxul de alimentare trece prin suprafața membranei cu flux transversal și sunt generate două ieșiri: fluxul de permeat, care este partea fluidului care trece prin membrana și fluxul de respingere, care este restul fluxului de alimentare care nu trece prin membrana de flux transversal [109].

1.6.1.1. Clasificarea membranelor

Membrana este o zonă de discontinuitate interpusă între două faze, rolul său fiind acela de a acționa ca o barieră selectivă care permite trecerea preferențială a unui component din amestec. Există o mare diversitate de membrane, diferențiate prin structura și funcția pe care o îndeplinesc [131].

În procesele de tratare a apei sunt utilizate câteva tipuri de membrane. Acestea sunt: membrane pentru microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), osmoză inversă (OI) și nanofiltrare (NF) [122].

De exemplu, în cadrul procesului de filtrare cu membrane de OI, se analizează următorii parametri specifici [72]:

- *Apa de alimentare* = apa care intră în instalație, supusă tratării prin OI;
- *Permeat* = apa desalinizată care a trecut prin membrana semipermeabilă și iese din instalația de osmoză inversă la consumator;
- *Concentrat* = apa cu conținut îmbogățit de săruri, care parcurge membrana numai la suprafața ei și iese din instalația de osmoză inversă la drenaj;
- *Randamentul/ Gradul de rejecție [%]* = $(\text{Debit permeat} / \text{Debit apa alimentare}) \times 100$; valoare maximă admisă în funcționare = 75%;
- *Grad de desalinizare [%]* = definește gradul de purificare al permeatului față de apa de alimentare; aprox. 97%;
- *Fluxul de permeabilitate (J)* este definit în general ca fiind volumul de fluid care parcurge membrana în unitatea de timp pe unitatea de suprafață.

1.6.1.1.1. Membranele polimerice

Teoretic toți polimerii pot fi folosiți pentru confecționarea membranelor, dar pentru cerințele de procesare și durata de funcționare a membranelor, numai un număr limitat se folosesc în practică. Cei mai răspândiți sunt celulozele și derivatele lor [47].

Altă clasă de polimeri pentru membrane hidrofiele sunt poliamidele. Poliamidele aromatice sunt al doilea tip de polimeri, după celuloza diacetată care se folosesc pentru desalinare datorită proprietăților lor de permeabilitate selectivă. Pentru stabilitatea chimică și termică următorii polimeri hidrofobi se pot folosi la realizarea membranelor: politetrafluoretilenă (PTFE), polietilenă (PE), polipropilenă (PP) etc. [47].

1.6.1.1.2. Membranele ceramice

Membranele ceramice reprezintă clasa principală a membranelor anorganice. Materialele ceramice sunt oxizi, nitrură sau carbură de aluminiu, zirconiu și titan [47].

Membranele ceramice de nanofiltrare nu sunt omogene, cum sunt cele polimerice, deoarece au pori. Acestea posedă în general o stabilitate chimică, mecanică și termică superioară materialelor polimerice [47].

1.6.1.2. Osmoza Inversă

Osmoza inversă este un procedeu utilizat la tratarea apelor și la epurarea apelor uzate. Tratarea apei prin osmoză inversă are un avantaj major, deoarece elimină până la 99% din substanțele organice și anorganice dizolvate în apă, precum și cca. 99% din contaminanții biologici (bacterii, virusuri), fără să implice vreun impact negativ asupra mediului ambiant, procedeeul fiind bazat pe un fenomen fizic și nu pe unul de natură chimică [72].

Din punct de vedere constructiv modulele de separare prin osmoză inversă pot fi spirale, plane, tubulare și membrane din fibre tubulare (de tip Hollow fiber). Lungimea acestor module este de circa 1m, diametrul de până la 200 mm și au o suprafață totală cuprinsă între 30-60 m². Mai multe astfel de module pot fi înseriate și plasate într-un recipient sub presiune (fig. 1.14) [34].

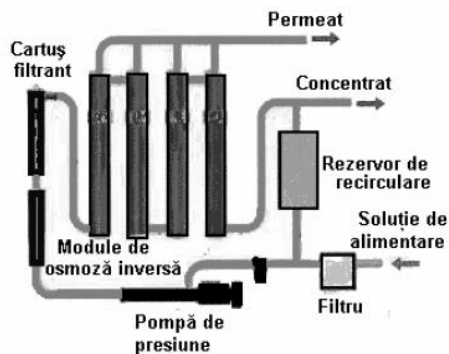


Fig. 1.14. Instalație de filtrare prin osmoză inversă [34].

1.6.1.3. Nanofiltrarea

Nanofiltrarea este un procedeu relativ recent de filtrare prin membrană, utilizat cel mai adesea pentru apa cu cantități reduse de solide totale dizolvate, cum ar fi apa de suprafață și apa subterană proaspătă, cu scopul de a elimina cationii polivalenti și de a îndepărta precursorii de produs secundar de dezinfecție, cum ar fi materia organică naturală și materia organică sintetică [80, 129].

Un filtru de NF are o dimensiune a porilor de aproximativ 0,001 microni. Nanofiltrarea elimină majoritatea moleculelor organice, aproape toți virusii, majoritatea materiei organice naturale și o serie de săruri [80].

1.7. Concluzii privind procedeele și tehnicile de tratare și epurare a apei

- Sursele de apă din lume pot fi subterane și de suprafață, pot avea caracteristicile apei potabile, sau pot fi ape care necesită procedee și tehnici de tratare și epurare pentru a deveni ape potabile;
- Cerințele de apă se stabilesc în funcție de cantitatea de apă care trebuie preluată din sursă pentru a acoperi necesarul de apă în mod rațional [3];
- Parametrii de calitate ai apei potabile și valorile admise pentru aceștia sunt prezentați în Legea nr. 458 din 8 iulie 2002 privind calitatea apei potabile, Legea nr. 311 din 28 iunie 2004 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile;
- Pentru tratarea și epurarea apelor se utilizează mai multe procedee având la bază procese fizice, chimice și biologice [172];
- Filtrarea este o metodă de separare a impurităților solide din fluide în urma curgerii prin medii poroase permeabile, denumite medii filtrante sau filtre [122];
- Soluțiile optime care îmbină procesele convenționale cu tehnologiile avansate, precum filtrarea prin membrane, garantează un nivel ridicat de flexibilitate și calitate superioară a apei [128];
- Membranele filtrante prezintă o varietate de structuri (poroase sau dense, izotrope sau anizotrope) și de stări (solide sau lichide). Grosimea unei membrane filtrante poate fi de la câteva sute de nanometri până la câțiva milimetri [122];
- Procesele de nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (OI) sunt aplicate prin flux în cruce, ceea ce înseamnă, că fluxul permeabil este direcționat perpendicular pe fluxul de alimentare. Astfel, impuritățile rămân în alimentare, alimentare care își reduce volumul, părăsind instalația prevăzută cu membrană sub forma unui flux rezidual concentrat [124];
- Membranele de osmoză inversă (OI) și de nanofiltrare (NF) sunt hidrofile (apa se poate asocia membranei). Din acest punct de vedere se impune ca acestea să posede stabilitate mecanică, termică și rezistență chimică [47];
- Tratarea apei prin osmoză inversă are un avantaj major, deoarece elimină până la 99% din substanțele organice și anorganice dizolvate în apă, precum și cca. 99% din contaminanții biologici (bacterii, virusuri), fără să implice vreun impact negativ asupra mediului ambiant, procedeeul fiind bazat pe un fenomen fizic și nu pe unul de natură chimică [72];
- Nanofiltrarea elimină majoritatea moleculelor organice, aproape toți virusii, majoritatea materiei organice naturale și o serie de săruri [80].

CAPITOLUL 2

STADIUL ACTUAL PRIVIND UTILIZAREA PROCESULUI DE OSMOZĂ INVERSĂ ȘI DE NANOFILTRARE ÎN TRATAREA APEI

2.1. Stadiul actual la nivel național

În ultimii ani, procesele de membrană cum este osmoza inversă (OI) și nanofiltrarea (NF), au devenit foarte importante în producerea apei pentru diferite cerințe [102].

În România, cercetările efectuate la Centrul de Cercetare pentru Membrane și Materiale Macromoleculare, unitate specializată în obținerea de membrane și studiul proceselor de membrană, au condus la realizarea de membrane de microfiltrare (MF) și ultrafiltrare (UF) din care au fost realizate cartușe filtrante în două configurații: pliată și spiralată. Membranele realizate au făcut obiectul unei Diplome de Excelență în Cercetare, acordată de Agenția Națională pentru Știință, Tehnologie și Inovare, în cadrul Târgului Realizărilor Științei și Inventicii Românești – SIR 2000 [86, 94].

2.2. Stadiul actual la nivel internațional

Având în vedere faptul că tehnologiile de tratare și purificare a apei tind să devină mai eficiente și, în general, rentabile, este inevitabil ca recuperarea și reutilizarea efluentului să fie mult mai răspândită în viitor, deoarece tot mai mulți oameni sunt afectați de secetă decât de orice alt tip de dezastru [67].

Pe plan internațional, tehnicile membranare s-au extins tot mai mult în domeniul obținerii apei potabile, realizându-se uzine de apă potabilă cu capacități care ajung până la 2.000 m³/zi (100 m³/h). Tehnologiile cu membrane de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), **osmoză inversă (OI)** și **nanofiltrare (NF)** au fost studiate pentru obținerea apei potabile atât din surse de suprafață, cât și din ape subterane [94].

Spania deține locul cinci, la nivel mondial, în ceea ce privește obținerea apei potabile prin desalinizare, cu cele 900 de unități pe care le deține. Pe coasta spaniolă, în Carboneras se află și cea mai mare stație de desalinizare a apei de mare din Europa. Aceasta are o capacitate de 120.000 m³/zi și alimentează cu apă dulce atât sectorul agricol, cât și turismul [81].

2.3. Concluzii privind stadiul actual

Analizând studiile și cercetările realizate și prezentate în literatura de specialitate, s-au elaborat anumite concluzii, care au condus la dezvoltarea acestei teme de cercetare, respectiv:

- Procesul de filtrare care utilizează diverse tipuri de membrane sunt din ce în ce mai des folosite și au devenit foarte importante în producerea apei pentru diferite cerințe;
- Procedeele de osmoză inversă s-a dovedit a fi cea mai bună alegere, deoarece îndeplinește cerințele atât la nivelul de calitate necesar pentru nevoile populației, cât și a proceselor industriale;
- Din punct de vedere atât al cerințelor privind capacitatea de producție cât și a celor tehnologice, osmoza inversă este procesul adecvat cu o eficiență ridicată pentru tratarea surselor de apă subterană. Studiile arată că dacă se ia în considerare performanța tehnică, varianta tehnologică, care include osmoza inversă (OI) este potrivită pentru tratarea apei potabile folosind o sursă de apă subterană;
- Studiile au demonstrat că pentru a evita colmatarea membranelor în procesul de tratare a apei potabile, este eficientă integrarea lor în fluxul tehnologic convențional;
- Alături de tehnologiile cu membrane de microfiltrare (MF) și de ultrafiltrare (UF), membranele de osmoză inversă (OI) și de nanofiltrare (NF) au fost studiate pentru obținerea apei potabile atât din surse de suprafață, cât și din surse subterane;
- Studiile cu privire la eforturile combinate teoretice și de teren arată că sistemele de irigare care includ membrane de osmoză inversă (OI), generează venituri agricole promițătoare, împreună cu riscuri minime de poluare a mediului;
- În urma cercetărilor realizate privind procesul de tratare convențional și procesul de nanofiltrare (NF) într-o instalație pilot alimentată cu energie regenerabilă (ER) s-a constatat faptul că în comparație cu tratamentul convențional de tratare a apei potabile, eficiența membranelor este ridicată, permițând tratarea în mod eficient și durabil a resurselor de apă potabilă;
- De asemenea, colmatarea membranelor este o problemă importantă pentru care se fac studii continue în vederea reducerii acestui efect care limitează performanța membranelor. Impactul compușilor activi farmaceutici (PhACs - pharmaceutical active compounds) în timpul filtrării apelor reziduale sintetice și reale a fost studiat pentru a compara colmatarea cu privire la membranele de nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (OI).

În urma analizei rezultatelor diferitelor cercetări cu privire la tehnologiile de filtrare utilizând membrane de nanofiltrare și membrane de osmoză inversă, s-a decis efectuarea unui studiu comparativ între membrane ceramice de nanofiltrare și membrane polimerice de osmoză inversă, utilizând diverse condiții de funcționare, în vederea eficientizării procesului de filtrare a apei.

CAPITOLUL 3

SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII

Pentru realizarea temei de cercetare, s-a conceput și realizat o bază materială care a permis studierea procesului de filtrare a apei, utilizând membrane polimerice de osmoză inversă (OI) și membrane ceramice de nanofiltrare (NF).

3.1. Scopul cercetării

Scopul cercetării îl reprezintă extinderea pe scară cât mai largă a proceselor moderne de filtrare a apei, pentru obținerea unei calități cât mai bune a acesteia și la costuri cât mai reduse.

În acest scop s-a conceput și realizat o bază materială de cercetare care a permis studierea proceselor moderne de filtrare a apei (nanofiltrarea - NF și osmoza inversă - OI). Instalațiile achiziționate și/sau realizate au cuprins următoarele tipuri de membrane:

- Membrana ceramică de nanofiltrare (MCNF TiO_2);
- Membrana ceramică de nanofiltrare modificată (MCNFM TiO_2);
- Membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI).

Pentru studiul colmatării s-a folosit o parte dintr-o membrană polimerică de osmoză inversă care s-a montat într-o celulă de flux.

3.2. Obiectivele cercetării

Depunerile/colmatarea membranelor reprezintă cea mai importantă problemă în procesul de filtrare a apei, deoarece aceasta poate afecta negativ performanța instalațiilor.

Pentru a depăși această limitare a membranelor polimerice, s-au dezvoltat noi tipuri de membrane ceramice (din materiale anorganice). Acestea prezintă o serie de caracteristici, comparativ cu membranele polimerice, respectiv o rezistență mai mare la temperaturi ridicate și la un pH extrem, o permeabilitate ridicată, cât și o rezistență mai mare la colmatare.

Prin urmare, aceste noi evoluții sunt de mare interes în aplicațiile industriale și de aceea pentru studiu au fost alese trei tipuri de membrane, de natură și configurații diferite:

- membrană ceramică de NF de configurație tubulară;
- membrană polimerică de OI de configurație spirală;
- membrană polimerică de OI de configurație plană (pentru celula de flux).

Tema de cercetare denumită: "Studiu comparativ între membrane de nanofiltrare și de osmoză inversă pentru tratarea eficientă a apei" și-a propus următoarele **obiective principale**:

- Caracterizarea în funcționare a membranelor de nanofiltrare și de osmoză inversă;
- Studierea unei membrane ceramice de nanofiltrare modificată și determinarea parametrilor de funcționare în diferite condiții de lucru;
- Analiza comparativă a membranelor prin compararea principalilor parametri care influențează funcționarea membranelor de nanofiltrare și osmoză inversă pentru diferite condiții de exploatare;
- Observarea și vizualizarea procesului de colmatare al membranelor de filtrare.

Pentru realizarea temei a fost necesar și îndeplinirea unor **obiective secundare**, respectiv:

- Realizarea unui studiu din literatura de specialitate pentru identificarea stadiului actual al cercetărilor în domeniul tratării apei și al tehnologiilor cu membrane;
- Conceperea unor scheme tehnologice pentru încercarea membranelor;
- Conceperea unei scheme de măsurare a parametrilor urmăriți în caracterizarea membranelor.

Studiile s-au axat pe urmărirea principalilor parametri care caracterizează membranele ceramice de nanofiltrare (NF) de TiO_2 cu proprietăți rezistente la colmatare, pentru tratarea eficientă a apei.

Studierea comportamentului unei noi membrane nanoporoase de TiO_2 , cu o masă moleculară de până la 1.000 g/mol, prin intermediul utilizării tehnicii "sol-gel" (tehnică de sinteză și depunerea chimică foarte versatilă pentru producerea de materiale ceramice și sticlă), fără agenți de chelare, s-a realizat în diferite condiții de funcționare;

Au fost determinați și urmăriți parametri de intrare, de ieșire și au fost calculați o serie de parametri pentru trei loturi experimentale, respectiv șase serii experimentale pentru MCNF TiO_2 , șase pentru MCNFM TiO_2 și șase pentru MPOI.

Parametrii urmăriți au fost aleși astfel încât să caracterizeze cât mai bine funcționarea membranei, respectiv:

- Parametri de intrare-ieșire (la soluția de alimentare și la permeat): conductivitatea, turbiditatea, carbonul organic total – COT, analiza de ultraviolete – UVA 254 nm, culoarea, debitul de permeat, debitul de concentrat,
- Parametri calculați: gradul de rejecție conductivitate, gradul de rejecție turbiditate, gradul de rejecție COT, gradul de rejecție UVA la 254 nm, gradul de rejecție culoare, fluxul de permeabilitate.

Știind că în teorie membranele ceramice au permeabilități mai mari decât membranele comerciale polimerice curente și că membranele polimerice sunt mai utilizate în apele sărate, s-a considerat ca fiind foarte important să se efectueze teste de filtrare cu diferite tipuri de modele de contaminanți în diferite condiții.

În acest scop, s-au efectuat teste pe modelele de contaminanți (peptonă și acid humic - AH), în diferite condiții de funcționare, respectiv variind următorii parametri:

- presiunea apei pure;
- presiunea soluției de apă cu peptonă;
- viteza de curgere transversală;
- cantitatea de acid humic;
- pH-ul;
- cantitatea de Ca.

Vizualizarea procesului de colmatare al membranelor s-a făcut prin evaluarea hidrodinamică a suprafeței unei membrane polimerice de OI, cu configurație plană, folosind diverse particule pentru vizualizarea procesului de filtrare în celula de flux, printr-o analiză imagistică. S-a urmărit evaluarea hidrodinamicii suprafeței membranei polimerice utilizând diferite tipuri de poluanți, care pot furniza informații utile în domeniu și răspunsuri în ceea ce privește vitezele sau comportamentul de curgere în celule prin membrană.

CAPITOLUL 4 PROIECTAREA ȘI REALIZAREA BAZEI TEHNICE DE CERCETARE

4.1. Proiectarea experimentelor

Pentru caracterizarea funcționării membranelor de filtrare au fost realizate trei loturi experimentale diferite, organizate după ecuații factoriale (polifactorială, trifactorială și bifactorială), după cum urmează:

1. Lotul numărul 1 – în cadrul căruia s-au studiat membranele: membrana ceramică de nanofiltrare de dioxid de titan comercială, de configurație tubulară (MCNF TiO₂), membrana ceramică de nanofiltrare de dioxid de titan modificată, de configurație tubulară (MCNFM TiO₂), membrana polimerică de osmoză inversă de configurație spirală (MPOI). Experimentele s-au organizat după o ecuație polifactorială de forma:

$$A1_7 \times B1_4 \times C1_3 \times D1_5 \times E1_4 \times F1_4 \quad (4.1)$$

în care :

A1 este factorul care reprezintă presiunea de intrare în cadrul instalației de filtrare, folosind apă potabilă (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 bari);

B1 - factor care reprezintă presiunea de intrare în cadrul instalației de filtrare, folosind apă potabilă cu o concentrație de 100 mg/L peptonă (5, 7, 9, 11 bari);

C1 - factor care reprezintă viteza de curgere transversală – VCT (Cross Flow Velocity - CFV) de intrare în cadrul instalației de filtrare, folosind apă potabilă cu o concentrație de 100 mg/L peptonă (0,5 – 1,0 – 1,5 m/s pentru membranele ceramice de nanofiltrare; 0,027 – 0,039 – 0,055 m/s pentru membrana polimerică de osmoză inversă);

D1 - factor care reprezintă cantitatea la intrare de acid humic (AH) în cadrul instalației de filtrare, folosind apă potabilă (10, 25, 50, 75, 100 mg/L);

E1 - factor care reprezintă pH-ul de intrare în cadrul instalației de filtrare, folosind apă potabilă și o cantitate de 10 mg/L acid humic (AH) (6, 7, 8, 9);

F1 - factor care reprezintă cantitatea la intrare de calciu (Ca) în cadrul instalației de filtrare, folosind apă potabilă și o cantitate de 10 mg/L acid humic (AH) (1, 2, 3, 4 mmoli/L).

În urma acestor experimente s-au urmărit determinarea următorilor parametri: conductivitatea, turbiditatea, carbon organic total (COT), cantitatea de lumină ultravioletă absorbită (UVA), culoarea, debitele de permeat și de concentrat, fluxul de permeabilitate, gradul/rata de rejecție pentru conductivitate, turbiditate, COT, culoare și UVA_{254nm};

2. Lotul numărul doi de experimente a avut ca scop utilizarea metodei de spectroscopie a matricei de excitație-emisie MEE (excitation-emission matrix - EEM), pentru a pune în evidență procesul de nanofiltrare și s-a organizat după o ecuație trifactorială de forma:

$$A2_5 \times B2_4 \times C2_4 \quad (4.2)$$

în care:

A2 este factorul care reprezintă cantitatea la intrare de acid humic (AH) în cadrul instalației de filtrare, folosind apă ultra pură (10, 25, 50, 75, 100 mg/L);

B2 – factor care reprezintă pH-ul de intrare în cadrul instalației de filtrare, folosind apă ultra pură și o cantitate de 10 mg/L acid humic (AH) (6, 7, 8, 9);

C2 – factor care reprezintă cantitatea la intrare de calciu (Ca) în cadrul instalației de filtrare, folosind apă ultra pură și o cantitate de 10 mg/L acid humic (AH) (1, 2, 3, 4 mmol/L);

3. Lotul numărul trei se referă la utilizarea analizei imagistice cu scopul de a pune în evidență procesul de colmatare al membranei filtrante. Acest grup de experimente s-a organizat după o ecuație bifactorială de forma :

$$A3_3 \times B3_3 \quad (4.3)$$

unde:

A3 este factorul care reprezintă presiunea de intrare (2,5 bari, 4 bari, 6 bari);

B3 – factor care reprezintă cantitatea de nanoparticule (5 g, 10 g, 25 g).

4.1.1. Membranele utilizate în realizarea experimentelor

Alegerea membranelor utilizate în cadrul determinărilor experimentale s-a efectuat urmărind principalul scop de a contribui la îmbunătățirea tratării apei prin studierea și caracterizarea funcționării a două tipuri de membrane de filtrare (tab. 4.1):

- ceramice de nanofiltrare (NF);
- polimerice de osmoză inversă (OI).

Acestea au fost utilizate pentru tratarea apei, analiza și compararea principalelor parametri care influențează funcționarea lor. De asemenea, s-a propus studierea procesului de colmatare a unei membranei polimerice plate de OI utilizând o celulă de flux în care a fost montată o suprafață din această membrană.

Tabelul 4.1.

Caracteristicile membranelor suport.

Nr. crt.	Tip membrană /Model	Material membrană	Configurație element	Suprafața activă, A (m ²)	Secțiunea transversală utilă/activă, S _a (m ²)
1	Nanofiltrare TiO ₂	Ceramică	Tubulară	1,25	0,00062
2	Nanofiltrare TiO ₂	Ceramică modificată asupra ariei de filtrare	Tubulară	1,25 ++	0,00062
3	Osmoză Inversă RE 2521-BE	Poliamidă (PA)	Spirală (Spiral-Wound)	1,1	s-a determinat prin calcul 0,0019154
4	Osmoză Inversă ULP 1812-50	Poliamidă (PA)	Plată	-	-

4.1.1.1. Calculul secțiunii transversale active de filtrare pentru membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI)

Pentru realizarea experimentelor în care s-a variat ca parametru de intrare viteza de curgere transversală (CFV), este necesară determinarea acestei mărimi, în funcție de debitul de alimentare și secțiunea transversală a membranei spirală folosind relația (4.4). CFV nu este constantă pe toată lungimea membranei spirale, deoarece și funcționarea acesteia în timp și pe lungime nu se realizează la aceeași parametri:

$$CFV = \frac{Q_a}{S_a} = \frac{Q_p + Q_r}{S_a} \quad (\text{m/s}) \quad (4.4)$$

unde:

Q_a este debitul de alimentare al membranei (m³/s), Q_a = Q_p + Q_r;

Q_p - debitul de permeat/filtrat (m³/s);

Q_r – debitul de concentrat/precipitat (m³/s);

S_a – secțiunea transversală a membranei (m²).

Valoarea secțiunii transversale a membranei este data de firma constructoare, iar în cazul când această valoare nu este dată de firma constructoare sunt recomandate metode aproximative de calcul sau măsurarea unei membrane utilizate (prin distrugerea acesteia) [5, 25, 42, 100]. Calculul matematic s-a realizat și cu ajutorul programului Roll Length (program care simplifică din punct de vedere matematic calculul și face posibilă obținerea de rezultate) [78, 100].

Se obține lungimea totală (L_{tot}) a materialului, L_{tot}=2.402 mm, ceea ce înseamnă un număr de 18, 4 spire.

Cunoscând lungimea totală (L_{tot}) a materialului (straturilor) s-au putut calcula secțiunea transversală ale fiecărui strat care alcătuiește membrana de osmoză inversă. Rezultă o secțiune transversală totală de filtrare cu valoarea de S_{tot} = 2.930,44 mm².

Determinând faptul că se utilizează doar 65,36% din secțiunea transversală totală a membranei se poate determina **secțiunea transversală utilă de filtrare** sau **secțiunea transversală activă de filtrare** S_a = 1.915,4 mm².

4.1.2. Reactivii și contaminații folosiți în realizarea experiențelor

Conform literaturii de specialitate [9, 10, 15, 16, 28] majoritatea experimentelor realizate în acest domeniu au presupus utilizarea apei potabile și a apei ultra pure, iar pentru a evidenția faptul că acest mediu este contaminat s-au utilizat o serie de compuși chimici [123, 145] (fig. 4.4):

- peptona și acidul humic (AH);
- clorura de Ca (CaCl₂), acidul clorhidric (HCl), hidroxidul de sodiu (NaOH).

Deoarece substanțele humice (SH) sunt considerate a fi compuși furnizați de natură, cu cea mai mare activitate chimică, acestea simulează materia organică din ape curgătoare, lacuri și ape oceanice, fapt ce a condus la alegerea acestui contaminant pentru realizarea experiențelor [46, 50, 63, 101, 123, 150]. Peptona este o matrice complexă formată din multe elemente constitutive diferite, cum ar fi proteine, grăsimi, carbohidrați, săruri etc. și, desigur, cu greutatea moleculare foarte diferite. Acest lucru înseamnă că există o distribuție largă a acestor constituenți [16].

Hidroxidul de sodiu (NaOH) și acidul clorhidric (HCl) s-au ales pentru a regla nivelul pH-ului din apă.

4.2. Standuri și instalații pentru cercetare

4.2.1. Instalația cu membrana ceramică de nanofiltrare (MCNF)

Instalația cu membrana ceramică de nanofiltrare (MCNF), aparține Laboratorului de Protecție a Mediului din cadrul Departamentului de Tehnologii în Protecția Mediului, de la Universitatea din Cádiz, Spania. Imagini cu instalația de nanofiltrare cu membrană ceramică sunt prezentate în figura 4.8, iar schema tehnologică este prezentată în figura 4.9.

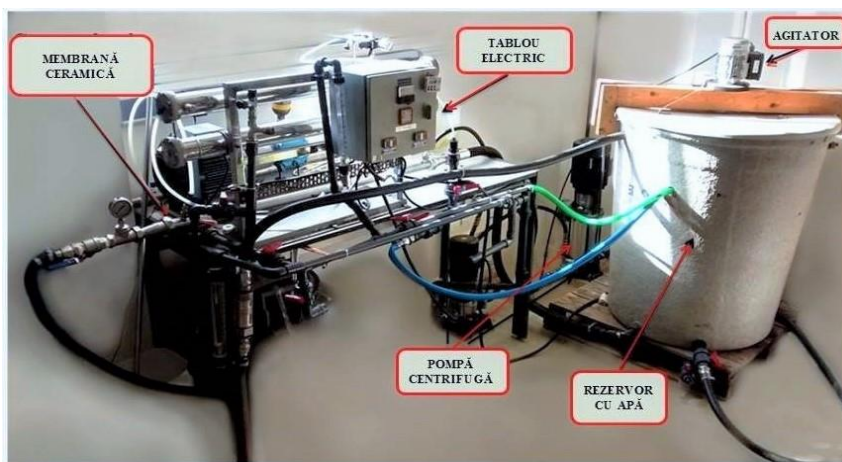


Fig. 4.8. Imagine cu instalația de NF de la Universitatea din Cádiz, Spania.

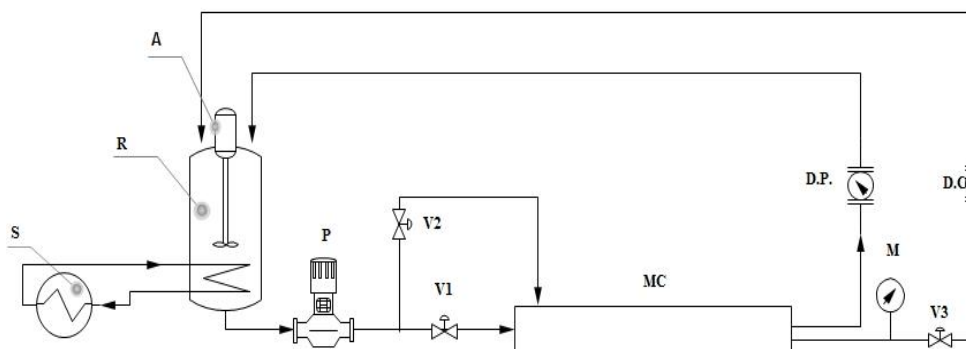


Fig. 4.9. Schema tehnologică a instalației de nanofiltrare cu membrana ceramică:

A – amestecător; R – rezervor cu amestec apă-reactivi (capacitate de 100 L); S – instalație de menținere a temperaturii apei constante (schimbător de căldură); P – pompă de presiune; V1 ... V3 – robinete; MC – membrană ceramică; M – manometru; D.P. – debitmetru pentru permeat; D.C. – debitmetru pentru concentrat.

Pentru o parte din experimentele din cadrul acestei teze, s-au utilizat două membrane ceramice de tip TiO_2 . Ambele membrane au o lungime de 1,2 m, 163 canale, o suprafață extinsă de 1,25 m^2 și o medie nominală a dimensiunii porilor de 0,9 nm.

Instalația de NF cu membrană ceramică funcționează astfel:

- În cadrul rezervorului cu dispozitivul de amestecare se introduce apa potabilă/apa ultra pură și substanța care are ca scop contaminarea lichidului respectiv. Amestecătorul A are rolul de a crea o dispersie uniformă a particulelor de peptonă/acid humic în mediul lichid;
- Deoarece procesul de NF este un proces în care fluidul utilizat își variază temperatura datorită procesului de transfer termic, care apare între fluid și elementele active ale instalației (pompa), datorită frecării dintre fluid și diferite

- elemente ale instalației, este necesară utilizarea unei instalații auxiliare de menținere a temperaturii constante a fluidului;
- Amestecul de lichid-solid din rezervor este trimis în instalație, sub presiunea care este realizată de către pompa P;
 - Instalația este prevăzută cu două robinete poziționate la intrarea în membrana de NF, care au rolul de a realiza procesul de filtrare normal (V1) și de a putea determina CFV(V2);
 - În urma procesului de filtrare cu membrana osmotică se obțin cele două faze (permeatul și concentratul) a căror valoare se poate determina cu ajutorul debitmetrelor DP și DC;
 - Pentru a varia debitul de evacuare a celor doi parametri, pe traseul de eliminare a concentratului, este montat un robinet care are rolul de a varia debitul acestuia și un manometru cu scopul de a vizualiza presiunea pe această rețea;
 - Cele două faze obținute în urma procesului de NF cu membrana ceramică sunt introduse din nou în rezervorul cu amestecător.

Diferența dintre cele două membrane constă în faptul că una dintre ele este un model comercializat, iar cealaltă este modificată în suprafața sa activă. Membrana ceramică de tip TiO_2 modificată este un prototip dezvoltat în cadrul proiectului European Cerawater al celui de-al șaptelea program-cadru al Uniunii Europene (Grant nr: 180909) [12, 19, 20, 36, 37].

În figura 4.10 sunt prezentate imagini cu MCNFM (modificată) TiO_2 utilizată în cadrul experimentelor.

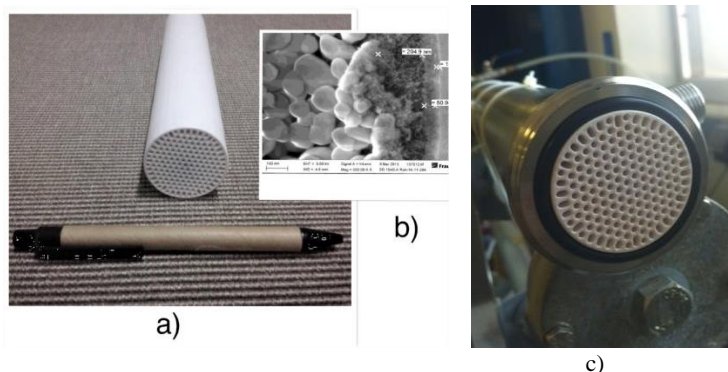


Fig. 4.10. Membrana ceramică de tip TiO_2 :
a) imagine a MCNFM; b) imagine cu suprafața membranei; c) imagine a MCNFM TiO_2 în carcasă.

4.2.2. Instalația cu membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI)

Instalația de laborator pentru studiul osmozei inverse cu membrană polimerică (fig.4.11), a fost proiectată și realizată în Laboratorul de Echipamente pentru Protecția Mediului, din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România. Aceasta este o instalație dimensionată astfel încât să furnizeze 760 L/zi de apă. Având un debit de 45 L/h, practic cantitatea necesară va fi produsă în aproximativ 17 ore.

Mai exact instalația de osmoză inversă, model RO 221D, din figura 4.11 este echipată cu o membrană de tip RE 2521-BE, la care s-a atașat un rezervor cu un volum de 50 L pentru a realiza alimentarea cu apă, un sistem de menținere a temperaturii apei constante și un alt echipament - celula de flux.

Ca și în cazul instalației utilizate la Universitatea din Cádiz, Spania, această instalație cu MPOI necesită existența unui rezervor în care se introduce lichidul (apa potabilă/ultra pură) împreună cu reactivii, rezervor care necesită instalație de răcire. Funcționarea instalației se referă la:

- Amestecul obținut în rezervor este pompat în instalație prin intermediul pompei de presiune P1;
- Debitul de alimentare a instalației poate fi variat cu ajutorul robinetului V1, iar cu ajutorul manometrului M1 se măsoară presiunea amestecului de fluid-solid la intrarea în instalație;
- Instalația de laborator cu MPOI este prevăzută și cu un set de baterii de filtrare pentru a putea realiza o filtrare grosieră;
- În continuare, lichidul este introdus în membrana polimerică cu ajutorul unei alte pompe suplimentare P2, iar presiunea generată de aceasta este vizualizată cu ajutorul manometrului M2 și debitul este variat cu ajutorul robinetului V2;
- Ca și în cazul instalației anterioare, în urma procesului de filtrare se obțin cele două faze (permeat și concentrat), acestea fiind determinate cantitativ cu ajutorul debitmetrelor DP și DC. Volumul acestor parametri poate fi reglat cu ajutorul robinetelor V4 și V5;
- Distinctiv, această instalație are posibilitatea de a realiza procesul de filtrare și în circuit închis, respectiv permeatul obținut este introdus din nou în filtru prin deschiderea robinetului V3 și închiderea robinetului V5.



Fig. 4.11. Imagine cu instalația echipată cu membrană polimerică de OI și celula de flux, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România:

În figura 4.12 se prezintă schema tehnologică a instalației de osmoză inversă cu membrana polimerică.

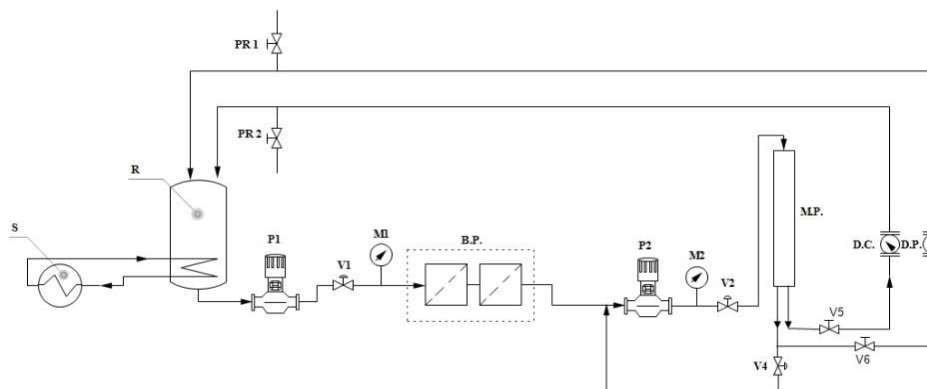


Fig. 4.12. Schema tehnologică a instalației de OI cu membrana polimerică:

R – rezervor cu amestec apă-reactivi (50 L capacitate); S – instalație de menținere a temperaturii apei (schimbător de căldură); M1, M2 – manometre; B.P. – baterie de prefiltrare; V1 ... V3 – robinete; P1, P2 – pompă de presiune; M.P. – membrană polimerică; D.P. – debitmetru pentru permeat; D.C. – debitmetru pentru concentrat; PR1 – robinet pentru colectarea probei de permeat; PR2 - robinet pentru colectarea probei de concentrat.

4.2.3. Instalația cu celula de flux (CF)

Celula de flux (fig. 4.13) este o unitate de filtrare cross flow (flux încrucișat de apă) pentru laborator, special concepută pentru a evalua modele de membrană plată într-o varietate de aplicații [166].

Celula de flux care s-a utilizat pentru realizarea experimentelor cu membrane plate, este un model unicat, fabricat din plexiglas (transparent aproximativ 92 %), cu ambele fețe netede și lucioase, cu rezistență deosebită la impact și protecție naturală împotriva radiațiilor ultraviolete. Aceasta utilizează același sistem a instalației de OI cu membrana polimerică, dar funcționează separat.

Acest echipament a fost realizat la fabrica de construcții mecanice sub presiune BAHAMEC S.L. în Puerto Real (Cádiz), Spania și aparține Laboratorului de Echipamente pentru Protecția Mediului din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România.

Modul de funcționare al instalației în care este inclusă celula de flux este același ca în cazul MPOI, cu diferența că aceasta are o membrană plată (Figura 4.18.b.).

Ideea de bază în realizarea acestei celule de flux a fost de a urmări dinamica particulelor fluorescente din compoziția apei, în timpul operației de filtrare cu membrane plate. Pentru a realiza aceste cercetări s-a conceput o instalație de măsurare care să cuprindă: un laser cu o capacitate de a excita soluția/particulele fluorescente prezente în apă, totodată două camere video de mare

viteză și un microscop ultramodern pentru focusarea imaginii din timpul procesului de filtrare. În figura 4.15 este reprezentată schema tehnologică a instalației care conține celula de flux.

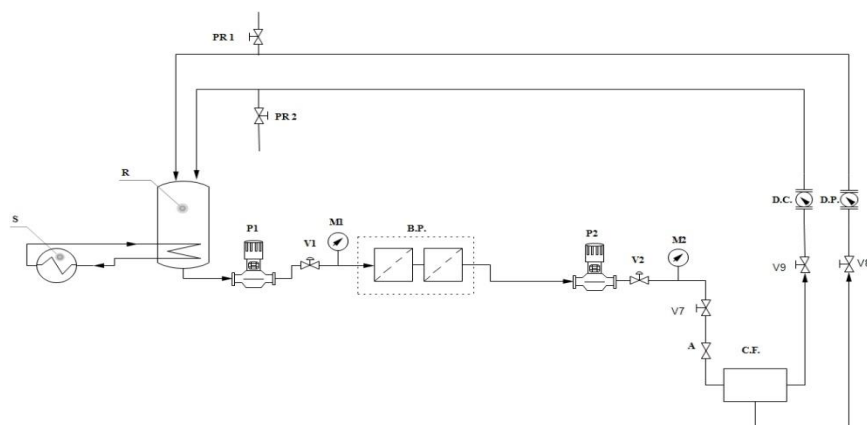


Fig. 4.15. Schema tehnologică a instalației care cuprinde celula de flux:

R – rezervor cu amestec apă-reactivi (50L capacitate); S – instalație de menținere a temperaturii apei (schimbător de căldură); M1, M2 – manometru; B.P. – baterie de prefiltrare; V1, V2 – robinete; P – pompă de presiune; A – valvulă pentru introducerea soluției fluorescente; C.F. – celula de flux; D.P. – debitmetru pentru permeat; D.C. – debitmetru pentru concentrat; PR1 – robinet pentru colectarea probei de permeat; PR2 - robinet pentru colectarea probei de concentrat.

Realizarea practică a instalației de măsurare concepute fiind prea costisitoare s-a căutat o alternativă mai puțin costisitoare. Această variantă accesibilă presupune utilizarea unor particule pentru vizualizarea mișcării fluxului de apă în celula de flux sau vizualizarea colmatării în timp a membranei. Pentru aceasta s-a construit un cadru închis pentru o vizualizare cât mai optimă folosind lumina rece a unei lămpi. De asemenea, înregistrările din timpul funcționării instalației au fost realizate cu ajutorul unei camere video Nikon D5200.

Membranele plate (folosite în studiile de celula de flux) au o configurație plană și sunt în principal dreptunghiulare. Membrana folosită în cadrul cercetărilor prezentate în teza de doctorat, este o membrană polimerică de OI, model ULP 1812-50 (VONTRON) (fig. 4.18.a.). După această membrană s-au executat modele de analiză pentru experimentele cu celula de flux.

4.2.3.1. Metodologia de analiză a colmatării membranei

Pentru a putea analiza procesul de colmatare al membranei în timpul procesului de filtrare s-a optat pentru o analiză vizuală a acestui proces. În acest scop s-a utilizat celula de flux special realizată din plexiglas cu scopul de a se putea urmări modul de depunere al suspensiilor solide pe suprafața membranei filtrante (fig. 4.18.c.).

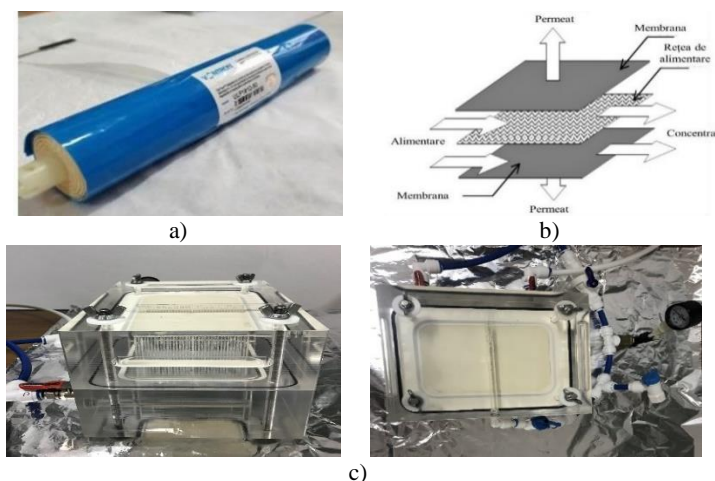


Fig. 4.18. Membrana polimerică de OI, tip ULP 1812-50: a) imagine cu membrana de OI folosită pentru experiențele cu celula de flux; b) schema de funcționare a unei membrane plate [14]; c) imagini cu celula de flux din timpul pregătirii experimentelor, echipată cu membrana de OI.

Deoarece s-a optat pentru această metodă, celula de flux, camera de filmat, sursa de lumină, au fost introduse într-o încălțură captușită cu folie de aluminiu, deoarece trebuiau realizate următoarele condiții:

1. Eliminarea variațiilor de intensitate luminoasă exterioară care pot influența rezultatele experimentale;
2. Crearea unei dispersii uniforme a luminii, generate de sursa de lumină, în cadrul incintei respective.

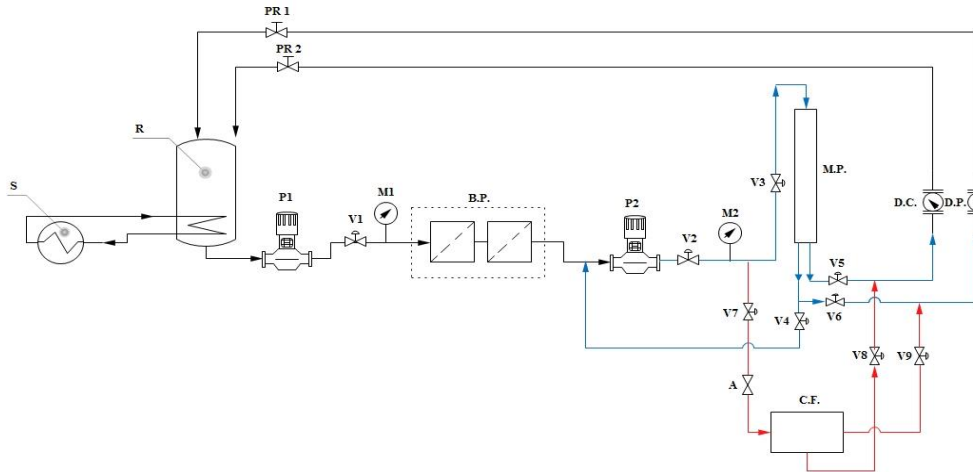


Fig. 4.17. Schema tehnologică a instalației de OI cu membrana polimerică și celula de flux. Standul de laborator: R – rezervor apă (50L capacitate); R – instalație de menținere a temperaturii apei (schimbător de căldură); M – manometru; B.P. – baterie de prefiltrare; V – robinet; P – pompă de presiune; M.P. – membrana polimerică; C.F. – celula de flux; D.P. – debitmetru pentru permeat; D.C. – robinet pentru colectarea probei de permeat; PR1 – robinet pentru colectarea probei de concentrat.

3. Pentru a putea pune în evidență modul de depunere a particulelor solide pe suprafața filtrantă s-au ales particule solide cu dimensiuni cuprinse între 44,6 – 115,5 μm . Măsurătorile au fost realizate cu ajutorul microscopului electronic metalografic model MTM-1A, a cărui valoare medie asociată spectrului de culoare este 155,9 (fig. 4.20 și 4.21). Această valoare a fost obținută cu ajutorul programului GIMP.

În urma realizării filmelor, acestea au fost prelucrate ținându-se cont de metodologia de lucru. Această metodă pune în evidență doar depunerea în timp a nanoparticulelor pe suprafața membranei, nu și cantitatea acestora.

Metodologia de lucru, concepută special pentru acest lot de experiențe, cuprinde următoarele etape:

- Deoarece nu este posibilă analiză video a procesului de filtrare (colmatare) s-a optat pentru o analiză a anumitor cadre. Acestea au fost alese astfel încât să existe același pas de timp între cadre, respectiv au fost prelevate cadrele aflate la un interval de timp de 1 minut. Acest proces a fost realizat cu ajutorul programului Virtual Dub;
- Pozele astfel obținute au fost importate în cadrul programului Mathcad unde au fost analizate. Etapele de prelucrare a imaginii sunt descrise în continuare:
 - Imaginile au fost inserate în cadrul programului folosind funcția de citire imagini READ_IMAGE;
 - S-a creat histograma imaginii folosind următoarele etapele (cod de lucru Mathcad):

$$H := \text{inhist}(A, 256)$$

$$k := 0 \dots \text{rows}(H) - 1$$

$$k_range_k := k$$

$$HK_k := H_k$$

unde:

A reprezintă fișierul analizat, respectiv imaginea;

H – noua conversie a fișierului cu ajutorul funcției **inhist** care crează histograma, folosind tot spectrul de culori, respectiv de 256 (fig. 4.23.b);

k – reprezintă o nouă funcție care are rolul de a transforma fișierele A și H în fișiere matriciale;

HK – forma finală a fișierului supus analizei.



Fig. 4.20. Particule solide identificate cu microscopul electronic metalografic.

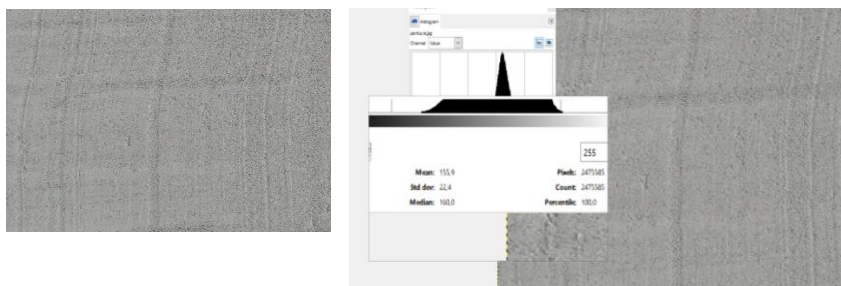
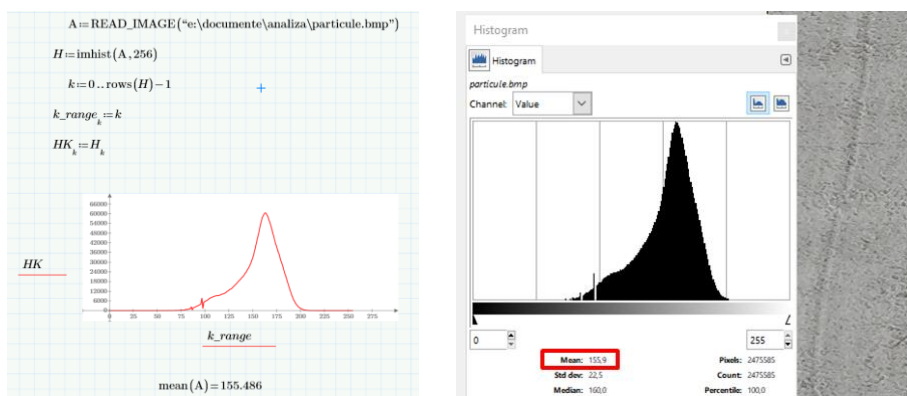


Fig. 4.21. Valoarea medie asociată spectrului de culoare.

Spre exemplificare se alege fișierul care reprezintă masa de particule solide care vor fi utilizate în cadrul acestui lot de experimente (fig. 4.23).



a) b)

Fig. 4.23. Reprezentarea histogramei:
a) de către programul Mathcad; b) de către programul GIMP.

Din analiza imaginilor din cadrul figurii 4.23 se constată că între cele două metode nu există nici o diferență, iar valoarea medie, care în cadrul programului GIMP este de 155,9 (marcat cu roșu) se poate determina, în cadrul programului Mathcad cu ajutorul funcției **mean**. Deci, toate prelucrările de imagini privind colmatarea membranei se pot realiza cu ajutorul programului Mathcad și a funcției **mean**, fără a exista erori.

4.3. Echipamente de analiză

4.3.1. Distilatorul GFL model 2001-2

Distilatorul GFL 2001 este destinat producerii apei distilate necesare în laborator.

4.3.2. pH-metrul WTW model: ProfiLine 3210

Acest echipament a fost utilizat pentru determinarea pH-ului apei.

4.3.3. Conductometrul WTW model ProfiLineCond 3210

Conductivitatea electrică a apei se notează cu γ și se exprimă în $\mu\text{S}/\text{cm}$ (microSimens/cm) și este în strânsă legătură cu cantitatea de substanță dizolvată în apă.

4.3.4. Aparatul multi-parametru WTW InoLabMulti 9420

Aparatul multi-parametru WTW InoLabMulti 9420 este un aparat cu o tehnologie de ultimă generație pentru aplicații avansate în laborator, care permite măsurarea simultană a mai multor parametri ca: pH-ul și conductivitatea [111].

4.3.5. Turbidimetrul WTW TURB 430

Turbidimetru WTW TURB 430 este un instrument de mare precizie și este folosit la determinarea turbidității din: ape de suprafață, ape uzate și ape subterane, acesta oferă date exacte pentru valori scăzute ale turbidității.

4.3.6. Balanța analitică Kern ABJ 220-4NM

Balanța analitică Kern ABS 220-4N are timp scurt de stabilizare și este folosită pentru cântărirea contaminanților, precum peptona sau AH, care sunt folosite pentru experimentele aferente [147].

4.3.7. Spectrofluorimetrul FP-8300

Spectrofluorimetrul JASCO FP-8300 este un spectrofluorimetru avansat, care este dotat cu aproximativ 50 de tipuri de suporturi de probe pentru facilitarea muncii de cercetare.

4.3.8. Analizorul Shimadzu TOC-L

Analizorul TOC-L (Total Organic Carbon Analyzer) pentru Carbon Organic Total/Azot Total (proteine, zahăr, grăsimi, alcoolii etc.) este soluția perfectă pentru carbonul și/sau azotul din probe care provin din diferite surse naturale, casnice sau industriale [155].

4.3.9. Schimbătorul de căldură (modele: JULABO FL601, UT 12/620)

În cazul experimentelor din cadrul acestui proiect, schimbătorul de căldură s-a folosit pentru a menține o temperatură constantă în recipientul cu apă.

4.3.10. Aparatul fotografic digital cu vizare prin obiectiv Nikon D5200

Aparatul fotografic digital cu vizare prin obiectiv Nikon D5200 poate realiza de la fotografiile la filme Full HD cursive.

4.4. Softuri folosite pentru prelucrarea datelor

4.4.1. Softul Spectra Manager

Softul Spectra Manager II conține programele necesare înregistrării spectrelor pe partea de excitație și emisie, măsurătorilor cinetice de bază, măsurătorilor cantitative și măsurătorilor la o lungime de undă fixă [105].

4.4.2. Softul OriginPro

Softul OriginPro (fig. 4.36) este utilizat cu scopul obținerii graficelor într-un mod cât mai profesional, ținându-se cont de numărul mare de valori obținute în urma cercetărilor experimentale.

4.4.3. Softul GIMP

GIMP este un program multi-platforma pentru editarea de imagini (sau grafică) de tip raster (sau bitmap).

4.4.4. Programul TableCurve 3D

TableCurve 3D (fig. 4.38) este un pachet de software pentru cercetători, care permite automatizarea procesului de construcție a suprafețelor într-o singură etapă de procesare, unde se potrivește și clasifică aproximativ 36.000 din peste 450 de milioane de ecuații integrate întâlnite frecvent, permițând utilizatorilor să găsească modelul ideal pentru datele lor 3D [138].

4.4.5. Softul EdrawMindMap

EdrawMindMap este o aplicație gratuită cu ajutorul căreia se poate realiza foarte repede și ușor diagrame și scheme bloc [92].

4.5. Concluzii cu privire la proiectarea și realizarea bazei tehnice de cercetare

- Pentru proiectarea experiențelor din cadrul tezei de doctorat s-au conceput loturi experimentale diferite, caracterizate de ecuații diferite, respectiv: ecuație polifactorială, ecuație trifactorială și ecuație bifactorială;
- Membranele utilizate în cadrul experimentelor au fost alese urmărind scopul principal al cercetării, de a contribui la îmbunătățirea procedeelelor și tehnicilor de tratare a apei prin studierea și caracterizarea funcționării a două tipuri de membrane de filtrare: ceramice de nanofiltrare (NF) și polimerice de osmoză inversă (OI) și analiza și compararea principalilor parametri care influențează funcționarea acestor membrane în diferite condiții de lucru;
- Deoarece constructorul nu a indicat valoarea secțiunii transversale active, pentru determinarea valorii secțiunii transversale utile/active de filtrare a membranei de osmoză inversă (OI) s-au efectuat o serie de calcule pentru a obține valorile inițiale ale unor parametri privind membrana polimerică utilizată. Cu aceste valori s-a determinat viteza transversală de filtrare (CFV);
- Alegerea modelelor de contaminanți utilizați pentru studiu s-a efectuat conform literaturii de specialitate, deoarece substanțele humice simulează materia organică din apă, iar peptona este un derivat proteic care se formează din hidroliza parțială a proteinelor sub condiții acide, prin enzime în peptide scurte și aminoacizi;
- În Laboratorul de Protecție a Mediului din cadrul Departamentului de Tehnologii în Protecția Mediului, de la Universitatea din Cádiz, Spania, au fost realizate experimentele cu membranele ceramice de nanofiltrare (NF). Membrana ceramică de nanofiltrare modificată (MCNFM) este un prototip care a fost modificată în suprafața sa activă, folosindu-se reactivi Grignard (GR). Acest model a fost realizat în cadrul celui de-al șaptelea program-cadru European (Grant nr.: 180909);
- Standul de laborator dotat cu membrana polimerică pentru studiul procesului de osmoză inversă (OI), care include și celula de flux pentru studierea membranelor plate a fost proiectat și realizat în Laboratorul de Echipamente pentru Protecția Mediului, din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România. Celula de flux fiind un model unicat, care a fost realizat din plexiglas în cadrul fabricii de

construcții mecanice sub presiune BAHIA MEC S.L din Puerto Real (Cádiz), Spania. Pe acest stand s-a studiat și procesul de colmatare al membranelor, pentru a pune în evidență procesul de colmatare în timp a membranelor de filtrare.

CAPITOLUL 5 REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE

Conform obiectivelor propuse, respectiv de a caracteriza, în condiții diferite de funcționare, performanța membranelor ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan (TiO₂), atât pentru membrana comercială (MCNF), cât și pentru cea modificată (MCNFM) și performanța membranei polimerice de osmoză inversă (MPOI), pentru a compara rezultatele între ele, s-au realizat trei loturi experimentale, caracterizate de ecuațiile prezentate în capitolul 4.

În cazul lotului unu experimental s-au parcurs șase serii de experiențe:

1. La **prima serie** de experiențe s-au parcurs următoarele etape:
 - S-a umplut rezervorul pentru instalația cu MCNF, cu 50 L de **apă potabilă** (de la rețea), la o temperatură constantă de 25 °C ± 2 °C;
 - S-au utilizat diferite presiuni, respectiv 4 bari, 5 bari, 6 bari, 7 bari, 8 bari, 9 bari, 10 bari, și o viteză tangențială de 1,5 m/s;
 - S-au colectat debitul de permeat și debitul de concentrat pentru fiecare presiune, la un interval de 20 min.;
 - După recoltarea probelor s-a analizat conductivitatea apei, atât pentru proba de alimentare, cât și pentru proba de permeat, pentru fiecare presiune;
 - S-a calculat ulterior gradul/rata de rejecție R (%) cu relația:

$$R = \left(\frac{X_a - X_e}{X_a} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (5.1)$$

unde:

X_a este mărimea la intrare (alimentare);
X_e – mărimea la ieșire (permeat).

- De asemenea a fost calculat fluxul de permeabilitate, după cum urmează:

$$F_p = \frac{Q_p}{A} \quad (\text{L/m}^2 \times \text{h}) \quad (5.2)$$

unde:

Q_p este debitul de permeat (L/h);
A – suprafața activă a membranei (m²).

2. Pentru **a doua serie** de experiențe s-a utilizat 50 L de **apă potabilă** (de la rețea), la o temperatură constantă de 25 °C ± 2 °C, care a fost ulterior **contaminată cu 100 mg/L peptonă**. Experimentul a constat în testarea permeabilității membranei cu apă contaminată utilizând diferite presiuni crescătoare, respectiv 5 bari, 7 bari, 9 bari, 11 bari:
 - S-au colectat probe de apă pentru debitul de permeat și de concentrat pentru fiecare presiune, la un interval de 20 min.;
 - S-au analizat parametrul conductivitate și parametrul turbiditate pentru fiecare probă de alimentare și de permeat, pentru fiecare presiune, de unde s-a calculat: gradul de rejecție pentru conductivitate (%) și gradul de rejecție pentru turbiditate aplicând ecuația (5.1), cât și fluxul de permeabilitate determinat cu ajutorul relației (5.2).
3. La **a treia serie** de experiențe s-a utilizat o cantitate de 50 L de **apă potabilă** (de la rețea) și o **cantitate de 100 mg/L peptonă**, la o temperatură constantă de 25 °C ± 2 °C, cu o **presiune constantă de 7 bari**. Acest lot de determinări a avut scopul de a analiza permeabilitatea membranei, aplicând **3 viteze transversale** diferite, respectiv 0,5 – 1,0 – 1,5 m/s pentru membranele ceramice de nanofiltrare și 0,027 – 0,039 – 0,055 m/s pentru membrana polimerică de osmoză inversă, care s-au calculat cu relația (4.4):
 - De asemenea s-au colectat debitele de alimentare și debitele de permeat pentru fiecare viteză tangențială aplicată, la un interval de 20 min.;
 - S-au analizat parametri conductivitate și turbiditate pentru fiecare probă de alimentare și de permeat;
 - S-a determinat atât gradul de rejecție pentru conductivitate și pentru turbiditate cu relația (5.1), cât și fluxul de permeabilitate calculat cu ecuația (5.2).
4. La **seria a patra** de experiențe s-au realizat determinări cu 50 L **apă potabilă** (de la rețea) și **diferite cantități de acid humic**, respectiv cantități de 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L și 100 mg/L:
 - Experimentele s-au realizat la o temperatură constantă de 20 °C ± 2 °C, cu o **presiune constantă de 7 bari**

- și un **pH controlat la valoarea 7**;
- S-au colectat debitele de permeat și debitele de concentrat pentru fiecare cantitate de acid humic, la un interval de timp de 20 min.;
 - S-au analizat parametri conductivitatea, turbiditate și ultraviolete (pentru MCNF și pentru MCNFM) pentru fiecare probă de alimentare și respectiv de permeat, corespunzător fiecărei concentrații de AH;
 - S-au calculat: gradul de rejecție conductivitate, gradul de rejecție turbiditate, gradul de rejecție pentru UVA (doar pentru membranele ceramice) utilizând ecuația (5.1) și fluxul de permeabilitate cu relația de calcul (5.2).
5. Pentru **a cincea serie** de experiențe s-au utilizat 50 L **apă potabilă** (de la rețea) și o **cantitate de acid humic de 10 mg/L, la pH diferit** (6, 7, 8, 9):
- Determinările s-au realizat la o temperatură constantă de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu o **presiune constantă de 7 bari**;
 - S-au analizat debitele de permeat și debitele de concentrat pentru fiecare pH, la un interval de 20 min.;
 - S-au analizat parametri conductivitate, turbiditate, culoare și UVA pentru fiecare probă de alimentare și de permeat, pentru diferiți pH ai soluției de alimentare;
 - S-au calculat: gradul de rejecție pentru parametrul conductivitate, gradul de rejecție pentru turbiditate, gradul de rejecție pentru UVA și gradul de rejecție pentru culoare (pentru MCNF și pentru MCNFM) cu relația (5.1), cât și fluxul de permeabilitate cu relația (5.2).
6. În **a șasea serie** de experiențe s-a urmărit eficiența filtrării membranelor utilizând **diferite cantități de Ca** (1, 2, 3, 4 mmoli/L) în 50 L de **apă potabilă** (de la rețea) **contaminată cu 10 mg/L acid humic**:
- Experimentele s-au realizat la o temperatură constantă de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu o **presiune constantă de 7 bari** și un **pH controlat la valoarea 7**;
 - S-au colectat debitele de permeat și de concentrat pentru fiecare cantitate de Ca, la un interval de timp de 20 min.;
 - S-au analizat parametri conductivitate, turbiditate, culoarea și UVA (pentru MCNF și pentru MCNFM), pentru fiecare probă de alimentare și de permeat, pentru fiecare cantitate de Ca;
 - S-au calculat: gradul de rejecție pentru parametrul conductivitate, gradul de rejecție turbiditate, gradul de rejecție UVA și gradul de rejecție culoare (pentru MCNF și pentru MCNFM) cu relația (5.1) și s-a determinat fluxul de permeabilitate utilizând ecuația (5.2).

5.1. Studii pentru caracterizarea membranei ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂)

5.1.1. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂), a apei potabile

În cadrul figurii 5.1 este prezentată variația parametrilor debitului de permeat și a debitului de concentrat în funcție de variația presiunii la intrare a lichidului, în instalația echipată cu MCNF.

Din analiza acestei reprezentări grafice se constată că odată cu creșterea presiunii, crește și valoarea debitului de permeat, creșterea fiind liniară și cu pantă mică. Nu același lucru se poate observa și din analiza variației debitului de concentrat (Qr). Acest parametru, indiferent de valoarea presiunii, are o valoare constantă de 3.300 L/h.

În figura 5.2 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în raport cu variația presiunii. Se constată că acesta are o creștere liniară de la 32,8 L/m²h în cazul unei presiuni de 4 bari, la 96,8 L/m²h la o presiune de 10 bari.

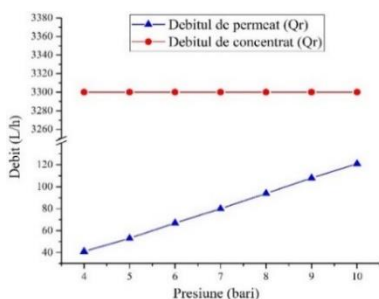


Fig. 5.1. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare a apei pe MCNF TiO₂, în funcție de presiune.

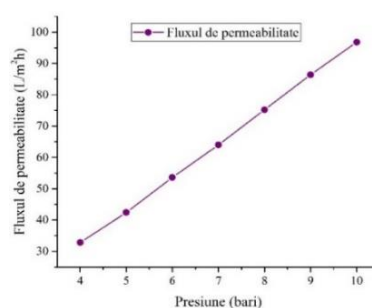


Fig. 5.2. Variația fluxului de permeabilitate pentru filtrarea apei pe MCNF TiO₂, în funcție de presiune.

Analizând graficul în care este prezentată variația conductivității în raport cu variația presiunii se poate spune (fig. 5.3):

- Indiferent de valoarea presiunii lichidului utilizat în cadrul acestor determinări experimentale, valoarea parametrului conductivitate pentru amestecul la intrare, a fost aproximativ constantă, variațiile fiind foarte mici și cuprinse între 550 și 555 $\mu\text{S/cm}$;
- Nu același lucru se poate spune în cazul aceluiași parametru, analizat pentru permeat unde se constată o scădere de

- la valoarea de 520 $\mu\text{S/cm}$ corespunzătoare unei presiuni de 4 bari, la valoarea de 492 $\mu\text{S/cm}$ corespunzătoare unei presiuni de 10 bari;
- Prin intermediul ecuației matematice pentru rata (gradul) de rejecție (5.1) s-a calculat diferența procentuală dintre cele două conductivități corespunzătoare pentru alimentare și pentru evacuare (permeat) și s-a observat că această pondere crește gradual odată cu creșterea valorii presiunii de alimentare, de la valoarea 6,31 % la valoarea 10,55 %.

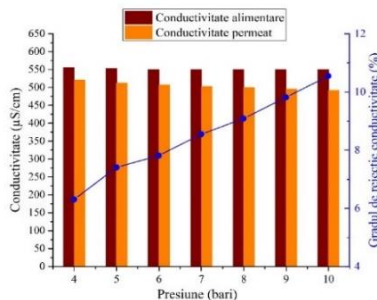


Fig. 5.3. Variația conductivității apei și a gradului de rejecție a conductivității în funcție de variația presiunii pentru MCNF TiO₂.

5.1.2. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂), a soluției cu 100 mg peptonă/L apă, ca materie organică naturală (MON)

În figura 5.4 este prezentată variația debitului de permeat (Qp) și variația debitului de concentrat (Qr) în funcție de presiunea de intrare a amestecului format din apă potabilă și peptonă (100 mg/L). Se observă faptul că Qp are o creștere graduală, valoarea finală a acestui parametru dublându-se de la presiunea de 5 bari la presiunea de 11 bari (de la 60 la 120 L/h).

Comparativ cu parametru Qp, Qr scade la jumătate pentru aceeași variație de presiune, respectiv la presiunea de 5 bari, Qp are valoarea de 6.600 L/h ajungând la 3.000 L/h pentru presiunea de 11 bari.

Din analiza variației fluxului de permeabilitate în raport cu variația presiunii de intrare (fig. 5.5) se constată că parametru urmărit prezintă o creștere liniară și strâns legată de valoarea parametruului Qp, constatându-se că și acest parametru calculat își dublează valoarea de la 5 bari la 11 bari.

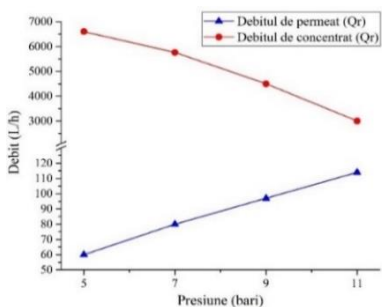


Fig. 5.4. Variația debitelor Qp și Qr obținute în urma procesului de filtrare a soluției de peptonă (100 mg/L) pentru MCNF TiO₂, în funcție de presiune.

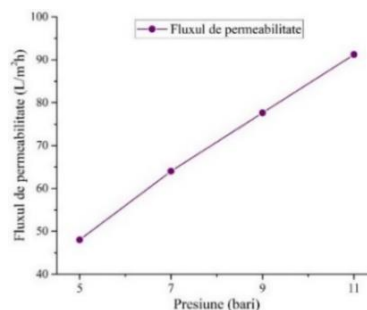


Fig. 5.5. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea soluției de peptonă (100 mg/L), pe MCNF TiO₂, în funcție de presiune

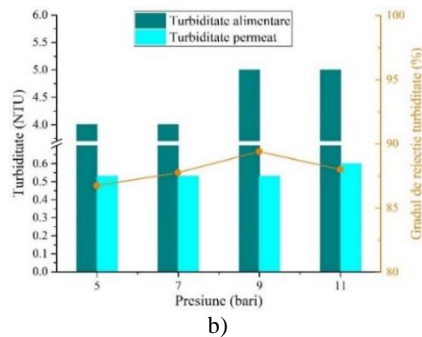
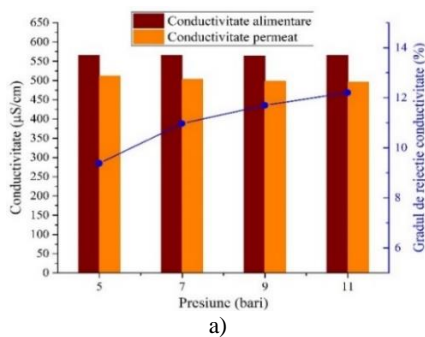


Fig. 5.6. Gradul de rejecție la filtrarea pe MCNF TiO₂, a soluției de peptonă (100 mg/L), la presiuni diferite: a) privind conductivitatea; b) privind turbiditatea.

Conductivitatea amestecului de intrare (fig. 5.6.a) a fost aproximativ constantă (565 $\mu\text{S}/\text{cm}$), deci s-au respectat aceleași caracteristici pentru toate cele patru presiuni aplicate în cadrul acestui set de experimente. În urma realizării procesului de filtrare se constată că conductivitatea permeatului variază în strânsă legătură cu variația presiunii, respectiv aceasta scade de la 520 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valoare corespunzătoare presiunii de 5 bari la valoarea de 496 $\mu\text{S}/\text{cm}$ corespunzătoare presiunii de 11 bari. În cazul gradului de rejecție a conductivității se constată că acesta a variat crescător de la 9,38 % la 12,21 %.

Referitor la turbiditate (fig. 5.6.b) se observă că pentru primele valori ale presiunii de 5 bari, respectiv de 7 bari, turbiditatea amestecului de alimentare a instalației de filtrare este de 4 NTU, iar pentru următoarele valori ale presiunii de 9, respectiv 11 bari, valoarea acestui parametru crește cu 1 NTU față de valoarea precedentă. În cazul turbidității obținute în urma analizei permeatului, se observă că pentru primele 3 presiuni de 5, 7, 9 bari s-a obținut o valoare de 0,53 NTU, iar pentru ultima presiune, cea de 11 bari, s-a obținut o valoare de 0,6 NTU. Și în acest caz s-a determinat diferența procentuală dintre cele două valori ale turbidității, respectiv gradul de rejecție. Se observă că pentru primele două valori ale presiunii avem o valoare constantă de 86, 75 %, după care gradul de rejecție turbiditate ajunge la valoarea 89,4 % (pentru 9 bari) și la valoarea de 88,0 % la presiunea de 11 bari.

5.1.3. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO_2), a soluției cu 100 mg peptonă/L apă, la trei viteze transversale (CFV) diferite

În cadrul figurii 5.7 este reprezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în funcție de trei viteze transversale (CFV) diferite. Se observă faptul că Q_p are o creștere graduală, urcând de la valoarea de 64 L/h la valoarea de 68 L/h, cu fiecare viteză tangențială aplicată. De asemenea parametrul Q_r are o creștere liniară de la valoarea de 1.140 L/h pentru o valoare a vitezei transversale aplicată de 0,5 m/s la valoarea de 3.300 L/h pentru o viteză de 1,5 m/s.

Din analiza variației fluxului de permeabilitate în raport cu viteza tangențială (CFV) (fig. 5.8) se constată că parametrul urmărit prezintă o creștere liniară de la 51,2 L/m²h cu o viteză tangențială de 0,5 m/s până la o valoare de 54,4 L/m²h cu o viteză tangențială de 1,5 m/s.

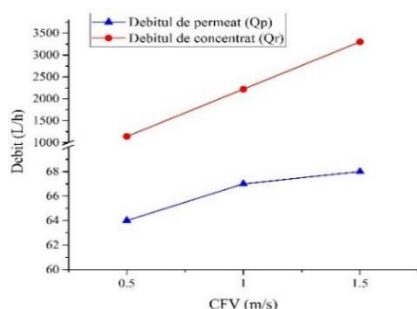


Fig. 5.7. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare a soluției de peptonă (100 mg/L), în funcție de CFV, pentru MCNF TiO_2 .

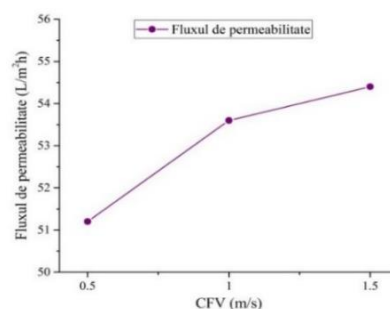


Fig. 5.8. Variația fluxului de permeabilitate pentru filtrarea soluției de peptonă (100 mg/L), în funcție de CFV, pentru MCNF TiO_2 .

În figura 5.9 este prezentat graficul cu variația parametrului de conductivitate atât pentru proba de alimentare cât și pentru permeat, dar și gradul de rejecție calculat. Se observă faptul că valoarea conductivității în proba de permeat scade ușor de la valoarea de 528 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CFV = 0,5 m/s) la valoarea de 518 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CFV = 1,0 m/s) până la valoarea de 514 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CFV = 1,5 m/s). De asemenea se observă că gradul de rejecție conductivitate, calculat în funcție de CFV aplicat, are un trend crescător, valoarea cea mai mare fiind la o viteză tangențială de 1,5 m/s, respectiv 10,45 %.

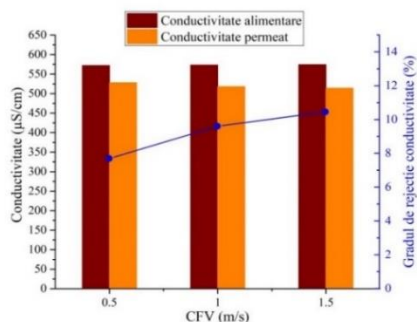


Fig. 5.9. Variația gradului de rejecție conductivitate pentru MCNF TiO_2 , la filtrarea soluției de peptonă (100 mg/L), la trei CFV diferite.

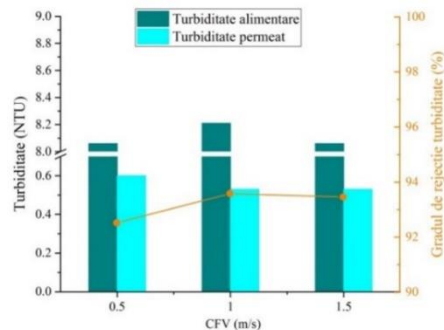


Fig. 5.10. Variația gradului de rejecție turbiditate pentru MCNF TiO_2 , la filtrarea soluției de peptonă (100 mg/L), la trei CFV diferite.

În figura 5.10 este prezentată variația parametrului de turbiditate, pentru proba de alimentare și de permeat în funcție de viteza tangențială aplicată. Turbiditatea la alimentare nu a avut aceeași valoare, aceasta a variat în intervalul (8,06 – 8,21) NTU. Turbiditatea permeatului a variat și acesta în mod descrescător de la (0,6 la 0,53) NTU. Gradul de rejecție turbiditate calculat în funcție de CFV aplicat, a avut valoarea cea mai mare (93,54 %) corespunzătoare vitezei transversale de 1,0 m/s.

5.1.4. Influența diferitelor cantități de acid humic (AH) în apă, la filtrarea acesteia pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan comercială (MCNF TiO₂)

În figura 5.11 este prezentată variația debitului de permeat (Qp) și variația debitului de concentrat (Qr) în raport cu, concentrația de acid humic (AH). Se observă faptul că debitul de permeat (Qp) scade în jur de 2 L/h cu fiecare creștere a cantității de AH. În schimb, debitul de concentrat rămâne la aceeași valoare, cea de 1.500 L/h, indiferent de cantitatea de AH adăugată în timpul filtrării cu membrana ceramică comercială.

În figura 5.12 este prezentată variația fluxului de permeabilitate care scade odată cu creșterea cantității de acid humic din apă, de la 48 L/m²h pentru o cantitate de 10 mg/L de acid humic, la 41,60 L/m²h pentru o cantitate de 100 mg/L acid humic.

În figura 5.15 se prezintă analiza de ultraviolete (UVA) din probele de apă de alimentare și de permeat, în funcție de cantitatea crescătoare de AH adăugată. S-a constatat că acest parametru variază în mod direct cu variația conținutului de AH. De asemenea este reprezentată și variația gradului de rejecție UVA în funcție de cantitatea de AH și se observă o creștere de la 90,3 % la 10 mg/L AH, până la 94,7 % la o cantitate de 100 mg/L AH în apă.

Variația parametrului COT în apa de alimentare și în permeat, în funcție de cantitatea de AH din apă este prezentată în figura 5.16. Cu privire la valoarea COT la alimentare aceasta crește de la valoarea de 6,768 mg/L, corespunzătoare unei cantități de AH de 10 mg/L, la valoarea de 25,85 mg/L pentru o cantitate de AH de 100 mg/L. Nu același lucru se poate spune și despre valoarea acestui parametru obținută în permeat. Acest parametru crește de la 1,65 mg/L la 2,41 mg/L în cazul valorile de AH cuprins în intervalul de 10 – 75 mg/L, iar pentru ultima valoare a parametrului AH, cea de 100 mg/L, valoarea parametrului COT scade cu 0,28 mg/L față de valoarea precedentă.

Gradului de rejecție de COT (fig. 5.16) variază de la 75,53 %, corespunzătoare unei cantități 10 mg AH/L apă, la o valoarea de 91,73 % corespunzătoare la 100 mg/L AH.

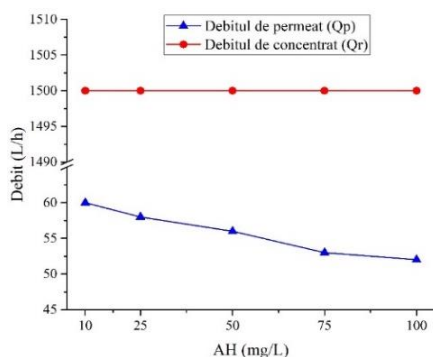


Fig. 5.11. Variația debitelor Qp și Qr obținute în urma procesului de filtrare cu MCNF TiO₂, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

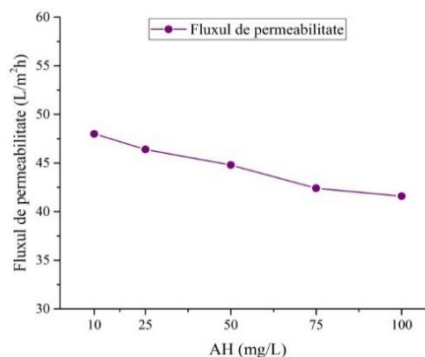


Fig. 5.12. Variația fluxului de permeabilitate pentru apă contaminată cu diferite cantități de acid humic, la o presiune constantă (7 bari), la filtrarea pe MCNF TiO₂.

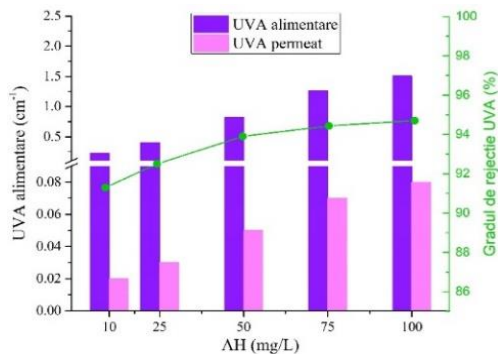


Fig. 5.15. Variația UVA și a gradului de rejecție UVA, în urma procesului de filtrare cu MCNF TiO₂, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

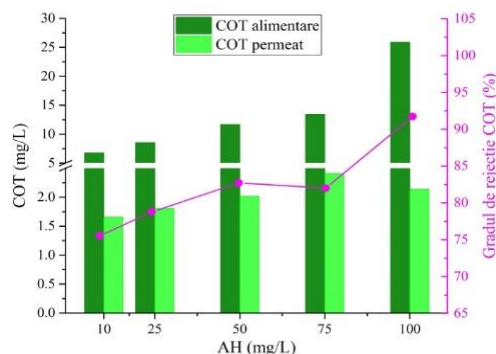


Fig. 5.16. Variația COT și a gradului de rejecție a COT, în urma procesului de filtrare cu MCNF TiO₂, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

5.1.5. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂), a soluției cu acid humic (10 mg/L), la pH diferit

Din analiza graficului din figura 5.17, grafic care prezintă variația debitului de permeat și a debitului de concentrat în funcție de variația pH-ului apei contaminată cu 10 mg/L AH, se observă că debitul de permeat scade gradual de la valoarea de 67 L/h pentru un pH de 6, la valoarea de 62 L/h pentru un pH de 9. În figura figura 5.18 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în funcție de pH, unde se observă că acesta variază invers proporțional cu creșterea pH-ului (de la valoarea de 53,60 L/m²h la valoarea de 49,60 L/m²h).

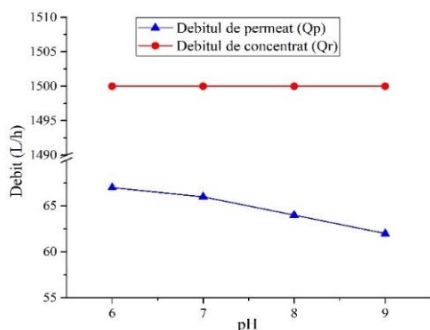


Fig. 5.17. Variația debitelor Qp și Qr obținute în urma procesului de filtrare a apei contaminate cu o cantitate de 10 mg/L de AH, pe MCNF TiO₂, în funcție de pH.

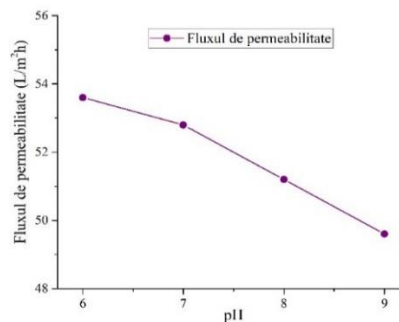


Fig. 5.18. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea apei contaminată cu 10 mg/L de AH, pe MCNF TiO₂, în funcție de pH.

Referitor la variația parametrului UVA, prezentată în figura 5.22, se poate constata că UVA la alimentare variază în strânsă legătură cu variația pH-ului, respectiv aceasta scade de la 0,16 cm⁻¹, valoare corespunzătoare unui pH de 6, la valoarea de 0,124 cm⁻¹ corespunzătoare unui pH de 9. În cazul UVA în urma analizei permeatului, se observă că acestea prezintă o valoare constantă indiferent de valoarea pH-ului permeatului. În cazul analizei gradului de rejecție UVA se constată că acesta scade odată cu creșterea pH-ului de la 86,25 % la 78,23 %.

Din analiza variației parametrului COT, corespunzător amestecului de la alimentare, în raport cu variația pH-ului (fig. 5.23) se observă că acesta are o variație sinusoidală, respectiv valoarea acestui parametru scade de la 5,323 mg/L la 4,173 mg/L, apoi urca la 4,428 mg/L, ca în final să coboare la 4,233 mg/L. Nu același lucru se poate spune și despre variația acestui parametru obținut în analiza permeatului. Aici s-a obținut inițial o valoare de 2,05 mg/L, pentru valoarea pH-ului de 7, apoi COT a scăzut la 1,59 mg/L, urmând a avea o creștere constantă de 0,39 mg/L pentru celelalte două valori ale pH-ului. Gradul de rejecție pentru COT a înregistrat o scădere a valorii de la 61,41 % până la 44,51 % odată cu creșterea valorii de pH.

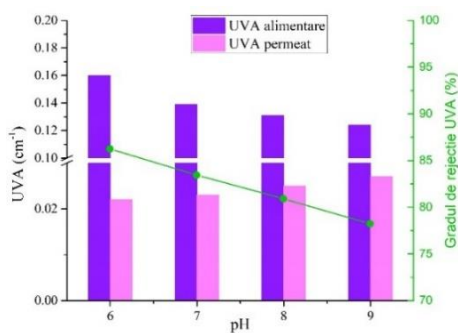


Fig. 5.22. Variația UVA și a gradului de rejecție UVA, la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MCNF TiO₂, la pH diferit.

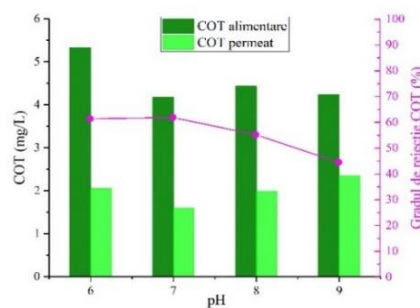


Fig. 5.23. Variația COT și a gradului de rejecție COT, la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MCNF TiO₂, la pH diferit.

5.1.6. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂), a soluției cu acid humic (10 mg/L), la diferite cantități de calciu (Ca)

În cadrul figurii 5.24 este prezentată variația debitului de permeat (Qp) și variația debitului de concentrat (Qr) în funcție de concentrația de Ca (1, 2, 3, 4 mmol/L) a amestecului format din apă potabilă și acid humic (AH 10 mg/L). Din analiza graficului se observă că valorile pentru Qp sunt descrescătoare, de la valoarea de 62 L/h la valoarea de 59 L/h corespunzătoare variației cantității de Ca. Comparativ cu parametru Qp, Qr are o valoare constantă de 1.500 L/h, indiferent de variația cantității de calciu adăugată în apa de alimentare.

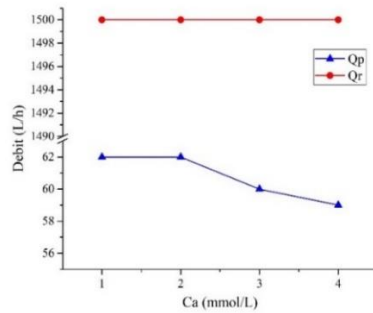


Fig. 5.24. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare a soluției de AH (10 mg/L), pe MCNF TiO₂, în funcție de cantitatea de Ca.

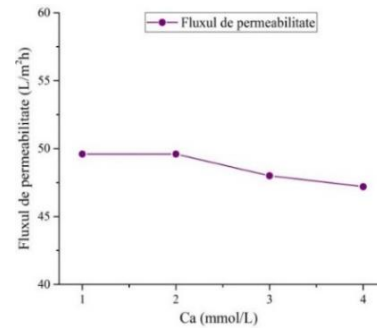


Fig. 5.25. Variația fluxului de permeabilitate în urma procesului de filtrare a soluției de AH (10 mg/L), pe MCNF TiO₂, în funcție de cantitatea de Ca.

În figura 5.25 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în raport cu concentrația de calciu, unde se constată că parametrul urmărit are aceeași valoare atât pentru o cantitate de 1 mmol/L Ca, cât și pentru o cantitate de 2 mmol/L Ca, respectiv de 49,6 L/m² h. La o cantitate de 3 și 4 mmol/L Ca, fluxul de permeabilitate prezintă o scădere graduală ajung la valoarea de 47,2 L/m² h.

Analizând graficul în care este prezentată analiza de ultraviolete (UVA) în raport cu variația cantității de Ca (fig. 5.29) se poate spune că în cazul probei de apă de alimentare valoarea UVA pentru primele două cantități de Ca este aceeași, de 0,17 cm⁻¹, pentru cantitatea de 3 mmol/L de Ca valoarea UVA crește la 0,2 cm⁻¹ ajungând ca în final, pentru 4 mmol/L de Ca să fie de 0,16 cm⁻¹. În cazul probei de permeat valoarea UVA este aceeași de 0,02 cm⁻¹ excepție făcând valoarea corespunzătoare cantității de 3 mmol/L Ca unde s-a obținut o valoare de 0,03 cm⁻¹. În același grafic este reprezentată variația gradului de rejecție UVA în funcție de cantitatea de Ca, unde se observă că valorile obținute se încadrează în intervalul (85,35 – 87,65) % .

Din analiza reprezentării grafice din figura 5.30, unde este prezentată variația parametrului COT în apa de alimentare și în permeat, în funcție de cantitatea de Ca adăugată în apa contaminată, s-a constatat că variația parametrului COT în apa de alimentare nu este legată de variația cantității de Ca introdusă în lichidul supus operației de filtrare. Acest parametru crește de la valoarea de 6,66 mg/L corespunzător cantității de 1 mmol/L Ca, la 6,79 mg/L pentru o cantitate de 2 mmol/L Ca, apoi valoarea acestui parametru scade pentru celelalte 2 variații ale cantității de Ca, pentru 3 mmol/L și 4 mmol/L, respectiv la valorile 5,56 mg/L și 5,51 mg/L. Valorile parametrului COT obținut în urma analizei permeatului, pentru primele trei cantități de Ca, sunt cuprinse într-un interval de variație mic, respectiv 1,503 mg/L, 1,564 mg/L și 1,641 mg/L. Pentru cantitatea de Ca de 4 mmol/L s-a obținut valoarea de 2,131 mg/L. În ceea ce privește variația gradului de rejecție pentru COT, acesta prezintă un trend descrescător, inițial cu diferențe mici între valori, respectiv pentru 1 mmol/L Ca s-a obținut 77,45 %, iar pentru 2 mmol/L Ca s-a obținut 76,97 %. Diferența dintre valori s-a mărit odată cu creșterea cantității de Ca, respectiv pentru 3 mmol/L s-a obținut 70,5 % și în final pentru 4 mmol/L s-a obținut 61,37 %.

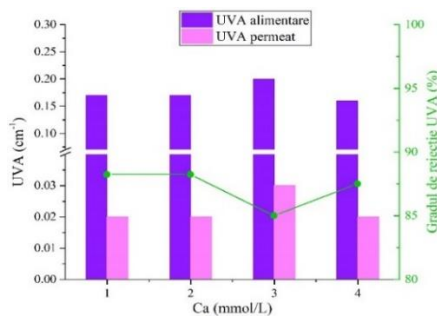


Fig. 5.29. Variația UVA și a gradului de rejecție UVA, la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MCNF TiO₂, la diferite cantități de Ca.

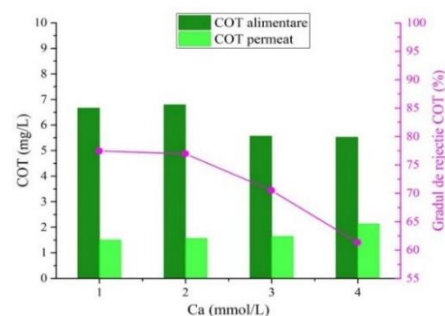


Fig. 5.30. Variația COT și a gradului de rejecție COT, la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MCNF TiO₂, la diferite cantități de Ca.

5.2. Studii pentru caracterizarea membranei ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂)

5.2.1. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂), a apei potabile

În figura 5.31 este prezentată variația debitului de permeat și de concentrat în funcție de variația presiunii la intrare, în instalația cu MCNFM TiO₂. Din analiza acestei reprezentări grafice se constată că odată cu creșterea presiunii, crește și valoarea debitului de permeat (Qp), creșterea fiind liniară de la valoarea de 50 L/h la 146 L/h. Din reprezentarea grafică a variației debitului

de concentrat (Q_r) se constată că acesta rămâne constant la valoare de 3.360 L/h, atunci când se aplică o presiune de la 4 la 7 bari, și scade pentru o intervalul de presiune cuprins între 7 și 10 bari cu 60 L/h față de valoarea precedentă.

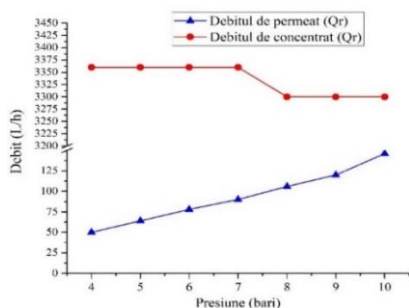


Fig. 5.31. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare a apei pe MCNFM TiO₂, în funcție de presiune.

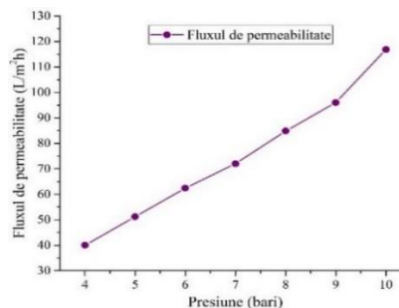


Fig. 5.32. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea apei pe MCNFM TiO₂, în funcție de presiune.

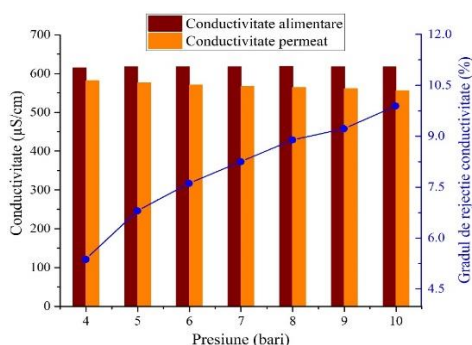


Fig. 5.33 Variația conductivității apei și a gradului de rejecție a conductivității la filtrarea apei pe MCNFM TiO₂, în funcție de presiune.

Membranele ceramice sunt renumite pentru permeabilități mari datorită naturii sale hidrofile și poroase [173]. În cazul membranei utilizate în cadrul acestui set de determinări experimentale se constată că fluxul de permeabilitate crește semnificativ de la valoarea de 40 L/m²h la valoarea de 96 L/m²h, valori obținute pentru 4 – 9 bari, creșterea fiind de aproximativ 10 L/m²h pentru fiecare creștere de presiune. Pentru ultima valoare a presiunii s-a obținut o creștere de 20,8 L/m²h a fluxului de permeabilitate în raport cu valoarea precedentă (fig. 5.32).

Analizând graficul în care este prezentată variația conductivității în raport cu variația presiunii (fig. 5.33) se poate spune că:

- Indiferent de valoarea presiunii lichidului utilizat în cadrul acestor determinări experimentale, valoarea parametrului conductivitate, care corespunde mediului de intrare, are aproximativ aceeași valoare, variațiile fiind foarte mici și sunt cuprinse între 615 și 619 μS/cm;
- Nu același lucru se poate spune și în cazul aceluiași parametru analizat pentru permeat, unde se constată că acesta scadeliniar de la valoarea de 582 μS/cm, corespunzătoare unei presiuni de 4 bari, la valoarea de 556 μS/cm corespunzătoare unei presiuni de 10 bari.
- Ca și în cazul MCNF TiO₂ comercială și pentru membrana modificată MCNFM TiO₂, pentru rata de rejecție, s-a calculat diferența procentuală dintre cele două conductivități corespunzătoare pentru alimentare și pentru evacuare (permeat), prin intermediul ecuației matematice (5.1), și s-a observat că această pondere crește gradual odată cu creșterea valorii presiunii de alimentare, de la valoarea 5,37 % la valoarea 9,89 %.

5.2.2. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂), a soluției cu 100 mg/L peptonă, ca materie organică naturală (MON)

Apele care conțin MON sunt o problemă reală pentru sistemele cu membrane. Acest tip de substanță este destul de prezentă și de aceea este importantă înțelegerea comportamentului noilor membrane dezvoltate pentru a rezolva sau diminua această problemă. De aceea în cadrul acestui experiment a fost utilizată o soluție cu 100 mg/L peptonă. Această cantitate de peptonă este considerată suficient de mare pentru a produce colmatarea severă în orice fel de membrană polimerică și a fost utilizată cu succes în studiile anterioare de către autorii (García-Vaquero și López-Ramírez, 2011).

În cadrul figurii 5.35 este prezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în funcție de presiunea de intrare și în urma analizei reprezentării grafice se observă faptul că Q_p variază direct proporțional cu variația

presiunii, valoarea inițială a acestui parametru fiind de 70 L/h la o presiune de 5 bari, ajungând ca la o presiune de 11 bari valoarea lui Q_p să se dubleze, obținându-se valoarea de 157 L/h.

Nu același lucru se poate spune și în cazul Q_r care variază invers proporțional cu variația presiunii utilizate în cadrul determinărilor experimentale, respectiv la presiunea de 5 bari Q_r are valoarea de 6.600 L/h valoare care se înjumătățește la valoarea presiunii de 11 bari la valoarea de 3.000 L/h.

Din analiza variației fluxului de permeabilitate în raport cu variația presiunii de intrare (fig. 5.35) se constată că acesta prezintă o creștere liniară și strâns legată de valoarea parametrului Q_p , constatându-se că și acest parametru calculat își mărește valoarea, aproximativ de trei ori, de la valoarea de 56 L/m²h la valoarea 125,6 L/m²h (pentru presiuni de la 5 bari la 11 bari).

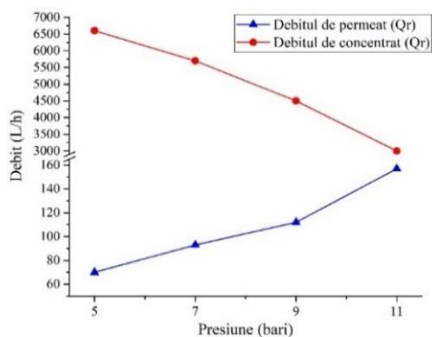


Fig. 5.34. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare a apei contaminată cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, pe MCNFM TiO₂, în funcție de presiune.

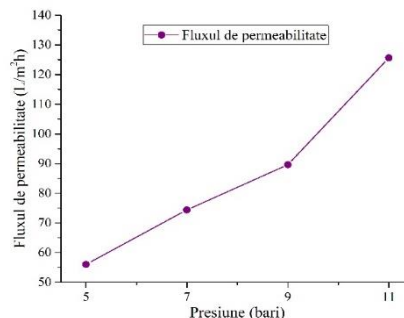


Fig. 5.35. Variația fluxului de permeabilitate în urma procesului de filtrare a apei contaminată cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, pe MCNFM TiO₂, în funcție de presiune.

Și în cadrul acestor determinări experimentale s-a analizat o serie de parametri, cum ar fi: conductivitatea și turbiditatea pentru alimentarea membranei de filtrare și pentru permeat (fig. 5.36 și fig. 5.37).

În cazul conductivității se observă că la amestecul introdus în procesul de filtrare valoarea obținută este aproximativ aceeași de 634 μ S/cm, în timp ce valoarea aceluiași parametru analizat la permeat scade de la 575 μ S/cm, valoare corespunzătoare presiunii de 5 bari, la valoarea de 556 μ S/cm corespunzătoare presiunii de 11 bari. În cazul gradului de rejecție a conductivității se constată că acesta crește odată cu creșterea presiunii de la un procent de 9,31 %, corespunzătoare presiunii de 5 bari, până la valoarea de 12,3 % la o presiune de 11 bari (fig. 5.36).

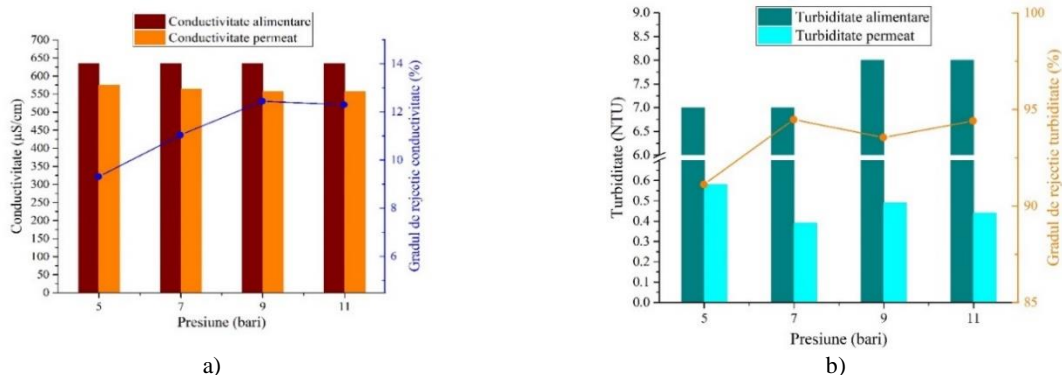


Fig. 5.36. Gradul de rejecție, la filtrarea pe MCNFM TiO₂, a apei contaminată cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, la presiuni diferite: a) gradul de rejecție privind conductivitatea; b) gradul de rejecție privind turbiditatea.

În cazul variației parametrului turbiditate (fig. 5.36) se observă că pentru primele valori ale presiunii de 5 bari, respectiv de 7 bari, turbiditatea amestecului de alimentare a instalației de filtrare este de 7 NTU, iar pentru următoarele valori ale presiunii de 9, respectiv 11 bari, valoarea acestui parametru crește cu 1 NTU față de valoarea precedentă. În urma analizei permeatului se constată că valoarea turbidității variază astfel:

- Pentru presiunea de 5 bari s-a obținut o turbiditate de 0,58 NTU;
- Pentru presiunea de 7 bari s-a obținut o turbiditate de 0,39 NTU;
- La valoarea presiunii de 9 bari turbiditatea este de 0,49 NTU;
- Pentru ultima valoare a presiunii, cea de 11 bari, s-a obținut o turbiditate de 0,44 NTU.

La fel ca în cazul filtrării cu MCNF TiO₂ comercială și pentru membrana MCNFM TiO₂ s-a determinat diferența procentuală dintre cele două valori ale turbidității folosind relația (5.1), de unde se constată că o valoare mare a gradului de rejecție, pentru parametrul de turbiditate, este obținută la o presiune de 11 bari, respectiv 94,5 %, iar cea mai mică valoare este de 91,71 % corespunzătoare presiunii de 5 bari.

5.2.3. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂), a soluției cu 100 mg peptonă/L, la trei viteze transversale (CFV) diferite

Viteza de curgere transversală (CFV - Cross Flow Velocity) este viteza care se deplasează tangențial pe suprafața membranei. Aceasta are un rol important în prevenirea colmatării în sistemele de membrane. Cu cât sunt mai mari valorile CFV, cu atât sunt mai mari numerele lui Reynolds. Acest lucru înseamnă că regimul de curgere este mai turbulent și sunt mai puține adepziuni de materie organică pe membrană, deoarece acestea sunt "măturate" de pe suprafața acesteia [12].

Și în cadrul acestui set de determinări experimentale s-a urmărit determinarea variației debitului de permeat (Q_p) și a variației debitului de concentrat (Q_r) în funcție de trei viteze transversale (CFV) diferite (fig. 5.37). Se observă că atât Q_p cât și Q_r variază direct proporțional cu variația CFV, respectiv pentru Q_p s-a obținut o creștere graduală de la valoarea de 70 L/h la valoarea de 76 L/h, iar pentru Q_r creșterea este de la valoarea de 1.050 L/h la 3.240 L/h.

În figura 5.38 este prezentat efectul pe care îl are CFV asupra fluxului de permeabilitate, în cazul membranei MCNFM TiO₂. Variația fluxului de permeabilitate a păstrat aceeași formă de variație ca și în cazul parametrilor Q_r și Q_p, variind în intervalul 56 – 60,8 L/m² h (fig. 5.38).

Creșterea valorilor CFV conduce la fluxuri mai mari așa cum concentrația de polarizare a membranei este redusă și, prin urmare, prezența materiei organice asupra porilor membranei este diminuată, permițând apei să traverseze [12].

În figura 5.39 se prezintă variația gradului de rejecție pentru parametrul conductivitate (fig. 5.39.a) și pentru parametrul de turbiditate (fig. 5.39.b). Soluțiile de concentrat obținute cu această membrană sunt ridicate, în ciuda MWCO (Molecular Weight Cut-off = dimensiunea porilor membranei) sale și a compoziției concentrate cu peptonă [12].

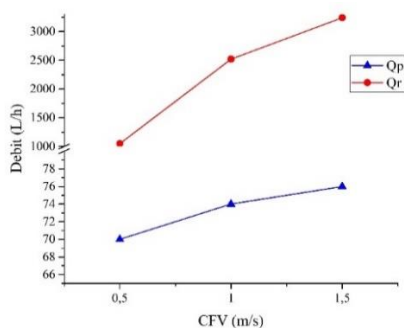


Fig. 5.37. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare pe MCNFM TiO₂ a apei contaminate cu 100 mg peptonă/L apă, la trei CFV diferite.

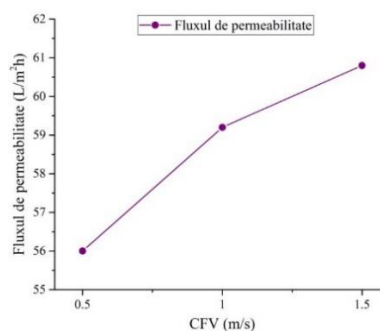
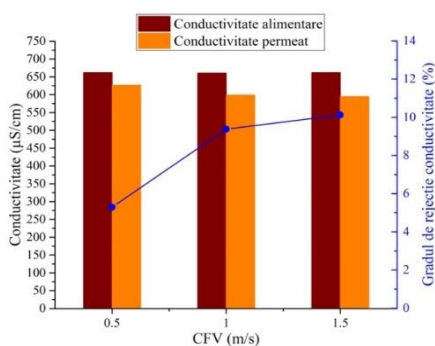
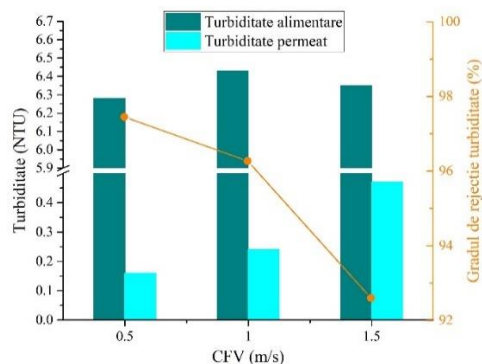


Fig. 5.38. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea pe MCNFM TiO₂ a apei contaminate cu 100 mg peptonă/L apă, la trei CFV diferite.



a)



b)

Fig. 5.39. Variația gradului de rejecție la filtrarea pe MCNFM TiO₂ a apei contaminate cu 100 mg peptonă/L apă, la trei CFV diferite: a) gradul de rejecție privind conductivitatea; b) gradul de rejecție privind turbiditatea.

Referitor la variațiile parametrilor conductivitate și turbiditate, prezentate în cadrul figurii 5.39 se poate spune că:

- Conductivitatea amestecului de intrare este aceeași, deci sunt respectate aceleași caracteristici pentru toate cele trei valori ale CFV aplicate în cadrul acestui set de experimente;

- În urma realizării procesului de filtrare se constată că conductivitatea permeatului variază în strânsă legătură inversă cu variația CFV, respectiv aceasta scade de la 627 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valoare corespunzătoare CFV de 0,5 m/s la valoarea de 595 $\mu\text{S}/\text{cm}$ corespunzătoare CFV de 1,5 m/s;
- În cazul gradului de rejecție a conductivității se constată că acesta variază direct proporțional cu variația parametrului CFV;
- În cazul parametrului turbiditate a lichidului la alimentare se observă că acesta a avut valori care s-au încadrat în intervalul (6,28-6,43) NTU, iar pentru turbiditatea la ieșire (a permeatului) valorile au crescut direct proporțional cu valorile CFV (0,16; 0,24 și 0,47 NTU pentru 0,5; 1 și 1,5 m/s CFV);
- Și în acest caz s-a determinat diferența procentuală dintre cele două valori ale turbidității folosind relația (5.1). Se observă că gradul de rejecție pentru turbiditatea variază în mod indirect în raport cu creșterea CFV-ului.

5.2.4. Influența diferitelor cantități de acid humic (AH), la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO_2)

În figura 5.40. este prezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în raport cu diferite concentrații de acid humic (AH) în apa de la intrarea în membrană. Se observă că debitul de permeat (Q_p) crește cu 6 L/h la o cantitate de AH de 25 mg/L și ulterior scade la fiecare creștere a AH ajungând în final la 58 L/h la o cantitate de AH de 100 mg/L. În schimb, debitul de concentrat (Q_r) rămâne la aceeași valoare, cea de 1.500 L/h, indiferent de cantitatea de AH adăugată în timpul filtrării.

În figura 5.41 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în raport cu creșterea cantității de acid humic din apă. Acesta are o variație asemănătoare ca cea din cazul debitului de permeat, având o valoarea inițială de 48 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ la o cantitate de contaminant de 10 mg/L, crescând la valoarea de 52,80 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ la o cantitate de contaminant de 25mg/L și ulterior scăzând până la valoarea de 46,40 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ la o cantitate de 100 mg/L de AH.

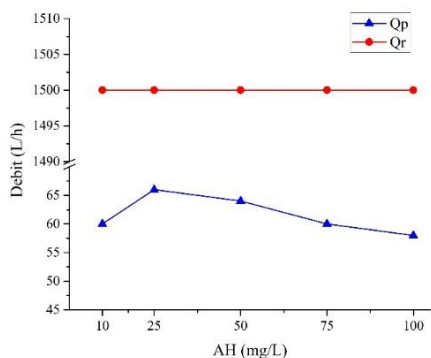


Fig. 5.40. Variația debitelor Q_p și Q_r obținute în urma procesului de filtrare cu MCNFM TiO_2 , a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

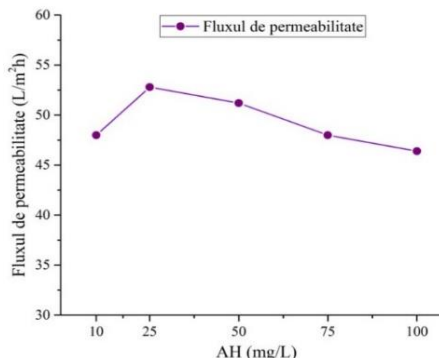


Fig. 5.41. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea cu MCNFM TiO_2 , a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

În cadrul acestor determinări experimentale (lotul patru) la fel ca și în cazul filtrării cu MCNFM TiO_2 comercială, s-a analizat variația parametrilor de conductivitate, de turbiditate, de ultraviolete (UVA) și de carbon organic total (COT), atât pentru apa de alimentare, cât și pentru apa filtrată (permeat).

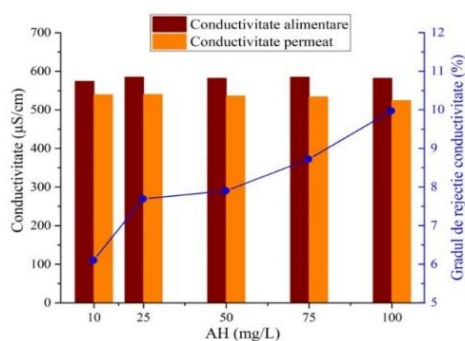


Fig. 5.42. Variația conductivității și a gradului de rejecție a conductivității, la filtrarea cu MCNFM TiO_2 , a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

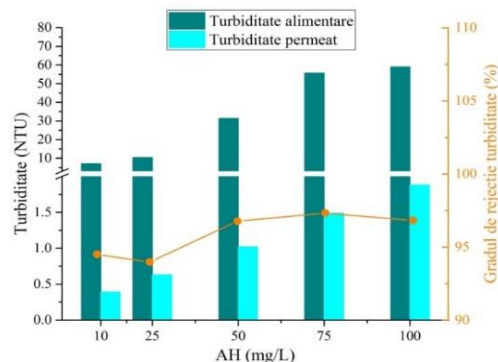


Fig. 5.43. Variația turbidității apei și a gradului de rejecție a turbidității, la filtrarea cu MCNFM TiO_2 , a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

În figura 5.42 este prezentată variația parametrului de conductivitate în raport cu cantitatea de acid humic (AH) și se observă că acesta, pentru alimentare are o valoare medie de $581,6^{+3,4}_{-7,6}$, iar pentru permeat are o valoare medie de $534,6^{+4,4}_{-10,6}$. Totodată s-a determinat și gradul de rejecție a acestui parametru în funcție de cantitatea de acid humic adăugat, și se observă că acest parametru este într-ocontinuu creștere de la 6,10 % la o cantitate de 10mg/L AH până la 9,97 % la o cantitate de 100 mg/L AH.

În figura 5.43 se prezintă variația parametrului de turbiditate, pentru apa de alimentare și pentru permeat, în funcție de cantitate de AH adăugată progresiv. Din analiza graficului se constată că indiferent de sursa de proveniență a probei, alimentare sau permeat, turbiditatea variază în mod direct în raport cu variația cantității de AH. Tot în cadrul acestui grafic a fost reprezentată și variația gradului de rejecție a turbidității și se observă că valoarea maximă este de 97,33% la o cantitate de 75 mg/L AH.

5.2.5. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂), a soluției cu acid humic (10 mg/L), la pH diferit

În figura 5.46 sunt prezentate grafic debitul de permeat, și debitul de concentrat în funcție de pH-ul apei potabile contaminată cu 10 mg/L AH. Din analiza graficului se observă că debitul de permeat scade gradual de la valoarea de 78 L/h pentru un pH 6, la valoarea de 64 L/h pentru un pH 9. Indiferent de variația presiunii utilizată în cadrul acestui lot experimental s-a obținut aceeași valoare a parametrului Qr, respectiv de 1.500 L/h.

În figura 5.47 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în funcție de pH, unde se constată că acesta prezintă aceeași alură ca și variația parametrului debit de permeat, cu diferența că valorile obținute sunt mai mici, în medie, cu 14 unități.

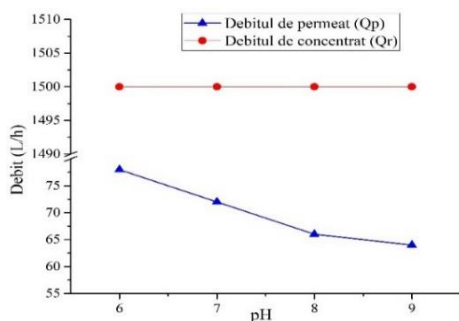


Fig. 5.46. Variația debitelor Qp, Qr obținute în urma procesului de filtrare a apei contaminată cu AH (10 mg/L), pe MCNFM TiO₂, în funcție de pH.

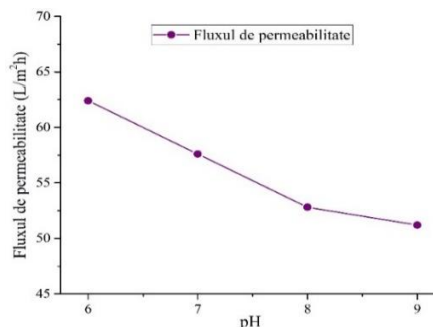


Fig. 5.47. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea apei contaminată cu AH (10 mg/L), pe MCNFM TiO₂, în funcție de pH.

În figura 5.49 este prezentată variația parametrului de turbiditate în funcție de pH-ul amestecului apă potabilă-acid humic (10 mg/L) și se poate spune că:

- Turbiditatea amestecului introdus în cadrul procesului de filtrare variază invers proporțional cu variația pH-ului;
- În cazul variației turbidității permeatului se constată că pentru prima valoare a pH, cea de 6, se obține o valoare a turbidității de 0,94 NTU, valoare care crește cu 0,16 NTU pentru valoare pH-ului de 7, pentru un pH de 8 și de 9 valoarea turbidității devine 2,12 NTU;
- Cu privire la variația gradului de rejecție pentru turbiditate, acesta variază într-un mod descrescător de la un pH 6 până la pH 9, respectiv de la valoarea 83,12 % la valoarea de 51,71 %.

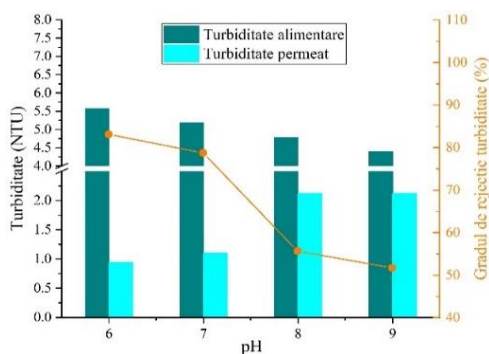


Fig. 5.49. Variația turbidității și a gradului de rejecție turbiditate la filtrarea apei contaminată cu AH (10 mg/L), pe MCNFM TiO₂, în funcție de pH.

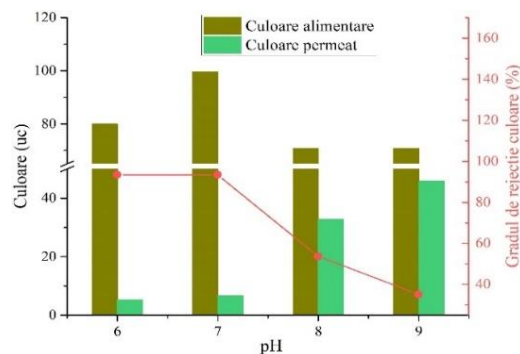


Fig. 5.50. Variația culorii și a gradului de rejecție a acestui parametru la filtrarea apei contaminată cu AH (10 mg/L), pe MCNFM TiO₂, în funcție de pH.

În figura 5.50 s-a reprezentat grafic variația parametrului de culoare pentru proba de apă de alimentare contaminată cu 10 mg/L AH și de permeat în funcție de pH. Din analiza figurii se observă că:

- Pentru alimentare curba de variație a acestui parametru are o alură logaritmică în funcție de variația pH-ului soluției utilizate;
- Pentru proba prelevată din permeat se constată că pentru aceasta crește neliniar, respectiv dacă între primele două valori, corespunzătoare pentru un pH de 6 și de 7 avem o diferență între valori de 1,31. Între valoarea a treia și a doua se observă o mărire de cinci ori a parametrului, ajungând la valoarea de 32,76. Pentru ultimul pH creșterea este mai mică de circa 40 % față de valoarea anterioară;
- Tot în acest grafic este reprezentată variația gradului de rejecție pentru parametrul de culoare, care scade de la valoarea de 93,44 % pentru un pH de 6 până la valoare de 35,18% pentru un pH 9.

5.2.6. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂), a soluției cu acid humic (10 mg/L), la diferite cantități de calciu (Ca)

În cadrul figurii 5.53 este prezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în funcție de concentrația de Ca (1, 2, 3, 4 mmol/L) a amestecului format din apă potabilă și acid humic (AH 10 mg/L). Din analiza graficului se observă că valorile pentru Q_p sunt crescătoare, de la valoarea de 72 L/h la valoarea de 74 L/h.

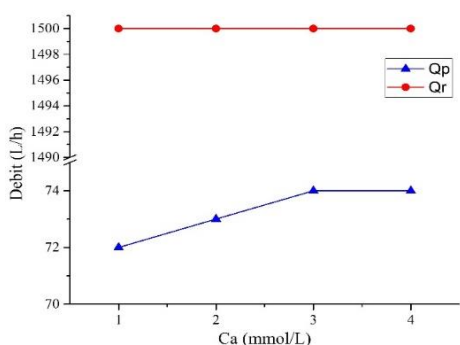


Fig. 5.53. Variația debitelor Q_p, Q_r obținute în urma procesului de filtrare a apei contaminate cu o cantitate de 10 mg/L AH, pe MCNFM TiO₂, în funcție de cantitatea de Ca.

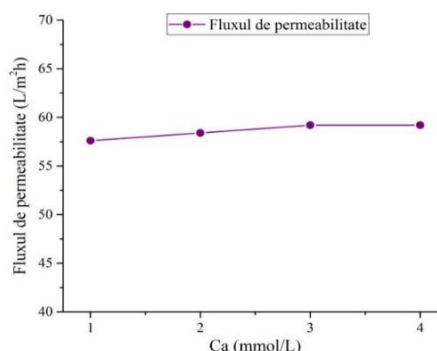


Fig. 5.54. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea apei contaminate cu o cantitate de 10 mg/L AH, pe MCNFM TiO₂, în funcție de cantitatea de Ca.

Comparativ cu parametrul Q_p, Q_r are o valoare constantă de 1.500 L/h, indiferent de concentrația de calciu adăugată în apa de alimentare.

În figura 5.54 este prezentat efectul concentrațiilor de Ca (1-4 mmol/L) cu o soluție de AH de 10 mg/L asupra fluxului de permeabilitate. Rezultatele indică faptul că atunci când crește concentrația de Ca se obține o creștere ușoară a fluxului de permeabilitate. Acest lucru ar putea fi condiționat de excesul de ioni de Ca privind moleculele de AH, astfel încât repulsiile sunt limitate.

Grafarea membranelor de NF, în special cea utilizând tehnica Grignard, a demonstrat deja efecte anticoltare puternice pentru poluanți tipici, pentru apa de suprafață și subterană [12, 37].

Analizând graficul în care este prezentată analiza de ultraviolete (UVA) în raport cu variația cantității de Ca (fig. 5.58) se poate spune:

- În cazul probei de apă de alimentare valoarea UVA este constantă, având valoarea de 0,06 cm⁻¹ indiferent de valoarea cantității de Ca;
- În cazul probei de permeat valoarea UVA este aceeași de 0,02 cm⁻¹ excepție făcând valoarea corespunzătoare cantității de 3 mmol/L Ca, unde s-a obținut o valoare de 0,03 cm⁻¹;
- În același grafic este reprezentată variația gradului de rejecție UVA în funcție de cantitatea de Ca, care scade de la valoarea de 66,67 %, obținută pentru 1, 2, 3 mmol Ca/L, până la valoarea de 50,0 % pentru cantitatea de 4 mmol Ca/L în apa contaminată.

Din analiza reprezentării grafice din figura 5.59, unde este prezentată variația parametrului COT în apa de alimentare și în permeat, în funcție de cantitatea de Ca adăugată în apa contaminată, se constată că:

- Variația parametrului COT în apa de alimentare nu este legată de variația cantității de Ca introdusă în lichidul supus operației de filtrare. Acest parametru inițial crește de la valoarea de 6,67 mg/L la 6,8 mg/L (pentru 1, respectiv 2 mmol Ca/L), după care scade la 5,56, respectiv 5,52 mg/L (pentru 3, respectiv 4 mmol Ca/L);
- La permeat, valorile parametrului COT au variat în jurul valorii medii de 1,53^{+0,255}_{-0,253};
- Tot în această figură se observă variația gradului de rejecție pentru COT, care are o scădere graduală de la valoarea de 80,78 % la o cantitate de 1 mmol/L Ca la valoarea de 73,81% la o cantitate de 4 mmol/L Ca.

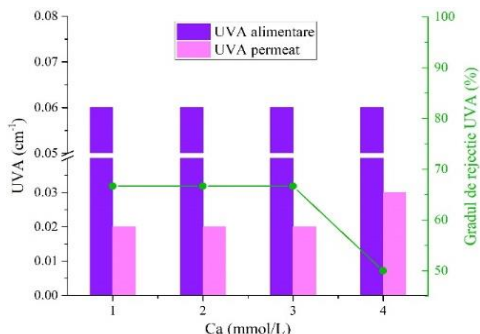


Fig. 5.58. Variația UVA și a gradului de rejecție UVA, la filtrarea apei contaminate cu o cantitate de 10 mg/L AH, pe MCNFM TiO₂, în funcție de cantitatea de Ca.

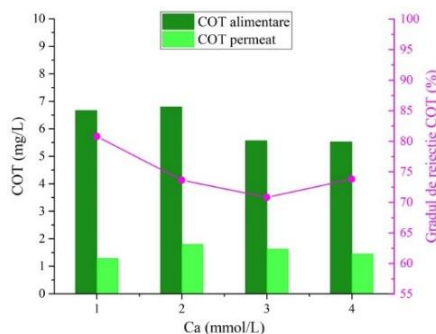


Fig. 5.59. Variația COT și a gradului de rejecție COT, la filtrarea apei contaminate cu o cantitate de 10 mg/L AH, pe MCNFM TiO₂, în funcție de cantitatea de Ca.

5.3. Studii pentru caracterizarea membranei polimerice de osmoză inversă (MPOI)

5.3.1. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a apei potabile

În cadrul figurii 5.60 este prezentată variația debitului de permeat și a debitului de concentrat în funcție de variația presiunii la intrarea lichidului din instalația cu MPOI.

Din analiza acestei reprezentări grafice se constată că odată cu creșterea presiunii, crește și valoarea debitului de permeat, creșterea fiind liniară. Nu același lucru se poate observa și din analiza variației debitului de concentrat (Q_r), care scade de la valoarea de 360 L/h la o presiune de 4 bari până la valoarea de 258 L/h pentru o presiune de 10 bari.

În figura 5.61 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în raport cu variația presiunii, unde se constată că și acesta are o creștere graduală de la 28,8 L/m²h în cazul unei presiuni de 4 bari, la 81,6 L/m²h pentru o presiune de 10 bari.

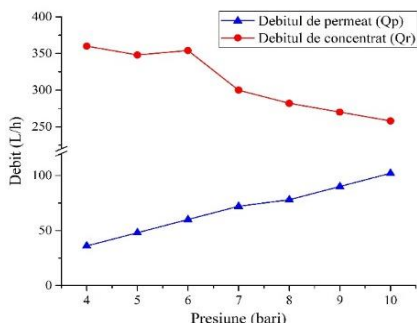


Fig. 5.60. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare a apei pe MPOI în funcție de presiune.

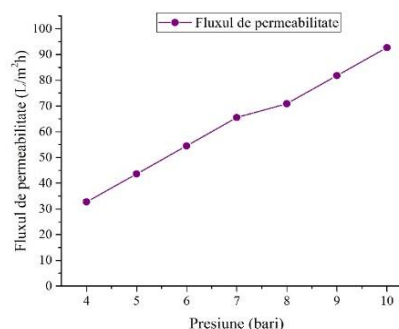


Fig. 5.61. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea apei pe MPOI în funcție de presiune.

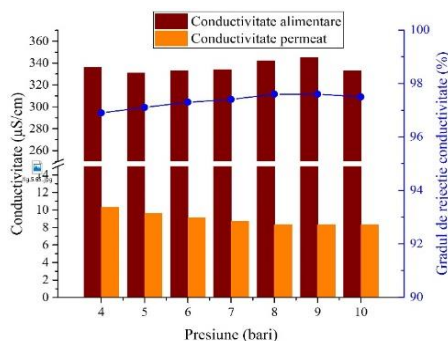


Fig. 5.62. Variația conductivității apei și a gradului de rejecție a conductivității la filtrarea apei pe MPOI în funcție de presiune.

Analizând graficul în care este prezentată variația conductivității în raport cu variația presiunii (fig. 5.62) se pot desprinde următoarele concluzii:

- Indiferent de valoarea presiunii lichidului utilizat în cadrul acestor determinări experimentale, valoarea parametrului conductivitate, are aproximativ aceeași valoare, variațiile fiind foarte mici și sunt cuprinse între 333

- și 345 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- Nu același lucru se poate spune și în cazul aceluiași parametru, analizat pentru permeat unde se constată o scădere de la valoarea de 10,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ corespunzătoare unei presiuni de 4 bari la valoarea de 8,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ corespunzătoare unei presiuni de 10 bari;
- Prin intermediul ecuației matematice pentru gradul de rejecție (5.1) s-a calculat diferența procentuală dintre cele două conductivități corespunzătoare pentru alimentare și pentru permeat și s-a observat că această pondere crește gradual odată cu creșterea valorii presiunii de alimentare, de la valoarea 96,9 % la valoarea 97,6 %.

5.3.2. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a soluției cu 100 mg peptonă/L apă, ca materie organică naturală (MON)

În cadrul figurii 5.63 este prezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în funcție de presiunea de intrare a amestecului format din apă potabilă și peptonă (100 mg/L). Se observă faptul că Q_p are o creștere considerabilă de la valoarea de 36 L/h pentru presiunea de 5 bari la valoarea de 96 L/h pentru presiunea de 11 bari. În schimb parametrul Q_r scade de la valoarea de 360 L/h pentru presiunea de 5 bari la valoarea de 240 L/h pentru presiunea de 11 bari.

Din analiza variației fluxului de permeabilitate în raport cu variația presiunii de intrare (fig. 5.64) se constată că acesta crește liniar de la valoarea de 32,73 L/m²h pentru 5 bari la valoarea de 87,27 L/m²h pentru presiunea de 11 bari.

În cadrul acestor determinări experimentale s-a analizat variația parametrilor: conductivitate, turbiditate și carbon organic total (COT) pentru fracția care intră în membrana de filtrare și pentru fracția care iese din filtru.

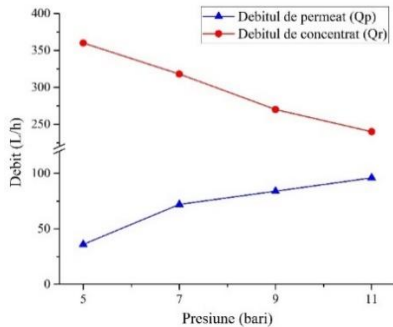


Fig. 5.63. Variația debitelor Q_p și Q_r obținute în urma procesului de filtrare a apei contaminată cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, pe MPOI, în funcție de presiune.

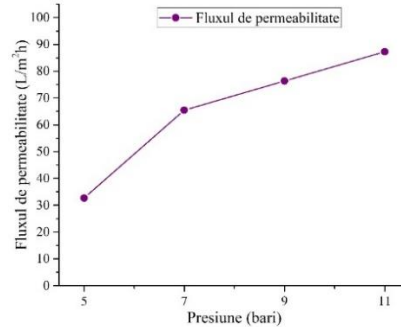


Fig. 5.64. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea apei contaminată cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, pe MPOI, în funcție de presiune.

În cazul variației parametrului turbiditate (fig. 5.66) se observă că turbiditatea amestecului de alimentare a instalației de filtrare este de 1,96 NTU pentru toate presiunile utilizate în cadrul acestui set de experimente.

În cazul turbidității obținute în urma analizei permeatului, se observă că pentru primele 2 presiuni de 5 și 7 bari s-a obținut o valoare de 0,13 NTU, iar pentru presiunea de 9 și 11 bari s-a obținut o valoare de 0,03 NTU. Și în acest caz s-a determinat diferența procentuală dintre cele două valori ale turbidității folosind relația (5.1), unde se constată că valoarea gradului de rejecție depășește 93 % pentru primele două valori ale presiunii, și 97 % pentru ultimile două valori ale presiunii.

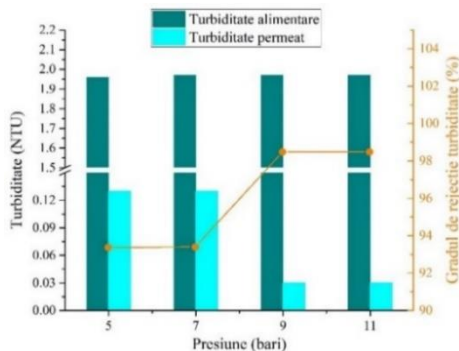


Fig. 5.66. Variația parametrului turbiditate și a gradului de rejecție turbiditate la filtrarea soluției cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, la presiuni diferite, pe MPOI.

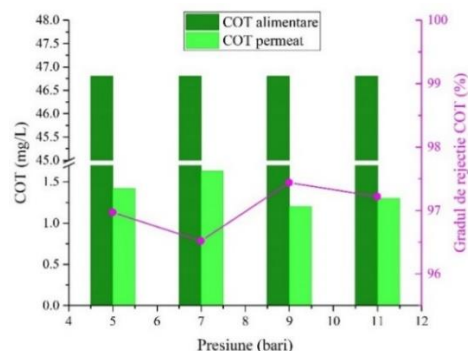


Fig. 5.67. Variația parametrului COT și a gradului de rejecție COT la filtrarea soluției cu o cantitate de peptonă de 100 mg/L, la presiuni diferite, pe MPOI.

În figura 5.67 este reprezentată grafic variația parametrului COT pentru soluția de alimentare și pentru permeat. Se observă că indiferent de valoarea presiunii valoarea parametrului COT pentru alimentare este de 46,8 mg/L. În ceea ce privește

valoarea COT pentru permeat aceasta prezintă o serie de fluctuații, respectiv, pentru presiunea de 5 bari avem o valoare de 1,42 mg/L, valoare care se mărește pentru presiunea de 7 bari la 1,63 mg/L, la valoarea presiunii de 9 bari scade cu 0,43 mg/L față de valoarea precedentă, și în final pentru presiunea de 11 bari s-a obținut o valoare de 1,30 mg/L. De asemenea se observă gradul de rejecție pentru parametrul COT în funcție de presiune, acesta variază în jurul valorii de 97,03 %.

5.3.3. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI), a soluției cu 100 mg peptonă/L apă, la trei viteze transversale (CFV) diferite

În cadrul figurii 5.68 este reprezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în funcție de viteza transversală (CFV). Se observă faptul că Q_p are o scădere graduală, de la valoarea de 66 L/h la valoarea de 54 L/h. De asemenea, parametrul Q_r are o creștere liniară de la valoarea de 120 L/h la valoarea de 330 L/h pentru aceeași variație a vitezei tangențiale aplicate.

Din analiza variației fluxului de permeabilitate în raport cu viteza tangențială (CFV) (fig. 5.69) se constată că valorile parametrului urmărit scad gradual, în comparație cu cele ale membranelor ceramice, de la 60,0 L/m²h pentru o viteză tangențială de 0,027 m/s, la 54,55 L/m²h pentru o CFV de 0,039 m/s, ajungând la valoarea de 49,1 L/m²h corespunzătoare unei viteze tangențiale de 0,055 m/s.

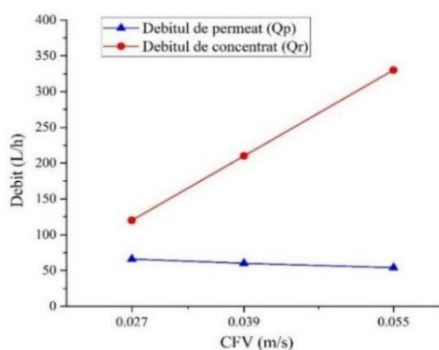


Fig. 5.68. Variația debitelor obținute în urma procesului de filtrare pe MPOI a soluției cu 100 mg peptonă/L, în funcție de CFV.

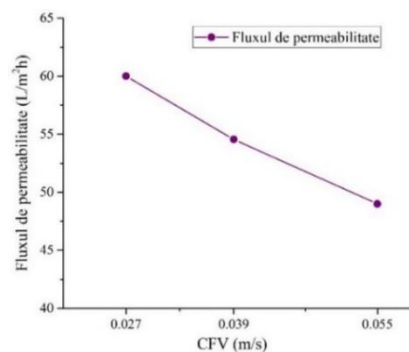


Fig. 5.69. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea pe MPOI a soluției cu 100 mg peptonă/L, în funcție de CFV.

În figura 5.71 este prezentat graficul cu variația parametrului turbiditate atât pentru proba de alimentare și de permeat, cât și gradul de rejecție turbiditate calculat.

Valoarea turbidității din proba de alimentare este aproximativ constantă pentru toate valorile CFV, fiind de 1,97 μ S/cm. Se observă faptul că valoarea turbidității din proba de permeat crește odată cu creșterea vitezei tangențiale aplicate, de la valoarea de 0,04 μ S/cm pentru CFV de 0,027 m/s, la valoarea de 0,13 μ S/cm pentru o valoare a CFV de 0,055 m/s. De asemenea se observă că gradul de rejecție, calculat în funcție de viteza tangențială aplicată, are valori cuprinse în intervalul (96,2 - 96,99) %.

În figura 5.72 este reprezentată grafic variația parametrului COT, pentru proba de alimentare și de permeat în funcție de CFV. Acesta prezintă o valoare constantă în cazul probei obținute din alimentare, respectiv de 46,80 mg/L, iar în cazul probei obținute din permeat acesta variază într-un interval foarte mic, valoarea medie de referință fiind de 1,47 mg/L.

Se observă că gradul de rejecție COT calculat în funcție de CFV aplicat cu valoarea cea mai mare 97,07% este corespunzătoare vitezei transversale de 0,039 m/s.

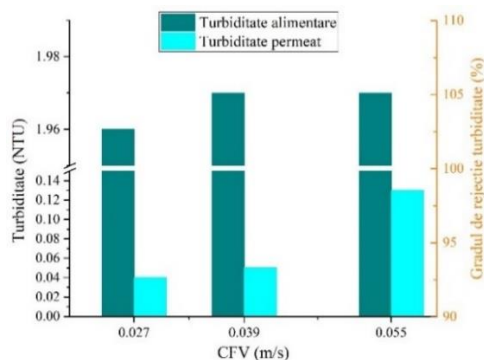


Fig. 5.71. Variația turbidității și a gradului de rejecție privind turbiditate la filtrarea pe MPOI a soluției cu 100 mg peptonă/L, în funcție de CFV.

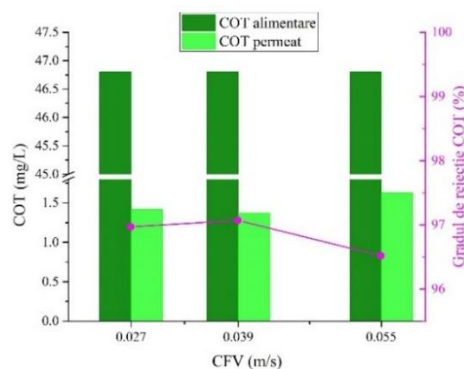


Fig. 5.72. Variația COT și a gradului de rejecție privind COT, la filtrarea pe MPOI a soluției cu 100 mg peptonă/L, în funcție de CFV.

5.3.4. Influența diferitelor cantități de acid humic (AH) la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI)

În figura 5.73 este prezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în raport cu, concentrația de acid humic (AH). Se observă faptul că debitul de permeat (Q_p) este același, indiferent de cantitatea de AH din apă și are o valoare de 66 L/h. Același lucru se întâmplă și în cazul debitului de concentrat, rămâne la aceeași valoare, cea de 318 L/h, indiferent de cantitatea de AH adăugată.

Figura 5.74 prezintă variația fluxului de permeabilitate în funcție de cantitatea de acid humic din apă și se constată că și acesta are o valoare constantă de 60,0 L/m²h indiferent de cantitatea de AH adăugată.

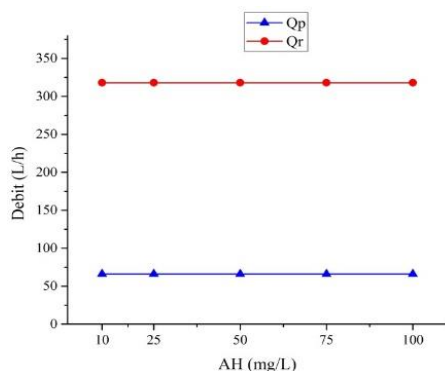


Fig. 5.73. Variația debitelor Q_p și Q_r obținute în urma procesului de filtrare cu MPOI, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

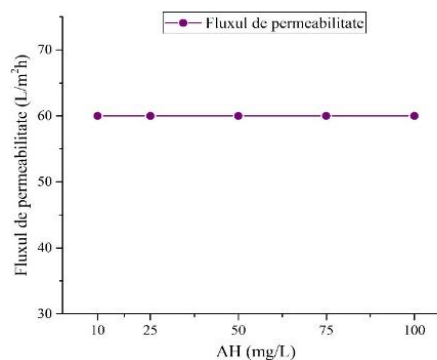


Fig. 5.74. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea cu MPOI, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

Figura 5.75 prezintă grafic valorile parametrului conductivitate pentru apa de alimentare și pentru apa filtrată (permeat) în funcție de cantitatea de AH. În cazul variației conductivității, determinată pentru alimentare, se observă că aceasta prezintă o creștere lentă în raport cu prima valoare obținută, cea de 389 μ S/cm, pentru un AH de 10 mg/L, după care crește treptat cu 12 μ S/cm, 15 μ S/cm, 18 μ S/cm și 20 μ S/cm pentru celelalte valori ale AH.

În cazul conductivității în permeat, se observă ce se mărește cantitatea de AH din apa de alimentare, rezultă o scădere a conductivității permeatului, astfel pentru o cantitate de 10 mg/L AH avem o conductivitate permeat de 15,4 μ S/cm, iar la o cantitate de 100 mg/L în apă avem o conductivitate de 12,6 μ S/cm.

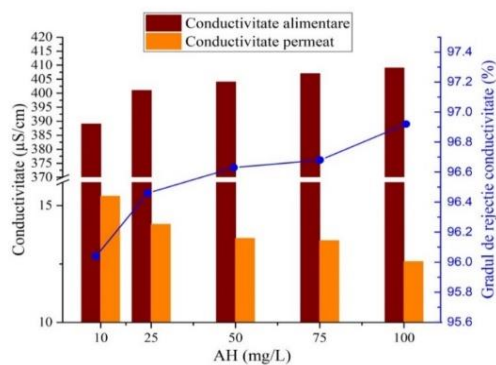


Fig. 5.75. Variația conductivității apei și a gradul de rejecție a acestui parametru, la filtrarea cu MPOI, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

În figura 5.76 este prezentată variația parametrului turbiditate și totodată gradul de rejecție a acestui parametru în funcție de acidul humic (AH) adăugat. Cu privire la variația turbidității obținută la alimentare se constată că aceasta variază direct proporțional cu variația cantității de acid humic.

În cazul apei filtrate (permeat) se observă că turbiditatea prezintă cea mai scăzută valoare, de 0,06 NTU pentru o cantitate de 10 mg/L AH în apa de alimentare, iar cea mai mare valoare a turbidității 0,18 NTU este corespunzătoare unei concentrații de 50 mg/L AH. Din analiza graficului se observă că valoarea gradului de rejecție a parametrului turbiditate este în jurul valorii de 97,97 %.

Figura 5.77 prezintă grafic valoarea parametrului COT în apa de alimentare și de permeat, în funcție de cantitatea de AH din apă. Din analiza acestei reprezentări grafice se constată că:

- Variația parametrului COT în apa de alimentare nu este strâns legată de variația cantității de AH introdusă în lichidul supus operației de filtrare. Acest parametru variază de la valoarea de 6,19 mg/L corespunzător cantității de 10 mg/L AH, crește, pentru o cantitate de 25 mg/L AH, cu 0,2 mg/L, ajungând apoi la valoarea de 8,51 mg/L pentru 50 mg/L AH. Pentru o cantitate de AH de 75 mg/L s-a obținut cea mai mare valoare, cea de 9,39 mg/L, iar în final valoarea parametrului COT scade cu 0,85 mg/L față de valoarea anterioară;
- Cu privire la valorile parametrului COT obținut în urma analizei permeatului se poate spune că acesta scade liniar în funcție de variația cantității de AH;
- În ceea ce privește variația gradului de rejecție pentru COT, acesta prezintă un trend crescător de la 70,27 %, la o cantitate de 10 mg/L AH, până la o valoare de 93,00 % la o cantitate de 100 mg/L AH.

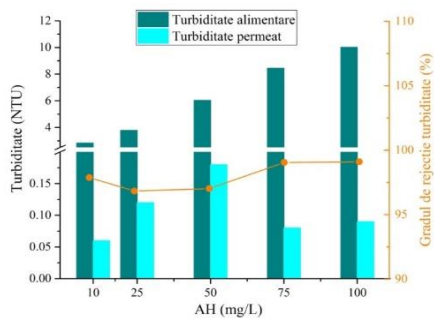


Fig. 5.76. Variația turbidității și a gradului de rejecție a turbidității, la filtrarea cu MPOI, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

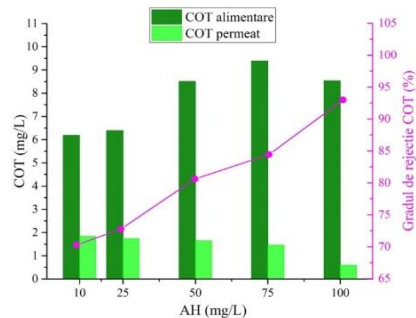


Fig. 5.77. Variația COT din apă și a gradului de rejecție a acestui parametru, la filtrarea cu MPOI, a apei contaminată cu diferite cantități de acid humic.

5.3.5. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă, comercială (MPOI), a soluției cu acid humic (10 mg/L), la pH diferit

În figura 5.78 s-au reprezentat grafic valorile debitului de permeat și debitului de concentrat în funcție de pH-ul apei. Din analiza graficului se observă că atât debitul deconcentrat (318 L/h), cât și debitul de permeat (60 L/h) au o valoare constantă, indiferent de pH-ul apei.

În figura 5.79 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în funcție de pH, unde se constată, la fel ca în cazul debitelor, că acesta are o valoare constantă de 54,55 L/m²h.

În figura 5.81 este prezentată variația parametrului turbiditate în funcție de pH-ul amestecului apă potabilă-acid humic (10 mg/L) și variația gradului de rejecție pentru turbiditate, respectiv:

- În cazul variației parametrului turbiditate se observă că pentru primele trei valori ale pH-ului de 6, 7, respectiv de 8, turbiditatea amestecului de alimentare a instalației de filtrare este în creștere de la 1,05 NTU la 5,08 NTU, iar pentru ultima valoare a pH-ului, cea de 9, valoarea acestui parametru scade cu 1,29 NTU față de valoarea precedentă;
- În cazul turbidității obținute în urma analizei permeatului, se observă că aceasta variază sinusoidal, respectiv pentru valorile pH-ului de 6, 7, 8 și 9, turbiditatea a fost: 0,08 NTU, 0,02 NTU, 0,11 NTU și 0,9 NTU;
- Referitor la variația gradului de rejecție pentru turbiditate, și acesta prezintă o serie de fluctuații valorice, respectiv pentru un pH de 6 s-a obținut o valoare de 92,38 %, pentru un pH de 7 avem valoarea de 99,01 %, iar pentru pH-ul de 8 și de 9 s-au obținut valori apropiate, respectiv de 97,83 % și de 97,63 %.

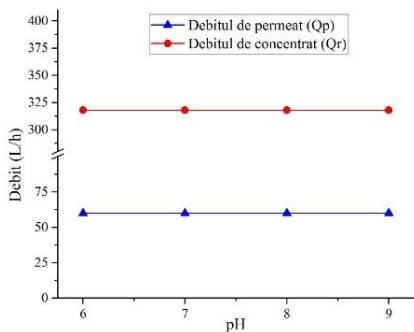


Fig. 5.78. Variația debitelor Qp și Qr obținute în urma procesului de filtrare a soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, în funcție de pH.

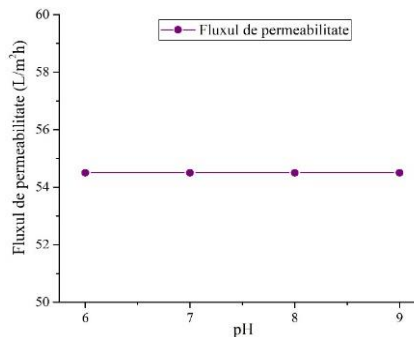


Fig. 5.79. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, în funcție de pH.

În figura 5.82 se prezintă grafic variația parametrului COT pentru apa de alimentare și pentru permeat în funcție de pH. Se observă că COT are cea mai mare valoare, pentru proba din alimentare, de 6,09 mg/L corespunzătoare unui pH de 7, iar pentru proba din permeat de 1,20 mg/L corespunzătoare unui pH de 6. Cele mai mici valori s-au obținut la alimentare de 4,24 mg/L, pentru un pH de 8, și la permeat de 0,53 mg/L, pentru un pH de 9. În ceea ce privește gradul de rejecție COT, se observă o creștere a valorii de la 74,68 % (pH 6) până la 87,65 % (pH 9) pe măsură ce crește și valoarea pH-ului.

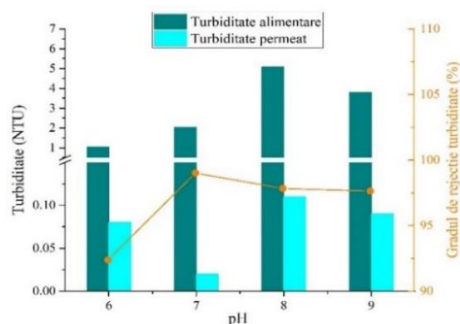


Fig. 5.81. Variația turbidității și a gradului de rejecție turbiditate, la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, la pH diferit.

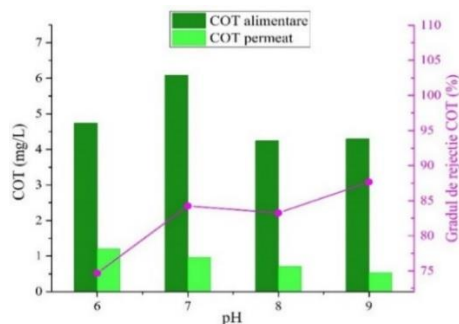


Fig. 5.82. Variația COT și a gradului de rejecție a acestui parametru, la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, la pH diferit.

5.3.6. Parametrii obținuți la filtrarea pe membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI), a soluției cu acid humic (10 mg/L), la diferite cantități de calciu (Ca)

În cadrul figurii 5.83 este prezentată variația debitului de permeat (Q_p) și variația debitului de concentrat (Q_r) în funcție de concentrația de Ca, a amestecului format din apă potabilă și 10 mg/L AH. Din analiza graficului se observă că valorile pentru Q_p prezintă o creștere linie de la valoarea de 48 L/h la valoarea de 60 L/h, iar variația parametrului Q_r , este în opoziție cu parametrul Q_p , acestascade de la 330 L/h până la 312 L/h, aceste valori fiind obținute pentru variația cantității de Ca.

În figura 5.84 este prezentată variația fluxului de permeabilitate în raport cu cantitatea de Ca, unde se constată că parametrul urmărit are aceeași valoare, atât la o cantitate de 1 mmol/L Ca cât și la o cantitate de 2 mmol/L Ca, respectiv de 43,64 L/m²h, dar la o cantitate de 3 și 4 mmol/L, fluxul de permeabilitate prezintă o creștere, de la valoarea de 49,09 L/m²h la valoarea de 54,55 L/m²h.

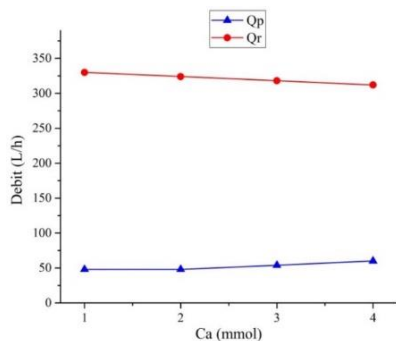


Fig. 5.83. Variația debitelor Q_p și Q_r obținute în urma procesului de filtrare a soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, în funcție de concentrația de Ca.

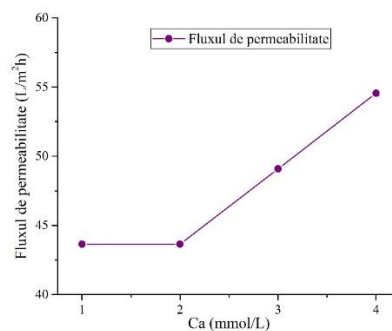


Fig. 5.84. Variația fluxului de permeabilitate la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, în funcție de concentrația de Ca.

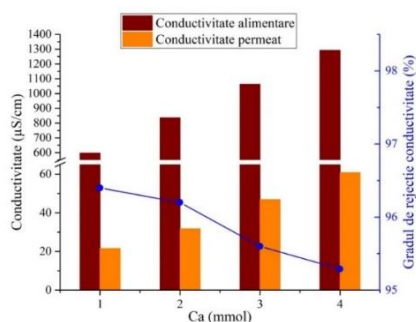


Fig. 5.85. Variația conductivității și a gradului de rejecție a conductivității la filtrarea soluției de AH (10 mg/L), pe MPOI, în funcție de concentrația de Ca.

5.4. Analiza comparativă între membranele ceramice de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂) și modificată (MCNFM TiO₂)

Analiza comparativă între cele două membrane trebuie să se raporteze la faptul că orice parametru de funcționare cu valoare mai mare la MCNFM TiO₂ se datorează îmbunătățirii suprafeței active de filtrare prin procedeul prezentat la subcapitolul 4.2.1. Raportarea creșterii valorii unui parametru de funcționare la MCNFM TiO₂ față de MCNF TiO₂ se va face și la creșterea suprafeței active. Comparația celor două membrane s-a făcut din punct de vedere al fluxului de permeabilitate.

5.4.1. Fluxul de permeabilitate la membranele ceramice de nanofiltrare a soluției cu 100 mg/L peptonă

După cum s-a văzut în bibliografia de specialitate, tehnologia de filtrare cu ajutorul membranelor va juca un rol din ce în ce mai important deoarece:

- Se poate asigura apă pentru diferite cerințe în regiunile cu deficit de apă dulce;
- Se pot aplica procese moderne de epurare a apelor uzate, în contextul economiei de apă prin recircularea apei;
- Crește calitatea apei, reclamată pentru cerințe speciale;
- Se reduc consumurile energetice;
- Crește eficiența filtrării etc.

Cu toate acestea, noile evoluții în ceea ce privește materiale din care sunt concepute membranele conduc la un nou scenariu privind îmbunătățirea performanțelor. Rezultatele experimentelor obținute prezintă o comparație între două tipuri de membrane de nanofiltrare ceramice de TiO₂ și anume: MCNF TiO₂, cu suprafață de filtrare de 1,25 m² și una modificată MCNFM TiO₂, cu suprafața de filtrare mai mare de 1,25m². Ambele membrane au aceeași compoziție și același proces de fabricație, dar una dintre ele a fost modificată cu scopul de a se schimba structura sa în suprafață aplicând atât acizi fosforici cât și tehnici de altoire Grignard.

Membranele au fost supuse aceluiași condiții de lucru pentru a studia performanțele lor folosind agenți de contaminare care simulează materia organică naturală (MON). Au fost de asemenea studiate influențele exercitate asupra procesului de filtrare de către ioni de Ca⁺, pH-ul și vitezele de curgere transversală (CFV).

În continuare sunt prezentate o serie parametri, reprezentați grafic, care au rolul de a evidenția diferențele dintre cele două membrane.

În cadrul figurii 5.88 este prezentată variația fluxului de permeabilitate pentru ambele membrane în aceleași condiții de funcționare, cu apă de la rețea (fig. 5.88.a) și cu o soluție cu 100 mg peptonă/L (fig. 5.88.b).

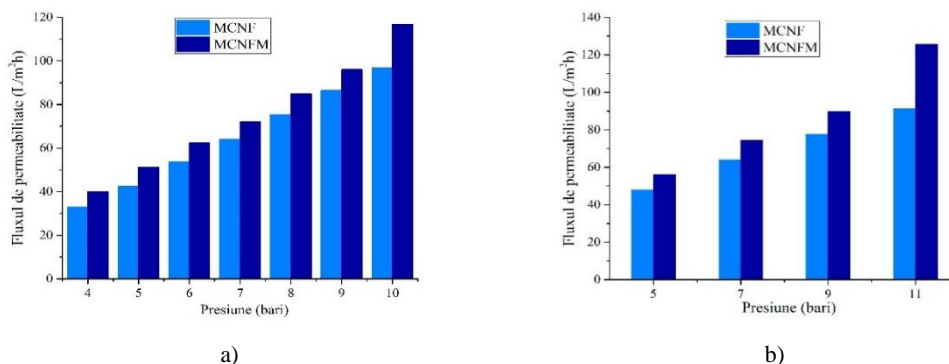


Fig. 5.88. Evoluția fluxului de permeabilitate la membranele studiate:
a) doar cu apă de la rețea; b) cu soluție de peptonă de 100 mg/L.

Din analiza reprezentărilor grafice se constată că fluxul de permeabilitate crește în funcție de creșterea presiunii la ambele membrane de 2,9 ori, iar la membrana modificată este mai mare decât la membrana nemodificată, indiferent de valoarea presiunii aplicate. Diferențele variază în intervalul (11 - 22) %, cu o valoare medie de 16,4 % la apă și în intervalul (15 - 37) %, cu o valoare medie de 21,5 % la soluție de peptonă (100 mg/L).

5.4.2. Fluxul de permeabilitate la membranele ceramice de nanofiltrare a soluției cu acid humic (AH), la pH diferit

În figura 5.89 este reprezentată variația fluxurilor de permeabilitate pentru ambele membrane cu AH (10 mg/L) la diferite valori ale pH-ului. Soluția cu acid humic Aldrich® a fost titrată prin adăugare de NaOH și HCl la 23±1 °C. Când pH-ul se modifică, AH suferă schimbări la suprafață care modifică structura și încărcătura electrică, putând modifica interacțiunea acestuia cu suprafața membranei. În urma analizei variației fluxului de permeabilitate se constată că acesta, indiferent de tipul de membrană utilizată, variază invers proporțional cu variația pH-ului soluției utilizate. Cele mai mari valori au fost obținute pentru membrana modificată, dar diferența semnificativă a fost obținută pentru un pH de 6.

Valoarea pH a soluției de AH (10 mg/L) influențează negativ fluxul de permeabilitate la ambele membrane, creșterea pH-ului realizează o scădere în medie cu 8 % la MCNF și o scădere cu 22 % la MCNFM, dar la membrana modificată, valorile

fluxului de permeabilitate au fost mai mari în medie cu 8 % față de membrana nemodificată, diferențele mai mari s-au înregistrat la valori mai mici ale pH-ului.

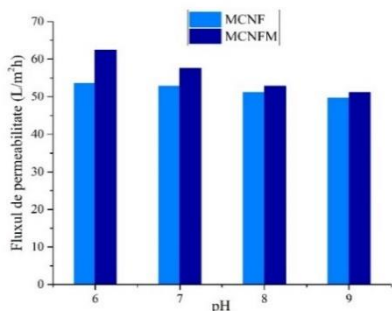


Fig. 5.89. Evoluția fluxului de permeabilitate în funcție de valoare pH a soluției de AH (10 mg/L).

5.4.3. Fluxul de permeabilitate la membranele ceramice de nanofiltrare a soluției cu acid humic (AH), la diferite cantități de (Ca)

În figura 5.90 este prezentată variația fluxului de permeabilitate, comparativ pentru cele două tipuri de membrane utilizate, la diferite cantități de Ca. Din analiza variației grafice se poate spune că pentru aceeași membrană cantitatea de Ca nu influențează semnificativ fluxul de permeabilitate, dar membrana modificată are un flux de permeabilitate mai mare în medie cu 20,5 % față de membrana nemodificată și este cu mult mai afectată de creșterea cantității de Ca în prezența AH, deoarece aceste molecule sunt modificate de către acești ioni, reducând sarcina sa negativă și, astfel depunerea pe membrană reduce fluxul.

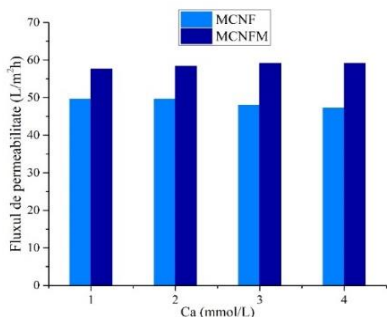


Fig. 5.90. Evoluția fluxului de permeabilitate în funcție de creșterea cantității de Ca.

5.4.4. Fluxul de permeabilitate și gradul de rejecție turbiditate la membranelor ceramice de nanofiltrare, la soluție de 100 mg/L peptonă, ca materie organică naturală (MON) și la trei viteze transversale (CFV) diferite

În figura 5.91 se observă evoluția fluxului de permeabilitate la diferite valori ale CFV și la o cantitate constantă de peptonă de 100 mg/L, utilizată ca agent de colmatare. De precizat faptul că peptonă este un extract de carne folosită ca surrogat a materiei organice naturale (MON).

Pentru ambele tipuri de membrane se observă că fluxul de permeat crește odată cu creșterea valorii CFV. Și în acest caz se constată că valorile obținute pentru membrana nemodificată sunt mai mici comparativ cu membrana modificată. Membrana modificată are un flux de permeabilitate mai mare cu 10,5 % (în medie).

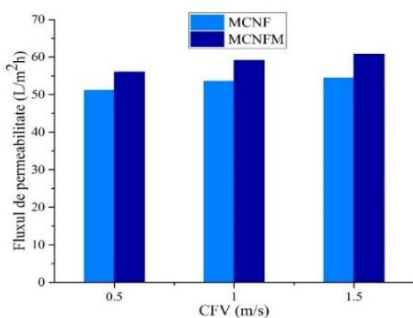


Fig. 5.91. Evoluția fluxului de permeabilitate pentru diferite CFV (peptonă: 100 mg/L).

În figura 5.92 este reprezentată variația gradului de rejecție pentru turbiditate pentru ambele membrane în funcție de variația vitezei de curgere transversală. Valorile pentru fiecare sunt crescătoare și apropiate, iar la membrana modificată acestea sunt mai mari cu 2,5 % (în medie).

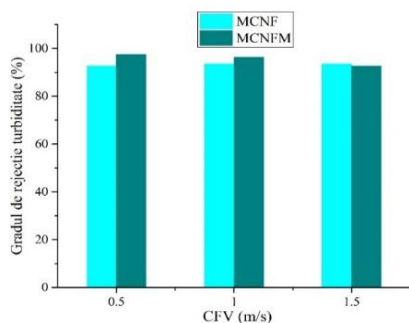


Fig. 5.92. Gradul de rejecție turbiditate (%) la diferite CFV (peptona: 100 mg/L).

5.4.5. Influența diferitelor cantități de AH în soluția de filtrare la membranele ceramice de nanofiltrare asupra gradului de rejecție conductivitate și a fluxului de permeabilitate

Creșterea cantității de AH în soluția pentru filtrare (alimentare, cu un pH 7 și o presiune de filtrare de 7 bari) are ca efect și creșterea cantității de AH din soluția pentru filtrare cu peste 50% la membrana nemodificată și cu peste 60 % la membrana modificată, iar membrana modificată, gradul de rejecție conductivitate a crescut cu peste 55 % (în medie) față de membrana nemodificată (fig. 5.93).

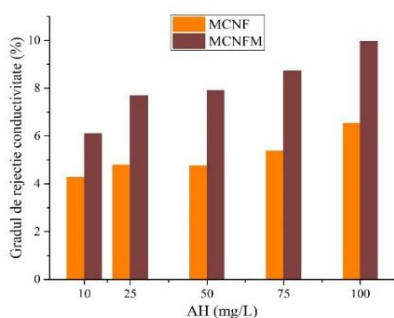


Fig. 5.93. Gradul de rejecție conductivitate în funcție de cantitatea de AH din soluția pentru filtrare.

Dacă se analizează influența cantității de AH din soluția de alimentare, asupra fluxului de permeabilitate se observă o scădere ușoară a acestui parametru la ambele membrane, dar membrana modificată a avut valori mai mari, în medie, cu 10, 5 % (fig. 5.94).

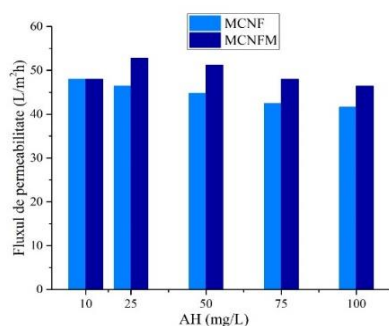


Fig. 5.94. Fluxul de permeabilitate în funcție de cantitatea de AH din soluția de alimentare.

5.5. Aplicarea spectroscopiei utilizând matricea de excitație-emisie (EEM) privind monitorizarea și controlul acidului humic (AH) din apă

Scopul acestui studiu a fost de a pune în evidență, cu ajutorul spectroscopiei EEM, doar existența AH din apă înainte și după procesul de NF.

Au fost utilizate două membrane de nanofiltrare ceramice (NF) de TiO₂ cu aceleași caracteristici, un model comercial și un prototip modificat folosind reactivii Grignard (GR) pe suprafața sa activă [8]. Pentru efectuarea experimentelor s-a folosit AH cu apă distilată în diferite condiții de lucru, cu pH variat și diferite cantități de Ca.

Pentru realizarea experimentelor s-au folosit diferite cantități de AH (10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L și 100 mg/L) și s-au preparat soluții cu 50 L de apă ultra pură de la un sistem Millipore Milli-Q, pentru fiecare experiment individual (într-un rezervor cu o capacitate de 100 L). Pentru condițiile de operare s-a respectat o temperatură constantă de 20 °C cu ajutorul unui răcitor (JULABO FL601).

De asemenea, s-a respectat valoarea 7 pentru pH, s-a asigurat o presiune constantă de 7 bari și o viteză de curgere transversală de 0,7 m/s.

În urma condițiilor de lucru stabilite s-au realizat experimente pentru fiecare cantitate de AH în parte, lăsând instalația să lucreze la parametrii corespunzători timp de 15 min. pentru fiecare cantitate de AH.

Analizele pentru fluorescența EEM au fost realizate folosind spectrofluorimetrul FP-8300 [105].

Probele recoltate au fost analizate cu softul Spectra Manager II privind intensitatea fluorescenței (a.u - arbitrary units – unități arbitrare), cu o lungime de undă de emisie (nm) cuprinsă între 460 și 640 nm și cu o lungime de undă de excitație (nm) cuprinsă între 350 și 600 nm.

5.5.1. Aplicarea spectroscopiei cu matricea de excitație-emisie (EEM) pentru apa filtrată cu membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, comercială (MCNF TiO₂)

5.5.1.1. Filtrarea soluției cu diferite cantități de acid humic (AH) pe MCNF TiO₂

În cadrul figura 5.95 este prezentată variația intensității fluorescenței I.F. (a.u.) pentru o probă care are în faza inițială o cantitate de 10 mg/L AH. Din analiza rezultatelor obținute, cu ajutorul spectrofluorimetrului FP-8300, se constată că proba folosită pentru alimentarea instalației de NF are o valoare maximă de 71,60 a.u. (fig. 5.95.a). Această valoare corespunde unei lungimi de undă de emisie de 440 nm și o lungime de undă de excitație de 350 nm, iar în urma procesului de NF această valoare, analizată din permeat, scade la 33,90 a.u (fig. 5.95.b).

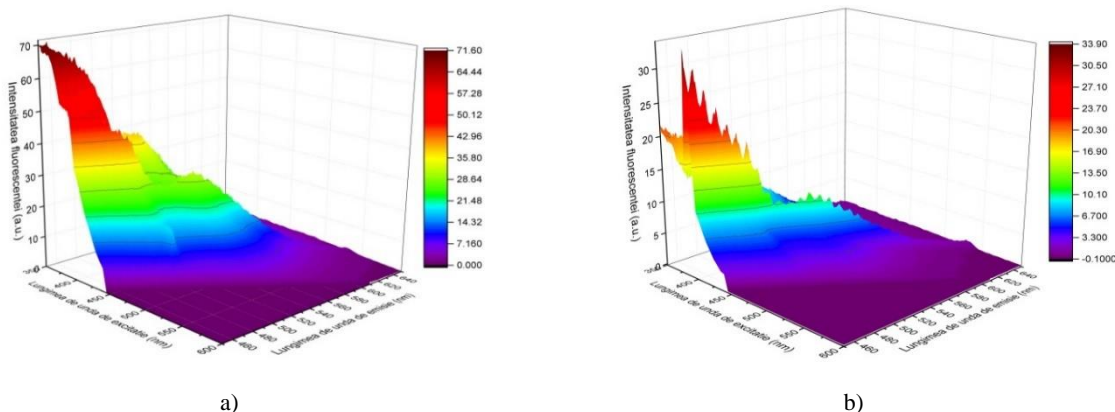


Fig. 5.95. Variația intensității fluorescenței (a.u.) utilizând o cantitate de 10 mg/L AH pe MCNF TiO₂:
a) la alimentare; b) la permeat/filtrat.

5.5.1.2. Filtrarea soluției cu 10 mg/L AH, la diferite cantități de Ca, pe MCNF TiO₂

În cazul analizei corespunzătoare cantității de 10 mg/L AH și 1 mmol/L Ca s-a obținut o intensitate maximă a spectrului de fluorescență pentru soluția din cadrul procesului de nanofiltrare (NF) de 144 a.u. (fig. 5.100.a), iar în cazul permeatului a rezultat o intensitate a fluorescenței cu valoarea maximă de 50 a.u. (fig. 5.100.b).

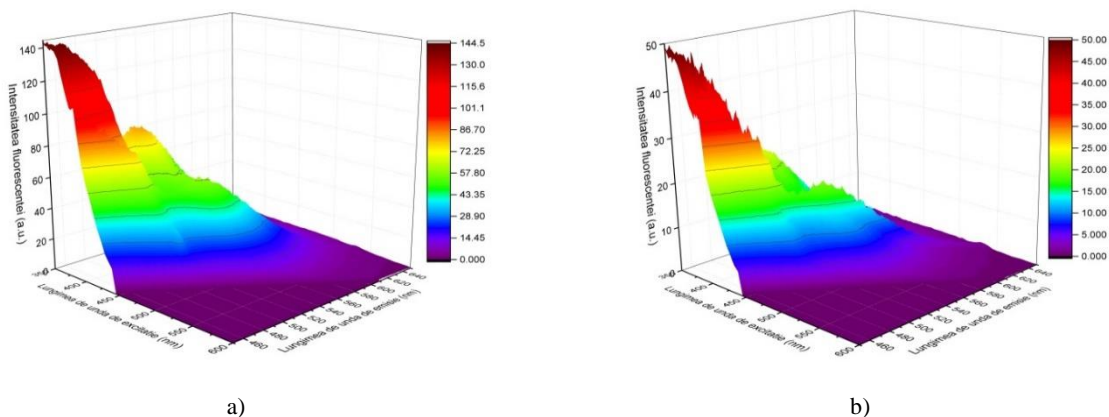


Fig. 5.100. Variația intensității fluorescenței (a.u.) pe MCNF TiO₂ cu o soluție de 10 mg/L AH și 1 mmol/L Ca:
a) la alimentare; b) la permeat/filtrat.

5.5.1.3. Filtrarea soluției cu 10 mg/L acid humic, la diferite valori ale pH-ului, pe MCNF TiO₂

În figura 5.104 este prezentată intensitatea fluorescenței pentru o probă care are în faza inițială o cantitate de 10 mg/L AH și pH 6. Din analiza rezultatelor obținute, se constată că proba folosită pentru alimentarea instalației de NF are o valoare maximă a intensității fluorescenței de 129,5 a.u. (fig. 5.104.a). Această valoare corespunde unei lungimi de undă de emisie de 440 nm și o lungime de undă de excitație de 350 nm, iar în urma procesului de NF această valoare intensitatea fluorescenței scade la 36,50 a.u. (fig. 5.104.b), pentru aceeași lungime de undă de emisie și aceeași lungime de undă de excitație.

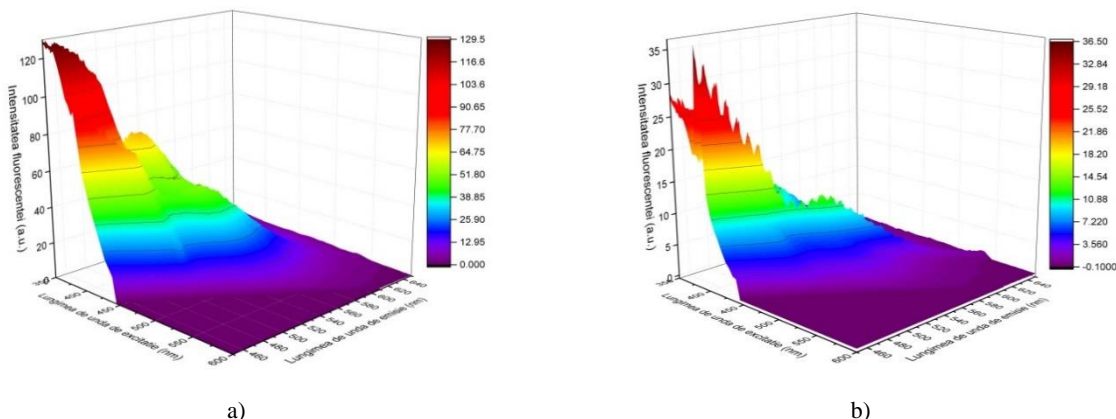


Fig. 5.104. Variația intensității fluorescenței (a.u.) pe MCNF TiO₂ cu o soluție de 10 mg/L AH și pH 6: a) la alimentare; b) la filtrat.

5.5.2. Aplicarea spectroscopiei cu matricea de excitație-emisie (EEM) privind filtrarea cu membrana ceramică de nanofiltrare cu dioxid de titan, modificată (MCNFM TiO₂)

5.5.2.1. Filtrarea soluției cu diferite cantități de acid humic (AH) pe MCNFM TiO₂

În cazul rezultatelor obținute pentru o cantitate de 100 mg/L AH, existentă în cadrul probei de alimentare, se constată o diferență majoră între valoarea intensității fluorescenței obținute în proba inițială, respectiv de 379 a.u. (fig. 5.112.a), și între valoarea intensității fluorescenței obținută în proba de permeat, după filtrarea cu membrana ceramică (respectiv de 67,20 a.u. în fig. 5.112.b).

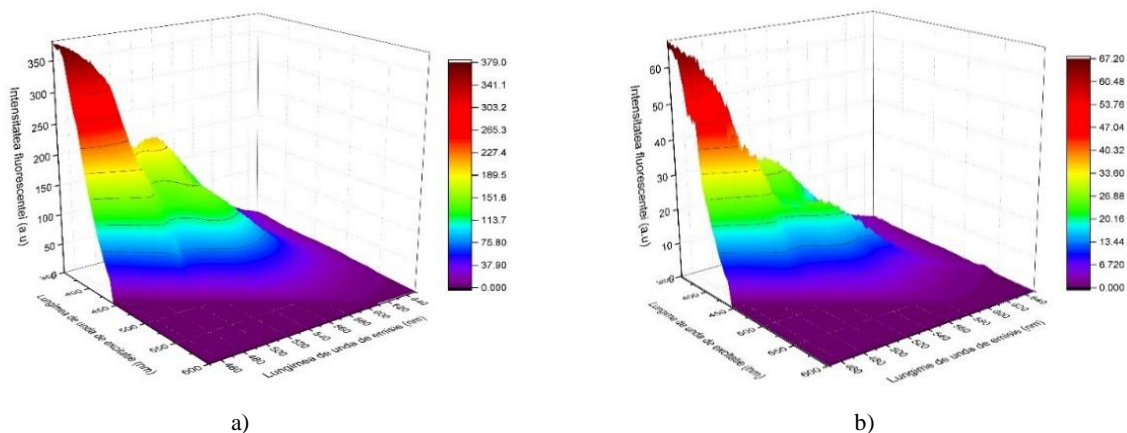


Fig. 5.112. Variația intensității fluorescenței (a.u.) pe MCNFM TiO₂, la o cantitate de 100 mg/L AH: a) alimentare; b) filtrat.

5.5.2.2. Filtrarea soluției cu 10 mg/L AH, la diferite cantități de Ca, pe MCNFM TiO₂

În cazul rezultatelor obținute pentru o cantitate de 10 mg/L AH și o cantitate de 4 mmol/L Ca, existentă în cadrul probei de alimentare, se constată o diferență semnificativă între valoarea intensității fluorescenței obținute în proba inițială, respectiv de 63,80 a.u. (fig. 5.116.a), și între valoarea intensității fluorescenței obținută în proba de permeat, după filtrarea cu membrana ceramică, respectiv de 33,40 a.u. (fig. 5.116.b).

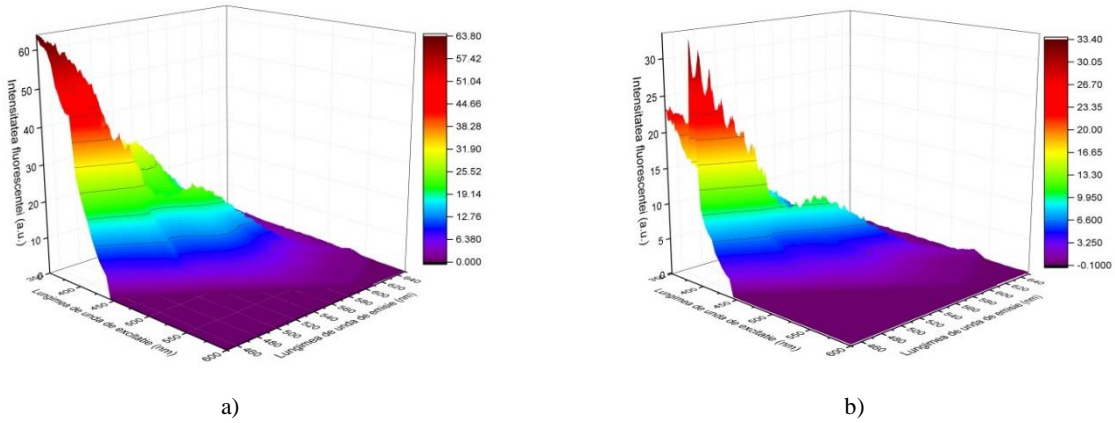


Fig. 5.116. Variația intensității fluorescenței (a.u.) pe MCNFM TiO₂, cu o soluție de 10 mg/L AH și 4 mmol/L Ca: a) alimentare; b) filtrat.

5.5.2.3. Filtrarea soluției cu 10 mg/L AH, la diferite valori ale pH-ului, pe MCNFM TiO₂

În figura 5.120.a este prezentată variația intensității fluorescenței pentru proba de alimentare cu o cantitate de 10 mg/L ah și pH 9, a cărei valoare maximă este de 93 a.u., parametru care scade în urma analizei probei de filtrat de până la 45 a.u. (fig. 5.120.b).

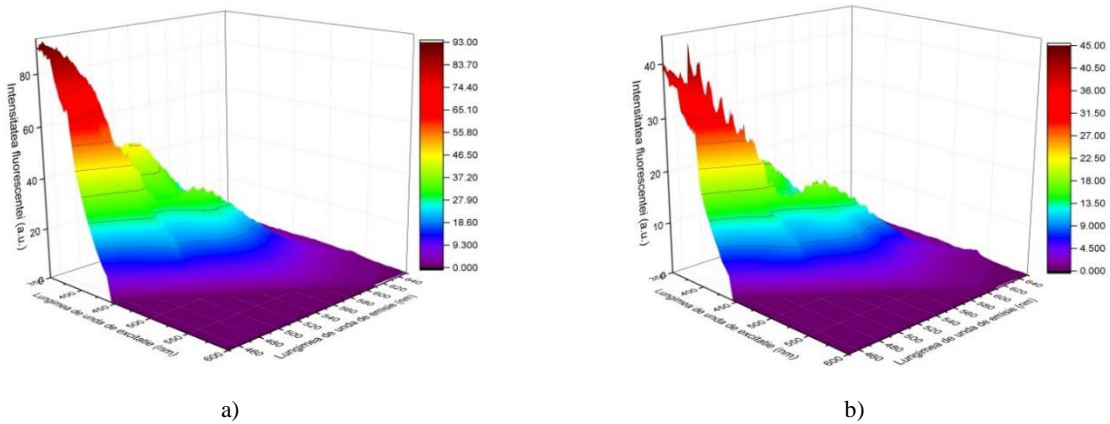
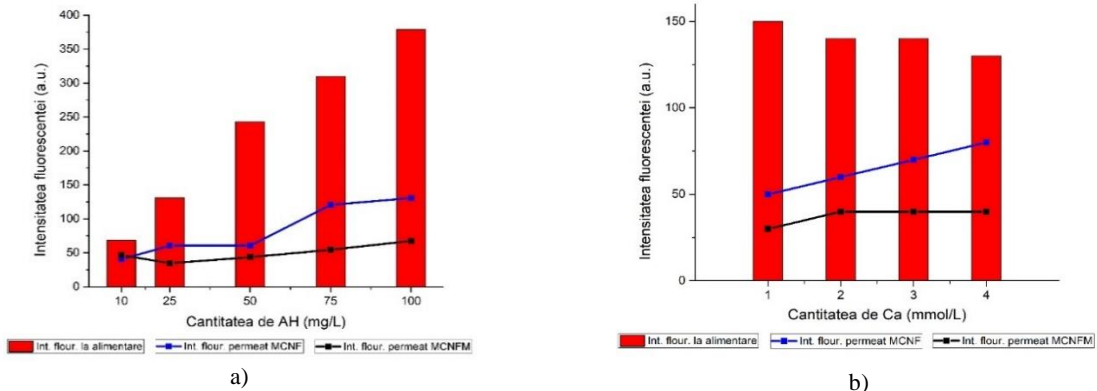
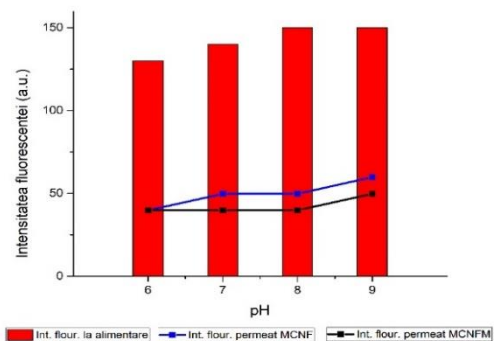


Fig. 5.120. Variația intensității fluorescenței (a.u.) pe MCNFM TiO₂, cu o soluție de 10mg/L AH și pH 9: a) alimentare; b) filtrat.

5.5.3. Comparație între MCNF TiO₂ și MCNFM TiO₂

La aceleași condiții de alimentare (AH, cantitatea de Ca și pH) membrana modificată înregistrează la ieșire (permeat) valori mai mici pentru intensitatea fluorescenței (fig. 1.121), ceea ce înseamnă că cantitatea de AH existentă în permeat este mai mică și se verifică cu rezultatele din figurile anterioare (fig. 5.94 – fig. 5.120).

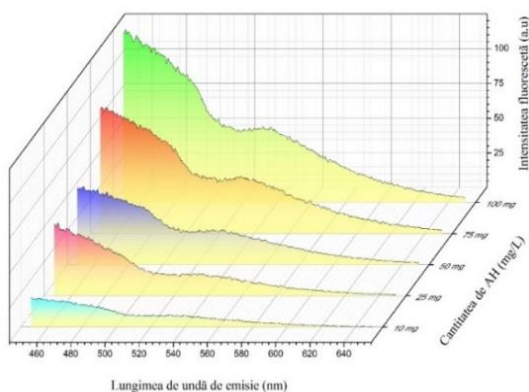




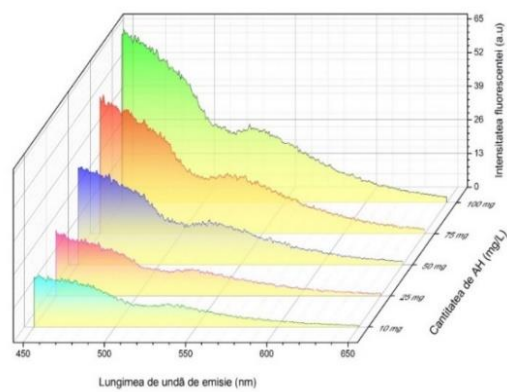
c)

Fig. 5.121. Valorile intensității fluorescenței la alimentare și evacuare (permeat) pentru MCNF și MCNFM: a) în cazul variației cantității de AH din soluția de alimentare; b) în cazul variației cantității de Ca în soluția de alimentare care are 10 mg/L AH; c) în cazul variației pH-ului în soluția de alimentare care are 10 mg/L AH.

Același lucru s-a demonstrat, respectiv îmbunătățirea procesului de filtrare realizat cu MCNFM, și în reprezentările grafice din figurile 5.122, 5.123 și 5.124. Analiza a fost realizată pentru soluția de alimentare și permeat. Se observă că intensitatea fluorescenței a avut valori mult mai mici la MCNFM (scăderi, în medie, de 45 %) la variația cantității de AH și la variația cantității de Ca (scăderi, în medie, de 40 %). În cazul variației pH-ului soluției s-a constatat că intensitatea fluorescenței a scăzut mai puțin, în medie cu 15 %. Aceasta înseamnă că membrana modificată reține mult mai mult din AH din soluție, respectiv trece mult mai puțin în permeat.

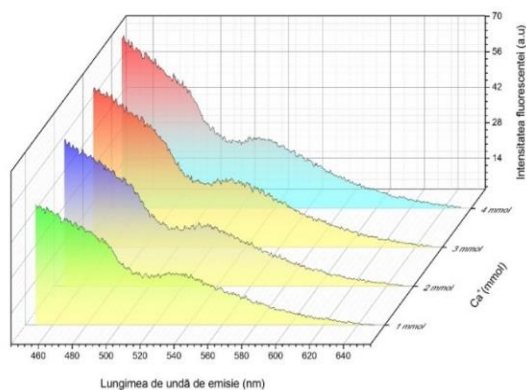


a)

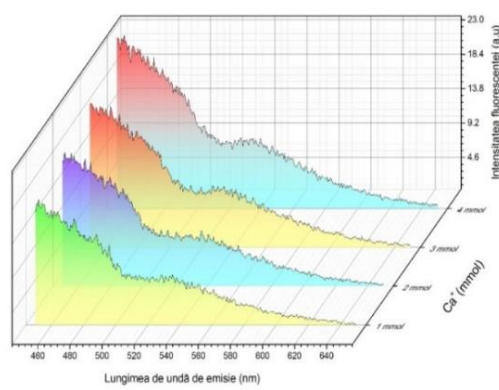


b)

Fig. 5.122. Variația intensității fluorescenței pentru permeat, utilizând diferite cantități de AH (10, 25, 50, 75, 100 mg/L): a) în urma filtrării cu MCNF TiO₂; b) în urma filtrării cu MCNFM TiO₂.



a)



b)

Fig. 5.123. Variația intensității fluorescenței pentru permeat, utilizând diferite cantități de Ca (1, 2, 3 și 4 mmol/L): a) în urma filtrării cu MCNF TiO₂; b) în urma filtrării cu MCNFM TiO₂.

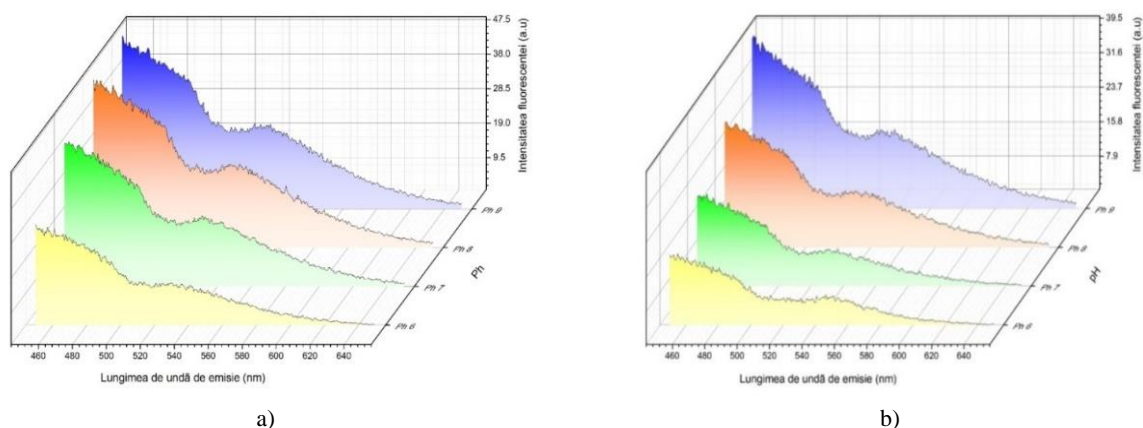


Fig. 5.124. Variația intensității fluorescenței pentru permeat, utilizând diferite valori de pH (6, 7, 8, 9): a) în urma filtrării cu MCNF TiO₂; b) în urma filtrării cu MCNFM TiO₂.

5.5.4. Rezultate privind analiza colmatării membranelor

Pentru a putea analiza procesul de colmatare al unei membrane în timpul procesului de filtrare s-a optat pentru o analiză vizuală a acestui proces. În acest scop s-a folosit metodologia prezentată la subcapitolul 4.2.3.1. S-a folosit instalația cu celula de flux în care s-a montat o membrană decupată din membrana comercială polimerică de osmoză inversă, tip ULP 1812-50.

În urma analizei filmelor, respectiv a cadrelor corespunzătoare fiecărui minut, au fost realizate o serie de reprezentări grafice care au avut ca scop evidențierea spectrului de culoare, respectiv colmatarea materialului filtrant prin depunerea de particule solide colorate pe suprafața de filtrare.

Pentru început a fost ales un set de imagini, prelevat la intervale de 5 minute, cu scopul de a realiza pentru acestea reprezentarea histogramică, reprezentare care s-a realizat pentru o presiune de alimentare de 2,5 bari și pentru o cantitatea de particule solide de 5 g.

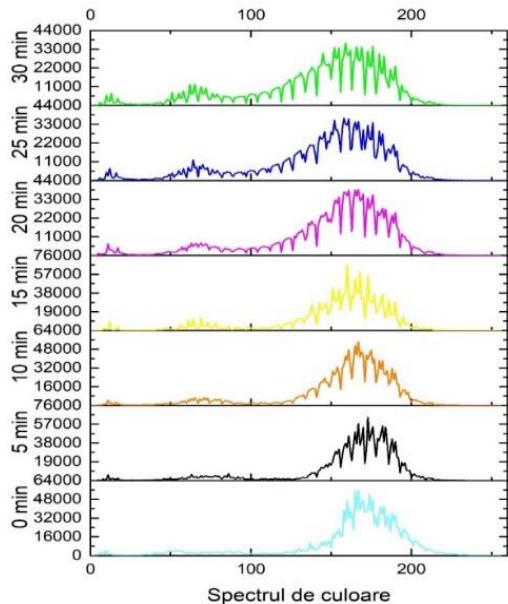
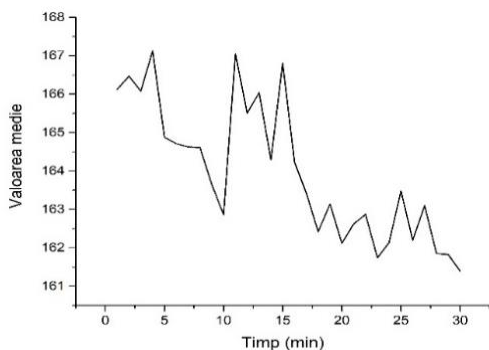
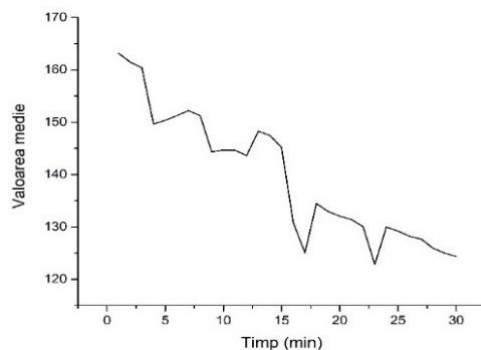


Fig. 5.125. Variația spectrului de culoare (uc) pentru diferite intervale de timp.

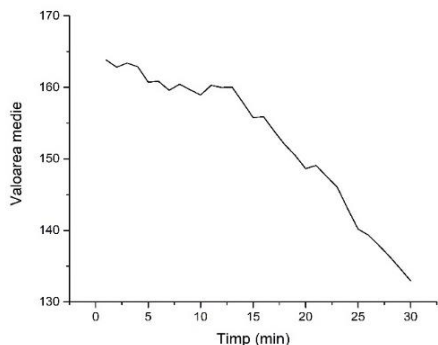
Ținând cont de metodologia de lucru prezentată în cadrul Capitolului 4, în continuare sunt prezentate rezultatele obținute, respectiv variațiile în timp ale valorilor medii ale spectrului de culoare, pentru o presiune de alimentare de 4 bari (fig. 5.127.):



a)



b)



c)

Fig. 5.127. Variațiile în timp ale valorilor medii ale spectrului de culoare corespunzător unei presiuni de alimentare de 4 bari: a) pentru cantitatea de particule solide de 5 g; b) pentru cantitatea de particule solide de 10 g; c) pentru cantitatea de particule solide de 25 g.

Din analiza reprezentărilor grafice din cadrul figurilor prezentate la acest subcapitol se constată că:

- Metoda de vizualizare a procesului de colmatare prin analiza imagistică poate fi utilizată, dar această metodă este influențată de o serie de factori:
 - Variația intensității luminoase, care joacă un rol important, și aceasta duce la variațiile valori medii ale spectrului de culoare, parametru care este studiat în acest caz. Acest lucru iese în evidență în cadrul figurii 5. 126. b și a figurii 5. 127. b și c unde valoarea medie a spectrului de culoare este mai mică decât valoarea medie a spectrului de culoare specifică particulelor utilizate, respectiv mai mici de 155,9 uc;
 - Aceste seturi de experiențe au fost realizate pentru o perioadă de timp de 30 de minute, timp insuficient pentru realizarea procesului de colmatare totală;
- Metoda de obținere a datelor necesare pentru a pune în evidență procesul de colmatare a utilizat un soft cu caracter tehnic, respectiv Mathcad, în care s-a putut analiza mai mult imagini consecutiv și s-a putut realiza următoarele: histograma și variația valorii medii a spectrului de culoare în timp;
- Indiferent de parametrii de funcționare ai echipamentului utilizat sau de cantitatea de material utilizată, se constată că valoarea medie a spectrului de culoare are un trend descrescător în timp, acest lucru evidențiind faptul că particulele solide se depun pe suprafața filtrantă, ducând la colmatarea acesteia.

5.6. Concluzii privind membranele studiate

1. Pentru setul de experimente în care s-a utilizat **apă potabilă** (de la rețea), la o temperatură constantă de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, unde s-au utilizat diferite presiuni, respectiv 4 bari, 5 bari, 6 bari, 7 bari, 8 bari, 9 bari, 10 bari, și o viteză tangențială de 1,5 m/s, s-au desprins următoarele concluzii:

- Se constată că, indiferent de tipul de membrană utilizat, cantitatea de permeat variază direct proporțional cu presiunea utilizată în cadrul determinărilor experimentale;
- Dacă în cazul MCNF valoarea lui Q_r este constantă, nu același lucru se poate spune și despre celelalte membrane utilizate, unde se observă o diminuare valorică a acestui parametru odată cu creșterea presiunii de alimentare. Cea mai distinctivă variație se optiune în cazul MPOI;
- Și în cazul parametrului flux de permeabilitate se observă aceeași dependență ca și în cazul parametrului Q_r ;
- Pentru toate experimentele din această categorie s-a încercat și, în marea majoritate a cazurilor, s-a reuși, să se obțină aceeași valoare a conductivității apei la alimentare, variațiile existente fiind de ordin de mărime mic (unități);
- Analizând același parametru, respectiv conductivitatea, dar pentru permeat, se constată că în cazul MCNF și MCNFM diferențele sunt mici, în raport cu valoarea conductivității la alimentare. Nu același lucru se poate spune și în cazul valorilor obținute pentru membrana MPOI unde diferența este mai mare de 97 % între cele două valori. Indiferent de valoarea acestui parametru și de membrana utilizată se constată că conductivitatea permeatului scade odată cu creșterea presiunii;

2. Pentru a doua serie de experimente în care s-a utilizat 50 L de apă potabilă (de la rețea) de la robinet, la o temperatură constantă de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, care a fost ulterior contaminată cu 100 mg/L de peptonă, unde s-a variat presiunea, respectiv 5 bari, 7 bari, 9 bari, 11 bari:

- Cu privire la variația parametrului Q_p , pentru toate cele trei membrane, se observă că variază direct proporțional cu variația presiunii de alimentare;
- În cazul variației parametrului Q_r acesta variază invers proporțional, variație valabilă pentru toate membranele utilizate;
- Se constată aceeași tendință de creștere a valorii parametrului flux pentru toate tipurile de membrane utilizate;
- Parametrul conductivitate, atât pentru alimentare cât și pentru permeat, are aceeași dependență ca și în cazul anterior;
- Pornind cu acest set de experimente s-a putut determina turbiditatea, parametru care a fost păstrat constant pentru soluția de alimentare, iar în cazul probelor de permeat se observă că valoric acest parametru a scăzut. Această scădere este mai semnificativă în cazul MCNF și MCNFM;
- În cazul MPOI s-a putut determina și parametrul COT care pentru alimentare prezintă aceeași valoare iar pentru permeat valoarea acestuia s-a micșorat semnificativ având valori aproximativ constante.

3. În cazul celei de-a treia serie de experimente unde s-a utilizat o cantitate de 50 L de apă potabilă (de la rețea) și o cantitate de 100 mg/L de peptonă, la o temperatură constantă de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu o presiune constantă de 7 bari, dar aplicând 3 viteze transversale diferite:

- Din analiza variațiilor parametrilor Q_p și Q_r , pentru această serie de experiențe se constată că aceștia variază direct proporțional cu variația vitezei transversale. Excepție de la această regulă o face Q_p pentru membrana MPOI care variază invers proporțional cu variația vitezei transversale;
- Pentru MCNF și MCNFM variația parametrului flux prezintă o alură crescătoare, iar pentru MPOI este descrescătoare;
- În cazul parametrului conductivitate, indiferent de zona de prelevare a probei, nu se constată nici o diferență a comportamentului variației acestui parametru comparativ cu cazurile prezentate anterior;
- Același lucru se poate spune și în cazul parametrului turbiditate care variază la fel ca în cazul setului de experimente anterior, excepție existând pentru MCNF unde avem o scădere a valorii acestui parametru odată cu creșterea valorii vitezei transversale;
- La fel ca și pentru seria de experimente anterioare, pentru MPOI s-a putut determina parametrul COT, care pentru alimentare prezintă aceeași valoare iar pentru permeat valoarea acestuia s-a micșorat semnificativ având o variație crescătoare.

4. În cadrul seriei patru de experimente unde s-au realizat determinări cu 50 L apă potabilă (de la rețea) și diferite cantități de acid humic, respectiv concentrații de 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L și 100 mg/L, temperatură constantă de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu o presiune constantă de 7 bari și un pH controlat cu valoarea 7:

- Debitul de permeat Q_p prezintă valori constante pentru membranele MCNFM și MPOI, iar în cazul MCNF acest parametru variază invers proporțional cu variația cantității de AH introdusă în apă;
- Indiferent de tipul de utilizată în cadrul acestei serii de experimente valoarea lui Q_r nu a prezentat nici o variație;
- Dacă pentru MCNF se observă că valoarea fluxului de permeat prezintă o creștere, pentru MCNFM inițial se constată o creștere urmată de o descrescere, iar pentru MPOI valorile obținute sunt aceleași indiferent de variația cantității de AH;
- Referitor la variația parametrului conductivitate, la alimentare, se observă ca acesta este influențat în mod direct de cantitatea de AH folosită, prezentând același trend. Pentru permeat, în cazul MCNFM și MPOI, permeabilitatea variază invers proporțional cu variația cantității de AH utilizată, iar pentru MCNF variația este direct proporțională. Dacă între valoarea conductivității la alimentare și cea din permeat, pentru MCNF și MCNFM există o diferență medie 5,1 % respectiv 8 %, pentru MPOI diferența este substanțială, respectiv în medie de 96 %;
- Ca și conductivitatea, turbiditatea la alimentare prezintă aceeași variație în raport cu cantitatea de AH. În cazul permeatului, pentru MCNF și MCNFM crește odată cu creșterea cantității de AH, iar pentru MPOI se constată o fluctuație a acestui parametru. Indiferent de tipul de membrană, diferența dintre turbiditatea la alimentare și cea din permeat este de minim 94 %;
- Cu privire la variația parametrului COT, se observă că pentru proba prelevată din alimentare, prezintă o variație crescătoare, strâns legată de variația cantității de AH folosită. Același trend crescător se constată și pentru valorile acestui parametru, dar prelevat din permeat, pentru MCNF și MCNFM. Pentru MPOI variația parametrului COT este invers proporțională cu variația cantității de AH;
- Pentru MCNF și MCNFM s-a determinat parametrul UVA atât în proba de la alimentare, cât și în proba prelevată din permeat, și prezintă aceeași tendință de variație, respectiv este direct proporțională cu variația cantității de AH;

5. Pentru a cincea serie în care s-au realizat experimente cu 50 L apă potabilă (de la rețea) și o cantitate de acid humic de 10 mg/L, la pH diferit (6, 7, 8, 9), temperatură constantă de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu o presiune constantă de 7 bari:

- În cazul parametrului Qp se observă o variație a acestuia invers proporțional cu variația pH-ului soluției utilizate, variație care se regăsește doar pentru MCNF și MCNFM. Pentru MPOI s-a obținut o valoare constantă;
- Ca și în cazul anterior, indiferent de tipul de membrană utilizată în cadrul acestei serii de experimente, valoarea lui Qr nu a prezentat nici o variație;
- Același tip de variație, ca și în cazul parametrului Qp, se observă pentru parametrul flux de permeat;
- Pentru toate tipurile de membrană, valoarea conductivității, la alimentare, a crescut odată cu creșterea valorii pH-ului. Același lucru se constată și la valorile obținute pentru permeat. Dacă pentru MCNF și MCNFM, diferențele dintre valorile obținute sunt de aproximativ 4 % respectiv 6 %, pentru MPOI diferența este de peste 91 %;
- Dacă pentru MCNF și MCNFM variația turbidității la alimentare este invers proporțională cu variația pH-ului, nu același lucru se poate spune și despre variația acestui parametru în cazul MPOI unde dependența este directă. Această diferențiere dintre valori se păstrează și pentru permeat, unde pentru MCNF și MCNFM valorile turbidității cresc odată cu creșterea pH-ului, iar pentru MPOI, valorile rămân aproximativ constante.
- La MPOI valoarea parametrului COT, la proba din alimentare, rămân aproximativ constante, iar la MCNF și MCNFM variația acestui parametru este invers proporțională în raport cu variația pH-ului. În cazul probei din permeat se constată că pentru MCNF și MCNFM valorile parametrului COT prezintă o creștere liniară, variație care este inversă în cazul MPOI;
- Cu privire la variația parametrului UVA, parametrul care a putut fi analizat doar pentru MCNF și MCNFM, se observă că atât pentru proba din alimentare cât și pentru proba din permeat s-a obținut o variație mică între valori;
- Tot pentru MCNF și MCNFM s-a putut determina și parametrul culoare. Dacă pentru proba din alimentare s-a obținut o dependență inversă între variația acestui parametru și variația pH-ului, în cazul probei din permeat variația este crescătoare;

6. În a șasea serie de experimente unde s-a urmărit eficiența filtrării membranelor utilizând diferite cantități de Ca (1, 2, 3, 4 mmoli/L) în 50 L de apă potabilă (de la rețea) contaminată cu 10 mg/L de AH, temperatură constantă de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, cu o presiune constantă de 7 bari și un pH controlat cu valoarea 7:

- În cadrul acestei serii de experimente se constată că pentru parametrul Qp variații crescătoare ale acestuia s-au obținut pentru MCNFM și MPOI, și variație descrescătoare pentru MCNF;
- Referitor la variația parametrului Qr acesta, indiferent de tipul de membrană folosit, se păstrează constant;
- Variația fluxului de permeat prezintă aceeași dependență ca și în cazul parametrului Qp;
- Pentru toate tipurile de membrană valoarea conductivității, atât la alimentare cât și la permeat, a crescut odată cu creșterea cantității de Ca folosit;
- În cazul variației parametrului turbiditate, pentru toate cele trei membrane folosite, se constată că la alimentare valoarea acestui parametru scade odată cu creșterea cantității de Ca. Pentru proba din permeat în cazul MCNF valoarea turbidității crește, pentru MCNFM scade, iar pentru MPOI are o variație fluctuantă;
- Cu privire la variația parametrului COT, în cadrul probei de alimentare, se observă că scade odată cu creșterea cantității de Ca utilizat. Pentru proba din permeat la MCNF se observă o majorare a acestui parametru, pentru MCNFM și MPOI o variație fluctuantă a acestuia;
- Variația parametrului UVA prezintă diferențe foarte mici în cazul probelor de la alimentare cât și din permeat;
- Dacă pentru proba din alimentare se obține o diminuare a valorii parametrului culoare, pentru MCNF și MCNFM, pentru proba din permeat valoarea parametrului rămâne aproximativ constantă pentru MCNF și pentru MCNFM prezintă un trend descrescător;

7. Comparația realizată între parametrii obținuți la MCNF și MCNFM arată că în toate cazurile membrana modificată (MCNFM) a avut o creștere a parametrilor într-un interval cuprins între procente (2,5 – 56) %. Creșterea următorilor parametri: fluxului de permeabilitate cu 16,4% pentru apa pură, cu 10,6 % pentru soluția de AH și cu 20,5 % pentru soluția de peptonă, arată că modificarea realizată la MCNFM a dus la creșterea suprafeței active de filtrare. Acest lucru este confirmat și de creșterea cu 56 % a gardului de rejecție pentru conductivitate;

8. Cu privire la rezultatele obținute în cadrul aplicării metodei spectroscopiei utilizând matricea de excitație-emisie (EEM) privind monitorizarea și controlul acidului humic (AH) din apă. Prepararea soluției s-a realizat cu 50 L de apă ultra pură, s-a respectat o valoare a pH de 7, o presiune constantă de 7 bari:

- Indiferent de parametrii care au fost variați (AH, Ca și pH) se observă că la permeatul obținut la ambele membrane, intensitatea fluorescenței a crescut în funcție de creșterea parametrului (mai mult: la AH și Ca, sau mai puțin: la pH);
- La membrana modificată (MCNFM), intensitatea fluorescenței permeatului a fost mult mai mică față de cea de la membrana nemodificată (MCNF), respectiv scăderi accentuate pentru AH și Ca, precum și scăderi mai mici pentru pH;

- Această metodă nu poate determina cantitativ valoarea unui parametru dar poate evidenția prezența și diferențele dintre două probe;
9. Cu privire la analiza imagistică a procesului de colmatare a membranei:
- Ca și în cazul metodei spectroscopice la analiza imagistică nu se poate determina cantitatea unui component, dar se poate pune în evidență existența acestuia;
 - Procesul de colmatare s-a evidențiat prin valorile spectrului de culoare, în unități culoare (0 uc – pentru culoarea neagră și 255 uc – pentru culoarea albă);
 - Ca avantaje majore față de metoda spectroscopică această metodă poate:
 - să evidențieze variația unui parametru, în cazul nostru a valorii medii spectrale, în timp;
 - pentru determinarea valorii medii spectrale nu sunt necesare echipamente costisitoare, ci doar o cameră foto, o incintă bine iluminată și un calculator cu un program de imagistică;
 - să fie folosită în cadrul unor procese industriale pentru controlul colmatării membranelor de filtrare;

CAPITOLUL 6 ELABORAREA UNOR MODELE MATEMATICE

6.1. Dezvoltarea modelului matematic

Rezultatele obținute în urma determinărilor experimentale au scos în evidență faptul că procesul de filtrare prin osmoză inversă și nanofiltrare este influențat atât de caracteristicile de funcționare ale standurilor, utilizate în cadrul determinărilor experimentale, cât și de contaminanții utilizați în cadrul acestor loturi experimentale.

Pentru generarea modelelor matematice s-a utilizat următoarele programe:

1. Microsoft Excel cu scopul de a genera modele matematice de tip 2D;
2. TableCurve 3D utilizat pentru a genera ecuațiilor liniare și neliniare de tip 3D.

Modelele matematice concepute au fost realizate ținându-se cont de modul de reprezentare al parametrilor studiați, așa cum este prezentat în cadrul Capitolului 4.

6.2. Elaborarea modelelor matematice de tip 2D cu privire la primul lot experimental

6.2.1. Modelul matematic pentru filtrarea apei potabile

În cadrul figurii 6.1. este prezentat modelul matematic generat de programul Microsoft Excel. Este un model liniar care descrie dependența dintre debitul de permeat obținut și presiunea de intrare a lichidului în instalație.

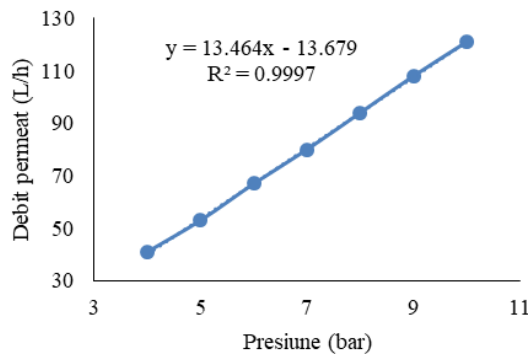


Fig. 6.1. Variația debitului de permeat în funcție de presiunea de alimentare.

Variația parametrului studiat este caracterizată de ecuația de forma:

$$y = a + b x \quad (6.1)$$

în care:

x reprezintă presiunea de alimentare a standului;

y – parametrul determinat, L/h;

a, b – constante.

6.2.2. Modelul matematic pentru filtrarea apei potabile contaminată cu 100 mg/L peptonă

Și în cadrul acestui lot experimental s-a obținut următoarele ecuații (6.2; 6.3; 6.4) ca răspuns la variația parametrilor studiați:

$$y = a + b x \quad (6.2)$$

$$y = a + b x + c x^2 \quad (6.3)$$

$$y = a + b x + c x^2 + d x^3 \quad (6.4)$$

unde:

x reprezintă presiunea de alimentare a standului;

y – parametrul determinat, L/h;

a, b, c și d – coeficienții ecuațiilor.

6.2.3 Modelul matematic privind influența vitezei transversale de filtrare CFV

Și în cadrul acestui lot de experimente s-au obținut aceleași ecuații matematice care descriu variația parametrilor studiați ca și în cazul anterior.

6.2.3.1. Elaborarea modelelor matematice de tip 3D

În cadrul figurii 6.2. este prezentată suprafața de răspuns, obținută cu ajutorul programului de creare a modelelor matematice TableCurve 3D, care descrie variația conductivității permeatului în funcție de cantitatea de acid humic și a conductivității amestecului de lichid-solid la intrarea în instalația de filtrare.

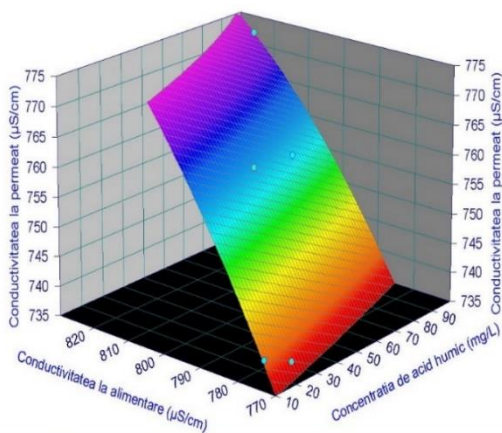


Fig. 6.2. Variația conductivității permeatului în funcție de cantitatea de acid humic și a conductivității amestecului de lichid-solid la intrarea în instalația de filtrare

Acestei suprafețe de răspuns îi corespunde ecuația de forma:

$$z = a + bx + cy + dy^2 \quad (6.5)$$

unde:

z reprezintă variația conductivității permeatului;

x – cantitatea de acid humic;

y - conductivității amestecului de lichid-solid la intrarea în instalația de filtrare;

a, b, c, d - coeficienții ecuațiilor.

6.3. Elaborarea modelului matematic privind lotul doi experimental pentru analiza realizată cu ajutorul spectroscopiei

În cadrul acestui set de modele matematice au fost utilizate datele obținute în cadrul lotului al doilea de experimente polifactoriale.

Este de menționat faptul că au fost obținute un număr de 20.450 de valori, care au fost folosite pentru elaborarea modelelor matematice.

În figurii 6.3. este prezentată suprafața de răspuns obținută în urma prezentării variației intensității fluorescenței (a.u.) în funcție de variația lungimii de undă de emisie (nm) și de variația lungimii de undă de excitație (nm) pentru membrana comercială în cazul variației conținutului de acid humic.

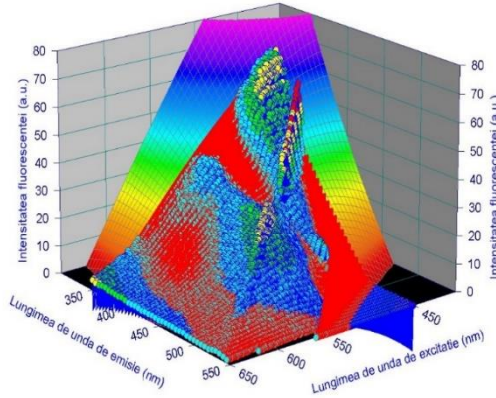


Fig. 6.3. Variația intensității fluorescenței (a.u.) în funcție de variația lungimii de undă de emisie (nm) și de variația lungimii de undă de excitație (nm) pentru membrana comercială.

Acestei suprafețe îi corespunde următoarea ecuație:

$$z = a + b \ln x + \frac{c}{y} + d(\ln x)^2 + \frac{e}{y^2} + \frac{f \ln x}{y} \quad (6.6)$$

în care:

- z reprezintă variația intensității fluorescenței (a.u.);
- x - variația lungimii de undă de emisie (nm);
- y - variația lungimii de undă de excitație (nm);
- a, b, c, d, e, f – coeficienții ecuației.

6.4. Verificarea modelelor matematice

Modelele matematice generate cu ajutorul programelor Microsoft Excel și de TableCurve 3D au fost supuse verificării, iar valorile obținute pentru primul lot experimental polifactorial sunt prezentate în cadrul tabelelor 6.13-6.14 din teza de doctorat. Pentru cel de al doilea lot de experimente poli factoriale deoarece numărul de valori care trebuie verificate, pentru fiecare experiment în parte, este mult prea mare, respectiv de 20.450 de valori, aceste rezultate sunt prezentate în cadrul Anexei 1 a Tezei de Doctorat.

Totodată în cadrul acestor tabele au mai fost prezentați și următorii parametri:

- Diferența dintre cele două valori, cea obținută pe cale experimentală X_{expe} și cea obținută pe cale matematică X_{mat} ;
- Eroarea relativă determinată cu ajutorul relației:

$$e = \frac{X_{\text{mat}} - X_{\text{expe}}}{X_{\text{expe}}} \cdot 100 \quad (6.7)$$

6.5. Concluzii cu privire la modelarea matematică

1. Pentru realizarea modelului matematic s-au utilizat două programe de lucru, respectiv Microsoft Excel și programul specializat TableCurve 3D;

2. Programul de lucru Microsoft Excel a fost folosit pentru generarea unor modele matematice pentru o dependență în raport cu un singur parametru, respectiv crearea unei reprezentări 2D, obținând în acest fel modele matematice de tip liniar și polinomial de grad 2 și 3;

3. Cu ajutorul soft-ului TableCurve 3D s-au conceput ecuațiile care descriu dependența dintre doi parametri de intrare care sunt variabili și parametri analizați. S-a urmărit ca ecuațiile obținute să facă parte din aceeași categorie. Dacă în cazul lotului 1 de experimente nu s-a putut determina ecuații comune care să prezinte variația parametrilor urmăriți, în cazul lotului nr. 2 de experimente s-au obținut ecuații comune care sunt caracteristice pentru parametri analizați la alimentare și la evacuare (respectiv caracteristice permeatului);

4. Coeficienții de corelație corespunzători ecuațiilor alese sunt:

a. Pentru lotul nr. 1 de experimente:

- i. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului debitul de permeat, coeficientul de corelație este cuprins între 0,956 – 0,999;
- ii. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului conductivitate ($\mu\text{S/cm}$) coeficientul de corelație este cuprins între 0,761 – 0,999;
- iii. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului grad de rejecție conductivitate (%) coeficientul de corelație este cuprins între 0,729 – 0,997;

- iv. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului turbiditate (NTU) coeficientul de corelație este cuprins între 0,335 – 0,999;
 - v. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului grad de rejecție turbiditate (%) coeficientul de corelație este cuprins între 0,504 – 0,999;
 - vi. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului COT (mg/L) coeficientul de corelație este cuprins între 0,808 – 0,999;
 - vii. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului grad de rejecție COT (%) coeficientul de corelație este cuprins între 0,789 – 0,996;
 - viii. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului UVA (cm^{-1}) coeficientul de corelație este cuprins între 0,851 – 0,999;
 - ix. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului grad de rejecție UVA (%) coeficientul de corelație este cuprins între 0,762 – 0,999;
 - x. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului culoare (uc) gradul de corelație este cuprins între 0,805 – 0,993;
 - xi. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului grad de rejecție culoare (%) coeficientul de corelație este cuprins între 0,885 – 0,999;
 - xii. pentru modelele matematice corespunzătoare variației parametrului flux de permeabilitate ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) coeficientul de corelație este cuprins între 0,934 – 0,999;
- b. Pentru lotul nr. 2 de experimente:
- i. Pentru membrana comerciala coeficientul de corelație corespunzător parametrului intensitate fluorescenței (a.u.) a avut valori în intervalele:
 - În cazul variației pH-ului:
 - în alimentare: 0,905 – 0,915;
 - în permeat: 0,887 – 0,903;
 - În cazul variației conținutului de acid humic (mg/L):
 - în alimentare: 0,896 – 0,908;
 - în permeat: 0,848 – 0,917;
 - În cazul variației conținutului de calciu (mmol/L):
 - în alimentare: 0,910 – 0,913;
 - în permeat: 0,915 – 0,931;
 - ii. Pentru membrana modificată:
 - În cazul variației pH-ului:
 - în alimentare: 0,902 – 0,907;
 - în permeat: 0,804 – 0,888;
 - În cazul variației conținutului de acid humic (mg/L):
 - în alimentare: 0,901 – 0,911;
 - în permeat: 0,571 – 0,922;
 - În cazul variației conținutului de calciu (mmol/L):
 - în alimentare: 0,902 – 0,904;
 - în permeat: 0,887 – 0,863;

5. Valorile coeficienților de corelație se situează în intervalul de valori cât mai apropiat de valoarea 1, ceea ce demonstrează că ecuațiile au fost bine identificate și modelează cât mai adevărat fenomenul fizic;

6. Pentru validarea ecuațiilor generate, acestea au fost supuse verificărilor, realizându-se diferența între valoarea obținută pe cale experimentală și valoarea obținută din cadrul modelului matematic. Și valoarea erorii relative rezultată, dă informații asupra preciziei (adevărului) modelului matematic, pentru a putea fi extins și la alte experiențe.

CAPITOLUL 7

CONCLUZII GENERALE

Cercetările teoretice și experimentale prezentate în cadrul acestei lucrări au avut drept scop extinderea pe scară cât mai largă a proceselor moderne de filtrare a apei, respectiv prin folosirea procesului de filtrare prin intermediul membranelor de nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (OI), pentru a contribui la îmbunătățirea calității apei filtrate. În același timp s-a urmărit funcționarea acestor membrane în condiții foarte diverse de lucru, precum: diferite presiuni de alimentare, diferite cantități de contaminanți de tip acid humic (AH) și peptonă (ca materie organică naturală - MON), diferite viteze transversale de filtrare, diferite cantități de Ca, diferite valori ale pH-ului soluției de filtrare, toate comparate cu varianta martor, respectiv filtrarea apei pure.

Analiza, în totalitate, a tezei de doctorat și a concluziilor desprinse la fiecare capitol, a dus la elaborarea următoarelor concluzii generale, organizate astfel:

A. Cu privire la oportunitatea temei

1. Apa potabilă provenită din diferite surse, care, din ce în ce în mai multe cazuri, nu corespund din punct de vedere al parametrilor de calitate (conform legislației în vigoare), trebuie supusă unor tratamente aplicând procedee și tehnici de tratare din ce în ce mai moderne;
2. De multe ori apa uzată, provenită din diferite surse de poluare, nu mai poate fi epurată prin procedee convenționale, și din acest punct de vedere sunt aplicate procedee și tehnici moderne de epurare;
3. Cerința de apă impune indicatorii de calitate, deoarece aceștia variază de la o cerință de apă la alta;
4. Pentru tratarea și epurarea apelor se utilizează mai multe procedee și tehnici care pot fi mecanice, chimice și biologice, dar filtrarea - procedeu mecanic (și biologic când este nevoie), reprezintă un procedeu cu un nivel ridicat de flexibilitate, rezultând indicatori superiori de calitate ai apei;
5. Cele mai moderne procedee de filtrare ale apei sunt cele de nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (OI). Prin aplicarea acestor procedee, amestecul eterogen de soluție supusă filtrării, se separă în două faze/componente, respectiv un flux rezidual concentrat (precipitat), care rămâne pe filtru și un flux de permeat (filtrat), care trece prin filtru. La operațiile de nanofiltrare și osmoză inversă, filtrele/materialul filtrant au porii foarte mici de ordinul nm și sunt reprezentate de membranele de NF și de OI;
6. Tratarea apei prin osmoză inversă are un avantaj major, deoarece elimină până la 99 % din substanțele organice și anorganice dizolvate în apă, precum și cca. 99 % din contaminanții biologici (bacterii, virusuri), fără să implice vre-un impact negativ asupra mediului ambiant, procedeu fiind bazat pe un fenomen fizic și nu pe unul de natură chimică;
7. Progresul științifico-tehnic, din ce în ce mai rapid, altfel spus, metodele moderne sunt aplicate pe scară din ce în ce mai largă, astfel încât sunt puse în aplicare, pe scară largă, a tehnologiilor moderne, nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (OI);

B. Cu privire la fundamentarea teoretică a procesului de filtrare pe membrane de nanofiltrare și membrane de osmoză inversă

1. În urma studiului realizat asupra bibliografiei de specialitate, s-a constatat că procesul de filtrare reprezintă un proces care este din ce în ce mai desfolosit cu scopul de a produce apă pentru diferite cerințe;
2. Din punct de vedere, atât al cerințelor privind capacitatea de producție, cât și a cerințelor tehnologice, dintre procesele avansate de filtrare (microfiltrare – MF, ultrafiltrare – UF, nanofiltrare – NF și osmoză inversă - OI, procesele de filtrare pe membranele de nanofiltrare (Nf) și pe cele de osmoză inversă (OI), prezintă o eficiență ridicată pentru tratarea surselor de apă;
3. Prin compararea proceselor de tratare convenționale și procesele de nanofiltrare (NF) și cele de osmoză inversă, în instalații pilot, s-a constatat că eficiența filtrării pe membrane de nanofiltrare și pe membrane de osmoză inversă este mai ridicată;
4. Pentru studiul proceselor de nanofiltrare și de osmoză inversă s-a studiat dinamica acestora, stabilindu-se relațiile cantitative și calitative între parametrii care caracterizează funcționarea membranelor de nanofiltrare și a membranelor de osmoză inversă;
5. Pentru a mări eficiența de filtrare a membranelor, s-au dezvoltat noi tipuri de membrane, care prezintă o rezistență mai mare la colmatare, la temperaturi mai ridicate și la un pH extrem și o permeabilitate ridicată; de parcurs pentru deter
6. Pentru un tip de membrană, s-a prezentat logica și pașii ce trebuie parcurși pentru determinarea unor parametri geometrici și funcționali. Acest algoritm poate fi extins și la alte tipuri de membrane, ținând cont de particularitățile geometrice și funcționale ale acestora;

C. Cu privire la verificarea experimentală a teoriilor abordate

1. Pentru studierea procesului de filtrare, utilizând membrane de nanofiltrare și de osmoză inversă, s-a urmărit realizarea unor condiții experimentale în care să se poată simula diferite situații de funcționare pentru diferite tipuri de membrane, în diferite condiții de funcționare;
2. Atât pentru documentare, cât și pentru realizarea unei părți din experiențe, au fost efectuate mai multe stagii de mobilitate, pe o perioadă totală de un an, în Laboratorul de Protecție a Mediului din cadrul Departamentului de Tehnologii în Protecția Mediului, de la Universitatea din Cádiz, Spania;
3. O altă parte din documentare, cât și pentru realizarea altor experiențe, s-au realizat în cadrul Laboratorului de Echipamente pentru Protecția Mediului, din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România;
4. În ceea ce privește tehnica experimentală s-au utilizat două standuri modernizate, unde s-a studiat eficiența procesului de filtrare, astfel:
 - În Laboratorul de Protecție a Mediului din cadrul Departamentului de Tehnologii în Protecția Mediului, de la Universitatea din Cádiz, Spania, au fost realizate experiențele pe două tipuri de membrane ceramice de nanofiltrare (NF), una comercială (MCNF TiO₂) și una modificată (MCNFM TiO₂), aceasta din urmă fiind un prototip la care a fost modificată suprafața sa activă de filtrare, folosindu-se reactivi Grignard (GR). Acest model a fost realizat în cadrul celui de-al șaptelea program-cadru European - Grant nr. 180909;
 - În Laboratorul de Echipamente pentru Protecția Mediului, din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România, au fost realizate experiențele pe un stand de

laborator dotat cu membrana polimerică pentru studiul procesului de osmoză inversă (OI), care include și celula de flux pentru studierea membranelor plate și a fenomenului de colmatare;

5. Pentru realizarea experiențelor proiectate în cadrul tezei de doctorat, acestea au fost grupate în trei loturi experimentale diferite (unul polifactorial, unul trifactorial și unul bifactorial);
6. Au fost aleși cei mai reprezentativi contaminanți pentru apă, pentru a simula, în condiții cât mai reale, procesul de nanofiltrare și de osmoză inversă, respectiv peptona și acidul humic AH;
7. Parametrii urmăriți au fost aleși astfel încât să caracterizeze cât mai bine funcționarea membranelor și care au putut fi determinați prin utilizarea de instalații și aparate de măsură moderne (Conductivitatea, Turbiditatea, Carbonul organic total - COT; Absorbția de ultraviolete – UVA la 254 nm; Culoarea; Debitul de permeat; Debitul de concentrat) sau prin intermediul relațiilor de calcul (Gradul de rejecție conductivitate, Gradul de rejecție turbiditate, Gradul de rejecție COT, Gradul de rejecție UVA, Gradul de rejecție culoare, Fluxul de permeabilitate);
8. Mărimile măsurate pe standurile de laborator și parametrii calculați au fost analizate și reprezentate grafic, rezultând concluzii cu privire la influența exercitată de către: parametrii constructivi (suprafața activă), parametrii funcționali (presiunea de alimentare, viteza transversală de filtrare), dar și de către compoziția soluției utilizate pentru filtrare (cantitatea de AH, cantitatea de peptonă, cantitatea de Ca și pH-ul) asupra procesului de filtrare;

D. Cu privire la caracterul original al lucrării

1. Pentru determinarea vitezelor transversale de filtrare (CFV) la membrana polimerică de osmoză inversă (MPOI), a fost elaborată o procedură completă pentru determinarea valorii secțiunii transversale active a membranei spirală. Această procedură a însumat secțiuni/pași de calcul preluați din literatura de specialitate, dar și deducții proprii;
2. Pentru evidențierea eficienței procesului de filtrare, pentru două dintre membranele ceramice de nanofiltrare utilizate, respectiv MCNF și MCNFM, s-a proiectat și executat un lot de experiențe (lotul doi) în cadrul cărora s-a utilizat metoda de analiză spectroscopică utilizând o matrice de excitație-emisie;
3. Celula de flux, utilizată în cadrul determinărilor experimentale, este un model unicat care a fost realizat din plexiglas în cadrul fabricii de construcții mecanice sub presiune BAHAMEC S.L din PuertoReal (Cádiz), Spania. Pe instalația care cuprinde celula de flux s-a studiat procesul de colmatare al membranelor, pentru a pune în evidență procesul de colmatare în timp a membranelor de filtrare (lotul trei de experiențe);
4. Vizualizarea procesului de colmatare al membranelor, s-a făcut prin evaluarea hidrodinamică a suprafeței unei membrane polimerice de OI, cu configurație plană, folosind diverse particule pentru vizualizarea procesului de filtrare în celula de flux. Acest set de experimente a fost analizat din punct de vedere imagistic, concepând în acest scop o instalație de măsurare și un procedeu de prelucrare a imaginilor/filmului privind filtrarea prin osmoză inversă. Pentru asigurarea acurateții măsurătorilor, calculelor și aproximărilor logice, s-au realizat comparații cu modele existente (verificate), iar diferențele au fost nesemnificative;
5. În urma experimentelor efectuate s-au stabilit corelații matematice între parametrii care influențează procesul de filtrare și parametrii urmăriți;
6. Modelele matematice elaborate, pentru seturi de valori de ordinul zecilor de mii, verificate atât din punct de vedere al valorilor reale, cât și din punct de vedere al coeficienților de regresie (coeficienți apropiați de valoarea 1), demonstrează cantitatea și calitatea foarte bună a datelor experimentale, respectiv a mărimilor măsurate și calculate. De asemenea, acest lucru confirmă și modul riguros de proiectare, concepere, realizare și interpretare a experiențelor;
7. Modificarea suprafeței active a membranei ceramice de nanofiltrare cu TiO_2 , prin metoda prezentată sau prin orice altă metodă, a demonstrat și demonstrează că se poate, creșterea suprafeței active de filtrare a membranelor de nanofiltrare, confirmată prin creșterea cu diferite procente (până la 60 %) a parametrilor de funcționare (parametri măsurați sau calculați). Concluziile pot fi extinse și la alte tipuri de membrane;
8. Studiul fenomenului, nedorit, de colmatare al membranelor, fenomen care reduce durata și eficiența în funcționare al membranelor de filtrare, s-a făcut pe o instalație concepută în cadrul Laboratorului de Echipamente pentru Protecția Mediului, din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România. Metoda de lucru a fost concepută la nivelul laboratorului și confirmată prin calcule și modele matematice realizate și elaborate;

E. Cu privire la căile de dezvoltare ulterioară a cercetării

1. Având în vedere tendințele actuale privind procesul de filtrare, este necesar să se studieze în continuare acest proces atât pentru nanofiltrare, cât și pentru osmoză inversă pe diferite tipuri de membrane, montate în diferite instalații de filtrare;
2. Colmatarea membranelor este o problemă importantă pentru care trebuie să se facă studii în continuare în vederea reducerii acestui efect nedorit, care afectează negativ performanța membranelor;
3. Ținând seama că teoretic și experimental s-au stabilit o serie de corelații între diferiți parametri, care se referă la: construcția membranei, funcționarea membranei, parametrii care caracterizează soluția care trebuie filtrată (tipul de contaminant, cantitatea acestuia, presiunea din instalația de filtrare, viteza transversală de filtrare, cantitatea de Ca din soluție și pH-ul soluției), dar insuficienți pentru a extinde concluziile pentru orice tip de membrană și orice tip de contaminant, este necesară continuarea cercetărilor experimentale de laborator pe alte tipuri de instalații și pe alte tipuri de membrane, pentru alte tipuri de contaminanți, pentru a se putea extinde cu precizie aceste corelații;

4. Atât datele teoretice cât și cele experimentale, utilizate și obținute în cadrul acestei teze de doctorat, pot constitui un material util, de plecare, în abordarea altor teme similare din domeniu, cu scopul de a optimiza instalațiile și procesul de filtrare în întregime;

F. Valorificarea cercetărilor realizate

I. Articole publicate în reviste cotate ISI:

1. Narcis Barsan, Ion Joita, Marius Stanila, Cristian Radu, **Mihaela Dascalu**, *Modelling wastewater treatment process in a small plant using a sequencing batch reactor (SBR)*, Environmental Engineering and Management Journal, Julie 2014, Vol.13, Nr. 7, 1561-1566, IF = 1,096;
2. Mariana Turcu, Narcis Bârsan, Emilian Moșneguțu, **Mihaela Dascălu**, Dana Chițimuș, Cristian Radu, *Application of the flocculation process for the industrial wastewater treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, Ianuarie 2016, Vol. 16, Nr. 1, IF = 1,096;
3. **Mihaela-Elena Dascalu**, David AmayaVías, Valentin Nedeff, Juan Antonio López-Ramírez, *Characterization studies of a new ceramic nanofiltration membrane with fouling resistant properties for efficient water treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 15, 2016, Nr. 7, IF = 1,096;
4. **Mihaela-Elena Dascălu**, Juan Antonio López-Ramírez, Valentin Nedeff, Emilian Moșneguțu, Dragos Rusu, *Application of excitation emission matrixes spectroscopy to study humic acids rejection with TiO₂ nanofiltration membrane with en larged area*, Scientific Study&Research – Chemistry&Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, Vol.19, Nr. 3, (acceptat, apare în Septembrie 2018).

II. Articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale:

1. **Mihaela-Elena Dascălu**, Emilian Moșneguțu, Valentin Nedeff, Alexandra-Dana Chițimuș, Narcis Bârsan, *Studies concerning the behavior of the suspended solids in the mixing process*, Journal of Engineering Studies and Research, Vol. 21, 2015, No. 4.

III. Articole susținute la conferințe și publicate în volumele conferințelor:

Conferințe internaționale în străinătate:

1. **Mihaela-Elena Dascalu**, Valentin Nedeff, Juan Antonio LópezRamírez, *Caracterización del funcionamiento de una nueva membrana cerámica de nanofiltración modificada en su capa activa*, mod publicare: extins (prezentare), 24 - 25 Noiembrie, 2015, Cádiz, Spania;
2. **M.E., Dascalu, V.**, Nedeff, J.A. LópezRamírez, *Comparison of fouling resilience of two ceramic nanofiltration membranes of TiO₂ with enlarged surface*, The 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, mod publicare: extins (poster, prezentare), 13-16 Iunie, 2016, Jerez de la Frontera, Spain.

Conferințe internaționale în țară:

1. **Mihaela-Elena Dascălu**, Valentin Nedeff, Emilian Moșneguțu, Mirela Panainte-Lehăduș, Oana Irimia, *Studies concerning the methods of evaluation of the mixing process efficiency*, Second International Conference of Natural and Anthropic Risks (ICNAR), mod publicare: rezumat (prezentare), 04 - 07 Iunie 2014, Bacău, România;
2. **Mihaela-Elena Dascalu**, Valentin Nedeff, Juan Antonio Lopez Ramirez, *Effect of operating conditions on new kind of increased surface ceramic nanofiltration membranes*, The 11th International Conference OPROTEH, mod publicare: rezumat (poster), 4 - 6 Iunie, 2015, Bacău, România;
3. **Mihaela-Elena Dascalu**, Valentin Nedeff, Emilian Moșnegutu, *Studies concerning the behavior of the suspended solids in the mixing process*, The 11th International Conference OPROTEH, mod publicare: rezumat (poster), 4 - 6 Iunie, 2015, Bacău, România;
4. **Dascalu Mihaela-Elena**, Moșnegutu Emilian, Valentin Nedeff, Lopez-Ramirez Juan Antonio, *Application of excitation-emission matrix spectroscopy for humic acids removal with two TiO₂ ceramic nanofiltration membranes with increased surface*, The 12th International Conference OPROTEH, mod publicare: rezumat (poster), 2 - 4 Iunie, 2016, Bacău, România;
5. **Dascalu Mihaela-Elena**, Moșnegutu Emilian, Nedeff Valentin, Lopez-Ramirez Juan Antonio, *Use of EEM spectroscopy to assess humic acids rejection with a ceramic nanofiltration membrane*, OPROTEH 2018 The International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building, mod publicare: rezumat (poster), June 27-29, 2018, Bacău, România;
6. F. M. Nedeff, **M.E. Dascalu**, C. Tomozei, A. Fînaru, *Etude concernant les proprietes acoustiques des matériaux recyclables*, COFRROCA, mod publicare: rezumat (poster), June 27-29, 2018, Bacău, România.

IV. Participare cursuri/seminarii/module de studiu/module de cercetare:

1. **EBSCOhostResearchDatabases Trening Session**, 4 Noiembrie 2013, Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România;
2. **Jornada de edificación y ruido**, 5 Martie 2015, Ayuntamiento de Malaga, Spania.

V. Contracte de cercetare:

1. Contract nr 8/02.11.2016, Colectare de date de trafic pentru elaborarea “Planului de mobilitate urbană durabilă Bacău”, (membru în echipă).

VI. Burse de studii doctorale și stagii de pregătire

1. **02 Februarie – 29 Mai 2015**: Realizarea unui stagiului de plasament Erasmus la Universitatea din Cádiz, Spania – „Documentare cu privire la procesul de amestecare în tratarea și epurarea apei”;
2. **31 Iulie - 18 Decembrie 2015**: Realizarea unui stagiului de plasament Erasmus la Universitatea din Cádiz, Spania – „Lucrări practice în laborator cu membrane de nanofiltrare”;
3. **18 Februarie - 13 Mai 2016**: Realizarea unui stagiului de plasament Erasmus la Universitatea din Cádiz, Spania – „Lucrări practice în laborator cu membrane de nanofiltrare”.

VII. Referate prezentate

1.	<i>Utilizarea tehnologiilor cu membrane pentru a îmbunătăți tratarea apei potabile (23.07.2015);</i>
2.	<i>Stabilirea bazei tehnice de cercetare privind tema: Studii pentru caracterizarea funcțională și hidrodinamică a membranelor de nanofiltrare în tratarea apei (01.02.2016);</i>
3.	<i>Rezultate experimentale obținute privind tema: Studii pentru caracterizarea funcțională și hidrodinamică a membranelor de nanofiltrare în tratarea apei (12.07.2016).</i>

VIII. Examenе sustinute

1.	<i>Modelare fizică și principii privind achiziția și prelucrarea datelor experimentale;</i>
2.	<i>Noțiuni și norme de legislație a drepturilor de proprietate intelectuală și de etică în cercetare;</i>
3.	<i>Modelare matematică și principii privind simularea numerică;</i>
4.	<i>Managementul proiectelor de cercetare științifică.</i>
Proiect de cercetare științifică:	
1. <i>Studii și cercetări cu privire la formarea amestecurilor în procesele de tratare și epurare a apelor uzate (prezentare Bacău 2014);</i>	
2. <i>Studiu comparativ între membranele ceramice de nanofiltrare și de osmoză inversă pentru tratarea eficientă a apei (prezentare Cadiz 2017).</i>	

BIBLIOGRAFIE

- [1]. Andronic Luminița, Duță Anca, Analize fizico-chimice și metode avansate de epurare a apelor uzate, Universitatea Transilvania din Brașov, Brașov, 2013;
- [2]. Ashbolt Nicholas J. , Microbial Contamination of Drinking Water and Human Health from Community Water Systems, Curr Envir Health Rpt, 2, 2015, 95–106;
- [3]. Bădăluță Minda Codruța, Crețu Gheorghe, Bazele gospodăririi apelor, Orizonturi Universitare, 2010;
- [4]. Bârsan Narcis, Nedeff Valentin, Moșneguțu Emilian, Lazăr Gabriel, Epurarea apelor uzate menajere în stații de epurare de capacitate mică, Editura Alma Mater Bacău, ISBN 978-606-527-213-2;
- [5]. Bellona Christopher, Membrane Filtration – Reverse Osmosis and Nanofiltration, Department of Civil and Environmental Engineering - Clarkson University, online: http://www.rit.edu/affiliate/nysp2i/sites/rit.edu.affiliate.nysp2i/files/nys2pi_metal_roundtable_bellona.pdf;
- [6]. Bhuta Haresh, Advanced Treatment Technology and Strategy for Water and Wastewater Management, XH2O Solutions Pvt. Ltd., Ahmedabad, India, Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse, 2014, Elsevier Ltd;
- [7]. Bick Amos, Gillerman Leonid, Manor Yossi, Oron Gideon, Economic Assessment of an Integrated Membrane System for Secondary Effluent Polishing for Unrestricted Reuse, Water 4, 219-236, 2012;
- [8]. Chen Li, Yu Yang, Ye Liu, Li-an Hou, Removal of PhACs and their impacts on membrane fouling in NF/RO membrane filtration of various matrices, Journal of Membrane Science 548, 439–448, 2018;
- [9]. Chun Youngpil, Zaviska François, Sung-Jo Kim, Dennis Mulcahy, Euntae Yang, In S. Kimb, Linda Zou, Fouling characteristics and their implications on cleaning of a FO-RO pilot process for treating brackish surface water, Desalination, 394, 2016, 91-100;
- [10]. Chuyang Y. Tang, Young-Nam Kwon, James O. Leckie, Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid—Effects of solution composition and hydrodynamic conditions, Journal of Membrane Science 290, 2007, 86–94;
- [11]. Cîrțînă Daniela, Studiu asupra unor tehnologii de denitrificare a apei potabile, Analele Universității “Constantin Brâncuși” din Târgu Jiu, Seria Inginerie, Nr. 1/2009;

- [12].Dascălu Mihaela-Elena, Vias David Amaya, Nedeff Valentin, López-Ramírez Juan Antonio, Characterization studies of a new ceramic nanofiltration membrane with fouling resistant properties for efficient water treatment, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, Vol. 15, Issue 7, 1629-1634, 2016;
- [13].Deac A., Iacob C.A., Reverse osmosis, the optimal solution for water treatment with membranes technology, *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*, Vol. 10, 59, Special Issue, No. 1 – 2017;
- [14].Diez González Teresa, Cristina de la Macorra García, Utilización de membranas como tratamientos terciarios para regeneración de aguas residuales: MEMBRANAS CERÁMICAS, *Revista Tecnológica y desarrollo*, Volumul XII, UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO - Escuela Politécnica Superior Villanueva de la Cañada (Madrid), ISSN: 1696-8085, 2014
- [15].Enev Vojtěch, Pospíšilová Eubica, Klučáková Martina, Liptaj Tibor and Doskočil Leoš, Spectral Characterization of Selected Humic Substances, *Soil & Water Res.*, 9, 2014 (1): 9–17;
- [16].García-Vaquero M.N., López-Ramírez J.A., Influence of organic fouling and operating conditions on nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in natural waters, *Water Science & Technology: Water Supply*, 11, 2011, 473-480;
- [17].García-Vaquero N., Lee E.N., Jiménez Castañeda R., Cho J., López-Ramírez J.A., Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility, *Desalination*, 347, 2014, 94–102;
- [18].Herția (Roman) Cornelia Diana, Evaluarea expunerii la trihalometani din apa potabilă și riscurile asupra stării de sănătate, *Universitatea „Babeş-Bolyai” Cluj-Napoca, Facultatea de Știința și Ingineria Mediului, Cluj Napoca*, 2013, [http://enviro.ubbcluj.ro/cercetare/CUANTUMdoc%20pdf/Herția%20\(Roman\)%20Cornelia%20Diana%20rezumat%20teza%20de%20doctorat.pdf](http://enviro.ubbcluj.ro/cercetare/CUANTUMdoc%20pdf/Herția%20(Roman)%20Cornelia%20Diana%20rezumat%20teza%20de%20doctorat.pdf);
- [19].Hosseinabadi S. Rezaei, Wyns K., Meynen V., Carleer R., Adriaensens P., Buekenhoudt A., Van der Bruggen B., Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 454, 496–504, 2014;
- [20].Hosseinabadi Sareh Rezaei, Wyns Kenny, Buekenhoudt Anita, Van der Bruggen Bart, Ormerod Dominic, Performance of Grignard functionalized ceramic nanofiltration membranes in Separation and Purification Technology, 2015, 147, 320-328;
- [21].Hotchkies W. James, P.Eng., Immersed membrane technology eliminating barriers to land development, *General Manager - Land Development Systems, ZENON Municipal Systems Inc.*, 3239 Dundas Street West, Oakville, Ontario L6M 4B2 Canada, September 2000;
- [22].Ianculescu Ovidiu, Gheorghe Ionescu, Raluca Racoviteanu, *Epurarea apelor uzate*, Editura MATRIX ROM Bucuresti, ISBN: 9736853330, 2001;
- [23].International Water Association, <https://www.thesourcemagazine.org/new-web-tool-launched-track-surface-water/>, februarie 2018
- [24].Jinescu, Gh., ș.a., *Dinamica fluidelor reale în instalațiile de proces*, Editura SemnE, București, 2001;
- [25].Johnson Jon, Markus Busch, *Engineering Aspects of Reverse Osmosis Module Design*, Lenntech bv, 2009;
- [26].Khan Sardar, Shahnaz Maria, Jehan Noor, Rehman Shafiqur, M. Tahir Shah, Islamud Din, Drinking water quality and human health risk in Charsadda district, Pakistan, *Journal of Cleaner Production* 60, 2013, 93-101;
- [27].Kim Sewoon, Kyoung Hoon Chu, Yasir A.J. Al-Hamadani, Chang Min Park, Min Jang, Do-Hyung Kim, Miao Yu, Jiyong Heo, Yeomin Yoon, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal* 335, 2018, 896-914;
- [28].Lee B.-M., Seo Y.-S., Hur, J.: Investigation of adsorptive fractionation of humic acid on graphene oxide using fluorescence EEM-PARAFAC in: *Water Research*, 2015, 73, 242-251;
- [29].Li, W.T., Chen, S.Y., Xu, Z.X., Li, Y., Shuang, C.D., Li, A.M.: Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study in: *Environmental Science Technoogy*, 2014, 48 (5), 2603-2609;
- [30].Liu, T., Chen, Z.L., Yu, W.Z., You, S.J.: Characterization of organic membrane foulants in a submerged membrane bioreactor with pre-ozonation using three-dimensional excitationemission matrix fluorescence spectroscopy in: *Water Research*, 2011, 45 (5), 2111-2121;
- [31].Lopez-Ramirez J.A., Sahuquillo S., Sales D., Quiroga J.M., Pre-treatment optimisation studies for secondary effluent reclamation with reverse osmosis, *Water Research* 37 (2003) 1177–1184, January 2002;
- [32].López-Ramírez Juan Antonio, Diego Sales Márquez, José María Quiroga Alonso, Comparison studies of feedwater pre-treatment in a reverse osmosis pilot plant, *Desalination* 144 (2002) 347–352;
- [33].Lungar N., Bodor K., Pacala A., Landi D., Vlaicu I., Manea F., Drinking water treatment using a groundwater source-assessment of three technological variants through pilot-scale investigations, *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, Vol 209, ISSN 1743-3541 (on-line), 2016;
- [34].Mămăligă Ioan, *Curs tehnici de separare a sistemelor omogene*, http://www12.tuiasi.ro/users/110/Curs_Tehnici%20moderne%20de%20separare.pdf;
- [35].Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N., Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects in *Desalination*, 2015, 356, 226–254.

- [36].Mustafa G., K. Wyns, P. Vandezande, A. Buekenhoudt, V. Meynen, Novel grafting method efficiently decreases irreversible fouling of ceramic nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 470, 2014, 369–377.
- [37].Mustafa Ghulam, Wyns Kenny, Buekenhoudt Anita, Meynen Vera, Antifouling grafting of ceramic membranes validated in a variety of challenging wastewaters, *Water Research* 104, 2016, 242-253;
- [38].Naoko Ogawa, Katsuki Kimura, Yoshimasa Watanabe, Membrane fouling in nanofiltration/reverse osmosis membranes coupled with a membrane bioreactor used for municipal wastewater treatment, *Desalination and Water Treatment*, 18, 2010, 292–296;
- [39].Nedeff V., Măcărescu B., Geamăn V., *Ingineria și protecția mediului în industrie*, Editura Tehnică - Info, Chișinău, 2003;
- [40].Nerger Bryan A., Peiris Ramila H., Moresoli Christine, Fluorescence analysis of NOM degradation by photocatalytic oxidation and its potential to mitigate membrane fouling in drinking water treatment, *Chemosphere* 136 140–144, 2015;
- [41].Peña-Méndez Eladia M., Havel Josef, Patočka Jiří, Humic substances □ compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine, *Journal of Applied Biomedicine*, 3:13-24, 2005;
- [42].Pontié Maxime, Awad Sary, Tazerout Mohand, Chaouachi Oumaïma, Chaouachi Béchir, Recycling and energy recovery solutions of end-of-life reverse osmosis (RO) membrane materials: A sustainable approach, *Desalination* 423, 30–40, 2017;
- [43].Popa g. Melania – Dana, Metode neconvenționale, ecologice, de epurare a apelor uzate, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj-Napoca, Facultatea de Zootehnie și Biotehnologii, Cluj-Napoca, 2011;
- [44].Puhlfürß P., Voigt A., Weber R., Morbé M., Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da, *Journal of Membrane Science*, 174, 2000, 123–133;
- [45].Qianhong She, Wang Rong, Fane Anthony G., Tang Chuyang Y., Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review, *Journal of Membrane Science* 499, 201–233, 2016;
- [46].Quang, V.L., Kim, H.-C., Maqbool, T., Hur, J.: Fate and fouling characteristics of fluorescent dissolved organic matter in ultrafiltration of terrestrial humic substances in *Chemosphere*, 2016, 165, 126-133;
- [47].Racovițeanu Gabriel, Teoria decantării și filtrării apei, Matrix Rom București ISBN 973-685-541-4, Ediția 2003;
- [48].Rădulescu Delia Mihaela, „Modelarea și simularea unui sistem cu rezervoare folosit la neutralizarea pH-ului apei uzate”, Universitatea Politehnică București, Revista Română de Informatică și Automatică, vol. 21, nr. 1, 2011;
- [49].Ristea Mihail, „Contribuții la studiul procesului de separare aerodinamică a amestecurilor solide cu aplicații în industria alimentară”, Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, Bacău 2014;
- [50].Rodríguez F.J., Schlenger, P., García-Valverde M.: A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances in: *Science of the Total Environment*, 476–477, 2014, 718–730;
- [51].Rogoveanu (Radosavlevici Iuliana), Dan Niculae ROBESCU, Epurarea apelor uzate utilizând tehnologii membranare, Universitatea Politehnică București, Ecoterra, no. 29, 2011;
- [52].Ruiz-García A., Melián-Martel N., Mena V., Fouling characterization of RO membranes after 11 years of operation in a brackish water desalination plant, *Desalination* 430, 180–185, 2018;
- [53].Saint-Jacques Nathalie, Parker Louise, Brown Patrick and Dummer Trevor JB, Review: Arsenic in drinking water and urinary tract cancers: a systematic review of 30 years of epidemiological evidence, Saint-Jacques et al. *Environmental Health* 2014, 13:44;
- [54].Shao, S., Liang, H., Qu, F., Yu, H., Li K., Li, G.: Fluorescent natural organic matter fractions responsible for ultrafiltration membrane fouling: Identification by adsorption pretreatment coupled with parallel factor analysis of excitation–emission matrices in: *Journal of Membrane Science*, 2014, 464, 33-42;
- [55].Spiridon Razvan, Desalinizarea apei, Revista online GREENLY, 2012, online la: <http://greenly.ro/apa/desalinizarea-apei>;
- [56].Strathmann H., Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment, Institute of Chemical Engineering, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, Sustainability Science and Engineering, Elsevier B.V., Volume 2 ISSN 1871-2711, 2010;
- [57].Tejedor Carlos, Módulo Desalación - Introducción a la Desalación por ósmosis inversa. Conceptos Básicos, Edición 2008.
- [58].Țirțoacă (Irimia), Oana Mirela Panainte, Gabriel Lazăr, Coordonator: Valentin Nedeff, Colecția: Procedee și tehnici de protecția mediului, Editura Alma Mater Bacău 2014;
- [59].Tzotzi Ch., Pahiadaki T., Yiantsios S.G., Karabelas A.J., Andritsos N., A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes, *Journal of Membrane Science* 296, 171–184, 2007;
- [60].Urdă A., Angelescu E., Săndulescu I. – *Chimie Tehnologică Generală, partea I*, Editura Universității din București, 2002 (reeditată 2005), http://www.unibuc.ro/prof/urda_a/docs/2013/iun/05_13_03_31tema_5.pdf;
- [61].Valencia, S., Marín, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H.: Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid in: *Science of the Total Environment*, 2013, 207-214;
- [62].Wongsasuluk Pokkate, Srilert Chotpantararat, Wattasit Siriwong, Mark Robson, Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand, *Environ Geochem Health*, 2014, 36,169–182;
- [63].Yukiko Senga, Satoshi Moriai, Chika Naruoka, Ryoma Nedachi, Shigeharu Terui, Characterizing the photochemical degradation of aquatic humic substances from a dystrophic lake using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in: *The Japanese Society of Limnology*, 2016.

- [64]. Zhuonan Song, Mahdi Fathizadeh, Yi Huang, Kyoung Hoon Chu, Yeomin Yoon, Lei Wang, Weiwei L. Xu, Miao Yu, TiO₂ nanofiltration membranes prepared by molecular layer deposition for water purification in: Journal of Membrane Science, 2016, 510, 72–7.
- [65]. ***Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi, http://old.unibuc.ro/prof/urda_a/docs/2012/dec/18_14_03_57tema_6_-_alcani.pdf;
- [66]. ***Buletin informativ HYDAC Romania, Nr. 1 / 2009, http://www.hydac.ro/resurse/formulare/HYDAC_News.pdf, online la 17.04.2018;
- [67]. ***GLOBAL WATER CRISIS: THE FACTS, <http://inweh.unu.edu/wp-content/uploads/2017/11/Global-Water-Crisis-The-Facts.pdf>, 2017.
- [68]. ***Hotararea de Guvern nr. 100/2002 – calitatea apelor de suprafata utilizate pentru potabilizare, online la http://www.apetrata.ro/files/userfiles/files/21-LEGISLATIE_MEDIU_HG_100_2002_Calitate_Ape_suprafata_potabilizare.pdf;
- [69]. ***http://adevarul.ro/news/societate/desalinizarea-apei-mare-8211-solutie-secetei-1_50abd9f87c42d5a6638148f5/index.html;
- [70]. ***<http://cesamancam.ro/hidroxid-de-sodiu-e524.html>
- [71]. ***<http://cito.cellnet.org/PressRoom/graphics/flatsheetmembranebioreactors/pages/03-FlatSheetMembrane03.htm>.
- [72]. ***<http://cv-water.ro/statii-tratare-apa-proces/instalatii-de-osmoza-inversa-pentru-industrie/>
- [73]. ***<http://echipamentedelaborator.ro/produs/balanta-analitica-kern-abj-220-4nm/>;
- [74]. ***<http://energy-center.ro/actualitate-news/prima-statie-de-desalinizare-prin-osmoza-inversa-din-lume-alimentata-din-surse-regenerabile-de-energie/>, 2016;
- [75]. ***<http://omicron.ch.tuiasi.ro/IDEI368/docs/sintezaID368-2009-1.pdf>;
- [76]. ***<http://publications.europa.eu/webpub/eca/special-reports/drinking-water-12-2017/ro/>
- [77]. ***[http://ro.skalar.com/produse/analizoarele-pentru-carbon-organic-total-si-azot-total](http://ro.skalar.com/produse/analizoarele-pentru-carbon-organic-total-si-azot-total;);
- [78]. ***<http://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/polymeric-membranes-porous-non-porous/>
- [79]. ***<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552e.pdf>, The United Nations World Water Development Report 2017, accessed February 17, 2018;
- [80]. ***<http://wikiminiforchem.blogspot.ro/2014/10/ultrafiltration-nanofiltration-and.html>
- [81]. ***<http://www.acciona-agua.com/areas-of-activity/projects/dc-water-treatment-plants/swro/carboneras/>
- [82]. ***<http://www.analiticlaboratory.ro/phmetre-portabile-seria-profiline/>
- [83]. ***<http://www.apafiltrata.com/notiuni-generale-despre-apa-potabila-date>
- [84]. ***<http://www.apafiltrata.com/osmoza-inversa-explicatii-principiu-ultrafiltrare-explicatii->
- [85]. ***[http://www.apetrata.ro/ro/consultanta](http://www.apetrata.ro/ro/consultanta;);
- [86]. ***http://www.ascomi.ro/pc/media/NOBEL_osmoza.pdf
- [87]. ***<http://www.asynt.com/wp-content/uploads/2014/03/100.pdf?x54455>
- [88]. ***<http://www.bastechinternational.com/es/bastech-patentes.php>
- [89]. ***http://www.bio.uaic.ro/studenti/cursuri/biofizica/docu/LAB_4_spectrofotometrie.pdf
- [90]. ***<http://www.biofac.dk/products/peptone/>
- [91]. ***<http://www.chimiamediului.ro/2009/09/04/apa-potabila/>
- [92]. ***<http://www.computerica.ro/edraw-mind-map-create-diagrame-scheme-bloc/>
- [93]. ***<https://www.wwdmag.com/monitoring-systems/practical-solution-real-time-organic-monitoring>
- [94]. ***<http://www.cttecotech.ro/pdf/fisamembrane.pdf>
- [95]. *** <http://www.processinstruments.ro/produse/analizor-uv254/>
- [96]. ***<http://www.e-learn.ro/tutoriale/gimp/41.htm>;
- [97]. ***http://www.elearning.masterprof.ro/lectiile/primara/lectie_02/distribua_apei_la_nivelul_globului.html
- [98]. ***http://www.elearning.masterprof.ro/lectiile/primara/lectie_02/distribua_apei_la_nivelul_globului.html;
- [99]. ***<http://www.gandul.info/magazin/cum-va-arata-lumea-in-2050-15-motive-de-ingrijorare-14951744>, online in 13.04.2018
- [100]. ***<http://www.giangrandi.ch/soft/spiral/spiral.shtml>
- [101]. ***<http://www.humicin.com.ro/despre/acidul-humic/>
- [102]. ***http://www.hydac.ro/resurse/formulare/HYDAC_News.pdf
- [103]. ***<http://www.inopor.com/en/products/ceramic-nanofiltration.html>
- [104]. ***http://www.isim.ro/nucleu/nucleu204/documente/PN204%20-%20Raport%20faza%201%20_site.pdf
- [105]. ***<http://www.jasco.ro/produse/spectroscopie/fp-8000-spectrofluorimetrie>
- [106]. ***http://www.katalin-nohse.ro/tratare_ape.php;
- [107]. ***http://www.labfriend.com.au/content/images/thumbs/0602097_portable-ph-meter-ph-3210-ph-3310.jpg
- [108]. ***<http://www.labsavers.com.au/images/spectra2.png>
- [109]. ***<http://www.lenntech.com/membrane-systems-management.htm>
- [110]. ***<http://www.meat-milk.ro/tehnologii-neconventionale-de-membranare-pentru-prelucrarea-laptelui/>
- [111]. ***<http://www.nitech.ro/produse/aparate-multi-parametru-de-laborator/multi-9310-9420-ids-9430-ids-566.html>
- [112]. ***<http://www.nitech.ro/produse/conductometre-portabile/profiline-cond-3110-3210-3310-107.html>

- [113]. <http://www.nitech.ro/produse/ph-metre-portabile/profiline-ph-3110-3210-3310-290.html>
- [114]. <http://www.nitech.ro/produse/turbidimetre-portabile/turb-430-ir-342.html>
- [115]. <http://www.ocio.net/estilo-de-vida/la-mejor-y-peor-agua-del-grifo-de-espana-segun-la-ocu/2/>, 2015;
- [116]. <http://www.punctulcritic.ro/ecaterina-matoi-deficitul-de-apa-in-mena-sursa-de-conflict-sau-cauza-a-migratiei.html>
- [117]. <http://www.qatarisbooming.com/article/qatar-achieves-desalination-breakthrough-first-renewable-energy-wind-farm>, 2016.
- [118]. <http://www.rasfoiesc.com/educatie/geografie/ecologie/TEHNOLOGII-AVANSATE-DE-TRATARE19.php>
- [119]. <http://www.riekemetals.com/highly-reactive-metals-and-organometallic-reagents>
- [120]. <http://www.romedic.ro/fotometru-nova-60-nova-spectroquant-aprobare-de-model-emis-de-brml-0H64504>;
- [121]. <http://www.scientia.ro/blogul-scientiari/3457-cata-apa-este-pe-terra.html>
- [122]. http://www.sim.utcluj.ro/stm/download/Procedee_separare/Cap_5.pdf
- [123]. <http://www.soil-biotics.com/files/7373-soilbiotics-humicacid.pdf>;
- [124]. <http://www.tetrapak.com/mx/processing/membrane-filtration/technology>
- [125]. <http://www.topfiltreapa.ro/cartuse-pentru-filtre-de-apa/membrane-pentru-osmoza-inversa/membrana-nanofiltru-purepro-nf-100-gpd/NF100>;
- [126]. http://www.unibuc.ro/prof/urda_a/docs/2013/iun/05_13_03_31tema_5.pdf, 2013;
- [127]. <http://www.wabag.com/the-company/the-wabag-group/wabag-romania/>
- [128]. http://www.wabag.com/wp-content/uploads/2012/04/WABAG_image_ro_2011_rev04_webversion.pdf
- [129]. <http://www.wateronline.com/doc/nanofiltration-the-up-and-coming-membrane-process-0001>, online 22octombrie 2015;
- [130]. <http://www.wesselmann-eng.de/index.php/en/products-energy/cross-flow-filtration>
- [131]. http://www12.tuiasi.ro/users/110/Curs_Tehnici%20moderne%20de%20separare.pdf
- [132]. <https://5.imimg.com/data5/PK/KQ/MY-863101/soya-peptone-250x250.jpeg>
- [133]. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_unei_statii_de_epurare.jpg
- [134]. <https://cormedic.ro/wp-content/uploads/2018/01/DISTILATOR-APA-GFL-2-4-LITRI-1.pdf>
- [135]. <https://despretot.info/ph-definitie/>
- [136]. https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_chloride#Water_treatment
- [137]. https://en.wikipedia.org/wiki/Grignard_reaction
- [138]. https://en.wikipedia.org/wiki/TableCurve_3D
- [139]. <https://filtro.ro/blog/totul-despre-apa-potabila-legi-parametrii-si-valori-maxime-admise>
- [140]. <https://hipertextual.com/2015/12/calidad-agua-de-grifo>, 2015;
- [141]. https://reliefweb.int/sites/reliefweb.int/files/resources/Global%20Programme%20Water%20Strategy%202017-2020_final.pdf
- [142]. https://ro.wikipedia.org/wiki/Acid_clorhidric
- [143]. https://ro.wikipedia.org/wiki/Calitatea_apei
- [144]. https://ro.wikipedia.org/wiki/Hidroxid_de_sodiu
- [145]. https://ro.wikipedia.org/wiki/Reactivi_Grignard;
- [146]. <https://water.usgs.gov/edu/watercycleromanian.html#global>
- [147]. <https://www.amex-lab.ro/balanta-analitica-kern-abj-220-4nm.html>
- [148]. <https://www.clubulfoto.com/nikon-d5200-in-test/>
- [149]. <https://www.gimp.org/>
- [150]. <https://www.kelp4less.com/shop/humic-acid-omri/>
- [151]. <https://www.knowreviewtip.com/specs-price/nikon-d5200/>
- [152]. https://www.nikon.ro/ro_RO/product/discontinued/digital-cameras/2016/d5200
- [153]. <https://www.prest.ro/produse/componente/membrane-osmotice/>
- [154]. <https://www.scribd.com/document/98104405/TEHNICI-DE-SEPARARE-CU-MEMBRANE>
- [155]. <https://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/TOC/C391-E079D.pdf>, 2014
- [156]. *****Lege nr. 311 din 28/06/2004 pentru modificarea si completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile Publicat in Monitorul Oficial, Partea I nr. 582 din 30/06/2004, online la <http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/20->**
- ;
- [157]. *****Lege nr. 458 din 8 iulie 2002 privind calitatea apei potabile Publicat in Monitorul Oficial, Partea I nr. 552 din 29 iulie 2002, online la [http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/19-legea_458_din_8-06-2002_calitatea_apei_potabile\(1\).pdf](http://www.apetratate.ro/files/userfiles/files/19-legea_458_din_8-06-2002_calitatea_apei_potabile(1).pdf);**
- [158]. *****Legea nr. 311 din 28 iunie 2004 pentru modificarea si completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile, http://www.rowater.ro/dacrisuri/Documente%20Repository/Legislatie/gospodaria%20apelor/LEGE%20311_28.06.2004.pdf online in 16.02.2018;**
- [159]. *****Legea nr. 458 din 8 iulie 2002 privind calitatea apei potabile, <https://foraje-pentru-apa.ro/download/lege-458-calitate-apa-potabila.pdf> online in 27.01.2018;**
- [160]. <http://aqua-monitor.appspot.com/>;

- [161].***Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene Update and SDG Baselines 2017, <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2017/launch-version-report-jmp-water-sanitation-hygiene.pdf>, accessed February 21, 2018;
- [162].***Raport proiect de cercetare exploratorie ID 368 - Procese combinate de epurare avansata a apelor uzate pentru eliminarea poluantilor organici persistenti si imbunatatirea biodegradabilitatii apelor uzate, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, 2009, <http://omicron.ch.tuiasi.ro/IDEI368/docs/sintezaID368-2009-1.pdf>;
- [163].***Safely managed drinking water - thematic report on drinking water 2017, <https://data.unicef.org/wp-content/uploads/2017/03/safely-managed-drinking-water-JMP-2017-1.pdf>, 2017;
- [164].***Scientific and technical conference - Water services and the new energy challenges, Palace of Parliament - Bucharest Romania, 2013;
- [165].***SNF Floerger Romania, POTABILIZAREA APEI, <http://www.floerger.ro/certificate/Potabilizarea%20apei.pdf>, 2014;
- [166].***Sterlitech Corporation, SEPA CF Cell Assembly and Operation Manual, USA, www.sterlitech.com, 2015;
- [167].***Tehnologii neconventionale de purificare a apei in vederea potabilizarii, online la: <http://cttecotech.ro/pdf/fisapotabilizare.pdf>, 2013;
- [168].***TRATAREA MODERNA A APEI, PROIECTE ITT, <http://www.danex.ro/prezentari/furnizorisiparteneri/40%20TRATAREA%20MODERNA.pdf>, 2011;
- [169].***Water for Africa » Initiative Consultancy Assignment, 2017 http://www.worldwatercouncil.org/sites/default/files/Thematics/Water_for_africa_2017_EN.pdf
- [170].***www.cttecotech.ro/pdf/fisapotabilizare.pdf;
- [171].***www.wabag.com/the-company/the-wabag-group/wabag-romania.
- [172].Oana Țirțocă (Irimia), Valentin Nedeff, Mirela Panainte, Gabriel Lazar. "Potabilizarea apelor. Procedee și tehnici de filtrare", Editura Alma Mater, Bacau, 2014, ISBN 978-606-527-355-9.
- [173].Hofs B., Ogier J., Vries D., Beerendonk E. F., Cornelissen E.R., (2011), Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, Separation and Purification Technology, 79, 365–374.
- [174].Wenzheng Yu , Teng Liu, John Crawshaw, Ting Liu, Nigel Graham, Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH, Water Research 139, 353-362, 2018.
- [175].***SEPA CF CELL ASSEMBLY & OPERATION MANUAL, <https://cdn.thomasnet.com/ccp/10096818/249377.pdf>;