



**Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca**

*Facultatea de Fizică*

Rezumatul Tezei Doctorale

***CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE OXIDARE  
AVANSATĂ CU APLICAȚII ÎN DECONTAMINAREA APEI***

Sorin Claudiu Ulinici

**Coordonator științific:**

**Prof.Dr. Simion AȘTILEAN**

CLUJ-NAPOCA

2012

## Cuprins

<b>Introducere</b> .....	2
<b>Partea I. STUDIU BIBLIOGRAFIC</b>	
<b>1 Procese de oxidare avansată în decontaminarea apei</b> .....	3
1.1.Oxidarea cu O <sub>3</sub> în mediu apos .....	3
1.2.Procese de oxidare avansată H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	4
1.3.Oxidarea avansată UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	4
1.4.Procese de oxidare avansată O <sub>3</sub> /UV.....	4
1.5.Procese de tip Fenton.....	4
1.6.Concluzii.....	4
<b>2 Procese de decontaminare la suprafața materialelor semiconductoare și a materialelor nanostructurate</b> .....	5
2.1.Procese de fotocataliză eterogenă.....	5
2.2.Aplicații ale sistemelor nanostructurate în procese de dezinfecție directă.....	6
2.3.Concluzii.....	6
<b>3 Modelarea sistemelor de contact ozon/apă</b> .....	6
3.1.Principiile teoretice ale modelării sistemelor de contact în coloană cu bule.....	7
3.2.Modele de transport și reacție în coloane cu bule.....	7
3.3.Metode CFD (Computational Fluid Dynamics) în modelarea sistemelor de contact ozon/apă.....	7
3.4.Concluzii.....	8
<b>Partea a-II-a. CONTRIBUȚII TEORETICE, EXPERIMENTALE ȘI TEHNOLOGICE</b>	
<b>4 Contribuții teoretice și experimentale la studiul proceselor de contactare ozon/apă ..</b>	9
4.1.Modelul numeric al coloanei de contact O <sub>3</sub> /apă. Date experimentale.....	9
4.2.Concluzii.....	11
<b>5 Modelarea numerică și studiul experimental al circuitelor și sistemelor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune</b> .....	13
5.1.Sistemul experimental și metode de analiză.....	13
5.2.Rezultate experimentale.Modelarea sistemului.....	13
5.3. Concluzii.....	14
<b>6 Modelarea numerică și analiza reactoarelor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV utilizând metoda CFD</b> .....	16
6.1.Bazele și ipotezele modelului CFD pentru reactoarele de oxidare avansată O <sub>3</sub> /UV... ..	16
6.2.Analiza și interpretarea rezultatelor.....	16
6.3.Concluzii.....	20
<b>7 Contribuții la proiectarea, realizarea și implementarea sistemelor de decontaminare a apei prin procese de oxidare avansată</b> .....	20
7.1.Stație automată de potabilizare a apei cu ozon.....	20
7.2.Sistem de oxidare avansată O <sub>3</sub> /UV cu aplicații în tratarea apei recirculate din piscine..	22
7.3.Instalație de obținere a apei ultrapure din surse primare utilizând oxidarea avansată O <sub>3</sub> /UV.....	24
7.4.Concluzii.....	26
<b>8. Concluzii, contribuții personale și originale, direcții de cercetare în viitor</b> .....	26
<b>Mulțumiri</b> .....	28
<b>Bibliografie selectivă</b> .....	29
<b>Lista de lucrări publicate</b> .....	32

## INTRODUCERE

Utilizarea resurselor de apă drept surse de apă potabilă, sau drept materie primă în domeniul industrial, domeniul sănătății sau domeniul analitic, în contextul creșterii gradului de poluare și contaminare, constituie o adevărată provocare pentru dezvoltatorii de procese și tehnologii. Procesele și tehnologiile clasice de decontaminare au devenit depășite, în special în relație cu specii și grupări de poluanți chimici refractari proceselor de degradare utilizate în prezent: acizi humici, dioxani, fenoli, substanțe ftalate, perclorați, produși secundari de dezinfecție, produse farmaceutice (incluzând disruptorii endocrini), substanțe surfactante fluorinate. Procesele fizico-chimice cunoscute sub denumirea generică de “*Procese de oxidare avansată*” (AOP- Advanced Oxidation Processes) constituie un domeniu actual de cercetare științifică interdisciplinară, permițând degradarea oxidativă, neselectivă și energetică a substanțelor organice și anorganice din mediul apos în prezența speciilor de radicali  $^{\circ}\text{OH}$  înalt reactive. Putem vorbi despre acțiunea plasmelor de joasă temperatură, procese de oxidare avansată cu  $\text{O}_3$  în mediu apos, procese de oxidare avansată în sisteme  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ , procese Fenton, procese de fotocataliză eterogenă, cavitație electrohidraulică și sonoliză, procese de oxidare supercritică a apei, acțiunea radiației  $\gamma$  și a fasciculelor de electroni.

Teza prezintă contribuțiile autorului la studiul teoretic și practic al unei familii particulare de procese de oxidare avansată: procese de oxidare avansată cu ozon ( $\text{O}_3$ ), și oxidare avansată  $\text{O}_3/\text{UV}$ . Abordările sunt de natură teoretică, de natură aplicativă, incluzând elaborarea și implementarea unor modele numerice, studii experimentale, proiectarea, realizarea și implementarea unor sisteme de oxidare avansată la scară reală. Prima parte a tezei constituie un studiu aprofundat și o sinteză a literaturii științifice din domeniu, cu interpretări și structurări proprii. Cea de-a doua parte include contribuțiile proprii și originale în domeniu. Sunt abordate din punct de vedere teoretic, al modelării numerice și al implementării practice, procese și sisteme de contactare  $\text{O}_3/\text{soluție apoasă}$ , procese de oxidare avansată  $\text{O}_3/\text{UV}$  în reactoare de fotoliză, sisteme de oxidare avansată  $\text{O}_3/\text{UV}$  în flux sub presiune. Modelările fizice și numerice au implicat utilizarea unor concepte și metode preluate din dinamica fluidelor (CFD- Computational Fluid Dynamics), combinate cu modele fizice și chimice legate de procese de convecție, difuzie, iradiere energetică și reacție.

Cercetările aplicative efectuate au fost posibile datorită finanțării acordate de către Ministerului Educației și Cercetării pentru un număr de 4 proiecte de cercetare, coordonate de către autorul tezei în calitate de director de proiect, rezultând publicarea unui număr de 4 articole în publicații cotate ISI, a unui număr de 21 de articole în alte publicații de specialitate, fiind de asemenea depuse la OSIM un număr de 4 cereri de brevet de invenție.

**Cuvinte cheie:** oxidare avansată, ozon, fotocataliza, Computational Fluid Dynamics

## PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC

### 1. Procese de oxidare avansată utilizate în dezinfecție, decontaminare și tratarea apei

Procesele de oxidare avansată **AOP** (Advanced Oxidation Processes) sunt considerate ca fiind acele procese de oxidare ce implică acțiunea sinergică a speciilor înalt reactive de radicali liberi (cel mai adesea radicali  $^{\circ}\text{OH}$ ), a caror acțiune poate duce la degradarea quasicompleta (până la mineralizare în cazul substanțelor organice), a compușilor chimici refractari proceselor de degradare oxidativă obișnuită [1,2].

#### 1.1.Oxidarea cu $\text{O}_3$ în mediu apos

Ozonul sub formă gazoasă, în vederea utilizării în scopuri de laborator sau tehnologice, poate fi produs din oxigen sau din aer uscat, prin descărcări electrice de tip DBD (Dielectric Barrier Discharge), în sisteme de descărcare care au, în general, o geometrie coaxială (Fig.1.1), reacțiile de formare având la bază mecanisme colizionale de scindare a moleculelor de oxigen, urmate de procese de recombinare [3].

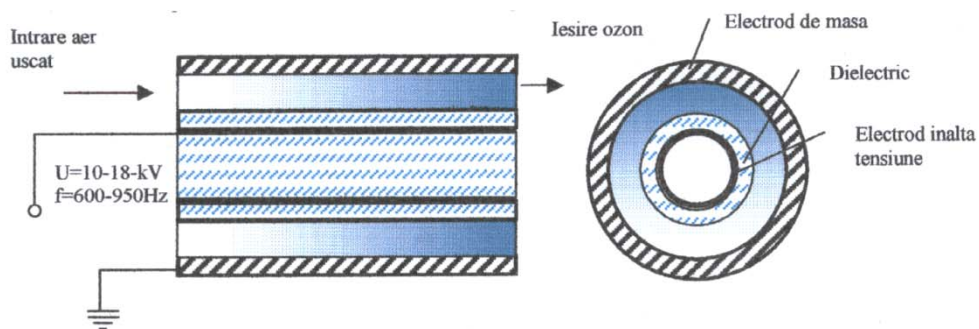


Fig.1.1. Structura unui sistem DBD coaxial de descărcare pentru producerea ozonului

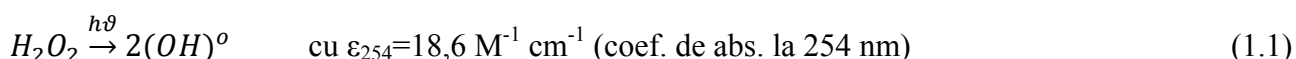
În mediul apos, reacția globală de descompunere a ozonului are drept rezultat producerea de radicali liberi, două molecule  $\text{OH}^{\circ}$  rezultând în urma reacției a trei molecule de ozon [4]. Sistemele de tratare cu ozon în mediu apos pot fi sisteme simple de contact și reacție gaz/lichid, sau sisteme catalitice, ce implică participarea unui catalizator, atât în stare dizolvată (cataliza omogenă), cât și într-o fază distinctă, cum este cazul catalizei eterogene, în scopul creșterii eficienței de obținere a speciilor înalt reactive de radicali  $^{\circ}\text{OH}$ .

## 1.2. Procese de oxidare avansată H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

Disocierea ozonului în mediu apos în prezența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, duce la apariția radicalilor liberi (OH)<sup>°</sup> și a ionului superoxid O<sub>2</sub><sup>°-</sup> [5]. Ionul superoxid O<sub>2</sub><sup>°-</sup> promovează, în continuare, procesul de descompunere al ozonului.

## 1.3. Oxidarea avansată UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

În acest caz, procesul de generare a radicalilor liberi poate fi considerat drept un proces de fotoliză directă a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [4,5]:



## 1.4. Procese de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV

Sistemele de oxidare avansată O<sub>3</sub> /UV (fotoliza ozonului), cât și sistemele de fotocataliză, duc la generarea radicalilor liberi <sup>°</sup>OH, conform unor lanțuri de reacții succesive [6,7]. Rata globală de reacție pentru procesul de fotoliză a ozonului este proporțională cu produsul dintre randamentul cuantic al reacției de fotoliză și energia radiației UV absorbite în unitatea de timp și unitatea de volum [8,9]. Sistemele de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV implică acțiunea a două procese fizico-chimice intercondiționate: 1) Transferul de masă gaz/lichid (O<sub>3</sub>/soluție apoasă), care este o treaptă fizică distinctă, urmat de procese chimice subsecvente de descompunere a ozonului solubilizat; 2) Transferul fotonilor radiației ultraviolete ( $\lambda < 310 \text{ nm}$ ) în soluție și inițierea lanțurilor specifice de reacție.

## 1.5. Procese de tip Fenton

Reactivul Fenton, utilizat în procesul Fenton clasic este un amestec de ion feros (Fe<sup>2+</sup>) (catalizator) și peroxid de hidrogen (agent oxidant), fiind cunoscut drept un oxidant puternic pentru contaminanții organici [10,11]. Procesul foto Fenton implică formarea radicalilor OH<sup>°</sup> prin fotoliza peroxidului de hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) și reacția Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) [12]. Procesul electro-Fenton include reacții electrochimice pentru generarea *in situ* a reactivilor folosiți pentru reacția Fenton [13].

## 1.6. Concluzii

Cu toate că prin descompunere în mediu apos ozonul poate duce la apariția radicalilor liberi, sistemele eficiente implică prezența unor parteneri în lanțul proceselor fizice și chimice, de natura radiației UV, prezența peroxidului de oxigen, sau a substanțelor fotocatalitice. Procesele de formare a radicalilor liberi OH<sup>°</sup> sunt similare pentru cuplurile de oxidare avansată de tip O<sub>3</sub>/UV și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Performanța sistemelor de oxidare avansată în care este implicat ozonul ca și partener de

proces depinde în mod crucial de performanțele procesului de transfer de masă gaz/lichid, de geometria și parametrii hidrodinamici ai sistemului de reacție. Prezența unor procese fotocatalitice, aduce în plus, necesitatea evaluării performanțelor proceselor de transfer fonic în soluție.

## **2. Procese de decontaminare la suprafața materialelor semiconductoare și a materialelor nanostructurate**

### **2.1. Procese de fotocataliză eterogenă**

Procesele de oxidare fotocatalitică la suprafața materialelor semiconductoare în soluție apoasă, sunt procese în care materialul semiconductor, după absorbția unui foton de energie adecvată, acționează ca substrat fotocatalitic, dând naștere unor specii de radicali puternic reactivi ce pot oxida substanțele organice [14]. Procesele de generare a perechilor electron-gol constituie factorul determinant privind eficiența utilizării unui anumit compus semiconductor în procese de fotocataliză [15,16]. Îmbunătățirea activității fotocatalitice pentru procese particulare implicând ca si mediu fotocatalitic  $\text{TiO}_2$  (care este compusul fotocatalitic cel mai utilizat în momentul actual), poate lua în considerare mai multe linii de acțiune, legate atât de proprietățile și structura materialului semiconductor, cât și de configurația și parametrii operaționali ai reactoarelor utilizate [17,18,19,20]. Clasificarea reactoarelor fotocatalitice experimentale, este făcută atât pe baza modului de distribuție a masei fotocatalitice (fotocatalizator în suspensie, sau imobilizat) cât și pe baza distribuției câmpului creat de sursa de radiație (sursă imersată, sursă externă, sursă distribuită). Pentru sisteme de oxidare avansată  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ , în funcție de configurația sistemului de transfer de masă al ozonului în soluție, putem avea două configurații de bază: cu nivel liber, la presiune atmosferică, și în sistem sub presiune [21].

### **2.2. Aplicații ale sistemelor nanostructurate în procese de dezinfectie directă**

În acest subcapitol sunt prezentate considerații privind procese de dezinfectie directă în sisteme apoase ce includ constituenți nanostructurați ai unor metale nobile, în special ai argintului. În general, este acceptată ideea că activitatea antibacteriană a argintului este cauzată de interacția cu grupările thiol sau alte grupări ale sulfului prezente în membrana celulară a microorganismelor, ducând la moartea celulei [22]. În ceea ce privește efectul nanoparticulelor de Ag, unii cercetatori au sugerat că prezența acestora în soluție duce la atașarea acestora de membrana celulară [23]. Proprietăți antibacteriene au fost sesizate și pe substraturi modificate prin prezența nanostructurilor de Ag. În cazul dispersiilor coloidale, atașarea nanoparticulelor de membranele celulare, provoacă, desi fenomenul nu este încă pe deplin înțeles, perturbări în procesul de respirație și de permeație a bacteriilor.

### 2.3. Concluzii

Procesele de fotocataliză eterogenă prezintă avantaje nete în degradarea unor contaminanți din mediul apos (microorganisme, toxine, micropoluanti), printre care: degradarea neselectivă a poluanților (organici sau anorganici), până la nivelul unor concentrații deosebit de scăzute (ppb) în condiții normale de presiune și temperatură [24], utilizarea oxigenului drept oxidant principal, posibilitatea inducerii simultane atât a unor reacții de oxidare, cât și a unor reacții de reducere [25,26,27]. Având în vedere tipurile variate de fotoreactori, sunt importante procesele fizice de transfer de masă și transfer fonic, privite din prisma introducerii unor etape riguroase de optimizare.

Proprietățile antibacteriene ale nanostructurilor din Ag sunt bine cunoscute și evidențiate de numeroase abordări prezente în literatură. Corelarea proprietăților de dezinfecție cu proprietăți fizice, în special optice, ale acestor nanostructuri, poate permite caracterizarea lor directă din punctul de vedere al eficienței antibacteriene. Un rol important pare să îl aibă caracterizarea acestor tipuri de suprafețe și interacțiile acestora cu mediul prin intermediul spectroscopiei optice de absorbție UV/VIS și prin spectroscopia Raman SERS [28].

### 3. Modelarea sistemelor de contact ozon/apă

Sistemele de oxidare avansată în care unul dintre partenerii de proces este ozonul, implică în mod obligatoriu o etapă de transfer de masă gaz/lichid. Este implicată prezența a două sisteme: sistemul de injecție a  $O_3$  în soluție și sistemul de contact și reacție propriu-zis. Sistemele de contact apă/ozon sunt sisteme ce permit realizarea unui timp minim de contact între faza gazoasă și cea lichidă, permițând în același timp inițierea subsecventă a celorlalte etape fizico-chimice implicate în procesul de oxidare avansată (transfer fonic, descompunere via “lanțul” de generare al radicalilor  $OH^\bullet$ , adsorbția la nivelul situsurilor catalitice și/sau fotocatalitice).

#### 3.1. Principii teoretice de bază ale modelării sistemelor de contact în coloană cu bule

Procesele de bază care apar în sistemele bifazice ozon/lichid, pot fi încadrate în următoarele categorii: a) Procese de injecție a gazului în lichid; b) Procese de mixare; c) Procese de transfer de masă; d) Procese legate de reacții chimice și inactivare microbiană. Transferul de masă gaz/lichid este etapa cea mai importantă în procesul de dizolvare a gazului în soluția apoasă. Modelarea proceselor intime de transfer de masă poate fi abordată atât prin prisma *teoriei filmului dublu*, cât și prin dezvoltarea ulterioară a acesteia, *teoria penetrării* [29,30,31].

#### 3.2. Modele de transport și reacție în coloanele cu bule

Există mai multe modele pentru descrierea comportamentului legat de fenomenelor de transport, transfer de masă, și reacții chimice în coloanele cu bule. Modelele clasice de reacție în

coloană sunt aplicabile în special coloanelor de tratare cu umplutură, presupunând un model al reactorului de tip “plug and flow”, unidimensional, în care procesele de convecție au loc strict de-a lungul axei de curgere [32,33]. Modelul mixt-axial a fost dezvoltat în special pentru validarea unor date experimentale în vederea determinării unor parametri de bază pentru funcționarea coloanelor cu bule [34], considerând pentru mediul apos un sistem perfect mixat, iar pentru mediul gazos un model de tip „plug and flow”. Transferul de masă este guvernat de doi parametri de bază: constanta de echilibru  $m$  (conform legii lui Henry), și coeficientul global de transfer de masă  $K_L a$ , care este o mărime globală de transfer a sistemului și poate fi constantă, sau funcție de coordonata axială  $z$ . Dacă descompunerea ozonului are loc la o valoare constantă a pH-ului, rata de descompunere a ozonului este proporțională cu o funcție putere a concentrației de ozon dizolvat [35].

### 3.3. Metode CFD (Computational Fluid Dynamics) în modelarea sistemelor de contact ozon/apă

Proiectarea clasică a sistemelor reale de contact multifazic se bazează, în general, pe prelevarea unor date experimentale și utilizarea unor modele empirice. Pentru sisteme la scară reală, preluarea informațiilor empirice este relativ dificilă. Este necesară elaborarea unor reguli de scalare, care să asigure similarități de ordin geometric, cinetic și dinamic între modelul la scară de laborator și modelul la scară reală. Există paradoxul „scalării inverse”, care constă în imposibilitatea fizică de obținere a unor date experimentale și a unor modele empirice la scară pentru microsisteme și nanosisteme (electronică, nanotehnologii, biologie celulară).

Evoluția tehnicilor și aplicațiilor CFD (Computational Fluid Dynamics) este strâns legată de evoluția tehnicii de calcul și a elementelor software, în special de dezvoltarea rețelelor de calculatoare și a procesării distribuite a datelor [36], implicând rezolvarea unor sisteme liniare și neliniare de ecuații diferențiale cu derivate parțiale, discretizarea domeniilor de volum fiind subiectul unor metode numerice ca: metoda diferențelor finite (FDM- Finite Difference Method), metoda elementelor finite de volum (FVM- Finite Volume Method), metoda elementelor finite (FEM- Finite Element Method). Modelarea CFD se bazează, în principal, pe implementarea **ecuațiilor de transport** (masă, impuls, energie), care pentru un mediu fluid multicomponent, pot fi scrise sub forma ecuațiilor de transport a mărimilor generalizate  $\Phi$ , considerând notația celor 3 axe carteziane sub forma  $x_j$  ( $j=1...3$ ) [37].

$$\frac{\partial(\rho_m \Phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_m u_j \Phi)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \Gamma_{eff} \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right] + S_\Phi \quad (3.1)$$



$\rho_m$	- densitatea amestecului
$u_j$	-câmpul de viteze din fluid
$\Gamma_{eff}$	-coeficienți de schimb generalizați
$S_\phi$	-termenii surselor generalizate nete

Pentru curgerea turbulentă, valorile coeficienților de schimb generalizați din cazul curgerii laminare se modifică, *fiind adăugați termeni generați de curgerea turbulentă*, proprietățile de transport ale amestecului fiind dictate mai degrabă de **regimul de curgere** decât de proprietățile intrinseci ale mediului. În practică poate fi utilizat și setul de ecuații derivate, ***ecuațiile Navier-Stokes***, care includ și expresiile tensiunilor de suprafață ce apar la nivelul elementelor de volum ale fluidului, formalism ce poate fi aplicat, cu unele modificări și în cazul unor domenii discontinue.

Există o succesiune comună de operații unitare în vederea definirii și rezolvării unei probleme particulare, legate de: definirea tipului de curgere de interes (inclusiv definirea domeniului spațial), selectarea ecuațiilor de transport relevante, generarea rețelei de discretizare, conversia ecuațiilor cu derivate parțiale în ecuații algebrice în domeniul de discretizare, selectarea și implementarea metodei numerice de rezolvare a ecuațiilor algebrice rezultate, postprocesarea datelor.

### 3.4. Concluzii

Modelarea sistemelor de contact ozon/apă implică, în principal, modelarea proceselor de transfer de masă gaz/lichid și a proceselor de transport în volumul lichidului. Pentru geometrii cu un grad ridicat de simetrie, procesele pot fi modelate cu suficientă precizie, pe baza unor modele analitice ce includ ipoteze simplificatoare. În situația unor sisteme cu geometrii complexe, sau care includ mecanisme fizice suplimentare (adsorbție, migrare în câmp de forțe, absorbție fonică), sunt necesare metode care să permită, pe de o parte, grefarea a noi procese fizice în ansamblul modelului hidrodinamic existent, pe de altă parte, rezolvarea numerică a sistemelor de ecuații diferențiale cu condiții de frontieră precizate. Din acest punct de vedere metodele CFD constituie candidatul ideal, în primul rând datorită posibilităților computaționale actuale de rezolvare numerică a sistemelor de ecuații diferențiale.

## **PARTEA a-II-a. CONTRIBUȚII PROPRII**

Partea a II-a a tezei este construită pe 5 capitole, urmărind structura logică a cercetărilor derulate. Capitolul 4 prezintă contribuții teoretice și experimentale la studiul sistemelor de contact ozon/apă, ca treaptă de bază în implementarea sistemelor de oxidare avansată. Capitolul 5 prezintă contribuții legate de modelarea circuitelor și sistemelor de oxidare avansată  $O_3/UV$  sub presiune, bazându-se pe reprezentarea sistemică de tip bloc funcțional a treptelor de ozonizare și fotoliză a ozonului, utilizând date experimentale preluate în urma implementării unei stații pilot. Capitolul 6 rezolvă aspecte legate de modelarea numerică a proceselor fizice din reactoarele de oxidare avansată  $O_3/UV$ . Capitolul 7 vine să prezinte realizările practice proprii, la scară pilot și industrială, bazate pe rezultatele cercetărilor prezentate în capitolele precedente.

### **3. Contribuții teoretice și experimentale la studiul proceselor de contact ozon/apă**

Pornind de la o configurație experimentală particulară de contact  $O_3/apă$ , este prezentată elaborarea unui model bazat pe utilizarea metodei CFD (Computational Fluid Dynamics), pentru modelarea numerică și simularea sistemelor de contact  $O_3/apă$ , ca etapă preliminară pentru dezvoltarea sistemelor reale. Sistemul este tratat doar din punct de vedere **fizic**, marimile aferente cineticii de reacție și ale mecanismelor de reacție constituind doar mărimi de intrare în cadrul modelului.

#### **4.1. Modelul numeric al sistemului de contact $O_3/apa$ . Date experimentale.**

Modelele analitice care descriu procesele de transfer de masă gaz/lichid în coloană rămân, în general, în sfera de aplicabilitate pentru geometrii simple de contact [32,33, 34]. Pe de altă parte, modelele ce utilizează exclusiv metoda CFD operează adeseori exhaustiv cu date preluate din literatură [38], sau necesită tehnici experimentale sofisticate, legate de analiza unor vectori trasori, sau analiză LDV (Laser Doppler Velocimetry)[39].

Modelul elaborat și prezentat în această secțiune îmbină avantajele modelelor analitice simple, cu avantajele legate de metoda CFD. Structura modelului dezvoltat se bazează pe cuplajul dintre modelul analitic mixt-axial (pentru determinarea coeficientului global de transfer de masă), și un model CFD pentru geometrii complexe de contact (Fig. 4.1). Modelul CFD implementat se bazează pe utilizarea modelului Euler-Euler modificat pentru curgerea bifazică [40,41].

Configurația experimentală utilizată în procesul de elaborare și validare a modelului numeric constă dintr-un sistem de tratare cu ozon în coloană de reacție, conform schemei bloc prezentată în Fig.4.2. Ozonul a fost produs din oxigen de puritate 94%, de către un generator de ozon cu structură coaxială de descărcare, cu o producție reglabilă de ozon în domeniul 0,2-20 g  $O_3/h$ . Pentru modelarea numerică CFD am utilizat, având în vedere simetria problemei, o reprezentare 2D a sistemului de contact, fiind necesar în acest caz un efort computațional rezonabil.

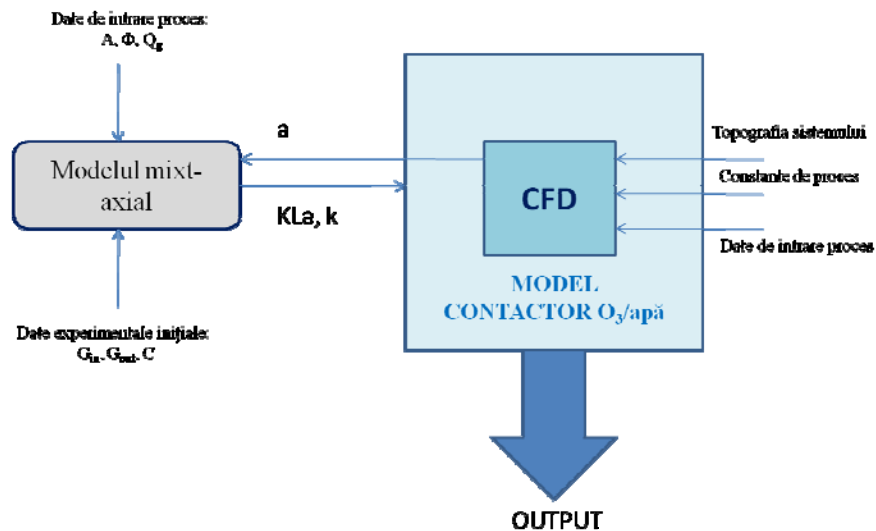


Fig.4.1. Structura modelului pentru sistemul de contact  $O_3$ /apă

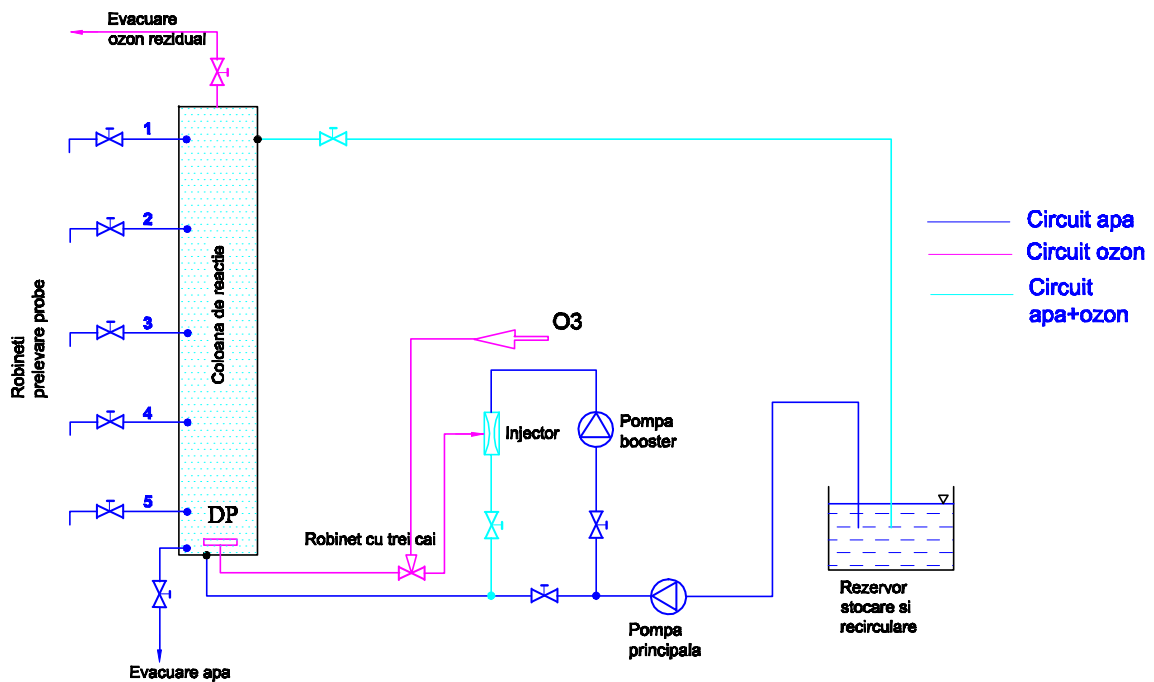
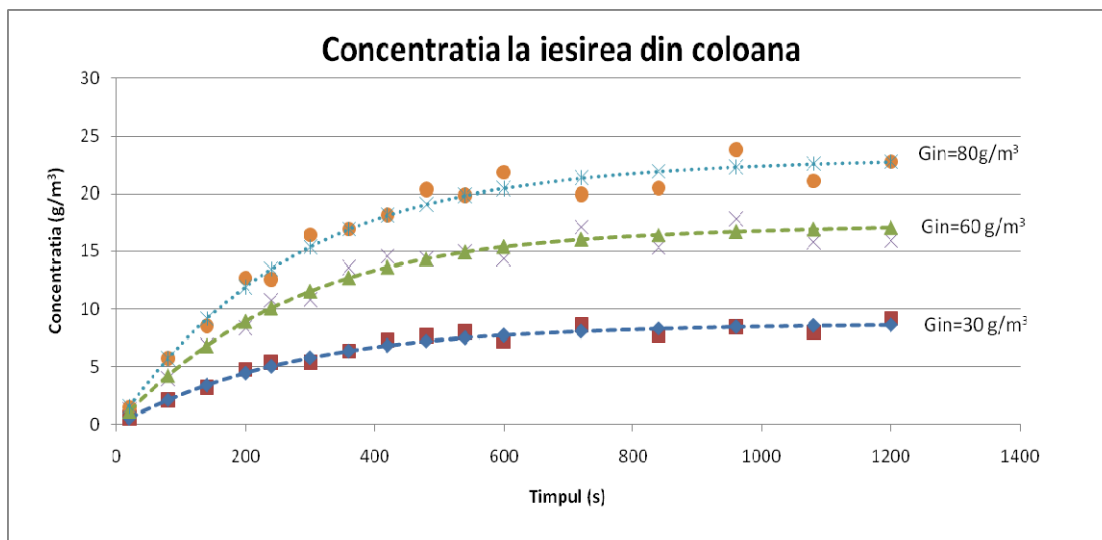


Fig.4.2. Configurația experimentală pentru tratarea cu  $O_3$  în coloană

Protocolul experimental a urmărit, în prima parte, determinarea coeficientului global de transfer de masă pentru coloana de ozonizare,  $K_L a [s^{-1}]$ , și a coeficientului masic  $k [m/s]$  aplicând modelul combinat prezentat mai sus, utilizând drept fluid de lucru apă preprocesată prin tratare sub presiune într-un sistem  $O_3/UV$  în scopul eliminării interferențelor inițiale[42]. Valoarea medie obținută pentru coeficientul global de transfer de masă  $K_L a$ , este de  $0.0037 s^{-1}$ . Pe baza implementării modelului CFD pentru coloana de contact, s-a pentru coeficientul mediu de transfer masic:  $k_{mediu} = K_L a / a_{mediu} = 2.14 \times 10^{-5} m/s$ . Valorile determinate utilizând datele experimentale,

precum și rezultatele modelării numerice a curgerii bifazice gaz/lichid au fost integrate în modelul numeric extins, utilizând metoda elementelor finite (FEM). În Figura 4.3 sunt prezentate variațiile în timp ale concentrației de ozon dizolvat determinate experimental (în zona mediană a coloanei), și cele calculate cu ajutorul modelului implementat pentru diferite concentrații de ozon la intrarea în coloană [43].



**Fig.4.3.** Valori comparative pentru concentrațiile de ozon la iesirea din coloana

Valorile maxime ale fracției volumice a gazului sunt înregistrate în vecinătatea dispozitivului de dispersie a ozonului (Fig. 4.4). S-a obținut o bună corelație între valorile preluate din model și valorile determinate experimental. Modelul numeric elaborat a fost implementat pentru simularea evoluției unui sistem de contact ozon/apă la scară reală, multicompartimentat (Fig.4.5).

## 4.2. Concluzii

Modelul numeric dezvoltat permite simularea atât a evoluției în timp cât și a comportamentului în regim de echilibru pentru sistemele de contact apă/ozon, pornind de la caracteristicile geometrice al sistemului și de la condițiile inițiale ale procesului. Acest model poate fi aplicat atât sistemelor de contact în regim staționar, cât și celor în regim de curgere co- sau contracurent, a sistemelor cu nivel liber, sau a celor sub presiune, putând constitui baza de dezvoltare pentru modele mai complexe, cu implicarea proceselor de descompunere a ozonului și reacții chimice cu materia organică naturală (NOM), în sisteme multifazice (sisteme de cataliză eterogenă), sau modelarea proceselor de inactivare a microorganismelor în medii apoase în condiții reale de exploatare.

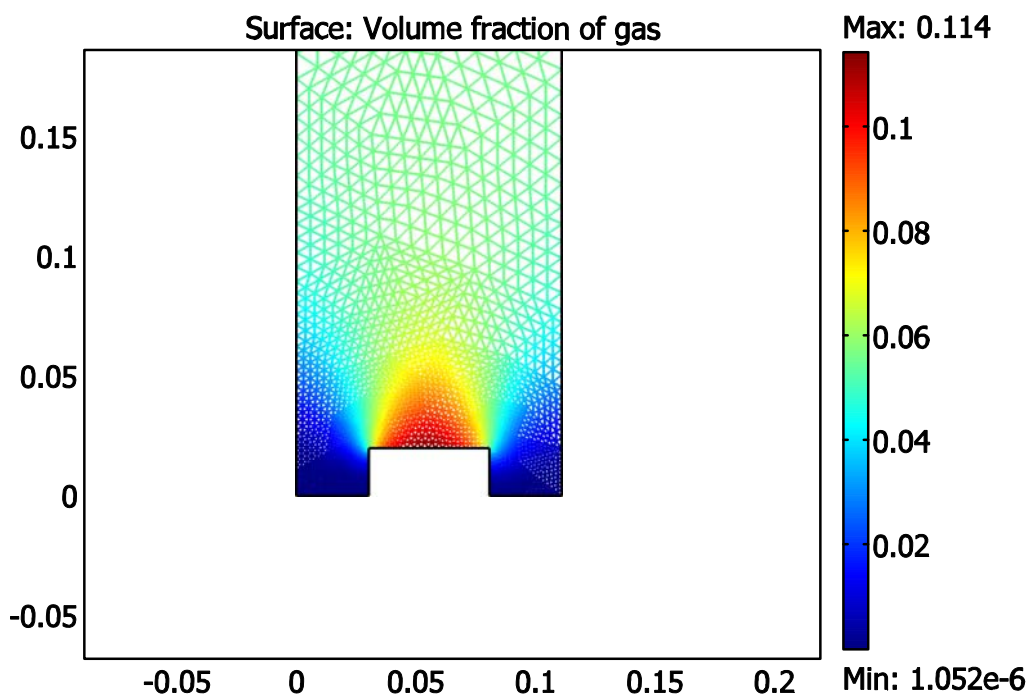


Fig.4.4. Frația volumică a gazului la baza coloanei

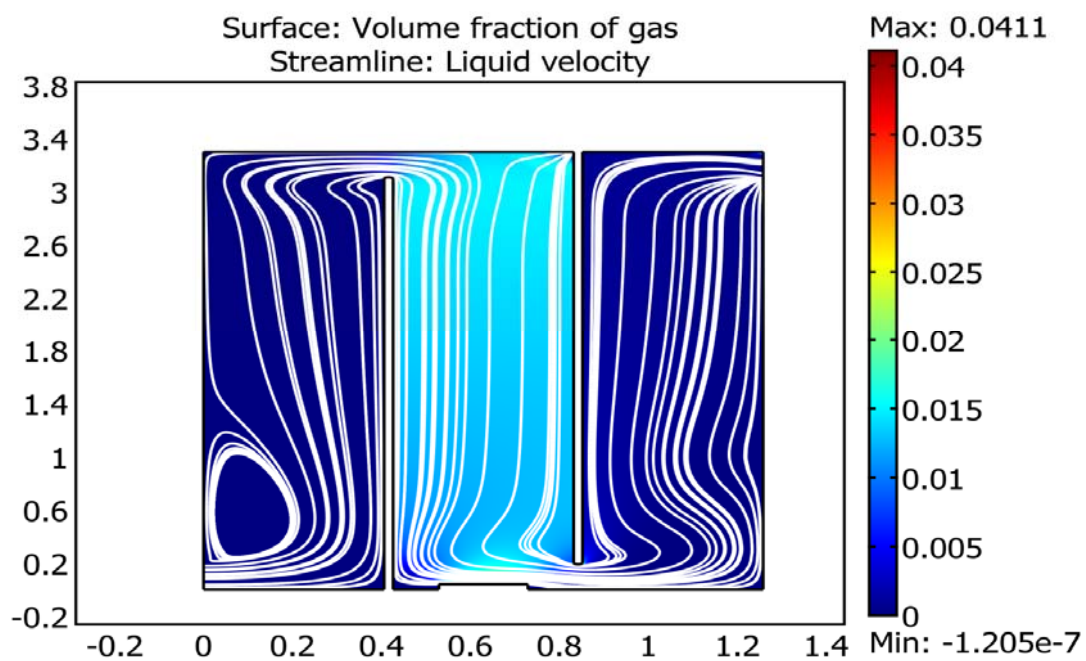


Fig.4.5. Simularea numerică a circulației gazului ozonat și a apei în sistemul cu trei compartimente

## **5. Modelarea numerică și studiul experimental al circuitelor și sistemelor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune**

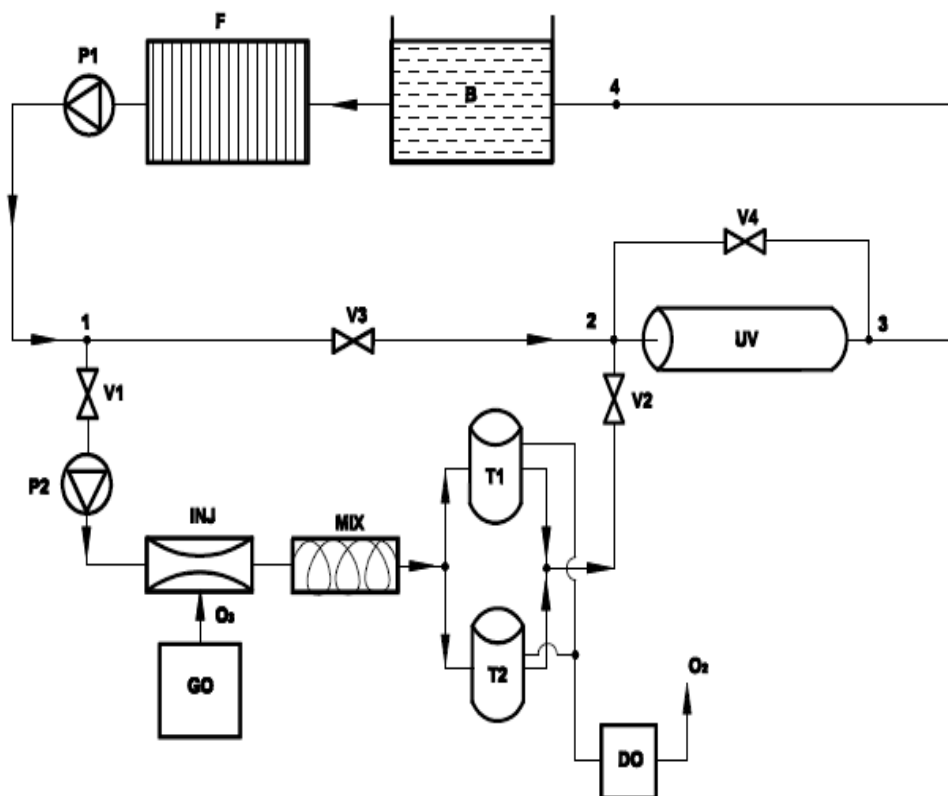
Sistemele de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV, în funcție de configurația circuitelor și condițiile de presiune a mediului, pot fi împărțite în două categorii: sisteme de fotoliză a ozonului ce operează la presiune atmosferică, și sisteme ce operează la presiuni superioare presiunii atmosferice. Din punct de vedere al eficienței, procesul de fotoliză sub presiune este mai atractiv, datorită ratei mai scăzute de desolubilizare a ozonului din soluție, precum și din punct de vedere al capabilității de control în condiții industriale. Există studii la nivel de laborator legate de cinetica și controlul optim al proceselor de fotoliză O<sub>3</sub>/UV [2,44,45,46], însă există carențe legate de studiul experimental și modelarea unor sisteme la scara reală, în vederea obținerii unor parametri de calibrare necesari pentru dimensionarea proceselor tehnologice și conducerea automată a acestora. În acest capitol este prezentat studiul experimental și modelarea numerică a unui sistem de fotoliză într-o configurație specifică unor aplicații legate de tratarea apelor în flux de recirculare. A fost studiat un proces de injecție a ozonului sub presiune într-un flux parțial (side-stream), urmată de procese de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune, unde ozonul dizolvat este subiectul procesului de fotoliză, sistemul prezentat constituind subiectul unei cereri de brevet de invenție depus la OSIM [47].

### **5.1. Sistemul experimental și metoda de analiză**

Sistemul experimental, conform schemei bloc din Fig.5.1, prezintă două circuite de bază: un circuit principal, în care au loc reacțiile de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV, și un circuit „side-stream” în care are loc procesul de injecție a ozonului prin absorbția unui amestec aer/ozon la o concentrație prestabilită prin intermediul injectorului INJ, amestec și solubilizare prin intermediul mixerului static MIX și a reactoarelor (T1) și (T2). Sistemul este condus automat prin intermediul unui modul PLC, datele fiind transmise unui sistem SCADA.

### **5.2. Rezultate experimentale. Modelarea sistemului**

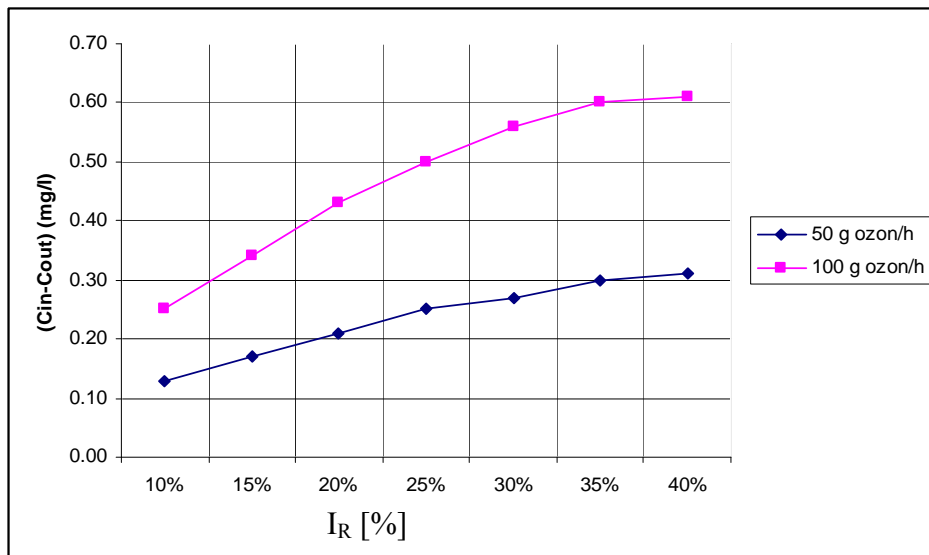
Modelarea numerică a sistemului a fost făcută utilizând o adaptare a pachetului soft EPANET (National Risk Management Research Laboratory - USA-EPA) [48], particularizată pentru modelarea treptelor de tratare cu ozon și radiație UV sub presiune [49]. Pornind de la valori experimentale ale concentrațiilor diferențiale de ozon  $C_{in}-C_{out}$ , la ieșirea și la intrarea în reactorul de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV (Fig.5.2), pe baza modelării efectuate în EPANET, am putut estima ratele reacțiilor de fotoliză ale ozonului în prezența radiației UV, pentru diferite rapoarte ale intensității relative radiației în raport cu intensitatea maximă ( $I_R[\%]=(I/I_{max})\cdot 100$ ), pentru sistemul la scară reală (Fig.5.3) [49].



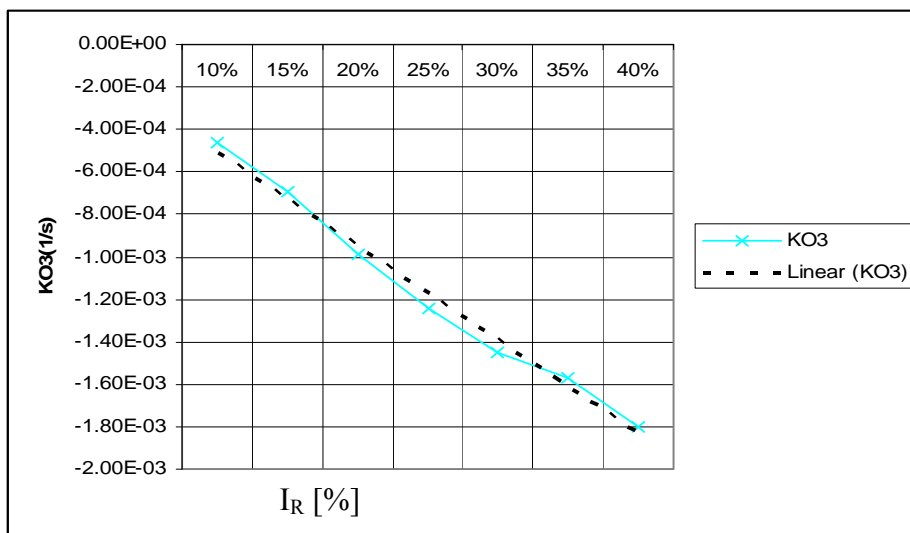
**Fig. 5.1.** Configurația instalației de fotoliză a ozonului în sistem de recirculare sub presiune

### 5.3. Concluzii

Pentru **circuitul de tratare prin oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune**, studiul experimental efectuat pe instalația pilot a fost completat cu modelarea numerică a sistemului efectuată pe baza pachetului EPANET, care a permis efectuarea unor analize predictive corecte referitoare la funcționarea acestuia (evoluția concentrațiilor de ozon , evaluarea ratei reacțiilor de fotoliză, dependența parametrică de concentrațiile fazei gazoase injectate și a intensității radiației UV). Modelul prezentat a putut fi utilizat cu rezultate bune în proiectarea tehnologică la scara reală a instalațiilor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV, precum și la stabilirea bazei algoritmilor de conducere automată pentru astfel de sisteme.



**Fig.5.2.** Concentratia diferențială de ozon pentru reactorul UV



**Fig.5.3.** Variația ratei de reacție cu intensitatea radiației UV



## 6. Modelarea numerică și analiza reactoarelor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV utilizând metoda CFD

### 6.1. Bazele și ipotezele modelului CFD pentru reactoarele de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV

Modelarea numerică a procesului de fotoliză impune, în primul rând cunoașterea distribuției spațiale a intensității energetice a radiației. Ipotezele modelului CFD: 1) Curgerea fluidului este guvernata de ecuațiile Navier-Stokes pentru fluide incompresibile, completate cu un model de curgere turbulentă k-ε [37]; 2) Cinetica globală de reacție este guvernata de cele două ecuații de bază: ecuația ratei de reacție date de procesul de fotoliză (absorbția fonică) și ecuația de transport de masă (ecuația de convecție-difuzie neconservativă). 3) Modelul de distribuție energetică a radiației UV în reactor este modelul LSSP [2,50].

#### Geometria reactorului de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV

Au fost selectate două geometrii particulare, cu corespondență în practică din punct de vedere a caracteristicilor geometrice, a parametrilor de curgere și a parametrilor funcționali ai sursei de radiație UV: *geometria longitudinală* cu o singură sursă de radiație și *geometria transversală* cu două surse de radiație UV.

### 6.2. Analiza și interpretarea rezultatelor

#### Reactorul de tip longitudinal

Interpretarea rezultatelor modelării numerice a fost făcută pe baza analizei variației ratei reacției de fotoliză a ozonului, a concentrațiilor de ozon în volumul reactorului și la ieșirea acestuia, luând în calcul dependența intrinsecă între câmpul vitezelor din sistem (determinat pe baza ecuațiilor Navier-Stokes), concentrația de ozon și intensitatea radiației UV în fiecare punct din reactor (Fig. 6.1- 6.3). O analiză parametrică, în funcție de valoarea iradianței lampii ( $I_0(\text{mW}/\text{cm}^2)$ ) este prezentată în Fig. 6.4.

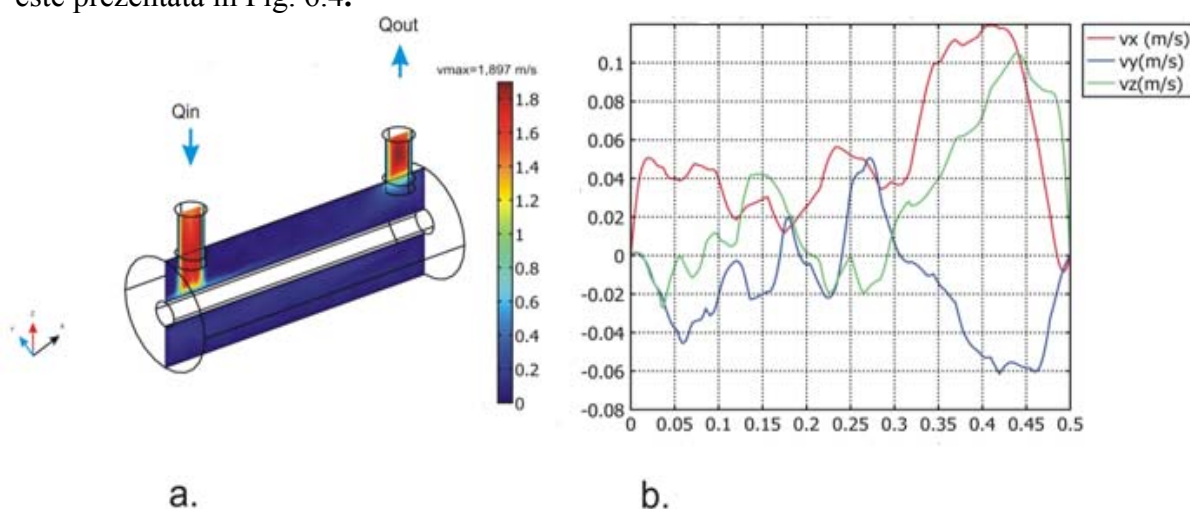
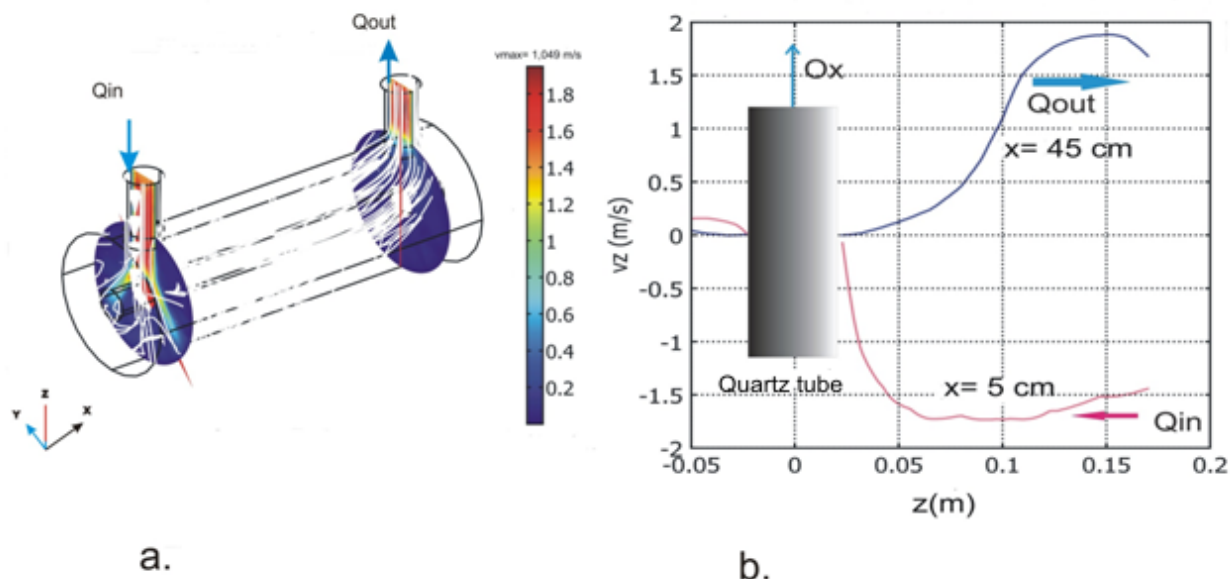
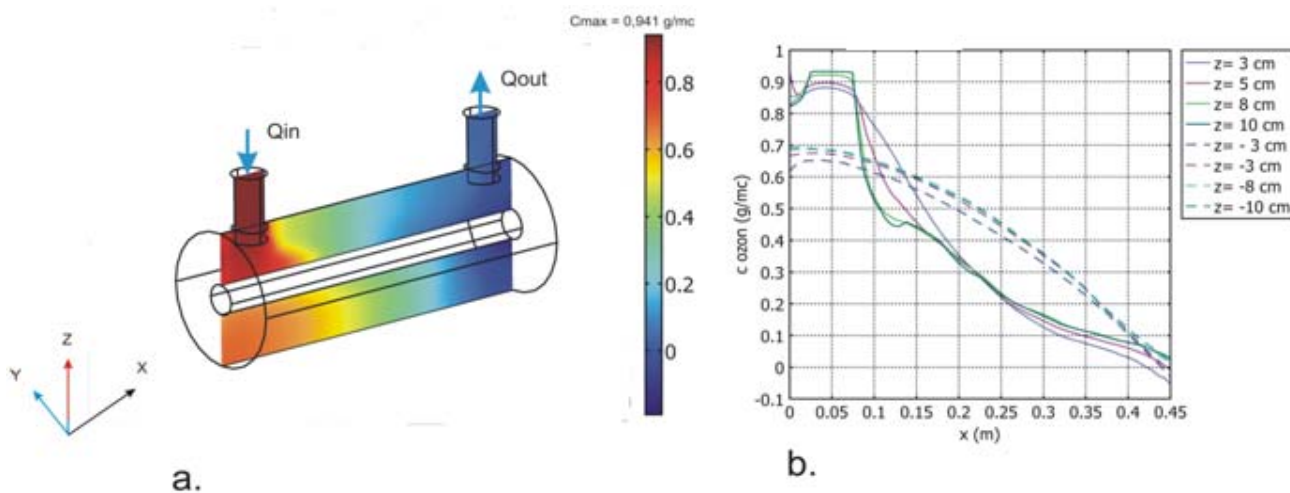


Fig. 6.1.a. Distribuția câmpului de viteze în secțiune longitudinală  
b. Variația componentelor vitezei fluidului



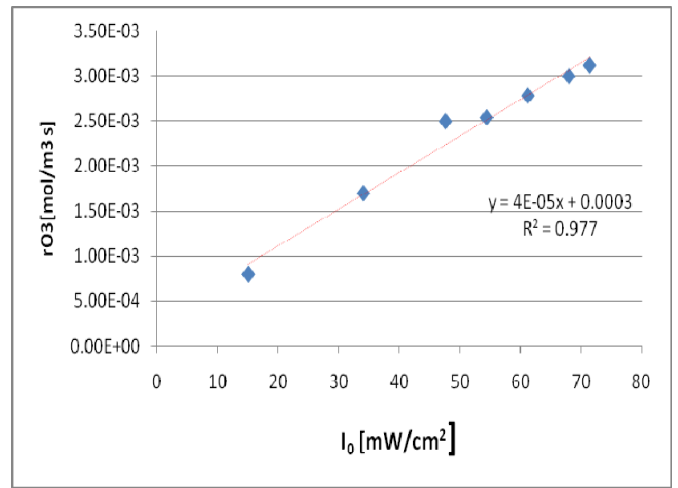
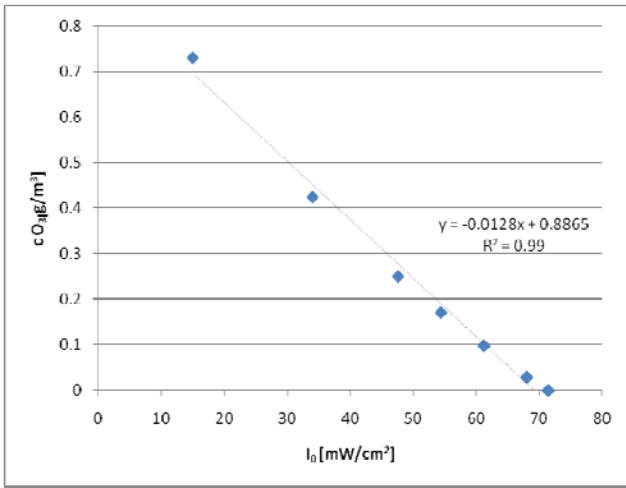
**Fig.6.2.**a.Distribuția componentei  $v_z$  a vitezei în două secțiuni  
b.Variația componentei  $v_z$  ( $y=0$ )



**Fig.6.3.**a.Distribuția concentrațiilor  $O_3$  în secțiune longitudinală  
b.Variația concentrației  $O_3$  în profil longitudinal

### Reactorul de tip transversal

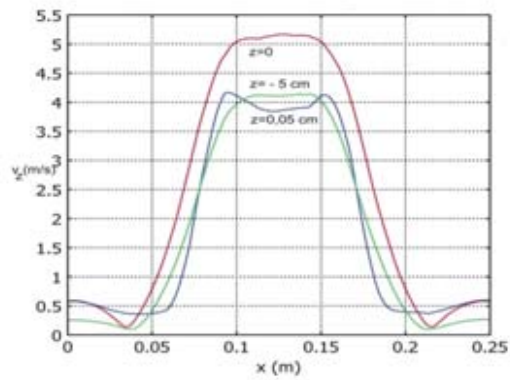
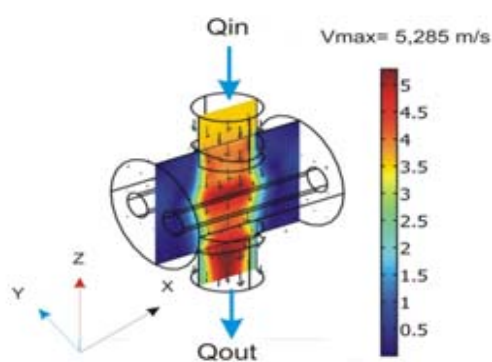
Modulul transversal de fotoliză UV a ozonului permite abordarea unor debite la intrare în sistem mai mari decât modulul de tip longitudinal, cu obținerea unor viteze ale fluidului de peste 5 m/s în zona mediană , între cele două tuburi de cuarț. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig.6.5-6.7.



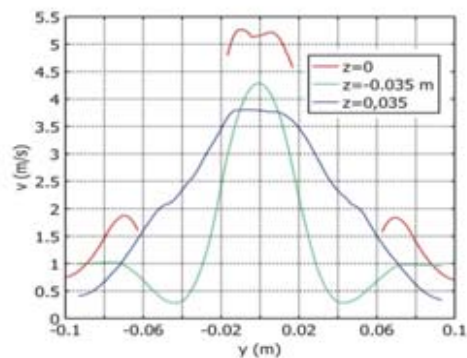
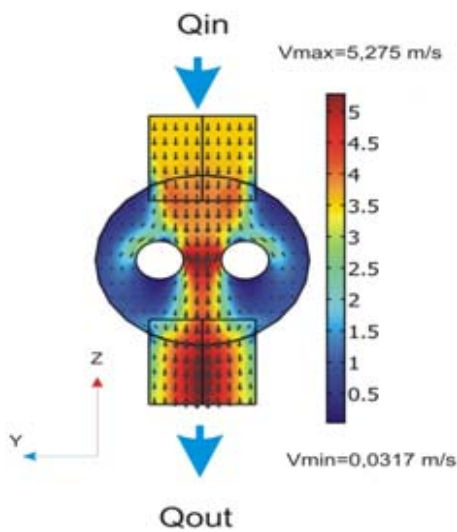
a.

b.

**Fig.6.4.**a.Variația parametrică a concentrației medii de  $O_3$  în funcție de iradianța lămpii UV  
b.Variația parametrică a ratei de reacție

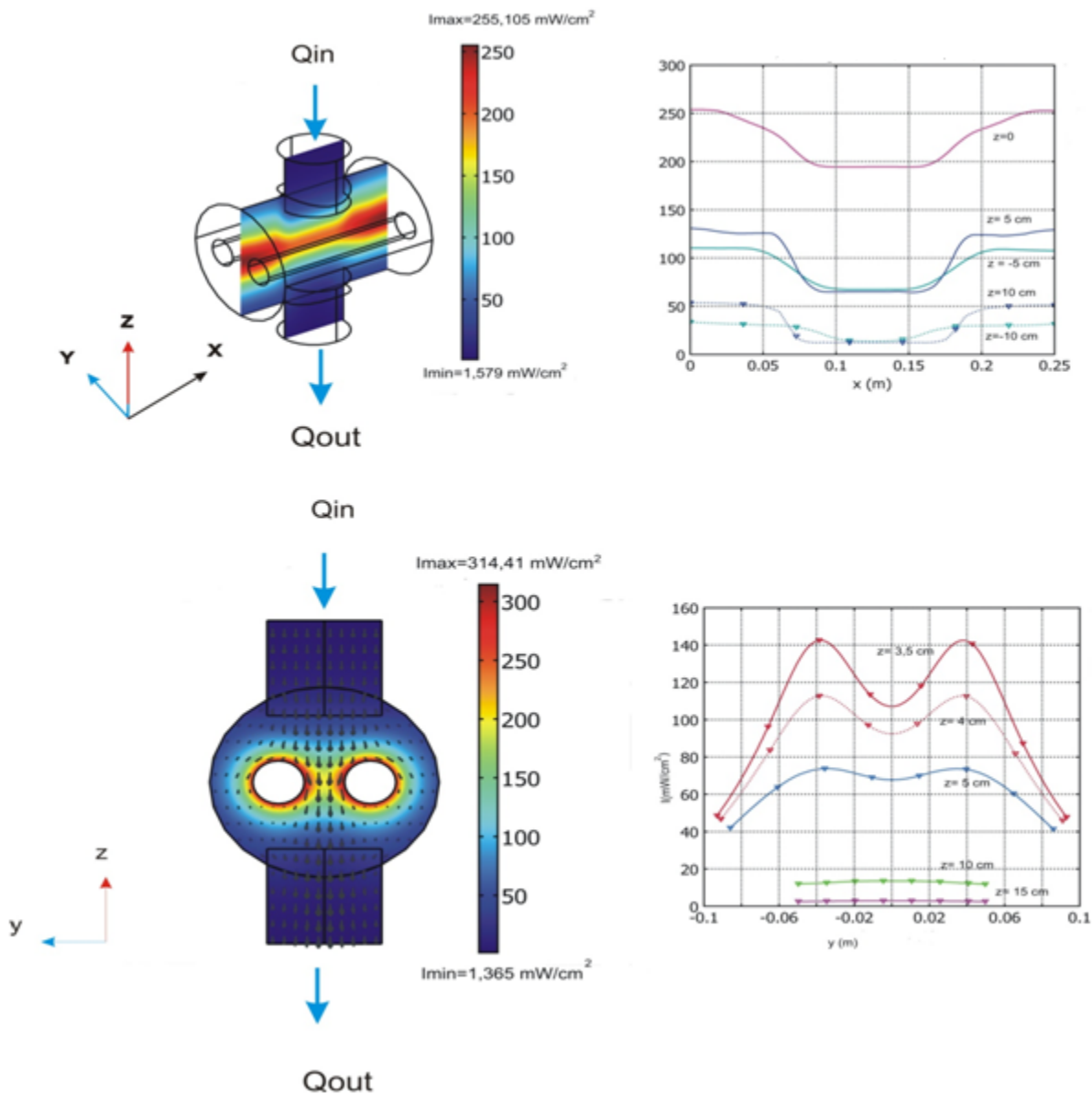


a.



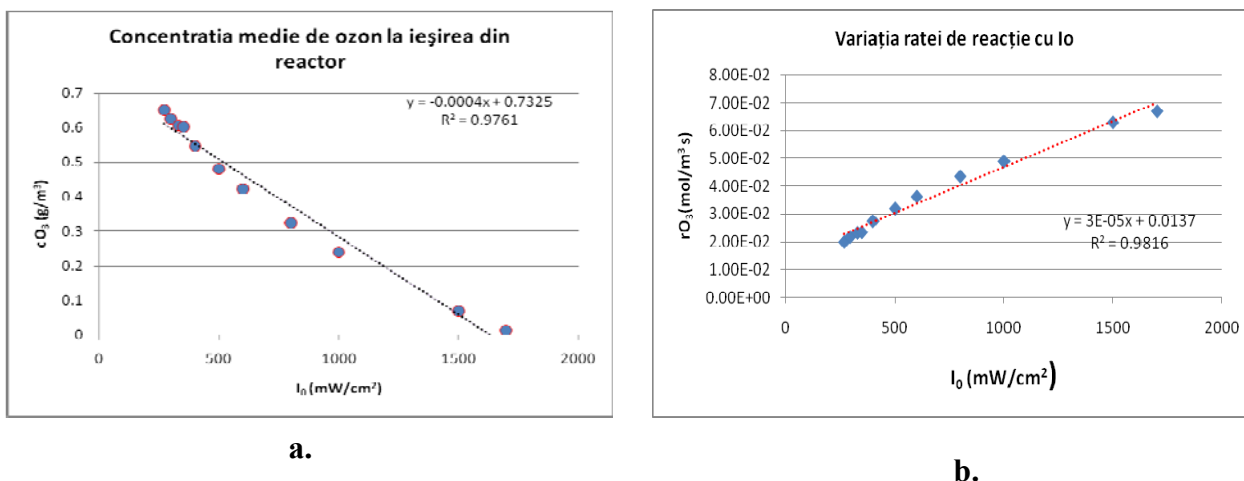
b.

**Fig. 6.5.**a.Distribuția câmpului de viteze în secțiune transversală  
b.Variația modulului vitezei în secțiunea centrală



**Fig. 6.6.a.** Distribuția și variația intensității radiației în secțiune longitudinală  
**b.** Distribuția și variația intensității radiației în secțiunea radială centrală

Variația în plan longitudinal a intensității radiației UV prezintă un minim în zona centrală, datorat în special unei absorbții mai intense corelate cu viteza crescută a fluxului de fluid (concentrație ridicată de  $O_3$ ). Maximele intensității în plan longitudinal coincid cu zonele stagnante. Distribuția radială a intensității prezintă două maxime ce devin cu atât mai pronunțate, cu cât se reduce distanța până la tuburile de cuarț (Fig. 6.6.b). Analiza parametrică în funcție de radianța UV a unei lămpi denotă, ca și în cazul modelului longitudinal, o dependență quasilineară a concentrațiilor medii la ieșirea din reactor, dependență similară fiind înregistrată și pentru rata medie de reacție în volum (Fig. 6.7.a și b).



**Fig. 6.7.**a. Variația parametrică a concentrației  $O_3$  la ieșirea din reactor funcție de  $I_0$ ; b. Variația parametrică a ratei medii de reacție în volum funcție de  $I_0$

### 6.3. Concluzii

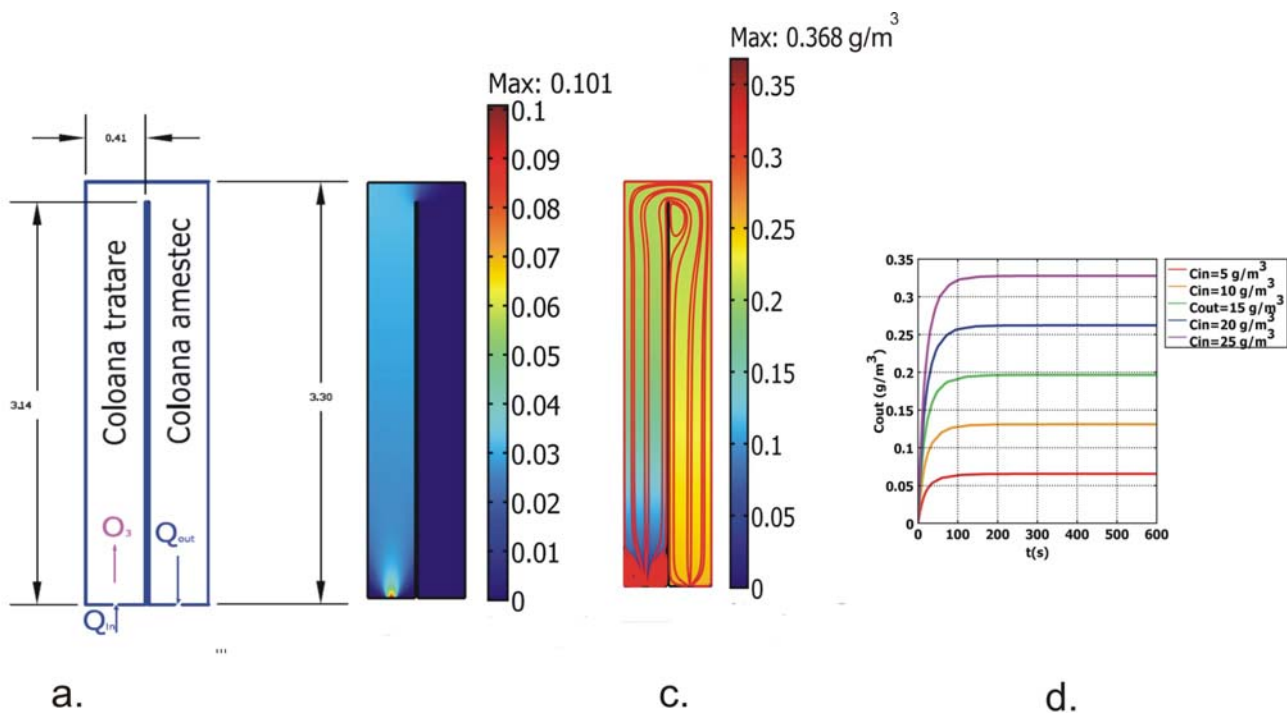
Prin utilizarea sistemelor de ecuații Navier-Stokes și a ecuațiilor de convecție-difuzie în domeniul geometric al reactorului, combinate cu un model de distribuție a intensității radiației UV în volumul acestuia, a fost elaborat un model numeric, atât pentru predicția ratei reacției de fotoliză cât și a concentrațiilor de ozon din, și la ieșirea din reactor [51]. Utilizarea acestui model numeric permite analiza diferitor geometrii de reactoare, cu posibilitatea extinderii modelului cu noi procese fizico-chimice suplimentare cum ar fi cele de fotocataliză, ozonizare catalitică, sonoliză sau separare electrochimică.

## 7. Contribuții la proiectarea, realizarea, și implementarea sistemelor de decontaminare a apei prin procese de oxidare avansată

### 7.1. Stație automatizată de potabilizare a apei cu ozon

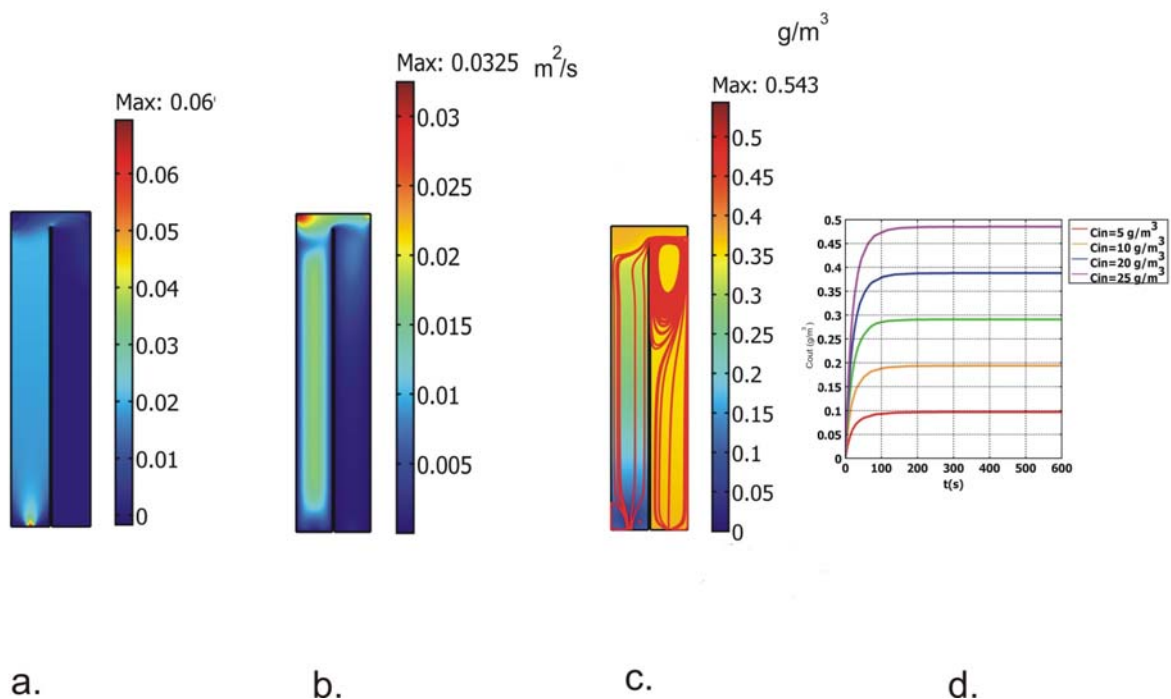
Stația este destinată tratării apei din surse subterane, în vederea oxidării substanțelor organice, înlăturării Fe și Mn, oxidării unor categorii de micropoluanti, și realizării dezinfecției. Treapta de bază este treapta oxidare avansată cu ozon, în coloană de contact bicompartimentată, cu nivel liber, urmată de o treaptă de filtrare pe pat de carbune activ și nisip cuarțos.

Principalii parametri de tratare, în coloanele de ozonizare, obținuți în urma modelării CFD sunt prezentați în Fig. 7.1-7.3.[52].



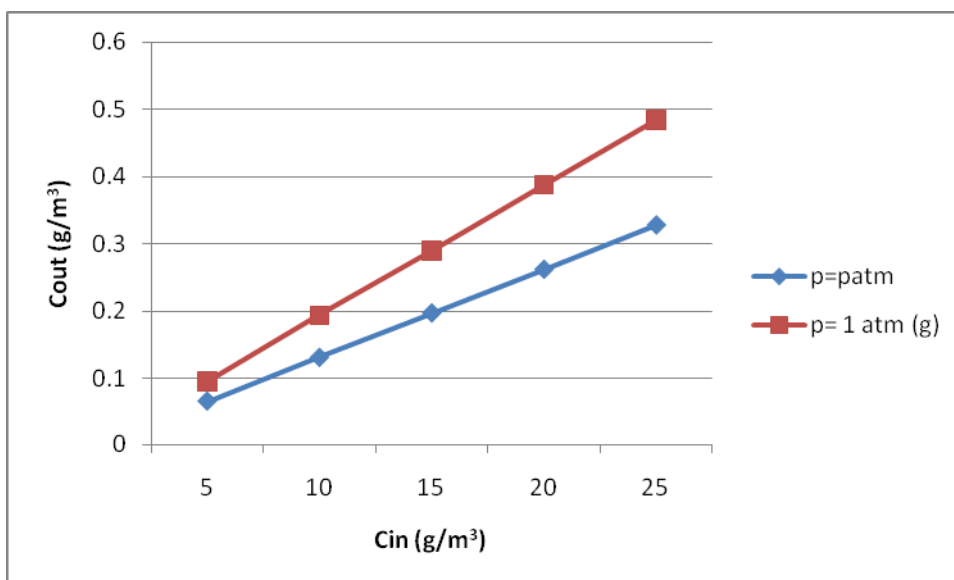
**Fig.7.1. Parametrii de funcționare pentru coloanele de tratare cu nivel liber ( $p=0$ ).**

a) Structura dimensională a coloanelor de tratare; b) Frația volumică a gazului; c) Distribuția concentrațiilor și a liniilor de curent; d) Variația în timp a concentrațiilor de ozon la ieșirea din coloanele de tratare funcție de concentrația de ozon în gazul de admisie



**Fig.7.2. Parametrii de funcționare pentru coloanele de tratare sub presiune ( $p=1 \text{ atm (g)}$ ).**

a) Frația volumică a gazului; b) Distribuția coeficientului de difuzie turbulentă; c) Distribuția concentrațiilor și a liniilor de curent; d) Variația în timp a concentrațiilor de ozon la ieșirea din coloanele de tratare funcție de concentrația de ozon în gazul de admisie



**Fig.7.3.** Variația concentrației de ozon la ieșirea din coloanele de tratare funcție de concentrația gazului de admisie și condițiile de operare

Stația de tratare funcționează fără operator uman, fiind echipată cu un modem GSM, principalele funcțiuni putând fi controlate de la distanță, prin INTERNET, prin intermediul unui sistem SCADA. Finanțarea proiectului: a fost asigurată de către **S.C. Hidroelectrică S.A, Sucursala Porțile de Fier (2007-2010).**

## 7.2. Sistem de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV cu aplicații la tratarea apei recirculate din piscine

Obiectivul proiectului: Elaborarea unei noi tehnologii ecologice de tratare a apelor din piscinele olimpice, prin procese de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune, în scopul creșterii eficienței de dezinfecție, a gradului de recirculare și a evitării formării produșilor secundari nocivi. Schematic, instalația realizată este prezentat în Fig. 7.5

### Caracteristici funcționale

- Debit maxim de apă tratată: 600 m<sup>3</sup>/h
- Producția generatorului de ozon: 100 g O<sub>3</sub>/h
- Doza energetică UV în reactorul de fotoliză: 60 mJ/cm<sup>2</sup>
- Fluxul de apă preluat în magistrala de ozonizare: max 100 m<sup>3</sup>/h

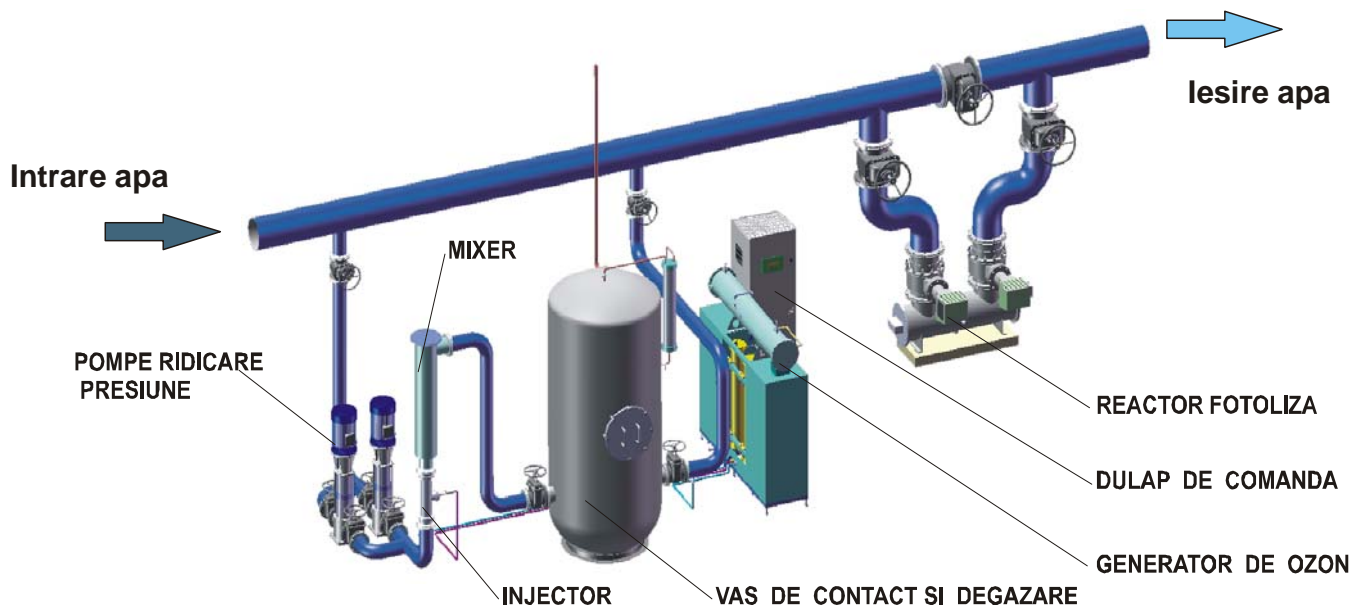


Fig.7.4. Schema izometrica a instalației de tratare prin oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV pentru apele recirculate din piscine

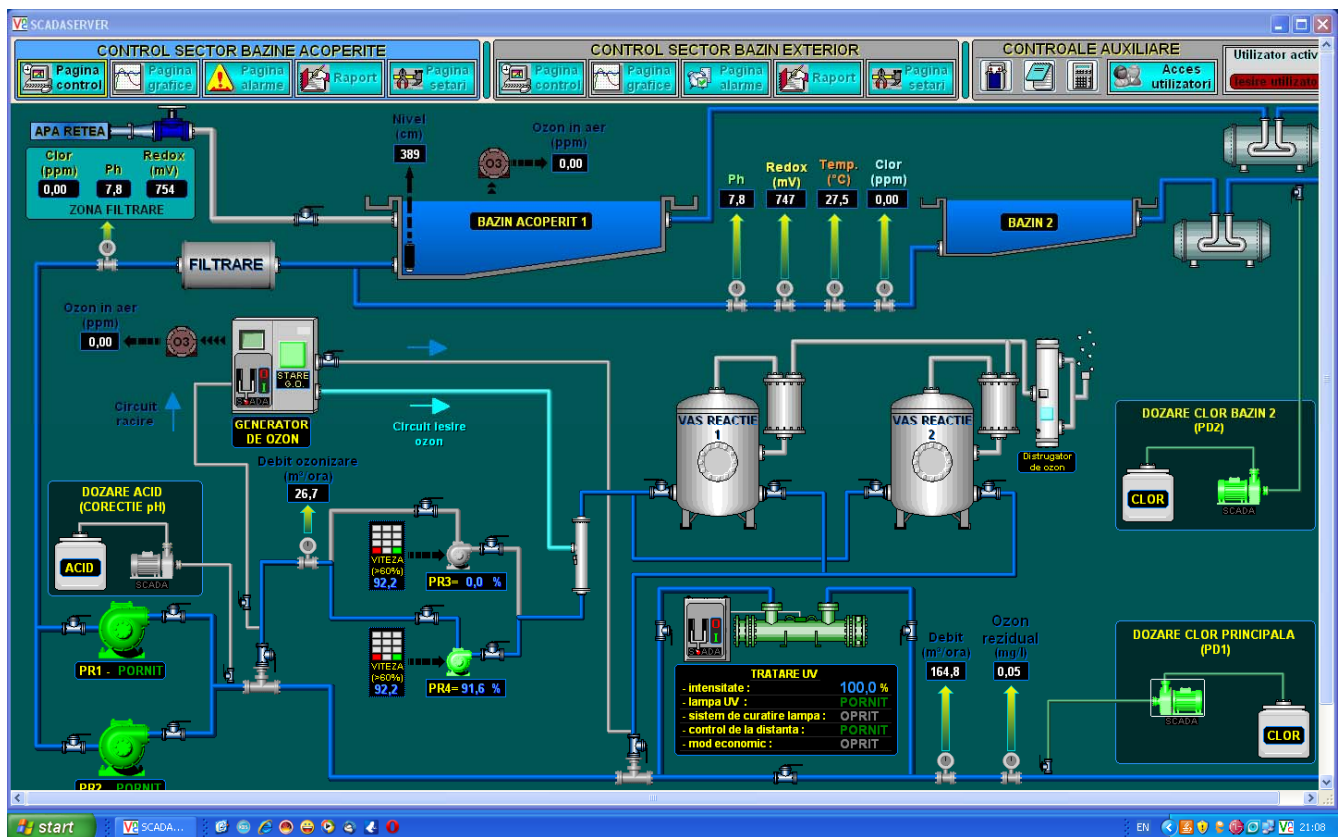
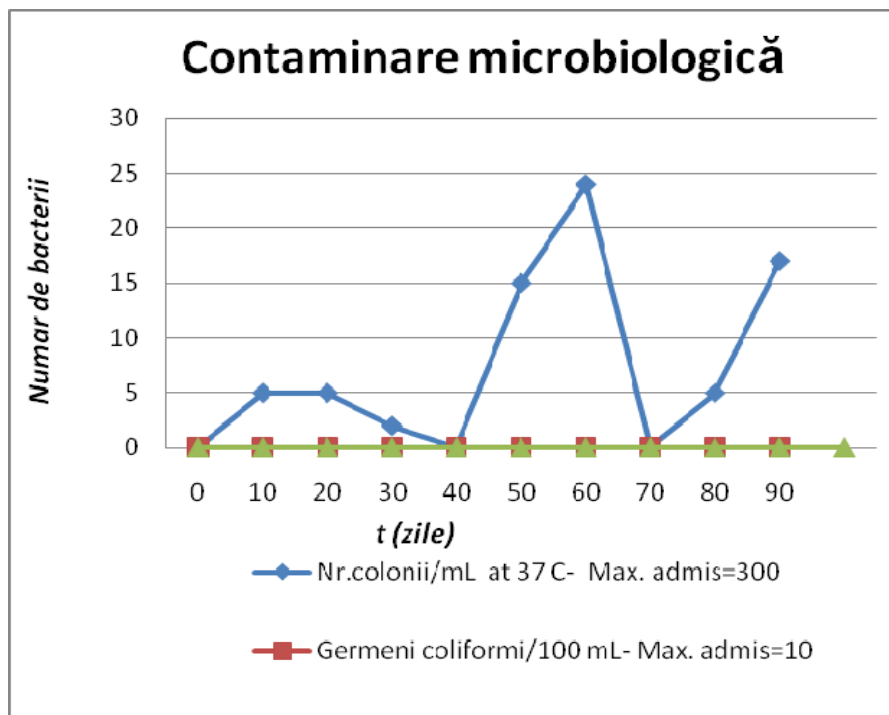


Fig.7.5.Ecranul de control SCADA



Chiar după un interval de timp de recirculare continuă de până la 90 de zile, s-a constatat în urma testelor efectuate, încărcătura microbiologică a apei se încadrează în normele impuse de către standarde (Fig. 7.6) [49].



**Fig.7.6.** Variația în timp încărcăturii microbiologice a apei tratate

Cerere de brevet de invenție:

*„Procedeu ecologic automatizat de tratare a apelor din piscinele publice în vederea creșterii siguranței utilizatorilor”*, Cerere de brevet OSIM nr. A/00510/07.07.2008 [47].

Finanțarea proiectului:

PNCDI II- Program INOVARE , (2007-2009), **ECOLIMP** - *„Tehnologii ecologice avansate de tratare a apelor din piscinele olimpice”*

### **7.3.Instalație de obținere a apei ultrapure din surse primare utilizând oxidarea avansată O<sub>3</sub>/UV**

1.Obiectivul proiectului:

Elaborarea și implementarea unei soluții **inovative** de obținere a apei ultrapure din surse primare, incluzând două module de bază: **modulul de pretratare (purificare)**, care include trepte tehnologice de ridicare a presiunii, filtrare mecanică, oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV, filtrare multimedia urmată de filtrare pe pat de carbune activ și **modulul de ultrapurificare**, care cuprinde

o treaptă de filtrare pe cărbune activ, treaptă de osmoză inversă și treaptă de electrodeionizare continuă (CEDI) [54] (Fig. 7.7).

### CARACTERISTICI FUNCȚIONALE

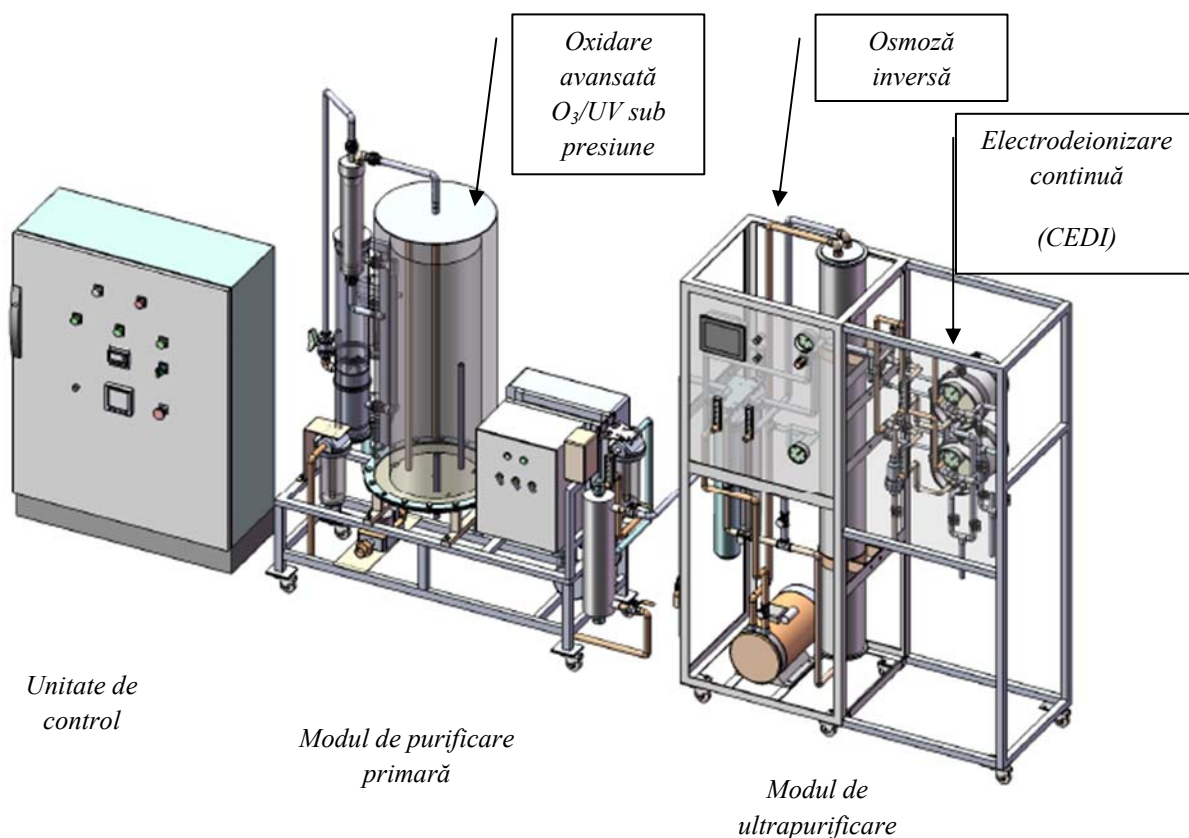
- Calitatea apei ultrapure îndeplinește condițiile date de standardele ASTM D1193, EU și USP ( $\rho > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\text{TOC} < 10 \text{ ppb}$ );

- Sursa de apă primară (apa de puț, apă decantată);

- Funcționare automată;

- Flexibilitate : poate furniza apa pe trepte de calitate, de la apă plată până la apă ultrapură, în funcție de configurarea modulelor, la diferite debite.

**-Domeniul de utilizare :** medicină, laboratoare de analiză, industria farmaceutică, industria cosmetică, industria materialelor speciale, industria alimentară, industria textilă și industria energetică



**Fig.7.7.** Schema izometrică a instalației de obținere a apei ultrapure din surse primare

Cereri de brevete de invenție :

-“Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili”- nr. OSIM A/00913/2009 [42]

- **“Dispozitiv de contact electric de înaltă tensiune pentru electrozii tubulari de descarcare corona”**-nr. OSIM A/00912/2009 [53].

Finanțarea proiectului:

PNCDI II- Program INOVARE , (2008-2010), **TEHNOPUR - „Instalație de obținere a apei ultrapure din surse primare”**

#### **7.4. Concluzii**

Principalele rezultate ale cercetărilor utilizate în procesul de proiectare și dezvoltare ale aplicațiilor mai sus prezentate sunt legate de studiul teoretic, experimental, și modelarea numerică a treptelor de contact apă/ozon și a sistemelor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV. Modelele numerice pentru sistemele de contact ozon/apă elaborate și validate experimental în etapa de cercetare au fost utilizate pentru proiectarea treptelor de oxidare avansată cu ozon, atât în configurație cu nivel liber, cât și sub presiune. Modelele numerice pentru sistemele de fotoliză a ozonului și pentru circuitele de oxidare O<sub>3</sub>/UV sub presiune au constituit baza de proiectare pentru realizarea sistemelor la scară pilot și industrială de tratare a apei recirculate și a treptei de oxidare avansată din componența instalației de producere a apei ultrapure.

În urma dezvoltării acestor aplicații la scară industrială, putem spune că metodele de modelare utilizate, modelele numerice dezvoltate în urma studiilor teoretice și experimentale, au o aplicabilitate certă și imediată în proiectarea și realizarea unor sisteme funcționale, atât la nivel de laborator, la nivel de stații pilot, cât și la nivel industrial.

### **8. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ORIGINALE, DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE**

Teza și-a propus studiul proceselor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV, atât din punct de vedere al aspectelor teoretice, al abordării experimentale, cât, în special, din punct de vedere al modelării numerice a proceselor și sistemelor în vederea elaborării bazelor științifice și tehnice necesare proiectării modulelor de oxidare avansată și integrării acestora în instalații și sisteme de tratare. Aspectele fizice studiate au implicat abordarea proceselor de contact apă/ozon în diferite configurații fizice, a proceselor de oxidare prin ozonizare, a proceselor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV în sisteme de fotoliză, precum și a integrării acestora în instalații și sisteme complexe.

Conform celor prezentate în cadrul tezei, contribuțiile personale și originale cuprind următoarele aspecte:

1.Elaborarea unui nou model numeric pentru sistemele de contact O<sub>3</sub>/apă, bazat pe datele obținute în urma studiilor experimentale efectuate pe un stand de testări **dezvoltat** și **realizat** special pentru acest gen de aplicații

2.Dezvoltarea și realizarea unei instalații pilot pentru studiul proceselor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune.

3.Elaborarea și implementarea unui model numeric pentru topografia circuitelor și sistemelor de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV sub presiune,

4.Elaborarea unui model i numeric pentru reactoarele de oxidare avansată O<sub>3</sub>/UV , utilizând metoda CFD (Computational Fluid Dynamics).

5.Cercetarea aplicativă, proiectarea, realizarea și implementarea unor aplicații pentru procesele de oxidare avansată, prin intermediul unor cercetări finanțate atât de la bugetul Ministerului Educației și Cercetării prin intermediul unor proiecte al căror beneficiari a fost AMCSIT (Agenția Managerială de Cercetare Științifică, Inovare și Transfer Tehnologic), cât și de către beneficiari direcți (Hidroelectrică S.A.)

Contribuțiile în domeniu, prezentate în cadrul acestei teze, au o aplicabilitate extinsă, permitând abordarea și dezvoltarea a noi direcții în domeniul cercetării aplicative privind procesele de oxidare avansată, incluzând procese de fotocataliză eterogenă, atât pe medii disperse cât și pe medii imobilizate, procese de ozonizare catalitică, procese de electro- și sonoliză.

Stabilirea și abordarea de **noi direcții** viitoare de cercetare se bazează pe rezultatele cercetărilor efectuate, prezentate în această teză, fiind axate pe trei direcții principale:

A.Studiul, cercetarea și dezvoltarea de noi procese și configurații de oxidare avansată prin **ozonizare catalitică** în procese de **decontaminare a apei**

B.Studiul, cercetarea și dezvoltarea unor procese de **ozonizare catalitică** în prezența **aerosolilor** și a **mediilor disperse** în vederea tratării gazelor și dezinfecția aerului.

C.Studii și cercetări privind aplicarea proceselor de **fotocataliză eterogenă** și **electrofotocataliză** în sisteme de **tratate a apei**. Se are în vedere studiul teoretic, modelarea fizică și numerică a proceselor de fotocataliză eterogenă în prezența substraturilor fotocatalitice nanostructurate, atât sub formă dispersă cât și sub formă imobilizată, substraturi pe bază de TiO<sub>2</sub>-Ag, TiO<sub>2</sub>-C, cu accent pe utilizarea substraturilor fotocatalitice activate pentru utilizarea în benzile spectrului radiației solare.

## MULȚUMIRI

Cu deosebită stimă și considerație, autorul aduce mulțumiri tuturor celor care l-au ajutat și au făcut posibilă derularea cercetărilor și elaborarea acestei teze, printre care aș vrea să menționez:

- Prof. univ. dr. Simion Aștilean pentru îndrumarea competentă și permanentul suport acordat pe întreaga perioadă de pregătire a tezei de doctorat în calitate de conducător științific, de asemenea, pentru parteneriatul deosebit în cadrul proiectelor comune de cercetare derulate.

- Prof. univ. dr. Dana Dorohoi, prof. univ. dr. Ioan Nașcu și conf. univ. dr. Dana Maniu, în calitate de referenți, pentru deosebita amabilitate de a se apleca asupra acestei teze, pentru observațiile utile și pertinente formulate.

- Membrilor comisiei de doctorat, precum și cadrelor didactice din cadrul Departamentului de Fizică Biomedicală, Teoretică și Spectroscopie Moleculară a Facultății de Fizică din cadrul Universității Babeș Bolyai din Cluj-Napoca, universitate sub egida căreia a fost elaborată și a apărut această teză.

- Dlui dr. ing. Grigore Vlad, pentru sprijinul logistic și tehnic acordat pe toată perioada de derulare a lucrărilor de cercetare și de elaborare a tezei, pentru observațiile și sugestiile utile formulate asupra acesteia.

- Colegilor din cadrul ICPE Bistrita S.A. pentru contribuția și pentru sprijinul acordat, pentru atmosfera și spiritul de echipă, fără de care nu ar fi fost posibilă finalizarea cu succes a proiectelor comune de cercetare.

- Tuturor colaboratorilor și partenerilor din cadrul consorțiilor de cercetare din care cu onoare am făcut parte, pentru efortul deosebit depus în slujba derulării și finalizării proiectelor comune.

În final, dar nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei mele pentru înțelegerea și ajutorul moral substanțial acordat în perioada elaborării și finalizării acestei teze de doctorat.

## **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

- 1 Andrezzi R., Caprio V., Insola A., Marrota R., (1999), *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today, **53**, 1, 51-59
- 2 Beltrán F. J., (1997), *Theoretical Aspects Of The Kinetics Of Competitive First Reactions Of Ozone In The O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> And O<sub>3</sub>/UV Oxidation Processes*, Ozone: Science & Engineering, 19:1, 13 — 38;
- 3 Perry R.H., Green D.W., (1997), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York
- 4 Gottschalk Ch., Libra J.A., Saube A., (2010), *Ozonation of Water and Waste Water*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- 5 Glaze W.H., Kang J-W, Chapin D.H., (1987), *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, Ozone Science and Engineering, **9**, 335-352
- 6 Peyton G.R., Huang F.Y., Burlison J.L., Glaze W.H., (1982), *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with UV radiation*, Environmental Science and Technology, **16**, 448-453
- 7 Zaharia C., Surpateanu M., (2009), *Preliminary study of simple and Fenton oxidation with hydrogen peroxide applied on final effluents from a zootechnical farm*, Environmental Engineering and Management Journal, **8**, 409-415
- 8 Leifer A., (1988), *The Kinetics of Environmental Photochemistry. Theory and Practice*, ACS Professional Reference Book, York, PA
- 9 Beltrán F. J., (2004), *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publishers, London, N.Y.
- 10 Neyens E., Baeyens J., (2003), *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*, J. Hazar. Mater., **B98**, 33-58
- 11 Niaounakis M., Halvadakis C.P., (2006), *Olive processing waste management – Literature review and patent survey*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam
- 12 Moraes J.E.F., Quina F.H., Nascimento C.A.O., Silva D.N., Chiavone-Filho O., (2004), *Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process*, Environ. Sci. Technol., **38**, 1183-1187
- 13 Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A., (2006), *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., **36**, 1-84
- 14 Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., (2005), *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, Japanese Journal of Applied Physics, **44**, **12**, 8269-8285
- 15 Linsebigler A., Lu G., Yates J., (1995), *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principle, mechanisms, and selected results*, Chemical Review, **95**, 735-758
- 16 Xu Y., Schoonen M., (2000), *The absolute positions of conduction and valence bands of selected semiconducting materials*, American mineralogist, 85, 543-556
- 17 Herrmann J.M., Disdier J., Mozzanega M-N., Pichat P., (1979), *Heterogeneous photocatalysis: in situ photoconductivity study of TiO<sub>2</sub> during oxidation of isobutane into acetone*, J Catal ,**60**, 369
- 18 Bouchy M., Zahraa O., (2003), *Photocatalytic reactors*, International Journal of Photoenergy,**5**, 191-197
- 19 Carp O., Huisman C.L., Reller A., (2004), *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, **32**, 33-177

- 20 *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, (2007), **vol 1**, 5th Edition, New York, Wiley&Sons, Inc.
- 21 **Ulinici S.C.**, Suciu L., Tira D.S., Potara M, (2008), *The Use of Advanced Oxidation Processes (AOP) and Heterogenous Photocatalysis in Water Purification Processes*, The International Conference - Environmental Quality and Safety at The Beginning of the 21<sup>st</sup> Century, 12-18 Oct., Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca
- 22 Panáček A., Kvítek L., Pucek R, Kolář M., Večeřová R., (2006), *Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization and their antibacterial activity*, J. Phys. Chem. B **110**, 16248-16253
- 23 Lok C.-N., Ho C.-M, Cheng R., He Q.-Y., Yu W.-Y, Sun H., Tam P. K.-H., Chiu J.-F., Che C.-M., (2006), *Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles*, Journal of Proteome Research **5**, 916-924.
- 24 Ilisz I., Bokros A., Dombi A., (2004), *TiO<sub>2</sub>-Based Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Combined with Ozonation*, Ozone: Science & Engineering, **26:6**, 585 — 594
- 25 Kiwi J., Pulgarin C, Peringer P., Gratzel M., (1993), *Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment*, Appl. Catal. B: Environmental., **3**, 85
- 26 Minero C., Maurino V., Pelizzetti E., (1988), *Photocatalytic transformations of hydrocarbons at the sea water/air interface under solar radiation*, Marine Chemistry, **58**, 3-4, 361-37
- 27 Ikehata K., El-Din M.G., (2004), *Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review*, Ozone: Science & Engineering, **26:4**, 327 — 343
- 28 Aștilean S., Bolboacă M., Maniu D., Iliescu T., (2004), *Ordered Metallic Nanostructures for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Romanian Reports in Physics, **56**, 346-361
- 29 Whitman W.G., (1923), *The Two film Theory of Gas Absorption*, Chem. Metal. Eng., **29**, 146-150
- 30 Higbie R., (1935), *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*, Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, **31**, 2, 365
- 31 Asano K., (2006), *Mass Transfer. From Fundamentals to Modern Industrial Applications*, Wiley-VCH, Verlag GmbH&Co., KgaA, 36-38
- 32 McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P., (2005), *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7<sup>th</sup> Ed., 547-8, Mc Graw-Hill, New York
- 33 Clark W., (2008), *COMSOL Multiphysics Models for Teaching Chemical Engineering Fundamentals: Absorption Column Models and Illustration of the TWO-Film Theory of Mass Transfer*, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2008, Boston
- 34 Mizuno T., Tsuno H., (2010), *Evaluation of Solubility and the Gas-Liquid Equilibrium Coefficient of High Concentration Gaseous ozone to Water*, Ozone: Science and Engineering, **32**, 3-15
- 35 Mizuno T., Tsuno H., Yamada H., (2007), *Development of Ozone Self- Decomposition Model for Engineering Design*, Ozone: Science and Engineering, **29**, 55-63
- 36 Blazek J., (2001), *Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications*, Elsevier Science LTD., 1-10
- 37 Date A. W. , (2005), *Introduction to Computational Fluid Dynamics*, Cambridge University Press, The Edinburg Building, Cambridge, UK
- 38 Bolaños E.Q., Ocampo J.T., Rodríguez L.C., (2008), *Applicability of computational fluid dynamics to simulate ozonation processes*, Ingeniería &Desarrollo, **24**, 97-116

- 39 Ta C.T., Hague J., (2004), *A two-Phase Computational Fluid Dynamics Model for Ozone Tank Design and Troubleshooting in Water Treatment*, Ozone: Science & Engineering, **26**,403 -411
- 40 Lapin A., Lübbert A., (1994), *Numerical simulation of the dynamics of two-phase gas-liquid flows in bubble columns*, Chemical Engineering Science, **49**, 21, 3661-3674
- 41 Comsol AB, (2008), *The Bubbly Flow Model*, Chemical Engineering Module User's Guide, 195-205
- 42 **Ulinici S.C.**, Varvari S., Vlad G., Vaju D., Rusu G.A., (2009), *An Advanced Oxidation Module for Water purifying (Romanian)*, Romanian Patent 2009 00913 A2
- 43 **Ulinici S.**, D. Tira , G. Vlad , D. Vaju , (2012), *Experimental study and numerical modelling of the water/ozone contact systems in the bubble column*, Environmental Engineering and Management Journal- în curs de publicare – februarie 2012
- 44 Byung S., Kyuoung S.K., Min G.K., Hyun J.O., Joon-Wun K., (2005), *Kinetic study and optimum control of the ozone/UV Process measuring hydrogen peroxide formed in-situ*, Ozone: Science and Engineering, **27**, 421-430
- 45 Gyula W., Istvan H., Andras D., (2002), *UV-induced Decomposition of Ozone and Hydrogen Peroxide in the Aqueous Phase at pH 2-7*, Ozone: Science and Engineering, 24: 281-291,
- 46 Helm van A.W.C., Smeets P.W.M.H., Baars E.T., Rietveld, J.C. vand Dijk L.C., (2007), *Modeling of Ozonation for Dissolved Ozone Dosing* ,Ozone: Science and Engineering, **29**: 379-389
- 47 **Ulinici S.**, Suciul L., Rusu T. , Cosma C., Petrutiu I., (2008), *Procedeu ecologic automatizat de tratare a apelor din piscinele publice in vederea cresterii sigurantei utilizatorilor*, Cerere Brevet de inventie- **OSIM A-2008 00510 A2**, 2008
- 48 Rossman,L.A.,(2000), *EPANET 2 Users Manual*, National Risk Management Research Laboratory, United States Environmental Protection Agency
- 49 **Ulinici S.**, Vlad G., Suciul L., (2010), *The study of the O<sub>3</sub>/UV advanced oxidation processes for a swimming pool water treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, **9**, no. 5, p. 637-642
- 50 Harris P.R., Dranoff J.S., (1965) *A Study of Perfectly Mixed Photochemical Reactors*, AiCHE Journal , **11**, 497
- 51 **Ulinici S.**, Vlad G., Humoreanu B., Aştilean S., (2012), *Numerically modelling the UV/O<sub>3</sub> Advanced Oxidation Reactors by using Computational Fluid Dynamics Method*, Studia UBB Chemia- în curs de publicare-februarie 2012
- 52 **Ulinici S.**, Vlad G., Vaju D., Suciul L., *Modern numerical modeling methods and computer simulation of ozone contacting systems for water treatment plants*, ECOTERRA, **27**, 2011, pag. 57-64
- 53 Varvari S., **Ulinici S.C.**, Vlad G., (2009) *Dispozitiv de contact electric de inalta tensiune pentru electrozii tubulari de descarcare corona*, Cerere de brevet OSIM nr. A/00912/11.11.2009
- 54 **Ulinici S.**, Vlad G., Rusu G., Baisan G., (2010), *Tehnologie de obtinere a apei ultrapure din surse primare*, Environment & Progress, **14**, p. 277-281, UBB Cluj-Napoca



## ***LISTA DE LUCRĂRI PUBLICATE***

### **Publicatii cotate ISI**

- 1 Toderas F., Baia M., Farcau V., Aștilean S., **Ulinici S.**, (2008), *Tuning of gold nanoparticles plasmon resonances by experiment and simulation*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 10, no. 12, p. 3265-3269
- 2 **Ulinici S.**, Vlad G., Suciuc L., (2010), *The study of the O<sub>3</sub>/UV advanced oxidation processes for a swimming pool water treatment*, Environmental Engineering and Management Journal, May 2010, vol 9, no. 5, p. 637-642
- 3 **Ulinici S.**, Tira D., Vlad G., Vaju D., (2012), *Experimental study and numerical modelling of the water/ozon contact systems in the bubble column*, Environmental Engineering and Management Journal-accepted for publishing
- 4 **Ulinici S.**, Vlad G., Humoreanu B., Aștilean S., (2012), *Numerically modelling the UV/O<sub>3</sub> Advanced Oxidation Reactors by using Computational Fluid Dynamics Method*, Studia UBB Chemia- accepted for publishing

### **Publicatii non-ISI**

- 1 **Ulinici S.**, Suciuc L., Crăciun M., (2005), *Efectele oxidanților fotochimici și ale ozonului asupra sănătății*, Ecoterra, nr. 4, p.22-23, ISSN: 1584-7071
- 2 **Ulinici S.**, Vlad G., Suciuc L., Crăciun M., (2005), *Metode și tehnologii ecologice moderne de procesare și condiționare cu ozon în industria alimentară*, Environment & Progress, 5/2005- UBB Cluj-Napoca p. 359-394
- 3 **Ulinici S.**, Vlad G., Radu C., (2005), *Aplicatii ale ozonului in dezinfectia si decontaminarea incintelor*, Ecoterra, nr. 6, p 30-31 ISSN: 1584-7071
- 4 **Ulinici S.**, Vlad G., Aștilean S., (2006), *Method and equipment for cleaning and functionalizing surfaces using plasma of a DBD (Dielectric Barrier Discharge) at atmospheric pressure*, The Annals of the University „Dunărea de Jos”, Galați, Fascicle II- Mathematics, Physics, Chemistry, Informatics, 2006, p 25-30
- 5 **Ulinici S.**, Aștilean S., Radu C., (2006), *Aplicații ale plasmelor de joasă temperatură în decontaminarea și conditionarea suprafețelor în vederea depunerii de nanoparticule de metal nobile cu potențial în detecția poluanților*, Environment & Progress, 8/2006, p.435-441
- 6 **Ulinici S.**, Berkesy C., Radu C., (2006), *Metodă de dezinfecție a incintelor cu ozon gazos. Aspecte teoretice și rezultate experimentale*, Ecoterra, nr. 9, p 20-21 ISSN: 1584-7071
- 7 **Ulinici S.**, Suciuc L., (2007), *Metode moderne de detecție avansată a poluanților chimici utilizând interacția radiației electromagnetice cu suprafețe metalice nanostructurate*, Ecoterra, nr.15, p 34-35 ISSN: 1584-7071, cod CNCSIS :671/2006

- 8 **Ulinici S.**, Berkesy C., Berkesy L., (2007), *Tehnologii de tratare a apei in vederea potabilizării pentru debite mici*, Mediul- Cercetare protectie si gestiune, Cluj Napoca 2006 , Environment and Progress-9/2007, Universitatea Babes-Bolyai, p 559-564
- 9 **Ulinici S.**, Suciu L., Țîra D., (2008), *Considerații privind proprietățile antibacteriene ale suprafețelor nanostructurate de argint* , Environment & Progress-12/2008, Cluj-Napoca, p. 487-496
- 10 **Ulinici S.**, Suciu L., Vaju D. (2008), *Procedee de dezinfectie a apelor din piscine. Utilizarea ozonului ca agent ecologic activ de dezinfectie*, Ecoterra, 17, p 30-32
- 11 **Ulinici S.**, (2008), *Studiu privind utilizarea ozonului gazos pentru decianurarea apelor reziduale*, Ecoterra, nr.18, p 32-34
- 12 **Ulinici S.**, Vlad G., Rusu G.A., Băisan G., (2009), *Tehnologie de obtinere a apei ultrapure din surse primare*, Ecoterra, nr.22-23, p 8-9,
- 13 Vaju D., Vlad G., **Ulinici S.**, Rusu G.A., (2010), *Soluție de modernizare a uzinelor de apă potabilă utilizând preoxidarea avansată a poluanților*, Romaqua, nr. 2/2010, vol 68, p. 31-38
- 14 Vaju D., **Ulinici S.**, Băisan G., Rusu G., (2010), *Monitorizarea continuă a parametrilor apei potabile în scopul evitării riscurilor sanitare*, Romaqua, nr. 3/2010
- 15 Vaju D., Vlad G., Băisan G., **Ulinici S.**, *Cresterea eficienței proceselor de depoluare a apelor uzate prin utilizarea nanoparticulelor generate electrochimic*, Romaqua, nr.6/2010, vol 72
- 16 **Ulinici S.**, Vlad G., Rusu G., Băisan G., (2010), *Tehnologie de obtinere a apei ultrapure din surse primare*, Environment & Progress, 14/2010, p. 277-281
- 17 Rusu G., **Ulinici S.**, Suciu L., Sever V., (2010), *Ozonul si chimia compusilor clorului in procesele de tratare a apei din piscine*, Environment & Progress ,14/2010, p. 247-252
- 18 Țîra D.S., **Ulinici S.**, Aștilean S., (2010), *Fluorescence Sensors for Detection of Zn<sup>2+</sup> ions in water*, Ecoterra, **25**, pag.185-190
- 19 **Ulinici S.**, Văju D., Varvari S., Băisan G., (2010), *System of Pool Water Treatment with Ozone and Ultraviolet Radiation*, Ecoterra, **25**,, pag. 191-194
- 20 **Ulinici S.**, Vlad G., Vaju D., Suciu L., (2011), *Modern numerical modeling methods and computer simulation of ozone contacting systems for water treatment plants*, Ecoterra, **27**, 2011, pag. 57-64
- 21 Vaju D., Balint I., **Ulinici S.**, Varvari S., (2011), *Utilizarea pre-oxidării avansate în procesul de obținere a apei potabile în scopul obținerii unei bariere multiple de reducere a poluanților*, Ecoterra, 28, pag. 181-186

### **Cărți tehnice publicate în calitate de coautor**

- 1 Negoita M., Catana L., Catana M., Iorga E., Belc N., Popa M. E., Flore L., **Ulinici S.**, Corbu V., (2008), *Ghid de bune practici de igiena la procesarea legumelor si fructelor*, 192 pagini, ISBN 978-606-521-038-7, Editura Printech, Bucuresti
- 2 Negoita M, Catana L., Catana M., Iorga E., Nedita G., Belc N., Ulinici S., Corbu V., *Ghid de bune practici de productie la procesarea prin termosterilizare a legumelor si fructelor*, 221 pag., ISBN 978-606-521-065-3, Editura Printech, Bucuresti

### **Brevete de invenție- cereri OSIM**

- 1 **Ulinici S. C.**, Suciu L., Rusu T., Cosma C., Petruțiu I., (2008), *Procedeu ecologic automatizat de tratare a apelor din piscinele publice in vederea cresterii sigurantei utilizatorilor*, Cerere de brevet OSIM nr. A/00510/07.07.2008
- 2 Varvari S., **Ulinici S. C.**, Vlad G., (2009), *Dispozitiv de contact electric de inalta tensiune pentru electrozii tubulari de descarcare corona*, Cerere de brevet OSIM nr. A/00912/11.11.2009
- 3 **Ulinici S. C.**, Varvari S., Vlad G., Vaju D., (2009), *Modul de oxidare avansata in vederea purificarii apei contaminate cu compusi chimici si produse biologici greu degradabili*, Cerere de brevet OSIM nr. A/00913/11.11.2009
- 4 Văju D., Crăciun M., Vlad G., **Ulinici S.**, Rusu A. (2009), *Metodă și echipament ecologic de preoxidare avansată a poluanților din ape*, Cerere de brevet OSIM nr. A/00914/11.11.2009