



FONDUL SOCIAL EUROPEAN
Investește în oameni!
Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013
Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de INGINERIE



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Cercetări privind utilizarea generatoarelor sonice pentru extracția substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate

Research on the use of sonic generators for the extraction of hazardous substances from wastewaters and technological liquids

**Doctorand,
ing. Nicoleta MATEI (CIOBOTARU)**

**Conducător științific,
Prof. univ. dr. ing. Dan SCARPETE**

Seria I 6: Inginerie Mecanică Nr. 37

**GALAȚI
2017**



FONDUL SOCIAL EUROPEAN
Investește în oameni!
Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013
Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Inginerie



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Cercetări privind utilizarea generatoarelor sonice pentru extracția substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate

Research on the use of sonic generators for the extraction of hazardous substances from wastewaters and technological liquids

Doctorand,
ing. Nicoleta MATEI (CIOBOTARU)

Conducător științific: Prof. univ. dr. ing. Dan SCARPETE
Președinte comisie: Prof. univ. dr. ing. Eugen-Victor-Cristian RUSU
Referenți științifici: Prof. univ. dr. ing. Ion ION
Prof. univ. dr. ing. Lăcrămioara Diana ROBESCU
Conf. univ. dr. ing. Ileana-Cristina COVALIU

Seria I 6: Inginerie Mecanică Nr. 37

GALAȚI
2017



Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE

Seria U 1: **Filologie-Engleză**

Seria U 2: **Filologie-Română**

Seria U 3: **Istorie**



Cuvinte cheie

- extracție substanțe periculoase din ape și lichide tehnologice uzate;
- apă reziduală amoniacală;
- apă reziduală cu sulfuri;
- generatoare sonice;
- tratament ultrasonic;
- tratament sonic;
- decontaminare.

Cuprins

| | | |
|--|-----------|-----------|
| Introducere..... | v | xi |
| Capitolul 1. Stadiul actual al proceselor de extracție a substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate..... | 1 | 1 |
| 1.1. Tehnologii și instalații pentru decontaminarea apelor reziduale amoniacale..... | 1 | 2 |
| 1.1.1. Striparea și distilarea amoniacului..... | 1 | 3 |
| 1.1.2. Procese de membrană | 2 | 9 |
| 1.1.3. Procedee biologice de nitrificare-denitrificare..... | 3 | 11 |
| 1.1.4. Sorbția ionului amoniu prin schimb de ioni..... | 4 | 13 |
| 1.1.5. Procese de oxidare chimică a amoniacului..... | 4 | 15 |
| 1.1.5.1. Eliminarea amoniacului prin clorinare intermitent | 4 | 16 |
| 1.1.5.2. Oxidarea electro-chimică a amoniacului din apă | 5 | 17 |
| 1.1.5.3. Iradierea ultrasonică a apelor amoniacale..... | 5 | 18 |
| 1.2. Tehnologii și instalații pentru decontaminarea apelor reziduale cu sulfuri..... | 5 | 19 |
| 1.2.1. Tehnici de aerare și stripare cu aer a sulfurilor din ape uzate..... | 6 | 21 |
| 1.2.2. Reducerea conținutului de sulfuri din ape uzate prin procese de filtrare | 7 | 22 |
| 1.2.3. Sorbția ionilor de sulfură prin schimb de ioni..... | 7 | 23 |
| 1.2.4. Eliminarea sulfurilor din ape uzate prin metoda biologică | 7 | 23 |
| 1.2.5. Procese de oxidare a sulfurilor..... | 8 | 25 |
| 1.2.5.1. Neutralizarea sulfurilor din ape uzate prin oxidare chimică | 8 | 25 |
| 1.2.5.2. Iradierea ultrasonică a apelor uzate cu sulfuri..... | 8 | 26 |
| 1.3. Concluzii..... | 8 | 26 |
| Capitolul 2. Acțiunea undelor acustice asupra lichidelor..... | 10 | 29 |
| 2.1. Viteza de propagare a undelor acustice..... | 10 | 29 |
| 2.2. Atenuarea energiei acustice..... | 10 | 29 |
| 2.3. Impedanța acustică specifică | 10 | 30 |
| 2.4. Cavitația acustică..... | 10 | 30 |
| 2.4.1. Intensitatea ultrasonică | 11 | 33 |
| 2.4.2. Frecvența ultrasonică | 11 | 35 |
| 2.4.3. Temperatura și proprietățile fizice ale soluției tratate..... | 12 | 37 |
| 2.5. Concluzii..... | 12 | 38 |
| Capitolul 3. Tipuri de emițătoare de sunete și ultrasunete și utilizarea lor..... | 13 | 39 |
| 3.1. Generatoare acustice mecanice..... | 13 | 39 |
| 3.2. Generatoare ultrasonice piezoelectrice..... | 14 | 43 |
| 3.3. Generatoare ultrasonice magnetostriptive..... | 15 | 45 |
| 3.4. Concluzii..... | 16 | 48 |
| Capitolul 4. Instalațiile experimentale realizate și utilizate la tratarea apelor și lichidelor tehnologice uzate..... | 17 | 49 |
| 4.1. Instalația experimentală cu generator sonic mecanic..... | 17 | 49 |
| 4.1.1. Schema instalației..... | 17 | 49 |
| 4.1.2. Generatorul sonic mecanic experimental..... | 18 | 52 |

| | | |
|--|-----------|-----------|
| 4.1.2.1. Parametrii acustici ai generatorului sonic gazodinamic..... | 19 | 53 |
| 4.1.2.2. Măsurători acustice ale generatorului sonic gazodinamic..... | 19 | 57 |
| 4.1.2.3. Regimul de încălzire aplicat generatorului sonic gazodinamic..... | 20 | 60 |
| 4.2. Instalația experimentală cu generator ultrasonic piezoelectric..... | 21 | 64 |
| 4.2.1. Schema instalației..... | 21 | 64 |
| 4.2.2. Generatorul ultrasonic piezoelectric utilizat..... | 22 | 65 |
| 4.3. Efectul termic al tratării cu ultrasunete..... | 23 | 69 |
| 4.4. Concluzii..... | 26 | 75 |
| Capitolul 5. Metodologia de tratare a unor ape reziduale..... | 27 | 77 |
| 5.1. Metodologia de cercetare pentru tratarea apelor reziduale amoniacale..... | 27 | 77 |
| 5.1.1. Caracteristicile apei amoniacale..... | 27 | 77 |
| 5.1.2. Determinarea concentrației de amoniac..... | 27 | 79 |
| 5.1.2.1. Aparatura utilizată pentru determinarea conținutului de amoniac..... | 28 | 80 |
| 5.1.2.2. Etalonarea spectrofotometrului..... | 28 | 80 |
| 5.2. Metodologia de cercetare pentru tratarea apelor reziduale sulfuri..... | 29 | 81 |
| 5.2.1. Caracteristicile apei reziduale cu sulfuri..... | 29 | 81 |
| 5.2.2. Determinarea concentrației de sulfuri..... | 29 | 82 |
| 5.3. Determinarea valorii pH-ului..... | 30 | 83 |
| 5.4. Metodologia de tratare sonic /ultrasonic a apelor reziduale..... | 31 | 84 |
| 5.5. Concluzii..... | 31 | 85 |
| Capitolul 6. Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale amoniacale cu tehnologie ultrasonic | 32 | 87 |
| 6.1. Dinamica valorilor pH în timpul tratamentului ultrasonic al apelor reziduale amoniacale..... | 32 | 88 |
| 6.2. Efectul intensității ultrasonice în prezența încălzirii probei asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale..... | 32 | 90 |
| 6.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp..... | 32 | 90 |
| 6.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim..... | 32 | 93 |
| 6.2.3. Efectul aerării suplimentare..... | 33 | 93 |
| 6.3. Efectul intensității ultrasonice în absența încălzirii probei asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale..... | 34 | 96 |
| 6.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime..... | 34 | 96 |
| 6.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim..... | 34 | 97 |
| 6.3.3. Efectul aerării suplimentare..... | 35 | 98 |
| 6.4. Efectul temperaturii și stabilirea regimului optim de tratare a apelor reziduale amoniacale..... | 35 | 99 |
| 6.5. Efectul volumului de probă | 37 | 101 |
| 6.5.1. Volumul de apă rezidual amoniacal de 500 ml..... | 37 | 102 |
| 6.5.2. Volumul de apă rezidual amoniacal de 100 ml..... | 37 | 103 |
| 6.6. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru..... | 38 | 105 |
| 6.6.1. Volum de apă amoniacal de 100 ml..... | 38 | 107 |
| 6.6.2. Volum de apă amoniacal de 50 ml..... | 39 | 109 |
| 6.7. Efectul concentrației inițiale..... | 40 | 111 |
| 6.7.1. Efectul intensității ultrasonice în funcție de aerare..... | 40 | 111 |

| | | |
|---|-----------|------------|
| 6.7.2. Efectul volumului de prob | 41 | 113 |
| 6.7.3. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru..... | 42 | 115 |
| 6.8. Concluzii..... | 43 | 116 |
| Capitolul 7. Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale cu sulfuri cu tehnologie ultrasonic | 45 | 121 |
| 7.1. Dinamica valorilor pH la iradierea ultrasonic a apelor reziduale cu sulfuri..... | 45 | 121 |
| 7.2. Efectul intensității ultrasonice asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri, în prezența încălzirii probei..... | 45 | 122 |
| 7.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp..... | 45 | 123 |
| 7.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim..... | 45 | 124 |
| 7.2.3. Efectul aerării suplimentare..... | 45 | 125 |
| 7.3. Efectul intensității ultrasonice în absența încălzirii probei, asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri..... | 46 | 127 |
| 7.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime..... | 46 | 127 |
| 7.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim..... | 46 | 127 |
| 7.3.3. Efectul aerării suplimentare..... | 47 | 129 |
| 7.4. Efectul temperaturii și stabilirea regimului optim de tratare a apelor reziduale cu sulfuri..... | 48 | 130 |
| 7.5. Efectul volumului de prob | 49 | 131 |
| 7.5.1. Volumul de apă reziduală cu sulfuri de 500 ml..... | 49 | 132 |
| 7.5.2. Volumul de apă reziduală cu sulfuri de 100 ml..... | 49 | 134 |
| 7.6. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru..... | 49 | 135 |
| 7.6.1. Volum de apă reziduală cu sulfuri de 100 ml..... | 49 | 136 |
| 7.6.2. Volum de apă reziduală cu sulfuri de 50 ml..... | 50 | 138 |
| 7.7. Efectul concentrației inițiale..... | 50 | 141 |
| 7.7.1. Efectul intensității ultrasonice în funcție de regimul de aerare..... | 50 | 141 |
| 7.7.2. Efectul volumului de prob | 50 | 143 |
| 7.7.3. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru..... | 51 | 144 |
| 7.8. Concluzii..... | 51 | 145 |
| Capitolul 8. Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale amoniacale cu tehnologie sonic | 53 | 149 |
| 8.1. Dinamica valorilor pH-ului în timpul tratamentului sonic al apelor reziduale amoniacale..... | 53 | 150 |
| 8.2. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale..... | 53 | 151 |
| 8.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp..... | 53 | 151 |
| 8.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim..... | 54 | 154 |
| 8.3. Efectul presiunii aerului asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale, în prezența încălzirii probei..... | 54 | 155 |
| 8.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime..... | 55 | 155 |
| 8.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim..... | 55 | 155 |
| 8.4. Efectul volumului de prob | 56 | 158 |
| 8.4.1. Volumul de apă reziduală amoniacală de 500 ml..... | 56 | 159 |
| 8.4.2. Volumul de apă reziduală amoniacală de 100 ml..... | 57 | 160 |
| 8.5. Efectul concentrației inițiale..... | 57 | 163 |

| | | |
|---|-----------|------------|
| 8.5.1. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului în funcție de încălzire.... | 57 | 163 |
| 8.5.2. Efectul volumului de probă în funcție de încălzire..... | 57 | 165 |
| 8.6. Concluzii..... | 58 | 166 |
| Capitolul 9. Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale cu sulfuri prin tehnologie sonic | 60 | 169 |
| 9.1. Dinamica valorilor pH-ului în timpul tratamentului sonic a apelor reziduale cu sulfuri..... | 60 | 169 |
| 9.2. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului, asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri..... | 60 | 170 |
| 9.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp..... | 60 | 170 |
| 9.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim..... | 60 | 171 |
| 9.3. Efectul presiunii aerului asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri, în prezența încălzirii probei..... | 60 | 172 |
| 9.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime..... | 60 | 172 |
| 9.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim..... | 61 | 172 |
| 9.4. Efectul volumului de probă | 62 | 174 |
| 9.4.1. Volumul de apă reziduală cu sulfuri de 500 ml..... | 62 | 174 |
| 9.4.2. Volumul de apă reziduală cu sulfuri de 100 ml..... | 62 | 176 |
| 9.5. Efectul concentrației inițiale..... | 63 | 178 |
| 9.5.1. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului și al încălzirii..... | 63 | 178 |
| 9.5.2. Efectul volumului de probă în funcție de încălzire..... | 64 | 180 |
| 9.6. Concluzii..... | 65 | 181 |
| Capitolul 10. Concluzii generale, contribuții originale și perspective..... | 67 | 185 |
| 10.1. Concluzii generale..... | 67 | 185 |
| 10.2. Contribuții originale..... | 69 | 192 |
| 10.3. Perspective..... | 71 | 193 |
| Bibliografie..... | 72 | 195 |

Introducere

Apele uzate sunt reprezentate de apele naturale a căror calitate a fost alterată de prezența materiilor și substanțelor contaminante. Corpurile de apă pot fi poluate atât natural cât și artificial. Cu toate acestea, caracterul de apă reziduală este o consecință a utilizării surselor naturale de către factorul uman. De o importanță fundamentală, apa este întrebuințată în toate segmentele existențiale, de la consumul apei potabile a centrelor urbane mai mult sau mai puțin populate până la alimentarea cu apă în agricultură, zootehnie, transporturi și în toate procesele industriale. Aprovizionarea pentru realizarea tuturor acestor exigențe se poate efectua de la orice sursă naturală, constituită de ape curgătoare, lacuri, mări, oceane sau ape subterane. După utilizare, apele evacuate pot fi impurificate bacteriologic sau cu o serie de compuși organici sau anorganici, pe baza de azot, sulf, metale grele, pesticide, etc. Apele uzate poartă denumirea de efluenți iar apele în care se varsă se numesc receptori. Atunci când receptorii se varsă în altă apă, aceștia sunt numiți emisari.

Dezvoltarea industriei și utilizarea a tot mai mulți compuși toxici, face necesară implementarea de tehnologii de epurare eficiente, astfel încât să nu fie sporit riscul de degradare a calității apei cauzată de evacuarea apelor și lichidelor tehnologice uzate. Tehnologiile de epurare a apelor uzate sunt utile atât pentru asigurarea caracteristicilor necesare deversării în emisari cât și în vederea reutilizării acestora pentru a putea fi protejate resursele naturale de apă.

Poluanții care fac obiectul prezentului studiu sunt amoniacul și sulfurile anorganice. Alegerea studierii acestor contaminanți se bazează pe proveniența lor din majoritatea proceselor tehnologice contemporane. De aici, se subînțelege necesitatea unei monitorizări permanente a contactului acestor substanțe periculoase cu mediul. Cei doi compuși sunt indicatori specifici ai apelor uzate și sunt responsabili cu procese de descompunere, de putrefacție, de eutrofizare și implicit cu distrugerea florei și faunei acvatice, odată ajuns în apele de suprafață. Aceste substanțele poluante pot pătrunde în mediile acvatice în diferite moduri, fie direct în cazul efluenților industriali, fie indirect datorită instalațiilor ineficiente de tratare sau epurare a apelor reziduale.

Prezentă teză de doctorat își propune să abordeze un domeniu relativ nou al științei, și anume utilizarea ultrasunetelor în procesele de tratare a apelor uzate. Procesele clasice de filtrare mecanică a lichidelor la purificarea apelor de suprafață industriale, au unele inconveniente ca: productivitate redusă, posibilități limitate de reținere a particulelor de dimensiuni mici sau oprirea frecventă a instalațiilor în vederea curățării. În schimb, energia ultrasonoră poate conduce la mărirea vitezei de filtrare, se poate desfășura fără adăugarea de reactivi chimici suplimentari și nu presupune o multitudine de etape ale procesului, ceea ce duce la înlăturarea în mare parte a multor inconveniente. De asemenea, oxidarea convențională bazată pe procedee chimice și biologice se dovedește de multe ori a fi insuficientă la îndepărtarea anumitor tipuri de poluanți. Procedeuul novator de tratare reprezentat de utilizarea ultrasunetelor, atât în domeniul sonic cât și ultrasonic reprezintă un procedeu avansat de oxidare, o tehnică de perspectivă pentru diminuarea poluanților din apele uzate. Ultrasunetele pot fi combinate la rândul lor, cu alte procedee avansate de oxidare.

În această teză de doctorat, este propusă utilizarea generatoarelor sonice gazodinamice pentru eliminarea amoniacului sau a sulfurilor din ape reziduale cu concen-

trații ridicate, tehnologie care nu a mai fost prezentată în lucrările științifice publicate până în prezent. De asemenea, pentru determinarea influenței tipului de emițător acustic asupra eficienței de decontaminare a apelor uzate, în teză este realizat și un studiu comparativ bazat pe utilizarea a două tehnologii cu ultrasunete.

Experimentele au fost realizate în vederea îndeplinirii cerințelor legislative naționale asupra gradului de încărcare al apelor uzate, permis pentru deversarea în rețelele publice de canalizare ale localităților sau pentru evacuare în receptori naturali.

Primul capitol al tezei tratează stadiul actual al realizărilor experimentale și al instalațiilor tehnologice utilizate în prezent la scară largă în vederea decontaminării apelor și lichidelor tehnologice cu conținut de amoniac sau sulfuri. A fost realizată o analiză critică a tehnologiilor prezentate și au fost evidențiate principalele avantaje și dezavantaje ale acestora.

În Capitolul 2 este descrisă acțiunea ultrasunetelor în lichide și principalele mărimi acustice. Tot în acest capitol este prezentată eficiența tehnologică a ultrasunetelor obținută până în prezent la tratarea a diferiți efluenți, în funcție de principalii parametri acustici responsabili cu efect maxim asupra generării evenimentelor cavitaționale, și anume frecvența și intensitatea ultrasonică.

În Capitolul 3 sunt descrise principiile tehnologice ale tipurilor de emițătoare acustice mecanice și electromecanice și câteva realizări experimentale ale instalațiilor existente de tratare a mediilor lichide cu ajutorul generatoarelor de sunet.

În Capitolul 4 sunt prezentate cele două instalații experimentale care stau la baza acestei cercetări și parametrii acestora de funcționare (parametrii acustici și parametrii funcționali), și sunt propuse diferite tehnici și regimuri de tratare în vederea optimizării tratamentului sonic, respectiv ultrasonic al apelor reziduale luate în studiu.

Capitolul 5 se referă la materialele și metodologia de determinare a indicatorilor de calitate pentru apele uzate studiate, precum și la descrierea caracteristicilor specifice tipurilor de ape reziduale analizate.

Rezultatele experimentale privind tratarea în domeniu ultrasonic a apelor amoniacale provenite din procese industriale și a apelor contaminate cu sulfuri simulate în laborator, sunt descrise în Capitolul 6, respectiv Capitolul 7. Este descris efectul iradierii în funcție de timpul de tratare, de regimul de funcționare al generatorului electromecanic (continuu sau intermitent), de prezența sau absența aerării probei, în funcție de temperatură, în funcție de volumul de probă, precum și pentru variații ale concentrației inițiale.

Capitolele 8 și 9 descriu efectele tratării în domeniu sonic, aplicat apei amoniacale, respectiv apei reziduale cu sulfuri. Determinările experimentale s-au realizat în funcție de timpul de tratare, de regimul de funcționare a generatorului gazodinamic (continuu sau intermitent), în funcție de temperatură, de volumul de probă, precum și pentru variații ale concentrației inițiale. În final sunt prezentate concluziile generale, contribuțiile originale și perspectivele de cercetare.

Capitolul 1

Stadiul actual al proceselor de extracție a substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate

Epurarea sau tratarea apelor uzate reprezintă un proces complex de reinerție și neutralizare a substanțelor nocive dizolvate, în stare coloidală sau de suspensii, prezente în apele uzate industriale și organice, care nu sunt acceptate în mediul acvatic în care se face deversarea apelor tratate și care permite refacerea proprietăților fizico-chimice ale apei înainte de utilizare [7].

Procesele de epurare a apelor uzate industriale pot fi cele convenționale (asemănătoare celor pentru apele uzate menajere), respectiv procese fizico-mecanice (epurare primară), fizico-chimice și bio-chimice (epurare secundară) sau avansate (epurare terțiară) [8]. Adoptarea unui anumit procedeu de purificare a apelor contaminate, depinde de natura substanțelor poluante, de cantitatea de apă sau lichid tehnologic uzat, precum și de limitele maxim admise impuse la deversarea în emisar a apei uzate tratate.

1.1. Tehnologii și instalații pentru decontaminarea apelor reziduale amoniacale

Apele amoniacale pot rezulta din numeroase procese tehnologice. În industria metalurgică, distilarea uscată a carbunilor de pământ pentru fabricarea cocsului, generează apele amoniacale care apar ca produs secundar, alături de gudron, benzen brut și gaze de cocserie [14]. Efluenții proveniți din mine și laminare conțin, de obicei, cantități mari de ioni de amoniu și de nitrați datorită folosirii agenților de sablare pe bază de azotat de amoniu sau a eluanților pe bază de sulfat de amoniu la schimbătorii de ioni pentru extragerea metalelor [18]. O altă problemă ecologică importantă este reprezentată de apele uzate din rafinările de petrol, care conțin de obicei 20-80 mg/l azot amoniacal, dăunător pentru peștii din bazinele de apă în care se deversează efluenții [21]. În piscicultură, se remarcă o sursă aparte, cu eliminare de amoniac, datorită proceselor metabolice ale peștilor [22,23].

Metodele principale utilizate pentru eliminarea sau descompunerea amoniacului, sau a azotului amoniacal, din apele uzate, sunt striparea [15,25,26], filtrarea cu membrane [27], nitrificarea-denitrificarea [21,28,29], clorinarea intermitentă [30], schimbul de ioni [22,31,32], electrolizarea [23,33], iradierea ultrasonică [34-37].

1.1.1. Striparea și distilarea amoniacului

Tratamentul apelor uzate prin stripare este o soluție viabilă în condițiile în care volumul tratat de apă uzată este relativ redus și concentrația de amoniac din apă este ridicată.

În lucrarea [40], o tehnică nouă de stripare a amoniacului dintr-o soluție amoniacală preparată, bazată pe utilizarea unei umpluturi rotative a coloanei, la temperatură ambientală, a fost comparată cu procesul tradițional de stripare utilizat de către Liao și colab [38], pentru

Îndepărtarea amoniacului din ape uzate rezultate de la gunoi de grajd porcine. Pentru studiul eficienței umpluturii rotative au fost propuse două instalații de stripare miniaturale, și anume un sistem experimental de laborator, respectiv un sistem pilot. În Figura 1.3 este redată schema aranjamentului experimental de stripare a amoniacului în coloana de stripare cu umplutură rotativă, în care: 1 – rezervor de stocare amoniac; 2 – pompă; 3 – termocuplu; 4 – umplutură rotativă; 5 – umplutură; 6 – electrod ion-selectiv; 7 – motor; 8 – debitmetru de aer; 9 – compresor de aer; 10 – tanc de neutralizare. La apele reziduale de grajd, cu conținut de 3021 mg/l azot amoniacal, a fost atins un randament de separare de 90%, după 7 ore de recirculare, la o temperatură ambientală de 18-21°C [38].

În schimb, volumul și înălțimea acestor sisteme de stripare miniaturale, de laborator și pilot, au fost de 38, respectiv 14,6 ori mai mici decât cele ale turnului de stripare convențional. Mai mult, debitul de lichid în flux continuu de 5 l/min, în sistemele cu umplutură rotativă este, de asemenea, mai mare decât cel de 0,845 l/min în turnul de stripare cu recirculare. La sistemul miniatural cu umplutură rotativă, eficiența de decontaminare este de peste 95% pentru ape uzate mai concentrate (5630 mg/l), iar timpul de retenție hidraulică a lichidului este semnificativ redus [40].

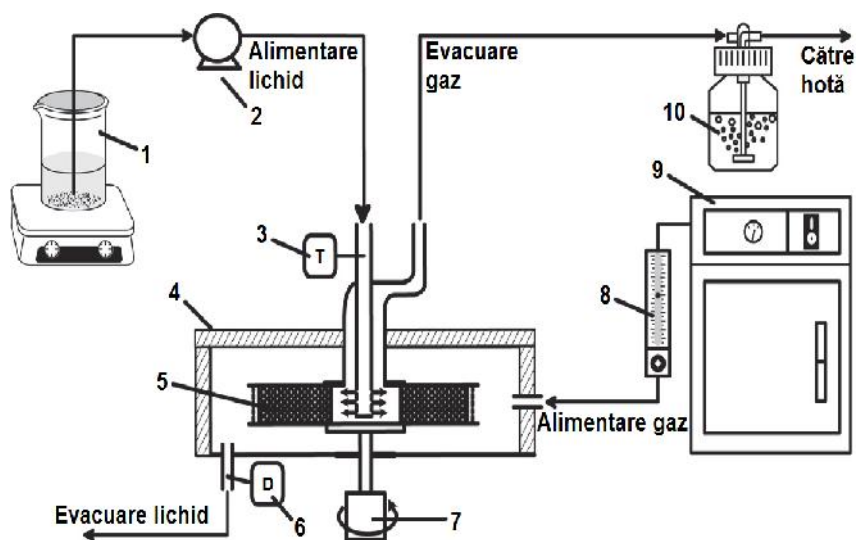


Fig. 1.3. Schema aranjamentului experimental de stripare a amoniacului în coloană de stripare cu umplutură rotativă [40]

Deși în prezent au fost dezvoltate tehnici noi, îmbunătățite, de stripare cu aer a amoniacului din ape reziduale, care au rezultate mai bune și eficiențe mai ridicate, se remarcă, în cazul fiecărui proces prezentat, timpul de tratare foarte ridicat, cuprins între aproximativ 4 și 14 ore. De asemenea, în ciuda randamentelor de decontaminare de până la 100%, sunt necesare de cele mai multe ori tratamente suplimentare ale apelor evacuate din proces, pentru a putea fi deversate în sistemele publice de canalizare sau în cursuri de apă naturale.

1.1.2. Procese de membrană

Filtrarea este un procedeu fizic, utilizat pentru separarea particulelor, prin intermediul unor membrane semipermeabile. Problemele survenite la folosirea acestei metode constau în

Stadiul actual al proceselor de extracție a substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate

necesitatea înlocuirii permanente a membranelor și recondiționarea sau reciclarea lor ulterioară datorită fenomenului de colmatare.

În lucrarea [53] este prezentată schema unei instalații cu membrane bazată pe osmoz invers, pentru extragerea amoniacului din apă menajeră și din apă amoniacală preparată în laborator. Concentrațiile apelor tratate au fost mici, cuprinse între 3-4 mg/l și au fost reduse prin procese membranare cu până la 99% într-o soluție cu conținut de ioni amoniu complexați cu ioni de fier.

La concentrații inițiale mai mari, eficiența de îndepărtare a amoniacului este redusă, datorită creșterii vâscozității soluției care afectează regimul de curgere al efluentului și viteza de transfer de masă. Sistemele de eliminare a amoniacului depus pe membrane în urma proceselor de curățare reprezintă o problemă în plus de mediu [54].

1.1.3. Procedee biologice de nitrificare-denitrificare

Procedeele biologice se bazează pe acțiunea unor microorganisme, care îndepărtează compușii pe bază de azot din apă prin utilizarea acestora ca hrană. Nitrificarea se aplică în principal pentru două tipuri de ape uzate [56]: menajere, în care, în funcție de cursul de apă emisă, este sau nu necesară îndepărtarea azotului format; și industriale, în care, în funcție de concentrația impurităților conținând azot, nitrificarea trebuie să fie urmată de cele mai multe ori de procesul de îndepărtare a acestora prin denitrificare.

Chen și colab. au studiat noi procese biologice, de nitrificare parțială și denitrificare, pentru decontaminarea apelor uzate provenite de la depozite de deșeururi. Aranjamentul experimental este redat în Figura 1.12, în care: 1 – bazin alimentare apă uzată, 2 – pompă, 3 – bazin anoxic A1 (proces fără oxigen), 4 – bazin oxic O1 (proces aerob), 5 – bazin oxic O2 (proces aerob), 6 – bazin anoxic A2 (proces fără oxigen), 7 – bazin decantare, 8 – apă evacuată, 9 – agitator, 10 – pompă de aer, 11 – debitmetru, 12 – măsurare pH și oxigen dizolvat, 13 – pH metru, 14 – recirculare internă, 15 – recirculare nămol, 16 – difuzor aer, 17 – nămol uzat.

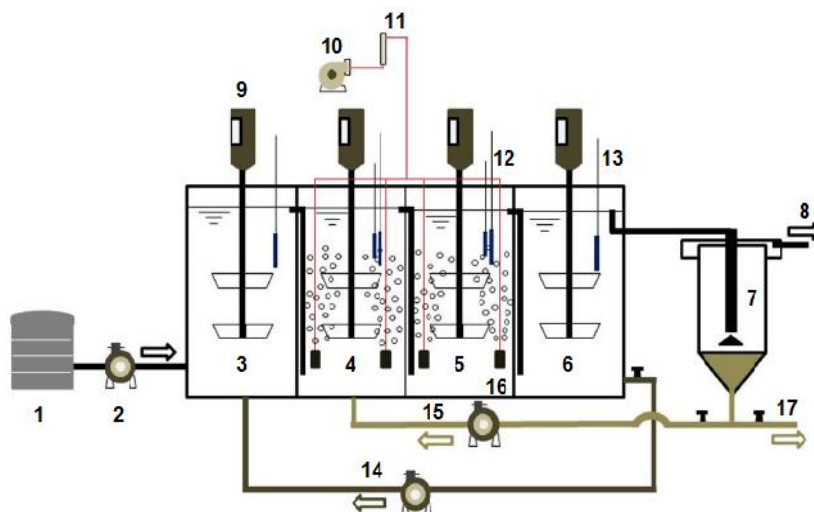


Fig. 1.12. Instalația experimentală a procesului de nitrificare parțială și denitrificare [63]

Conform autorilor, tehnologia convențională de nitrificare și denitrificare nu este potrivită pentru îndepărtarea azotului din levigatul de la depozitul de deșeururi datorită concentrațiilor ridicate de amoniu și raportului scăzut carbon - azot (C/N) [63,64]. Concentrația

inițială de amoniac a fost de aproximativ 1425 mg/l. Eficiența de îndepărtare a amoniacului a fost de 95%, nivelul de acumulare nitrit de 90%, iar eficiența de îndepărtare a azotului total a fost de 66,4%. Cu toate acestea, se remarcă amploarea procesului și numărul mare de etape, necesitatea unui control strict al oxigenului dizolvat (0,1 – 0,5 mg/l), al temperaturii și al pH-ului, precum și timpul îndelungat de funcționare a reactorului, care a fost alimentat continuu timp de 188 de zile [63].

Metoda de denitrificare a apelor uzate, se folosește, la modul general, pentru a transforma azotul din amoniac în azot gazos inofensiv pentru metabolismul bacteriilor. Principalele dezavantaje ale acestui proces sunt reprezentate de faptul că timpul de reacție necesar este lung, creșterea bacteriilor denitrificatoare este lentă, iar concentrația mare de amoniac inhibă procesele biologice [62]. Îndepărtarea amoniacului din apa reziduală prin metoda convențională de combinare a nitrificării (aerobe) și denitrificării (anaerobe) este un proces care necesită costuri ridicate și energie și generează cantități mari de nămol [66]. Totodată, nitrificarea este afectată de o serie de factori, precum pH, toxicitate, prezența metalelor și a amoniacului neionizat [59].

1.1.4. Sorbția ionului amoniu prin schimb de ioni

Acest metodă se bazează pe capacitatea unor substanțe solide, greu solubile, de a absorbi din soluție anioni sau cationi și de a ceda alții în schimb. Eluatul bogat în amoniac poate fi îndepărtat, recuperat prin absorbție chimică sau distrus prin electroliză cu clor, care reacționează cu amoniacul pentru a produce azot gazos [71].

În lucrarea [23] a fost studiată o tehnică novatoare de îndepărtare a amoniului din soluții apoase prin intermediul unui schimbător de cationi hibrid. Totuși, eliminarea amoniacului a fost realizată după 24 de ore, iar concentrația apelor cu conținut de amoniac studiate a fost de scăzut, cuprins între 1-10 mg/l.

Sorbția amoniului prin schimb de ioni este un procedeu simplu și ușor de pus în aplicare, însă rinile schimbătoare de ioni existente pe piață au capacitate de adsorbție scăzută pentru amoniu și sunt scumpe [62]. Dezavantajul major al acestui proces este costul ridicat al etapei de regenerare chimică și de eliminare a concentratului de amoniu [31].

1.1.5. Procese de oxidare chimică a amoniacului

1.1.5.1. Eliminarea amoniacului prin clorinare intermitentă

Epurarea apei prin clorinare este o metodă care se folosește atunci când concentrația de amoniac nu este foarte ridicată, și este aplicată de obicei pentru dezinfecție în vederea potabilizării. Formarea și speciația tipurilor de cloramină într-o soluție dată, depinde de pH, temperatură și cantitatea de clor activ în raport cu concentrațiile de amoniac [74]. În Figura 1.17 este redată o curbă teoretică break-point la tratarea apelor reziduale cu conținut de amoniac [71,76]: Zona 1 este asociată cu reacțiile de clor și amoniac pentru a forma monocloramine; Zona 2 este asociată cu o creșterea dicloraminelor și dispariția NH_3 ; Zona 3 este asociată cu apariția de clor liber după breakpoint.

Din punct de vedere stoichiometric, raportul cantitativ $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 - \text{N}$ de 7,6:1 este necesar pentru oxidarea amoniacului la azot gazos [71]. Atunci când se utilizează clorinare break-point, trebuie acordată atenție la posibila formare de acid în exces (pe care unele ape reziduale nu îl neutralizează) [71]. De asemenea, un alt dezavantaj al acestui procedeu de

Stadiul actual al proceselor de extracție a substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate

decontaminare a apelor cu conținut de amoniac constă în necesitatea ulterioară a eliminării clorului rezidual activ.

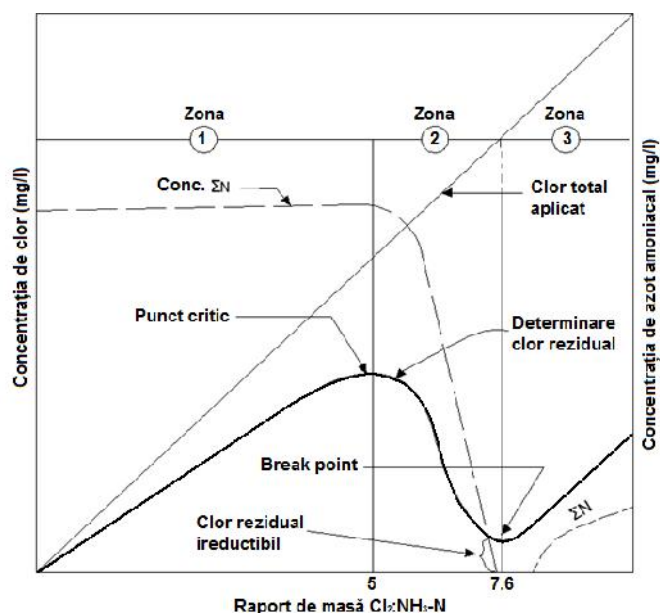


Fig. 1.17. Curba teoretică break-point la tratarea apelor reziduale cu conținut de amoniac [71,76]

1.1.5.2. Oxidarea electro-chimică a amoniacului din apă

Atât amoniacul (soluție apoasă) cât și amoniul pot fi oxidați electrochimic, pe cale directă sau indirect. Oxidarea indirectă, este mult mai rapidă, eficientă și rentabilă decât cea directă și are loc în prezența ionului clor în concentrație suficient de mare (peste 300 mg/l) [74,79,80].

La procesele de eliminare a amoniacului prin electro-oxidare, principalul dezavantaj îl constituie adugarea diferitelor reactivi chimici [23] precum și consumul ridicat de energie electrică care se pierde prin producerea căldurii prin efectul Joule, ceea ce duce în final la degradarea și schimbarea calității apei.

1.1.5.3. Iradierea ultrasonică a apelor amoniacale

Iradierea cu ultrasunete este un nou procedeu de oxidare avansat, cu rezultate promițătoare în reducerea nivelurilor de contaminanți din apele reziduale [81] și are la bază fenomenul cavitațional. Procesele sonochimice au loc în imediata apropiere a traductorului ultrasonic, acolo unde cavitația acustică este ridicată [84], prin urmare, la scară industrială reactoarele sonochimice își pierd eficiența în comparație cu cele la scară de laborator [85].

1.2. Tehnologii și instalații pentru decontaminarea apelor reziduale cu sulfuri

Importanța monitorizării sulfurilor în probele de mediu este recunoscută, deoarece este un anion toxic, nociv și coroziv chiar și la o concentrație scăzută [86]. Compușii cu sulf sunt printre principalii contaminanți din industria petrolieră [87]. Cele mai poluate lichide din fabricile de cocs conțin amoniac, fenol, cianură și sulfură și sunt generate la distilatoarele de amoniac, unde se acumulează condensul din circuiturile de gaz [91]. O altă sursă de

contaminare cu sulfuri sunt procesele de fabricare a celulozei și hârtiei [92]. Industria textilă și de pielărie consumă cantități mari de apă și generează fluxuri de efluenți complecși, care conțin o gamă foarte variată de contaminanți [96]. De asemenea, compușii cu conținut de sulf, cum ar fi hidrogenul sulfurat, mercaptani și sulfuri organice sunt un grup reprezentativ de compuși cu miros insuportabil, emiși de multe ori la stațiile de epurare a apelor uzate [95].

Atunci când acest tip de ape uzate sunt deversate în mediu, o mare parte din oxigenul dizolvat este consumat de compușii cu sulf, în principal de sulfuri, ceea ce poate genera efecte dăunătoare directe asupra vieții acvatice, în funcție de temperatura, pH și conținutul de oxigen dizolvat [91]. O preocupare principală este dată de accelerarea coroziunii generată de hidrogenul sulfurat, care poate reduce substanțial durata de viață a componentelor din beton și a sistemelor de dirijare a apei uzate, având astfel efecte economice profunde [103,104].

În mediu lichid, sulfurile sunt în general prezente în trei forme diferite, H_2S , HS^- și S^{2-} , care se află în echilibru în apă [105]. Prezența în apă a celor trei forme de sulfuri este dependentă de pH, conform Figurii 1.20. Compușul cu cea mai mare volatilitate, H_2S , este întâlnit la valori pH sub 6 unități. Ionul bisulfid (HS^-), poate fi prezent în intervalul 3–9 unități pH, iar la valori alcaline ($pH > 9$) este convertit în ionul sulfur (S^{2-}).

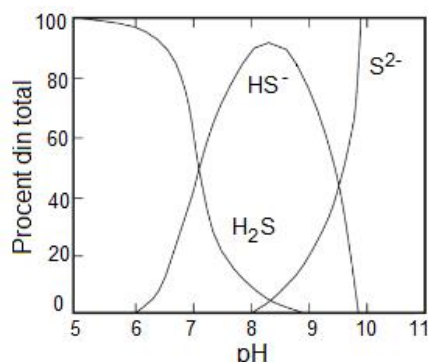


Fig. 1.20. Diagrama distribuției speciilor sulfuroase în funcție de pH [105]

1.2.1. Tehnici de aerare și stripare cu aer a sulfurilor din ape uzate

Tehnica bazată pe aerare este indicată pentru ape contaminate cu sulfuri în concentrații reduse (de până la 4 mg/l) [107]. Procedeele pot fi aplicate numai în mediu acid, în care sulfurile apar în forma cu volatilitatea cea mai crescută (H_2S) [108].

În general, aerarea și striparea cu aer produc creșterea coloniilor microbiene în timpul tratării, ceea ce poate duce la colmatarea unității de proces și la creșterea turbidității efluentului [114]. Coloanele cu umplutură necesită să fie însoțite de sisteme de control al mirosului, care sunt costisitoare și pot fi problematice din punct de vedere operațional [100]. Alte dezavantaje ale acestei metode [101], pot fi: solubilitatea scăzută a oxigenului în apă, care produce un efect local și necesitatea mai multor puncte de injectare; cerințe ridicate de energie și de întreținere.

1.2.2. Reducerea conținutului de sulfuri din ape uzate prin procese de filtrare

Procesele de filtrare sunt de obicei utilizate ca etapă ulterioară tehnicilor de aerare, stripare sau oxidare [115] și poate avea rezultate bune în anumite condiții chimice [116].

Prezența turbidității în apa netratată poate afecta eficiența tehnologiilor pe bază de oxidare și filtrare [117]. În urma expunerii la oxidanți (oxigen, clor, etc) poate avea loc precipitarea sulfurilor sub forma unor depozite care obturează materialul filtrant și împiedică trecerea apei de alimentare. Acest lucru creează trecerea unei cantități semnificative de precipitanți în apa tratată și deci necesitatea unei rate mari de înlocuire a membranelor, care duce la reducerea eficienței sistemului [119].

1.2.3. Sorbția ionilor sulfurați prin schimb de ioni

Metoda cu schimb de ioni necesită un timp scurt de contact și poate elimina integral sulfurile, independent de pH, atunci când este aplicată apelor uzate sau subterane cu concentrații care nu depășesc 2-3 mg/l [109,110,121].

Principalele dezavantaje ale acestei metode sunt formarea concentrațiilor mari de sulfat, care pot interfera cu eliminarea anionului țintă, și generarea unui flux rezidual salin [110,122,123]. Regenerarea pentru schimbătorii de ioni care vizează îndepărtarea hidrogenului sulfurat se poate face cu o soluție de clorură de sodiu, iar tratamentul va avea ca rezultat o cantitate mai mare de clorură în apa tratată [113].

1.2.4. Eliminarea sulfurilor din ape uzate prin metoda biologică

În procesele biologice, H_2S gazos este solubilizat într-o soluție apoasă, unde este oxidat de microorganisme la compuși non volatili, precum sulf elementar și sulfat [124,125].

O celulă microbială stratificată anaerobă cu deflector a fost construită de către Liu și colab. pentru îndepărtarea sulfurilor din ape uzate [129]. Celulele de combustie microbiene sunt dispozitive care pot oxida materialele organice și pot genera energie electrică utilizând bacteriile drept catalizatori. Pentru concentrație inițială de 60 mg/l sulfură și de 800 mg/L consum chimic de oxigen la timp reținere hidraulică de 24 de ore, eficiențele de îndepărtare au fost de 70% și 54,6% pentru sulfură, respectiv CCO, conform Figurii 1.23.

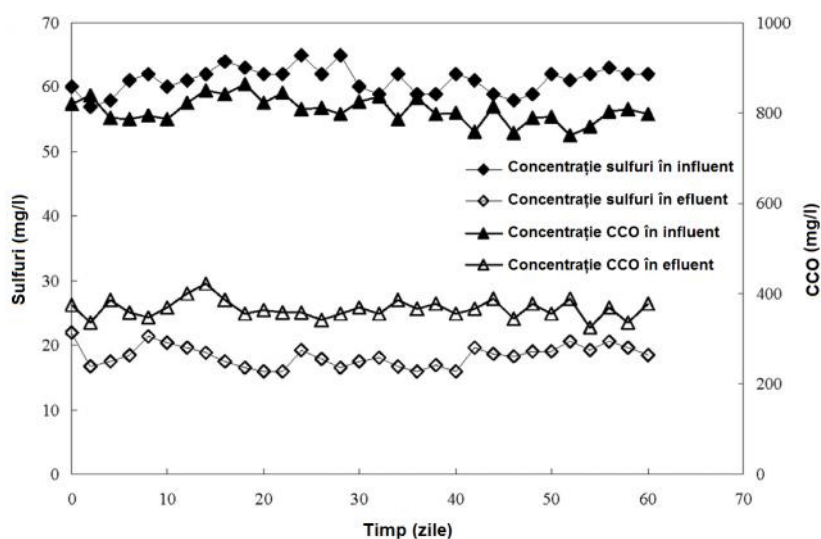


Fig. 1.23. Variațiile de sulfur și CCO în funcție de timp, în influent și enfluent, la tratarea cu celula microbială stratificată anaerobă cu deflector [129]

Sulfurile dizolvate pot afecta procesele biologice din stațiile de epurare a apelor uzate [101,130]. Tratarea anaerobă a apelor uzate oferă rezultate bune, dar formarea de sulfur în reactoare limitează aplicarea acesteia prin inhibarea digestiei anaerobe [131]. În plus, microorganismele pot exfolia suprafețele bazinelor de tratare și pot cauza turbiditate în aval de instalațiile de depozitare [100].

1.2.5. Procese de oxidare a sulfurilor

1.2.5.1. Neutralizarea sulfurilor din apele uzate prin oxidare chimică

Tehnicile de oxidare a sulfurilor pot fi realizate cu ajutorul diferiților reactivi oxidanți, precum oxigen [133,134], peroxid de hidrogen [135-138], ozon [139-141], permanganat de potasiu [116,142,143], cloruri [144,145], săruri de fier [101,146-148], etc. Este important de subliniat faptul că tehnica bazată pe oxidare se folosește în general, în cazul apelor din sistemele de canalizare cu conținut de sulfuri, sau în cazul apelor reziduale cu concentrații relativ reduse [101,134], sau în combinație cu alte tehnici pentru tratarea efluenților mai concentrați [138,139]. Între dezavantajele tehnicilor de oxidare, pot fi menționate producerea turbidității, oxidarea incompletă sau apariția unor produși secundari [100].

1.2.5.2. Iradierea ultrasonică a apelor uzate cu sulfuri

Acestă tehnică de oxidare avansată are în prezent o arie restrânsă de utilizare în ceea ce privește tratarea apelor reziduale cu sulfuri. Mahamuni și colab. [138] au investigat efectul tehnicii ultrasonice asupra eliminării sulfurilor din apă. Procesul a fost optimizat prin adăugarea peroxidului de hidrogen și în prezența anumitor catalizatori. Rezultatele obținute sunt promițătoare, însă efectul singular al radicalilor liberi OH generați în timpul sonolizei, nu a avut o eficiență foarte ridicată asupra eliminării sulfurii din apă. Acest lucru se poate datora faptului că cercetarea a fost realizată pe o sulfură organică, și anume metil fenil sulfură, care are proprietatea de a fi relativ nereactivă [138].

1.3. Concluzii

Studiul literaturii de specialitate, privind tehnologiile și procedeele existente de decontaminare a unor ape reziduale industriale, respectiv, ape cu conținut de amoniac și ape cu conținut de sulfuri, a condus la următoarele concluzii:

- Dezavantajul principal al instalațiilor utilizate în prezent la decontaminarea apelor amoniacale prin procedeul de stripare este reprezentat de consumul mare de energie termică necesar pentru desfășurarea procesului tehnologic și necesitatea unei linii tehnologice complexe care presupune o multitudine de procese. O altă problemă care se pune în cazul stripării amoniacului este controlul strict al pH-ului ceea ce presupune costuri ridicate deoarece este necesară adăugarea unor materii prime suplimentare (var sau substanțe caustice), în vederea transformării ionilor de hidroxid de amoniu în amoniac sub stare de vapori;
- Procedeele biologice de nitrificare-denitrificare dau rezultate în special la eliminarea amoniacului din unele apele uzate industriale sau domestice unde concentrațiile sunt mai mici. Concentrația mare de amoniac inhibă procesele biologice în cazul proceselor de nitrificare-denitrificare. În plus, timpul de reacție necesar este lung, iar creșterea bacteriilor denitrificatoare este lentă;

Stadiul actual al proceselor de extracție a substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate

- În cazul clorinării, sunt necesare etape ulterioare de eliminare a clorului în exces, deoarece procedeul constă în adugarea permanentă de clor apei pentru oxidarea integrală a amoniacului prezent;
- În cazul folosirii metodelor de filtrare, problemele survenite constau în necesitatea înlocuirii permanente a membranelor și reciclarea lor ulterioară datorită substanțelor toxice depuse în urma procesului, ceea ce reprezintă o problemă în plus de mediu.
- Metodele cu schimbare de ioni, bazate pe reacții chimice reversibile nu sunt foarte complexe, însă schimbătorii de ioni existenți au capacități de absorbție scăzute pentru amoniu și implică costuri ridicate.
- La procesele de eliminare a amoniacului prin electroliză utilizate, principalul dezavantaj îl constituie adugarea diferitelor reactivi chimici precum și consumul ridicat de energie electrică care se pierde prin producerea câldurii Joule, ceea ce duce în final la degradarea și schimbarea calității apei.
- Lucrările tiințifice studiate, care s-au bazat pe reducerea conținutului de amoniac cu ultrasunete, indică utilizarea unor frecvențe ridicate și a unui timp crescut de tratare. De asemenea, se remarcă doar analizarea a unor volume foarte mici de probă, în condiții de laborator.
- Tehnica bazată pe aerare este indicată pentru ape contaminate cu sulfuri în concentrații reduse. Procedeul poate fi aplicat numai în mediu acid, în care sulfurile apar în forma cu volatilitatea cea mai crescută.
- În general, aerarea și strippingul cu aer a apelor reziduale cu sulfuri produc creșterea coloniilor microbiene în timpul tratării, ceea ce poate duce la colmatarea unității de proces și la creșterea turbidității efluentului.
- Procesele de filtrare sunt de obicei utilizate ca etapă ulterioară tehnicilor de aerare, stripping sau oxidare. În urma expunerii la oxidanți (oxigen, clor, etc) poate avea loc precipitarea sulfurilor sub forma unor depozite care obțin materialul filtrant și împiedică trecerea apei de alimentare. Acest lucru creează trecerea unei cantități semnificative de precipitanți în apa tratată și deci necesitatea unei rate mari de înlocuire a membranelor, care duce la reducerea eficienței sistemului.
- Sorbția sulfurilor din ape uzate prin schimb de ioni poate conduce la formarea concentrațiilor mari de sulfat, care pot interfera cu eliminarea anionului țintă. Eficiența de îndepărtare a sulfurilor este variabilă, iar rinurile se pot impurifica datorită creșterii bacteriilor sulfuroase.
- Sulfurile dizolvate pot afecta procesele biologice din stațiile de epurare a apelor uzate. Tratarea anaerobă a apelor uzate oferă rezultate bune, dar formarea de sulfur în reactoare limitează aplicarea acestora prin inhibarea digestiei anaerobe. Alte dezavantaje pot fi reprezentate de controlul strict al temperaturii și pH-ului, precum și durata mare a procesului.
- Dozajul cu clor pentru îndepărtarea sulfurilor se face prin adăugarea unei cantități de până la 10 ori mai mare decât concentrația de hidrogen sulfurat. Prin urmare, sunt necesare tehnici suplimentare pentru îndepărtarea clorului în exces format.
- Iradierea ultrasonică are în prezent o arie restrânsă de utilizare în ceea ce privește tratarea apelor reziduale cu sulfuri.

Capitolul 2

Ac iunea undelor acustice asupra lichidelor

Propagarea undelor sonice și ultrasonice în mediul de reacție se face în funcție de o serie de parametri sau m rimi acustice. Ace ti parametri sonochimici sunt definatorii asupra gradului de eliminare a poluanților din apele reziduale uzate. În continuare este expusă o parte din acești parametri, cu importanță deosebită privind prezentul studiu.

2.1. Viteza de propagare a undelor acustice

Propagarea în lichide a undelor acustice, atunci când oscilațiile se produc adiabatic, se face cu viteza exprimat în funcție de compresivitatea adiabatic , presiune i densitatea mediului lichid de propagare a undei acustice [152].

2.2. Atenuarea energiei acustice

Atunci când o und acustic se propag într-un fluid vâscos, are loc atenuarea i dispersia acesteia în mediul de propagare [153]. Atenuarea undei acustice, α_s , în Neper/m, poate fi calculat cu:

$$\alpha_s = \sqrt{\frac{\rho \omega^2}{2}} \quad (2.3)$$

În afar de vâscozitate, este important i aspectul fenomenului de conducție termică, care rezult din transferul de c ldur între regiunile de dilatare i comprimare [155].

2.3. Impedanța acustică specifică

Aceast m rime acustic este definit de raportul dintre presiunea acustic p , i viteza particulei în lungul direcției de propagare, v , și reprezintă rezistența mediului iradiat [151]:

$$Z_s = \frac{p}{v} \quad (2.5)$$

Impedanța acustică specifică depinde de caracteristicile specifice ale mediului de propagare.

2.4. Cavitația acustic

Când ultrasunetele sunt introduse într-un mediu lichid, se creeaz regiuni oscilante prin cicluri de compresie i cicluri de expansiune [158-160]. Alternanța acestor cicluri generează apariția unor cavități în lichid, sub forma unor microbule care prin absorbția energiei undelor ultrasonice î i m resc volumul i implodeaz [161]. Reprezentarea schematic a cre terii i colapsului bulei cavitaționale într-un lichid iradiat cu ultrasunete este redat în Figura 2.1. Colapsul microbulelor din lichidul iradiat este numit cavitație acustică și este unul din principalele procese de oxidare [1].

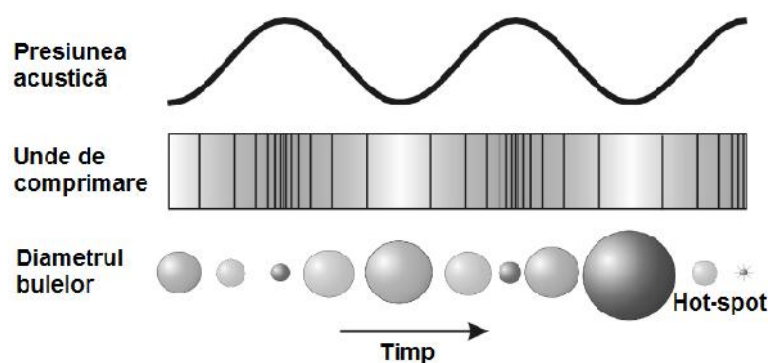


Fig 2.1. Reprezentarea schematic a cre terii i colapsului bulei cavitaionale într-un lichid iradiat cu ultrasunete [81,162]

Efectele cavitaiei sunt atât de natur fizic (unde de șoc, microjeturi, turbulență, forțe de forfecare) [163], cât și de natură chimică, prin apariia unor radicali liberi foarte reactivi [149,164]. Cavitaia acustică poate genera condiia extreme de temperatură și presiune foarte ridicate la nivel local, care stau la baza teoriei hot-spot [167].

Cavitaia ultrasonică este un fenomen fizico-chimic a c rui performanță depinde de anumiți parametri [170]. O parte din ace tia sunt descri i în continuare.

2.4.1. Intensitatea ultrasonic

Intensitatea unui fascicul de ultrasunete într-un punct este cantitatea de energie care trece transversal prin unitatea de suprafață în unitatea de timp, la un moment dat [171].

Rezultatele experimentale expuse arat c o intensitate ultrasonic mai ridicat genereaz creșterea concentrației de radicali hidroxil și a transferului de masă, ceea ce conduce la o degradare sporit a poluanților [180,181].

2.4.2. Frecvența ultrasonică

Nivelurile de frecvență acustică și domeniile de utilizare sunt reprezentate schematic în Figura 2.7. Efectul de îndep rtare a poluanților prin apariia ciclurilor alternative de comprimare i rarefiere se poate datora undelor sonore situate în intervalul de 16 kHz - 100 MHz, respectiv atât în domeniu sonic cât i ultrasonic [150,186].

Conform Fuchs și colab. (2005), numărul de bule cavitaionale produs crește cu creșterea frecvenței. O frecvență redusă va produce mai puține implozii ale bulelor cavitaionale, dar cu energie mai mare, în timp ce o frecvență mai mare va produce mai multe implozii ale bulelor cavitaionale, dar cu energie mai redus [2].

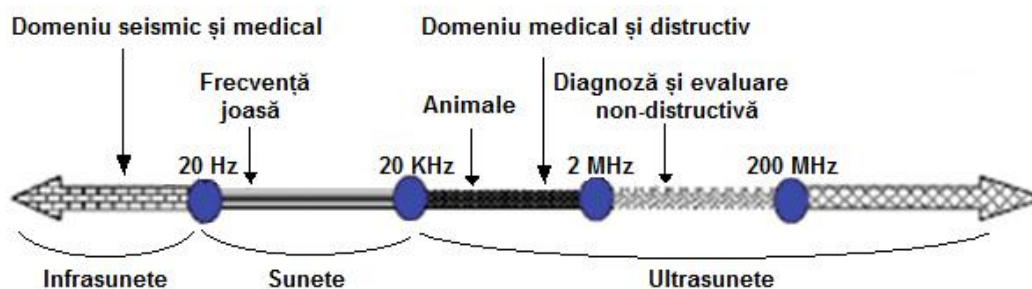


Fig. 2.7. Diagrama domeniilor de sunet i ultrasunet [184,187]

2.4.3. Temperatura și proprietățile fizice ale soluției tratate

Impactul termic al imploziilor continue ale bulelor cavitaționale în mediul supus sonolizei, depinde de proprietățile fizice ale acestuia, precum presiunea vaporilor și vâscozitatea [209,210], tensiunea superficială, gazele dizolvate și temperatura masei de probă.

Potrivit multor autori, creșterea temperaturii mediului lichid tratat ultrasonic, conduce la o creștere a presiunii vaporilor și o reducere a vâscozității și tensiunii superficiale [212-214]. Cu creșterea presiunii vaporilor din lichid, crește conținutul de vapori al cavitațiilor acustice și are loc o scădere a energiei eliberate în timpul colapsului cavitațional [212]. Pe de altă parte, reducerea vâscozității și/sau a tensiunii superficiale, determină reducerea intensității de prag necesară pentru a produce cavitație [213,214] și face ca efectul de creștere a temperaturii să fie favorabil.

2.5. Concluzii

Studiul privind acțiunea undelor acustice asupra lichidelor, a condus la elaborarea următoarelor concluzii:

- Au fost determinați parametrii (sau măsurimile acustice) în funcție de care se realizează propagarea undelor sonice și ultrasonice în mediul de reacție lichid, aceștia fiind definitorii asupra gradului de eliminare a poluanților din apele reziduale uzate.
- A fost determinată viteza de propagare a undelor acustice în timpul iradierii cu ultrasunete, apariția fenomenului de atenuare a energiei acustice și impedanța acustică specifică (rezistența mediului iradiat).
- Cavitația este unul din principalele procese de oxidare, fiind definită ca fenomenul prin care o mare cantitate de energie este eliberată la nivel de microsecunde, prin formarea de microbule și cavitații, care își măresc volumul și implodează.
- Au fost determinați producții generații de sonoliza apei, care participă la reacții secundare de reducere sau oxidare cu gazele dizolvate prezente în lichidul tratat.
- Au fost determinate zonele de reacție în procesul de cavitație la iradierea unui mediu lichid, și anume zona hot-spot (bula cavitațională), zona interfeței gaz-lichid și zona lichidului din imediata apropiere a interfeței.
- Cavitația este inițiată prin excitarea microbulelor preexistente sau a altor neomogenități în lichid, cum ar fi particule în suspensie sau nuclee gazoase.
- Intensitatea unui fascicul de ultrasunete într-un punct este cantitatea de energie care trece transversal prin unitatea de suprafață în unitatea de timp, la un moment dat; totuși eficiența energetică este dată de energia electrică efectiv disponibilă pentru generarea de evenimente cavitaționale.
- Dacă puterea acustică de alimentare rămâne constantă, o frecvență redusă va produce mai puține implozii ale bulelor cavitaționale, dar cu energie mai mare, în timp ce o frecvență mai mare va produce mai multe implozii ale bulelor cavitaționale, dar cu energie mai redusă.
- Frecvențele ultrasonice foarte ridicate reduc efectul cavitațional deoarece presiunea negativă produsă de ciclurile de rarefiere este insuficientă în durată și/sau intensitate, pentru a iniția cavitația; ciclul de compresie se produce mai rapid față de timpul necesar microbulelor să implodeze.

Capitolul 3

Tipuri de emițătoare de sunete și ultrasunete și utilizarea lor

Categoriile de emițătoare de sunete și ultrasunete [215], în funcție de principiul care stă la baza generării undelor acustice, sunt:

- emițătoare mecanice, unde energia necesară producerii vibrațiilor este mecanică;
- emițătoare electromecanice, unde energia folosită pentru producerea vibrațiilor este electrică. Aceste emițătoare au la bază diferite tipuri de transductoare electromecanice: piezoelectric, magnetostrictiv și electromagnetic.

3.1. Generatoare acustice mecanice

Emițătoarele sau generatoarele mecanice pot fi de diferite tipuri și forme constructive. Cele mai puternice emițătoare mecanice sunt generatoarele acustice de tip Hartmann, care se mai numesc și generatoare sonice gazodinamice [172]. Acestea utilizează pentru intensificarea proceselor tehnologice unde de oc ce apar la curgeri nestabilizate în jeturi supersonice de gaze [226].

Figura 3.2 redă schematic structura jetului în faza de golire a camerei de rezonanță, în care: 1 – ajutoraj; 2 – tijă centrală; 3 – cameră de rezonanță; y_1 , y_2 – salturi de presiune. Ca urmare a ciocnirii jetului principal cu jetul pulsator generat de rezonator, apare saltul de presiune y_1 înclinat, care se propagă în lungul jetului. În prima fază a golirii camerei de rezonanță apare și un al doilea salt de presiune y_2 de intensitate mai mică [228].

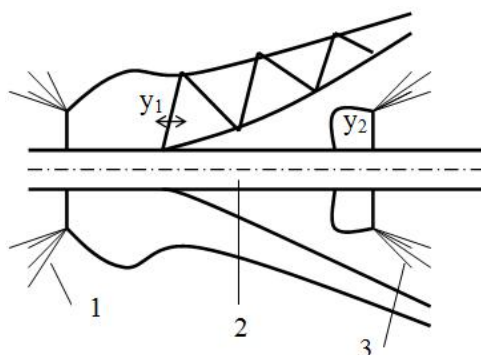


Fig. 3.2. Structura jetului generatorului cu tijă centrală [228]

Debitul de aer transmis prin ajutorajul generatorului mecanic generează efectul suplimentar de aerare/barbotare, respectiv de difuzie a oxigenului în apă, pe lângă efectul de dezvoltare a undelor ultrasonice. Generatorul sonic gazodinamic s-a dovedit a fi o soluție în tehnologia de purificare a apei provenite din acvacultură [232,233], în tehnologia de decontaminare a unor ape industriale [234], precum și în unele aplicații din industria alimentară [235,236].

3.2. Generatoare ultrasonice piezoelectrice

La traductoarele ultrasonice bazate pe efectul piezoelectric invers, energia electrică este transformată în energie mecanică sub formă de oscilație a cristalului piezoelectric [81]. Această energie mecanică este transformată în energie acustică sub forma undelor ultrasonice care progresează printr-un mediu lichid [157]. Reprezentarea schematică a acestui tip de traductor este redată în Figura 3.5, în care: 1 – urub de prindere a transmițătorului; 2, 5 – blocuri de metal (de exemplu, aluminiu, fier, alamă); 3, 4 – plăci ceramice piezoelectrice (cilindrice, inelare).

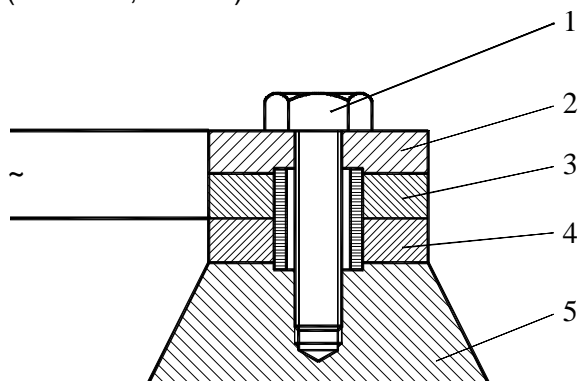


Fig. 3.5. Construcția traductorului piezoelectric ceramic tip sandwich [240]

O reprezentare a echipamentelor la scară pilot bazate pe cavitația acustică datorată efectului piezoelectric invers, este dată în Figura 3.6. În ultimii ani se folosesc pentru diferite procese de tratare, sistemele ultrasonice piezoelectrice reprezentate de baia ultrasonică și sonda ultrasonică. În timp ce vasul recipientului de tratare se cufundă în interiorul bii cu ultrasunete, sonda ultrasonică este imersată direct în recipientul de probă. O diferență importantă între cele două sisteme acustice, este că sonda cu ultrasunete poate livra o intensitate mult mai mare decât baia cu ultrasunete (de până la 100 de ori mai mare), ceea ce face fiecare sistem adecvat pentru un set diferit de aplicații [171]. Conform Gogate și colab. (2004) echipamentele cu suprafața de disipare mai mare au eficiență energetică mai mare la niveluri similare ale energiei de intrare furnizate. De asemenea, utilizarea de echipamente bazate pe frecvențe multiple (multiple traductoare) a fost raportată a fi mai benefică în comparație cu echipamentele bazate pe o singură frecvență [150]. Literatura de specialitate descrie numeroase realizări experimentale cu traductoare piezoelectrice. Totuși, se remarcă utilizarea preponderent la scară experimentală a acestei metode și mai puțin la scară industrială [242].

Matouq și colab. au folosit un emițător de ultrasunete piezoelectric, pentru a elimina pesticidele din ape uzate simulate în laborator. Experimentul a reușit să elimine contaminantul în proporție de 70%, pentru o concentrație inițială de 1200 mg/l [243]. Frecvența undelor acustice studiată a fost de 1,7 MHz iar timpul mediu de tratare a unor volume de 40 – 60 ml, a fost de 300 secunde. Young a studiat descompunerea monoclorfenolilor în lucrarea [244], prin tratarea cu ultrasunete de putere acustică de 550 W și frecvență acustică 20 kHz. După 6 ore de tratare, mai mult de 80% din monoclorfenolii în soluție apoasă au fost descompuși, la o valoare a pH-ului de 3 unități.

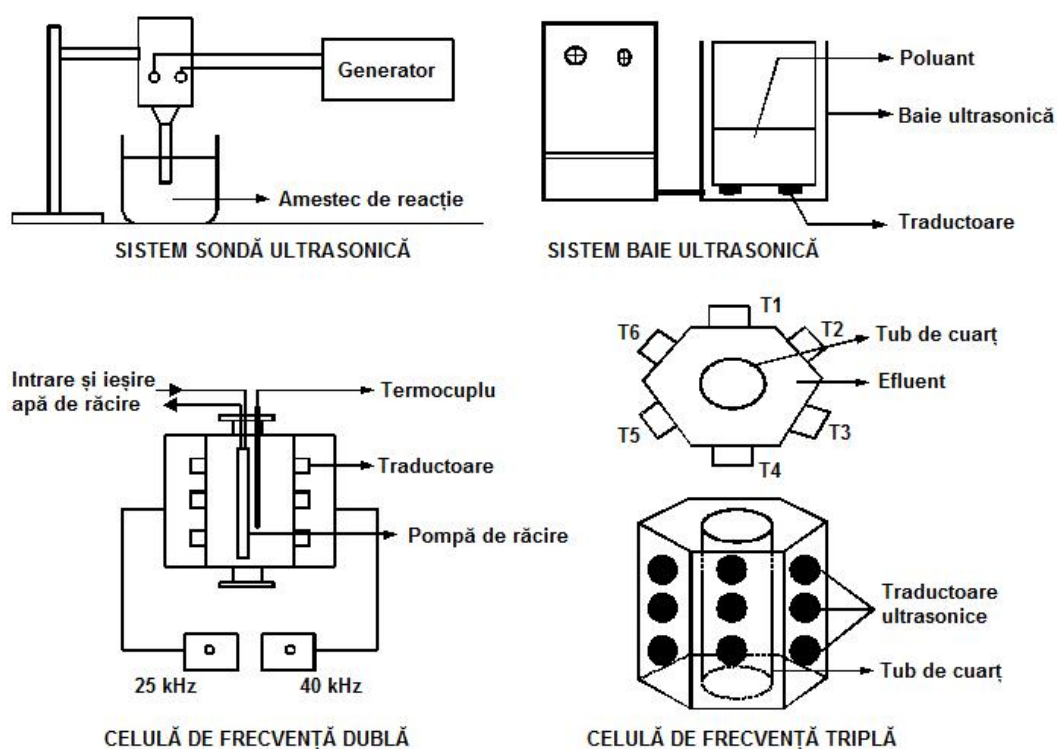


Fig. 3.6. Reprezentare schematică a echipamentelor ultrasonice piezoelectrice [150]

3.3. Generatoare ultrasonice magnetostrictive

Funcționarea generatorului magnetostrictiv se bazează pe faptul că unele materiale feromagnetice își schimb dimensiunea la magnetizare. În cazul în care aceste materiale sunt dispuse într-un câmp magnetic alternativ, vor începe să oscileze, caz în care pot deveni surse de ultrasunete [151]. Figura 3.8 prezintă secțiunea transversală a unui traductor magnetostrictiv prototip Terfenol-D, în care tensiunile generate și forțele sunt suficient de mari pentru a se dovedi avantajoase în proiectarea transectoarelor ultrasonice [247].

Transectoarele magnetostrictive sunt în mod inerent mai robuste [249] și mai potrivite pentru uz industrial [221]. Cea mai mare frecvență acustică atinsă într-un traductor magnetostrictiv este de aproximativ 30 kHz [250]. Sistemele magnetostrictive se bazează pe dubla conversie din energie electrică în energie magnetică și apoi din energie magnetică în energie mecanică pentru a produce undele acustice.

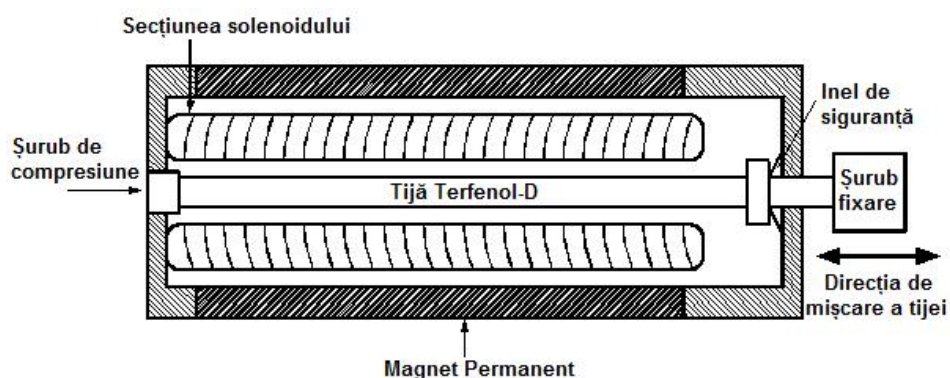


Fig. 3.8. Secțiune transversală a unui traductor magnetostrictiv prototip Terfenol-D [247]

Din acest motiv sistemele magnetice au de obicei o eficiență sub 50% datorită energiei pierdute în încălzirea bobinelor și datorită efectului histerezisului magnetic. În ceea ce privește generatoarele de acest tip, chiar dacă sunt bine reglate, au în general o eficiență de maxim 70% [251]. Thomas și colab. au folosit un sistem magnetostrictiv pentru a degrada benzenul și toluenul într-un reactor-tanc agitat continuu. Aceștia au obținut rezultate bune de decontaminare, prin utilizarea unui vas de reacție de 22 litri și a ultrasunetului în dublă frecvență, de 16 kHz și 20 kHz [221].

3.4. Concluzii

Studiul diferitelor tipuri de emițătoare de sunete și ultrasunete și a utilizării lor, a evidențiat următoarele:

- Au fost determinate posibilitățile operaționale a principalelor tipuri de emițătoare acustice, și anume ale emițătoarelor mecanice și respectiv electromecanice.
- Traductoarele mecanice utilizează de obicei aerul ca agent de lucru, pentru producerea atât a ultrasunetelor de joasă frecvență cât și a barbotării.
- Cele mai puternice generatoare acustice mecanice sunt cele de tip Hartmann, care se mai numesc și generatoare sonice cu jet de aer sau gazodinamice. Funcționarea acestora depinde de reglarea corespunzătoare a presiunii aerului transmis prin ajutor și de distanța dintre ajutor și rezonator.
- Traductoarele ultrasonice bazate pe efectul piezoelectric invers, transformă energia electrică în energie mecanică sub formă de oscilație a cristalului piezoelectric.
- Echipamentele la scară pilot bazate pe cavitația acustică datorată efectului piezoelectric invers sunt reprezentate în funcție de intensitățile ultrasonice care le caracterizează, în sistem sondă ultrasonică, sistem baie ultrasonică, celule ultrasonice de frecvențe multiple.
- Traductoarele magnetostrictive utilizează proprietatea feromagnetică a unui material de a transforma energia unui câmp magnetic în energie mecanică.
- Sistemele magnetostrictive se bazează pe dubla conversie din energie electrică în energie magnetică și apoi în energie mecanică, având o eficiență sub 50%.
- Toate formele constructive de emițătoare acustice au rezultate promițătoare, dar datorită intervalului larg de frecvențe și puterii acustice, cele bazate pe efectul piezoelectric invers sunt cele mai utilizate.
- Indiferent de tipul de traductor, tehnologia ultrasonică este utilizată în general la nivel experimental, de laborator, generatoarele magnetostrictive fiind cele mai potrivite pentru utilizare la nivel industrial.

Capitolul 4

Instalațiile experimentale realizate și utilizate la tratarea apelor și lichidelor tehnologice uzate

În cadrul prezentei teze de doctorat, s-au conceput și realizat două instalații experimentale distincte, bazate pe tehnologie sonic, respectiv ultrasonic, pentru tratarea apelor reziduale industriale, contaminate cu amoniac sau cu sulfuri. Cele două categorii de instalații se disting prin energia folosită pentru producerea undelor acustice.

Instalația experimentală acționată prin generator sonic cu jet de aer folosește energia mecanică pentru producerea vibrațiilor acustice. Jetul supersonic de gaz care este transmis prin generatorul mecanic își pierde stabilitatea și emite unde de șoc de înaltă frecvență (nestaționare), după interacțiunea cu o cavitate rezonantă [254].

Instalația experimentală acționată prin generator ultrasonic folosește energia electrică, transformată în energie electromecanică, sub formă de oscilație a cristalului piezoelectric [157]. Aceasta devine energie ultrasonică și generează emisia de unde acustice staționare, în regim de nerezonanță [151].

4.1. Instalația experimentală cu generator sonic mecanic

4.1.1. Schema instalației

Studiul tratamentului sonic a fost realizat cu instalația experimentală prezentată în Figura 4.1 (1 – compresor; 2 – manometru compresor; 3 – regulator de presiune; 4, 6 – valve; 5 – filtru de aer; 7 – manometru de control; 8 – recipient probă de apă reziduală supusă tratamentului; 9 – generator sonic mecanic; 10 – plită electrică; 11 – masă de lucru).

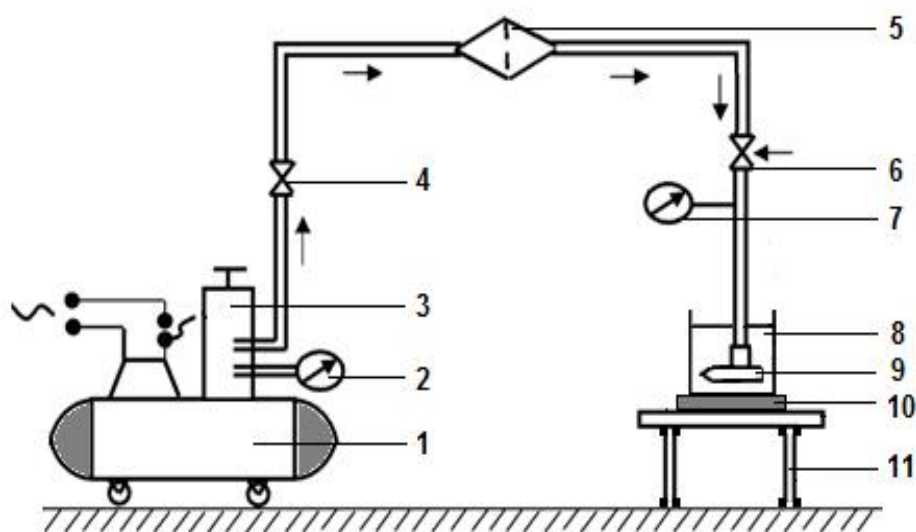


Fig. 4.1. Schema instalației experimentale cu generator sonic mecanic

Gazul de lucru, aerul comprimat generat de compresorul 1, intră în instalație sub presiunea necesară funcționării generatorului, la deschiderea ventilului 4 și este reglat cu ajutorul reductorului pneumatic 2 până la presiunea necesară, indicată de manometrul 3. Alimentarea generatorului sonic se face cu aerul filtrat cu ajutorul filtrului 5, iar reglarea exactă a presiunii gazului la intrarea în generatorul sonic se face cu ajutorul ventilului de admisie 6. Aerul comprimat alimentează generatorul gazodinamic 9 situat în vasul de sticlă 8 cu proba de apă uzată, poziționat pe masa de lucru 11.

Compresorul utilizat pentru producerea aerului comprimat

Presiunea aerului comprimat care alimentează instalația experimentală cu generator sonic mecanic, determină controlul parametrilor acustici de intensitate și frecvență. Acești parametri sunt principalii responsabili de efect maxim al cavitației acustice în timpul iradierii [170]. De asemenea, prin intermediul aerului comprimat se produce aerarea apelor reziduale supuse tratării, prin apariția fenomenului de barbotare.

Plita electrică de laborator

Acest aparat a fost folosit ca sursă de încălzire a probei, pentru a putea fi determinat regimul de eliminare a poluanților cu creșterea temperaturii. Aparatul este prevăzut cu 3 trepte de funcționare, în funcție de care variază limita superioară pe care o poate atinge temperatura.

4.1.2. Generatorul sonic mecanic experimental

Generatoarele sonice cu jet de aer sunt dispozitive mecanice fără piese mobile care generează unde de presiune cu frecvență sonică și ultrasonică joasă (10 – 20 kHz). S-a apreciat că generatorul gazodinamic Hartmann cu tijă este cel mai potrivit pentru a susține procesele de barbotare a apelor reziduale studiate.

Prelucrarea simultană cu unde acustice și cu barbotare a lichidelor tehnologice reprezintă o noutate științifică în procesele de tratare a apelor uzate provenite din procese industriale. Metoda de calcul a acestui tip de generator, propusă de prof. dr. ing. Bălan George [231], permite dimensionarea parametrilor geometrici pe baza debitului de aer și a frecvenței și presiunii de lucru prestabilite ale generatorului.

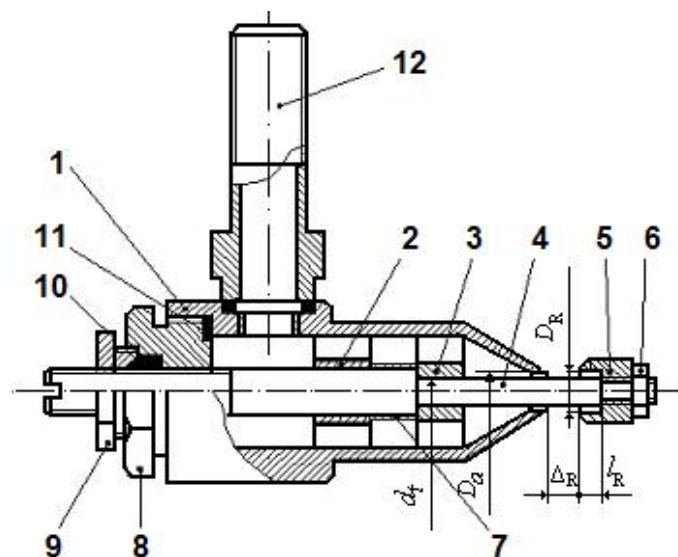


Fig. 4.5. Schema constructivă a generatorului sonic mecanic

În baza metodei [226] a fost calculat și proiectat generatorul gazodinamic, prezentat în Figura 4.5, în care: 1 – ajutoraj; 2, 3 – suport-cruce; 4 – tijă; 5 – rezonator; 6 – piuli a rezonatorului; 7 – buclă; 8 – capac filetat; 9 – contrapiuli; 10 – garnitură de etanșare; 11 – inel de etanșare; 12 – tub de aer; D_a – diametrul ajutorajului; d_t – diametrul tijei; Δ_R – distanța de reglare a rezonatorului; D_R – diametrul rezonatorului; l_R – adâncimea rezonatorului. Gazul comprimat trecut prin ajutorajul 1 ajunge în rezonatorul 5 fixat pe tijă 4, care este instalat în interiorul ajutorajului generatorului (Fig. 4.5). Tijă 4 asigură controlul distanței între ajutoraj și rezonator Δ_R , în vederea modificării frecvenței oscilațiilor acustice. Jetul supersonic de gaz din ajutoraj, după interacțiunea cu cavitatea rezonatorului își pierde stabilitatea și emite unde de șoc de înaltă frecvență [254,256].

4.1.2.1. Parametrii acustici ai generatorului sonic gazodinamic

Funcționarea și reglarea generatorului mecanic cu jet de aer se realizează în funcție de anumiți parametrii geometrici și gazodinamici [172]. Parametrii gazodinamici de bază ai generatorului sonic, sunt cei care determină regimul de curgere în generator [257]: intensitatea acustică; numărul Mach, care determină secțiunea de ieșire a ajutorajului; neizobaritatea curgerii.

Parametrii geometrici principali ai generatorului mecanic cu jet de aer, care determină caracteristici acustice, conform Figurii 4.8 (1 – ajutoraj; 2 – rezonator; 3 – tijă; 4 – primul nucleu al jetului; 5 – oscilațiile acustice ale generatorului; φ_a – unghiul muchiei ajutorajului; φ_R – unghiul muchiei rezonatorului), au fost studiați în [172,226,232,255,258], și sunt reprezentați de: diametrul ajutorajului D_a ; diametrul tijei d_t ; diametrul rezonatorului D_R ; adâncimea rezonatorului l_R ; distanța de reglare (distanța rezonatorului față de ajutoraj) Δ_R .

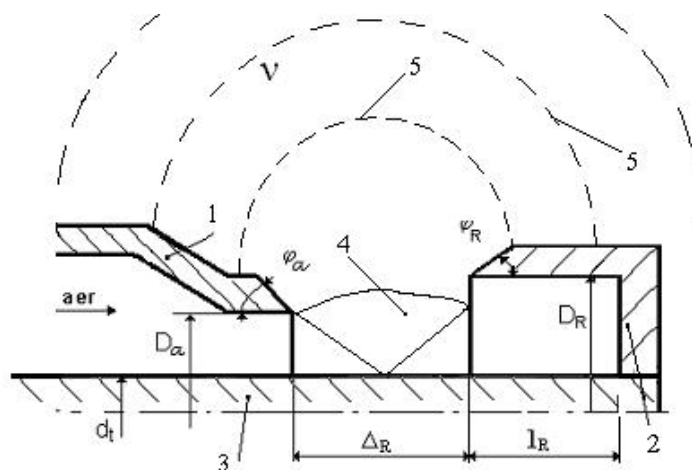


Fig. 4.8. Generarea oscilațiilor în generatorul sonic [231]

4.1.2.2. M sur tori acustice ale generatorului sonic gazodinamic

Parametrii acustici reprezentați de frecvența și nivelul de intensitate acustică, au fost determinați cu ajutorul dispozitivului Solo 01dB-Metravib, Franța. Nivelul de intensitate acustică și frecvența au fost determinate în funcție de presiunea aerului de alimentare a generatorului. Generatorul gazodinamic experimental a fost situat la o distanță de 2 metri față de nivelul solului și la distanțe de 3 ÷ 6 metri față de pereți, într-un spațiu izolat fonic.

Figura 4.11 prezintă variația nivelului de intensitate sonoră la diferite distanțe între ajutoraj și rezonator, în funcție de presiunea aerului de alimentare a generatorului gazodinamic. La distanța ajutoraj-rezonator $\Delta_R = 1,2$ mm, generatorul gazodinamic cu tijă emite câmpul acustic cu cele mai ridicate valori ale nivelului de intensitate și ale frecvenței, pentru presiuni ale aerului de alimentare de 0,05 MPa (nivel intensitate sonoră - 102,4 dB și frecvență - 18,25 KHz), respectiv 0,1 MPa (nivel intensitate sonoră - 107,1 dB și frecvență - 19,16 KHz).

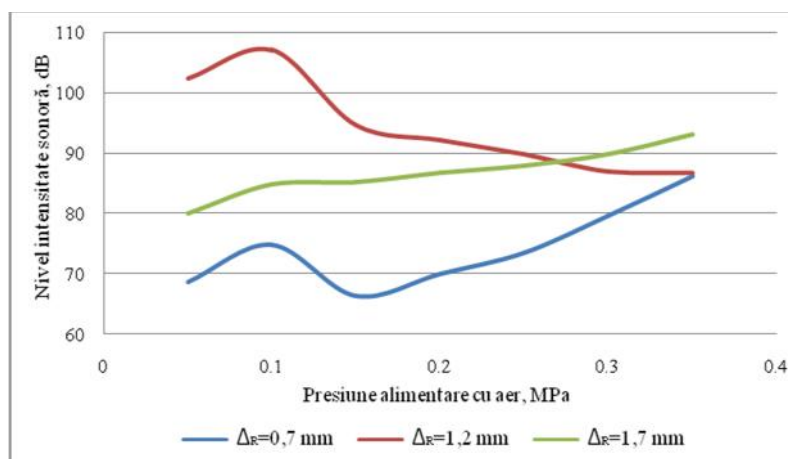


Fig. 4.11. Nivelul de intensitate globală a generatorului cu jet de aer la diferite distanțe ajutoraj-rezonator ($\Delta_R = 0,7 \div 1,7$ mm), în funcție de presiunea aerului de alimentare [255]

4.1.2.3. Regimul de încălzire aplicat generatorului sonic gazodinamic

Spre deosebire de generatorul ultrasonic piezoelectric la care încălzirea probei este inerentă în timpul tratamentului, la generatorul mecanic sonic efectul tratamentului este oprit odată cu oprirea probei în funcție de presiunea aerului de alimentare provenit de la compresor, urmând a destindea aerul de alimentare și a barbotarea acestuia prin proba lichidă.

Totuși, analizele privind tratamentele ultrasonice au evidențiat un efect benefic al creșterii temperaturii asupra regimului de decontaminare. Pentru a putea fi observat influența încălzirii și în cazul tratamentelor sonice, diferitele volume de probă studiate au fost încălzite cu ajutorul plăcii electrice de laborator.

1. Evoluția temperaturii la presiunea aerului de alimentare de 0,05 MPa

- Pentru volumul de probă de 500 ml, încălzirea probei se face până la 62°C în cazul tratamentului sonic în regim continuu, pe parcursul primelor 50 minute, valoare care se va menține constantă. În regim intermitent, încălzirea probei este ușor mai accentuată, cu aproximativ 2 – 3°C față de regimul continuu de tratare.

- Reducerea volumului de probă la 300 ml, a generat un ritm mai accelerat de creștere a temperaturii (Fig. 4.15). În acest caz, valoarea limită a fost de 62°C (continuu) și de 65°C (intermitent).

- În cazul volumului de 100 ml, timpul necesar pentru atingerea valorii limită de încălzire a probei de apă uzată este redus la 30 minute. După acest interval, temperatura se stabilizează la valori de 72°C în regim continuu și 75°C în regim intermitent.

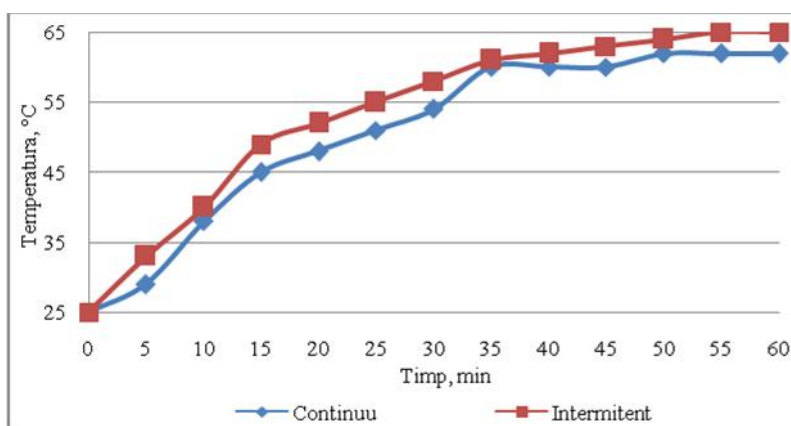


Fig. 4.15. Dinamica temperaturii în regim continuu și intermitent, la presiunea aerului de alimentare de 0,05 MPa, la tratarea sonică a unei probe de apă uzată de 300 ml

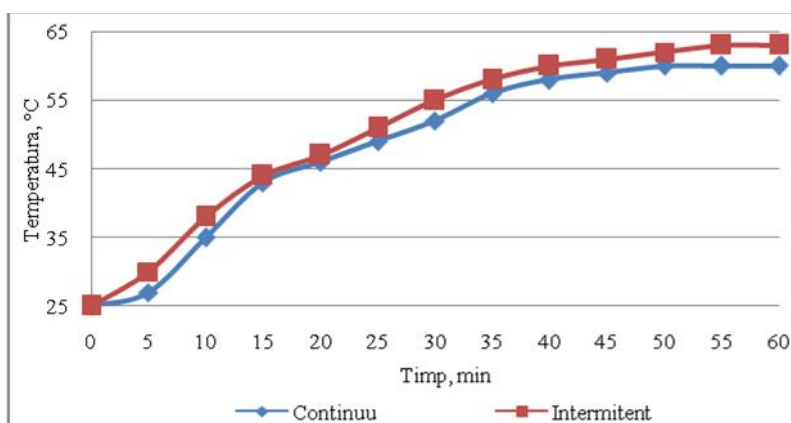


Fig. 4.18. Dinamica temperaturii în regim continuu și intermitent, la presiunea aerului de alimentare de 0,1 MPa, la tratarea sonică a unei probe de apă uzată de 300 ml

2. Evoluția temperaturii la presiunea aerului de alimentare de 0,1 MPa

- Pentru volum de probă de 500 ml, încălzirea probei s-a realizat până la valorile de 60°C și 62°C pentru tratare în regim continuu, respectiv intermitent.
- La volum de 300 ml, încălzirea se realizează până la 60°C pentru tratare în regim continuu, după 50 minute și 63°C pentru tratare în regim intermitent, începând cu 60 minute de tratare sonică (Fig. 4.18).
- În cazul volumului de 100 ml de probă după 30 minute, este atinsă temperatura de 70°C pentru tratare în regim continuu, respectiv 73°C pentru tratare în regim intermitent.

4.2. Instalația experimentală cu generator ultrasonic piezoelectric

4.2.1. Schema instalației

Reprezentarea schematică a instalației ultrasonice, destinat tratării apelor reziduale provenite din procese industriale, cu conținut de amoniac sau sulfuri, s-a efectuat în Figura 4.20 (1 – generator electronic; 2 – traductor electromecanic; 3 – sondă ultraacusti-

c ; 4 – recipient cu prob- de ap- uzat ; 5 – serpentin- ap- de r- cire; 6, 7 – furtunuri
intrare - ie-ire ap- de r- cire; 8 – termometru; 9 – pomp- de aerare; 10 – piatr- de aer).
Energia electric- produs- de generatorul electronic 1 este convertit- în energie mecanic-
sub form- de oscila-ie a materialului piezoelectric din traductorul electromecanic 2.

Aceast- energie mecanic- este transformat- în energie acustic- sub form- de
unde ultrasonice, transmise prin intermediul sondei 3 probei de ap- rezidual din
recipientul 4. Undele ultrasonice provoac- oscila-ii ale distan-elor dintre moleculele
lichidului fa-ă de pozi-ia ini-ială, prin cicluri de compresie si rarefiere.

Efectul de înc-lzire a probei iradiat- ultrasonic, este eliminat prin aplicarea
serpentinei cu ap- de r- cire 5, prev-zut- cu furtunul 6 alimentat la sursa de ap- curent- ,
respectiv cu furtunul de evacuare 7. Temperatura apei amoniacale a fost permanent
monitorizat- cu ajutorul termometrului 8, imersat- în prob-. Pentru a crea efectul de
barbotare, respectiv de difuzie suplimentar- a oxigenului în lichid, este utilizat- pompa de
aerare 9, prev-zut- cu piatra de aer 10, cu rol de pulverizare fin- a bulelor de aer.

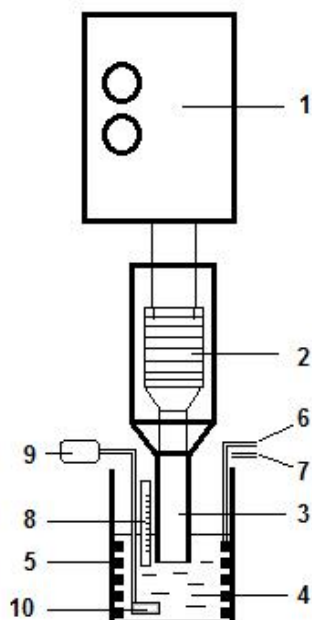


Fig. 4.20. Schema instala-iei experimentale cu generator ultrasonic piezoelectric

Aranjamentul practic al instala-iei experimentale cu generator de ultrasunete
piezoelectric, în timpul trat-rii apelor uzate industriale, este redat- în Figura 4.21, în care:
1 – stativ; 2 – generator electric; 3 – suport de fixare; 4 – masa de lucru; 5 – recipient cu ap-
rezidual ; 6 – termometru; 7 – serpentin- din cupru; 8 – furtunuri alimentare/evacuare ap-
de r- cire; 9 – piatra de aer a pompei de aerare.

4.2.2. Generatorul ultrasonic piezoelectric utilizat

În prezenta tez- de doctorat a fost folosit sistemul sond- ultrasonic , cu traductor
electromecanic bazat pe efectul piezoelectric invers.

Pentru a genera ultrasunete, traductorul folosește excita-ia electrică care este
transferat- mediului supus trat-rii prin intermediul sondelor (numite și sonotrozi). Frecven-ța la
care lucreaz- generatorul este de 30 kHz. Amplitudinea utilizat- în experimente pentru tratarea
apelor reziduale provenite din procese industriale a fost amplitudinea maxim- cu care lucreaz-

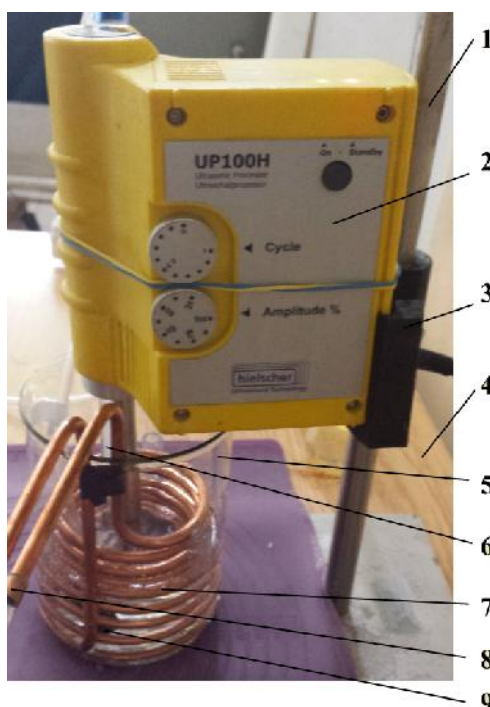


Fig. 4.21. Instalația experimentală cu generator ultrasonic piezoelectric în timpul tratării

Tabelul 4.5. Caracteristicile sondelor ultraacustice folosite în derularea experimentelor

| Tipul de sondă | Adâncimea maximă de imersare (mm) | Diametrul sondei (mm) | Amplitudinea maximă (μm) | Intensitatea ultrasonică (W/cm ²) |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------|---|
| MS 3, Microtip 3 | 30 | 3 | 180 | 460 |
| MS 10, Microtip 10 | 30 | 10 | 70 | 90 |

fiecare din sondele ultraacustice utilizate. În Tabelul 4.5 sunt menționate caracteristicile tehnice ale celor două sonde utilizate.

Serpentina cu apă de răcire

Serpentina pentru circulația apei de răcire în vasul de lucru a fost utilizată pentru a putea fi observat strict rolul ultrasunetelor la decontaminarea apelor reziduale provenite din procese industriale, fără efectul suplimentar al încălzirii ce survine în timpul tratării.

Pompa de aerare

Aerarea, respectiv oxigenarea suplimentară a probei prin procesul de barbotare, s-a realizat cu ajutorul unei pompe de acvariu. Procesele de oxigenare și de agitare astfel generate, stimulează fenomenele cavitaționale care au loc la ultrasunare.

4.3. Efectul termic al tratării cu ultrasunete

Pentru a putea fi observat influența temperaturii asupra ratei de eliminare a poluanților studiați, a fost evaluat efectul încălzirii probei datorat energiei termice emise de sondele acustice în timpul sonolizării.

1. Efectul termic pentru intensitate ultrasonică de 460 W/cm^2 (sonda MS 3)

- Pentru volumul de probă de 500 ml, se poate observa încălzirea probei până la 30°C în regim continuu, fără aerare, după 60 minute. În prezența aerării probei, valoarea maximă de 29°C este înregistrată tot în același interval de timp. În regim intermitent, încălzirea probei este foarte redusă, temperatura crescând cu numai 1°C și $1,5^\circ\text{C}$ față de valoarea inițială fără aerare, respectiv cu aerare.

- Pentru volumul de probă de 300 ml, temperatura probei de apă luată în lucru, se ridică până la limita maximă constantă, de 34°C , după 50 minute (Fig. 4.29). La aerare adițională, temperatura probei atinge o limită maximă de 33°C , după 55 minute. La iradierea în regim intermitent, temperatura probei atinge 28°C după 45 minute, fără aerare, respectiv 27°C după 50 minute, cu aerare.

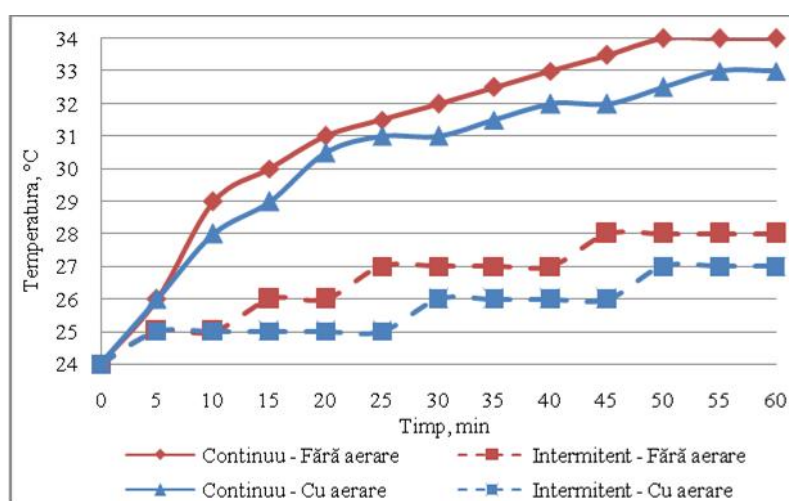


Fig. 4.29. Dinamica temperaturii în regim continuu și intermitent, intensitate 460 W/cm^2 , volum de probă 300 ml

- Volumul de probă de 100 ml, a fost analizat pentru patru forme diferite de recipiente de lucru. Dimensiunile constructive ale recipientelor utilizate, în raport cu înălțimea volumului de probă de 100 ml, sunt specificate în Tabelul 4.7. Se remarcă variații ale modului de încălzire în funcție de forma vasului de reacție, respectiv în funcție de diametrul și de înălțimea ocupate de soluția iradiată. Astfel, după 60 minute de tratare ultrasonică, temperatura atinge valori de 40°C , 37°C , 39°C , 35°C , respectiv pentru recipientele #1, #2, #3, #4.

Tabelul 4.7. Înălțimea volumului de probă de 100 ml în recipient

| Recipientul utilizat | Diametrul recipientului, mm | Înălțimea totală a recipientului, mm | Înălțimea volumului de probă de 100 ml în recipient, mm |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---|
| #1 | 45 | 67 | 67 |
| #2 | 65 | 90 | 29 |
| #3 | 60 | 120 | 43 |
| #4 | 100 | 137 | 22 |

Determinările au fost reluate pentru volumul de apă uzată de 50 ml. În acest caz, se înregistrează o nouă înălțime a lichidului în recipient, valorile fiind afișate, în raport cu

dimensiunile constructive ale recipientelor, în Tabelul 4.8. Limitele de creștere a temperaturii înregistrate sunt de 42°C (#1), 40°C (#2), 42°C (#3).

Tabelul 4.8. Înălțimea volumului de probă de 50 ml în recipient

| Paharul utilizat | Diametrul recipientului, mm | Înălțimea totală a recipientului, mm | Înălțimea volumului de probă de 50 ml în recipient, mm |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--|
| #1 | 45 | 67 | 34 |
| #2 | 65 | 90 | 15 |
| #3 | 60 | 120 | 22 |

2. Efectul termic pentru intensitate ultrasonică de 90 W/cm² (sonda MS 10)

- La volum de 500 ml, temperatura atinge valoarea de 60°C după 60 minute de tratare în regim continuu, în moduri mai rapide atunci când nu este aplicată aerare. În cazul aplicării ultrasunetelor cu pulsație, nivelul de încălzire al probei este similar cu sau fără aerare, atingându-se valoarea de 46°C, după cele 60 minute.

- Sonoliza volumului de 300 ml la intensitate ultrasonică de 90 W/cm² generează o ridicare a temperaturii până la limita maximă constantă de 60°C după 60 minute de tratare în regim continuu. Regimul intermitent de iradiere ultrasonică, generează o limită maximă constantă de 46°C după 50 minute, fără aerare, respectiv după 55 minute, cu aerare (Fig. 4.33).

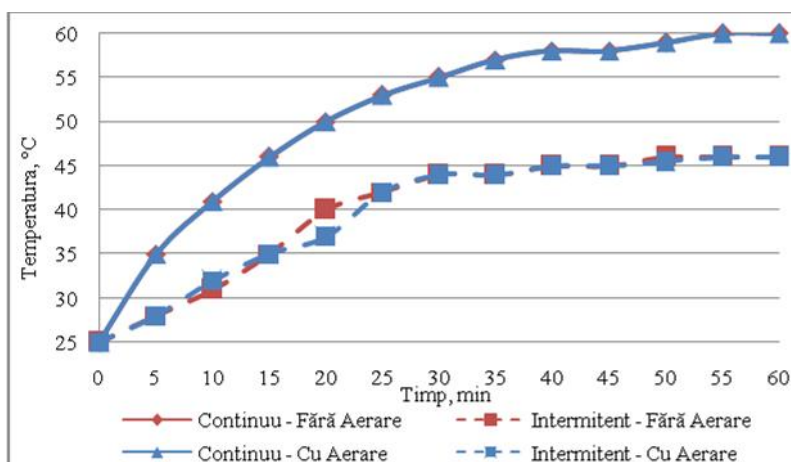


Fig. 4.33. Dinamica temperaturii în regim continuu și intermitent, intensitate 90 W/cm², volum de probă 300 ml

- La volumul de 100 ml la intensitate ultrasonică de 90 W/cm², în regim continuu și în prezența aerării, în ceea ce privește recipientul #1 temperatura atinge limita de 72°C în primele 20 minute de tratare. La nivelul recipientului #3 se ajunge la aceeași valoare maximă, dar după 40 minute de tratare. Recipientele cu diametre mici, au valorile constante de 65°C (40 minute) și 62°C (60 minute) pentru recipientul #2, respectiv #4.

- Pentru cel mai redus volum de probă studiat, încălzirea probei tratate se face până la 80°C după 20 minute pentru recipientul #1 și după 40 minute pentru recipientul #3. S-a obținut valoarea maximă de 72°C după 20 minute în recipientul #2.

4.4. Concluzii

În etapa de stabilire a tehnologiilor de tratare sonică, respectiv ultrasonică a apelor reziduale amoniacale și a apelor reziduale cu sulfuri, au fost realizate următoarele:

- Conceperea și realizarea celor două categorii de instalații, care se disting prin energia folosită pentru producerea undelor acustice.
- Proiectarea instalației experimentale cu generator sonic gazodinamic pentru tratarea apelor uzate cu amoniac sau sulfuri, provenite din procese industriale.
- Stabilirea și studierea parametrilor optimi de acordare ai generatorului sonic mecanic în funcție de presiunea de alimentare cu aer, respectiv presiunea de 0,05 MPa (nivel de intensitate sonoră de 102,4 dB și frecvență de 18,25 KHz) și presiunea de 0,1 MPa (nivel de intensitate sonoră de 107,1 dB și frecvență de 19,16 KHz).
- S-a stabilit metodologia de încălzire progresivă a probelor de apă uzată cu amoniac sau sulfuri, în timpul tratamentului sonic, în vederea determinării efectului creșterii temperaturii în mod similar cu creșterea înregistrată în timpul iradierii ultrasonice.
- Proiectarea instalației experimentale cu generator ultrasonic piezoelectric pentru tratarea apelor uzate cu amoniac sau sulfuri, provenite din procese industriale.
- Studiarea caracteristicilor tehnice și a regimului de funcționare a generatorului ultrasonic piezoelectric.
- Determinarea efectului intensității ultrasonice a generatorului piezoelectric asupra temperaturii mediului lichid studiat.
- Stabilirea metodologiei de cercetare ultraacustică privind efectul densității puterii acustice, efectul aerării suplimentare, efectul regimului de operare al generatorului piezoelectric (continuu sau intermitent), efectul variației volumului de probă de apă reziduală, efectul geometriei sistemului și efectul variației concentrației inițiale a apei reziduale luat în lucru asupra regimului de decontaminare.

Capitolul 5

Metodologia de tratare a unor ape reziduale

5.1. Metodologia de cercetare pentru tratarea apelor reziduale amoniacale

5.1.1. Caracteristicile apei amoniacale

În prezenta teză de doctorat, sursa de proveniență a apei amoniacale studiate este industria schimbătorilor de ioni, de unde în urma separării gazului amoniu, rezultă apa amoniacală ca apă reziduală. Caracteristicile fizico-chimice ale apei reziduale amoniacale la momentul evacuării din procesul industrial care o generează sunt afișate în Tabelul 5.1.

Diluțiile corespunzătoare au fost făcute până la concentrațiile inițiale de amoniac de 72,8 mg/l și 145,6 mg/l, care au fost supuse ulterior analizelor ultrasonice.

Tabelul 5.1. Caracteristicile fizico-chimice ale apei amoniacale la momentul evacuării din procesul industrial

| Nr. crt. | Parametrii apei amoniacale | UM | Metoda analiza | Valoare | Valoarea incertitudinii | Observații |
|----------|----------------------------|-------------------|----------------|---------|-------------------------|------------|
| 1 | pH | upH | Instrumental | 11,81 | - | T=20,9°C |
| 2 | Amoniac volatil | g/l | Titrimetric | 76,075 | - | |
| 3 | Densitate | g/cm ³ | Gravimetric | 0,961 | - | |

5.1.2. Determinarea concentrației de amoniac

Conținutul de amoniac a fost determinat prin metoda colorimetrică cu reactiv Nessler [270]. Sensibilitatea reacției este foarte mare, astfel încât amoniacul poate fi pus în evidență cu această reacție chiar și în concentrații foarte mici. În Figura 5.2, sunt prezentate probele de apă amoniacală tratată sonic sau ultrasonic, în timpul determinării conținutului de amoniac.



Fig.5.2. Baloane cotate cu probe de apă tratată sonic/ultrasonic, în timpul determinării conținutului de amoniac la spectrofotometru

5.1.2.1. Aparatura utilizată pentru determinarea conținutului de amoniac

Conținutul de amoniac, a fost determinat cu ajutorul spectrofotometrului UV/VIS M330B, reprezentat în Figura 5.3. Spectrofotometrul are specificațiile tehnice menționate în Tabelul 5.2. Cu ajutorul acestui aparat, au fost citite extincțiile probelor de apă tratată, preparate în baloanele cotate de 50 ml, așa cum a fost expus anterior.

Citirile s-au efectuat la lungime de undă de 420 nm. Cu ajutorul extincțiilor citite, a fost calculată concentrația de amoniac pe curba de etalonare.



Fig. 5.3. Spectrofotometru utilizat la determinarea conținutului de amoniac

Tabelul 5.2. Specificații tehnice ale spectrofotometrului UV/VIS

| Spectrofotometrul UV/VIS | Specificații tehnice |
|---------------------------|----------------------|
| Nivel lungime de undă | 190÷900 nm |
| Acuratețe lungime de undă | ± 1nm |
| Deriv de zero | < 0,003 pe or |
| Acuratețe fotometrică | > 1% |
| Domeniul de extincții | 0÷999 |
| Domeniul de absorbanță | 0÷200% |
| Dimensiuni | 520 x 340 x 190 mm |
| Greutate | 18 kg |

5.1.2.2. Etalonarea spectrofotometrului

Au fost preparate 6 probe etalon, din 0, 5, 10, 15, 20 și 25 ml soluție de lucru, reprezentată de clorur de amoniu (NH_4Cl). Soluția de lucru folosită la trasarea curbei de etalonare conține $5 \mu\text{g NH}_4^+$ la 1 ml, prin urmare concentrațiile etaloanelor au fost de 0, 25, 50, 75, 100 și $125 \mu\text{g}$ la 50 ml, conform Tabelului 5.3.

Tabelul 5.3. Scara etalon pentru determinarea colorimetrică a amoniului

| Probe etalon, ml | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Soluții etalon, $\mu\text{g NH}_4^+$ / 50 ml | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 |
| Extincție probe etalon | 0,200 | 0,450 | 0,625 | 0,872 | 0,981 | 1,094 |

Extincțiile etaloanelor se citesc cu ajutorul spectrofotometrului, la lungimea de undă de 420 nm. Cu ajutorul valorilor obținute, a fost trasată printre puncte curba de etalonare de regresie liniară (Fig. 5.4), cu ecuația: $y = 135,5 \cdot x - 32,89$, având coeficient de corelație $R=0,988433$ și, respectiv, o eroare de 0,011567. Astfel, s-a estimat că regresia liniară este cea mai potrivită pentru curba de etalonare a aparatului. Curba de etalonare a fost utilizată ulterior pentru calcularea concentrațiilor de amoniac existente în apa tratată.

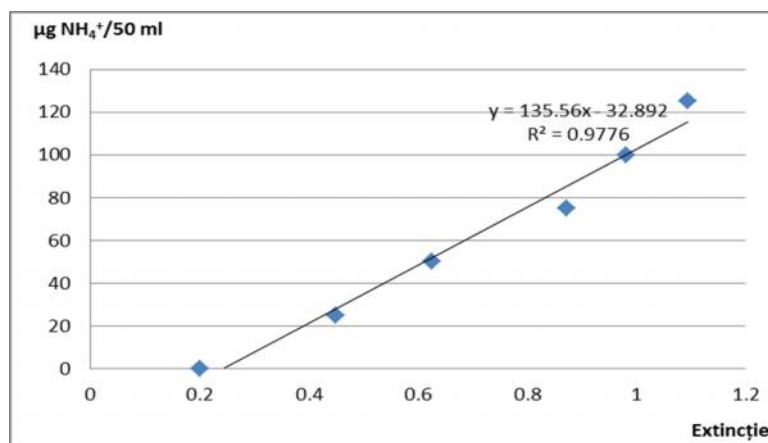


Fig. 5.4. Curba de etalonare pentru amoniu (NH_4^+) a spectrofotometrului

5.2. Metodologia de cercetare pentru tratarea apelor reziduale cu sulfuri

5.2.1. Caracteristicile apei reziduale cu sulfuri

Experimentale au fost efectuate asupra unei ape uzate cu sulfuri simulate în laborator. Simularea apei contaminate similar cu apa reziduală industrială, s-a realizat prin metoda prezentată în lucrarea [86]: O soluție-mamă de sulfură de 1 g/l a fost preparată prin dizolvarea de sulfură de sodiu în apă, respectiv 3,0769 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germania). Standardizarea a fost realizată prin metoda iodometrică [269].

Diluții corespunzătoare au fost efectuate până la obținerea concentrațiilor finale ale soluțiilor de lucru, de 75 mg/l și 120 mg/l.

5.2.2. Determinarea concentrației de sulfuri

Conținutul de sulfuri a fost determinat prin metoda titrimetrică (volumetrică) [272]. Principiul metodei constă în dozarea excesului de iod dintr-o soluție titrată de iod, după reacția iodului cu hidrogenul sulfurat și cu sulfurile prezente în apă. Prezența ionului S^{2-} se face remarcabilă prin apariția unui precipitat alb, conform Figura 5.5 a. Dacă după trecerea a 20 minute pentru efectuarea reacției, proba rămâne decolorată și se adaugă un volum cunoscut de soluție de iod până ce culoarea probei devine galbenă (Fig. 5.5 b). Excesul de iod a fost titrat cu soluție de tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,025 N în prezența amidonului ca indicator, până la schimbarea culorii probei de la albastru la incolor (Fig. 5.5 c).

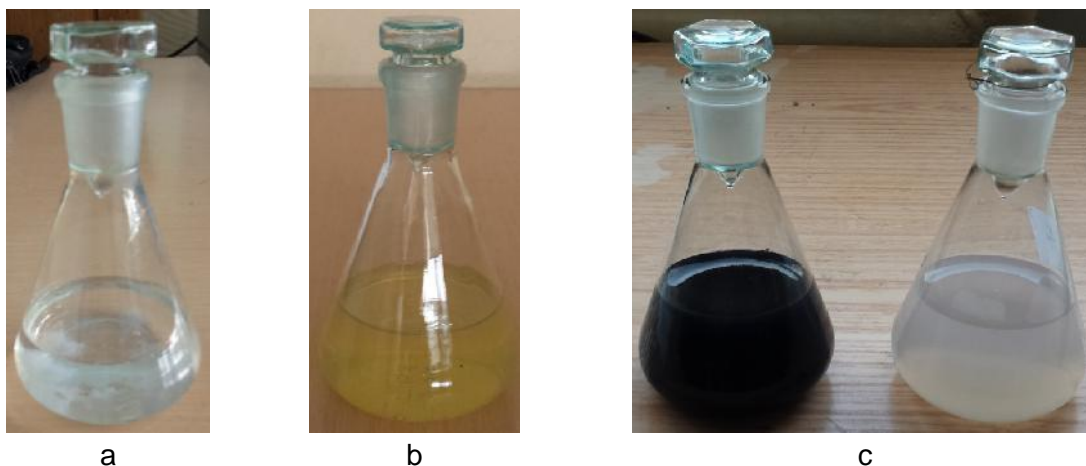


Fig. 5.5. Aspecte din laborator la determinarea conținutului de sulfuri (S^{2-}) a probelor tratate sonic/ultrasonic

5.3. Determinarea valorii pH-ului

Determinarea pH-ului s-a realizat prin metoda electrometrică [272]. Acest metod se bazează pe măsurarea forței electromotoare a unei celule electrochimice alcătuită din proba de apă, un electrod de sticlă și un electrod de referință.



Fig. 5.6. Aparatul Inolab 720, utilizat la determinarea pH-ului

Măsurătorile au fost realizate cu ajutorul pH-metrului de laborator din Figura 5.6, înainte și după tratarea sonic/ultrasonică a probei. Citirea valorii pH s-a efectuat împreună cu citirea concomitentă a temperaturii probei. Caracteristicile tehnice ale pH-metrului utilizat sunt redată în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Specificații tehnice ale pH-metrului utilizat

| pH-metrul Inolab 720 | Specificații tehnice |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Niveluri măsurare pH | -2 ÷ +16 |
| Niveluri măsurare temperatur | -5 ÷ 105 (°C) |
| Acuratețe pH | ± 0,01 |
| Acuratețe temperatură | ± 0,1 (°C) |
| Conductivitate | 0÷1999 μ S/cm sau 0÷500 mS/cm |
| Dimensiuni | 230 x 210 x 70 mm |
| Greutate | ~ 0,850 kg |

5.4. Metodologia de tratare sonic /ultrasonic a apelor reziduale

Pentru a fi determinat eficiența tratării sonice/ultrasonice a celor două tipuri de apă reziduală a fost variat volumul de probă. Analizele au fost efectuate pentru patru volume de probă, respectiv 500 ml, 300 ml, 100 ml și 50 ml. De asemenea, s-a dorit observarea posibilei influențe a formei constructive a recipientelor de tratare, la tehnologia ultrasonică. În acest scop, pentru volumele de 100 ml și 50 ml au fost utilizate patru recipiente distincte.

Prelevarea în vederea citirii concentrației de poluant din proba de apă reziduală tratată, s-a efectuat din partea inferioară a sonotrodului utilizat, în imediata vecinătate a acestuia, unde efectul este maxim, iar activitatea cavitațională este mai ridicată [84].

În funcție de concentrațiile de contaminant ale apelor reziduale luate în studiu, care au fost calculate prin metodele expuse, a fost determinat eficiența de eliminare E , definit prin relația [36]:

$$E (\%) = \frac{|C_i - C_f|}{|C_i|} \cdot 100 \quad (5.11)$$

în care: C_i - este concentrația inițială de contaminant (mg/l) iar C_f - este concentrația de contaminant determinat după tratare sonic și ultrasonic (mg/l).

5.5. Concluzii

În etapa referitoare la metodologia de determinare a parametrilor fizico-chimici ai apelor reziduale amoniacale sau cu sulfuri, de concentrație similară apelor provenite din procese industriale, au fost realizate următoarele:

- Au fost stabilite materialele necesare și metodologia de lucru pentru determinarea parametrilor studiați în apele reziduale amoniacale tratate sonic/ultrasonic.
- În urma diluțiilor corespunzătoare, au fost determinate concentrațiile inițiale ale apei amoniacale provenit din procese industriale care au fost supuse analizelor experimentale prin tehnologie sonic și ultrasonică, și anume concentrațiile inițiale de 72,8 mg/l, respectiv 145,6 mg/l.
- S-a pregătit și etalonat aparatura necesară determinării conținutului de amoniac din apele reziduale amoniacale luate în studiu; S-a pregătit și etalonat aparatura necesară determinării valorii pH-ului apelor reziduale luate în studiu.
- Au fost determinate concentrațiile inițiale ale apei reziduale cu sulfuri simulată în laborator, utilizate în desfășurarea experimentelor de decontaminare prin tehnologie sonic și ultrasonică, și anume concentrațiile inițiale de 75 mg/l, respectiv 120 mg/l.
- A fost stabilită metodologia de determinare a concentrației de sulfuri din apa uzată sintetic supusă tratamentelor acustice și ultraacustice.
- A fost stabilită metodologia de prelevare a probei de apă reziduală tratată din vasul de reacție, în vederea analizării conținutului de substanță contaminantă în urma tratamentelor sonice/ultrasonice, respectiv în vederea determinării eficienței de decontaminare a metodelor studiate.

Capitolul 6

Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale amoniacale cu tehnologie ultrasonic

6.1. Dinamica valorilor pH în timpul tratamentului ultrasonic al apelor reziduale amoniacale

Valoarea inițială a pH-ului a fost de 10,17 pentru concentrația inițială de 72,8 mg/l, și de 11,43 pentru concentrația inițială de 145,6 mg/l. Valorile inițiale ale pH-ului soluției sunt reduse în timpul tratamentelor de sonoliză, deoarece radicalii liberi formați (în special cei pe bază de hidrogen), afectează pH-ul inițial [273,274].

Valorile minime ale pH-ului, înregistrate după 120 minute la iradiere de 90 W/cm², au fost cuprinse între 8,79 și 7,74, la concentrație inițială de 72,8 mg/l și între 10,12 și 8,81, la concentrație inițială de 145,6 mg/l, respectiv pentru volumele de probă de 500 - 50 ml.

La valori crescute ale pH-ului, forma dominantă a amoniacului prezent se poate evapora în bula cavitațională și se descompune pirolitic [82,166]. Cea mai bună eficiență de îndepărtare a azotului amoniacal poate fi realizată pentru valori ale pH-ului între 8,2 și 11 [82].

6.2. Efectul intensității ultrasonice în prezența încălzirii probei asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale

6.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp

Pentru a putea fi stabilit intervalul optim de citire a concentrației de amoniu, prelevarea probei de apă tratată s-a efectuat la 1 minut, la 5 minute și la 10 minute. Citirile concentrației de amoniac efectuate la intervale de 1 și 5 minute nu relevă fluctuații sau un grad de decontaminare semnificativ. Inițializarea procesului de decontaminare este constatată în primele 10 minute ale tratamentului ultrasonic. În ceea ce privește durata tratamentului ultrasonic, aceasta a fost adaptată în funcție de tipul și regimul de tratare.

6.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim

Dinamica valorilor în funcție de regimul de tratare, este redată în Figura 6.7 pentru intensitate ultrasonică de 90 W/cm², respectiv 460 W/cm². La intensitate de 90 W/cm² în regim continuu, apa uzată iradiată ultrasonic se încadrează în limitele admisibile pentru deversare directă în cursuri de apă naturale, după 115 minute [3]. Rezultatele obținute pentru regim de tratare intermitent (pulsat) arată o eficiență mai scăzută asupra decontaminării comparativ cu regimul continuu.

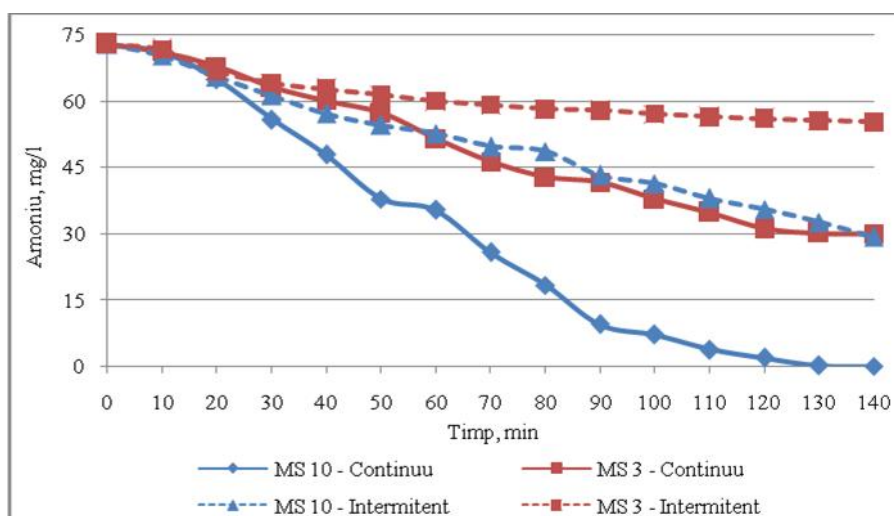


Fig. 6.7. Variația concentrației de amoniac în funcție de intensitatea ultrasonică și regimul de funcționare

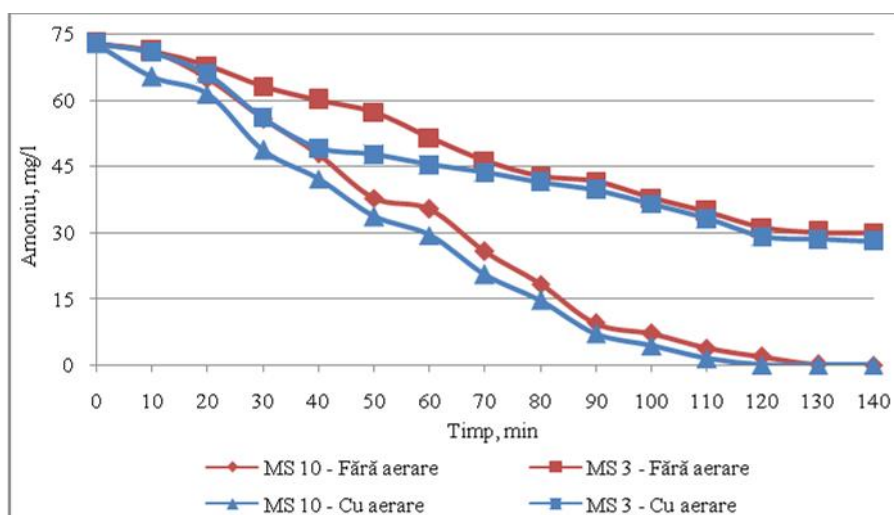


Fig. 6.8. Variația concentrației de amoniac în regim continuu în funcție de intensitatea ultrasonică și de aerare

Tratamentul efectuat cu sonda MS 10 în regim intermitent, generează o scădere a concentrației în mod constant până la 29,17 mg/l în minutul 140 de tratare, valoare care se încadrează în limitele admisibile deversării în rețelele de canalizare. Eficiența de decontaminare este în acest caz, de 59,97%.

6.2.3. Efectul aerării suplimentare

Prin introducerea aerării suplimentare, cu ajutorul pompei de aerare, se dorește crearea efectului de barbotare, pentru existența condițiilor similare tratării cu generatorul gazodinamic cu jet de aer, în domeniul sonic. Conform Figurii 6.8, sonda MS 3 generează în prezența aerării probei intervale în care decontaminarea se face mai rapid decât fără aerare, însă numai până la limita admisibilă pentru deversare în rețelele publice de canalizare (30 mg/l), valoare

atins după 120 minute. Tratarea probei de apă amoniacală cu sonda ultrasonică MS 10 în prezența aerării generează decontaminarea integrală a probei după 120 minute.

Atunci când iradierea cu ultrasunete este combinată cu aerare, aceasta din urmă crește concentrația de bule cavitaționale în soluție, sporind utilizarea eficientă a energiei ultrasonice și accelerând cavitația și piroliza [166]. Totodată, utilizarea aerării creează condiții de amestecare uniformă a soluției în sistem și face să nu mai fie necesară utilizarea agitației mecanice [245]. Aplicarea aerării conduce la facilitarea îndepărtării amoniacului [278]. Efectul este de creștere a zonei de interfață între aer și apă, ceea ce generează eliminarea azotului amoniacal sub formă de amoniac liber [166].

Rezultatele obținute arată că viteza de degradare a amoniacului este mărită în etapele inițiale ale tratării, atunci când soluția este saturată cu gazul introdus prin intermediul aerării. Pe măsură ce apare procesul de degazare al probei, sistemul devine mai stabil, generând un nivel de reacție mai redus și variații liniare cu timpul de operare [276].

6.3. Efectul intensității ultrasonice în absența încălzirii probei asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale

6.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime

La utilizarea serpentinei cu apă de răcire, se remarca valori constante ale conținutului de amoniac după intervale cuprinse între 70 – 90 minute de tratare. Astfel, durata de tratare în prezența apei de răcire, a fost stabilită în limita acestor perioade.

6.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim

La densitatea puterii acustice de 460 W/cm^2 (sonda MS 3), rezultatele obținute pentru temperatură constantă a probei sunt expuse în Figura 6.10. Decontaminarea se face treptat, pe parcursul a 90 minute de iradiere, cu eficiența de 12,09%. Încercările au fost repetate și în regim de ultrasonare cu intermitență la temperatură constantă. Nivelurile de extragere ale

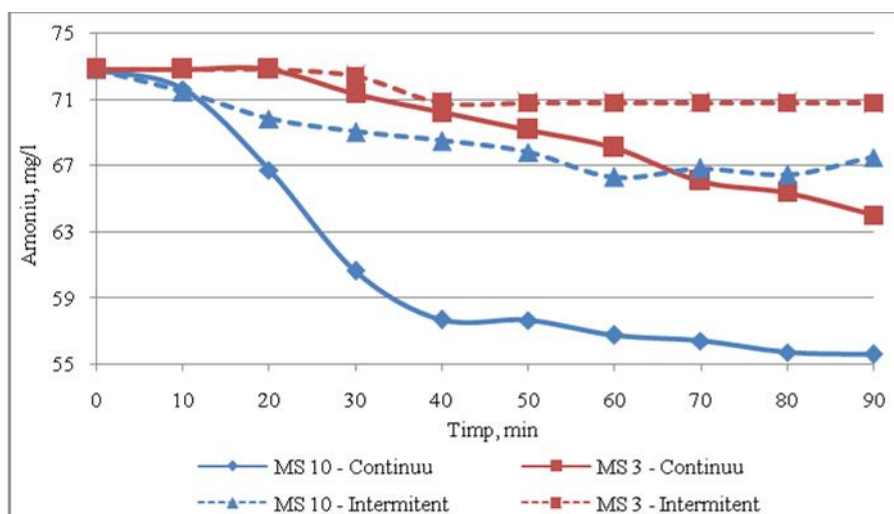


Fig. 6.10. Variația concentrației de amoniac fără încălzire, în funcție de intensitatea ultrasonică și regimul de operare

amoniului sunt semnificativ reduse, de 2,60%, după 90 minute.

În ceea ce privește sonda MS 10, după 90 minute este atinsă concentrația de 55,58 mg/l (eficiența crește cu numai 2,87%). Acest rezultat poate fi pus pe seama posibilității apariției a fenomenului de reabsorbție a amoniacului. O posibilă explicație ar fi solubilitatea amoniacului, care se recombina cu apa reziduală mai târziu în amoniac, deci cu potențial mai mare de absorbție.

6.3.3. Efectul aerării suplimentare

În Figura 6.11 sunt expuse efectele produse la aerarea suplimentară a probei de apă reziduală amoniacală, la temperatură constantă, în regim continuu. Eficiența de îndepărtare a amoniacului la sonda MS 3 este sporită ca funcție de timp, atingându-se valoarea de 15,26%, adică 61,69 mg/l, după 90 minute de ultrasonare. Tratamentul efectuat cu sonda MS 10 în regim continuu, face ca gradul de eliminare să fie sporit la folosirea aerării suplimentare. În acest caz, extragerea amoniacului se face în mod constant până în minutul 50 de tratare, concentrația scăzând cu 26,82% față de cea inițială.

Menținerea constantă a temperaturii, prin utilizarea serpentinei cu apă de răcire, permite observarea efectului mai favorabil al aerării comparativ cu tratarea fără introducerea aerului. Acest lucru se datorează dependenței cantității de oxigen care este difuzată în apă prin aerare de temperatura apei, întrucât volumul de oxigen acumulat în probă crește cu scăderea temperaturii [285].

6.4. Efectul temperaturii și stabilirea regimului optim de tratare a apelor reziduale amoniacale

Figurile 6.13 și 6.14 redau valorile de eliminare a amoniacului în regim continuu, fără aerare, respectiv cu aerare, cu și fără încălzire. Creșterea temperaturii generează o reducere a pragului de cavitație acustică, ceea ce înseamnă că lichidele cavitează la intensități mai mici [286]. Creșterea temperaturii crește viteza reacției chimice ca urmare a ratei crescute de

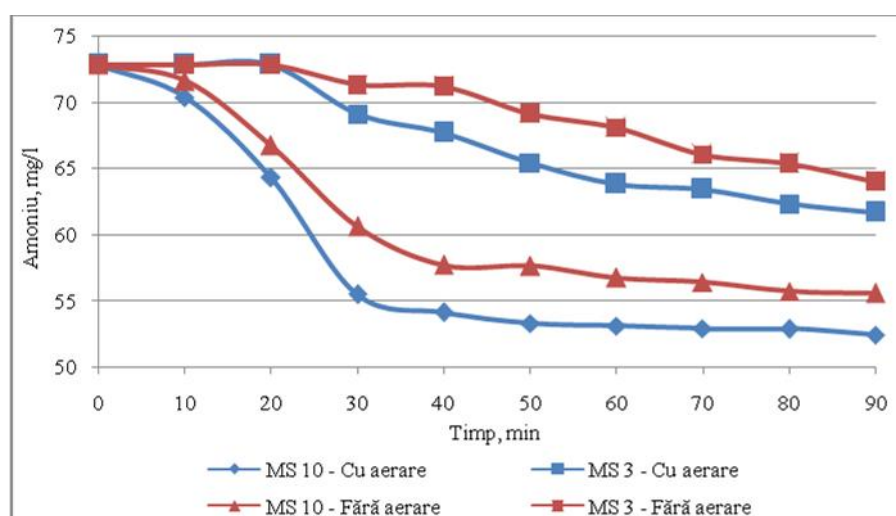


Fig. 6.11. Variația concentrației de amoniac în regim continuu fără încălzire, în funcție de intensitatea ultrasonică și de aerare

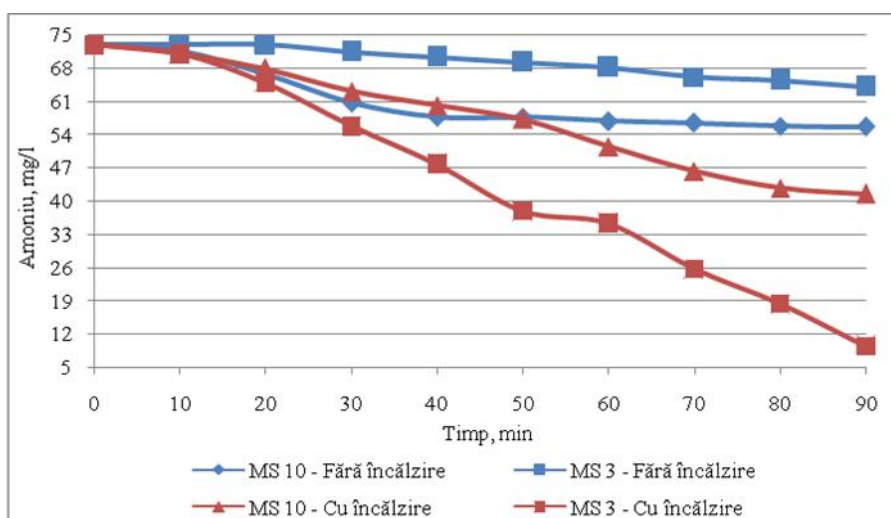


Fig. 6.13. Variația concentrației de amoniac în regim continuu fără aerare, în funcție de regimul de încălzire al probei

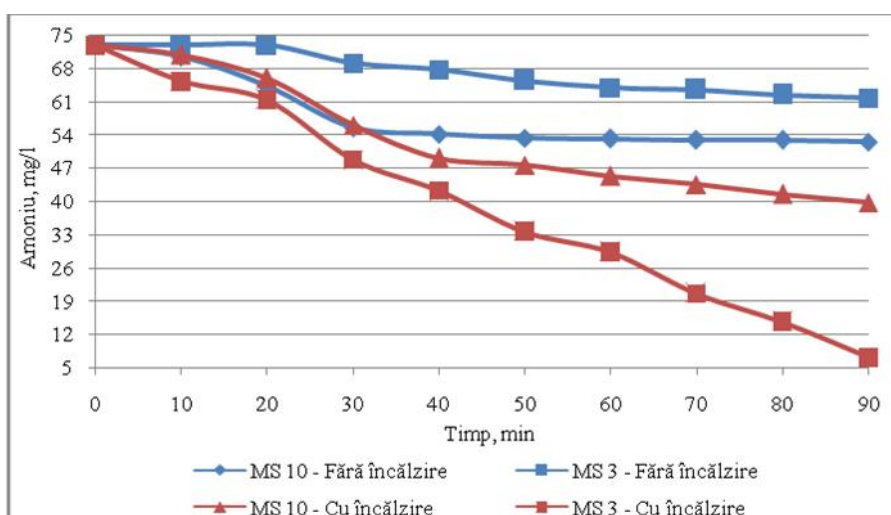


Fig. 6.14. Variația concentrației de amoniac în regim continuu cu aerare, în funcție de regimul de încălzire al probei

coliziune între molecule [138]. De asemenea, pe lângă volatilitatea intrinsecă a unui compus, creșterea temperaturii va crește volatilitatea compusului respectiv [287].

Plesset a constatat că valoarea maximă a ratei de deteriorare a bulelor cavitaționale în apa distilată are loc la temperaturi cuprinse între 40°C și 50°C. De asemenea, acesta a arătat că afectarea evenimentelor cavitaționale într-o măsură mai mică surse la temperaturi mai ridicate este de așteptat ca urmare a creșterii presiunii vaporilor. În același timp, creșterea deteriorării la temperaturi mai joase are o interpretare mai puțin evidentă și se poate datora unei creșteri a activității chimice cu creșterea temperaturii [262].

Luând în considerare influența favorabilă a încălzirii probei, asupra diminuării concentrației de substanțe periculoase din apele reziduale luate în studiu, determinările ulterioare au fost efectuate fără aplicarea serpentinei cu apă de răcire.

6.5. Efectul volumului de prob

6.5.1. Volumul de ap rezidual amoniacal de 500 ml

Pentru acest volum, densitatea puterii acustice mai ridicată, generată de sonda MS 3, produce o creștere a eficienței de decontaminare la utilizarea aerării până la valoarea de 26,52%, față de tratarea fără aerare, cu eficiență de 19,10%, în intervalul 30 – 80 minute. Ulterior, rata de extragere este considerabil redusă atunci când tratarea este efectuată strict sub efectul ultrasonic, și mai accentuată atunci când acționează suplimentar și efectul aerării probei. În cazul densității de putere acustică mai redusă, generată de sonda MS 10, procesul de extragere a amoniacului are loc încă din primele 10 minute. Decontaminarea se face până la 24,16 mg/l, cu aerare. Valorile obținute se încadrează în limitele permise pentru deversare în rețelele publice de canalizare [3] după 90 minute sub influența suplimentară a aerării.

Eficiența energetică mai ridicată observată la sonda ultrasonică cu suprafață de iradiere mai mare și intensitate ultrasonică de operare mai mică (MS 10), se datorează unei disipări mai uniforme a energiei [288]. Indiferent de densitatea puterii acustice (puterea de intrare în sistem per unitatea de volum a efluentului iradiat ultrasonic), puterea de intrare în sistem este mai mare atunci când se face prin suprafețe mai mari de iradiere [150].

6.5.2. Volumul de ap rezidual amoniacal de 100 ml

Reducerea spațiului ocupat de lichidul iradiat produce o mai bună propagare a undelor acustice în probă. Rezultatul obținut în prezența aerării și a încălzirii constă în eliminarea totală a amoniului după 60 minute de tratament ultrasonic. Intensitatea acustică mai ridicată, corespunzătoare sondei MS 3, generează o reducere a concentrației de amoniac până la 15,57 mg/l fără aerare și 12,135 mg/l cu aerare. Eficiența de decontaminare este expusă comparativ pentru volumele de probă de apă amoniacală studiate până în prezent, și anume 500 ml, 300 ml și 100 ml, în Figurile 6.21 și 6.22 pentru intensitate ultrasonică de 460 W/cm², respectiv 90 W/cm².

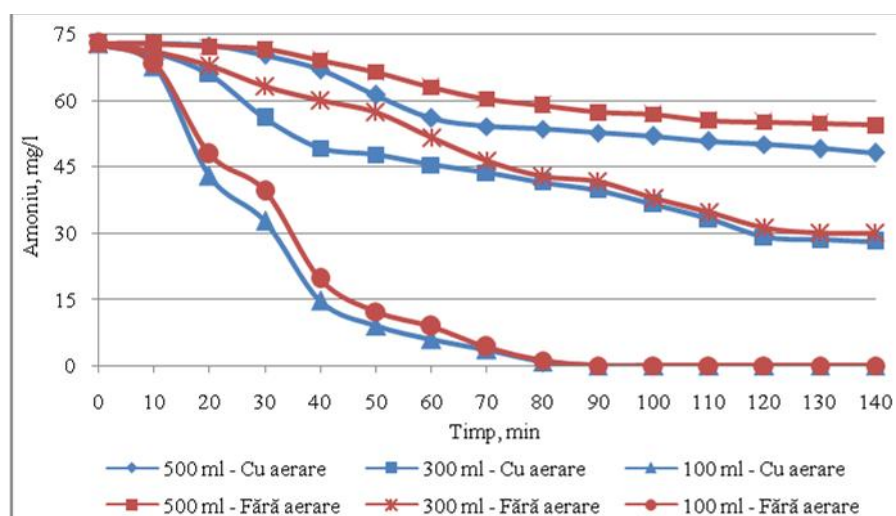


Fig. 6.21. Variația concentrației de amoniac în regim continuu, în funcție de aerare și volum de prob, la intensitate ultrasonică de 460 W/cm²

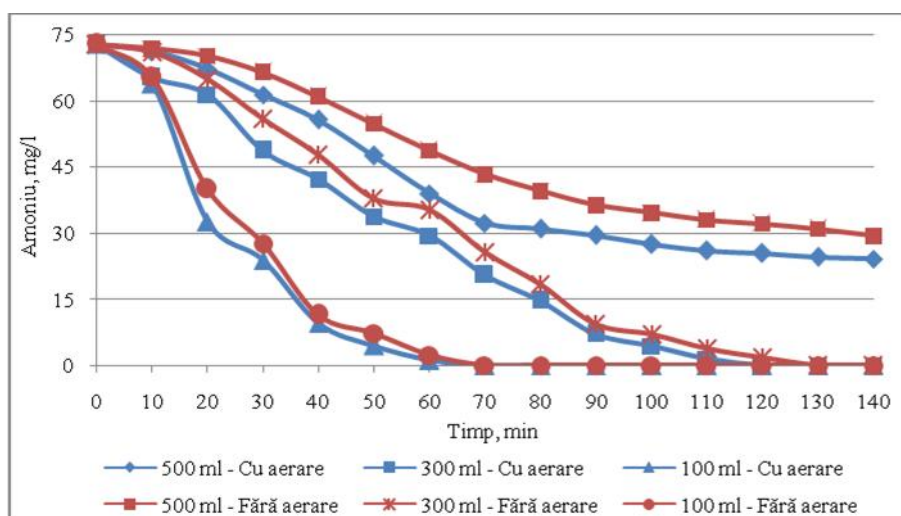


Fig. 6.22. Variația concentrației de amoniac în regim continuu, în funcție de aerare și volum de prob, la intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2

În toate condițiile date, gradul de eliminare crește prin reducerea volumului de apă reziduală amoniacală tratată cu ultrasunete. Mai mult, volumele mai mici implică temperaturi mai mari, cu efect ridicat asupra procesului de eliminare. Este de remarcat că ratele de îndepărtare mai bune sunt înregistrate prin utilizarea sondei MS 10, indiferent de volumul tratat, ceea ce arată că efectul temperaturii este mai presus decât efectul intensității ultrasonice.

6.6. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru

Propagarea undei sonore în lichid, are ca rezultat mișcarea moleculelor de fluid. Această mișcare are loc în direcția de propagare a undei sonore, în afara traductorului, în funcție de gradientul de presiune și poartă denumirea de flux acustic. Comportamentul fluxului acustic depinde de proprietățile fizico-chimice ale lichidului, de parametrii de funcționare, precum puterea acustică disipată și frecvența de iradiere, și de parametrii geometrici, precum dimensiunea traductorului și geometria reactorului [289].

Analizele realizate au arătat creșterea eficienței de decontaminare cu scăderea volumului de prob de apă reziduală amoniacală. Totuși, pentru o imagine completă a efectului iradierii ultrasonice, este necesar să se determine și influența geometriei vasului de lucru asupra ratei de eliminare a poluantului.

Design-ul reactorului în ceea ce privește raportul dintre diametrul traductorului imersat și diametrul reactorului, înălțimea lichidului și poziția traductorului, joacă un rol important în stabilirea distribuției activității cavitaționale și, prin urmare, în stabilirea eficienței reactorilor sonochimice pentru o anumită aplicație [212]. În acest scop, determinările au fost efectuate pe rând pentru volumele de prob de 100 ml și 50 ml, la nivelul recipientelor #1, #2, #3 și #4.

6.6.1. Volum de apă amoniacală de 100 ml

Forma constructivă a celor 4 recipiente utilizate prezintă o deosebită influență asupra decontaminării apei reziduale amoniacale. Pe de altă parte, diferitele temperaturi înregistrate la tratarea aceluiași volum de lichid, acționează distinct în procesul de eliminare bazat pe tehnologie ultrasonică.

Caracteristica principală a recipientului #1, reprezentat de diametrul cel mai redus, generează transmiterea uniformă a undelor acustice în lichid, fără să fie necesară o perioadă de timp pentru amestecarea straturilor de probă de lângă pereții vasului cu cele aflate în vecinătatea sondei acustice [36]. Acesta este cazul recipientului #4, caracterizat de un diametru mare în raport cu înălțimea lichidului în vas. La intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2 , decontaminarea integrală a probei a necesitat timpuri de tratare mai mici, comparativ cu intensitatea ultrasonică de 460 W/cm^2 . Astfel, după 60 minute, eficiența de îndepărtare a poluantului a fost de 100% la paharele #1, #2 și #3 și de 98,46% la paharul #4 (Fig. 6.24).

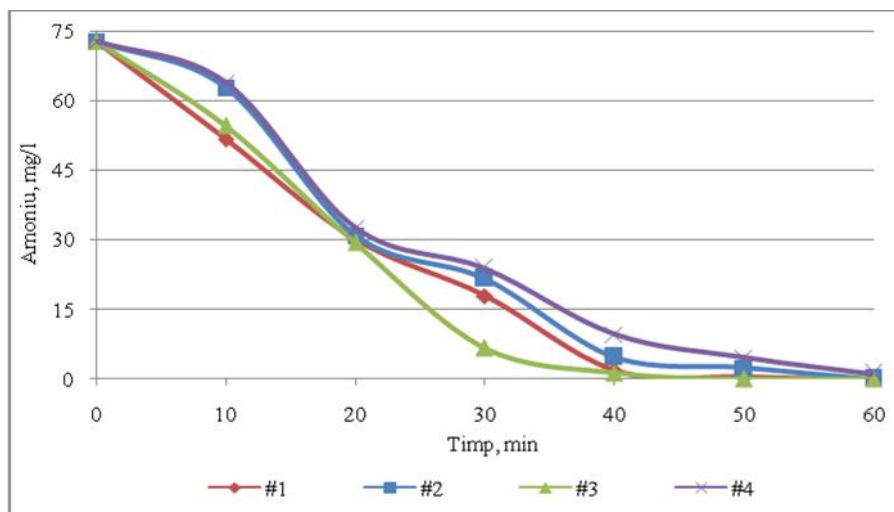


Fig. 6.24. Variația concentrației de amoniac în funcție de geometria recipientului, în regim continuu cu aerare, pentru volum de 100 ml de probă, la intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2

De asemenea, gradul de imersie a traductorului, precum și înălțimea lichidului în vas, influențează gradul de reflexie al undelor sonore incidente din masa lichidului precum și din pereții recipientelor [290].

Un alt aspect care a generat deosebiri asupra regimului de decontaminare, poate fi reprezentat de zona liberă situată deasupra masei ocupate de lichid la nivelul fiecărui recipient. Creșterea înălțimii suprafeței libere determină concentrarea vaporilor de lichid deasupra probei și prin urmare, determină creșterea presiunii vaporilor din lichid.

Cu creșterea presiunii vaporilor din lichid crește conținutul de vapori al cavităților acustice și are loc o scădere a energiei eliberate în timpul colapsului cavitațional [212]. Acest lucru poate fi corelat în special cu recipientul #4, dar și cu recipientul #2, la care suprafața de deasupra lichidului este net superioară înălțimii ocupate de lichid.

În schimb, paharul #1 nu prezintă o astfel de zonă liberă, volumul de lichid ocupând întreaga înălțime a paharului. În acest caz, presiunea vaporilor este mai redusă, iar pragul de cavitație și intensitatea cavitațională sunt sporite, precum și viteza de reacție chimică [279].

6.6.2. Volum de apă amoniacală de 50 ml

Pentru o imagine clară a efectului geometriei reactorului ultrasonic dar și a masei de lichid iradiat, a fost analizat și volumul de apă reziduală amoniacală de 50 ml. Tratarea la o

intensitate ultrasonică de 460 W/cm^2 necesită un total de 60 minute pentru decontaminarea unui volum de 50 ml de apă reziduală amoniacală.

Efectul tratamentului ultrasonic realizat pentru densitatea puterii acustice de 90 W/cm^2 asupra volumului de 50 ml, atinge eficiența maximă de decontaminare, în 40 minute, pentru fiecare din cele 3 vase de reacție studiate (Fig. 6.26). În acest caz, temperatura probei crește până la valoarea maximală de 80°C din primele 20 minute la nivelul paharului #1 și după 40 minute aferent paharului #3. Paharul #2 înregistrează valoarea limită a temperaturii tot după 20 minute de tratament cu ultrasunete, dar aceasta nu depășește 72°C .

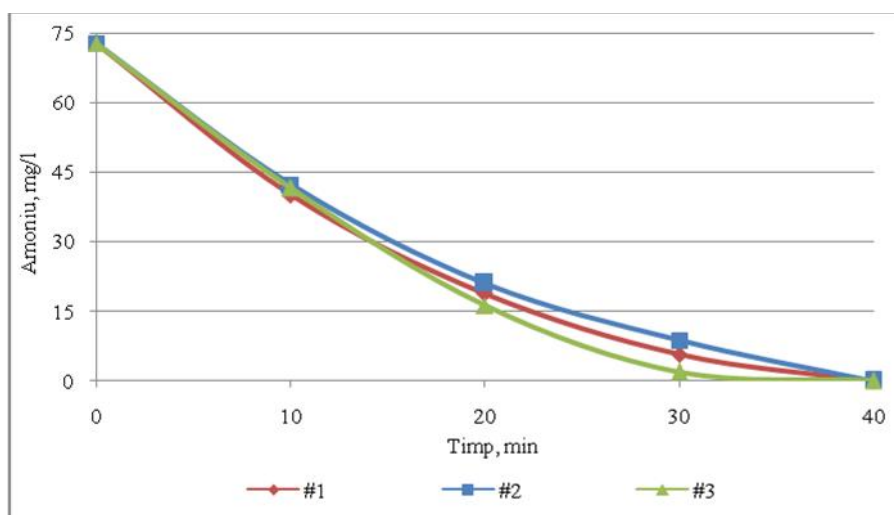


Fig. 6.26. Variația concentrației de amoniac în funcție de geometria recipientului, în regim continuu cu aerare, pentru volum de 50 ml de probă, la intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2

6.7. Efectul concentrației inițiale

6.7.1. Efectul intensității ultrasonice în funcție de aerare

Rezultatele obținute la nivelul concentrației inițiale de $145,6 \text{ mg/l}$, arată o eficiență mai ridicată în cazul intensității ultrasonice de 90 W/cm^2 (sonda MS 10), în prezența aerării, în mod analog rezultatelor obținute pentru concentrație inițială de $72,8 \text{ mg/l}$. Decontaminarea apei amoniacale are loc însă în mod constant indiferent de regimul de aerare sau de intensitatea ultrasonică aplicată.

Totodată, trebuie remarcate anumite intervale de timp, 40 – 90 minute în cazul sondei MS 10 și 50 – 80 minute în cazul sondei MS 3, pentru aplicarea aerării probei, în care procesul de eliminare este mai accentuat. Aceste perioade ale timpului de tratare corespund intervalelor în jurul cărora se ating valorile limită a creșterii temperaturilor corespunzătoare celor doi sonotrozi. Totodată, aceste intervale caracterizate de reducere mai accelerată a concentrației de amoniac, corespund și efectului mai favorabil al aerării/babotării probei prin multiplicarea evenimentelor cavitaționale pe care aceasta le implică. Ulterior acestor intervale de timp, temperatura ridicată și persistența influenței aerării probei conduc la degazarea apei amoniacale și la atenuarea ratelor de reacție.

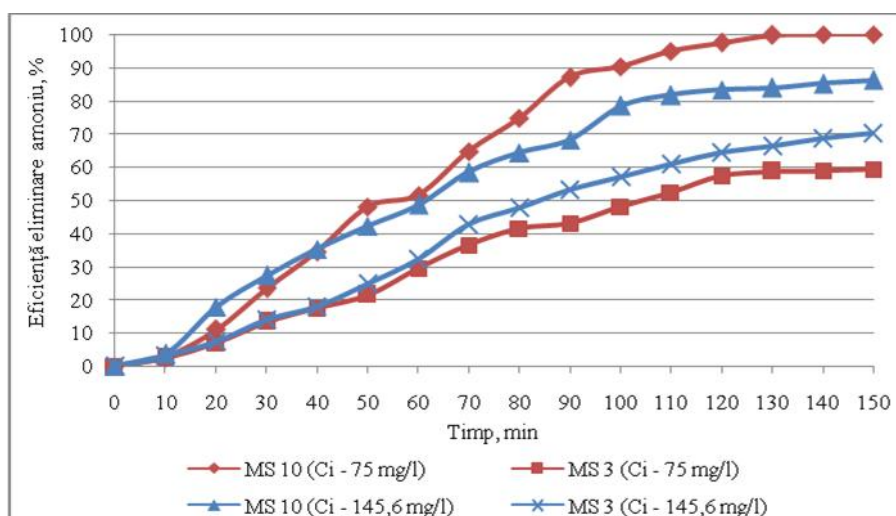


Fig. 6.28. Eficiența de eliminare a amoniacului, în funcție de intensitatea ultrasonic și de concentrația inițială, în absența aerării

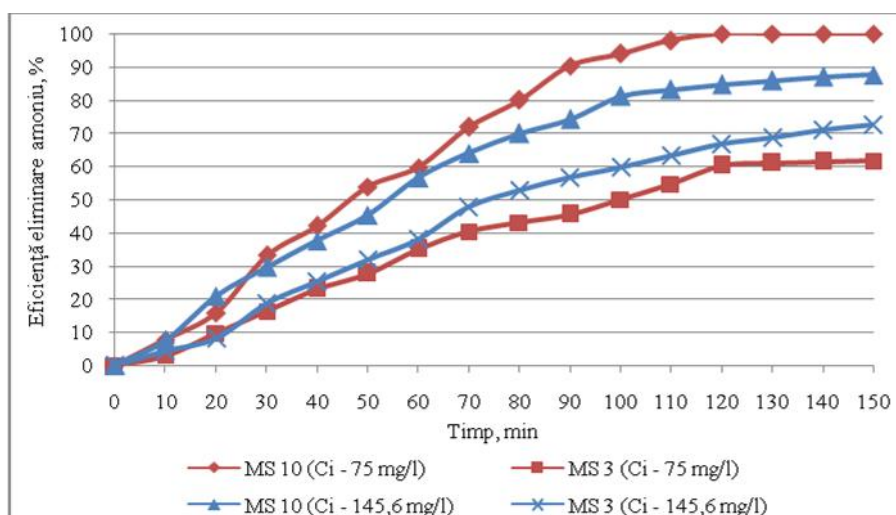


Fig. 6.29. Eficiența de eliminare a amoniacului în funcție de intensitatea ultrasonic și concentrația inițială, în prezența aerării

Eficiența de decontaminare este redată comparativ în funcție de concentrația inițială, în Figurile 6.28 și 6.29. Eficiența mai mare de îndepărtare remarcată la concentrația inițială mai mare poate fi explicat prin intensa micro-amestecare generat de ultrasunete și cavitație, ceea ce duce la o interacțiune crescută a poluanților cu radicalii hidroxil [82,291].

6.7.2. Efectul volumului de prob

Similar cu rezultatele obținute la concentrație inițială mai redusă, concentrația de amoniac scade cu diminuarea volumului de prob. Rezultate sunt îmbunătățite de prezența aerării în toate condițiile de lucru, preponderent într-un anumit interval situat în prima jumătate a analizelor, dar care variază în funcție de cantitatea de apă uzată, urmat de apariția fenomenului de degazare.

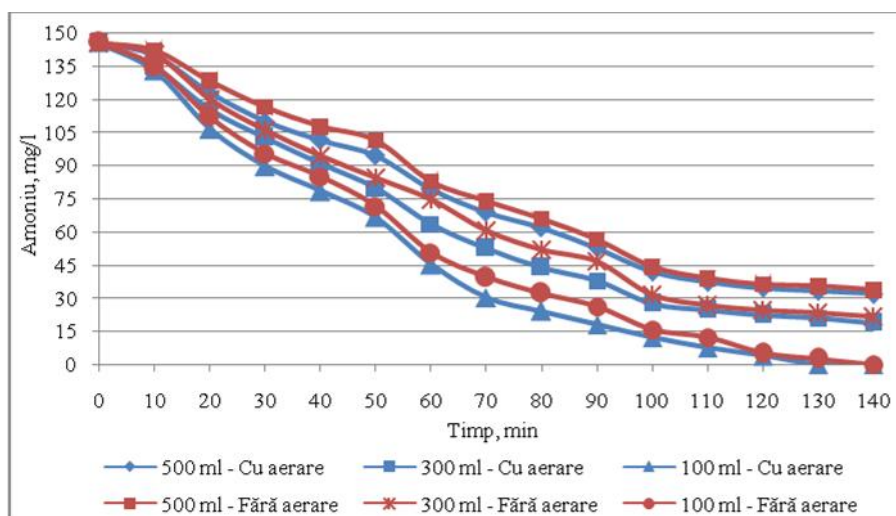


Fig. 6.31. Variația concentrației de amoniac în regim continuu, în funcție de aerare și volum de prob, la intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2 ($C_i=145,6 \text{ mg/l}$)

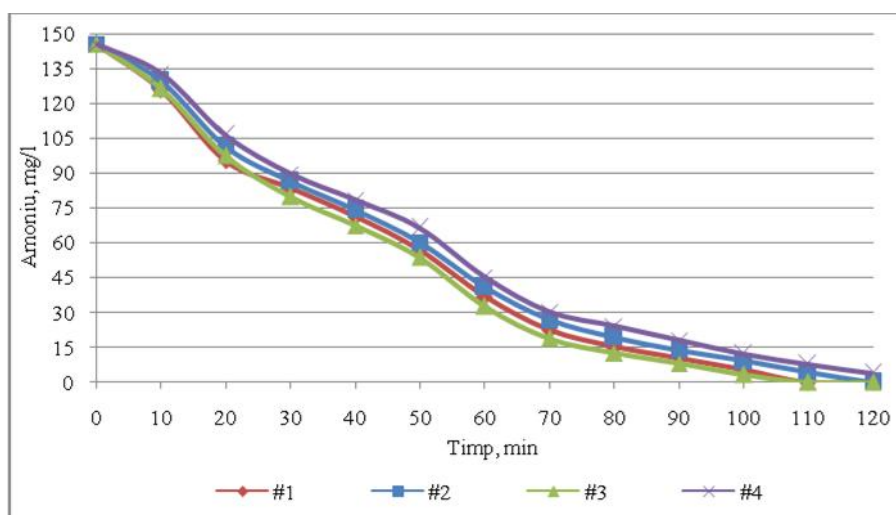


Fig. 6.33. Variația concentrației de amoniac în funcție de geometria recipientului de lucru, în regim continuu, cu aerare, pentru volum de 100 ml de prob, la intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2 ($C_i=145,6 \text{ mg/l}$)

Pentru sonda MS 10 s-au obținut la finalul experimentului rate de decontaminare mai ridicate în cazul tuturor celor trei volume de prob, și anume 79,36% la volum de 500 ml, 87,65% la volum de 300 ml și 100% la volum de 100 ml (Fig. 6.31).

6.7.3. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru

Eliminarea se face în mod constant pentru toate cele patru vase de lucru. Similar cu tratarea probei de apă cu concentrație inițială mai mică, creșterea eficienței de decontaminare se face cu reducerea diametrului recipientului. Diferența care se observă comparativ cu tratarea apei cu concentrație redusă, constă în perioada de timp necesară îndepărtării amoniacului, care este mult mai îndelungată.

La o concentrație inițială de 72,8 mg/l au fost necesare pentru eliminarea completă a amoniacului cel mult 60 minute, în cazul sondei MS 10, respectiv 90 minute în cazul sondei MS 3. În schimb, la concentrația inițială de 145,6 mg/l durată tratamentul a necesitat extinderea până la 110 minute la sonda MS 10 (Fig. 6.33), caz în care decontaminarea a fost integral pentru recipientele #3 și #1 și 120 minute pentru recipientul #2. Recipientul #4 a înregistrat o concentrație finală de 3,89 mg/l (97,32%) după același interval de timp, de 120 minute.

Conform rezultatelor obținute, se poate considera că la baza mecanismului de eliminare a amoniacului prin tehnologia ultrasonică, este procesul de piroliză. Moleculele de amoniac se deplasează în urma descompunerii termice datorată creșterii imediate a temperaturii și presiunii în interiorul bulelor cavitaționale și se transformă în molecule de azot și molecule de hidrogen [166,201,275].

6.8. Concluzii

În etapa privind realizarea cercetărilor experimentale și interpretarea rezultatelor obținute la tratarea apelor amoniacale provenite din procese industriale prin tehnologie ultrasonică, au rezultat următoarele concluzii:

- Apa uzată tratată în regim continuu la intensitate ultrasonică de 90 W/cm², cu aerare, se încadrează în limitele admisibile pentru deversare direct în cursuri de apă naturale [3], după două ore de iradiere ultrasonică a unui volum de probă de 300 ml.
- În cazul tratării în regim intermitent, la intensitate ultrasonică de 90 W/cm², cu aerare, decontaminarea se realizează până la limita pentru deversare în rețeaua de canalizare (30 mg/l), după 80 minute.
- La tratamentele executate cu apă de răcire, respectiv la temperatură constantă, aferent intensității ultrasonice de 460 W/cm², cele mai bune rezultate sunt obținute la aerare suplimentară, caz în care concentrația de amoniu scade pe parcursul a 90 minute cu până la 15,26% în regim continuu și cu numai 5,89% în regim intermitent.
- Rezultatele obținute pentru regim de tratare intermitent arată o eficiență mai scăzută asupra decontaminării comparativ cu regimul continuu. O posibilă explicație ar putea fi întreruperea evenimentelor cavitaționale care se dezvoltă în timpul iradierii ultrasonice în apa amoniacală, prin pauzele pe care le presupune regimul de operare pulsant. Acest fapt creează necesitatea unui interval de timp mai îndelungat necesar sonolizei aplicate intermitent pentru obținerea unei eficiențe comparabile cu cea înregistrată la operare continuă.
- Atunci când iradierea cu ultrasunete este combinată cu aerare, aceasta din urmă crește concentrația de bule cavitaționale în soluție, sporind utilizarea eficientă a energiei ultrasonice și accelerând cavitația și piroliza.
- Viteza de reacție este mult mai mare atunci când sistemul este saturat cu gaz datorită disponibilității nucleelor reprezentate de bulele de gaz pentru cavitație, dar descrește cu apariția efectului de degazare.
- Creșterea temperaturii crește viteza reacției chimice ca urmare a ratelor mai crescute de coliziune între molecule. Eficiența de eliminare a amoniacului a crescut cu

reducerea diametrului recipientului care conține soluția iradiată, indiferent de înălțimea ocupată de lichid în vas studiat.

- Tratamentele efectuate pentru variații ale volumului de probă, au evidențiat o creștere a eficienței de decontaminare cu reducerea cantității de apă reziduală luată în studiu. Acest rezultat poate fi pus pe seama atât a încălzirii mai accentuate a soluției iradiate pe care o implică volumele mai mici, cât și a spațiului mai compact ocupat de lichid, care asigură o mai bună propagare a undelor acustice.
- Design-ul reactorului în ceea ce privește raportul dintre diametrul traductorului imersat și diametrul reactorului, înălțimea lichidului și poziția traductorului, joacă un rol important în stabilirea distribuției activității cavitaționale și, prin urmare, în stabilirea eficacității reactorilor sonochimice pentru o anumită aplicație.
- Tratamentul efectuat la intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2 prin intermediul sondei MS 10, generează asupra volumului de 100 ml decontaminarea integrală în prezența aerului, pe parcursul a 50 minute la nivelul recipientului #3 (diametru redus, înălțimea redusă a lichidului în vas), pe parcursul a 60 minute la nivelul recipientelor #1 (diametru redus, înălțimea cea mai ridicată a lichidului în vas) și #2 (diametru mediu, înălțimea mai redusă a lichidului în vas față de recipientul #1) și după 70 minute la recipientul #4 (diametrul cel mai mare, înălțimea cea mai redusă a lichidului în vas).
- Deosebirile asupra regimului de decontaminare depind și de zona liberă situată deasupra masei ocupate de lichid la nivelul fiecărui recipient. Creșterea înălțimii suprafeței libere determină concentrarea vaporilor de lichid deasupra probei și prin urmare, determină creșterea presiunii vaporilor din lichid. Cu creșterea presiunii vaporilor din lichid crește conținutul de vapori al cavităților acustice și are loc o scădere a energiei eliberate în timpul colapsului cavitațional.
- Sonoliza apei amoniacale cu concentrație de două ori mai ridicată, pentru volumul de probă de referință, de 300 ml, în prezența aerării, are o eficiență de decontaminare de 72,63% în cazul sondei MS 3, respectiv de 87,65% în cazul sondei MS 10.
- Creșterea concentrației inițiale de poluant în apă, conduce la creșterea disponibilității poluanților pentru reacțiile de oxidare cu speciile oxidante active.
- În cazul apei amoniacale cu concentrație inițială mai ridicată, indiferent de intensitatea ultrasonică de iradiere, există anumite intervale de timp cuprinse între 40 – 90 minute, în care procesul de eliminare este mai accentuat, atât datorită creșterii temperaturilor corespunzătoare celor doi sonotrozi care ating valorile limită în cadrul acestei perioade, cât și datorită aerării probei care multiplică evenimentele cavitaționale generate de tratamentul ultrasonic. Ulterior acestor intervale de timp, temperatura ridicată și persistența influenței aerării probei conduc la degazarea apei amoniacale și la atenuarea ratelor de reacție.

Capitolul 7

Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale cu sulfuri cu tehnologie ultrasonic

7.1. Dinamica valorilor pH la iradierea ultrasonic a apelor reziduale cu sulfuri

Efectul tratamentului ultrasonic asupra pH-ului apei uzate cu sulfuri simulat în laborator, a fost studiat pe cele două soluții, la care valoarea inițială a pH-ului a fost de 11,20 pentru concentrația inițială de 75 mg/l, și 11,90 pentru concentrația inițială de 120 mg/l.

S-a constatat o scădere proporțională a valorii pH-ului cu creșterea timpului de tratare și reducerea volumului de probă la ambele concentrații inițiale. Se poate considera că o valoare mai redusă a pH-ului poate fi una dintre cauzele gradului mai ridicat de îndepărtare a sulfurilor, care a fost înregistrat odată cu creșterea timpului de tratare.

7.2. Efectul intensității ultrasonice asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri, în prezența încalzirii probei

7.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp

Concentrația inițială de sulfuri al apei reziduale luate în studiu nu a suferit modificări în intervalele 0-10 minute și chiar 0-20 minute la iradierea în regimuri diferite de funcționare, pentru diferite condiții de lucru. Aceste aspecte pot fi observate atât în cazul intensității ultrasonice de 460 W/cm², cât și al intensității de 90 W/cm².

În ceea ce privește durata de aplicare a tratamentului ultrasonic, aceasta poate să difere în funcție de evoluția gradului de eliminare a sulfurilor prezente în apa uzată.

7.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim

Conform graficului din Figura 7.4, efectul ultrasunetelor asupra procesului de decontaminare este redus semnificativ în cazul modului pulsant de operare, indiferent de intensitatea ultrasonică aplicată. Totuși, se remarcă o eficiență mai ridicată în cazul sondei MS 10, cu ajutorul căreia sulfurile sunt eliminate până la concentrația de 67,9 mg/l, după 90 minute.

7.2.3. Efectul aerării suplimentare

Aerarea singulară poate fi aplicată pentru decontaminarea apelor reziduale cu sulfuri, dar pentru concentrații inițiale care nu depășesc 4 mg/l [107,113].

Prezența aerării determină o eficiență îmbunătățită de îndepărtare a sulfurii pentru ambele densități ale puterii acustice studiate și pentru ambele regimuri de operare, continuu și intermitent (Fig. 7.6).

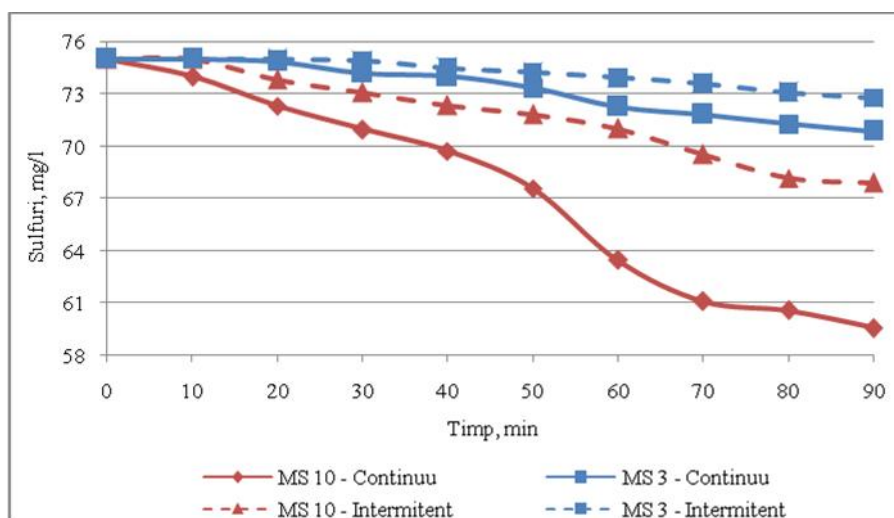


Fig. 7.4. Variația concentrației de sulfuri în funcție de intensitatea ultrasonică și regimul de funcționare

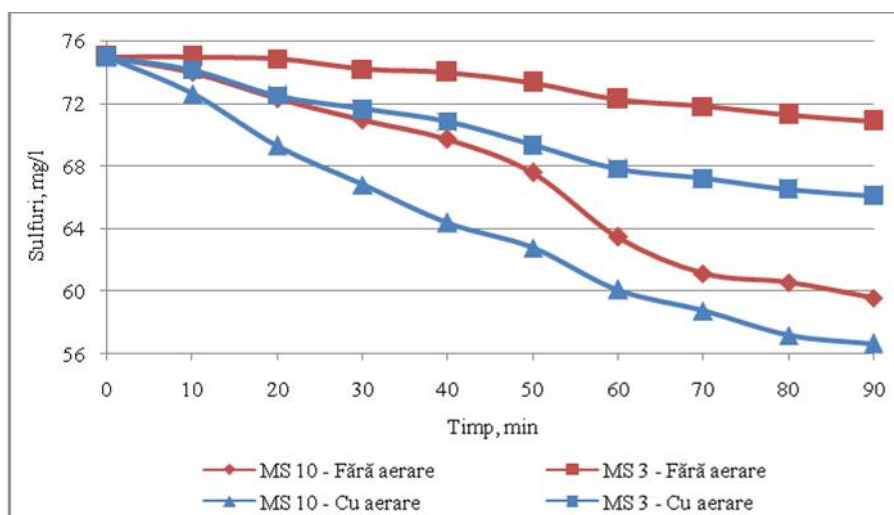


Fig. 7.6. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, în funcție de intensitatea ultrasonică și de aerare

7.3. Efectul intensității ultrasonice în absența încălzirii probei, asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri

7.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime

Efectul ultrasonic, fără efectul suplimentar al încălzirii probei, generează o viteză de reacție semnificativ redusă. Concentrațiile au fost determinate la intervale de 10 minute.

7.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim

Eficiența de decontaminare a sulfurilor la temperatură constantă, în funcție de regimul de operare, este afișată în Figura 7.8. La iradiere continuă, decontaminarea are loc și în lipsa

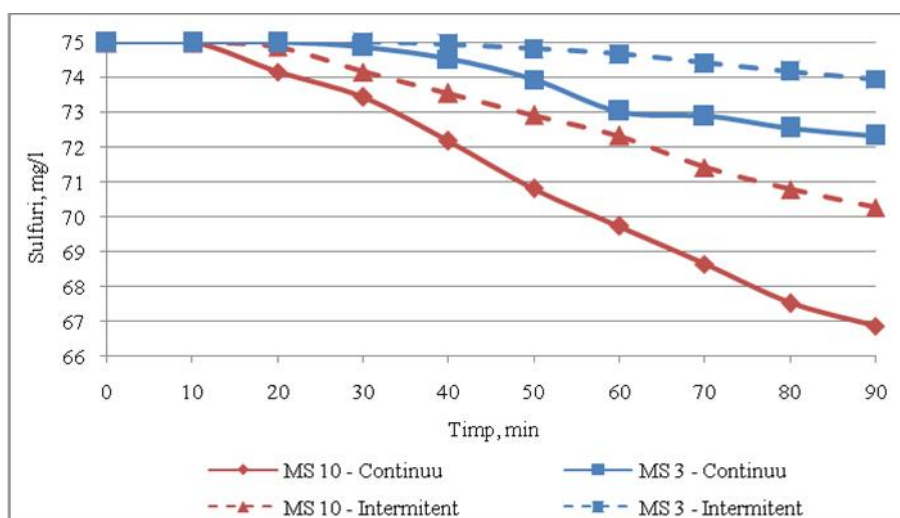


Fig. 7.8. Variația concentrației de sulfuri fără încălzire, în funcție de intensitatea ultrasonic și regimul de funcționare

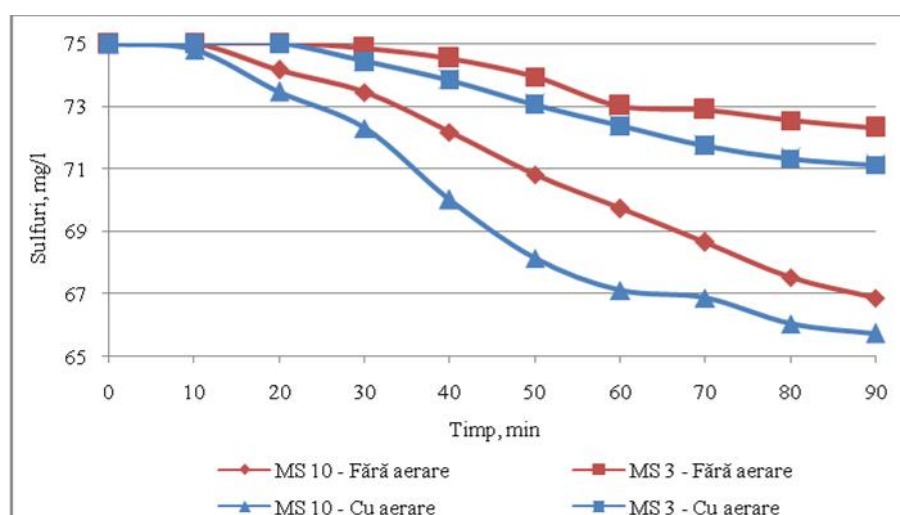


Fig. 7.9. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, în funcție de intensitatea ultrasonic și regimul de aerare

încălzirii probei, dar cu eficiență mai scăzută, de 10,84% cu sonda MS 10 și 3,57% cu sonda MS 3. Aportul mai redus de energie, care se contribuie ulterior la generarea cavitației și la obținerea modificărilor chimice dorite, face ca operarea intermitentă să determine un regim de decontaminare mai redus, până la 73,94 mg/l, respectiv 70,27 mg/l.

7.3.3. Efectul aerării suplimentare

Contribuția adițională a aerului introdus, participă la oxidarea sulfurilor prezente prin oxigenarea produsă (Fig. 7.9). Prezența aerării sporește gradul de decontaminare al apelor reziduale cu sulfuri și la temperatură constantă, eficiența de eliminare înregistrând o creștere de 1,6% în cazul sondei acustice MS 3 și de 1,506% în cazul sondei acustice MS 10 față de tratamentul fără aerare.

7.4. Efectul temperaturii și stabilirea regimului optim de tratare a apelor reziduale cu sulfuri

Fracțiunea din energie disipată sub formă de căldură este, de asemenea, utilizată pentru efectuarea reacției chimice. Deși este de obicei marginală, aceasta este foarte importantă pentru generarea efectelor dorite, indicând astfel că energia total disipată în mediul apă sub formă de energie termică atunci când operarea se realizează în circuit închis [260].

Figurile 7.11 și 7.12 redau valorile de eliminare a amoniacului în regim continuu, fără aerare, respectiv cu aerare, cu și fără încălzire. Eliminarea sau oxidarea în condiții de temperatură ridicată s-a dovedit eficientă pentru o varietate de sulfuri, aspect confirmat și în lucrarea [136], unde cele mai bune rezultate s-au obținut la temperaturi de aprox. 60°C.

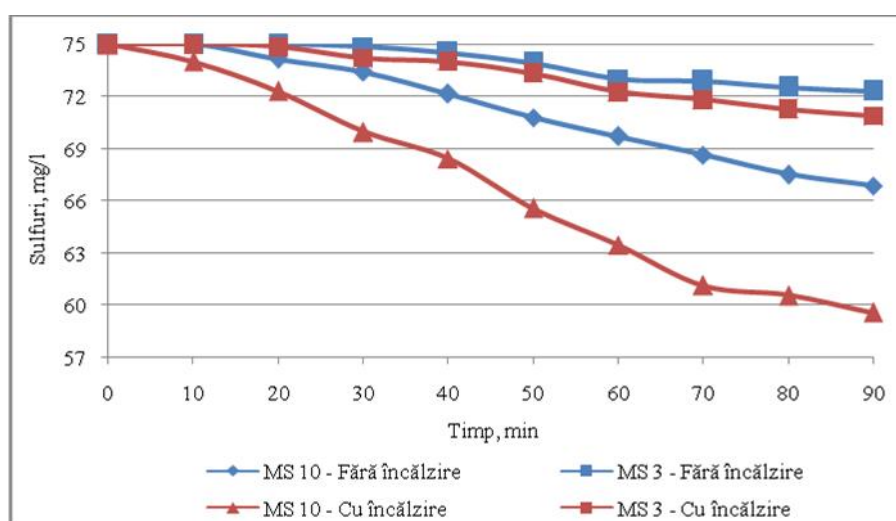


Fig. 7.11. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, fără aerare, în funcție de regimul de încălzire al probei

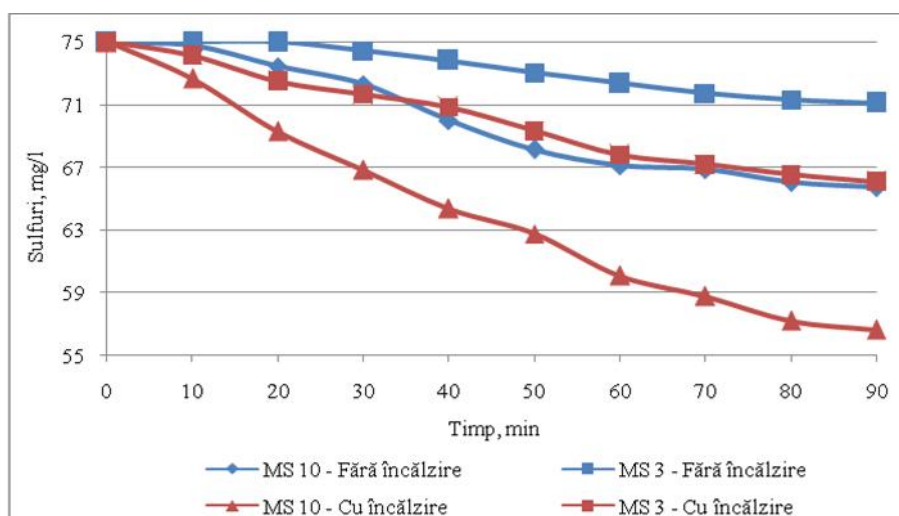


Fig. 7.12. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, cu aerare, în funcție de regimul de încălzire al probei

7.5. Efectul volumului de prob

7.5.1. Volumul de ap rezidual cu sulfuri de 500 ml

La intensitatea ultrasonic de 460 W/cm^2 , se înregistrează o eliminare a conținutului de sulfuri de numai 0,10% dacă este aplicată aerare, în primele 30 minute. Volumul mare de prob în raport cu disiparea concentrată a energiei caracteristic sondei MS 3, generează un nivel de decontaminare foarte redus. Intensitatea ultrasonic de 90 W/cm^2 demarează procesul de oxidare a sulfurilor prezente, din primele 10 minute de tratare, indiferent de regimul de aerare. Energia disipată sub formă de căldură generează o creștere a temperaturii produs de sonda MS 10, pe parcursul primelor 60 minute, în intervalul $23\text{-}60^\circ\text{C}$. La finalul celor 90 minute alocate acestei analize, decontaminare este de 18,34%.

7.5.2. Volumul de ap rezidual cu sulfuri de 100 ml

S-au obținut următoarele valori privind îndepărtarea conținutului de sulfuri, cu aerare:

- la densitatea puterii acustice de 460 W/cm^2 (MS 3), concentrația scade cu 31,09%;
- la densitatea puterii acustice de 90 W/cm^2 (MS 10), concentrația scade cu 47,74%.

Temperatura generată de sonda MS 10 la tratarea probei de apă uzată în acest recipient, înregistrează o creștere până la 62°C începând cu minutul 60 de tratare. În schimb, la sonda MS 3, temperatura lichidului tratat ajunge la 35°C după 60 minute de tratare. În toate condițiile date, gradul de eliminare crește prin reducerea volumului de apă reziduală cu sulfuri tratată ultrasonic, atât datorită disipării mai uniforme a energiei acustice cât și datorită efectului încălzirii, care crește cu micșorarea volumului de lichid (Figurile 7.19 și 7.20).

7.6. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru

7.6.1. Volum de ap rezidual cu sulfuri de 100 ml

Analiza comparativă a eficienței de decontaminare a apei uzate cu sulfuri a fost efectuată la

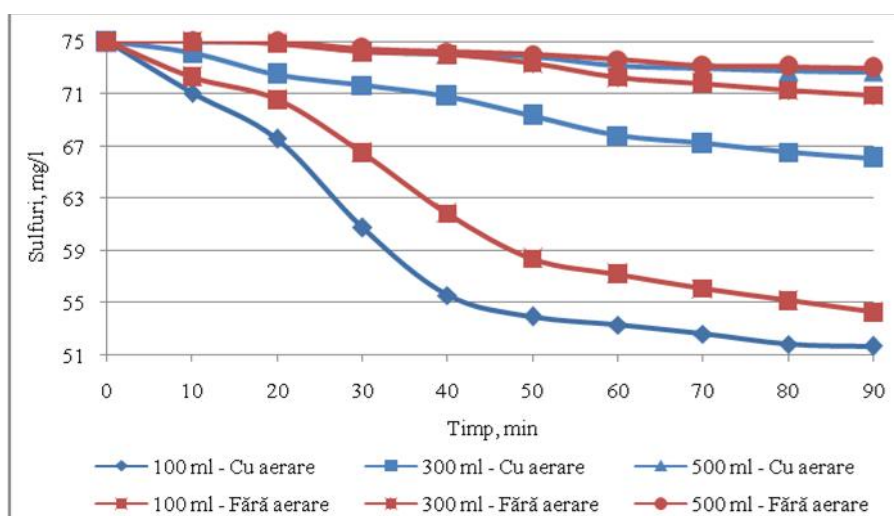


Fig. 7.19. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, cu încălzire, în funcție de aerare și volum de prob, la intensitatea ultrasonic de 460 W/cm^2

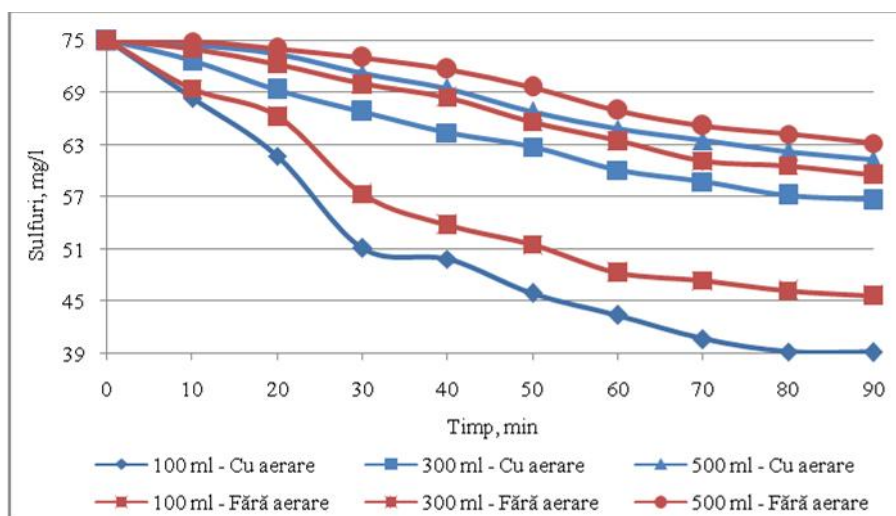


Fig. 7.20. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, cu încălzire, în funcție de aerare și volumul de probă, la intensitatea ultrasonică de 90 W/cm^2

nivelul recipientelor #1, #2, #3 și #4. Forma constructivă a celor patru vase utilizate influențează în mod semnificativ regimul de eliminare al sulfurilor. Ambele intensități acustice studiate generează un grad mai ridicat de decontaminare în cazul paharului #1. După 90 minute de iradiere, poluantul este îndepărtat cu o viteză de reacție de 55,28% (MS 10) și 35,45% (MS 3) pentru concentrația inițială de 75 mg/l.

7.6.2. Volum de apă reziduală cu sulfuri de 50 ml

În cazul intensității de 460 W/cm^2 , tratarea cu ultrasunete în paharul #1 înregistrează o scădere cu 79,41% față de valoarea inițială. În cazul paharului #2, concentrația scade cu 69,92%, iar pentru paharul #3, cu 74,76%.

În ceea ce privește cel mai redus volum de probă studiat, rezultatele obținute la tratament ultrasonic de intensitate 90 W/cm^2 , sunt reprezentate de o scădere cu 85,24% după 90 minute de tratare, la recipientul #1.

7.7. Efectul concentrației inițiale

7.7.1. Efectul intensității ultrasonice în funcție de regimul de aerare

În cazul tratării ultrasonice a apei reziduale de concentrație 120 mg/l, după 90 minute, valorile conținutului de sulfur au atins 71,38 mg/l, în cazul intensității de 90 W/cm^2 și 104,84 mg/l, în cazul intensității de 460 W/cm^2 . Eficiențele de eliminare a sulfurilor în funcție de concentrația inițială a apei reziduale, sunt prezentate în Figurile 7.26 și 7.27 pentru condiții de tratare în absența, respectiv în prezența aerării.

7.7.2. Efectul volumului de probă

Sub efectul suplimentar al barbotării, valorile obținute după 90 minute de tratare au fost de 3,88% – 500 ml, 12,63% – 300 ml și 32,26% – 100 ml, la intensitate ultrasonică de 460 W/cm^2 . La intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2 , concentrațiile finale înregistrate au fost de 28,50% – 500 ml, 40,51% – 300 ml și 47,14% – 100 ml.

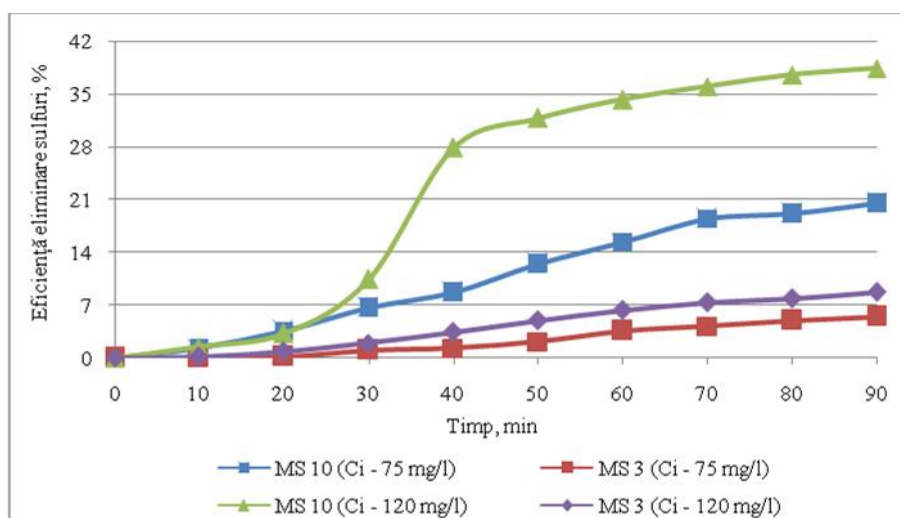


Fig. 7.26. Eficiența de eliminare a sulfurilor, în funcție de intensitatea ultrasonic și de concentrația inițială, în absența aerării

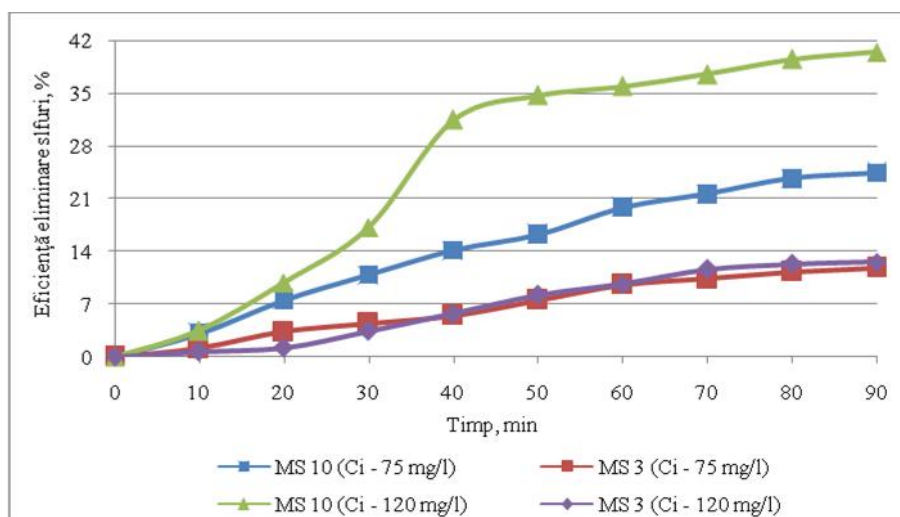


Fig. 7.27. Eficiența de eliminare a sulfurilor în funcție de intensitatea ultrasonic și concentrația inițială, în prezența aerării

7.7.3. Efectul diametrului și înălțimii lichidului în recipientul de lucru

Ambele intensități acustice studiate generează un grad mai ridicat de decontaminare în cazul recipientului #1. După 90 minute de tratament, poluantul este eliminat în proporție de 56,32% (MS 10) și 35,75% (MS 3) pentru concentrația inițială de 120 mg/l.

Regimul de eliminare este similar cu cel obținut la soluția mai puțin concentrată, respectiv acesta este sporit cu creșterea temperaturii probei, care se realizează diferit, în funcție de vasul de reacție utilizat. De asemenea, rezultatele au fost îmbunătățite cu reducerea diametrului vasului de lucru, indiferent de înălțimile studiate ale lichidului în vas.

7.8. Concluzii

În etapa privind realizarea cercetărilor experimentale și interpretarea rezultatelor obținute la

tratarea apelor contaminate sintetic cu sulfuri, similar celor provenite din procese industriale, au rezultat urm-toarele concluzii:

- Tratamentul ultrasonic efectuat în regim de operare continuu la intensitate de 460 W/cm^2 (prin intermediul sondei MS 3), pe volumul de prob- de referință, de 300 ml, nu genereaz- variații ale concentrației inițiale de sulfură în primele 20 minute de iradiere. Dup- 90 minute eficiența de decontaminare este de 5,48%.
- În ceea ce prive-te intensitatea ultrasonic- de 90 W/cm^2 (sonda MS 10), procesul de eliminare a sulfurii începe dup- primele 10 minute de tratare i înregistreaz- decontaminare cu eficiență de 20,56%, după tratament de 90 minute.
- Eficiența mai ridicată a sondei MS 10 se datorează presiunii de colaps a bulelor cavitaționale, care se dovedește a fi mai mare la intensit-ți de operare mai scăzute, datorit- disip-rii energiei printr-o secțiune transversală mai mare.
- Pentru a compara randamentul chimic al regimului intermitent cu cel observat într-un echipament de iradiere continuu , trebuie s- se aplice un timp de iradiere mai lung pentru a expune soluția la aceeași cantitate de energie acustică.
- În regim de operare continuu, capacitatea de eliminare a sulfurii cre-te cu 8,37% la sonda MS 3 i cu 3,89% la sonda MS 10, atunci când este aplicat aerare.
- La iradiere continuu , decontaminarea are loc i în lipsa înc-lzirii probei (la temperatura ambiental- de 25°C), dar cu eficiență mai scăzută, de 10,84% cu sonda MS 10 i 3,57% cu sonda MS 3.
- Geometria vasului de reacție influențează în mod semnificativ regimul de eliminare al sulfurilor. În plus, diferențele dintre temperaturile înregistrate la manipularea aceluiași volum de lichid în diferite recipiente, acționează distinct în procesul de eliminare bazat pe tehnologia cu ultrasunete.
- La recipientele cu diametru mai mare (#2 i #4), amestecarea cavitațională se face mult mai dificil, deoarece este necesar- o anumit- perioad- de timp pentru realizarea amestec-rii straturilor de soluție care sunt mai aproape de peretele vasului și a celor din regiunea cea mai apropiat- de undele ultrasonice.
- Experimentele ultrasonice asupra apei reziduale cu sulfuri de concentrație inițială 75 mg/l , nu au realizat un grad de eliminare care s- permit evacuarea direct- (pân- la concentrația de 1 mg/l [3]), dar rezultatele au fost promițătoare având în vedere că nu au fost utilizați solvenți organici, catalizatori sau diferiți reactivi chimici.
- Eficiența de decontaminare a apei uzate cu sulfuri de concentrație inițială 120 mg/l este mai crescut- deoarece concentrația ridicată în zona de interfață a bulei ridică presiunea parțială a poluantului care duce la evaporarea mai mare și imobilizarea ulterioar- a poluantului în bula cavitațională, care suferă descompunere pirolitică atunci când sunt atinse condițiile extreme în timpul colapsului tranzitoriu al bulei.

Capitolul 8

Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale amoniacale cu tehnologie sonic

8.1. Dinamica valorilor pH-ului în timpul tratamentului sonic al apelor reziduale amoniacale

În timpul tratamentului sonic al apei reziduale amoniacale provenit din procese industriale, valorile pH-ului au fost reduse proporțional cu creșterea timpului de tratare, creșterea presiunii aerului de alimentare a generatorului sonic și reducerea volumului de probă. S-a constatat că tratarea sonică determină o reducere a valorilor pH-ului, comparativ cu tratarea ultrasonică, rezultat care poate fi pus pe seama oxigenării mai intense a probelor datorită aerului care produce barbotarea apelor uzate.

8.2. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale

8.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp

Pentru a putea fi determinat timpul necesar efectuării tratamentelor sonice asupra apelor reziduale amoniacale, au fost realizate mai multe experimente preliminare. În primul rând, a fost luat în considerare intervalul de timp de 0 – 60 secunde, care s-a dovedit suficient la activarea sonică a apelor din acvacultur și piscicultură [229]. În Figura 8.6 este prezentată evoluția concentrației de amoniac pentru citiri la 10 minute. Durata experimentelor a fost

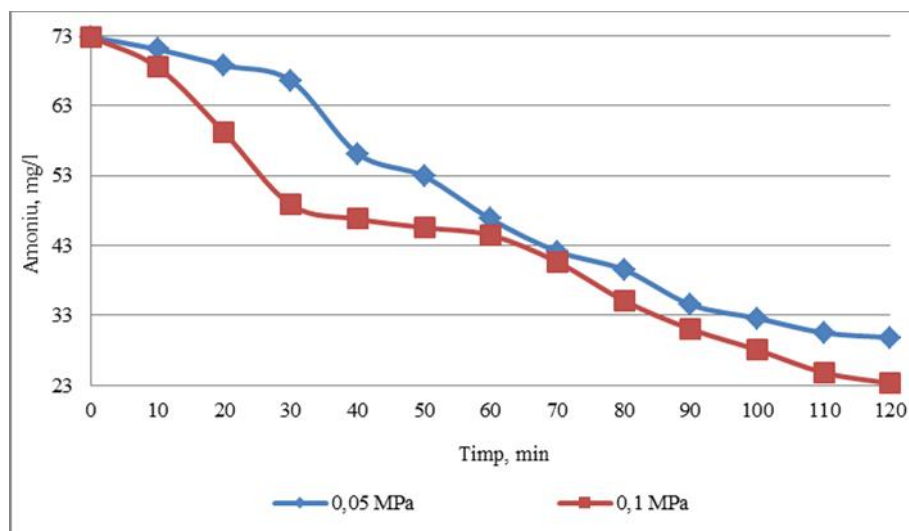


Fig. 8.6. Variația concentrației de amoniac în funcție de presiunea aerului de alimentare, la interval de 10 minute

stabilit pentru momentul înregistrării de valori similare la minim trei citiri consecutive, dar în limita a 120 minute. Introducerea aerului cu o presiune mai ridicată în apa uzată, creează o aerare mai intensă a probei, care conduce în final la o viteză de îndepărtare mai ridicată. Eficiența de decontaminare la finalul experimentului, indică o valoare de 59% (29,84 mg/l) la presiune de 0,05 MPa, respectiv de 68% (23,29 mg/l) la presiune de 0,1 MPa.

8.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim

Similar cu studiul efectuat asupra generatorului piezoelectric, s-a dorit să se determine influența pauzelor succesive în cadrul tratării, sub forma regimului de tratare intermitent. Regimul de funcționare intermitent a fost realizat prin oprirea, respectiv realimentarea generatorului sonic cu aer comprimat prin acționarea manuală în intervale de 5/5 secunde a ventilului de alimentare cu aer comprimat. Rezultatele comparative pentru cele două regimuri de tratare, continuu și intermitent, sunt date în Figura 8.7, pentru volum de probă de 300 ml.

Conform graficului, eficiența de decontaminare realizată cu regim de funcționare pulsant este redus semnificativ. Totuși, reacția decurge liniar, cu aproximație vizuală, respectiv fără variații notabile ale conținutului de amoniac, până la valorile finale de 56,72 mg/l în cazul presiunii de 0,05 MPa, respectiv de 50,46 mg/l în cazul presiunii de 0,1 MPa.

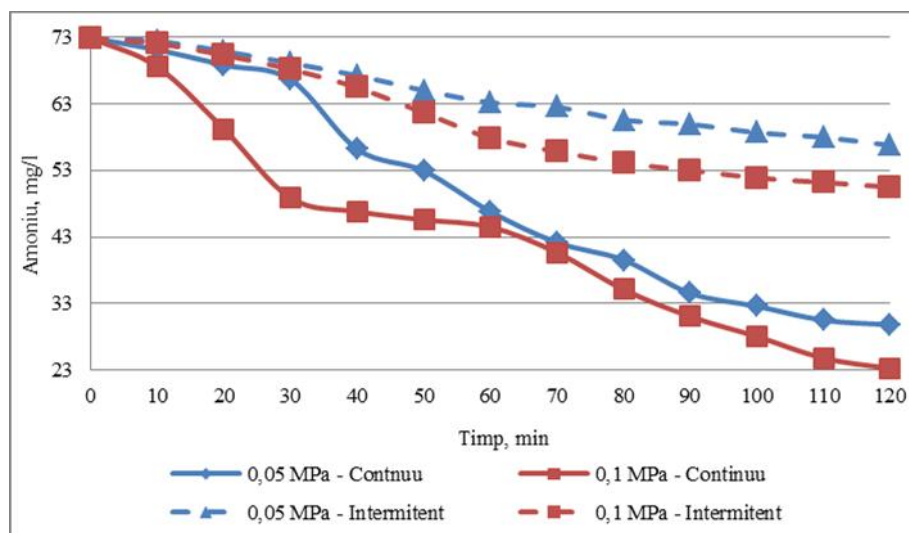


Fig. 8.7. Variația concentrației de amoniac în funcție de presiunea aerului de alimentare și de regimul de funcționare

8.3. Efectul presiunii aerului asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale amoniacale, în prezența încălzirii probei

Pentru a putea fi observat efectul temperaturii în cazul tratamentelor sonice, realizate cu generatorul cu jet de aer, proba a fost încălzită artificial, cu ajutorul unei plite de laborator. Evoluția temperaturii probei în aceste condiții este redată în Capitolul 4.3. Recipientul care conține proba de apă amoniacală luată în studiu, a fost așezat deasupra plitei electrice de laborator în timpul funcționării instalației experimentale bazată pe tehnologie sonică, conform Figurii 8.8 (în care: 1 – compresor, 2 – sistem de alimentare cu aer, 3 – recipient cu apă amoniacală, 4 – generator sonic gazodinamic, 5 – plită electrică de laborator, 6 – pH-metru).



Fig. 8.8. Instalația experimentală cu generator sonic mecanic, în timpul tratamentului apelor amoniacale cu încălzire

Temperatura și pH-ul apelor reziduale amoniacale au fost determinate la fiecare interval de citire a concentrației de amoniac, cu ajutorul unui termometru, respectiv al unui pH-metru.

8.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime

La utilizarea plitei, prevăzută pentru încălzirea probei tratate sonic, experimentul în vederea stabilirii timpului optim de tratare a fost efectuat pentru același volum de probă, de 300 ml.

Citirile concentrației de amoniac au fost efectuate tot la intervale de 10 minute, iar durata experimentelor a fost determinată în măsura stabilizării valorilor la citiri consecutive.

8.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim

Rezultatele comparative obținute la aplicarea cu sau fără încălzire a tratamentului sonic, în regim continuu și intermitent sunt prezentate în Figura 8.11, respectiv Figura 8.12. Aceste grafice se referă la tratarea unui volum de 300 ml apă amoniacală și evidențiază dinamica concentrației pentru același timp de tratare indiferent de regimul de încălzire. Eliminarea completă a amoniacului este atinsă după 40 minute de tratament sonic, respectiv la temperatura de 58°C a probei.

Reducerea presiunii de alimentare a generatorului cu jet de aer, la valoarea de 0,05 MPa, generează și o reducere a vitezei de reacție. Înlăturarea integrală a amoniacului se face totuși după 50 minute, moment în care temperatura probei este de 62°C.

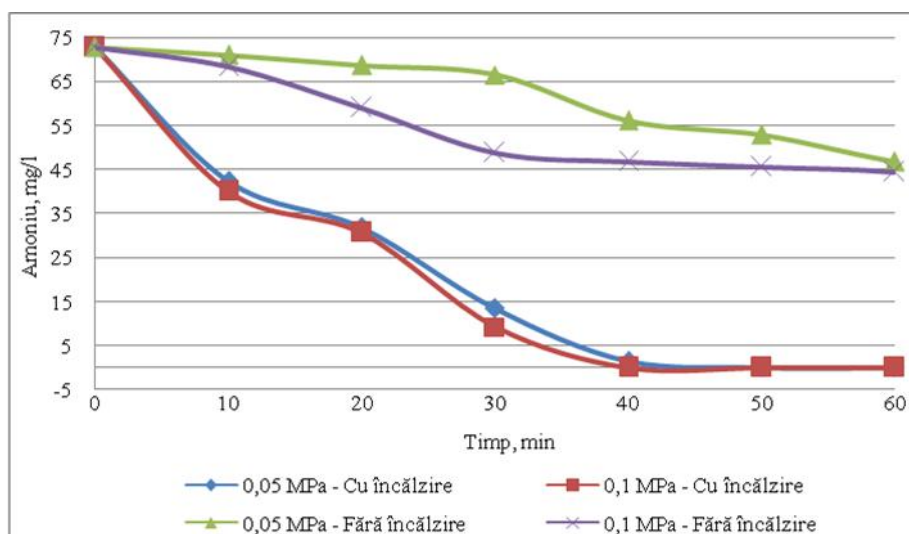


Fig. 8.11. Variația concentrației de amoniac în regim continuu, în funcție de regimul de încălzire al probei

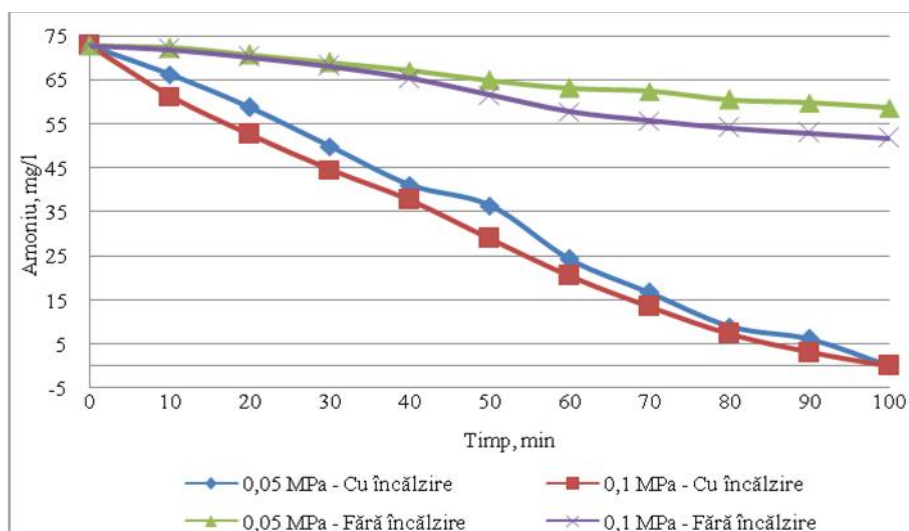


Fig. 8.12. Variația concentrației de amoniac în regim intermitent, în funcție de regimul de încălzire al probei

8.4. Efectul volumului de prob

A fost studiat influența cantității de apă reziduală amoniacală supusă tratării sonice. Rezultatele obținute la tratarea volumului de 300 ml de probă au fost analizate comparativ cu cele realizate la sonoliza volumelor de 500 ml și 100 ml.

8.4.1. Volumul de apă reziduală amoniacală de 500 ml

Caracterul de eliminare a amoniacului la volum de 500 ml este neregulat, ceea ce indică apariția fenomenului de reabsorbție în funcție de timpul de tratare. Acest fenomen se poate datora faptului că parte din amoniacul dislocat se ridică doar până în straturile superioare ale probei. Eficiența maximă de decontaminare este atinsă după 90 minute de tratare sonică, indiferent de presiunea de alimentare.

La aplicarea tratamentului sonic în prezența încălzirii, intervalul de timp de 60 minute este necesar pentru eliminarea totală a poluantului, atunci când presiunea de alimentare a generatorului cu jet de aer este de 0,1 MPa.

8.4.2. Volumul de apă reziduală amoniacală de 100 ml

Aferent volumului de 100 ml de probă, indiferent de presiunea aerului de alimentare utilizat, decontaminarea se face constant, obținându-se după 120 minute valori de 18,193 mg/l la 0,05 MPa și 14,535 mg/l la 0,1 MPa.

Atunci când tratamentul sonic este aplicat concomitent cu încălzire, decontaminarea probei până la limita maxim admisă pentru deversare în rețelele publice [3], se face în timp foarte scurt pentru ambele presiuni de alimentare. Intervalele de timp specifice fiecărui volum de apă uzată analizată, corespund momentului în care temperatura apei uzate atinge valori similare, cuprinse între 46 – 48°C, ceea ce poate fi considerat optimul de încălzire al probei.

8.5. Efectul concentrației inițiale

8.5.1. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului în funcție de încălzire

În Figurile 8.20 și 8.21 sunt expuse eficiențele de decontaminare, comparativ pentru cele două concentrații inițiale studiate, pentru tratament sonic singular, respectiv pentru tratare cu încălzire. Se poate observa din ambele grafice că viteza de degradare a amoniacului, precum și randamentul reacției sunt mai mari în cazul concentrației inițiale de 145,6 mg/l. Acest efect este înregistrat atât la temperatura tipică de tratare sonic, de 16°C, cât și la experimentele cu încălzire suplimentară.

8.5.2. Efectul volumului de probă în funcție de încălzire

Fără încălzire, după cele 120 minute alocate experimentului, concentrația finală la presiunea cu efect maxim, 0,1 MPa, pentru fiecare volum de probă are următoarele valori: 500 ml – 58,708 mg/l, 300 ml - 38,78 mg/l, 100 ml – 9,92 mg/l (Fig. 8.22).

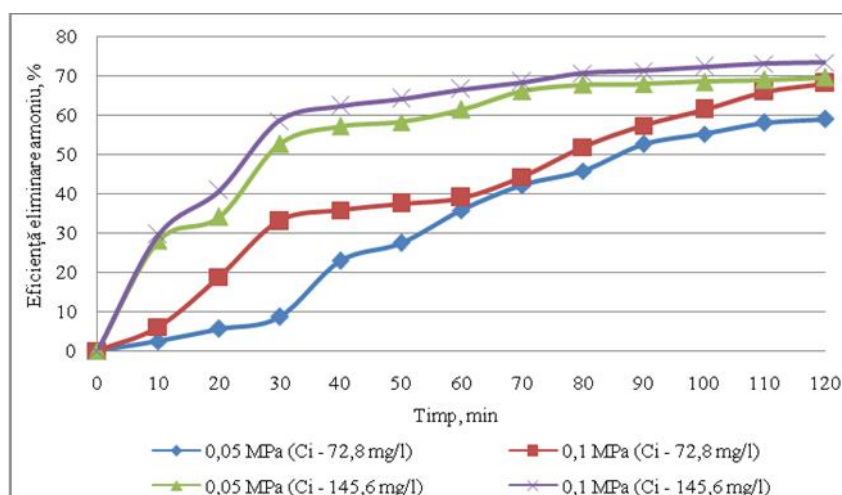


Fig. 8.20. Eficiența de eliminare a amoniacului, fără încălzire, în funcție de presiunea aerului de alimentare și concentrația inițială

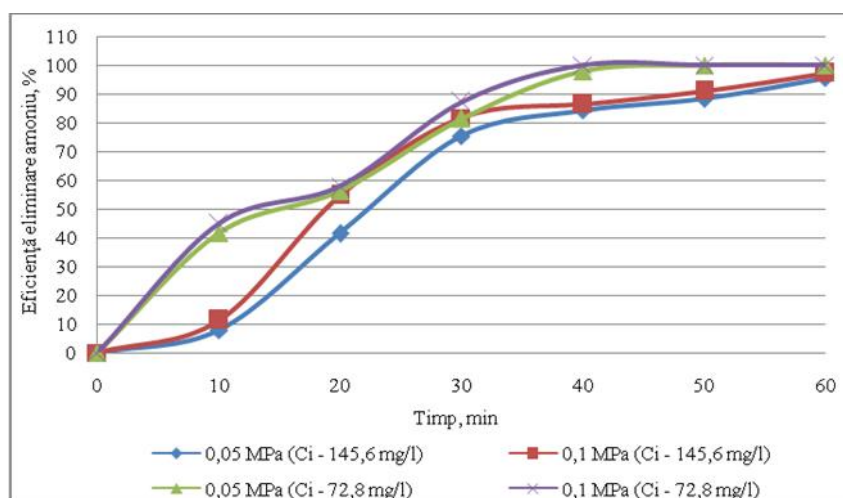


Fig. 8.21. Eficiența de eliminare a amoniacului, cu încălzire, în funcție de presiunea aerului de alimentare și concentrația inițială

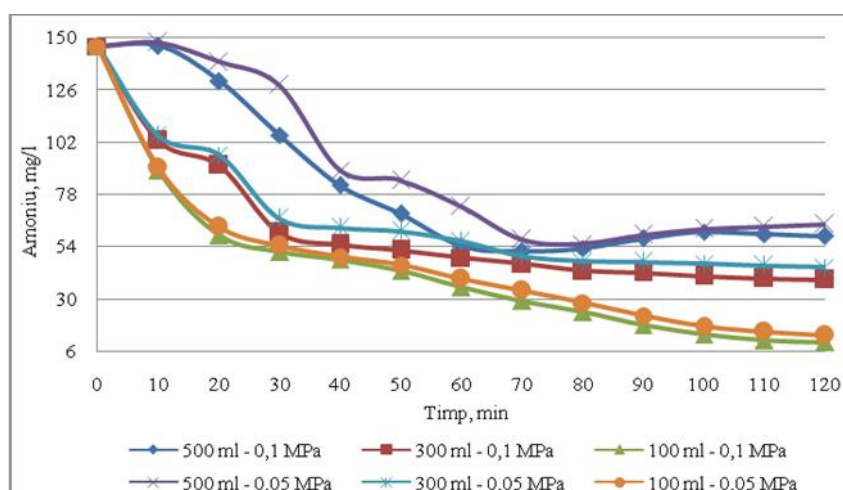


Fig. 8.22. Eficiența de eliminare amoniac în funcție de presiunea aerului și volumul de probă, fără încălzire (Ci - 145,6 mg/l)

În prezența încălzirii probei, decontaminarea este totală, în timpul de tratare diferit în funcție de volumul de probă. La presiunea de 0,1 MPa, au fost necesare 80 minute în cazul volumului de 500 ml, 70 minute la tratarea a 300 ml de probă și 40 minute pentru 100 ml de probă (Fig. 8.23).

8.6. Concluzii

În etapa privind realizarea cercetărilor experimentale și interpretarea rezultatelor obținute la tratarea prin tehnologie sonică a apelor amoniacale provenite din procese industriale, au rezultat următoarele concluzii:

- Tratamentul sonic singular efectuat în regim continuu asupra volumului de probă de apă amoniacală de 300 ml are, după 120 minute, o eficiență de decontaminare de

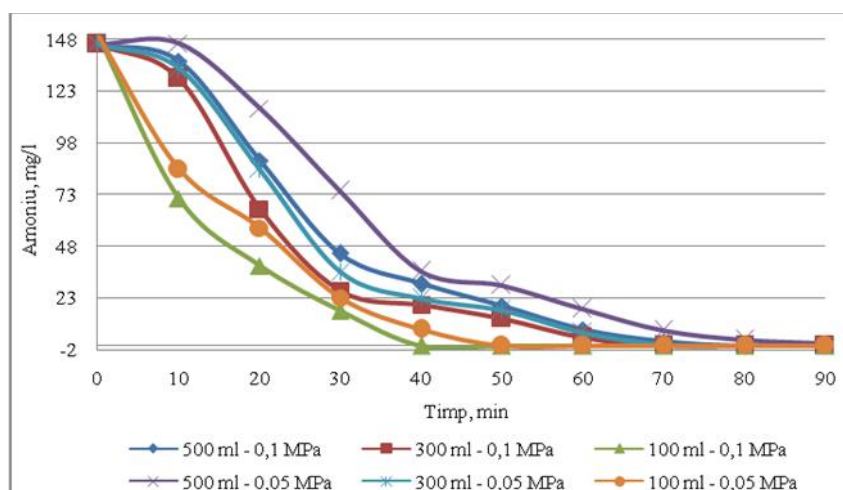


Fig. 8.23. Eficiența de eliminare amoniac în funcție de presiunea aerului și volumul de probă, cu încălzire ($C_i = 145,6$ mg/l)

59% (29,84 mg/l) la presiune de 0,05 MPa, respectiv de 68% (23,29 mg/l) la presiune de 0,1 MPa.

- În prezența încălzirii, pentru tratarea în regim continuu a unui volum de 300 ml apă amoniacală, la presiune de alimentare a generatorului cu jet de aer de 0,1 MPa, sunt suficiente 40 minute pentru decontaminarea integrală a probei, ceea ce corespunde unei valori a temperaturii soluției tratate de 58°C. Acest tip de sonoliză permite deversarea apelor tratate direct în receptori naturali, după 30 minute de tratare [3].
- Valoarea de 0,05 MPa a presiunii, în prezența încălzirii probei de 300 ml, generează înlocuirea integrală a amoniacului după 50 minute de tratare sonică, moment în care temperatura probei este de 62°C.
- În ceea ce privește tratarea în regim intermitent în prezența încălzirii probei, intervalul de timp necesar eliminării complete a amoniacului din apa uzată este extins la 100 minute indiferent de presiunea de alimentare utilizată.
- Atunci când tratamentul sonic aplicat apei amoniacale cu concentrație inițială de 145,6 mg/l se derulează în prezența încălzirii, eficiența completă de decontaminare este atinsă după 70 minute la presiune de 0,1 MPa și după 80 minute la presiune de 0,05 MPa.

Capitolul 9

Rezultate experimentale privind tratarea apelor reziduale cu sulfuri prin tehnologie sonic

9.1. Dinamica valorilor pH-ului în timpul tratamentului sonic a apelor reziduale cu sulfuri

La aplicarea tratamentului sonic apelor reziduale cu sulfuri, valorile pH-ului au fost reduse proporțional cu creșterea timpului de tratare, cu creșterea presiunii aerului de alimentare cu aer a generatorului sonic și cu reducerea volumului de probă. Acest efect de reducere mai accentuat a pH-ului în cazul tratamentului sonic, este benefic în procesul de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri, întrucât este favorizat oxidarea sulfurilor la sulfoxizi.

9.2. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului, asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri

9.2.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime de timp

În urma mai multor experimente preliminare, a fost stabilit intervalul de timp pentru prelevarea probelor în vederea citirii concentrației de sulfură, la intervale de 10 minute. De asemenea, timpul necesar derulării experimentelor a fost stabilit în funcție de evoluția regimului de decontaminare, dar în limita a 120 minute.

9.2.2. Efectul regimului de tratare și stabilirea regimului optim

Conform Figurii 9.4 (C_i - 75 mg/l, V- 300 ml, T- 16°C), la aplicarea tratamentului sonic în regim continuu, în primele 90 minute oxidarea sulfurilor prezente se face constant atât prin aerare cât și datorită radicalilor cavitaționali OH, până la concentrațiile de 47,08 mg/l și 41,97 mg/l pentru presiunile de 0,05 MPa respectiv 0,1 MPa. Posibilitatea eficientizării consumului energetic la aplicarea tratamentului sonic a fost studiată și pentru apele reziduale cu sulfuri. După 120 minute, eficiența de decontaminare scade cu 20,8% (0,05 MPa), respectiv cu 15,41% (0,1 MPa), față de tratarea în regim continuu.

9.3. Efectul presiunii aerului asupra eficienței de decontaminare a apelor reziduale cu sulfuri, în prezența încălzirii probei

9.3.1. Efectul timpului de tratare și stabilirea intervalelor optime

Datorită caracteristicilor de volatilitate cunoscute ale sulfurilor anorganice prezente în apă, tratarea în prezența încălzirii probei față de tratarea la temperatura constantă de 16°C specific tehnologiei sonice, a generat reducerea timpilor de tratare necesari.

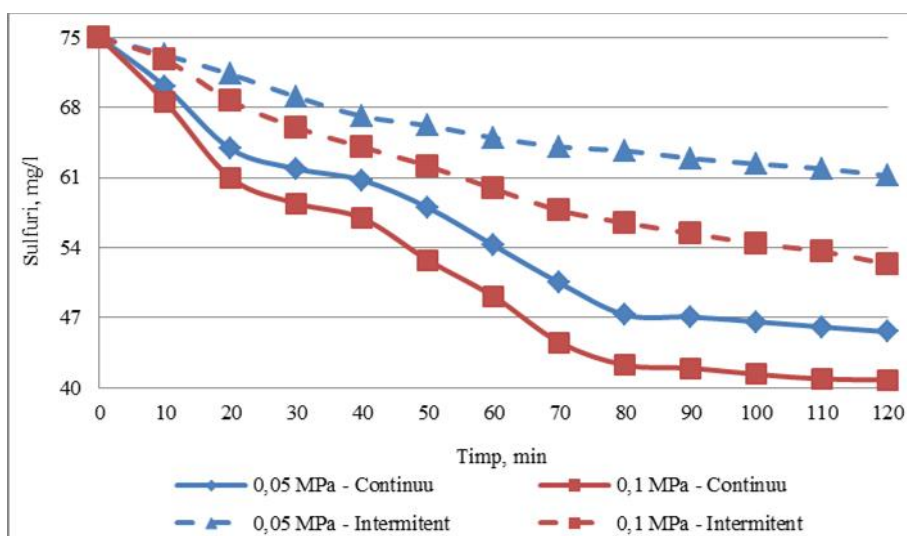


Fig. 9.4. Variația concentrației de sulfuri în funcție de presiunea aerului de alimentare și regimul de funcționare

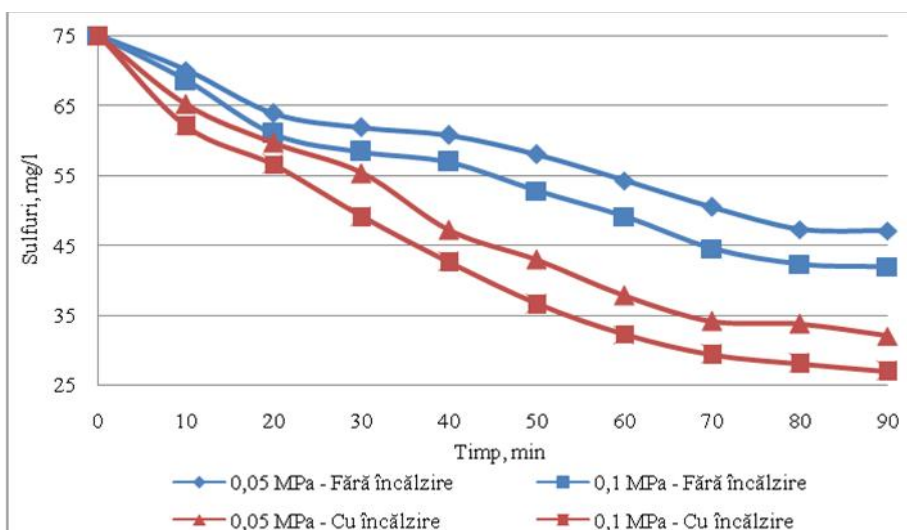


Fig. 9.6. Variația concentrației de sulfuri în regim continuu, în funcție de presiunea aerului de alimentare și de regimul de încălzire

9.3.2. Efectul regimului de operare și stabilirea regimului optim

Evoluția concentrației de sulfuri în funcție de aplicarea încălzirii probei este redată în Figurile 9.6 și 9.7, pentru tratarea sonic în regim de operare continuu, respectiv intermitent.

Ridicarea temperaturii până la 62°C la presiunea de alimentare de 0,05 MPa, respectiv de 60°C la presiunea de alimentare de 0,1 MPa, produce în cazul aplicării continue a tratării sonice, o creștere a eficienței de decontaminare, față de tratarea fără încălzire. Pe parcursul a 90 minute, randamentul reacției crește în prezența încălzirii cu 20,33% (0,05 MPa), respectiv 20,02% (0,1 MPa), față de rezultatele sonolizei în absența încălzirii.

La tratarea sonică cu intermitență, eficiența de decontaminare este redus semnificativ, înregistrându-se după 90 minute valori de 23,18% și 37,64% pentru presiunea

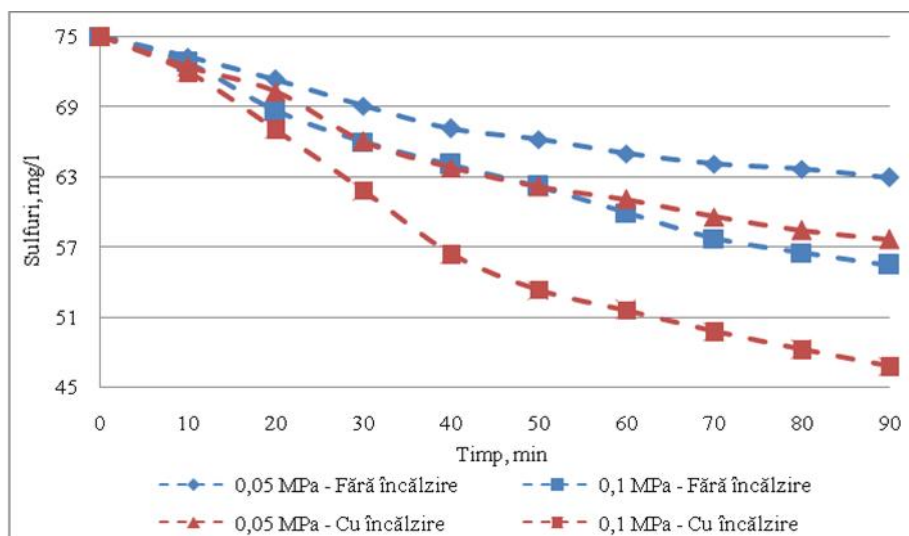


Fig. 9.7. Variația concentrației de sulfuri în regim intermitent, în funcție de presiunea aerului de alimentare și de regimul de încălzire

de alimentare de 0,05 MPa, respectiv 0,1 MPa. Perioadele de pauză în timpul funcționării generatorului sonic cu jet de aer implică întreruperea efectului parametrilor acustici de intensitate și frecvență responsabili cu producerea evenimentelor cavitaționale și a radicalilor liberi cu caracter oxidant.

9.4. Efectul volumului de prob

9.4.1. Volumul de apă reziduală cu sulfuri de 500 ml

Aferent volumului de 500 ml se observă în cazul ambelor presiuni ale aerului de alimentare a generatorului sonic, o scădere mai accelerată a concentrației în primele 40 minute, până la valorile de 66,21 mg/l și 61,37 mg/l pentru 0,05 MPa, respectiv 0,1 MPa.

În intervalul temporal următor, intervine procesul de degazare al probei și implicit reducerea vitezei de reacție. Dacă proba de apă uzată studiată este tratată sonic cu încălzire, se remarcă extinderea intervalului de timp în care randamentul de eliminare a sulfurii este accelerat, până la 60 minute.

9.4.2. Volumul de apă reziduală cu sulfuri de 100 ml

La volumul de 100 ml se înregistrează o reducere a concentrației până la valorile finale de 25,06 mg/l pentru 0,05 MPa și 19,86 mg/l pentru 0,1 MPa, după 120 minute. Încălzirea probei, care se face până la 72°C (0,05 MPa) și 70°C (0,1 MPa) în 30 minute, face ca pentru volumul de 100 ml să se obțină gradul cel mai ridicat de îndepărtare a sulfurilor, până la valori de 11,94 mg/l, respectiv 8,02 mg/l, după 90 de minute.

În Figurile 9.12 și 9.13 este redată evoluția comparativă a concentrației de sulfuri în funcție de volumul de probă, pentru fiecare din presiunile aerului de alimentare studiate. Rezultatele cuprinse în cele două grafice au fost obținute la funcționarea generatorului sonic gazodinamic în regim continuu, concomitent cu încălzirea probei. Aceste condiții de efectuare a experimentelor au indicat o eficiență mai ridicată de decontaminare a apei reziduale cu sulfuri cu reducerea cantității de apă uzată în cazul tratării sonice.

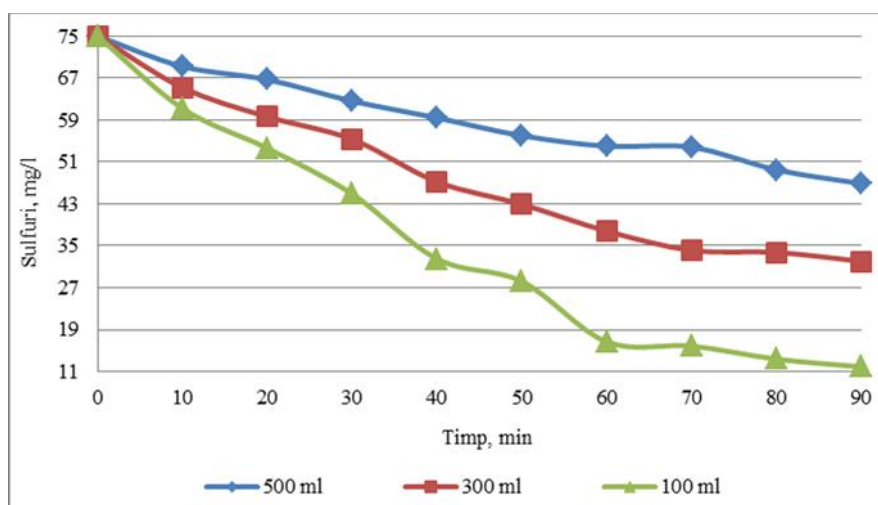


Fig. 9.12. Variația concentrației de sulfuri în funcție de volumul de probă, cu încălzire, la presiunea aerului de 0,05 MPa

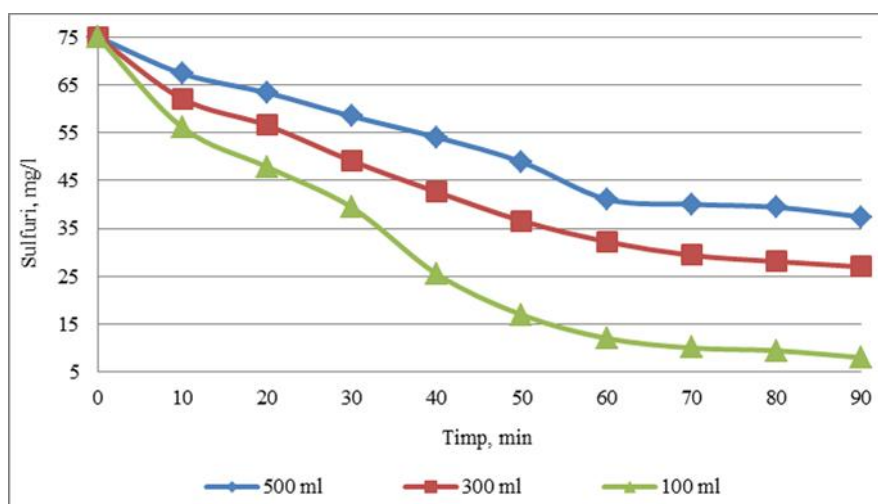


Fig. 9.13. Variația concentrației de sulfuri în funcție de volumul de probă, cu încălzire, la presiunea aerului de 0,1 MPa

9.5. Efectul concentrației inițiale

9.5.1. Efectul presiunii aerului de alimentare a generatorului și al încălzirii

Comparativ cu apa uzată cu concentrație inițială mai mică, de 75 mg/l, eficiența de decontaminare variază pentru concentrație inițială de 120 mg/l, conform Figurii 9.15 în cazul tratamentului sonic fără încălzire și conform Figurii 9.16 în cazul tratamentului sonic cu încălzire. Conform acestor grafice, în cazul tratării sonice randamentul reacției de oxidare a sulfurilor prezente în apa uzată scade cu creșterea concentrației soluției.

În prezența încălzirii probei, după 90 minute și menținerea temperaturii de 60°C, oxidarea sulfurilor se realizează cu eficiența de 55,28% pentru concentrație inițială de 120 mg/l.

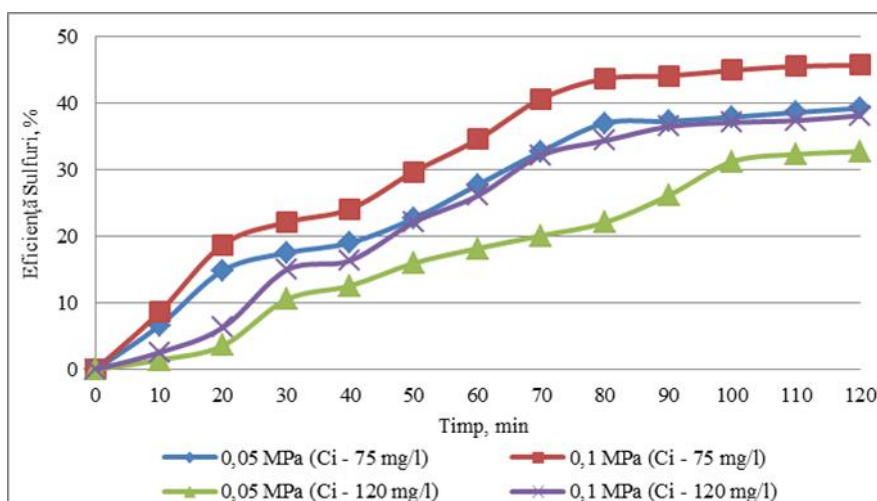


Fig. 9.15. Eficiența de eliminare a sulfurilor, fără încălzire, în funcție de presiunea aerului de alimentare și concentrația inițială

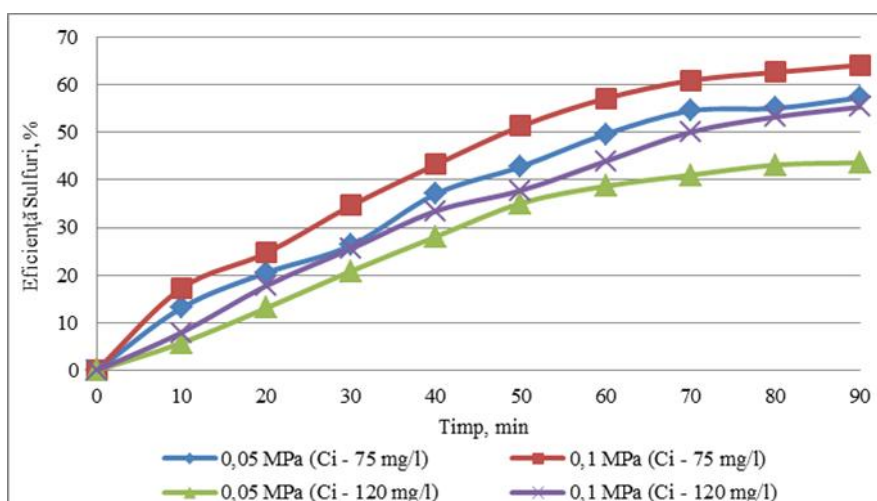


Fig. 9.16. Eficiența de eliminare a sulfurilor, cu încălzire, în funcție de presiunea aerului de alimentare și concentrația inițială

9.5.2. Efectul volumului de probă în funcție de încălzire

Randamentul reacției crește proporțional cu reducerea volumului de probă atât în cazul presiunii aerului de alimentare a generatorului sonic de 0,05 MPa, cât și în cazul presiunii de 0,1 MPa. Prin urmare, eficiența cea mai ridicată de decontaminare este atinsă la tratarea sonică a volumului de 100 ml la presiune de 0,1 MPa.

Cu toate acestea, fără încălzire, după două ore de tratament, concentrația de sulfură scade până la valoarea de 44,38 mg/l, care nu se încadrează în valorile admisibile pentru deversare fie în receptori naturali, fie în sistemele publice de canalizare [3]. Totuși, această valoare reprezintă o reducere considerabilă a cantității de sulfură, care pe parcursul experimentului de 2 ore înregistrează o scădere cu 63,016% față de concentrația inițială de 120 mg/l (Fig. 9.17).

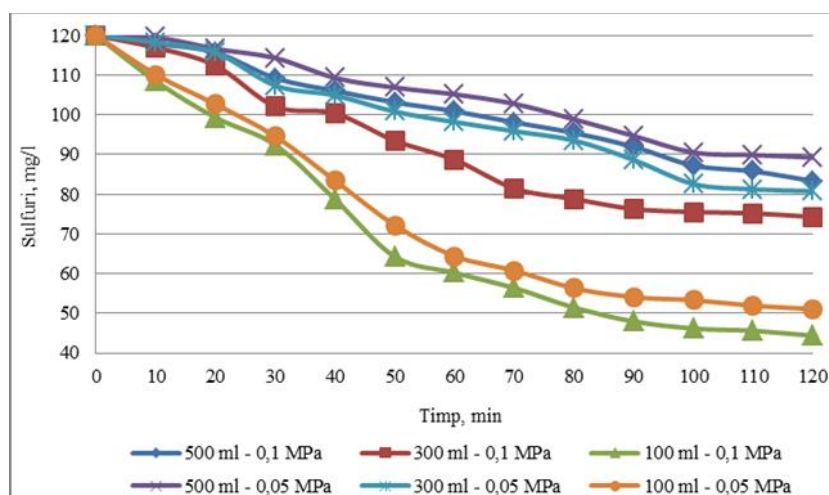


Fig. 9.17. Eficiența de eliminare a sulfurilor în funcție de presiunea aerului de alimentare și volumul prob, fără încălzire ($C_i = 120$ mg/l)

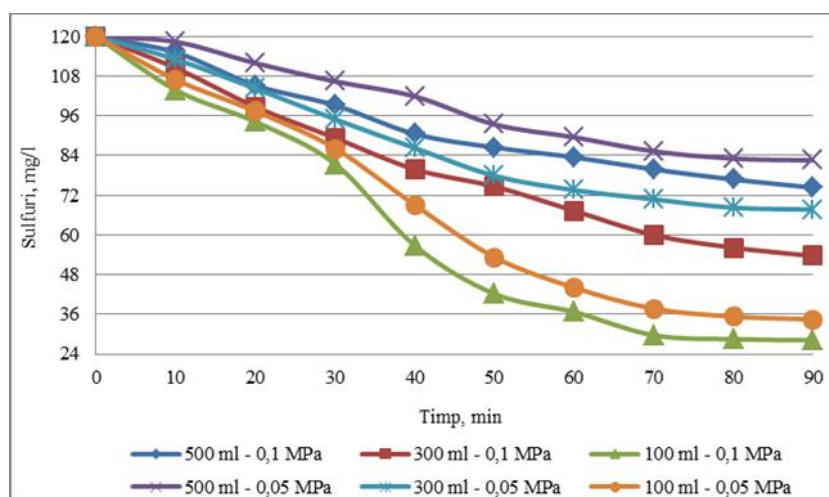


Fig. 9.18. Eficiența de eliminare a sulfurilor în funcție de presiunea aerului de alimentare și volumul prob, cu încălzire ($C_i = 120$ mg/l)

Viteza de reacție este mai mare cu creșterea temperaturii, astfel încât după 90 de minute eficiențele de decontaminare aferente fiecărui volum de probă pentru presiunea de 0,1 MPa sunt: 38,04% (74,35 mg/l) pentru volumul de 500 ml, 55,28% (53,66 mg/l) pentru volumul de 300 ml și 76,47% (28,23 mg/l) pentru volumul de 100 ml, conform Figurii 9.18.

9.6. Concluzii

În etapa privind realizarea cercetărilor experimentale și interpretarea rezultatelor obținute la tratarea prin tehnologie sonic a apelor reziduale cu sulfuri provenite din procese industriale, au rezultat următoarele concluzii:

- Tratamentul sonic efectuat la temperatura constantă specifică, de 16°C, ($C_i = 75$ mg/l, $V = 300$ ml), generează oxidarea în mod constant a sulfurilor prezente în apa uzată studiată pe parcursul primelor 90 minute atât prin aerare cât și datorită radicalilor

cavitaționali OH, până la concentrațiile de 47,08 mg/l și 41,97 mg/l pentru presiunile de 0,05 MPa, respectiv 0,1 MPa.

- Reducerea conținutului de sulfuri la tratarea cu intermitență a unui volum de 300 ml de apă uzată cu concentrație 75 mg/l, timp de 120 minute, a fost de 20,8% la presiune de 0,05 MPa și 15,41% la presiune de 0,1 MPa.
- Ridicarea temperaturii până la 62°C la presiune de alimentare de 0,05 MPa, respectiv de 60°C la presiune de alimentare de 0,1 MPa, produce în cazul operației continue a tratării sonice, pe parcursul a 90 minute, o creștere a randamentului reacției în prezența încălzirii cu 20,33%, respectiv 20,02%, față de rezultatele sonolizei în absența încălzirii, obținute după același timp de tratare.
- Perioadele de pauză în timpul funcționării generatorului sonic cu jet de aer implică întreruperea efectului parametrilor acustici de intensitate și frecvență responsabili cu producerea evenimentelor cavitaționale și a radicalilor liberi cu caracter oxidant. De asemenea, oprirea periodică a aerării, respectiv a oxigenării probei prin intermediul aerului de alimentare a generatorului, conduce la diminuarea gradului de eliminare a sulfurilor prezente.
- La tratamentul sonic aplicat apei reziduale cu concentrație inițială de sulfuri de 120 mg/l, este necesar un interval de timp în care să fie eliminată o anumită cantitate de sulfur în exces. Cantitatea de radicali hidroxil produs prin funcționarea generatorului sonic este specifică fiecărei presiuni de alimentare utilizate, și totodată constantă pentru fiecare repetare experimentală. Acest lucru face ca în cazul unei densități mai ridicate de sulfur în soluție, procesul de oxidare să se realizeze într-o perioadă de timp mai extinsă.

Capitolul 10

Concluzii generale, contribuții originale și perspective

10.1. Concluzii generale

Rezumând problematica abordată și concluziile etapei de documentare, direcțiile de cercetare ale tezei de doctorat au fost orientate spre proiectarea și realizarea a două instalații experimentale bazate pe tehnologie sonică, respectiv ultrasonică pentru decontaminarea apelor și lichidelor tehnologice uzate.

Apele contaminate care au fost obiectul acestui studiu sunt apele amoniacale industriale și apele uzate cu sulfuri simulate în laborator. Alegerea studierii amoniului și a sulfurilor ca și contaminanți ai apei, se bazează pe proveniența lor din majoritatea proceselor tehnologice contemporane. Acești compuși sunt responsabili cu procese de descompunere și de eutrofizare și implicit cu distrugerea florei și faunei acvatice, odată ajuns în apele de suprafață.

Iradierea acustică este un procedeu de oxidare avansat care s-a dovedit eficient în înlăturarea unor inconveniente ale metodelor convenționale de tratare a apelor reziduale provenite din procese industriale, precum controlul strict al pH-ului și temperaturii, adăugarea de substanțe chimice suplimentare, regenerarea unor materiale, consumul ridicat de energie, timp îndelungat de tratare, etc.

Când ultrasunetele sunt introduse într-un mediu lichid, se creează regiuni oscilante prin cicluri de atracție și de respingere între molecule. Alternanța acestor cicluri generează apariția unor cavități în lichid, sub forma unor microbule care prin absorbția energiei undelor ultrasonice își măresc volumul și implodează. Colapsul microbulilor din lichidul iradiat este numit cavitație acustică și este unul din principalele procese de oxidare. Acest fenomen generează o mare cantitate de energie eliberată la nivel de microsecunde, implicat în numeroase efecte benefice asupra multor procese tehnologice.

Efectele cavitației sunt atât de natură fizică (unde de șoc, microjeturi, turbulență, forțe de forfecare), cât și de natură chimică, prin apariția radicalilor liberi hidroxil, care sunt foarte reactivi. Totodată, undele de frecvență acustică conduc la reacții pirolitice generate prin temperaturi și presiuni foarte ridicate în interiorul bulelor cavitaționale formate în timpul tratamentelor cu ultrasunete.

Utilizarea ultrasunetelor este un domeniu care a fost aprofundat în diferite domenii, inclusiv în procese de curățare a apelor uzate. Emițătoarele ultrasonice uzuale sunt cele electromecanice, în special cele care se bazează pe transformarea energiei electrice în energie mecanică prin intermediul unui material piezoelectric. Totuși, literatura de specialitate este foarte limitată în ceea ce privește aplicațiile singulare a generatoarelor electromecanice (în absența a numeroși reactivi chimici), asupra compușilor toxici care fac obiectul acestui studiu, cu precădere asupra apelor cu conținut ridicat de sulfuri.

De aceea, una dintre instalațiile propuse, proiectate și realizate pentru tratarea apelor uzate fără adaosul suplimentar de reactivi chimici sau substanțe oxidante, a fost instalația

experimental cu generator piezoelectric, care funcționează în domeniul ultrasonic de frecvență fixă (30 kHz). Această instalație experimentală acționată prin generator ultrasonic folosește energia electrică, transformată în energie electromecanică, sub formă de oscilație a cristalului piezoelectric. Energia electromecanică devine energie ultrasonică și generează unde acustice staționare, în regim de nerezonanță. Încercările experimentale s-au realizat pentru variații ale mai multor parametri, și anume parametrii acustici (intensitate ultrasonică de 90 W/cm^2 și 460 W/cm^2), geometrici (volum de probă de 50 ml, 100 ml, 300 ml și 500 ml; înălțimi și diametre diferite ale lichidului în recipientul de tratare) și funcționali (variații ale regimului de operare (continuu sau intermitent), variații ale regimului de încălzire al probei, variații ale concentrației inițiale de poluant, etc.)

Elementul novator principal al prezentului studiu, este reprezentat de proiectarea și realizarea generatorului sonic gazodinamic cu jet, împreună cu regretatul prof. dr. ing. George B. Ian. Calibrarea acestui generator cu jet de aer a putut fi realizată în funcție de presiunea aerului de alimentare, cu ajutorul unui soft și a unui sistem de analizare a sunetului.

S-a stabilit că valorile maxime ale parametrilor acustici ai generatorului nu depășesc domeniul sonic ($< 20 \text{ kHz}$) și sunt atinse la distanța ajutoraj-rezonator $\Delta_R = 1,2 \text{ mm}$, pentru două valori ale presiunii aerului de alimentare, și anume:

- presiunea de 0,05 MPa, pentru care frecvența acustică este de 18,25 kHz, iar nivelul intensității sonore este de 102,4 dB (intensitate acustică de $0,017 \text{ W/m}^2$);
- presiunea de 0,1 MPa, pentru care frecvența acustică este de 19,16 kHz, iar nivelul intensității sonore este de 107,1 dB (intensitate acustică de $0,0512 \text{ W/m}^2$).

Pe baza generatorului cu jet de aer a fost proiectat și realizată practic instalația pentru tratare sonică a apelor și lichidelor tehnologice și au fost determinate regimurile de funcționare pentru care efectul aplicării tehnologiei sonice este maxim. Instalația experimentală acționată prin generator sonic cu jet de aer folosește energia mecanică pentru producerea vibrațiilor acustice. Jetul supersonic de gaz care este transmis prin generatorul mecanic își pierde stabilitatea și emite unde de înaltă frecvență (nestaționare), după interacțiunea cu o cavitate rezonantă. Mecanismul de instabilitate a undei de șoc detașate este datorat interferenței undelor acustice prin participarea în procesul de auto-oscilație a ambelor jeturi (jetul primar din ajutoraj și jetul secundar din rezonator). Similar tratării în domeniul ultrasonic cu instalația care înglobează generatorul piezoelectric, încercările experimentale realizate cu tehnologie sonică au fost în funcție de parametrii acustici, geometrici și funcționali.

În continuare este redat sumarul rezultatelor obținute, pentru fiecare tip de apă reziduală luată în studiu, atât pentru tehnologia sonică, cât și pentru tehnologia ultrasonică.

- Unii efluenți cu conținut de amoniu sau sulfuri părăsesc procesul tehnologic care îi generează deja având temperaturi ridicate cuprinse între $35\text{-}45^\circ\text{C}$ [311], ceea ce avantajează aplicarea tratamentului sonic/ultrasonic imediat după evacuarea apelor uzate, eficiența de decontaminare fiind îmbunătățită atunci când temperatura apelor uzate este mai ridicată.
- Rezultatele obținute relevă faptul că, indiferent de tipul de iradiere (sonică sau ultrasonică), nu este necesar în toate condițiile de tratare a apelor uzate o creștere a nivelului de intensitate a sunetului, pentru a obține un efect mai bun. În cazul tratamentului ultrasonic eficiența a fost mai ridicată la intensitate ultrasonică mai

redus (90 W/cm^2), datorită suprafeței iradiante mai mari a sondei acustice și a energiei termice mai ridicate, caracteristic sonotrodului MS 10.

- Totuși, în cazul tratamentului sonic, care implică în general intensități acustice semnificativ mai mici față de iradierea ultrasonică, randamentul procesului de eliminare a amoniacului și a sulfurilor din apă a fost mai ridicat la presiunea aerului de alimentare mai mare (0,1 MPa), care presupune intensitatea acustică mai mare ($0,0512 \text{ W/m}^2$) dintre cele două studiate pentru tratament sonic. Acest rezultat s-a datorat barbotării mai intense a probelor, respectiv cantității mai mari de bule de aer introduse în apa uzată cu rol de nucleu cavitațional suplimentar, precum și degazării mai accelerate a soluțiilor.
- De asemenea, se remarcă faptul că nu este necesar să se utilizeze frecvențe foarte înalte. Comparând eficiențele de decontaminare obținute cu tehnologia ultrasonică față de tehnologia sonică, se poate concluziona că la frecvențe joase, specifice iradierii în domeniu sonic ($< 20 \text{ kHz}$), îndepărtarea poluanților luați în studiu este mai bună pentru toate volumele de probă. Extracția amoniacului și a sulfurilor nu se datorează ultrasunetelor, ci este rezultatul cavitației. Evenimentele cavitaționale cauzează degazarea apelor reziduale, proces accentuat de barbotare.
- Undele de joasă frecvență (tehnologia sonică) produc bule cavitaționale în număr mic dar mari ca dimensiune, ceea ce generează în urma colapsului energie și intensitate puternice. Pe de altă parte, undele de înaltă frecvență (tehnologia ultrasonică) pot genera mai multe bule de cavitaționale cu dimensiuni mai mici și energie mai slabă la momentul imploziei.

10.2. Contribuții originale

Realizarea tezei de doctorat, intitulată "Cercetări privind utilizarea generatoarelor sonice pentru extracția substanțelor periculoase din ape și lichide tehnologice uzate", a fost posibilă prin contribuțiile personale ale autoarei, dintre care cele mai importante sunt:

- Realizarea unui studiu al literaturii de specialitate asupra tehnologiilor convenționale sau novatoare utilizate în prezent pentru decontaminarea apelor reziduale amoniacale și a apelor reziduale cu sulfuri, și analiza parametrilor de funcționare și a eficienței de decontaminare a acestor tehnologii;
- Realizarea unui studiu al literaturii de specialitate privind acțiunea ultrasunetelor asupra mediilor lichide, respectiv privind efectul colapsului cavitațional care se materializează prin fenomene precum generarea radicalilor liberi reactivi și generarea pirolizei prin nucleele hot-spot, ambele implicate în degradarea poluanților;
- Realizarea unui studiu al literaturii de specialitate privind cercetările efectuate cu emițătoarele ultrasonice consacrate pentru decontaminarea apelor reziduale industriale dar și asupra influenței domeniului de frecvență (acustic sau ultraacustic) asupra procesului de eliminare a substanțelor poluante; din acest studiu au rezultat obiectivele și direcțiile de cercetare ale tezei de doctorat și a fost propusă instalația sonică cu generator gazodinamic;
- Realizarea de teste de determinare a nivelului de intensitate acustică și a frecvenței acustice în funcție de presiunea aerului de alimentare a generatorului, utilizând

sonometrul SOLO 01dB-METRAVIB, care realizează măsurători acustice în conformitate cu standardul de emisie zgomot SR EN ISO 3744/2009;

- Realizarea practică a instalației experimentale bazată pe tehnologie ultrasonică, echipată cu emițătorul electromecanic piezoelectric de ultrasunet UP100H (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Germania), pentru determinarea regimurilor de decontaminare a apelor reziduale luate în studiu. Experimentele efectuate cu instalația experimentală cu generator ultrasonic au fost realizate în incinta Laboratorului de Compozite Polimerice din cadrul Universității Dunărea de Jos Galați;
- Realizarea practică a instalației experimentale bazată pe tehnologie sonică, echipată cu emițătorul mecanic cu jet de aer, pentru determinarea regimurilor de decontaminare a apelor reziduale luate în studiu. Experimentele efectuate cu instalația experimentală cu generator sonic au fost realizate în Laboratorul de Chimie al Facultății de Inginerie și Agronomie Brăila și în Laboratorul de analize chimice SC Setcar SA;
- Realizarea de teste de determinare a efectului intensității ultrasonice asupra regimului de decontaminare a apelor reziduale amoniacale sau cu sulfuri;
- Realizarea experimentelor de determinare a efectului regimului de funcționare, continuu sau intermitent, a instalației echipată cu generator electromecanic și stabilirea regimului optim;
- Realizarea de teste de determinare a efectului aplicării aerului probelor de apă reziduală luate în studiu, în timpul tratamentelor ultrasonice efectuate cu instalația echipată cu generator electromecanic, și stabilirea regimului optim;
- Realizarea încercărilor de determinare a efectului încalzirii probelor de apă uzată în timpul tratamentelor ultrasonice și stabilirea regimului optim;
- Realizarea experimentelor de determinare a efectului volumului de probă asupra randamentului reacției de oxidare a compușilor contaminanți studiați, în timpul tratamentelor ultrasonice;
- Realizarea experimentelor de determinare a efectului diametrului și înălțimii ocupate de proba de apă uzată cu amoniu sau sulfuri în recipientul de lucru, în timpul tratamentelor ultrasonice;
- Realizarea testelor de determinare a influenței concentrației inițiale de substanță poluantă asupra regimului de decontaminare a probelor de apă reziduală amoniacal sau cu sulfuri, în timpul tratamentelor ultrasonice;
- Realizarea de teste de determinare a efectului presiunii aerului de alimentare a generatorului sonic mecanic, respectiv a frecvenței și intensității acustice, asupra regimului de decontaminare a apelor reziduale amoniacale sau cu sulfuri;
- Realizarea experimentelor de determinare a efectului regimului de funcționare, continuu sau intermitent, a instalației echipată cu generator mecanic gazodinamic și stabilirea regimului optim;
- Realizarea de teste de determinare a efectului implicit de barbotare care are loc în timpul tratamentelor sonice efectuate cu instalația echipată cu generator mecanic gazodinamic, și stabilirea regimului optim;
- Realizarea încercărilor de determinare a efectului încalzirii probelor de apă uzată în timpul tratamentelor sonice și stabilirea regimului optim;

- Realizarea experimentelor de determinare a efectului volumului de probă asupra randamentului reacției de oxidare a compușilor contaminanți studiați, în timpul tratamentelor sonice;
- Realizarea experimentelor de determinare a efectului diametrului și înălțimii ocupate de proba de apă uzată cu amoniu sau sulfuri în recipientul de lucru, în timpul tratamentelor sonice;
- Realizarea testelor de determinare a influenței concentrației inițiale de substanță poluantă asupra regimului de decontaminare a probelor de apă reziduală amoniacală sau cu sulfuri, în timpul tratamentelor sonice;
- Interpretarea rezultatelor obținute în urma determinărilor experimentale efectuate.

10.3. Perspective

Datorită obligației societății contemporane de a menține o calitate adecvată a apelor provenite din procese industriale deversate în cursuri de apă naturale, precum și în urma elaborării acestei cercetări, doctorandul are în vedere o serie de perspective ale tezei de doctorat:

- Optimizarea instalațiilor experimentale utilizate, astfel încât să fie posibilă captarea și recuperarea amoniacului sau sulfurilor eliminate, care eliberate în atmosferă, devin o nouă sursă de poluare;
- Extragerea amoniacului într-un acid în vederea obținerii unor compuși cu întrebuințări ulterioare, cum ar fi sulfatul de amoniu sau azotatul de amoniu, cunoscuți fertilizanți utilizați în industria agricolă.
- Evaluarea eficienței tratamentului sonic cu generatorul gazodinamic propus, asupra mai multor tipuri de apă reziduală uzată, contaminată cu alți compuși anorganici sau chiar organici.

Bibliografie selectiv

- [1] K. Suslick, The Chemical Effects of Ultrasound, Scientific American, 80-86, 1989.
- [2] F.J. Fuchs, W.L. Puskas, Application of Multiple Frequency Ultrasonics, Blackstone Ultrasonics 1(716), 665-674, 2005.
- [3] Hot rârea de Guvern nr. 352/2005 pentru modificarea HG nr. 188/2002 referitoare la aprobarea unor norme privind condi iile de desc rcare în mediul acvatic a apelor uzate, modificat i completat de HG 210/2007.
- [7] V. Rojanschi, T. Ognean, Cartea operatorului din sta ii de epurare a apelor uzate, Ed. Tehnic , Bucure ti, 1997.
- [8] W.W. Eckenfelder, Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill: Boston, MA, USA, 2000.
- [14] I. Risavi, I. Ionescu, Chimie i probleme de chimie, Editura Tehnic , Bucure ti, 1974.
- [15] F. Ozyonar, B. Karagozoglu, M. Kobya, Air stripping of ammonia from coke wastewater, International Iron & Steel Symposium, Karab k, Turkey, 02-04 April 2012.
- [18] D.W. Koren, W.D. Gould, P. Bedard, Biological removal of ammonia and nitrate from simulated mine and mill effluents, Hydrometall, 56 (2), 127-144, 2000.
- [21] H.Y. Fang, M.S. Chou, C.W. Huang, Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater, Water Research, 27 (12), 1761-1765, 1993.
- [22] H.T. Dryden, L.R. Weatherley, Aquaculture water treatment by ion exchange: continuous ammonium ion removal with clinoptilolite, Aquacultural Engineering 8, 109-126, 1989.
- [23] Y. Gendel, O. Lahav, A novel approach for ammonia removal from fresh-water recirculated aquaculture systems, comprising ion exchange and electrochemical regeneration, Aquacultural Engineering 52, 27-38, 2012.
- [25] H. L. Culp, G.M. Wesner, G.L. Culp, Handbook of advanced wastewater treatment. 2nd. Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1978.
- [26] K. Das, B. Tech, Theoretical Study of Air Stripping of Ammonia from Waste Water, Chemical Engineering, University of Calcutta.
- [27] J.S. Taylor, M. Wiesner, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, J. Mallevalle, Membranes. In Water Treatment Membrane Process, McGraw-Hill Education New York, 11.1-11.70, 1996.
- [28] M.J. Dempsey, K.C. Lannigan, R.J. Minall, Particulate-biofilm, expanded-bed technology for high-rate, low-cost wastewater treatment: nitrification, Water Res. 39, 965-974, 2005.
- [29] J.M. Garrido, L. Guerrero, R. Mendez, J.M. Lema, Nitrification of waste waters from fish-meal factories, Water SA 24(3), 245-249, 1998.
- [30] B. Prasad, G. Singh, Removal of Ammonia from wastewater with special emphasis on cokeoven effluents, Environ. Protec. Eng., 16(4), 1990.
- [31] O. Lahav, M. Green, Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration, Water Research 32(7), 2019-2028, 1998.
- [32] J.R. McLaren, G.J. Farquhar, Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite, Journal of Environmental Engineering Division ASCE 99(4), 429-446, 1973.

- [33] Y. Vanlangendonck, D. Corbisier, A. Lierde, Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewater from power plants, *Water Research* 39, 3028-3034, 2005.
- [34] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonic Sonochemistry*, 3(3), S163-S172, 1996.
- [35] L. Wenjun, W. Di, S. Xin, W. Lixiong, S. Lei, Removal of Organic Matter and Ammonia Nitrogen in Azodicarbonamide Wastewater by a Combination of Power Ultrasound Radiation and Hydrogen Peroxide, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20(4), 754-759, 2012.
- [36] M.A.D. Matouq, Z.A. Al-Anber, The application of high frequency ultrasound waves to remove ammonia from simulated industrial wastewater, *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 393-397, 2007.
- [37] P. Ning, H.J. Bart, Y.J. Jiang, A. Haan, C. Tien, Treatment of organic pollutants in coke plant wastewater by the method of ultrasonic irradiation, catalytic oxidation and activated sludge, *Sep Purif. Technol.* 41, 133-139, 2005.
- [38] P.H. Liao, A. Chen, K.V. Lo, Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresour. Technol.* 54, 17-20, 1995.
- [40] M.H. Yuana, Y.H. Chena, J.Y. Tsaia, C.Y. Chang, Removal of ammonia from wastewater by air stripping process in laboratory and pilot scales using a rotating packed bed at ambient temperature, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60, 488-495, 2016.
- [53] I. Koyuncu, D. Topacik, M. Turan, M.S. Celik, H.Z. Sarikaya, Application of the membrane technology to control ammonia in surface water, *Water Science and Technology: Water Supply* 1(1), 117-124, 2001.
- [54] H.H. Hahn, E. Hoffmann, H. Odegaard, *Chemical Water and Wastewater Treatment VI, Proceedings of the 9th Gothenburg Symposium 2000 October 02 - 04, Istanbul, Turkey.*
- [56] M. Beccari, D. Marani, R. Ramadori, A critical Analysis of Nitrification Alternatives, *Water Research* 13, 1979.
- [59] S.R.M. Kutty, M.H. Isa, L.C. Leong, Removal of Ammonia-Nitrogen (NH₃-N) and Nitrate by Modified Conventional Activated-Sludge System to Meet New D.O.E Regulations, 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation, IPCBEE vol.12 IACSIT Press, Singapore, 103-107, 2011.
- [62] M. Craciun, C. Berkesy, M. Andru, D. Ignat, M. Somean, Îmbunătățiri ale tehnologiei de epurare a levigatului la stația de epurare de pe lângă depozitul de deșeurile periculoase Sighișoara, *Ecoterra* 28, 2011.
- [63] Z. Chen, X. Wang, Y.Y. Yang, M.W. Mirino Jr., Y. Yuan, Partial nitrification and denitrification of mature landfill leachate using a pilot-scale continuous activated sludge process at low dissolved oxygen, *Bioresource Technology* 218, 580-588, 2016.
- [64] J. Gabarró, R. Ganigué, F. Gich, M. Rusalleda, M.D. Balaguer, J. Colprim, Effect of temperature on AOB activity of a partial nitrification SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration. *Bioresour. Technol.* 126, 283-289, 2012.
- [66] S. Bagchi, R. Biswas, T. Nandy, Autotrophic ammonia removal processes: ecology to technology, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 42, 1353-1418, 2012.

- [71] A.G. Capodaglio, P. Hlavínek, M. Raboni, Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review, *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* 10(3), ISSN 1980-993X – doi: 10.4136/1980-993X, 482-498, 2015.
- [74] Y. Gendel, O. Lahav, Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation, *Electrochimica Acta* 63, 209-219, 2012.
- [76] G.C. White, *Handbook of Chlorination*. 3rd ed, New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1992.
- [79] K.W. Kim, Y.J. Kim, I.T. Kim, G. Park, E.H. Lee, Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen, *Water Research* 40(7), 1431-1441, 2006.
- [80] A. Kapalka, A. Katsaounis, N.L. Michels, A. Leonidova, S. Souentie, C. Comninellis, K.M. Udert, Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electro generated active chlorine on Ti/PtOx-IrO₂, *Electrochemistry Communications* 12, 1203-1205, 2010.
- [81] A.H. Mahvi, Application of Ultrasonic Technology for Water and Wastewater Treatment, *Iranian J Publ Health* 38(2), 1-17, 2009.
- [82] E. Ozturk, N. Bal, Evaluation of ammonia–nitrogen removal efficiency from aqueous solutions by ultrasonic irradiation in short sonication periods, *Ultrasonics Sonochemistry* 26, 422-427, 2015.
- [84] P.R. Gogate, P.A. Tatake, P.M. Kanthale, A.B. Pandit, Mapping of sonochemical reactors: review, analysis, and experimental verification, *AIChE J.* 48, 1542-1560, 2002.
- [85] J.Z. Sostaric, L.K. Weavers, Advancement of high power ultrasound technology for the destruction of surface active waterborne contaminants, *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 1021-1026, 2010.
- [86] N. Pourreza, H. Golmohammadi, Green colorimetric recognition of trace sulfide ions in water samples using curcumin nanoparticle in micelle mediated system, *Talanta* 119, 181-186, 2014.
- [87] P.A. Mello, F.A. Duarte, M.A.G. Nunes, M.S. Alencar, E.M. Moreira, M. Korn, V.L. Dressler, E.M.M. Flores, Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 732-736, 2009.
- [91] M.K. Ghose, Physico-chemical treatment of coke plant effluents for control of water pollution in India, *Indian Journal of Chemical Technology* 9, 54-59, 2002.
- [92] E. Rava, J.J. Schoeman, P.J. Allison, V. Dilsook, Management of hydrogen sulphide generation at a Kraft mill effluent plant, *Water SA*, ISSN 0378-4738, 34(2), 2008.
- [95] M. Antonopoulou, E. Evgenidou, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Research* 53(21), 2014.
- [96] A. Karci, Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity, *Chemosphere* 99, 1-18, 2014.
- [100] S.J. Duranceau, V.M. Trupiano, M. Lowenstine, S. Whidden, J. Hopp, Innovative Hydrogen Sulfide Treatment Methods: Moving Beyond Packed Tower Aeration, *Florida Water Resources Journal*, 4-14, 2010.

- [101] D. Firer, E. Friedler, O. Lahav, Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications, *Science of The Total Environment* 392, 145-156, 2008.
- [103] T.H. Jacobsen, *Sewer processes: microbial and chemical process engineering of sewer networks*, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 130-131, 2002.
- [104] J. Witherspoon, E. Allen, C. Quigley, Modelling to assist in wastewater collection system odor and corrosion potential evaluations, *Water Sci Technol* 50(4), 177-183, 2004.
- [105] L. Liu, Z. Chen, S. Yang, X. Jin, X. Lin, A novel inhibition biosensor constructed by layer-by-layer technique based on biospecific affinity for the determination of sulfide, *Sensors and Actuators B Chemical* 129(1), 218-224, 2008.
- [107] HDR Engineering, Inc., *Handbook of public water systems. Second Edition*, eBook, ISBN: 0-471-29211-7.
- [108] N. Tanaka, K. Takenaka, Control of hydrogen sulfide and degradation of organic matter by air Injection into a wastewater force-main, *Water Sci Technol* 31(7), 273-282, 1995.
- [109] A.D. Levine, R.J. Minnis, S.A. Bustami, C. Romero, B.M. Dodge, Evaluation of Alternative Technologies for Control of Hydrogen Sulfide from Groundwater Sources in the Seven Spring Service Area. Project Final Report. Aloha Utilities, Inc. New Port Richey, FL., 2005.
- [110] C.C. Romero, Control of Hydrogen Sulfide from Groundwater Using Packed-Bed Anion Exchange and Other Technologies, Graduate Theses and Dissertations, <http://scholarcommons.usf.edu/etd/3786>, 2006.
- [113] Robert D. McVay, Processes for Removal of Hydrogen Sulfide Found in Florida Ground Water Sources, Florida Rural Water Association, www.frwa.net, 1-19.
- [114] M. Dell'Orco, P. Chadik, G. Bitton, R.P. Neumann, Sulfide-Oxidizing Bacteria: Their Role During Air Stripping. *Journal American Water Works Association* 90(10), 107-115, 1998.
- [115] A.D. Levine, B.J. Raymer, J. Jahn, Hydrogen sulfide and turbidity control using catalysed oxidation coupled with filtration for groundwater treatment, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 53(5), 325-337, 2004.
- [116] S. Edwards, R. Alharthi, A.E. Ghaly, Removal of Hydrogen Sulphide from Water, *American Journal of Environmental Sciences* 7(4), 295-305, 2011, ISSN 1553-345X.
- [117] M.A. Thompson, U.G. Kelkar, J.C. Vickers, The Treatment of Groundwater Containing Hydrogen Sulfide Using Microfiltration, *Desalination* 102, 287-291, 1995.
- [119] FILMTEC Membranes, *Water Chemistry and Pretreatment: Treatment of Feedwater Containing Hydrogen Sulfide*, Tech Manual Excerpt, Trademark of The Dow Chemical Company, Form No. 609-02042-1004, <http://www.filmtec.com>.
- [121] D. Clifford, *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies*. New York: McGraw Hill, 1999.
- [122] B. Bae, Y. Jung, W. Han, H. Shin, Improved Brine Recycling During Nitrate Removal Using Anion Exchange, *Water Research* 36, 3330-3340, 2002.
- [123] E. Korngold, N. Belayev, L. Aronov, Removal of Arsenic from Drinking Water by Anion Exchangers, *Desalination* 141, 81-84, 2001.

- [124] A.G. Sanchez, S. Revah, The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium, *Enzyme and Microbial Technology* 40, 292-298, 2007.
- [125] A.J.H. Janssen, R. Ruitenbergh, C.J.N. Buisman, Industrial applications of new sulfur biotechnology, *Water Sci Technol* 44, 85-90, 2001.
- [128] R. Kleerebezem, R. Mendez, Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. In: *Proceedings of the World Congress Anaerobic Digestion 01, Belgium, 725-730, 2001.*
- [129] H. Liu, B. Zhang, Y. Liu, Z. Wang, L. Hao, Continuous bioelectricity generation with simultaneous sulfide and organics removals in an anaerobic baffled stacking microbial fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 8128-8136, 2015.
- [130] P.F. Strom, D. Jenkins Identification and significance of filamentous microorganisms in activated Sludge. *J WPCF* 56(5), 449-459, 1984.
- [131] V. Midha, A. Dey, Biological Treatment of Tannery Wastewater for Sulfide Removal, *Int. J. Chem. Sci.* 6(2), 472-486, 2008.
- [133] J.B. Lefers, W.T. Koetsier, P.M. Willibrordus, The Oxidation of Sulphide in Aqueous Solutions, *The Chemical Engineering Journal* 15, 111-120, 1978.
- [134] G.A. Holder, J.M. Leow, In-sewer oxygenation of wastewater using venturi side-stream dissolvers. *Water Sci Technol* 30(1), 185-194, 1994.
- [135] R. Noyori, M. Aokib, K. Satoc, Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *CHEM. COMMUN.*, 1977-1986, 2003.
- [136] H. Golchoubian, F. Hosseinpour, Effective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Hydrogen Peroxide under Transition-Metal-Free Conditions, *Molecules* 12, 304-311, 2007.
- [137] M. Mokhtary, M. Qandalee, M.R. Niaki, Highly Efficient Selective Oxygenation of Sulfides to Sulfoxides by Oxalic Acid Dihydrate in the Presence of H₂O₂, ISSN: 0973-4945, *E-Journal of Chemistry* 9(2), 863-868, 2012.
- [138] N.N. Mahamuni, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Ultrasound-Accelerated Green and Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 8829-8836, 2006.
- [139] N. Merayo, D. Hermosilla, L. Blanco, L. Cortijo, Á. Blanco, Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper, *Journal of Hazardous Materials* 262, 420-427, 2013.
- [140] E. Portjanskaja, *Ozone Science and Technology. Ozone Reactions with Inorganic and Organic Compounds in Water, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).*
- [141] Y. Zhang, K.R. Pagilla, Gas-Phase Ozone Oxidation of Hydrogen Sulfide for Odor Treatment in Water Reclamation Plants, *Ozone Science and Engineering* 35(5), 2013.
- [142] S. Smith, D. Nicolai, Hydrogen Sulfide Reduction of Swine Manure using Potassium Permanganate and Hydrogen Peroxide, *ASAE Midwest Regional Meeting Sponsored by ASAE South Dakota State University Brookings, Sept 2005-Oct 2005.*
- [143] F. Cadena, R.W. Peters, Evaluation of Chemical Oxidizers for Hydrogen Sulfide Control, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1259-1263, 1988.
- [144] T.L. Lyn, J.S. Taylor, Assessing Sulfur Turbidity Formation Following Chlorination of Hydrogen Sulfide in Ground water, *Jour. AWWA*, 84-103, 1992.

- [145] M.L. McFarland, T.L. Provin, Hydrogen Sulfide in Drinking Water. Causes and Treatment Alternatives, Texas A&M Agrilife Extension.
- [146] V.K. Sharma, J.O. Smith, F.J. Millero, Ferrate (VI) Oxidation of Hydrogen Sulfide, Environ. Sci. Technol., 31(9), 2486-2491, 1997.
- [147] W. Yao, F.J. Millero, Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater, Marine Chemistry 52(1), 1-16, 1996.
- [148] L. Altas, H. Buyukgungor, Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation, Journal of Hazardous Materials 153, 462-469, 2008.
- [149] N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, Ultrasonics Sonochemistry 17, 990-1003, 2010.
- [150] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research 8, 501-551, 2004.
- [151] G. Amza, Ultrasunetele. Aplicatii active, Editura Agir, Bucuresti, 2006.
- [152] X. Lurton, An introduction to underwater acoustics principles and applications, p. 13, ISBN: 978-3-540-78480-7.
- [153] J. Jiang, K. Baik, T.G. Leighton, Acoustic attenuation, phase and group velocities in liquid-filled pipes II: Simulation for spallation neutron sources and planetary exploration, J. Acoust. Soc. Am. 130 (2), 695-706, 2011.
- [155] O. Assia, D. Hakim, Wave Propagation in Materials for Modern Applications, Cap. 15 - Propagation of Ultrasonic Waves in Viscous Fluids, ISBN 978-953-7619-65-7, p. 293, INTECH, Croatia, 2010.
- [157] Z. Kobus, E. Kusinska, Influence of physical properties of liquid on acoustic power of ultrasonic processor. TEKA Kom. Mot. Energ. Roln. – OL PAN 8a, 71-78, 2008.
- [158] N. Tran, P. Drogui, S.K. Brar, Sonochemical techniques to degrade pharmaceutical organic pollutants, Environ Chem Lett 13, 251-268, 2015.
- [159] D.H. Bremner, A.E. Burgess, R. Chand, The chemistry of ultrasonic degradation of organic compounds, Current Organic Chemistry 15, 168-177, 2011.
- [160] J. Klima, Application of ultrasound in electrochemistry: an overview of mechanisms and design of experimental arrangement, Ultrasonics 51, 202-209, 2011.
- [161] M.V. Bagal, P.R. Gogate, Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review, Ultrasonics Sonochemistry 21, 1-14, 2014.
- [162] M.W.A. Kuijpers, Ultrasound-Induced Polymer Reaction Engineering in High-Pressure Fluids, Phd. Thesis, 2004.
- [163] V.S. Sutkar, P.R. Gogate, L. Csoka, Theoretical prediction of cavitation activity distribution in sonochemical reactors, Chemical Engineering Journal 158, 290-295, 2010.
- [164] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, Desalination 277, 1-14, 2011.
- [166] W. Songlin, X. Wu, Y. Wang, Q. Li, M. Tao, Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry 15, 933-937, 2008.

- [167] P.R. Gogate, Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 1-15, 2008.
- [170] Nicoleta Matei (Ciobotaru), Dan Scarpete, Treatment of Wastewater by Ultrasound. Intensity and Frequency Effect: A Review, *ARPN Journal of Science and Technology* 5(11), ISSN 2225-7217, 591- 597, 2015.
- [171] J.-L. Capelo-Martínez, *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31934-3, 2009.
- [172] G. B Ian, *Principii de elaborare a sistemelor tehnice cu injectoare sonice*, Teza de doctor Habilitat, U.T.M., Chișinău, 2001.
- [180] M. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultras. Sonochem.* 3, 19-24, 1996.
- [181] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultras. Son.* 15, 981-987, 2008.
- [184] S. Pilli, P. Bhunia, S. Yan, R.J. LeBlanc, R.D. Tyagi, Ultrasonic pretreatment of sludge: A review, *Ultras. Sonochem.* 18, 1-18, 2011.
- [186] K. Suslick, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil.Trans.Roy.Soc*, 1999.
- [187] T. Wu, N. Guo, C.Y. Teh, J.X.W. Hay, *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*, ISBN 978-94-007-5532-1, 2013.
- [201] M. Rahimi, S. Safari, M. Faryadi, N. Moradi, Experimental investigation on proper use of dual high-low frequency ultrasound waves-Advantage and disadvantage, *Chemical Eng. and Processing* 78, 17-26, 2014.
- [209] P.V. Cherepanov, A. Kollath, D.V. Andreeva, Up to which temperature ultrasound can heat the particle? *Ultrasonics Sonochemistry* 26, 9-14, 2015.
- [210] M. Ashokkumar, T.J. Mason, *Sonochemistry*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2007.
- [212] P.R. Gogate, V.S. Sutkar, A.B. Pandit, Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal* 166, 1066-1082, 2011.
- [213] M. Goel, H. Hongqiang, A.S. Mujumdar, M.B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - A comparative study. *Water Research* 38, 4247-4261, 2004.
- [214] V. Raman, A. Abbas, Experimental investigations on ultrasound mediated particle breakage. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 55-64, 2008.
- [215] I. Iordache, M. Iordache, *Sonochimie în epurarea energo-intensivă a apelor*, Casa de editură, Cluj-Napoca, 2009.
- [221] G. Thoma, M. Gleason, Sonochemical Treatment of Benzene/Toluene Contaminated Wastewater, *Environmental Progress* 17, 154-160, 1998.
- [226] G. B Ian, A. Ciurea, V. B Ian, M. Bordei, The sonic technologies, Quatrieme Edition Du Colloque Francophone en Energie, Environment, Economie et Thermo-dynamique COFRET'08, Nantes, France, 20-29, 2008.

- [227] R. Balek, S. Pekarek, Air-jet power ultrasonic field applied to electrical discharge, International Congress on Ultrasonics, Universidad de Santiago de Chile January 2009, Physics Procedia 3, 775-780, 2010.
- [228] B. Popa, V. Iscrulescu, Processe de ardere în câmp sonor, Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucure ti, 1973.
- [229] A. tefan, Cercet ri privind utilizarea generatoarelor sonice gazodinamice în procesele tehnologice de epurare a apei, Tez de doctorat, Universitatea Dun rea de Jos din Gala i, 2010.
- [230] R. Balek, S. Pekarek, Hartmann Ultrasound Generator Combined with Electrical Discharge, IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, 2615-2618, 2009.
- [231] G. B Ian, Aerogazodinamic , Ed. Tehnica-Info, Chi in u, 2003.
- [232] A. tefan, Acoustical research of the sonic air-jet radial generator, Analele Universit ii Maritime, Anul IX, Volumul 11, ISSN 1582-3601, Constan a, 293-298, 2008.
- [233] I. Graur, G. B Ian, Sonic activation of water derived from aquaculture and microbiological effect, Poss. Conf. Int. „Modern technologies in the food industry - 2012”, Chisinau, 2012.
- [234] N. Matei, Sonic treatment effect on industrial ammonia water decontamination, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, ISSN 1221-4558, 62-67, 2013.
- [235] I. Graur, O.M. Belloso, Effects of Air-Jet Stem Generator and UP400S Treatment on Vitamin C, Colour and pH of Grapefruit Juice, International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT) 2(5), 180-184, 2013.
- [236] V. B Ian, G. Balan, The sonic technology in the beer industry, The Annual Symposium of the Institute of Solid Mechanics SISOM 2012 and Session of the Commission of Acoustics, ISSN: 0035-4074, Bucharest, 2012.
- [240] P. Fabijanski, R. Lagoda, Modeling and Identification of Parameters the Piezoelectric Transducers in Ultrasonic Systems, Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment, ISBN 978-953-307-350-7, InTech, 2011.
- [242] T.J. Mason, Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality, Ultrasonics Sonochemistry 7, 145-149, 2000.
- [243] M.A. Matouq, Z.A. Al-Anber, T. Tagawa, S. Aljbour, M. Al-Shannag, Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave, Ultrasonics Sonochemistry 15, 869-874, 2008.
- [244] Y. Ku, Y.H. Tu, C.M. Ma, Decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution, Journal of Environmental Engineering and Management 16(4), 259-265, 2006.
- [245] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A. Wilhelm, B. Ratsimba, H. Delmas, Destruction of formic acid using high frequency cup horn reactor, Water research 40, 1697-1705, 2006.
- [247] M. Dapino, R.C. Smith, A.B. Flatau, A structural-magnetic strain model for magnetostrictive transducers, J of Magnetics, ISSN 0018-9464, 36(3), 545-556, 2000.
- [249] C. Petrier, M. Micolle, G. Merlin, J.L. Luche, G. Reverdy, Characteristics of Pentachlorophenate Degradation in Aqueous Solution by Means of Ultrasound, Environ. Sci. Technol. 26(8), 1639-1642, 1992.

- [250] F. Pedeflous, Ultrasonic Transducers: Piezoelectricvs. Magnetostrictive, <http://blog.omegasonics.com/archives>, 2014.
- [251] Magnetostrictive Versus Piezoelectric Transducers For Power Ultrasonic Applications, www.ctgclean.com.
- [254] I. Maghe și M. Savu, Teoria și practica vibrațiilor mecanice, Editura Didactică și Pedagogică, București, ISBN 978-973-30-1969-9, 2007.
- [255] I. Graur, G. Balan, A. Serban, N. Ciobotaru, Experimental study of the air-jet stem generator, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle XIV Mechanical Engineering, ISSN 1224-5615, 25-30, 2015.
- [256] A. Serban, Utilizarea generatoarelor sonice gazodinamice in procesele tehnologice de epurare a apelor uzate, Ed. Zigotto, Galați, ISBN 978-606-8303-57-4, 2012.
- [257] G. B. Ian, Gazodinamic aplicat. Metode de calcul, Editura Tehnica-Info, Chișinău, ISBN 9975-63-007-3, 2000.
- [258] G. B. Ian, The Collection of the Gas Dynamical Sprays, Proceed. The International Conference TURBO'98 Bucharest 1, 283-289, 1998.
- [260] P.R. Gogate, S. Mujumdar, A.B. Pandit, Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction, Advances in Environmental Research 7, 283-299, 2003.
- [262] M. Plesset, Temperature effects in cavitation damage. Journal of Basic Engineering 94, 559-566, 1972.
- [269] A.I. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd ed., Longman, New York, 1975.
- [270] S. Marcoci, V. Popescu, Hidrochimie și hidrobiologie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1965.
- [272] P. Nechita, Analiza poluanților din apele uzate. Lucrări de laborator, Ed. Europlus, ISBN 978-606-628-067-9, Galați, 2014.
- [273] M.A. Elsayed, Ultrasonic removal of pyridine from wastewater: optimization of the operating conditions, Appl. Water Sci., <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-014-0182-x>, 2014.
- [274] S. Sistla, Degradation of pyridine by ultrasound: a common refractory pollutant in wastewater effluents, Asian J. Water Environ. Pollut. 2, 89-93, 2005.
- [275] J. Xu, J. Jia, J. Wang, Ultrasonic decomposition of ammonia–nitrogen and organic compounds in coke plant wastewater, J. Chin. Chem. Soc. 52, 59-65, 2005.
- [276] N.P. Vichare, P.R. Gogate, A.B. Pandit, Optimization of Hydrodynamic Cavitation Using a Model Reaction, Chem. Eng. Technol. 23 (8), Ó WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 683-690, 2000.
- [278] L. Lin, J. Chen, Z. Xu, S. Yuan, M. Cao, H. Liu, X. Lu, Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: A pilot-scale study, Journal of Hazardous Materials 168, 862-867, 2009.
- [279] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Sonochemical reactors: scale up aspects, Ultrasonics Sonochemistry 11, 105-117, 2004.
- [285] <http://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter-11-Aeration.pdf>.

-
- [286] T. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, ISBN: 9783527-600540, DOI: 10.1002/ 352760054X, 2002.
- [287] D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, *Handbook on Applications of Ultrasound. Sonochemistry for Sustainability*, Edited by Taylor & Francis Group, 2012.
- [288] P.R. Gogate, I.Z. Shirgaonkar, M. Sivakumar, P. Senthilkumar, N.P. Vichare, A.B. Pandit, *Cavitation reactors: efficiency analysis using a model reaction*, *AIChE Journal* 47 (11), 2526-2538, 2001a.
- [289] A. Kumar, T. Kumaresan, A.B. Pandit, J. B. Joshi, *Characterization of flow phenomena induced by ultrasonic horn*, *Chem. Eng. Sci.* 61, 7410-7420, 2006.
- [290] V.S. Sutkar, P.R. Gogate, *Design aspects of sonochemical reactors: techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters*, *Chem. Eng. J.* 155, 26-36, 2009.
- [291] S. Chakma, V.S. Moholkar, *Physical mechanism of Sono-Fenton process*, *AIChE J.* 59, p. 4303-4313, 2013.
- [311] J.L. Shore, W.S. M'Coy, C.K. Gunsch, M.A. Deshusses, *Application of a moving bed biofilm reactor for tertiary ammonia treatment in high temperature industrial wastewater*, *Bioresour. Technol.* 112, 51-60, 2012.