

RAPORT ȘTIINȚIFIC

Etapa nr.1 - Studiu tehnic

Contract 75 / 2014 cod PN-II-PT-PCCA-2013-4-0742

**Instalație hibridă pentru potabilizarea apei prin osmoză inversă de presiune scăzută și denitrificarea
cu pile de biocombustie a apei reziduale - IPOIDEN**

Cuprins

1. Preambul

2. Obiectivele etapei I

1. Analizarea și stabilirea tipurilor de membrane utilizate pentru procesul de ultrafiltrare / OI ce vor fi utilizate.
2. Analizarea și stabilirea tipurilor de celule de biocombustie utilizate.
3. Evaluarea fezabilității utilizării unor metode hidrodinamice de prefiltrare
4. Analizarea și stabilirea metodelor de spalare hidraulică și chimică a filtrelor pentru UF și OI.
5. Stabilirea structurii optime a instalației de OI (prefiltrare-PRF, ultrafiltrare-UF, postfiltrare-POF).

3. Concluzii

1. Preambul

Etapa 1 a proiectului sub forma unui Studiu tehnic urmărește calibrarea activităților aferente etapelor următoare care vor fi concentrate asupra cercetărilor teoretice și experimentale referitoare la unele procese asociate procesului de osmoză inversă propriu-zis - prefiltrare, anticoltmatăre, curățare a membranelor – precum și a procesului de tratare post osmoză – utilizarea pilelor de biocombustie pentru reducerea concentrației de nitrați și nitriți în volumul de permeat în limitele admise de mediu. De asemenea, în această etapă se pune problema pre-dimensionării unei instalații complexe structurate astfel încât să conțină module pentru prefiltrare, osmoză inversă, tratament post filtrare și componente anexe care să permită reducerea gradului de colmatăre precum și posibilitatea curățării membranelor în scopul prelungirii duratei de viață a acestora și implicit reducerea consumurilor și în final a costurilor de funcționare.

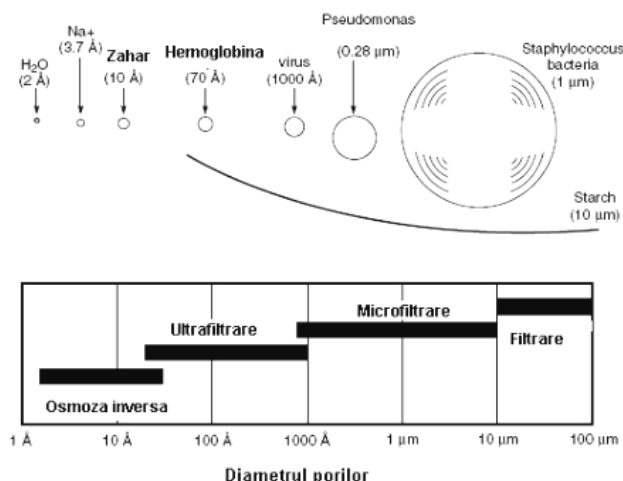
2.1. Obiectivele etapei I

2.1.1. Analizarea și stabilirea tipurilor de membrane utilizate pentru procesul de ultrafiltrare / osmoză inversă ce vor fi utilizate.

Procedeele membranare au cunoscut de departe o dinamică pronunțată. Aceasta și pentru că în numai 10 ani, costurile instalațiilor membranare și de osmoză inversă au scăzut cu 50% și consumă cu 20% mai puțină energie. Capacitățile de tratare/separare pe membrane au crescut cu 300% în ultimii ani, multe din unitățile noi fiind de la început înzestrate cu instalații membranare.

Clasificarea membranelor

Membranele cunoscute în prezent sunt diferențiate prin natura și tipul materialului, structura și domeniul de aplicare: **naturale** (caracteristice sistemelor vii) și **sintetice** (întalnite în toate procesele de separare); *dupa tipul materialului*: **polimerice și anorganice** (ceramice, metalice); *dupa structura*: **poroase** (care posedă un sistem interconectat de capilare 10^{11} - 10^{15} pori/m², ce permit separarea selectivă a sistemelor moleculare sau coloidale, *dupa dimensiunea, forma și structura chimică*) și **dense** (neporoase, caracterizate prin viteze de transport mici); *dupa domeniul de aplicare*: de **microfiltrare** (MF), **ultrafiltrare** (UF), - **nanofiltrare** (NF), **osmoza inversă** (RO), **dializa** (D), **electrodializa** (ED), **distilare membranară** (DM), **pervaporatie** (PV) și **electroosmoza** (EO). Membranele poroase, la rândul lor se clasifică *dupa mărimea diametrului porilor (d)* în: membrane cu **macropori**: $d > 50$ nm; membrane cu **mezopori**: $2 < d < 50$ nm; membrane cu **micropori**: $d < 2$ nm. Corelația dintre diametrul porilor, procesul de separare și dimensiunea componentelor care penetrează membrana este prezentată în fig. de mai jos [9].



Reprezentarea relațiilor dintre procesele de separare și dimensiunea componentelor care penetrează membrana

În ceea ce privește distribuția porilor din structura membranelor poroase sau neporoase se disting următoarele tipuri, prezentate schematic în fig. 1.1. [9]: structura **simetrică (izotropă)**: conține pori cilindrici, drepti sau înclinați, uniform distribuiți sau microsferulite monodisperse; structura **asimetrică (anizotropă)**: este formată din micropori cu diametre variabile dispusi într-un strat foarte subțire cu grosimea de 0,1-1 μm numit **strat activ** și macropori neregulați care formează substratul macroporos, cu o grosime de 100-200 μm; de asemenea o astfel de structură este dată și de microsferulite, cu dimensiuni variabile dispuse în mai

multe straturi; structura **compozita**: natura chimica a straturilor este diferita (are un strat activ compact, simetric sau asimetric, un strat intermediar de legatura si un substrat macroporos). Pe langa criteriile de clasificare mentionate anterior, in functie de geometria suprafetei de separare, membranele sunt clasificate in urmatoarele categorii: plane; tubulare propriu-zise: $d_{\text{interior tub}} > 5 \text{ mm}$; tubulare tip capilare: $0,5 \text{ mm} < d_{\text{interior tub}} < 5 \text{ mm}$; tubulare tip fibre canal (hollow-fiber): $d_{\text{interior tub}} < 0,5 \text{ mm}$.

Metode de obtinere a membranelor

Membranele se pot obtine atat din substante organice cat si anorganice. Din categoria substantelor organice, cei mai utilizati sunt polimerii : polietilenă, polipropilenă, polistirin, policlorura de vinil, polivinilalcool, cauciuc (natural , butadienic), acetat de celuloză, polietilentereftalat și mulți alții. Polimerii au unele caracteristici care îi fac foarte bune materiale pentru prepararea de membrane: stereozometria, flexibilitatea lanțurilor, masa molară , interacțiunea între lanțuri. Pe lângă permeabilitatea pe care trebuie sa o asigure viitoarei membrane, polimerii trebuie să aibă stabilitate termică și chimică (rezistență la solvenți, cloruri, pH la valori extreme). În majoritatea cazurilor, polimerii trebuie să aibă o bună rezistență mecanică, în special în cazul membranelor care nu sunt așezate pe un suport. Uneori se apelează la copolimeri sau la amestecuri de homopolimeri. Metodele de obtinere a membranelor polimerice tin seama de specificul sistemului de separat si de mecanismul separarii. O mare importanta pentru obtinerea unei membrane cu destinatie data o are alegerea corecta a polimerului. Astfel, un rol esential il joaca afinitatea polimerului pentru componenta care penetreaza din amestecul de separat dar si de rezistenta chimica generata [1]. Proprietatile materialelor membranare polimerice sunt influentate de compozitie (interactiile polimer-solvent respectiv polimer-solvent afecteaza conformatia lanturilor polimerice) si de temperatura. Morfologia materialului polimeric (cristalin, sticlos, amorf) utilizat la prepararea membranelor afecteaza direct permeabilitatea acestora. Cele mai importante metode de obtinere a membranelor, in functie de tipul acestora sunt:

- *Membrane microporoase neutre*: reprezinta cea mai simpla forma de membrane, fiind asemanatoare cu filtrele clasice ca mod de separare si transport de masa. Au o compozitie uniforma cu orificii între 1nm și 20μm. În general sunt utilizate la separări mai simple, particulele ce trebuie separate având dimensiuni foarte diferite, ceea ce le face ușor de separat. Prezinta aplicatii in microfiltrare, ultrafiltrare, dializă. Se obtin atat din materiale anorganice cum ar fi ceramicele, grafitul, metalele si aliaje ale acestora, oxizii metalelor, cat si din materiale organice din clasa polimerilor, prin una din urmatoarele cinci metode: sinterizare; laminare; iradiere; inversie de faza; depunere de straturi subtiri;

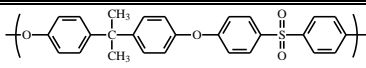
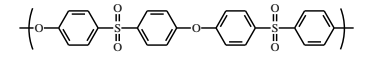
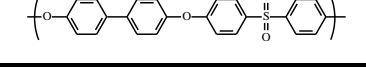
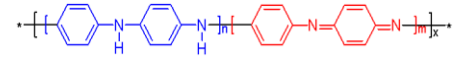
- *Membrane neutre omogene* - sunt numai filme dense caracterizate prin faptul ca gradul de separare a speciilor chimice din solutie si viteza de transport al acestora sunt in corelatie directa cu difuzivitatea si concentratia lor in matricea membranei [47-48]. O proprietate importanta a membranelor omogene este aceea ca ofera posibilitatea separarii compusilor cu dimensiuni si difuzivitati similare doar pe baza diferentelor de concentratie (solubilitate) in film. Se obtin atat din materiale anorganice cat si dintr-o gama diversa de polimeri. Ca materiale anorganice se utilizeaza sticla si cateva metale – paladiu, aliaje (paladiu-argint, paladiu-ytriu), argint si nichel [49] - din care se realizeaza filme dense cu grosimi de 10 - 50 μm prin sinterizare sau laminare. Filmele omogene polimerice, in forma plata sau tubulara (hollow-fiber) se obtin din polimeri amorfi cu stabilitate termica si chimica deosebita, ca de exepu esterii de celuloza si poliamidele. Structura amorfa a polimerilor asigura selectivitate si transfer de masa superioare celor inregistrate in cazul polimerilor reticulati sau cu structura cristalina [53]. Datorita selectivitatii deosebite ale membranelor omogene polimerice, acestea se aplica in procese de separari de gaze, pervaporatie si osmoza inversa.

- *Membrane asimetrice* - Sunt alcătuite dintr-un strat gros de material poros (100-200μm) peste care este așezată o membrană neporoasă sau poroasă de grosime mică (0,1-1μm). Stratul gros poros îi conferă rezistență mecanică bună fără a influența proprietățile de transport ale membranei; stratul subțire conferă selectivitate, proprietăți de transport și reprezinta membrana propriu-zisă. Acest tip de membrană se pretează la procesele de separare care se petrec sub influența diferenței de presiune: osmoza inversă, ultrafiltrarea, separări de gaze. Membranele asimetrice pot fi alcătuite și din 3 straturi: stratul poros de grosime mare la mijloc, stratul poros de grosime mică (membrana) în partea inferioară iar a doua membrană, neporoasă, de grosime mică, deasupra. Acest „sandwich” formează o membrană compozită. Practic membranele compozite sunt noi materiale membranare, cu aplicatii in ultrafiltrare, obtinute din amestecarea a doi polimeri care combina proprietatile celor doi polimeri. [55]. Avantajele potentiale ale acestui tip de membrane sunt: Prepararea stratului poros se poate realize prin diferite metode; Grosimea filmului poate fi riguros controlata si reproducuta; Stratul poros poate fi preparat din membrane ce nu prezinta fenomenul de

compactare; Porii stratului trebuie sa fie mai mici decat grosimea stratului aplicat. Grosimea stratului fin, activ este cuprinsa intre 0,05-0,1 μm .

- *Membrane schimbatoare de ioni* - se definesc ca suporturi realizate din matrici polimerice care au incarcatura ionica pozitiva sau negativa. Membranele cationice contin in matricea polimerica grupari incarcate negativ de tipul: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$ [56] si sunt permeabile pentru cationi. Membranele schimbatoare de ioni au structura microporoasa sau omogena, in functie de natura polimerului si metoda de obtinere. Se cunosc in prezent trei metode distincte de realizare a acestui tip de membrane: polimerizarea sau policondensarea monomerilor care contin sau pe care se grefeaza ulterior grupari ionice; introducerea de grupari ionice pe filme polimerice preformate; introducerea de grupari ionice in lantul polimeric, urmata de dizolvarea polimerului si peliculizarea solutiei polimerice sub forma de film. Din punct de vedere al utilizării osmoza inversă este complementară tehnologiei care utilizeaza membrane schimbătoare de ioni;

- *Membrane polimerice* - constituie cea mai larga categorie de material filtrante comercializate si aplicate la nivel de laborator dar si industrial. Astazi, etapele si fazele de separare, cu membrane polimerice, ocupa un loc deosebit in cadrul proceselor de obtinere a diverselor produse, fiind justificate prin: obtinerea de produse cat mai pure; reducerea pierderilor de material; recuperarea avansata a diverselor substante din efluentii; reducerea consumului de energie electrica; evitarea poluarii aerului si apei; modernizarea proceselor tehnologice. Printre materialele polimerice cel mai frecvent utilizate in ultimul timp se numara polisulfonele, polietersulfonele, polianilinele, polifenilensulfonele, etc.

Denumire	Formula moleculară
Polisulfona (PSf)	
Polietersulfona (PES)	
Polifenilensulfona (PPSF)	
Polianilina (PANI) (forma „emeraldine base”)	

Utilizarea pe scara larga a polisulfonelor (clasa de polimeri termoplastici amorfi) pentru prepararea membranelor microporoase, dense si compozite, este justificata de performantele acestor polimeri: solubilitate ridicata in solventi aprotici polari si deci posibilitati mari de obtinere a membranelor prin inversie de faza; rezistenta termica pana la aproximativ 200⁰C; rezistenta chimica pe intreg domeniul de pH si in medii oxidative; rezistenta mecanica; selectivitatea polisulfonei pentru amestecurile de gaze. Şi alte materiale polimerice au devenit importante in prepararea membranelor datorita proprietatilor mecanice bune, rezistentei termice bune, stabilitatii chimice [65] cum ar fi polietersulfonele (PES), polivinilidenfluorura (PVDF), poliacrilonitrilul (PAN). Membranele preparate din materialele sus-mentionate nu prezinta proprietati hidrofile foarte bune si se colmateaza foarte repede datorita interactiilor hidrofobe intre solut si membrana. In general toate aceste modificari au condus la obtinerea unor membrane cu grad mai scazut de colmatare, fluxuri crescute. Introducerea unui aditiv adecvat (organic sau anorganic) ca fiind al treilea component in prepararea membranelor in solutia initiala polimerica s-a constituit ca o metoda convenabila si eficienta de obtinere a unei membrane cu o anumita structura si proprietati bune de permeabilitate. Unii cercetatori [74,75] au realizat o serie de studii asupra performantelor membranelor in care au utilizat polietilenglicolul (PEG) sau polivinilpirolidona (PVP).

2.1.2. Caracterizarea membranelor

Etapă de caracterizare a membranelor este la fel de importanta ca si cea de preparare, in stabilirea celui mai eficient proces de separare membranara. Caracterizarea completa a membranelor consta in determinarea parametrilor fizico-chimici, termomecanici si hidrodinamici ai acestora. Metodele de caracterizare se clasifica in: metode comune tuturor tipurilor de membrane prin care se cuantifica proprietatile termomecanice si electrice, comportarea fata de solventi, rezistenta chimica, etc.; metode specifice unor structuri membranare, si anume: (a) pentru membrane poroase si respectiv dense; (b) pentru membrane schimbatoare de ioni.

Specificitatea metodelor in corelatie directa cu structura membranara este data de faptul ca prin membrane poroase se separa compusi aflati in suspensie, compusi macromoleculari dizolvati, micromolecule, ioni, etc., pe baza unui gradient de concentratie sau de presiune, iar prin membrane

neporoase se separa gaze si substante in stare de vapori, determinante fiind difuzivitatea si solubilitatea acestora. Cele mai uzuale metode de caracterizare a membranelor poroase si neporoase sunt:

- *Metode de caracterizare a membranelor poroase*- semnificative pentru membranele poroase sunt caracteristicile referitoare la: dimensiunea si distributia porilor dupa raze; fluxuri de solutie, solvent sau solut, grad de retentie, selectivitate. Dimensiunile porilor, forma si distributia acestora influenteaza direct porozitatea, caracteristica comuna tuturor membranelor in care forta motrice este gradientul de presiune sau de concentratie. Porozitatea (ε) reprezinta fractia de goluri din structura membranei si se calculeaza ca raport intre volumul tuturor porilor si volumul aparent al membranei:

$$\varepsilon = \frac{(V-V')}{V}, \quad (1.1)$$

unde: V = volumul aparent al membranei (cm^3); V' = volumul real al membranei (cm^3)

Deoarece nu toti porii detectati pe suprafata activa a membranei comunica si cu cealalta fata a acesteia (pori inchisi), in analiza structurala membranara se diferentiaza trei notiuni de porozitate [86]: totala (ε); efectiva (ε_E); eficace (ε_e). Porozitatea totala (ε) se determina conform formulei prezentate mai inainte. Porozitatea efectiva (ε_E) este data de raportul dintre volumul porilor deschisi (V'') si volumul aparent al membranei (V), iar porozitatea eficace (ε_e) reprezinta fractia de pori care participa la transferul de masa si se calculeaza prin raportarea volumului porilor deschisi (V'') la volumul total al porilor ($V - V'$). Porozitatea membranelor se determina prin **metode de permeabilitate, de adsorbție prin trasarea izotermei Brunauer-Emett-Teller (BET)** si prin **penetrometrie**. Acestea sunt metode clasice, deschise detaliat in literatura de specialitate [87-88].

Determinarea dimensiunii porilor si distributia lor dupa raze corelata cu datele de porozitate ofera o imagine suficienta pentru interpretarea structurii fizice a membranelor. Metodele cele mai utilizate pentru analiza porilor dupa marime si distributie sunt: metoda presarii aerului (bubble-point); determinarea permeabilitatii lichidelor si gazelor; porometria cu mercur; microscopia electronica.

a) *Metoda presării aerului* are ca principiu determinarea diferenței de presiune, Δp , necesara formarii primelor bule de gaz (bubble-point), la trecerea aerului prin membrana imbibata intr-un lichid de referinta (de obicei, apa) [89]. Din ecuația Laplace se calculează **raza maxima a porilor**:

$$r_p = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta p} \cdot \cos \theta, \quad (1.2.)$$

unde: r_p = raza porului; γ = tensiunea superficiala la interfata lichid-aer; Δp = diferenta de presiuni; θ = unghiul de contact.

Dezvoltarea acestei tehnici prin masurarea in mod continuu a debitului unui gaz in functie de presiune prin membrana in stare umectata si apoi in stare uscata, permite determinarea marimii si distributiei tuturor porilor.

b) *Permeabilitatea lichidelor* exprimata ca flux hidrodinamic al acestora la aplicarea unui gradient de presiune, ofera posibilitatea determinarii razei medii a porilor din ecuatia Hagen-Poiseuille, adaptata de Vellicangil si Howell pentru membrane asimetrice [90]:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r \cdot \Delta p}{3 \cdot \pi \cdot \eta}, \quad (1.3.)$$

unde: J = fluxul hidrodinamic; r = raza medie a porilor; Δp = diferenta de presiune la masurarea fluxului J ; η = vascozitatea lichidului de referinta. O varianta a acestei metode o reprezinta masurarea permeabilitatii unui gaz prin membrana studiata (metoda Poiseuille-Knudsen) [90] din valoarea determinata calculandu-se raza medie a porilor.

c) *Tehnica penetrării mercurului intr-o suprafata poroasa* este o alternativa a metodei presarii aerului [91]. Mercurul, sub presiune, penetreaza o membrana uscata, determinandu-se la fiecare valoare de presiune volumul de mercur penetrat. Reprezentarea grafica a functiei $V = f(\Delta p)$ ilustreaza distributia porilor dupa marimea razei.

d) *Microscopia electronica* ofera posibilitatea vizualizarii structurii poroase a membranelor [92]. Spre deosebire de microscopia electronica cu baleiaj, prin analiza suprafetei superioare inferioare si a sectiunii transversale reda o imagine clara a structurii generale a membranei. Din aceasta rezulta grosimea stratului activ si macroporos si se pot face estimari ale porozitatii si distributiei porilor dupa marimea razei. Recent si-au facut aparitia, si sunt in curs de perfectionare, metode noi de caracterizare a membranelor din punct de vedere al marimii si distributiei porilor si anume: permporometria, termoporometria si permeatia selectiva [93]. Performantele membranelor din punct de vedere al capacitatii de separare si al caracteristicilor

de curgere sunt date de doua marimi fundamentale: flux si selectivitate. **Fluxul (J)** este definit in general ca fiind volumul de fluid care parcurge membrana in unitatea de timp pe unitatea de suprafata:

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad , \quad (1.4.)$$

unde: J = flux (l/m²h); V = volumul de fluid trecut prin membrana (l); S = suprafata membranei (m²); t = timpul (h). In particular, pentru studiul comparativ al unor membrane se determina si fluxul de solvent sau solut, exprimat ca volum sau masa din acestea raportat la suprafata si timp.

Luarea unei decizii privind utilizarea unei membrane intr-un anumit proces se bazeaza in primul rand pe caracteristica standardizata sub numele de "flux normalizat de apa distilata". Acesta este determinat din raportarea volumului de apa distilata care parcurge o membrana, intr-un timp determinat la o anumita diferenta de presiune:

$$J = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta p} \quad , \quad (1.5.)$$

unde: J = flux (l/m²h bar); V = volumul de apa distilata (l); S = suprafata membranei (m²); t = timpul (h); Δp = diferenta de presiune (bar).

De obicei, membranele sunt testate pentru determinarea fluxului normalizat de apa la o diferenta de presiune de 1 bar. **Selectivitatea** membranelor reprezinta capacitatea acestora de a retine la suprafata lor un singur component dintr-un amestec complex. Se exprima sub forma gradului de retentie (R), determinat conform formulei:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad , \quad (1.6.)$$

unde: c_f = concentratia de solut in fluidul de alimentare (% masice, g/l, moli/l); c_p = concentratia de solut in permeat (% masice, g/l, moli/l). Pentru membranele de ultrafiltrare, gradul de retentie chiar daca se refera la un parametru functional este utilizat in anumite conditii si pentru a reda informatii asupra structurii poroase membranare. Astfel, din reprezentarea grafica a gradului de retentie a unor substante etalon, in functie de masa lor moleculara se deduce "masa moleculara maxima de excludere" a particulelor in proportie de peste 90%", notiune cunoscuta sub numele de "cut-off". Aceasta, exprimata in unitati de masa (kDa) este caracteristica principala a membranelor de ultrafiltrare. In mod similar, membranele de osmoza inversa sunt caracterizate prin determinarea gradului de retentie a componentilor unei solutii saline, in conditii standard de temperatura si presiune denumit "grad de rejectie".

- *Metode de caracterizare a membranelor neporoase*- Dimensiunile foarte mici ale porilor membranelor denumite generic "neporoase" (de acelasi ordin de marime cu al dimensiunilor moleculelor) nu face posibila determinarea exacta a marimii si distributiei acestora in structura fizica membranara. Pentru caracterizarea lor sunt particularizate metode de analiza care se refera la: analiza permeabilitatii difuzive; proprietati fizico-chimice ale polimerului utilizat la obtinerea membranei; comportarea la degradarea in plasma; analiza suprafetei de contact membrana-lichid de alimentare.

a) *Coeficientii de permeabilitate difuziva pentru lichide, gaze si vapori* se determina prin **metode manometrice, volumetrice, de masa si de concentratie**. Variatiile de presiune, volum, masa si concentratie la parcurgerea unei membrane neporoase, in conditii standard ofera date despre mecanismul de permeatie si permit stabilirea unor corelatii intre structura membranei si natura fluidului supus difuziei. S-au pus in evidenta astfel de corelatii mai ales in procesele de separare din amestecuri complexe a vaporilor de substante organice care au o afinitate deosebita pentru polimeri cu o anumita structura [94-95]. Analiza membranelor dupa aceasta tehnica a permis dezvoltarea unor domenii noi ca distilarea membranara si pervaporatia.

b) *Anumite proprietati fizico-chimice ale polimerilor* din care se realizeaza membranele neporoase permit evaluarea energiilor de activare (E_a) ale componentilor fluidului de alimentare la interactia cu acesta. Implicit se obtin informatii pe baza carora se elaboreaza modele structurale, de curgere si de separare difuziva. Semnificative pentru metoda de analiza luata in discutie sunt proprietatile strans legate de natura chimica a monomerului din lantul polimeric, ordinea de aranjare in macromolecula si distributia lanturilor polimerice in functie de masa moleculara.

Analiza termica diferentia (D.T.A.) este utilizata pentru calculul valorii temperaturilor de tranzitie sticloasa (T_g), de cristalizare (T_c), de topire (T_t) si de reactie chimica (T_r), iar **analiza prin calorimetrie diferentia DSC** (Differential Scanning Calorimetry) permite obtinerea de date legate de masele moleculare ale lanturilor polimerice si privitoare la compatibilitatea unor polimeri folositi in amestec pentru realizarea membranelor [96].

c) *Studiul comportării membranelor neporoase la degradarea în plasma incandescentă* duce la estimarea structurii fizice, grosimea stratului activ (δ) și a porozității (ϵ) din datele de transport ale gazelor generate pe parcursul analizei. Tehnica se bazează pe reacția netă a radicalilor superoxid O_2 din plasma cu polimerul din stratul activ descompus în gaze de tipul: CO , CO_2 , H_2S , SO_2 etc. [97].

d) *Analiza suprafeței de contact* a membranelor este cea mai eficientă pentru diferențierea structurii poroase de cea neporoasă. Se realizează prin tehnici spectroscopice: spectroscopie electronică pentru analiza chimică (ESCA), fotoelectrospectroscopie și altele [98].

2.2. Analizarea și stabilirea tipurilor de celule de biocombustie utilizate.

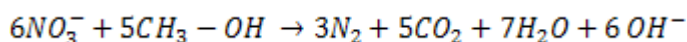
Dintre metodele convenționale de reducere a nitraților în stațiile de epurare, tratamentul biologic este cel mai utilizat fiind considerat unul din cele mai simple, sigure și eficiente metode. Unul din principalii compuși cu azot din apele reziduale este amoniul, care este îndepărtat prin oxidare aerobă la nitrit (NO_2^-) apoi la nitrat (NO_3^-) de către bacteriile capabile să oxideze nitrații. Totuși aceste procese biologice necesită atât un aport mare de oxigen cât și suplimentarea cu cantități mari de materie organică deci sunt mai puțin eficiente economic.

Cercetările, în ultima vreme, s-au îndreptat spre noi tehnologii care necesită un consum mic de energie sau care sunt capabile de a produce energie simultan cu epurarea apelor reziduale. S-a observat posibilitatea reducerii nitraților și sulfurilor utilizând tehnologiile pilelor de combustie microbiene (PCM) și bioelectroliză (CEM). Acestea fiind o nouă abordare în tratarea apelor reziduale având avantajul producerii de bio-energie (biogaz sau curent electric) din efluenți industriali toxici sau din materie organică, prin utilizarea de microorganisme.ⁱⁱ

În ciclul azotului (N_2) în natură, apar procesele de denitrificare și de disimilarea nitraților la azot. Prin procesul de denitrificare are loc reducerea graduală a nitraților (NO_3^-) la nitriți (NO_2^-), la oxid de azot (NO), la protoxid de azot (N_2O) iar în final la azot gaz (N_2). Pe când disimilarea nitraților la azot este un proces de retenție a azotului unde nitrații sunt transformați în alte specii anorganice de azot care sunt apoi disponibile pentru alte microorganisme.

În apele reziduale, bacteriile facultativ heterotrofe (*Nitrosomonas sp.*, *Nitrobacter*, *B. subtilis*, ș.a.), îndepărtează azotul prin 2 procese biologice: nitrificare urmate de denitrificare. Procesul de denitrificare, în cazul bacteriilor facultativ aerobe, presupune capacitatea lor de a prelua oxigenul necesar metabolismului propriu din moleculele de nitrați.ⁱ

Denitrificarea apare în momentul în care nivelul de oxigen din mediu este scăzut iar nitrații devin principala sursă de oxigen pentru microorganisme. Deci, procesul are loc în condiții anoxice, la valori ale oxigenului dizolvat mai mici de 0,5mg/L. Descompunerea bacteriană a nitraților (NO_3^-) presupune reducerea acestuia (prin preluarea de oxigen) la protoxid de azot (N_2O) și în final la azot gaz (N_2). Formula chimică care descrie reacția de denitrificare în prezența microorganismelor:ⁱ

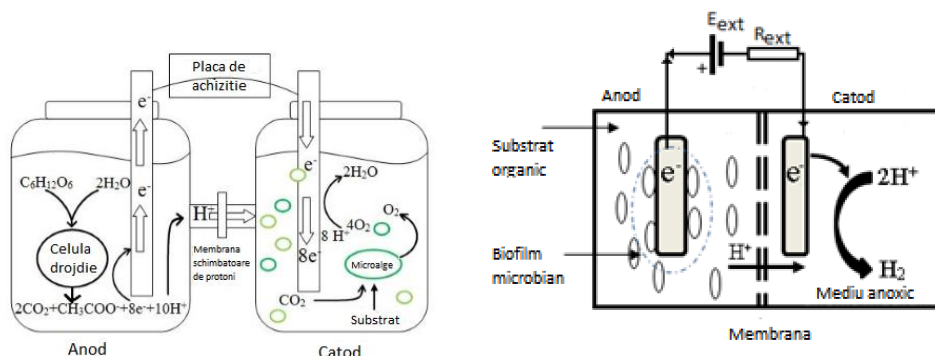


În exemplul de mai sus, se poate observa necesitatea utilizării unei surse de carbon pentru a stimula această reacție, această sursă de carbon poate fi dată de metanol, glucoză, acetați, ș.a. Valorile optime ale pH-ului de denitrificare sunt cuprinse între 7 și 8,5. Prin procesul de denitrificare, cum se poate observa și din reacția chimică, are loc creșterea alcalinității soluțiilor. Condițiile care afectează eficiența de denitrificare sunt: concentrația de nitrați, condițiile anoxice, prezența de materie organică, pH-ul, temperatura (denitrificarea apare între 5-30°C și ratele de denitrificare cresc direct proporțional cu temperatura, cantitatea de materie organică introdusă) și alcalinitatea mediului. Microorganismele denitrificatoare sunt, în general, mai puțin sensibile la substanțe toxice și schimbări bruște ale condițiilor de mediu regenerându-se rapid față de bacteriile nitrificatoare.^{i,xxvi}

Tehnologiile bioelectrochimice (celulele de bioelectroliză - CEM și pilele de combustie microbiene - PCM), au atras interesul cercetătorilor din toată lumea prin potențialul lor de utilizare în îndepărtarea poluanților din apele reziduale producând simultan energie^{ii,iii,iv,v,vi}. Cele două tehnologii sunt înrudite, ambele folosesc reacții catalizate de microorganisme. Microorganismele funcționează ca și catalizatori în reacții electro-chimice unde ionii de nitrit și nitrat pot fi utilizați în mod comutabil ca acceptori de electroni (reducerea azotului) de către bacteriile exoelectrogene din apele reziduale producând în același timp bioelectricitate sau biogaz.^{v,vi} Ambele tehnologii se bazează pe oxidarea materiei organice de către microorganisme exoelectrogene. Majoritatea sistemelor sunt formate din două compartimente (un anod și un

catod) care sunt separate de o membrană schimbătoare de ioni. Microorganismele, în compartimentul anodic, eliberează electroni electrozului anodic și protoni care difuzează prin membrana schimbătoare de ioni în compartimentul catodic. Electroza anodic este conectată la electroza catodic printr-un circuit electric extern iar electronii preluați la anod traversează circuitul electric extern spre catod unde sunt reduși la apă (în PCM) sau sunt reduși la hidrogen, amoniu, metan în cazul CEM.^{vii}

Un sistem tipic de celulă de biocombustie constă din 2 compartimente (un anod și un catod) separate de o membrană schimbătoare de protoni. Anodul este conectat la catod printr-un circuit electric extern prin care are loc traversarea electronilor (de la anod la catod datorită diferenței de potențial redox care există între soluții) determinând formarea de curent electric (I).



Model bicameral de pilă de combustie microbială având la anod o cultura de *Saccharomyces cerevisiae* și microalge în compartimentul catodic

Model pilă de electroliză microbială având catodul anoxic și microorganismele dezvoltate în compartimentul anodic

În cazul PCM, energia chimică a materiei organice din apa reziduală este convertită în energie electrică. În cazul CEM este necesară aplicarea unei surse externe de energie în plus față de energia produsă de sistem, pentru a genera un produs (ex: hidrogen, metan sau alte substanțe folositoare) în compartimentul catodic al sistemului.

2.2.1. Modele de celule (pile) microbiene de combustie

- *Sistem bicameral conventional* - este un model potrivit pentru investigarea de noi materii prime sau de procese microbiene specifice. Cele două compartimente sunt separate de o membrană schimbătoare de protoni (Nafion)^{viii}. În ambele compartimente este barbotat un gaz: la anod este barbotat azot pentru a menține un mediu anaerob specific dezvoltării bacteriilor, iar la catod este barbotat aer pentru a furniza oxigenul necesar soluției.^{ix,x} Concentrația oxigenului dizolvat, în compartimentul catodic, poate afecta performanța sistemului, cu scăderea puterii prin descreșterea nivelului de DO (oxigenul necesar) sau creșterea puterii prin utilizarea de oxigen pur. Compartimentele pot fi și amestecate cu un agitator pentru a menține condiții de omogenitate în reactor.^{xi} Dimensiunea și eficiența transferului de protoni a unei membrane schimbătoare de protoni, într-un sistem ca acesta, limitează de obicei producerea de putere. Deoarece CEM (membrană schimbătoare de cationi) este permeabilă la oxigen, la substrat și alte soluții chimice. Acest lucru poate ajuta la generarea de putere dar poate scădea eficiența coulombiană datorită pierderilor de substrat sau creșterea transferului de oxigen în compartimentul anodic. În multe studii, sistemul prezentat aici, a dus la producerea unei puteri între 35-45mW/m² independent de inoculul sau substratul utilizat.^{xii} Rezistența internă mare a acestui sistem (~1300Ω) este cauzată de spațiul mare aflat



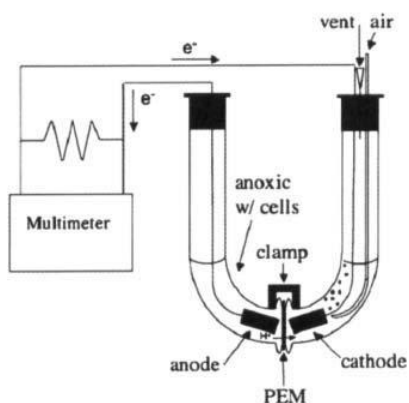
între electrozi și reacția de reducere ineficace a oxigenului dizolvat la catalizator. În cazul unor sisteme bicamerale similare s-a observat o producție de putere joasă 0,17mW/m² într-un sistem cu separator ceramic^{xiii} și de 14 mW/m² într-un sistem cu membrană de Nafion^{xiv}.

- *Sistem simplu pe bază de punte de sare*: Acesta este un model ușor de realizat care are o punte de sare ca sistem de conducție protonică.

Sistem setat să mențină condiții anaerobice în ambele compartimente prin izolarea cu cauciuc.^{xii}



Celula de biocombustie bicamerala separata de punte de o punte de sare ^{ix}.



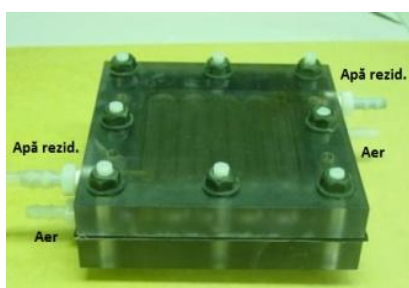
Celulă de biocombustie sub formă de U unde cele două compartimente sunt unite între ele direct cu o clemă. ^{xvi}

Puntea de sare este formată din agar și clorură de sodiu sau potasiu. Restul condițiilor sunt similare cu cele prezentate mai sus ^{ix}. În acest caz nu este necesară utilizarea unei membrane schimbatoare de cationi, modelul acesta (realizat și de Min în 2005 ^{xv}) constă dintr-o punte de sare formată dintr-un tub umplut cu agar și sare învelit cu capace găurite. Produc o cantitate mică de putere și ating numai $2,2\text{mW/m}^2$ într-un reactor inoculat cu bacterii reducătoare de fier, *G.metallireducens*. Puterea generată mică este un rezultat al rezistenței interne mari ($19,92\text{M}\Omega$) pe care au măsurat-o utilizând tehnica de spectrometrie de impedanță.

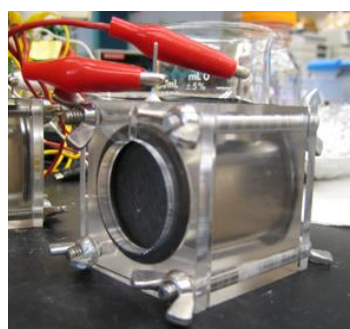
Un alt model simplu și elegant este reprezentat de un sistem de PCM sub formă de U ^{xvi}. Nu este nevoie de tubulatură pentru a conecta compartimentele anodice și catodice. Printr-un model eficace, cele două compartimente pot fi presate una de cealaltă dar ținute separate printr-o membrană CEM. Reactorul acesta a fost testat în producția de putere utilizând o cultură gram pozitivă de *Desulfotobacterium hafniense* care a produs o putere de până la 400mW/m^2 cu ajutorul unui mediator chimic (antrachinonă disulfat).

Datorită faptului că generarea de putere este dependentă de dimensiunea electrozilor, de CEM, de spaț iul dintre electrozi și alți factori, devine greu de determinat dacă o bacterie poate produce mai multă putere decât alta sau dacă generarea de putere este afectată de compoziția substratului, numai în momentul în care toate variabilele sunt controlate în sistem iar puterea nu este limitată de rezistența internă (precum CEM).

- *Celule de combustie microbiene plate* Acest model plat de celulă microbiană operează în mod continuu și arată ca o celulă de combustie convențională. Are o membrană schimbătoare de protoni prinsă între doi electrozi din hârtie de carbon. Pe ambele fețe sunt realizate canale pentru a permite trecerea apei reziduale și a aerului prin sistem ^{ix}.



Celula de biocombustie plata ^{ix}.



Celula de biocombustie monocamerala ^{ix}.

Celula a fost realizată deoarece este bine cunoscut faptul că celulele de combustie pe hidrogen produc mult mai multă putere decât un sistem de celule de combustie microbiene simplu datorită rezistențelor ohmice mici date de distanța mică dintre electrozi. Acest model a fost conceput de Min și Logan, în 2004, fiind o celulă de biocombustie plată cu o membrană de Nafion presată între anod și catod. Cele două plăci (de 15 cm lățime și 15 cm lungime și 2 cm grosime) au fost realizate cu o serpentină în interior care furniza curgerea prin sistem ducând la obținerea unui reactor în flux continuu. ^{xviii} Drumul de curgere prin compartimente a fost de 0,7cm lărgime și 0,4 cm adâncime, iar prin conversie, suprafața specifică a pilei în metri pătrați pe metru cub a fost de $250\text{m}^2/\text{m}^3$. ^{xvii} Acest reactor a produs 56mW/m^2 din apă domestică (246mg-COD/L – materie organică oxidabilă) și a îndepărtat 58% din COD la un timp de retenție hidraulic (HRT) de 2 h ($0,22\text{ml/min}$ rata de curgere; 164mg/L COD) cu o rată de aer de 2ml/min (având o rezistență fixă de 470Ω).

Din curbele densității de putere, s-a determinat densitatea de putere maximă ca fiind de 63mW/m^2 la un curent de $1,03\text{ mA}$ ($326\ \Omega$) în apă domestică. Densitățile de putere maxime atinse cu alte tipuri de substraturi, au fost: 286mW/m^2 – acetat; 242mW/m^2 – amidon; 220mW/m^2 – butirat; 212 mW/m^2 – glucoză și 150mW/m^2 – dextran. Densitățile de putere atinse pentru substraturile acestea, într-un reactor plat au fost mai mici decât cele atinse într-un reactor cubic (cu un spațiu între electrozi ceva mai mare – 2 cm), astfel concluzia este că dacă electrozii sunt prea apropiați puterea nu este optimizată. Probabil oxigenul care a difuzat prin membrană CEM a ajuns la biofilmul format pe suprafața anodului ducând la scăderea transferului electrogenic.^{xvii, xviii}

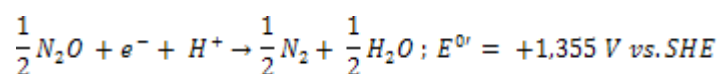
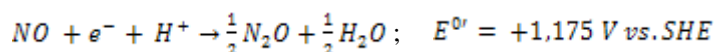
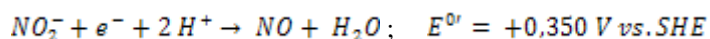
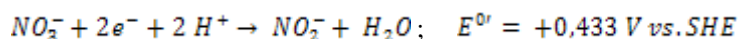
- *Celule de combustie microbiene monocamerale:* Acest tip de celulă de biocombustie este format dintr-o singură încăpere iar catodul este expus direct la aer. Nu există nici o membrană schimbătoare de protoni iar catodul este expus cu o parte la aer și cu celaltă parte la soluția apoasă (în interior). Anodul, unde are loc dezvoltarea bacteriană este pe partea opusă, închisă etanș ca aerul să nu poată intra în sistem. Acest sistem este considerat cel mai bun, scăzând limitările cinetice datorate rezistenței transferului de sarcină.^{xix} Modelul simplu al reactorului permite cercetarea mai multor factori care afectează producția de putere. Reactorul sub formă cubică a constatat dintr-un singur bloc de 4 cm de material care a putut fi autoclavat, găurit în interior și producând un compartiment de 3 cm diametru. Volumul din interior a fost de 28 ml , iar când cei doi electrozi au fost plasați pe părți opuse, volumul intern al reactorului a fost de $25\text{m}^3/\text{m}^3$. În partea superioară au fost realizate două orificii prin care reactorul a fost umplut și golit ușor. Cele două orificii au fost închise pentru a preveni intrarea oxigenului în reactor în timpul operării. În primul test făcut de Logan, anodul a fost din hârtie carbonică Toray (fără catalizator) iar catodul din fibră de carbon cu un catalizator de $0,5\text{mg/cm}^2$ Pt. Astfel primul sistem de genul acesta era acoperit de o membrană schimbătoare de protoni (Nafion™117). Membrana a fost activată inițial iar apoi presată la cald, 140°C la 1780kPa timp de 3 minute , direct pe catod.^{xx}

În cazul utilizării glucozei ca substrat, s-a obținut o putere de $494\pm 21\text{ mW/m}^2$ ($12,5\pm 0,5\text{W/m}^3$) în absența CEM-ului și $262\pm 10\text{mW/m}^2$ ($6,6\pm 0,3\text{W/m}^3$) în prezența CEM-ului.^{xxi} Utilizând apa reziduală domestică în sisteme PCM fără CEM s-a generat $146\pm 8\text{mW/m}^2$ ($3,7\pm 0,2\text{W/m}^3$) iar cu CEM $28\pm 3\text{mW/m}^2$. Eficiența coulombiană (C_E) pentru degradarea glucozei a fost de $40\text{-}55\%$ (CEM) sau de $9\text{-}12\%$ (fără CEM). S-a observat că membrana schimbătoare de cationi (CEM) afectează mult potențialul catodic, producând $0,425\text{V}$ (fără CEM) și $0,226\text{V}$ (în prezența CEM). Au fost realizate și alte teste cu acetat ca substrat sau butirat în prezența și absența CEM-ului. Acetatul a produs aproximativ aceeași cantitate de putere (506mW/m^2 sau $12,7\text{ W/m}^3$) ca și glucoza, pe când butiratul a produs o putere mai mică (305mW/m^2). C_E au fost mai mari pentru acetat ($9,9\%$ la $31,4\%$) față de butirat (15% la $7,8\%$).^{xx}

Recent s-a demonstrat posibilitatea utilizării acestor tehnologii în denitrificarea apelor de suprafață și apelor reziduale^{xxii}. O metodă ar fi utilizarea azotului în compartimentul anodic pentru a avea loc simultan îndepărtarea nitraților din ape cu producerea de energie prin utilizarea substanțelor organice ca donori de electroni.^{xxiii, xxiv} O altă posibilitate de reducere a nitraților ar fi utilizarea lor în compartimentul catodic unde sunt reduși la suprafața electrodului catodic (acceptori finali de electroni).^{xxv}

Pentru aplicațiile practice a sistemelor bioelectrochimice este necesară dezvoltarea de structuri noi (arhitecturi) care pe lângă producerea de puteri cu valori maxime și eficiențe coulombiene mari trebuie să fie și economice din punct de vedere al materialelor utilizate și al manoperei astfel încât să poată fi implementat la scară mai mare.

Tensiunile electromotoare standard a reacțiilor implicate în reducerea nitraților la azot molecular (față de electrodul standard de hidrogen – SHE) sunt următoarele^{xxix}:



Sistemele bioelectrochimice studiate în generarea de energie și degradarea materiei organice pot fi clasificate astfel:

2.2.2. Pile de combustie microbiene (PCM)

- *PCM Bicamerale* – aceste sisteme bioelectrochimice care cupleză oxidarea unui donator de electroni la anod cu reducerea unui acceptor de electroni (cu potențiale înalte de reducere), la catod sunt catalitic susținute de microorganisme ce pot fi utilizate pentru una sau ambele reacții oxido-reducătoare. Procesele duc la eliberarea de energie putând astfel fi utilizate ca surse de energie. S-a demonstrat posibilitatea utilizării nitraților ca acceptori de electroni catodici, ținând cont că tensiunea electromotoare teoretică de reducere a nitraților (+0,78V) este mai mare decât tensiunea electromotoare de reducere a oxigenului în aer (+0,42V)^{xxvi}, putând îndepărta simultan sursele de carbon (la anod) și nitrații (la catod).^{xxvii}

Reducerea nitraților, în compartimentul catodic, poate fi realizată prin utilizarea unor compuși anorganici precum hidrogen sau sulf elementar care pot fi utilizați ca furnizori principali de electroni.^{xxviii} În același timp, costurile energetice necesare introducerii acestor compuși în mediu pot fi drastic reduse prin utilizarea de bacterii capabile să utilizeze direct electrodul catodic ca sursă donoare de electroni, precum bacteriile din specia *Geobacter*.^{xxix}

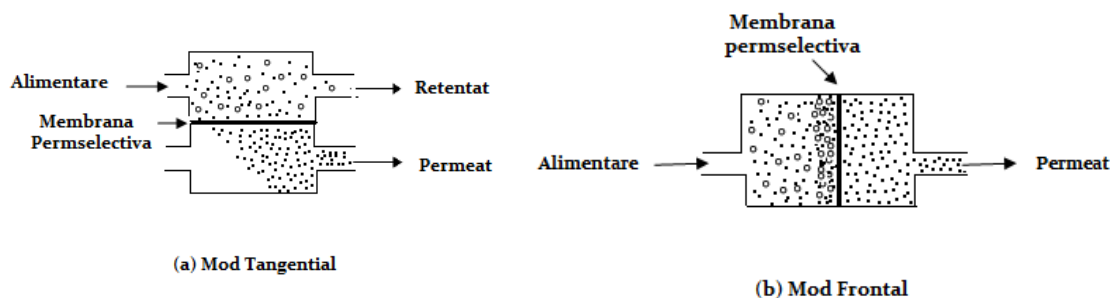
- *PCM Monocamerale* – s-a studiat și posibilitatea utilizării sistemelor monocamerale unde anodul conținea mediul cu microorganisme facultativ anaerobe, preluate dintr-o stație de epurare, iar catodul, deșu cu un catalizator de Pt/C de 0,5mg/cm² se afla în contact direct cu aerul. În acest caz s-au obținut eficiențe de îndepărtare a nitraților de aprox. 85% pe oră (pentru o concentrație de nitrați de 8 mM)^{xxx}. S-a studiat de asemenea posibilitatea utilizării a două culturi de microorganisme în celula monocamerală pentru a efectua simultan nitrificare și denitrificare împreună cu generarea de curent electric. În prima fază a fost inoculat catodul (având o depunere de catalizator de Pt de 0,5mg/cm²) cu o cultură de microorganisme nitrificatoare *Nitrosomonas europaea* după care în compartimentul anodic s-au introdus mediul de cultura cu bacterii exoelectrogene.^{xxxi}

2.2.3. Pile de bioelectroliza microbiene (CEM)

Acste sisteme bioelectrochimice sunt de fapt pile de combustie microbiene (PCM) modificate prin aplicarea unui mic supliment de energie electrică (proces electrolitic) la catodul celulei care duce la transformarea substratului organic biodegradabil în biohidrogen sau alte substanțe folositoare precum metan.^{xxxii} Prin aplicarea unui potențial extern la biocatot, microorganismele vor prelua electronii de pe electrod și îi vor folosi pentru a reduce sau oxida diferiți compuși din mediu. În acest caz, procesul de denitrificare poate fi de două feluri, autotrof – în funcție de prezența sau absența hidrogenului în mediu și heterotrof caz în care îndepărtarea nitraților are loc când sunt introduse în mediu cantități considerabile de carbon organic. Procesul autotrof este considerat mai fezabil deoarece nu necesită suplimentarea continuă de carbon iar în procesele de tratare a apei potabile sursa de carbon se află în cantitate mică. Procesul bioelectrochimic de reducere a nitraților la biocatot depinde în special de potențialul aplicat și de tipul de microorganisme implicate.^{xxxiii}

2.3. Evaluarea fezabilității utilizării unor metode hidrodinamice de prefiltrare și analizarea și stabilirea metodelor de spălare hidraulică și chimică a filtrelor pentru ultrafiltrare –UF- și osmoză inversă –OI

În procesele membranare se disting două tipuri de curgere posibile: mod frontal (curgere tip piston); mod tangential. Reprezentarea acestora poate fi vizualizată în figura



2.1.

Fig.2.1. Tip de curgere în procesele membranare

Fluxul de permeat în timp poate fi influențat în sensul scaderii, de apariția unor fenomene de polarizare de concentrație și a colmatării (depunerea de solut în interiorul sau la suprafața porilor membranei – figura 2.2.).

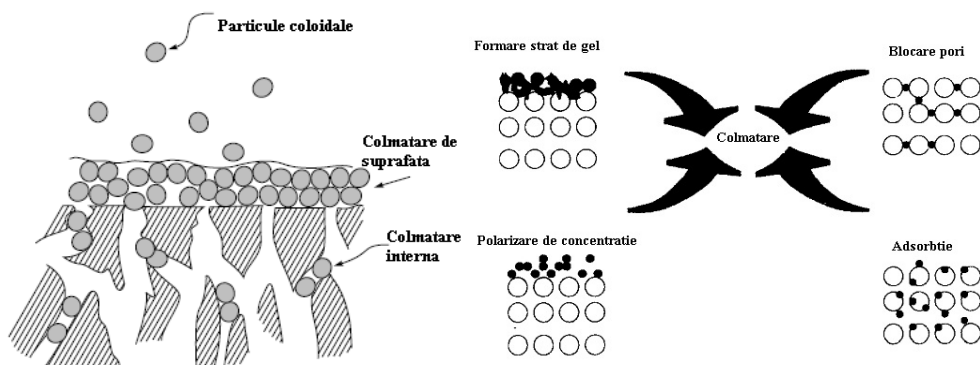


Fig.2.2. Fenomenul de colmatare in procesele membranare

Fig.2.3. Diferite tipuri de mecanisme de colmatare in corelatie cu caracteristicile contaminatilor si caracteristicile membranei

Termenul de colmatare grupeaza trei fenomene (fig.2.3.): • adsorbția macromoleculor la contactul cu membrana • obturarea mecanica a porilor când dimensiunea moleculor de solut este apropiata de cea a porilor • formarea unui gel/turta datorita cresterii concentratie moleculor de solutie la suprafata membranei. Cel mai sever, acest lucru se întâmplă la micro și ultrafiltrare. În acest caz fluxul de permeat poate să scadă până la 5% din fluxul de la începutul funcționării. Această problemă este mai puțin gravă la separările de gaze și la pervaporare. Pentru diminuarea colmatării porilor trebuie asigurata curgerea tangentiala la suprafata membranei.

Procesul de colmatare se produce in doua etape: **colmatarea statica** – prin formarea unui strat de adsorbție, prin interactiuni fizico-chimice (ionice, hidrofobe) intre materialul membranelor si componentele din fluidul de alimentare; - **colmatarea dinamica** – prin formarea unui strat de gel polarizant, pe masura ce materialul rejectat se acumuleaza la suprafata membranei [1].

Rezistența totală la transportul prin membrană este alcătuită prin însumarea mai multor rezistențe la curgere :

R_m : rezistența membranei propriu-zise : membrana lasă să treacă numai anumite particule. Această rezistență se manifestă chiar de la începutul ciclului de funcționare.

R_{cp} : rezistența dată de polarizarea concentrației : apare datorită aglomerării moleculor reținute de membrană (cele care nu trec) în preajma membranei. Concentrația acestor molecule fiind foarte ridicată într-un strat adiacent membranei, ea va duce la fenomenul de polarizare a concentrației care constituie o rezistență suplimentară.

R_g : rezistența golului : dacă concentrația moleculor reținute devine foarte mare în preajma membranei, se poate forma un gel care opune rezistență la transportul prin membrană. Acest lucru se întâmplă mai ales la moleculele de proteine.

R_p : rezistența porilor blocați : uneori solutul nu trece complet prin membrană ci doar intră în pori și îi blochează pe unii dintre aceștia.

R_a : rezistența moleculor de solut ce se adsorb pe suprafața porilor.

Scăderea fluxului de permeat în timp are influență negativă asupra performanțelor economice de aceea fenomenele anexe sunt cercetate cu toată seriozitatea și se caută metode de a le reduce. Înfundarea membranelor este un fenomen extrem care duce la anularea fluxului permeat. Înfundarea se poate face cu precipitate organice (macromolecule, produse biologice), precipitate anorganice (săruri de calciu), alte particule. Înfundarea se petrece ca urmare a unor fenomene complexe : precipitare, adsorbție. Este influențată de concentrație, pH, tărie ionică, temperatură, interacțiuni specifice (legături de H, interacțiuni dipol-dipol). Grosimea stratului de adsorbție depinde de sistemul fluid de alimentare – material membranelor si poate fi controlat numai prin tratamente preliminare ale lichidului de tratat si/sau alegerea adecvata a membranei utilizata în proces, precum si asigurarea unei viteze tangentiale mari la suprafata membranei. Reducerea permeabilitatii hidraulice a membranei se datoreste in cea mai mare masura (> 74%) fenomenelor de adsorbție. Reducerea colmatării care diminueaza fluxul de permeat in timp se realizeaza printre altele prin spalare inversa (contracurent) sau, pentru cresterea turbulentei in cazul curgerii tangentiale se pot utiliza promotori de turbulenta [1] sau diverse sisteme cu membrana supusa unei tensiuni vibratorii (VSVP – vibratory shear-enhanced).

În timpul funcționării calitatea membranelor scade nefiind posibilă în mod practic niciodata stabilizarea caracteristicilor de filtrare ale acestora. Scăderea continuă a debitului filtrat a dus dezvoltarea și perfecționarea unor metode care să restabilească parțial calitatea membranelor și astfel creșterea duratei de viață a acestora. Principala metodă folosită este reprezentată de alegerea curgerii tangențiale cu rolul de a

curăța suprafața filtrelor de particulele blocate în straturile superficiale. Astfel, frecvența curățirii chimice a scăzut de la ore la zile însă productivitatea filtrării nu a fost posibilă decât prin creșterea vitezei de curgere ceea ce a indus și mărirea consumului de energie. Soluția identificată și care este utilizată și astăzi constă în obținerea unui strat turbulent în curgerea de la suprafața membranei unde, conform teoriei și practicii cunoscute, există un puternic gradient de viteză și deci eforturi de forfecare în lichidul aflat în mișcare. Metodele cunoscute și care sunt în continuare sub atenția cercetătorilor în vederea perfecționării sunt în principal: vibrarea membranei, rotația unui disc sau a unui cilindru la care s-au adăugat în timp introducerea de aer în curgere (curgere bifazică) alimentarea cu debit pulsator sau metode mecanice de introducere a unor oscilații în curgere pentru elementul filtrant. Alături de acestea sunt utilizate sisteme de spălare pentru creșterea duratei de viață a membranelor: spălarea în contra-curent cu lichid și aer, curățirea chimică, spălarea prin metoda osmotică – prin inversarea procesului.

Vibrarea membranei (Vibratory Shear Enhanced Process - VESP) – este un procedeu care îl loc să pompeze apă pentru a produce mișcarea membranei o vibrează direct pe aceasta; astfel are loc o mișcare de răsucire indusă sinusoidal pe suprafața membranei care împiedică adeziunea la aceasta a particulelor solide ori a floculanților. Metoda este eficientă energetic față de simpla curgere (accelerată) deoarece 99% din energie este utilizată în scopul prevenirii colmatării membranei fiind concentrată asupra suprafeței membranei față de metoda clasică în care 90% din energia consumată nu ajunge să fie utilizată nefiind disponibilă la suprafața membranei. Deci VESP are avantajul unei eficiențe energetice ridicate. VESP este o metodă potrivită pentru concentrații de particule sub 1 micron și coloidale.

Filtrarea dinamică (Dynamic Membrane Filtration - DMF) previne colmatarea prin crearea unor eforturi de forfecare generate forțele care se nasc între discuri solide mobile plasate între suprafețele fise ale membranelor (fig. 2.4.).

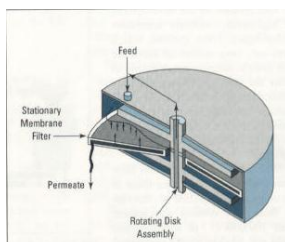


Fig. 2.4. Sistem DMF [125]

Avantajul acestei metode constă în posibilitatea de variere a eforturilor de forfecare la suprafața membranei odată cu viteza de rotație a discurilor. Metoda DMS este potrivită pentru fluide având concentrație mare de material (ex. separarea a două tipuri de proteine aproape identice). Sistemele de filtrare pot fi multietajate crescând astfel suprafața echivalentă.

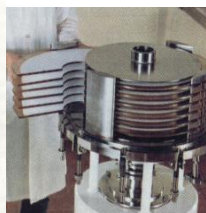


Fig 2.5 Sistem VFP [125]

Filtrarea cilindri rotitori (Vortex Flow Perfusion - VFP) este similară cu DMF dar spre deosebire de aceasta în loc să utilizeze forțuri de forfecare paralele provoacă vârtejuri toroidale (similar cu vârtejurile Taylor) pe suprafața membranei prin intermediul unui cilindru montat într-o carcasă fig.2.5. Membrana este plasată în carcasă, rotorul se învârtă iar vârtejurile create îndepărtează potențialele componente ce pot colmata membrana. Metoda permite creșterea stabilității procesului de filtrare și poate, ca și în cazul de mai sus, să fie optimizată prin varierea turației rotorului. Diferențele dintre metodele expuse constă în cantitatea de energie consumată. Astfel, metoda de vibrare este cea mai eficientă energetic (un dispozitiv specializat utilizează cca. 10 CP pentru a vibra o suprafață de membrană de cca. 1000 ft²) inclusiv pentru că poate fi utilizată în condiții avantajoase pentru lichide viscoase. Totuși, pentru anumite aplicații metodele utilizând rotația discurilor sau a cilindrilor poate fi prioritară datorită posibilității de obținere a unor mari eforturi tangențiale la viteze de rotație foarte mari a ansamblurilor rotitoare. Ca urmare metoda vibratorie este avantajoasă pentru volume mari de filtrare iar cea de rotație pentru volume mici. În plus se observă că metoda DMF este mai ușor transpus în dispozitive practice pentru volume de filtrare mai mari de vreme ce metoda VEP ridică probleme în utilizarea pentru cazuri în care încărcarea lichidelor este foarte variată.

O altă analiză asupra calității procedurilor de prevenire a colmatării membranelor consideră limitările în funcționare a membranelor (limitări ale valorilor funcționale în condiții limită, valori ale pH-ului mai mici ca 1 sau mai mari ca 12,5 precum temperaturi mai mari de 150°C). Din acest punct de vedere metodele DMF și VFP nu prezintă avantaje economice pentru debite mari așa cum sunt solicitate în cazul epurării apelor ci mai degrabă pentru aplicații din domeniul biotehnologiei unde produsele sunt scumpe dar reduse volumic. În mod particular metoda VESP nu sunt potrivite pentru presiuni de peste 600 psi (cca. 40 bar).

2.3.1 Stadiul cercetărilor teoretice și experimentale cu privire la metodele de reducere a gradului de colmatare a membranelor de filtrare

În funcție de etapele procesului de filtrare și al tipului de membrană utilizată (fineză filtrării) preocupările referitoare la păstrarea caracteristicilor membranelor și mărirea duratei de viață s-au diversificat. Pe lângă perfecționarea proceselor deja cunoscute și exemplificate mai sus au fost testate și metode noi care urmăresc reducerea colmatării membranelor fie mai buna curățare a acestora fie și una și alta.

2.3.1.1 Metoda vibrării membranei

Observațiile efectuate asupra rezultatelor vibrațiilor membranelor arată că această metodă schimbă morfologia straturilor superficiale ale acestora de la un strat uniform de particule ascuțite asemănător unei distribuții de ace la un strat mai neted care aparent are caracteristici hidrodinamice mai favorabile fluxului prin membrană [126]. În literatură sunt cunoscute preocupări referitoare la eficiența metodei aplicată pentru mai multe tipuri de membrane și diferite constituenți care provoacă colmatarea. În ceea ce privește potabilizarea apei din surse freatice care implică și desalinizare, în alegerea procesului (ex. osmoză inversă) trebuie luată în considerare prezența constituenților solubili precum sulfatul de calciu, sulfatul de bariu, carbonatul de calciu sau siliciul [127-129]. Deși pentru creșterea productivității procesului se recurge la modificarea pH-ului și utilizarea de substanțe antistratificare procentul de recuperare este limitat la cca. 85%. Una dintre metodele utilizate este și cea a vibrării (VSEP) pentru care există referințe limitate în ceea ce privește eficiența în cazul apei cu conținut ridicat de salinitate [130-131]. Utilizarea metodei de vibrație permite ca în cazul membranelor plasate într-o configurație de stack (fig. 2.6) eforturile tangențiale să fie de cca. zece ori mai intense în comparație cu cazul clasic al curgerii frontale prin membrană [131].

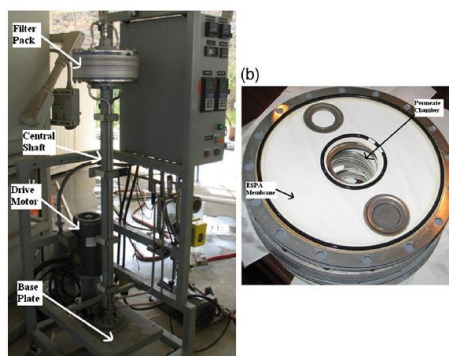


Fig 2.6 Unitatea VSEP LP (New Logic Research, Emeryville, California) [132]

Rezultatele experimentale au arătat o creștere a fluxului de permeat, încetinirea semnificativă a procesului de formare a siliciului coloidal pe suprafața membranei însă nu și o reducere a depunerilor de sulfat de bariu și deci nu s-a obținut o reducere clară a frecvenței de curățare chimică. S-a constatat că gradul de respingere a ionilor, metalelor și substanțelor coloidale este comparabil cu cel al membranelor circulare.

Un alt studiu orientat către evaluarea eficienței de utilizare a metodei VSEP (în diferite scheme de filtrare) pentru eliminarea fierului din apele reziduale (în cazul reactoarelor nucleare BWR – Boiling Water Reactor) [133] a arătat că osmoza inversă a permis o reducere a concentrației de fier cu mai mult de 99% și rezultate promițătoare cu privire la reducerea acidului boric din lichidele uzate. În condiții de filtrare în care se utilizează metoda osmozei inverse consumul de energie specifică este dependent de presiunea de alimentare, debitul de alimentare, fluxul de permeat și randamentul agregatului de pompare [134]. Odată cu introducerea metodei VSEP trebuie considerat și consumul de energie necesar motorului oscilant. Acesta conduce la triplarea consumului de energie față de cazul osmozei inverse clasice.

2.3.1.2. Metoda debitului pulsator

Problema curățării membranelor utilizate în diverse procese tehnologice de la industria farmaceutică la cea alimentară dar și pentru epurarea apelor uzate etc. are soluții mecanice precum cea a vibrării dar și hidrodinamice. Una dintre acestea este utilizarea unui debit pulsator obținut prin operarea unei electro-valve conectate la o duză plasată în fața membranei filtrante [135] – fig. 2.7 sau în alte configurații. În acest caz este necesară corelarea unor parametri precum: frecvența, viteza fluidului, durata de acționare distanța între duză și membrană. Scopul final este de a reduce consumul de substanță de curățire, deci de a reduce costurile de funcționare. Această metodă poate fi privită atât ca una de spălare a membranei cât și una de prevenire a colmatării.

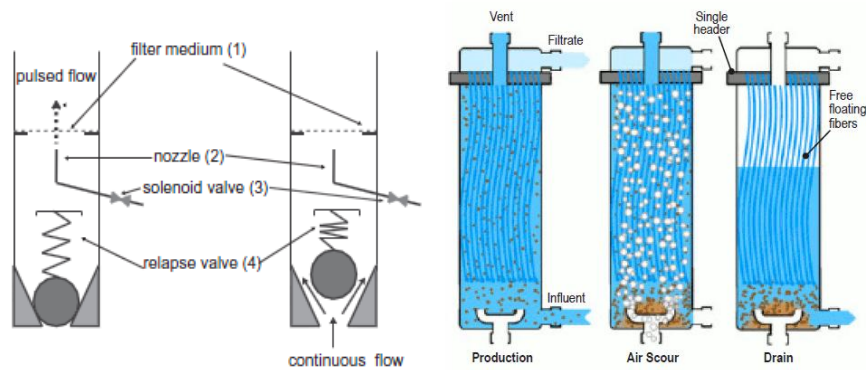


Fig. 2.7 Principiul de funcționare al metodei debitului pulsator [135]

Fig. 2.8 MegaPure Cartridge Operation Koch Membrane Systems (KMS)

Un debit pulsatoriu cu frecvența de 1 Hz este impus unei curgeri staționare. Astfel, eforturile de forfecare imprimare particulelor au valori crescute față de o curgere neperturbată. Creșterea calității procesului de filtrare are loc deoarece forțele oscilatorii pot induce o slăbire și rupere a legăturilor dintre particulele conținute în lichid și suprafața membranei [136-137]. S-a constatat că debite în regim de curgere laminar având frecvențe reduse reprezintă cazuri favorabile curățirii membrane ori prevenirii colmatării acesteia. Alte cercetări au studiat efectul curgerii turbulente la pereții tubulaturii care, la rândul ei, prezintă alte avantaje în ceea ce privește intensificarea eforturilor de forfecare la suprafața membrane [138-139]. Studiile recente se concentrează asupra calității elementului filtrant și nu asupra valorii debitului de permeat. Din acest motiv se acordă atenție procesului de pompare în care pompele utilizate sunt de tip volumic cu piston sau cu debit uniform urmate de dispozitive cu piston ori echipate cu electro-valve. Această soluție este necesară deoarece studiile inițiale prin care calitatea filtrării din punct de vedere microbiologic a fost evaluată printr-o metodă derivată din cea cunoscută ca fiind dezvoltată de EHEDG (European Hygienic Equipment Design Group) pentru testarea gradului de igienă a țevilor a arătat că soluțiile pur hidrodinamice sunt limitate din cauza adeziunii particulelor. Rezultatele experimentale arată că utilizând un debit pulsator se obține un grad de curățire a membrane cu cca. 18% mai ridicat față de cazul unui debit continuu cu valoare egală (pentru cazul filtrelor contaminate cu particule de 10 micrometri). De asemenea s-a constatat că pauzele dintre pulsările electro-valvei au o importanță relativă ridicată asupra curățirii membrane. S-a observat că prin scăderea pauzelor dintre pulsuri gradul de curățire crește.

2.3.1.3. Metoda oscilațiilor hidrodinamice

O metodă recent prezentată ca parte a procesului de ultrafiltrare (UF) și destinată lichidelor încărcate cu substanțe solide (cazul epurării apelor uzate) constă în fixarea cartușelor de fibre (hollow fiber) în partea de sus a sistemului de filtrare – fig. 2.8. În acest fel se obține o mai bună spălare cu aer și permite sedimentelor să se desprindă și ulterior să se depoziteze în partea inferioară a cartușelor sub influența vârtejurilor. Pentru cazul de față au fost utilizate membrane de PVDF cu dimensiunea porilor de 0,03 micrometri în varianta de curgere tangențială din exterior către interior. Poziționarea fibrelor permite aerului să pătrundă printre acestea neexistând zone fără barbotare. Sistemul permite o calitate a filtrării cu o toleranță a particulelor solide de până la 250 mg/L făcându-l potrivit pentru etapa de pretratere a apei în vederea osmozei inverse. Avantajul acestui sistem de pretratere constă și în reducerea frecvenței spălării chimice ceea ce duce la scăderea costurilor.

2.3.1.4. Metoda curgerii bifazice și trifazice

În literatură sunt evidențiate cca. 200 de articole publicate (între 1989-2013) și referitoare la aplicarea curgerii bifazice aer/lichid în procesele membranare cu scopul de a reduce polarizarea și infundarea membranelor [140]. Curgerea bifazică este utilizată ca promotor de turbulență și instabilitate a curgerii în modulele conținând membrane în procese ca microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea, osmoza inversă etc. Analiza soluției de curgere bifazică este orientată către cele două fenomene simultane: polarizarea care se manifestă la suprafața membrane și infundarea care poate avea cauze anorganice (particule) sau microbiene și organice care duc la scăderea debitului de permeat (în secțiunea dar și de-a lungul membranei) proporțional cu creșterea căderii de presiune pe membrană. Metodele cunoscute pentru creșterea duratei de viață și a productivității membranelor au constat în:

- utilizarea curgerii tangențiale în locul celei frontale peste membrană [141-142],
- funcționarea sub debitul critic [143],

- utilizarea unei curgeri secundare ori a unor precursori de turbulență [144-146],
- filtrarea dinamică prin utilizarea de componente mobile sau vibrație (vârtejuri Taylor sau Dean, debite pulsante - ultimele două fiind avantajoase în curgeri laminare pentru microfiltrare și ultrafiltrare - respectiv, vibrație – mai utilă în nanofiltrare și osmoza inversă [147].

Avantajele utilizării curgerii bifazice constau atât în posibilitatea eliminării bulelor în partea superioară a modului filtrant cât și în antrenarea acestora într-o curgere secundară în canalele membranei. În curgerile bifazice masa, impulsul și transferul de energie sunt sensibile la distribuția geometrică a componentelor în debit [148]. Distribuția geometrică depinde de volumul fracțiilor de gaz și lichid, de diferența de viteză dintre cele două faze, de proprietățile lichidului, de viteza de alunecare dintre faze cauzată de geometria canalului – deci nu este vorba doar despre o dependență față de regimul de curgere laminar sau turbulent [149]. În plus la interfața dintre lichid și gaz se manifestă în stratul limită forțe de inerție, capilaritate și eforturi de forfecare.

Curgerea bifazică lichid gaz se poate realiza în două feluri:

- în co-curent când lichidul și gazul curg în aceeași direcție cu aplicații la curățirea membranelor bio-reactoarelor sau membranelor circulare pentru MF sau UF [150-152];
- în contracurent când lichidul și gazul au sensuri diferite de curgere cu aplicații în curățirea membranelor din procesele de distilare;

În literatură sunt cunoscute mai multe studii teoretice și experimentale referitoare la curgerea în co-curent a gazelor și lichidelor pe verticală, orizontală sau în plan înclinat [153-155] și câteva referitoare la curgeri prin canale înguste drepte [156-157]. În aceste lucrări au fost prezentate tiparele de dezvoltare a curgerii formate în tuburi înguste de secțiune cilindrică sau rectangulară atât în curgeri ascendente pe verticală cât și pe orizontală – fig. 2.9 – în funcție de vitezele superficiale a lichidului (u_L) și a raportului dintre lichid/gaz $\theta = (u_G/u_L + u_G)$.

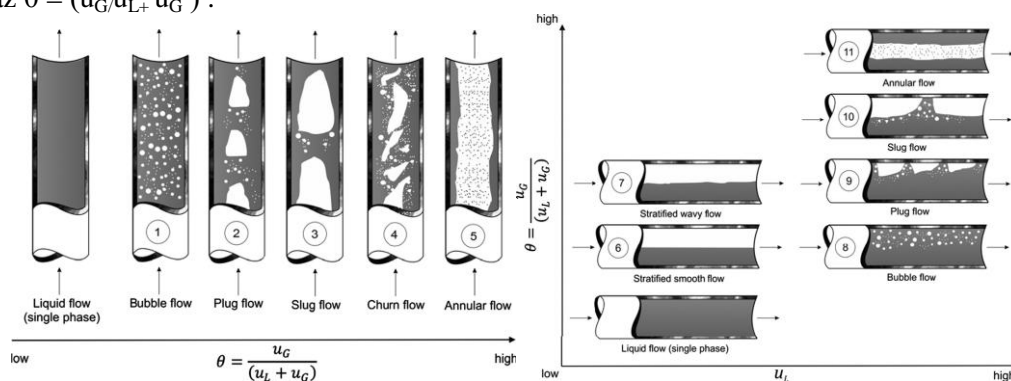


Fig. 2.9. Tiparul curgerii în tuburi cilindrice a. vertical; b. orizontal [154-155]

În figurile de mai sus tiparele descrise au următoarele semnificații:

a. în cazul curgerii pe verticală:

- Curgere cu bule (bubble flow) – gazul este uniform distribuit în lichid sub formă de bule acestea fiind bine definite ca entități cu tendința de concentrare spre centrul tubului;
- Curgere în blocuri (plug flow) – faza gazoasă apare intermitent sub formă de blocuri sau pistoane cu margini bine definite denumite uneori și bule Taylor;
- Curgere în formă de vierme (slug flow) – gazul se deplasează sub forma unor proiectile intermitente cu margini mai puțin nete asemănător cu cazul de mai sus dar cu frecvență mai ridicată;
- Curgere agitate (churn flow) – cu caracteristică mai haotică în care bulele Taylor devin alungite, înguste și dezvoltate dezordonat, similar ca în cazul precedent însă la debite mai ridicate;
- Curgere inelară (annular flow) – Faza lichidă se deplasează ca un strat continuu de-a lungul pereților tubului.

b. în cazul curgerii pe orizontală:

- Curgere stratificată uniform (stratified smooth flow) - la debite de lichid și gaz reduse în care lichidul se plasează la baza tubului iar gazul deasupra;
- Curgere stratificată cu oscilații (stratified wavy flow) - similar ca mai sus dar la debite mai ridicate;
- Curgere cu bule (bubble flow) - la debite mari ale lichidului față de cele ale gazului. Gazul este dispersat sub formă de bule care se deplasează cu o viteză similară cu cea a lichidului concentrându-se în partea de sus a tubului;
- Curgere în blocuri (plug flow) – blocuri alternante de gaz și lichid se deplasează în partea de sus a tubului;

- Curgere sub formă de vierme (plug flow) – similar ca mai sus dar cu blocuri de dimensiuni mai mari manifestate la partea superioară a tubului și care pot induce vibrații;
- Curgere inelară (annular flow) – lichidul curge într-un strat subțire de-a lungul peretelui tubului iar gazul curge în centru.

Se constată că tiparul curgerii crează diferite forme de bule [158-159] dar și de dimensiuni diferite care sunt influențate de forțele hidrodinamice – frecare, inerție, flotabilitate, portanță etc. Unele concluzii arată că pentru a obține eforturi de forfecare mai mari la peretele membranei curgerile cu tipare de tip "slug flow" sunt mai avantajoase față de cele cu bule dispersate [160]. Pe de altă parte, dacă se crește prea mult debitul și se atinge tiparul inelar, atunci eficiența obținerii de eforturi de forfecare scade.

O altă problemă care trebuie luată în considerare în studiul curgerilor bifazice este influența suspensiilor prezente în fluid asupra formei tiparelor de curgere a debitului de aer respective asupra formei bulelor (deoarece așa cum a fost amintit mai sus forma și mărimea bulelor influențează mărimea eforturilor de forfecare). Într-un fluid curat bulele se ridică păstrându-și forma (bulele de dimensiuni mici se comportă ca sfere perfecte) iar forțele de forfecare de la suprafața acestora induc un saia în care sunt împinse particulele solide fig. 2.11 [161]. Acest efect induce un gradient al tensiunii superficiale σ care se opune mișcării frânând bula aflată în mișcare ascensională și ducând chiar la imobilizarea acesteia.

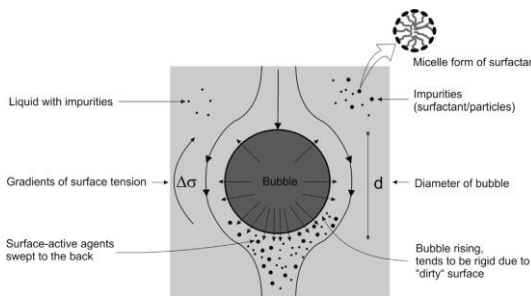


Fig.2.11 Interfața cu lichidul încărcat a unei bule rigide;

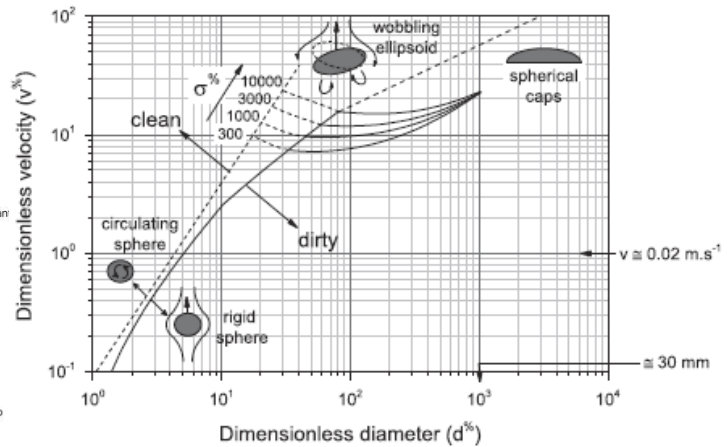
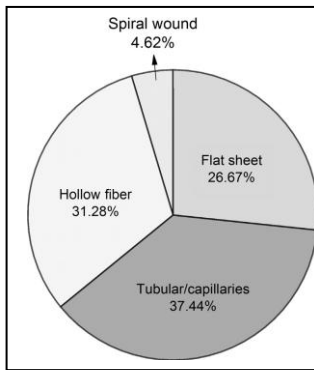


Fig.2.12 Efectul impurităților asupra formei bulelor [161]

(viteza sau coeficientul transferului de masă funcție de diametrul bulelor – funcție de valori de referință alese în raport cu proprietățile fizice ale bulelor și lichidului - apă). Bulele cu dimensiuni mari au alt comportament ridicându-se mai repede în lichid modificându-și forma fie căpătând o formă elipsoidală (oscilantă) fie de cap sferic fig. 2.12.

Pe baza datelor experimentale obținute pentru apă se pot determina aproximativ diametrele bulelor [162] pentru cazul unei bule rigide și sferice în lichid murdar - $d^{\%} \sim 8\sigma^{\%/4}$ - și diametrul de tranziție de cca. 1 mm de la care bulele devin foarte mobile - $d^{\%} \sim 2\sigma^{\%/2}$. De asemenea se poate determina o formulă generală pentru viteza unei bule [163] - $v^{\%} \sim 0,0712d^{\%/2}$. Pe baza acestor formule calculele au arătat că din cauza prezenței impurităților în apă schimbarea formei bulelor către elipsă oscilantă și cap sferic, viteza de ridicare crește de cca. cinci respective zece ori mai repede față de cazul fluidului curat și stagnant. Cunoșcând dimensiunile bulelor este posibil să se evalueze eforturile de forfecare induse. Deși teoria expusă se referă la un lichid stagnant totuși unele rezultate se pot extinde pentru aplicații în care se urmărește controlul colmatării elementelor filtrante optimizând mărimea bulelor și distanța față de perete în scopul optimizării procesului de control al colmatării și curățirii [164].

În practică utilizarea curgerilor bifazice se practică cele mai uzuale tipuri de membrane – fig. 2.13 [165]. În prezent sunt cunoscute relativ multe procese de filtrare de joasă presiune în care sunt aplicate curgerile bifazice (MF, UF și MBR). De asemenea sunt raportate din ce în ce mai multe aplicații pentru procese membranare desfășurate la presiuni ridicate sau în alte procese (electrodializă, membrane cu schimb de ioni). În general utilizarea curgerilor bifazice în procesele membranare limitează colmatarea și mărește debitul. Pentru MF și UF se obține o creștere a retentatului, se îmbunătățește fracționarea moleculelor și menține ingredientele esențiale sau mineralele ori proteinele păstrându-le nedeteriorate. Utilizarea gazului și promotorilor de turbulență se poate îmbunătăți performanța procesului membranar [166-167]. S-a raportat că prezența celei de-a treia faze poate crește debitele – acest caz fiind dependent de tipul modulului, modul de operare, tipul de alimentare și mărimea particulelor solide [168-170]. Se consideră că bulele de dimensiuni mai mari favorizează apariția eforturilor de forfecare. O mai bună distribuție a acestor bule mari poate fi obținută prin creșterea debitului de gaz.



Performanțele utilizării curgerii bifazice depind de: forma membrane, poziția modulelor, raportul dintre faza lichidă și faza gazoasă, viteza lichidului respective a gazului, tipul alimentării cu lichid, intensitatea de formare a bulelor, tipul de proces membranar. Bilanțul energetic al curgerii bifazice este în general pozitiv adică cererea de energie este redusă prin compensare cu reducerea de energie consumată pentru decolmatare [171-173].

Fig. 2.13 Tipuri de membrane pentru care se utilizează curgerea bifazică

2.3.2. Metode de spălare a membranelor

În principiu metodele de spălare a membranelor se referă la spălarea chimică și spălarea prin inversarea procesului de filtrare. Față de acestea există și metoda spălării utilizând curgerea bifazică.

2.3.2.1. Spălarea inversă

În literatură sunt cunoscute o serie de lucrări care se referă la variante ale procesului de spălare inversă a membrane fie prin oprirea procesului deci anularea valorilor pentru presiune și viteză fie prin aplicarea unui gradient de presiune asupra membrane pe partea de alimentare și a unei presiuni pe partea de permeat [174]. Procesul de colmatare depinde de calitatea apei din punct de vedere al naturii compușilor și concentrației acestora și de existența sau nu a unui proces de pretratare cum sunt filtrarea sau microfiltrarea [175-176]. Ulterior curățirea chimică se utilizează în scopul de a reduce mai mult gradul de colmatare din cauza ineficienței spălării inverse [177]. Utilizarea spălării inverse pentru osmoza inversă a fost considerat un proces imposibil din cauza sensibilității stratului active de la suprafața membranelor utilizate. Pentru a nu produce deteriorarea membrane spălarea inversă se permite doar în cazul în care presiunea de alimentare este mai mare decât presiunea permeatului. În acest caz atât presiunea osmotică cât și presiunea aplicată crează forțe care permit spălarea inversă. Procesul de spălare inversă depinde de forțele rezultate din diferențele de concentrație între cele două fețe ale membranei de osmoză inversă. Deci, pentru cazul general, sunt implicate patru mărimi: două concentrații și două presiuni care se manifestă pe cele două fețe ale membrane. Există mai multe metode pentru manipularea celor patru parametrii. Una dintre metode constă în injectarea unui puls de debit cu concentrație mare de salinitate în canalul de alimentare cu lichid [178]. Această operațiune inversează procesul către osmoza direct, întrerupând evoluția parametrilor inițiali. Altă metodă constă în presurizarea permeatului prin intermediul unui gaz forțând permeatul să curgă invers prin membrană [179]. În condițiile unui proces de osmoză inversă cu presiune înaltă spălarea inversă se intensifică prin introducerea unei soluții saline diluate în permeat și creșterea presiunii acestuia peste cea a procesului în derulare [180]. Alte studii s-au realizat utilizând procedura de scădere bruscă a presiunii pe partea de alimentare obținându-se o curgere inversă a permeatului în canalul de alimentare [181] sau pur și simplu stopând procesul de osmoză inversă [182-183]. Sunt cunoscute o serie de modele teoretice care, în afară de considerarea procesului de desprindere și deplasare a compușilor colmatanți, au arătat că spălarea inversă în procesul de osmoză inversă este dependent și de timp. Abordările teoretice sunt în prezent disponibile pentru curgeri 1D (pentru metoda care sopează procesul [183]) sau 2D [182]. În fig. 2.14 este prezentat modelul teoretic al unei membrane de osmoză inversă precum și profilele concentrațiilor în canalul studiat.

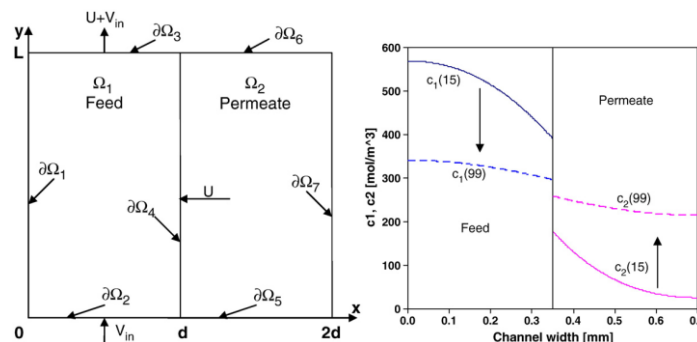


Fig. 2.14a.) Definierea modelului pentru spălarea inversă a unei membrane utilizată pentru osmoza inversă. Parametrii modelului 2D se prezumă nemodificați de-a lungul membrane; b) Concentrațiile lichidului de alimentare și a permeatului de-a lungul canalului la $t = 15s$ și $t = 99s$ (valorile sunt corespunzătoare pentru $C_f = 18,4 \text{ kg/m}^3$) [182]

Rezultatele sunt convergente cu cele raportate în urma experimentărilor scoțându-se în evidență dinamica schimbării de concentrație a lichidului de alimentare și a permeatului. Din punct de vedere al aplicațiilor industriale s-a constatat că în varianta de spălare inversă în care se aplică o presiune permeatului modificarea profilului concentrațiilor are un efect neglijabil față de cazul în care spălarea inversă are loc cu oprirea procesului. Totuși, apar ca necesare studii mai aprofundate la nivel teoretic mai ales pentru determinarea cu acuratețe a variației în timp a parametrilor procesului de spălare inversă, ceea ce ar duce la scăderea costurilor de operare prin scăderea timpilor de intervenție.

2.3.2.2. Curățirea chimică

Este procedeul de ultimă instanță prin care se urmărește decolmatarea membranelor. Stabilirea parametrilor procesului de spălare chimică trebuie să țină seama de alegerea agenților de curățire precum și de modul în care acești agenți sunt aplicați deoarece de aceste aspecte depinde refacerea productivității și reducerea colmatării ulterioare simultan cu scăderea timpului de curățire și a cantității de substanțe chimice utilizate.

Pe parcursul procesului de filtrare a apei prin metode membranare apare necesitatea de separare a compușilor secundari care conțin substanțe organice dizolvate (effluent organic matter – EfOM) în care se găsesc polizaharide, proteine, zaharide, acizi organici, componente celulare etc. [184] responsabile pentru bio colmatarea membranelor. Deoarece EfOM sunt în general mai mici decât porii membranelor de UF pot trece cu ușurință de membranele aferente MF sau UF din procesele de pretratare. Ca urmare compușii care trec de aceste bariere vor colmata membranele de RO care sunt supuse și formării de polizaharide din cauza prezenței cationului de calciu (Ca^{2+}) sau din cauza combinării cu materie organică [185].

Curățirea chimică este un process utilizat des pentru decolmatarea membranelor [186-191] iar cele mai utilizate substanțe chimice includ soluții alcaline, surfactanți, soluții de sare [189] și [192-193].

Soluțiile alcaline curăță componentele organice depuse în porii membranei prin hidroliză și solubilizare dar și prin generarea de interacțiuni electrostatice între compușii care produc colmatarea și care sunt încărcăți negativ și membrană când pH-ul soluției este mare [194].

Agenții metalici de chelatizare distrug integritatea structurală a stratului depus prin înlocuirea cationii bivalenți din strat care servesc ca agenți de legătură pentru moleculele organice.

Surfactanții sunt compuși care au caracteristici hidrofile și hidrofobe și sunt semi solubili atât în solvenți apoși sau organici. Surfactanții pot solubiliza macromolecule prin formarea de miceli în jurul acestora [195] contribuind la curățarea suprafeței membranei înfundate.

Clorura de sodiu (NaCl) sau alte săruri inerte pot fi utilizate pentru decolmatarea membranelor de RO înfundate de gel cu compoziție din compuși organici hidrofilici [196].

Dozarea agenților de curățire este esențială atât pentru recuperarea productivității de filtrare cât și pentru minimizarea volumelor de substanțe dăunătoare. Subdozarea volumelor de agenți de curățare va duce la ineficiența procesului de curățire iar supradozarea poate deteriora stratul membranei. De exemplu o alcalinitate în exces poate crește valoarea pH-ului dincolo de recomandarea producătorului ceea ce va compromite selectivitatea membranei [197].

Studiile referitoare la curățirea chimică a membranelor de RO au fost centrate atât pe cercetarea comportamentului membranelor supuse unor lichide preparate în laborator și deci controlate [192], iar altele s-au orientat spre analizarea eficienței curățirii chimice a apelor prelevate de la stații de epurare [199]. În fig. 2.15 se prezintă parametrii apei uzate prelevate de la o stație de epurare urbană [199].

Parameter	Value
pH	6.1–6.8
BOD	3–5 mg/L
TOC	6–10 mg/L
Ca^{2+}	0.52 ± 0.03 mM
Na^+	1.87 ± 0.12 mM
Mg^{2+}	0.23 ± 0.03 mM
K^+	0.21 ± 0.02 mM
Cl^-	1.72 ± 0.33 mM
NO_3^-	0.37 ± 0.13 mM
PO_4^{3-}	0.08 ± 0.02 mM
SO_4^{3-}	0.04 ± 0.01 mM
Polysaccharides (as alginate)	32.9 ± 6.3 mg/L
Proteins (as BSA)	9.9 ± 2.5 mg/L
NOM (as SRNOM)	25.3 ± 1.5 mg/L
Fatty acids (C_{11} – C_{24})	329.8 ± 1.6 $\mu\text{g/L}$

Fig. 2.15 Caracteristicile efluenților din apa uzată

Rezultatele studiilor au arătat că eficiența curățirii a fost mai mare când agenții de curățire au fost utilizați într-o anumită ordine cu dublu ciclu față de o singură curățire cu câte un agent păstrând timpul de curățare. Pentru patru tipuri de agenți de curățire (Soluțiile alcaline, Agenți metalici de chelatizare,

Surfactanții, și Soluții saline) s-a constat că împerecherea agenților de curățare are rol complementar care duce la o eficiență mărită a procesului. În fig. 2.16 este prezentată eficiența procesului de curățare în funcție de strategiile alese [199].

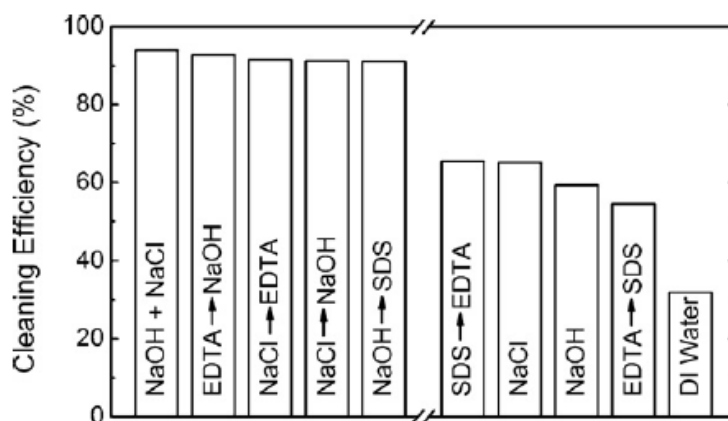


Fig. 2.16 Eficiența curățării pentru cele mai bune și cele mai slabe cinci combinații de agenți de curățare. (Toate testele au fost efectuate pentru un timp de 15 min la 0 psi, la viteză a debitului transversal de 42,8 cm/s și la temperatură de 21.0 °C)

Cercetări suplimentare pot fi efectuate pentru a stabili și alte perechi de agenți care să permită o mai bună curățare luând în considerare și durata de viață a membranei ulterioară procesului.

2.4 Stabilirea structurii optime a instalației de OI (prefiltrare-PRF, ultrafiltrare-UF, postfiltrare-POF)

Procesele membranare de microfiltrare, ultrafiltrare și osmoza inversă, se disting de filtrarea clasică prin dimensiunea particulelor reținute la suprafața de separare, chiar dacă toate au în comun ca forța motrice, diferența de presiune.

Microfiltrarea (MF) este procesul care se apropie cel mai mult de filtrarea obișnuită. Membranele de MF rețin particule coloidale foarte fine cu dimensiuni situate între limita minimă corespunzătoare filtrării convenționale (5 μm) și limita maximă a ultrafiltrării (0,1 μm). Se obțin în formă simetrică sau asimetrică prin metodele descrise pentru membrane microporoase. Microfiltrarea este singurul proces în care curgerea este directă sau tangențială [101-102], cu cele mai multe aplicații la nivel industrial, semnificative fiind: sterilizarea produselor farmaceutice [103]; separarea mediilor de cultură și a celulelor în biotehnologii [104]; limpezirea și sterilizarea berii, vinurilor și a sucurilor de fructe [105]; purificarea mediilor de biosinteză din procese fermentative [106]; **obținerea apei potabile din surse de adâncime și de suprafață și purificarea apelor uzate** [107-110].

Ultrafiltrarea (UF) reprezintă procesul care, atât din punct de vedere al mărимii porilor cât și al mecanismului de transport, se situează între microfiltrare și osmoza inversă. Diametrul porilor membranelor de UF cuprins între 0,001 și 0,1 μm permite separarea compusilor macromoleculari dizolvați, spre deosebire de microfiltrare și osmoza inversă, când membrana reține la suprafață sa particule în suspensie și respectiv ioni. Din acest motiv caracteristica principală a membranelor de ultrafiltrare este “masa moleculară de excludere” (cut-off) pe baza căreia se selectează membrana adecvată pentru un proces dat. Ultrafiltrarea este un procedeu tipic de fracționare a unui amestec format din mai mulți compuși macromoleculari, macrosoluii fiind reținuți la suprafața membranei, în timp ce microsolutii trec prin aceasta. Structura majorității membranelor pentru acest proces este asimetrică realizată prin procesul inversiei de fază. Procesul de ultrafiltrare se aplică în numeroase domenii, dintre care mai importante sunt: biotehnologii (proces de biosinteză și bioreactoare enzimatic) [111,112]; industria lăptelui (concentrarea proteinelor din lapte și subproduse lactate) [113]; industria berii, vinurilor și a sucurilor de fructe [114,115]; **depoluarea apelor reziduale** [116].

Osmoza inversă (OI), cunoscută și ca proces de *hiperfiltrare*, este o metodă de separare a ionilor și compusilor micromoleculari din medii lichide. Eficiența membranelor de osmoza inversă este dată de valoarea retenției reale, exprimată sub forma gradului de rejecție. Primele membrane de osmoza inversă au fost utilizate în formă plană, însă din necesitatea asigurării unei suprafețe specifice mari de transfer de masă în prezent se utilizează preponderent membrane în formă fibrelor-canal (hollow-fiber). Din punct de vedere structural membranele de osmoza inversă sunt asimetrice.

Prima aplicatie a acestui proces a fost desalinizarea apei de mare [117], in sa in timp osmoza inversa a capatat un loc important in tehnicile de separare membranare fiind utilizata in: industria alimentara [113,118]; **purificarea apelor reziduale** [116]; biotehnologii [104]; medicina (hemodializa) [119].

Realizarea practica a proceselor de separare prin membrane implica instalatii specifice fiecarui domeniu, in care elementul central este utilajul ce contine incorporata membrana, denumit **modul membranar**. Eficienta proceselor de filtrare membranara este data atat de structura membranelor si alegerea unui anumit regim de curgere, pe de o parte, cat si de suprafata specifica activa a elementului filtrant, pe de alta parte. In ceea ce priveste acest ultim criteriu, membranele sunt incorporate in diverse forme geometrice intr-un utilaj denumit **modul de separare**. In vederea aplicarii proceselor de membrana la scara industriala sunt necesare suprafete filtrante cat mai mari si implicit configuratii membranare care sa asigure acest deziderat. Concomitent cu realizarea unei suprafete mari de filtrare, constructia modulului trebuie sa indeplineasca si urmatoarele conditii: rezistenta mecanica pentru membrana astfel incat sa fie posibila operarea la diferente mari de presiune; compactitate mare; curatarea usoara a membranelor sau inlocuirea acestora; diminuarea fenomenului de polarizare de concentratie si intensificarea difuziei; costuri de investitie si operare cat mai reduse.

In functie de forma membranei se disting doua tipuri de module: **plane** si **tubulare**. Membranele in *forma plana* pot echipa ca atare, avand diferite geometrii, module asemanatoare cu filtrele clasice cu *rame si placi*. De asemenea, din acestea se realizeaza elemente filtrante cu membrana plana in configuratie *pliata sau spiralata*, elemente care, dispuse in incinte adecvate, formeaza module care poarta acelasi nume. Membranele in forma tubulara intra in structura modulelor tubulare, capilare sau hollow-fiber.

Module realizate din membrane plane

Module tip filtru cu rame si placi - Spre deosebire de filtrele clasice cu rame si placi care au o intrare si o iesire, modulele de microfiltrare echipate cu membrane plane functionand in regim de curgere tangentiala, au o intrare (corespunzatoare lichidului de alimentare) si doua iesiri (una pentru permeat si cealalta pentru retentat) (figura 2.17) [122].

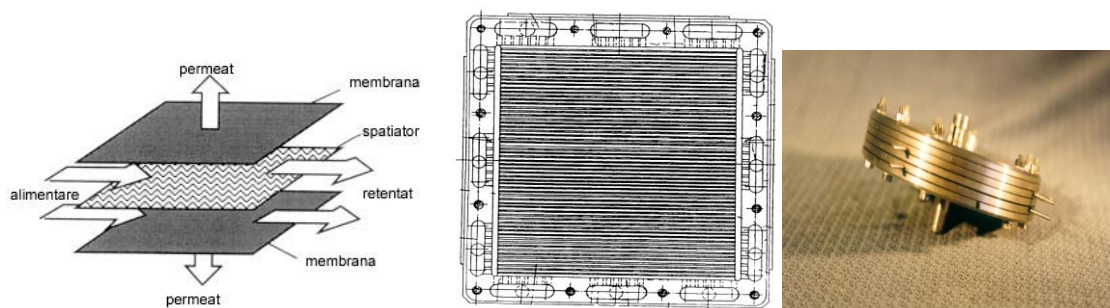


Fig. 2.17 Reprezentarea schematica a modulului plan tip filtru cu rame si placi;

Fig. 2.18. Placa cu geometrie patrata; **Fig. 2.19.** Modul plan cu placi circulare

Placile - suport pentru membrane au geometrii patrata [123] (figura 2.18.), dreptunghiulare, elipsoidale [124], circulare [125] (figura 2.19., iar pe suprafata lor au practicate canale de distributie sau de colectare, care asigura o turbulenta intensa, diminuandu-se astfel efectul polarizatiei de concentratie.

Module pliate - Membrana in forma pliata, realizata dintr-o membrana plana, este o varianta intermediara din punct de vedere al suprafetei specifice intre membrana plana propriu-zisa si cea spiralata. Elementele filtrante echipate cu astfel de membrane (figura 2.21) sunt mai compacte decat modulele cu membrana plana propriu-zisa, dar mai putin compacte decat cele spiralate [124].

Elementul filtrant cu membrana plana in forma pliata se realizeaza in varianta cu doua straturi de protectie pentru membrane fara suport si cu un strat de protectie a suprafetei active pentru membrane cu suport.

In general cartusele filtrante cu membrana pliata functioneaza in regim de curgere totala, fiind destinate in special procesului de limpezire si sterilizare a vinurilor [100] si de obtinere a apei potabile din surse de suprafata sau de adancime [101].

Module spiralate - Modulele spiralate realizate prin învelirea în secvente alternative a membranei si respectiv a unui suport separator, în mod concentric în jurul unui miez gol, asigura cel mai bun raport suprafata membranara / volum dintre variantele de module cu membrana plana [3,102] (figurile 2.22. si 2.21). Lichidul de alimentare intra printr-un capat al cartusului sub presiune, curgand tangential în lungul axului cartusului, retentatul fiind eliminat prin capatul opus al acestuia. Permeatul parcurge membrana si este colectat în tubul central. Echipamentele care contin in componenta lor module spiralate permit obtinerea de

fluxuri mari de lichid filtrat, regimul de curgere si configuratia geometrica ducand la micsorarea efectului polarizarii de concentratie .

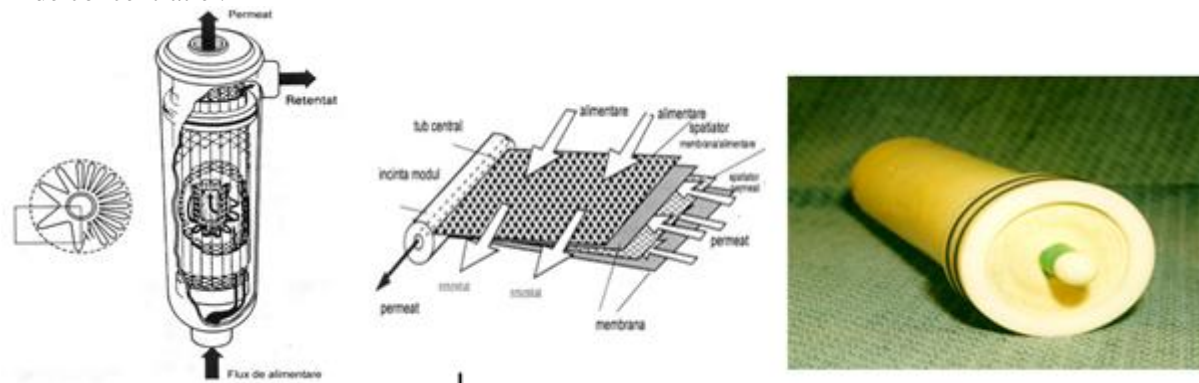


Fig. 2.20. Reprezentarea schematica a modului plan cu membrana in configuratie pliata

Fig. 2.21. Reprezentarea schematica a modului spiralat; Fig. 2.22. Modul spiralat

Module cu membrane in forma tubulara

Membranele in *configuratie tubulara* intra in structura modulelor *tubulare propriu-zise, capilare sau hollow-fiber*, diferite prin diametrul tuburilor care intra in componenta lor. Cu cat acesta este mai mic cu atat suprafata specifica membranara este mai mare (tabelul 1.4.), dar si aspectele legate de realizarea lor sunt mai complexe.

Tabelul 1. 4. Corelatia intre raza tubului si suprafata specifica membranara

Raza tubului (mm)	Suprafata specifica (m ² /m ³)
5	360
0,5	3600
0,05	36000

Modul tubular propriu-zis -In acest tip de module, membranele tubulare sunt plasate in interiorul unei incinte cu o structura asemanatoare cu a unui schimbator de caldura. Tuburile care intra in componenta acestora pot avea un singur canal sau mai multe canale cu sectiune circulara, diametrul fiind mai mare de 5 mm. Numarul de canale existente in structura unei membrane tubulare variaza in general de la 4 la 18, acesta fiind limitat de posibilitatile tehnice de realizare. In figura 2.23. este prezentat schematic o membrana tubulara cu 4 canale [3].

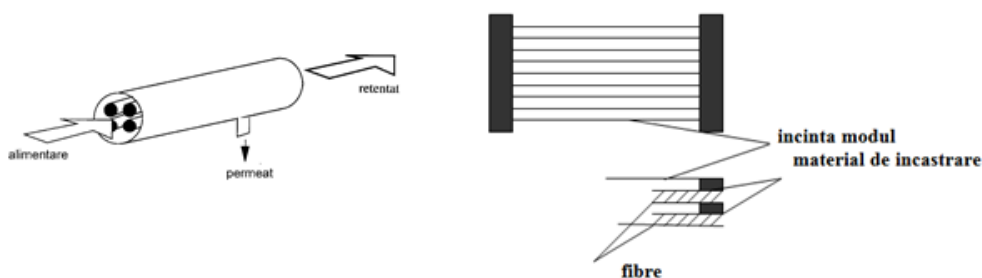


Fig. 2.23. Reprezentarea schematica a unei membrane tubulare cu 4 canale

Fig.2.24. Reprezentarea schematica a modului capilar

Solutia de alimentare circula intotdeauna prin interiorul canalelor in timp ce permeatul trece prin suportul tubului spre incinta in care este dispus tubul. Astfel de configuratii sunt specifice membranelor tubulare obtinute din materiale ceramice, care pot functiona independent ca module tubulare. Totusi, pentru marirea productivitatii unui proces, se recomanda montarea mai multor tuburi intr-un modul. Este eficienta utilizarea unui singur tub multi – canal ca modul tubular atunci cand acesta contine un numar mare de canale dispuse dupa o geometrie optima.

Modul capilar Modulul capilar este constituit dintr-un numar mare de capilare asamblate impreuna (figura 2.24.), capetele libere ale fibrelor fiind incastrate in elementul filtrant cu ajutorul unor agenti de tipul rasinilor epoxi, poliuretanelor, sau cauciucului siliconic. Membranele capilare sunt autosuportate, spre deosebire de cele tubulare, care necesita un suport realizat separat. In cazul modulelor care le includ, se disting doua modalitati de operare: solutia de alimentare circula prin interiorul capilarului iar permeatul este colectat pe la partea exterioara (strat activ interior); solutia de alimentare este introdusa extern capilarului iar permeatul se colecteaza din interiorul fibrei (strat activ exterior). Selectarea uneia dintre cele doua modalitati

de operare se face în funcție de tipul aplicației, care presupune respectarea unor parametri, cum ar fi: presiunea, caderea de presiune, tipul de membrană etc.

Modul tubular cu fibre lumen (hollow-fiber) Modulul care conține în structura sa membrane tubulare de tipul hollow-fiber are o construcție similară cu a modulului cu membrane tubulare capilare, diferența între cele două tipuri de module fiind dată de dimensiunile diferite ale diametrelor interioare ale fibrelor componente. Analog cu membranele capilare, soluția de alimentare poate fi introdusă fie prin interiorul fibrei lumen iar permeatul este colectat pe partea exterioară, fie prin exteriorul tubului iar permeatul se colectează din interiorul fibrei. Configurația hollow-fiber asigură cea mai mare densitate de împachetare, dintre toate tipurile de module tubulare descrise, respectiv cea mai mare suprafață specifică, de cca 36.000 m²/m³. Modulele în configurație hollow-fiber se utilizează pentru fluide cu vâscozitate scăzută, în compoziția cărora nu există substanțe în suspensie ci numai în stare solubilă.

3. Concluzii

Concluziile studiului sunt structurate în funcție de capitolele tratate. Astfel:

A. În ceea ce privește analiza și stabilirea tipurilor de membrane utilizate pentru procesul de ultrafiltrare / OI ce vor fi utilizate s-au studiat procesele membranare alături de tipurile de membrane considerate mai sus. Datorită gamei largi de utilizări a acestora se evidențiază cinci importante procese membranare (microfiltrarea, ultrafiltrarea, osmoza inversă, dializa și electro-dializa) care acoperă întregul domeniu de mărimi de particule de separat, egalând în versatilitate sedimentarea în câmp centrifugal. Procesele de membrană se bazează pe fenomenul de transport prin membrane. Procesele de membrană sunt determinate de structura membranelor și sunt diferențiate după mecanismul de transport al speciilor chimice care le străbat. Trecerea unui component de pe o față pe cealaltă a unei membrane este exprimată prin noțiunea de **permeatie**, dependentă în primul rând de forța motrice care o generează.

Fluxul de permeat este direct proporțional cu această forță motrice:

$$J = -A \cdot dX/dx \quad (1.7.)$$

dX/dx : forța motrice care este gradientul unei mărimi (presiune, concentrație, potențial electric, temperatură). Această forță motrice este aceeași pentru toți componenții. Totuși, unii trec cu viteză mai mare, alții cu viteză mai mică. Ceea ce face diferența însă este factorul de proporționalitate A care are semnificația fizică de coeficient de difuzie. Deoarece pentru componenții din alimentare acest coeficient poate să difere cu câteva ordine de mărime, rezultă că viteza de transfer poate să difere cu câteva ordine de mărime, deci viteza unor componenți va fi neglijabilă în comparație cu a altora. Factorul de proporționalitate este determinat de natura chimică a compușilor (mărimea moleculei, polaritate) sau de alți factori: temperatură, presiune, mediul în care se găsesc acești compuși precum și de proprietățile fizico-chimice ale membranei. În funcție de forța motrice, procesele membranare, se clasifică astfel :

Clasificarea proceselor de membrană

Forța motrice	Diferența de presiune	Diferența de concentrație	Diferența de temperatură	Diferența de potențial electric
Denumirea procesului de separare	MF UF NF OI	PV PG D ML	TO DM	ED EO

MF-microfiltrare; **UF**-ultrafiltrare; **OI**-osmoza inversă; **PV**-pervaporație; **PG**-permeatie de gaze; **D**-dializa; **ML**-membrane lichide; **TO**-termoosmoza; **DM**-distilare cu membrane; **ED**-electrodializa; **EO**-electroosmoza.

Pentru procesele membranare prezentate mai sus, ținând cont de forța de transfer (forța motrice), sunt prezentate în tabelul de mai jos relația fenomenologică și factorul de proporționalitate.

Relația fenomenologică și factorul de proporționalitate pentru procesele membranare

Forța de transfer	Relația fenomenologică	Factor de proporționalitate	Procedeele
ΔP gradient de presiune	Legea Hagen-Poiseuille $J_v = -L_p dp/dx$	Rezistența hidrodinamică, L_p	Microfiltrare (MF) Ultrafiltrare (UF) Nanofiltrare (NF) Osmoza inversă (OI) Permeatia gazoasă (PG) Pervaporația (PV)

ΔC gradient de concentratie	Legea lui Fick $J_m = -D_m \frac{dc}{dx}$	Coefficient de difuzie, D_m	Dializa (D) Hemodializa (HD) Membrane lichide (ML)
ΔE gradient de potential electric	Legea lui Ohm $J_1 = -I/R - dE/dx$ $I = \Delta U/R$	Rezistenta electrica, R	Electrodializa (ED) Electrodializa cu membrane bipolare (EDME)
$\Delta \theta$ gradient de temperatura	Legea lui Fourier $J_k = -\lambda \frac{dt}{dx}$	Conductivitatea termica, λ	Termo-osmoza (TO) Distilarea prin membrana (DM)

Tipul de membrana si forta motrice necesara pentru un anumit proces de separare depinde de proprietatile speciilor chimice din amestecul de separat. Dupa cum se poate observa microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea și osmoza inversa au ca forța motrice diferenta de presiune, acestea numindu-se **procese de baromembrana** [99]. Procesele de baromembrana ocupa primul loc in gama aplicatiilor industriale. Aceste procese sunt de obicei incadrate in categoria tehnicilor de filtrare inaintata [100]. Astfel, osmoza inversa este similara unei deshidratari prin hiperfiltrare, ultrafiltrarea seamana cu tehnicile de concentrare, purificare si fractionare a macromoleculelor sau dispersiilor coloidale, iar microfiltrarea este consacrată in separarea suspensiilor. Practic fiecare proces membranar se poate constitui intr-o alternativa viabila pentru alte procese de separare.

Procesele membranare si caracteristicile lor

Procesul de membrană	Tipul membranei	Faza alimentat /permeat	Forța motrice	Mecanism de separare	Aplicatii [101,102]
Microfiltrare (MF)	Simetrica microporoasa (0,1 - 10 mm)	L+S/L G+S/G	Presiune hidrostatica (0,1 - 1 bar)	Curgere capilara si adsorbție	Filtrare sterila, clarificare (metale grele precipitate, emulsii ulei/apa) - <i>scara industrială</i> -
Ultrafiltrare (UF)	Asimetrica microporoasa (0,01 - 0,1 mm)	L/L	Presiune hidrostatica (0,5 - 5 bar)	Curgere capilara	Separarea solutiilor de macromolecule (emulsii ulei/apa) - <i>scara industrială</i> -
Nanofiltrare (NF)	Asimetrica cu strat activ	L/L	Presiune 10 - 30 bar	Curgere capilara si solubilizare - difuzie	Separarea anionilor de valente diferite. Fractionarea de amestecuri organice - <i>scara industrială</i> -
Osmoza inversa (OI) Hiperfiltrare (HF)	Asimetrica cu strat activ	L/L	Presiune 20 - 200 bar	Solubilizare - difuzie	Separarea sarurilor si microsolutiilor din solutii (ioni, metale grele, saruri) - <i>scara industrială</i> -
Dializa (D)	Simetrica microporoasa	L/L	Gradient de concentratie	Difuzie	Separarea diversilor solviti din solutii macromoleculare - <i>instalatie pilot</i> -
Separarea gazelor (PG)	Compozite si poroase	G/G	Presiune si gradient de concentratie	Solubilizare - difuzie	Separarea gazelor din amestecuri, vapori din aer, componentii acizi din gaze naturale - <i>scara industrială</i> -
Electrodializa (ED)	Cationice si anionice	L/L	Potential electric	Schimbul de sarcini	Îndepartarea ionilor din solutii - <i>instalatie pilot</i> -
Membrane lichide (ML)	Lichida	L/L G/L G/G L/G	Potential chimic	Solubilizare - difuzie cu purtator	Separarea ionilor metalici din apa si gazelor acide din aer si a speciilor biologice - <i>laborator</i> -
Distilare prin membrane (DM)	Microporoasa	L/G	Presiune de vapori	Transportul vaporilor prin	Apa ultrapura, concentrarea solutiilor - <i>instalatie pilot</i> -

				membrane	
Pervaporatia (PV)	Asimetrica	L/G	Presiune partiala de vapori	Solubilizare - difuzie	Separarea componentilor organici volatili din apa - <i>instalatie pilot-</i>
Electrodializa cu membrana	Cationice, anionice, microporoase		Gradientul de concentratie	Transportul si schimbul de sarcina	Obtinerea NaOH de inalta puritate, a clorului, a hidrogenului
Electroosmoza (EO)	Microporoasa		Gradient de potential si concentratie	Difuzia ionilor si moleculelor	Uscarea unor substante solide umede
Reactoare membranare	Asimetrice, cationice, anionice		Funcție de reactia chimica	Difuzia, schimbul de sarcina, curgerea capilara	Obtinerea produselor de fermentatie, indepartarea gazelor din reactoare

B. În ceea ce privește analizarea și stabilirea tipurilor de celule de biocombustie utilizate rezultate obținute cu sisteme bioelectrochimice în reducerea nitraților^{xxxiv} acestea sunt explicitate în tabelul de mai jos.

Configurația sistemului	Tipul de apă reziduală	Condiții experimentale	Eficiența îndepărtare nitrați %
Celulă de bioelectroliză cu membrană schimbătoare de protoni, bio-anod și biocadot din granule de grafit	Apă reziduală sintetică	pH: 7.20 Densitatea de curent: 33.4mA/cm ² Debit: 0.35 /h	74%
Celulă de bioelectroliză cu electrozi din cupru și membrană schimbătoare de protoni	Apă reziduală sintetică	pH:7.05- 7.20 Cantitatea inițială de NO ₃ ⁻ :22.12mg/L Curent aplicat: 50mA	98.5%
Pilă cu 8 catozi și 2 anodi separați de o spumă poroasă de plastic, electrodul anodic din Pt iar electrodul catodic din Ti	Apă reziduală sintetică	pH: 6-7 Densitate de curent: 0.82 mA/cm ² Timpul de rezidență hidraulic: 6h	70%
Celulă de bioelectroliză operată în mod discontinuu cu membrană schimbătoare de cationi, electrozi de grafit	Apă reziduală sintetică	Curent aplicat - 200mA Temperatura: 30 ⁰ C	93%
Celulă de biocombustie monocamerală, operată în mod discontinuu ^{xxxii}	Mediu autoclavat îmbogățit cu NH ₄ Cl (0,764g/L)	Temperatura: 30 ⁰ C Electrodul catodic – catalizator Pt 0,5mg/cm ² Ca liant al catalizatorului s-a utilizat un polimer funcționalizat de dietilamina Volumul analizat – 28ml Putere generată - 900±25mW/m ²	96,8 %
Pile de electroliză microbiene cu electrozi din hârtie carbonică ^{xxxiii}	Mediu autoclavat îmbogățit cu 50mg/L NO ₃ ⁻ și 50 mg/L NO ₂ ⁻	Timpul de operare – 55 zile Soluții anodice și catodice au fost reinlocuite când concentrația de N din mediu a scăzut sub 5mg/L Volumul analizat – 270 ml Potentialul aplicat pe catod – 700 mV	88%

Pilă de biocombustie tubulară cu 2 electrozi catodici ^{xxvii}	Apa reziduală sintetică La anod s-a adaugat 50mg/L NH ₄ ⁺ Catodul extern – 50mg/L NH ₄ ⁺ Catodul intern – 50mg/L NO ₃ ⁻	Temperatura mediu: 20 ⁰ C Operata in mod continuu cu un timp de retentie hidraulic de 10,4 h Electrodul catodic extern depus cu Pt 0,3mg/L Volum anod – 250 ml Volum catod intern – 550 ml	89,6%
Celulă de biocombustie bicamerală având electrozii din grafit granular ^{xxviii}	Mediu autoclavat inoculat cu microorganismele utilizate in indepartarea carbonului si nitratilor Concentratie initiala NH ₄ Cl -0,4 g/L	Volum anod – 200 ml Volum catod – 200ml Timp de retentie hidraulic – 6,86 h Putere maxima generata – 16 W/m ³	94,1%
Celulă biocombustie bicamerală cu electrozi din bare de grafit activat ^{xxix}	Apă reziduala sintetica cu 51,34 mg/L KNO ₃	Operată în mod discontinuu Indepartare simultana de sulfuri Electricitate maxima generata – 17 C Tensiune maxima generata – 71 mV	>90%

C. La alegerea unei anumite configuratii de modul membranar un rol decisiv il are tipul de proces in care acesta va fi utilizat. Un modul cu o anumita geometrie (plana sau tubulara) nu este aplicabil pentru toate procesele membranare. In tabelul 1.5. este prezentata corelatia dintre tipurile de module si procesele de separare membranara [3].

Tabelul 1.5. Aplicatiile principalelor tipuri de module in procese de separare membranara

Module / Aplicatii	Plane	Pliate	Spiralate	Tubulare	Capilare	Hollow-fiber
Microfiltrare	++	++	-	++	+	-
Ultrafiltrare	++	+	+	++	+	+
Osmoza inversa	+	-	++	+	-	++
Pervaporatie	++	-	++	-	-	++
Separare de gaze	-	-	++	-	-	++
Electrodializa	++	-	-	-	-	-

Legenda: (++) - foarte utilizate; (+) - partial utilizate; (-) - nu se utilizeaza.

In general, sistemele de filtrare cu membrane sunt constituite din unul sau mai multe module dispuse dupa un anumit aranjament. Se disting in principal doua variante de dispunere a modulelor : sistem cu o singura trecere si respectiv sistem cu recirculare. De fapt, fiecare aplicatie tehnica are propriul sau design, impus de cerintele specifice procesului. La selectarea configuratiei de modul, ca si la aranjarea modulelor in sistem, se tine seama, in aceeasi masura, atat de aspectele legate de ingineria procesului cat si de consideratiile de natura economica. Cateva dintre aspectele care se iau in calcul sunt: tipul separarii, simplitatea operarii, simplitatea curatirii sistemului, dimensiunile si gradul de compactizare al acestuia si posibilitatea de inlocuire a membranelor.

Nota: Raportul și referințele bibliografice se găsesc la adresa de internet a proiectului:
<http://ipoiden-upb.rhcloud.com/index.html>

i <http://www.cleanwaterops.com/>

- ii Aelterman, P., Verstraete, W. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects. *Trends Biotechnol.* 27(3): 168–178, 2009.
- iii Hamelers, H. V. M., Ter Heijne, A., Sleutels, T. H. J. A., Jeremiasse, A. W., Strik, D. P. B. T. B., Buisman, C. J. N., New applications and performance of bioelectrochemical systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85(6), 1673–1685, 2010.
- iv Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, H.T., Boon, N., Verstraete, W., Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology* 40 (10), 3388–3394, 2006.
- v Zhang, Y., Angelidaki, I., Self-stacked submersible microbial fuel cell (SSMFC) for improved remote power generation from lake sediments. *Biosensors and Bioelectronics* 35 (1), 265–270, 2012a.
- vi Zhang, Y., Angelidaki, I., Innovative self-powered submersible microbial electrolysis cell (SMFC) for biohydrogen production from anaerobic reactors. *Water Research* 46 (8), 2727–2736, 2012b.
- vii S. Puig, M. Serra, A. Vilar-Sanz, M. Cabré, L. Bañeras, J. Colprim, M. Dolors Balaguer, Autotrophic nitrite removal in the cathode of microbial fuel cells, *Bioresource Technology* 102, 4462–4467, 2011.
- viii Daniel A. Lowy, Leonard M. Tender, J. Gregory Zeikus, Doo Hyun Park, Derek R. Lovley; „Harvesting energy from the marine sediment–water interface II. Kinetic activity of anode materials” *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2006) 2058–2063.
- ix A. Larrosa-Guerrero, K. Scott, I.M. Head, F. Mateo, A. Ginesta, C. Godinez, „Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells”, Elsevier, 2010
- x Bergel, A., Feron, D. and Mollica, A. (2005) Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm. *Electrochem. Commun.* 7(9), 900–904.
- xi Oh, S.-E. and Logan, B.E. (2005) Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Res.* 39(19), 4673–4682.
- xii Lovley, D.R. (2006) Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. *Nature Rev. Microbiol.* 4, 497–508.
- xiii Park, D.H. and Zeikus, J.G. (2003) Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol. Bioengin.* 81(3), 348–355.
- xiv Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M. and Lovley, D.R. (2002) Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science* 295(5554), 483–485.
- xv Min, B., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005a) Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res.* 39(9), 1675–1686.
- xvi Milliken, C.E. and May, H.D. (2007) Sustained generation of electricity by the spore-forming, gram-positive, *Desulfitobacterium hufniense* strain DCB2. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 73, 1180–1189.
- xvii http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/31/Microbial_electrolysis_cell.png.
- xviii Min, B., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005a) Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res.* 39(9), 1675–1686.
- xix Liu, H. and Logan, B.E. (2004) Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38(14), 4040–4046.
- xx Liu, H., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005a) Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ. Sci. Technol.* 39(14), 5488–5493.
- xxi Liu, H. and Logan, B.E. (2004) Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38(14), 4040–4046.
- xxii A. Cucu, T. A. Costache, M. L. Divona, A. Tiliakos, I. Stamatin, A. Ciocanea, Microbial electrolysis cell: hydrogen production using microbial consortia from romanian waters, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures– Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures: Vol. 8, No. 3, July - September 2013, p. 1179 - 1190*
- xxiii Cai, J., Zheng, P., Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal in microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 128, 760–764, 2013.
- xxiv Cai, J., Zheng, P., Zhang, J. Q., Xie, Z. F., Li, W., Sun, P. D., Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal coupled with electricity generation in microbial fuel cell (vol. 129, pp. 224). *Bioresour. Technol.* 133, 638–638, 2013.
- xxv Gregory, K. B., Bond, D., Lovley, D. R., Graphite electrodes as electron donors for anaerobic respiration. *Environ. Microbiol.* 6(6), 596–604. 2004.
- xxvi Jeffrey M. Morris, Song Jin; „Influence of NO₃ and SO₄ on power generation from microbial fuel cells” *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 127–130
- xxvii Fei Zhang, Zhen He, “Integrated organic and nitrogen removal with electricity generation in a tubular dual-cathode microbial fuel cell”; *Process Biochemistry* 47 (2012) 2146–2151
- xxviii Bernardino Virdis, Korneel Rabaey, Rene A. Rozendal, Zhiguo Yuan, Jurg Keller; „Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells”; *Water Research* (2010) 44; 2970 – 2980
- xxix Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., DeSchampelaire, L., Pham, T.H., Boeckx, P., Boon, N., Verstraete, W., 2007. Biological denitrification in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology* 41, 3354–3360
- xxx Chontisa Sukkasem, Shoutao Xu, Sunhwa Park, Piyarat Boonsawang, Hong Liu; „Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells”; *Water Research* 42 (2008) 4743 – 4750
- xxxi Hengjing Yan, Tomonori Saito, John M. Regan; „Nitrogen removal in a single-chamber microbial fuel cell with nitrifying biofilm enriched at the air cathode”; *Water Research* 46 (2012) 2215–2224
- xxxii A. Cucu, T. A. Costache, M. Divona, A. Tiliakos, I. Stamatin, A. Ciocanea, „Microbial Electrolysis Cell: Hydrogen Production Using Microbial Consortia from Romanian Waters”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures: Vol. 8, No. 3, July - September 2013, p. 1179 - 1190*
- xxxiii S. Kondaveeti, L.Sang-Hoon, H.-D. Park, B. Min; „Bacterial communities in a bioelectrochemical denitrification system: The effects of supplemental electron acceptors”; *Water Research* 51 (2014) 25–36
- xxxiv W.T. Mook, M.H. Chakrabarti, M.K. Aroua, G.M.A. Khan, B.S. Ali, M.S. Islam, M.A. Abu Hassan; Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review, *Desalination* 285 (2012) 1–13

[125] *Cukin, B., Plotkin, A., Monroe, M., Solve membrane fouling problems with high-shear filtration, Chemical Engineering Progress, January 1998, AIChE*

[126] *W. Shi and M.M. Benjamin, Fouling of RO membranes used in a VSEP system, J. of Membrane Science 331(1–2) 11–20 (1 April 2009). DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.027*

-
- [127] A. Rahardianto, B. McCool, Y. Cohen, Reverse osmosis desalting of inland brackish water of high gypsum scaling propensity: kinetics and mitigation of membrane mineral scaling, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4292–4297.
- [128] S.F.E. Boerlage, M.D. Kennedy, I. Bremere, G.J. Witkamp, J.P. van der Hoek, J.C. Schippers, Stable barium sulphate supersaturation in reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 53–68.
- [129] R.Y. Ning, A. Tarquin, M.C. Trzcinski, G. Patwardhan, Recovery optimization of RO concentrate from desert wells, *Desalination* 210 (2006) 315–322.
- [130] J.C. Lozier, U.G. Erdal, A.F. Lynch, S. Schindler, Evaluating traditional and innovative concentrate treatment and disposal methods for water recycling at Big Bear Valley, California, AWWA Membrane Technology Conference, Tampa, Florida, 2007.
- [131] G. Johnson, L. Stowell, M. Monroe, VSEP treatment of RO reject from brackish well water, El Paso Desalination Conference, El Paso, Texas, 2006.
- [132] A. Subramani, J. DeCarolis, W. Pearce, J.G. Jacangelo, Vibratory shear enhanced process (VSEP) for treating brackish water reverse osmosis concentrate with high silica content *Desalination* 291 (2012) 15–22.
- [133] S. Bushart, P. Tran, R. Asay, Low level liquid waste processing pilot studies using a vibratory shear enhances process (VSEP) for filtration, WM'02 Conference, February 24-28, 2002, Tucson, AZ
- [134] E.M.V. Hoek, J. Allred, T. Knoell, B.H. Jeong, Modeling the effects of full-scale reverse osmosis processes, *J. Membr. Sci.* 314 (2008) 33–49.
- [135] C. Weidemann, S. Vogt, H. Nirschl, Cleaning of filter media by pulsed flow – Establishment of dimensionless operation numbers describing the cleaning result, *Journal of Food Engineering* 132 (2014) 29–38.
- [136] Edwards, M., Wilkinson, W., 1971. Review of potential applications of pulsating flow in pipes. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 49 (2), 85–94.
- [137] Ziskind, G., Fichman, M., Gutfinger, C., 2000. Particle behavior on surfaces subjected to external excitations. *J. Aerosol Sci.* 31 (6), 703–719.
- [138] Blel, W., Le Gentil-Lelièvre, C., Bénézech, T., Legrand, J., Legentilhomme, P., 2009a. Application of turbulent pulsating flows to the bacterial removal during a cleaning in place procedure. Part 1: Experimental analysis of wall shear stress in a cylindrical pipe. *J. Food Eng.* 90 (4), 422–432.
- [139] Blel, W., Legentilhomme, P., Bénézech, T., Legrand, J., Le Gentil-Lelièvre, C., 2009b. Application of turbulent pulsating flows to the bacterial removal during a cleaning in place procedure. Part 2: Effects on cleaning efficiency. *J. Food Eng.* 90 (4), 433–440.
- [140] Y. Wibisono, E.R. Cornelissen, A.J.B. Kemperman, W.G.J. vanderMeere, K. Nijmeijer, Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future, *Journal of Membrane Science* 453(2014)566–602.
- [141] R.J. Baker, *etal.*, Factors affecting flux in crossflow filtration, *Desalination* 53 (1–3) (1985) 81–93.
- [142] G. Belfort, Fluid mechanics in membrane filtration: recent developments, *J. Membr. Sci.* 40(2) (1989) 123–147.
- [143] P. Bacchin, P. Aimar, R.W. Field, Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications, *J. Membr. Sci.* 281(1–2) (2006) 42–69.
- [144] N.D. Nikolov, V. Mavrov, J.D. Nikolova, Ultrafiltration in a tubular membrane under simultaneous action of pulsating pressures in permeate and feed solution, *J. Membr. Sci.* 83(2) (1993) 167–172.
- [145] K. Auddy, S. De, S. Das Gupta, Flux enhancement in nanofiltration of dye solution using turbulent promoters, *Sep. Purif. Technol.* 40(1) (2004) 31–39.
- [146] N. Al-Bastaki, A. Abbas, Use of fluid instabilities to enhance membrane performance: a review, *Desalination* 136(1–3) (2001) 255–262.

- [147] *M.Y. Jaffrin*, Hydrodynamic techniques to enhance membrane filtration, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 44(1)(2012)77–96.
- [148] *C.E. Brennen*, *Fundamentals of Multiphase Flow*, Cambridge University Press, 2005
- [149] *R.H. Perry, D.W. Green*, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., McGraw-Hill, 2008.
- [150] *E.R. Cornelissen, et al.*, Periodic air/water cleaning for control of biofouling in spiral wound membrane elements, *J. Membr. Sci.* 287 (1)(2007)94–101.
- [151] *E.R. Cornelissen, et al.*, Air/water cleaning for bio fouling control in spiral wound membrane elements, *Desalination* 204(2007)145–147.
- [152] *Z.F. Cui, K.I.T. Wright*, Flux enhancements with gas sparging in downwards cross flow ultrafiltration: performance and mechanism, *J. Membr. Sci.* 117 (1996)109–116.
- [153] *R.H. Perry, D.W. Green*, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., McGraw-Hill, 2008.
- [154] *Y. Taitel, D. Bornea, A.E. Dukler*, Modelling flow pattern transitions for steady upward gas–liquid flow in vertical tubes, *AIChE J.* 26(3)(1980)345–354.
- [155] *S.Z. Rouhani, M.S. Sohal*, Two-phase flow patterns: a review of research results, *Prog. Nucl. Energy* 11(3)(1983)219–259.
- [156] *T. Wilmarth, M. Ishii*, Two-phase flow regimes in narrow rectangular vertical and horizontal channels, *Int. J. Heat Mass Transf.* 37(12)(1994)1749–1758.
- [157] *J. Xu*, Experimental study on gas–liquid two-phase flow regimes in rectangular channels with mini gaps, *Int. J. Heat Fluid Flow* 20(4)(1999)422–428.]
- [158] *J.R. Grace, D. Harrison*, The influence of bubbles on the rising velocities of large bubbles, *Chem. Eng. Sci.* 22(10)(1967)1337–1347.
- [159] *R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber*, *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press, 1978.
- [160] *I. Yamanoi, K. Kageyama*, Evaluation of bubble flow properties between flat sheet membranes in membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 360(1–2) (2010) 102–108.
- [161] *J.A. Wesselingh, A.M. Bollen*, Single particles, bubbles and drops: their velocities and mass transfer coefficients, *Chem. Eng. Res. Des.* 77(2)(1999) 89–96.
- [163] *R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber*, *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press, 1978.
- [164] *A. Drews, et al.*, Advantageous and detrimental effects of air sparging in membrane filtration: bubble movement, exerted shear and particle classification, *Desalination* 250 (3) (2010) 1083–1086.
- [165] *Y. Wibisono, E.R. Cornelissen, A.J.B. Kemperman, W.G. J. van der Meer, K. Nijmeijer*, Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future, *Journal of Membrane Science* 453(2014)566–602.
- [166] *G.N. Vatai, et al.*, Combining air sparging and the use of a static mixer in cross-flow ultrafiltration of oil / water emulsion, *Desalination* 204(1) (2007) 255–264.
- [167] *J. Balster, D.F. Stamatialis, M. Wessling*, Towards spacer free electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 341(1–2) (2009)131–138.
- [168] *T. Imasaka, et al.*, Gas–liquid–solid three-phase cross-flow filtration by ceramic membrane module, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 15(1989)681–683.
- [169] *C. Psoch, S. Schiewer*, Direct filtration of natural and simulate driver water with air sparging and sponge ball application for fouling control, *Desalination* 197(1–3) (2006)190–204.
- [170] *H.W. Sur, Z.F. Cui*, Enhancement of microfiltration of yeast suspensions using gas sparging – effect of feed conditions, *Sep. Purif. Technol.* 41(3)(2005) 313–319.
- [171] *B. Verrecht, et al.*, An aeration energy model for an immersed membrane bioreactor, *Water Res.* 42(19)(2008)4761–4770.
- [172] *M. Mercier-Bonin, C. Lagane, C. Fonade*, Influence of gas/liquid two-phase flow on the ultra filtration and microfiltration performances: case of a ceramic, *J. Membr. Sci.* 180 (1) (2000) 93–102.
- [173] *J.Q.J.C. Verberk, J.C. van Dijk*, Air sparging in capillary nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 284 (1–2) (2006)339–351.
- [174] *A. Sagiv, R. Semiat*, Modeling of backwash cleaning methods for RO membranes, *Desalination* 261 (2010) 338–346

-
- [175] *M. Marek, G. Dawn*, Industrial applications using microfiltration as RO pretreatment, *Itapure Water* 21 (7) (2004) 29–35.
- [176] *M. Sylwia, T. Maria*, The application of PAC/UF hybrid processes for the removal of organic substances from natural waters, *Polish Journal of Chemical Technology* 6 (3) (2004) 29–32.
- [177] *L. Pia, B. Gunther*, Application of out-in MF/UF-systems for drinking water treatment with air supported backwash — three case studies, *Desalination* 147 (1–3) (2002) 63–68.
- [178] *J.J. Qin, B. Liberman, K.A. Kekre*, Direct osmosis for reverse osmosis fouling control: principles, applications and recent developments, *The Open Chemical Engineering Journal* 3 (2009) 8–16.
- [179] *Z. Fufang, L.H. Alexander, C. Zhiyi*, Improved methods of cleaning membrane modules, *PCT Int. Appl.*, U.S. Filter Wastewater Group, Inc, USA, 2005 21 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2005028085 A1 20050331.
- [180] *B. Liberman*, Direct osmosis cleaning, U.S. Pat. Appl. Publ., 2004 15 pp. CODEN: USXXCO US 2004134521 A1 20040715.
- [181] *C. Qixin, Z. Chaoqi*, Pulse backflow membrane filter systems, *Singapore Pat. Appl.*, 2008 20pp. CODEN: SGXXAI SG 144765 A1 20080828.
- [182] *N. Avraham, C. Dosoretz, R. Semiat*, Osmotic backwash process in RO membranes, *Desalination* 199 (2006) 387–389.
- [183] *A. Sagiv, N. Avraham, C.G. Dosoretz, R. Semiat*, Osmotic backwash mechanism of reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science* 322 (1) (2008) 225–233.
- [184] *D. Barker, S. Salvi, A. Langenhoff, D. Stuckey*, Soluble microbial products in ABR treating low-strength wastewater, *Journal of Environmental Engineering-ASCE* 126 (2000) 239–249.
- [185] *S. Hong, M. Elimelech*, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 132 (1997) 159–181.
- [186] *S. Ebrahim*, Cleaning and regeneration of membranes in desalination and waste-water applications—state-of-the-art, *Desalination* 96 (1994) 225–238.
- [187] *R. Liikanen, J. Yli-Kuivila, R. Laukkanen*, Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water, *Journal of Membrane Science* 195 (2002) 265–276.
- [188] *S.S. Madaeni, T. Mohamamdi, M.K. Moghadam*, Chemical cleaning of reverse osmosis membranes, *Desalination* 134 (2001) 77–82.
- [189] *T. Mohammadi, S.S. Madaeni, M.K. Moghadam*, Investigation of membrane fouling, *Desalination* 153 (2003) 155–160.
- [190] *D.Q. Ren*, Cleaning and regeneration of membranes, *Desalination* 62 (1987) 363–371.
- [191] *J.J. Sadhwani, J.M. Veza*, Cleaning tests for seawater reverse osmosis membranes, *Desalination* 139 (2001) 177–182.
- [192] *W.S. Ang, A. Tiraferri, K.L. Chen, M. Elimelech*, Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent, *Journal of Membrane science* 376 (2011) 196–206.
- [193] *G. Tragardh*, *Membrane cleaning*, *Desalination* 71 (1989) 325–335.
- [194] *N.M. D'Souza, A.J. Mawson*, Membrane cleaning in the dairy industry: a review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45 (2005) 125–134.
- [195] *M. Rosen*, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.
- [196] *S. Lee, M. Elimelech*, Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes, *Water Research* 41 (2007) 1134–1142.
- [197] *A.M. Klupfel, F.H. Frimmel*, Nanofiltration of river water—fouling, cleaning and micropollutant rejection, *Desalination* 250 (2010) 1005–1007.
- [198] *S.S. Madaeni, S. Samieirad*, Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater, *Desalination* 257 (2010) 80–86.

[199] *Wui Seng Ang, Ngai Yin Yip, Alberto Tiraferri, Menachem Elimelech*, Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: Achieving higher efficiency with dual-step cleaning, *Journal of Membrane Science* 382 (2011) 100– 106