

WASTEWATER TREATMENT EFFICIENCY USING POLYMERIC MATERIALS OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION AS FLOCCULANTS

EFICIENȚA DE EPURARE A UNOR APE REZIDUALE CU MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE OBTINUTE PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI

Gabriela CRACIUN, Elena MANAILA, Daniel IGHIGEANU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania,
email: gabriela.craciun@inflpr.ro

WASTEWATER TREATMENT EFFICIENCY USING POLYMERIC MATERIALS OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION AS FLOCCULANTS

ABSTRACT. This paper presents the correlation between physico-chemical characteristics of some polymeric materials obtained by electron beam irradiation and their efficiency for waste water treatment. Flocculants are obtained by copolymerization of acrylamide and acrylic acid with electron beam irradiation and have the following characteristics: conversion coefficient $C > 90\%$, residual monomer concentration $M_1 < 0.01\%$, intrinsic viscosity $\eta_{int} > 6.5$, linearity coefficient $k_H < 0.5$ and good water solubility. The role of these materials is to induce an advanced coagulation process and thus to fit the quality indicators of wastewater within the limits imposed by legislation: Norm on the Conditions of Wastewater Discharge into the Local Sewerage Networks "NTPA-002/2005" and Norm Setting Limits on Effluent Pollution Load in Water Resources "NTPA-001/2005".

KEY WORDS: flocculant, electron beam, wastewater, polymers.

EFICIENȚA DE EPURARE A UNOR APE REZIDUALE CU MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE OBTINUTE PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI

REZUMAT. În această lucrare se prezintă corelația dintre caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice destinate epurării apelor reziduale obținute prin iradiere cu electroni accelerați și eficiența lor de epurare. Materiale polimerice floculante sunt obținute prin copolimerizarea acrilamidei și acidului acrilic prin iradiere cu electroni accelerați și prezintă următoarele caracteristici: coeficient de conversie $C > 90\%$, concentrație de monomer rezidual $M_1 < 0,01\%$, vâscozitate intrinsecă $\eta_{int} > 6,5$, coeficient de liniaritate $k_H < 0,5$ și o bună solubilitate în apă. Rolul acestor materiale este acela de a induce un proces de coagulare avansată și astfel de a încadra indicatorii de calitate ai apelor reziduale în limitele impuse de legislația în vigoare: Normativul privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților "NTPA-002/2005" și Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor evacuate în resursele de apă "NTPA-001/2005".

CUVINTE CHEIE: floculant, electroni accelerați, ape uzate, polimeri.

EFFICACITÉ DU TRAITEMENT DES EAUX USÉES À L'AIDE DES FLOCCULANTS POLYMÉRIQUES OBTENUS PAR L'IRRADIATION D'ÉLECTRONS ACCÉLÉRÉS

RÉSUMÉ. Cet article présente la corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques des matériaux polymères pour le traitement des eaux usées obtenus par irradiation aux électrons accélérés et leur traitement efficace. Les floculants polymères sont obtenus par copolymérisation de l'acrylamide et de l'acide acrylique par l'irradiation aux électrons accélérés et possèdent les caractéristiques suivantes: le coefficient de conversion $C > 90\%$, la concentration en monomères résiduels $M_1 < 0,01\%$, la viscosité intrinsèque $\eta_{int} > 6,5$, le coefficient de linéarité $k_H < 0,5$ et une bonne solubilité dans l'eau. Le rôle de ces matériaux est d'inciter un processus de coagulation avancée et donc d'encadrer les indicateurs d'eaux usées dans les limites imposées par la législation: Le normatif sur les conditions de rejet des eaux usées dans les réseaux d'égouts locaux "NTPA-002/2005" et Le normatif sur les limites de charge des effluents dans les ressources en eau "NTPA-001/2005".

MOTS CLÉS: floculant, électrons accélérés, eaux usées, polymères.

INTRODUCTION

The fact that water is the most important natural resource used by mankind defines the importance of purification before restoring it into the environment. The world population is increasing, while availability of potable water is decreasing. Although the relationship between water and land on the planet is 3/1, water is not easily accessible for the entire population. Moreover, the wastewater can not be restored in the environment with the quality that results from industrial activities. In order to meet the increased

INTRODUCERE

Faptul că apa este cea mai importantă resursă naturală utilizată de omenire definește importanța purificării acesteia, înainte de reîntoarcerea ei în mediu. Populația lumii este în creștere, în timp ce disponibilitatea apei potabile este în scădere. Deși raportul dintre apă și uscat de pe planetă este de 3/1, apa nu este ușor accesibilă pentru toată populația. Mai mult decât atât, apele uzate nu pot fi readuse în mediu cu calitățile cu care ele rezultă din activitățile industriale. Pentru a respecta cerințele tot mai crescute

* Correspondence to: Gabriela CRACIUN, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, email: gabriela.craciun@inflpr.ro

requirements for drinking water or water used in industry or agriculture, it is necessary to treat wastewater and particularly the municipal sewage sludge and slimes and industrial effluents [1].

Wastewater contains solid particles with a wide variety of shapes, sizes, densities and composition. Specific properties of these particles affect their behavior in liquid phases, and thus, their removal capabilities. Many chemical and microbiological contaminants found in wastewater are adsorbed on or incorporated in the solid particles. Thus, removal of solid particles is essential for purification and recycling of both wastewater and industrial effluents. The removal of solid particles can be achieved by three methods: by gravitation, by coagulation, and by flocculation [1].

The simplest process of removing solid particles is by gravity. Solid particles have higher densities than water. However, fine particles with diameters on the order of 10 μm will not settle out of suspension by gravity alone in an economically reasonable amount of time. We note that particle sizes in emulsions are still smaller, 0.05-5 μm , hence the removal of particles from emulsions is even more difficult. The second process to remove solids, still widely used, is coagulation. Destabilization of colloidal suspensions occurs by neutralizing the electric forces that keep the suspended particles separated [1]. Aggregates formed in the coagulation process are small and loosely bound; their sedimentation velocities are relatively low – although higher than in gravity separation. Given the nature of the process, the results are strongly dependent on pH and its variations in treated water.

Flocculation is caused by the addition of minute quantities of chemicals known as flocculants. Both inorganic and organic flocculants are in use. Among the inorganic flocculants, salts of multivalent metals like aluminum and iron are applied most often at high concentrations [1]. Inorganic flocculants are used in very large quantities, leaving large amounts of sludge, and are strongly affected by pH changes. Organic flocculants are typically polymeric materials, natural or synthetic polymers. In contrast to inorganic ones, they are effective even in ppm concentrations.

de apă potabilă sau apă utilizată în industrie sau agricultură, se impune necesitatea tratării apelor uzate și în special a nămolurilor rezultate din stațiile de epurare municipale și cele provenite din efluenții industriali [1].

Apele reziduale conțin particule solide cu o mare varietate de forme, dimensiuni, densități și compoziții. Proprietățile specifice ale acestor particule influențează comportamentul lor în fazele lichide și implicit capacitatea de îndepărtare. O serie de contaminanți chimici și biologici care se găsesc în apele uzate sunt adsorbiți sau încorporați în particulele solide. Astfel, esențial pentru purificarea și reutilizarea atât a apelor uzate, cât și a efluenților industriali, este eliminarea acestor particule solide. Îndepărtarea particulelor solide se poate realiza prin trei metode: gravimetric, prin coagulare și prin floculare [1].

Cel mai simplu proces de îndepărtare a particulelor solide este cel gravimetric. Particulele solide au o densitate mai mare decât a apei. Cu toate acestea, particulele fine, cu diametre de ordinul a 10 μm nu pot fi îndepărtate din suspensie doar gravimetric într-un timp rezonabil de mic. De notat este faptul că particulele aflate în suspensie pot fi și mai mici, de ordinul a 0,05-5 μm , prin urmare, îndepărtarea acestora din emulsie este mult mai dificilă. Al doilea proces de îndepărtare a particulelor solide utilizat pe scară largă este coagularea. Destabilizarea suspensiilor coloidale apare ca urmare a anihilării forțelor electrostatice ce mențin particulele în suspensie [1]. Agregatele formate în procesul de coagulare sunt mici și slab legate; viteza lor de sedimentare este relativ mică, dar mai mare decât în cazul separării gravimetrice. Având în vedere natura procesului, eficiența acestuia este puternic dependentă de pH și de variațiile acestuia în apa de tratat.

Flocularea se realizează prin adăugarea în cantități foarte mici a unor produse chimice cunoscute sub denumirea de floculanți. În acest moment se utilizează atât floculanți organici, cât și anorganici. Dintre floculanții anorganici, cei mai utilizați sunt sărurile polivalente de aluminiu și fier și de cele mai multe ori sunt utilizați în concentrații mari [1]. Din acest motiv, formează cantități mari de nămol și utilizarea lor este puternic influențată de schimbările de pH. Floculanții organici sunt polimeri, naturali sau de sinteză. Prin comparație cu floculanții anorganici, cei organici sunt eficienți chiar prin utilizarea lor în cantități foarte mici, de ordinul câtorva ppm.

The acrylamide-based polymers and copolymers find the greatest utility in water clarification among the other polymeric flocculants due to the presence of hydrophilic amide pendant groups. Anionic acrylamide-based polymers derive their unique properties from the density and distribution of negative charges along the macromolecular backbone. Anionic functional groups can strongly interact with suspended charged particles [2]. The acrylamide copolymers are used [3-5] as coagulation aids for wastewater and potable water treatment (polyacrylamides with very low residual monomer contents).

This paper presents the physical-chemical properties of some acrylamide and acrylic acid-based flocculants obtained by electron beam irradiation, and effectiveness of these polymeric materials in the treatment of real wastewater from a wastewater treatment plant at a final edible oil factory.

EXPERIMENTAL

Materials for the Synthesis of AMD-AA Flocculants

In order to obtain flocculants, the following materials were used: acrylamide, acrylic acid, sodium chloride, sodium hydroxide, sodium formate which serves as chain transfer agent in the copolymerization process, and potassium persulfate, serving as initiator in the copolymerization process. All materials were purchased from E Merck, Romania. The following analytical reagents are used for characterization of polymeric flocculants: potassium bromide-potassium bromate KBr-KBrO_3 (solution 0.1N), hydrochloric acid HCl (solution 16%), potassium iodide KI (solution 20%), sodium thiosulphate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (solution 1N), starch (solution 1%) and sodium nitrate (solution 1N).

Synthesis and Characterization of AMD-AA Flocculants

Acrylamide-acrylic acid copolymers (used as flocculants) were synthesized in aqueous solution by irradiation with electron beam [6-10]. Experiments were carried out with an experimental installation consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator (ALIN-10) of 6.23 MeV energy and 75 mA peak current of the electron beam and an irradiation chamber containing the samples of

Polimerii și copolimerii pe bază de acrilamidă, față de alte materiale polimerice floculante, sunt utilizați pe scară largă în procesul de epurare a apelor, datorită prezenței pe catenă a grupărilor hidrofilice de tip amidă. Polimerii anionici pe bază de acrilamidă prezintă proprietăți unice datorită densității și distribuției de sarcini negative pe lanțul macromolecular. Grupările funcționale anionice pot interacționa puternic cu particulele aflate în suspensie [2]. Copolimerii acrilamidei sunt utilizați [3-5] ca adjuvanți de coagulare în tratarea apelor reziduale și potabilizarea apelor de suprafață (poliacrilamide cu conținut redus de monomer rezidual).

În această lucrare sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice floculante obținute pe bază de acrilamidă și acid acrilic prin iradiere cu electroni accelerați, precum și eficiența acestor materiale în epurarea unor ape reziduale reale provenite dintr-o stație de epurare finală de la o fabrică de ulei comestibil.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale pentru sinteza floculanților pe bază de acrilamidă și acid acrilic

Pentru obținerea materialelor polimerice floculante, s-au utilizat următoarele materiale: acrilamidă, acid acrilic, clorură de sodiu, hidroxid de sodiu, formiat de sodiu cu rol de agent de transfer de lanț în procesul de copolimerizare și persulfat de potasiu cu rol de inițiator în procesul de copolimerizare. Toate materialele au fost achiziționate de la firma E Merck, România. Pentru caracterizarea materialelor polimerice floculante, s-au utilizat următorii reactivi: bromură-bromat de potasiu KBr-KBrO_3 (soluție 0.1N); acid clorhidric HCl (soluție 16%); iodura de potasiu KI (soluție 20%); tiosulfat de sodiu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (soluție 1N); amidon solubil (soluție 1%) și azotat de sodiu NaNO_3 (soluție 1N).

Sinteza și caracterizarea floculanților pe bază de acrilamidă și acid acrilic

Copolimerii pe bază de acrilamidă-acid acrilic (cu rol de floculanți) s-au obținut în soluții apoase prin iradiere în câmp de electroni accelerați [6-10]. Experimentele de iradiere au fost efectuate cu o instalație experimentală compusă din următoarele: un accelerator liniar de electroni de 6,23 MeV și 75 mA (ALIN-10) și o

monomer solution. Electron beam dose rate was fixed at 2.4 kGy/min in order to accumulate the working doses of 3 kGy [6-10].

For the obtained polymeric materials the following characteristics were determined: conversion coefficient (C_c), residual monomer concentration (M_r), intrinsic viscosity (η_{intr}) and the linearity coefficient given by the Huggins' constant (k_H). The conversion coefficient (C_c) and the residual monomer concentration (M_r) are determined based on the bromation reaction of the double-bond [11]. The intrinsic viscosity (η_{intr}) and the Huggins' constant (k_H) were determined by the viscosimetry method, using a Hoppler BH-2 [11].

Flocculation Studies

In many cases, organic flocculants are used as coagulation aids together with inorganic flocculants ($Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ and $Ca(OH)_2$). In order to demonstrate the efficiency of organic flocculants (AMD/AA) obtained by electron beam irradiation the effects of different classical treatments with inorganic flocculants and the effects of various combined treatments of inorganic flocculants and organic flocculants have been studied.

For real waste water treatment, our interest was focused upon the following quality indicators established by the Romanian Standard NPTA-002/2002 concerning the conditions for wastewater evacuation in the urban sewerage system: total suspended solids (TSS, $mg \cdot dm^{-3}$), fatty matter (substances extractible with petroleum ether) (FM, $mg \cdot dm^{-3}$), chemical oxygen demand by potassium permanganate method (CCO-Mn, $mgO_2 \cdot dm^{-3}$) and biochemical oxygen demand (BOD in $mgO_2 \cdot dm^{-3}$). Flocculation studies were carried out on wastewater taken from a vegetable oil and margarine plant, at room temperature (20-25°C) by the standard jar test [12, 13]. Beakers of 1000 mL capacity, each equipped with a variable speed agitator (0-100 rpm) were used. The work procedure was the following: in test beakers 500 mL of wastewater was taken. In the first stage, controlled amounts of inorganic flocculants were added and the mixture was stirred for 2 minutes at the speed of 100 rpm. In the second stage organic flocculants were added and the mixture was stirred for 5 minutes at the speed of 50

incintă de iradiere. Debitul dozei de electroni accelerați a fost fixat la 2,4 kGy/min în scopul de a acumula doze cuprinse între 2 kGy, 2,5 kGy și 3 kGy [6-10].

Pentru materialele polimerice obținute s-au determinat următoarele caracteristici: coeficientul de conversie (C_c), concentrația de monomer rezidual (M_r), vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) și coeficientul de liniaritate dat de constanta lui Huggins (k_H). Coeficientul de conversie (C_c) și concentrația de monomer rezidual (M_r) s-au determinat pe baza reacției de bromurare a dublei legături [11]. Vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) și coeficientul de liniaritate (k_H) s-au determinat prin metoda vâscozimetrică, utilizând vâscozimetrul Hoppler BH-2 [11].

Teste de floclare

În multe cazuri, floclanții organici sunt utilizați ca adjuvanți de coagulare împreună cu floclanții anorganici ($Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ și $Ca(OH)_2$). Cu scopul de a demonstra eficiența de epurare a floclanților obținuți prin iradiere cu electroni accelerați, s-au experimentat diverse tratamente de epurare cu ajutorul floclanților anorganici prin comparație cu diverse tratamente combinate de floclanți anorganici și floclanți organici.

Pentru tratarea apelor reziduale reale, interesul nostru a fost îndreptat asupra următorilor indicatori de calitate stabiliți de normativul NPTA-002/2002 (normativ prin care sunt stabilite condițiile de evacuare a apelor uzate în sistemul de canalizare urban): materii în suspensie (MS, $mg \cdot dm^{-3}$), substanțe grase (substanțe extractibile cu eter de petrol) (SG, $mg \cdot dm^{-3}$), consumul chimic de oxigen, metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn, $mg O_2 \cdot dm^{-3}$) și consumul biochimic de oxigen, (COD în $mgO_2 \cdot dm^{-3}$). Studiile de floclare au fost efectuate pe ape reziduale provenite de la o fabrică de ulei vegetal și margarină, la temperatura camerei (20-25°C), prin metoda standard de jar-test [12, 13]. Au fost utilizate pahare de laborator de capacitate de 1000 ml, fiecare echipat cu agitator cu viteză variabilă (0-100 rpm). Procedura de lucru a fost următoarea: în vasele de testare s-au adăugat 500 ml de apă reziduală. În prima etapă s-au adăugat cantități controlate de floclanți anorganici, iar amestecul a fost agitat timp de 2 minute la viteza de 100 rpm. În a doua etapă s-au adăugat floclanții organici, iar amestecul astfel obținut a mai fost agitat timp de 5 minute la viteza de 50

rpm. After that, the agitator was subsequently stopped and the wastewater was allowed to settle for 1 h. A measured volume of samples from each beaker (wastewater with and without polymeric flocculants) was taken to determine the following parameters: total suspended solids (STAS 6953-81), fatty matter (STAS 7587-66), chemical oxygen demand (STAS 6594-82) and biochemical oxygen demand (STAS 6560-82).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Characterization of AMD-AA Flocculants

Polyelectrolytes' water solubility and flocculation ability are strictly related to their physical and chemical characteristics such as: conversion coefficient (C_c), residual monomer concentration (M_r), intrinsic viscosity (η_{intr}) and linearity coefficient expressed by Huggins' constant (k_H). Conversion coefficient (C_c), is the first important parameter in desired polyelectrolyte characterization and it is required to be higher than 90%. A high conversion coefficient is equivalent with a high monomer transformation efficiency in polymerization process and a substantial reduction of residual monomer concentration, M_r . This is particularly important because of the well known acrylamide toxicity in the monomer state. For the intrinsic viscosity, η_{intr} , we expected to obtain values over 6 dl/g, which means a linear polymer, without ramifications and with good water solubility. Regarding the linearity constant, k_H , we aim to obtain subunit values because only in this case water solubility and a high flocculation capability are ensured. Polyelectrolyte residual monomer concentration, M_r , has to be less than 0.05% to be in accordance with rules established by the IPCS - International Programme in Chemical Safety in the document entitled "Environmental Health Criteria-49-Acrylamide". Thus, the acrylamide concentration in treated water should not exceed 0.1 g/L according to the legislation.

Table 1 shows the chemical composition and the reaction conditions for obtaining flocculants by electron beam irradiation.

Table 2 shows the chemical characteristics of flocculants obtained by electron beam irradiation and used in flocculation studies.

rpm. După aceea, agitatorul a fost oprit, iar apele uzate astfel tratate au fost lăsate în repaus timp de 1 oră. Din fiecare pahar s-au luat cantități măsurate de apă tratată (cu și fără floclanți polimerici) pentru determinarea parametrilor: materii în suspensie (STAS 6953-81), substanțe grase (STAS 7587-66), consum chimic de oxigen (STAS 6594-82) și consum biochimic de oxigen (STAS 6560-82).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Caracterizarea materialelor polimerice floclante

Solubilitatea în apă și capacitatea de floclare sau de adjuvant de coagulare ale polielectroliților sunt strict legate de caracteristicile fizico-chimice ale acestora, și anume: coeficientul de conversie (C_c), concentrația de monomer rezidual (M_r), vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) și coeficientul de liniaritate exprimat cu ajutorul constantei lui Huggins (k_H). Coeficientul de conversie, C_c , este primul parametru important prin care caracterizăm polielectrolitul pe care dorim să-l realizăm și trebuie să fie mai mare de 90%. Un coeficient de conversie mare este echivalent cu o eficiență ridicată de transformare a monomerilor în procesul de polimerizare și o reducere substanțială a concentrației de monomer rezidual, M_r . Acesta este un aspect deosebit de important, cunoscută fiind toxicitatea acrilamidei în stare de monomer. Pentru vâscozitatea intrinsecă, η_{intr} , dorim să obținem valori > 6 dl/g, acest lucru însemnând obținerea unui polimer liniar, fără ramificații, ce prezintă o bună solubilitate în apă. În ceea ce privește constanta de liniaritate, k_H , urmărim ca aceasta să prezinte valori subunitare deoarece numai atunci sunt asigurate solubilitatea și capacitatea ridicată de floclare. Concentrația de monomer rezidual M_r trebuie să prezinte valori sub 0,05%, pentru ca polielectrolitul să fie conform cu normele stabilite de IPCS - International Programme in Chemical Safety, în documentul "Environmental Health Criteria-49-Acrylamide". Astfel, concentrația acrilamidei în apă tratată nu trebuie să depășească 0,1 g/l conform legislației în vigoare.

În Tabelul 1 sunt prezentate compoziția chimică și condițiile de reacție pentru obținerea floclanților prin iradiere cu electroni accelerați.

În Tabelul 2 sunt prezentate caracteristici chimice ale floclanților obținuți și utilizați în testele de floclare.

Table 1: Chemical composition and the reaction conditions
for flocculants obtaining by electron beam irradiation
Tabelul 1: Compoziția chimică și condițiile de reacție pentru obținerea
floculanților prin iradiere cu electroni accelerați

Polyelectrolyte code <i>Cod polielectrolit</i>	AMD/AA	[K ₂ S ₂ O ₈]	[HCOONa]	[EDTA]	Irradiation dose <i>Doză iradiere</i> D (kGy)
F-1	9:1	0.05	0.05	0.05	3 kGy
F-2	9:1	0.05	0.1	0.05	3 kGy
F-3	9:1	0.05	0.15	0.05	3 kGy
F-4	9:1	0.05	0.2	0.05	3 kGy

Table 2: Chemical characteristics of flocculants
Tabelul 2: Caracteristicile fizico-chimice ale floculanților utilizați în teste

Polyelectrolyte code <i>Cod polielectrolit</i>	C _c (%)	η _{intr.} (dl/g)	k _H	M _r · 10 ⁻³ (%)
F-1	97.07	6.85	0.30	4.97
F-2	100	7.40	0.53	0
F-3	100	8.48	0.44	0
F-4	100	9.31	0.19	0

Results Obtained in Flocculation Tests

The tested waste water is a part of easily loaded waste water, featuring not very high values for quality indicators: suspended solids (TSS: 74 mg · dm⁻³), chemical oxygen demand by potassium permanganate method (CCO-Mn: 191,9 mg O₂ · dm⁻³), biochemical oxygen demand (BOD: 80 mg O₂ · dm⁻³), but very high values of fatty matter (substances extractible with petroleum ether) (FM: 243 mg · dm⁻³). All these existing substances in waste water (especially fatty matter) form colloidal systems (liquid-solid heterogeneous systems, the dispersed particle diameter is less than 0.1 mm) which are generally stable systems, difficult or even impossible to separate by sedimentation. For these types of wastewater, the most commonly used inorganic flocculants are: ferrous sulphate (FeSO₄ · 7H₂O) and aluminium sulphate (Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O), each in combination with calcium hydroxide (Ca(OH)₂). The role of calcium hydroxide is to accelerate the formation of agglomerates and settling of the formed precipitate.

Rezultate obținute în testele de floculare

Apa reziduală testată face parte din categoria apelor ușor încărcate, prezentând valori nu foarte ridicate pentru indicatorii de calitate determinați: materii în suspensie (MS: 74 mg · dm⁻³), consum chimic de oxigen, metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn: 191,9 mg O₂ · dm⁻³), consum biochimic de oxigen (COD: 80 mg O₂ · dm⁻³), dar valori foarte ridicate pentru substanțe grase (substanțe extractibile cu eter de petrol) (SG: 243 mg · dm⁻³). Toate aceste substanțe existente în apa de tratat (și în special substanțele grase) formează sisteme coloidale (sisteme eterogene lichid-solid, în care diametrul particulelor dispersate este mai mic decât 0,1 μm), care, în general, sunt sisteme stabile, greu sau chiar imposibil de separat prin sedimentare. Pentru aceste tipuri de ape uzate, floculanții anorganici cel mai des utilizați sunt: sulfatul feros (FeSO₄ · 7H₂O) și sulfatul de aluminiu (Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O), fiecare în combinație cu hidroxidul de calciu (Ca(OH)₂). Rolul hidroxidului de calciu este acela de a accelera procesul de formare al flocoanelor și de decantare a precipitatului format. Acesta este

This was the reason why we tested both classic treatments:

- treatment called classic 1 (TC-1): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ together with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- treatment called classic 2 (TC-2): $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ together with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

To highlight the efficiency of flocculants obtained by accelerated electron irradiation, we treated wastewater samples in parallel by two methods:

- with inorganic flocculants ($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$): TC-1 and TC-2;
- with inorganic flocculants together with organic flocculants (based on AMD/AA): TC-1+F1 (or F2, F3 and F4) and TC-2+F1 (or F2, F3 and F4).

Table 3 presents the treatment types used in our study for wastewater treatment.

motivul pentru care am testat cele două sisteme clasice de epurare:

- tratament clasic 1 (TC-1): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ împreună cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- tratament clasic 2 (TC-2): $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ împreună cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pentru evidențierea eficienței flocculanților obținuți prin iradiere cu electroni accelerați, am tratat în paralel probe de apă uzată prin două metode:

- cu flocculanți anorganici ($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4$ și $\text{Ca}(\text{OH})_2$): TC-1 și TC-2;
- cu flocculanți anorganici împreună cu flocculanți organici (pe bază de AMD/AA): TC-1+F1 (respectiv F2, F3 și F4) și TC-2+F1 (respectiv F2, F3 și F4).

În Tabelul 3 sunt prezentate tipurile de tratamente utilizate pentru tratarea probelor de apă uzată.

Table 3: Wastewater treatment types used in the study

Tabelul 3: Tipuri de tratamente utilizate în studiu

Treatment type <i>Tip de tratament</i>	Amounts of inorganic flocculants used, (mg/l) <i>Cantitatea de flocculanți anorganici utilizată, (mg/l)</i>			Amounts of organic flocculant (AMD/AA) used (mg/l) <i>Cantitatea de flocculanți organici (AMD/AA) utilizată, (mg/l)</i>
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	FeSO_4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	
TC-1	60	-	100	8
TC-2	-	60	100	8
TC-1+F-1	60	-	100	8
TC-1+F-2	60	-	100	8
TC-1+F-3	60	-	100	8
TC-1+F-4	60	-	100	8
TC-2+F-1	-	60	100	8
TC-2+F-2	-	60	100	8
TC-2+F-3	-	60	100	8
TC-2+F-4	-	60	100	8

The results of conventional treatment application show that classic treatment TC-2 is more efficient than classic treatment TC-1. Thus, TSS are reduced by only 6.75% by applying TC-1 treatment, while by applying treatment TC-2 they are reduced by 18.91%. The results regarding CCO-Mn obtained by applying conventional treatments are 32.49% by applying TC-1 and 49.17% by applying TC-2. BOD quality indicator is less sensitive to conventional treatments, 0.37% by applying TC-1 and

Rezultatele aplicării tratamentelor clasice arată că tratamentul clasic TC-2 este mult mai eficient decât tratamentul clasic TC-1. Astfel, MS sunt reduse cu 6,75% în urma utilizării tratamentului TC-1 și cu 18,91% în urma utilizării tratamentului TC-2. CCO-Mn este redus cu 32,49% după utilizarea TC-1 și cu 49,17% după utilizarea TC-2. COD este mai puțin sensibil la tratamentele convenționale, scăzând cu 0,37% în cazul

5.75% by applying TC-2. The most sensitive parameter to classical treatments is substances extractable with petroleum ether, 34.15% by applying classic 1 and 48.15% by applying classic 2.

From Figure 1 we cannot observe significant changes in terms of suspended solids, TSS removal after classical treatments application. A significant enhancement was obtained when the organic flocculant was added, especially when flocculant F-4 was used. The latter has the best physical and chemical properties: C_c (%) = 100%, $\eta_{intr.}$ (dl/g) = 9.31 dl/g, k_H = 0.19 and $M_r \cdot 10^{-3}$ (%) = 0. Also, note that although between flocculants F-3 and F-4 there are very small differences regarding only $\eta_{intr.}$ and k_H , flocculant F-4 proved twice as effective in reducing suspended solids.

utilizării TC-1 și cu 5,75% în cazul utilizării TC-2. SG sunt reduse cu 34,15% în cazul aplicării TC-1 și cu 48,15% în urma aplicării TC-2.

Din Figura 1 se observă că tratamentele clasice nu aduc modificări semnificative indicatorului materiei în suspensie, MS. O modificare semnificativă s-a obținut atunci când s-au utilizat flocculanții organici și în special în cazul folosirii flocculantului F-4. Acesta din urmă are cele mai bune proprietăți fizico-chimice: C_c (%) = 100%, $\eta_{intr.}$ (dl/g) = 9,31 dl/g, k_H = 0,19 și $M_r \cdot 10^{-3}$ (%) = 0. De asemenea, se observă că, deși între flocculanții F-3 și F-4 sunt diferențe foarte mici numai în ceea ce privește $\eta_{intr.}$ și k_H , flocculantul F-4 s-a dovedit a fi de două ori mai eficient în reducerea materiilor în suspensie.

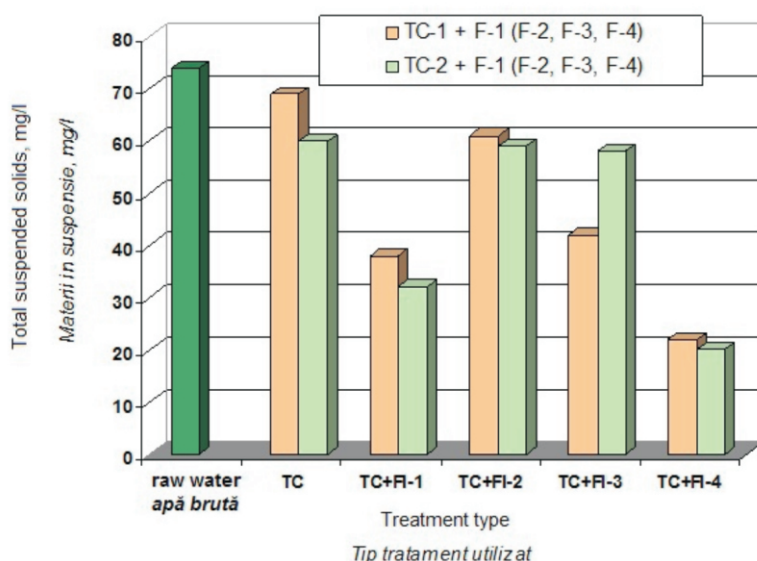


Figure 1. "Total suspended solids" parameter according to the type of treatment applied
Figura 1. Parametrul "materii în suspensie" în funcție de tipul de tratament aplicat

The quality indicator called chemical oxygen demand, CCO-Mn, is 40% lower after classic treatment application. However, the application of a combined treatment based on inorganic and organic flocculants, obtained by EB irradiation, raises organic substances reduction efficiency over 70%. As it can be seen from Figure 2, the most effective treatment to reduce CCO-Mn is based on the TC-1 together with organic flocculant F-1. The latter has the following physico-chemical characteristics: C_c (%) = 97.07%, $\eta_{intr.}$ (dl/g) = 6.85 dl/g, k_H = 0.3 and $M_r \cdot 10^{-3}$ (%) = 4.97; it was deliberately chosen as having more modest properties than the other three used in experiments.

Indicatorul consum chimic de oxigen, CCO-Mn, este cu 40% mai mic după aplicarea tratamentului clasic. Însă aplicarea unui tratament combinat pe bază de flocculanți anorganici și organici obținuți prin iradiere cu EA ridică eficiența de reducere a substanțelor organice la peste 70%. Așa cum se poate vedea din Figura 2, cel mai eficient tratament de reducere a indicatorului CCO-Mn este cel în care s-a utilizat TC-1 alături de flocculantul F-1. Acesta din urmă are următoarele caracteristici fizico-chimice: C_c (%) = 97,07%, $\eta_{intr.}$ (dl/g) = 6,85 dl/g, k_H = 0,3 și $M_r \cdot 10^{-3}$ (%) = 4,97, fiind în mod deliberat ales ca fiind cu proprietăți mai modeste față de ceilalți trei utilizați în experimente.

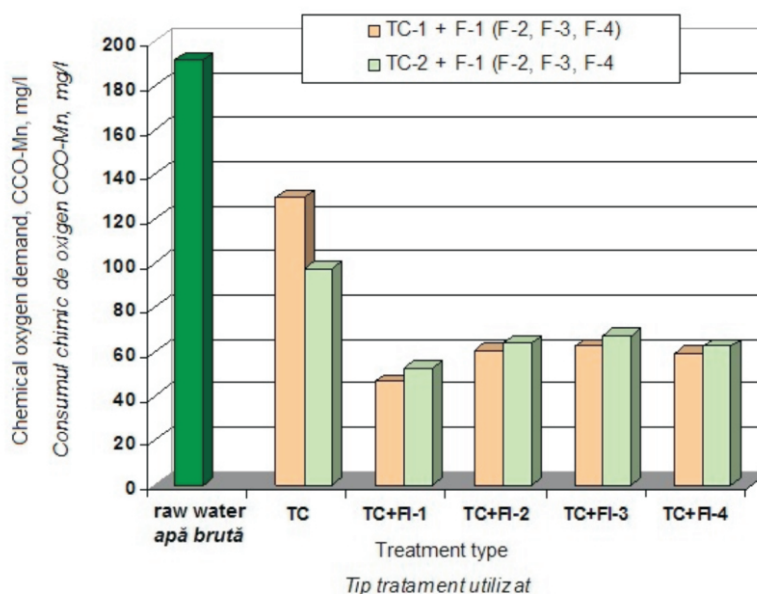


Figure 2. "Chemical oxygen demand, CCO-Mn" parameter according to the type of treatment applied
 Figura 2. Parametrul "consumul chimic de oxigen, CCO-Mn" în funcție de tipul de tratament aplicat

Regarding biochemical oxygen demand quality indicator BOD, Figure 3 shows that it is not improved after applying any of the two classic treatments. Only the combined use of TC-2 together with flocculant F-1 determines a reduction by almost 50% of BOD. This result indicates that flocculant F-1 is the best to reduce the load of raw water by organic substances.

În ceea ce privește indicatorul consum biochimic de oxigen (CBO₅), Figura 3 arată că acesta nu este deloc îmbunătățit după aplicarea niciunui dintre cele două tratamente clasice. Numai în cazul utilizării combinate a TC-2 și a flocculantului F-1 s-a constatat o reducere cu aproape 50% a indicatorului CBO₅. Acest rezultat indică faptul că polimerul nr. 1 este cel mai bun pentru reducerea încărcării cu substanțe organice a apei brute.

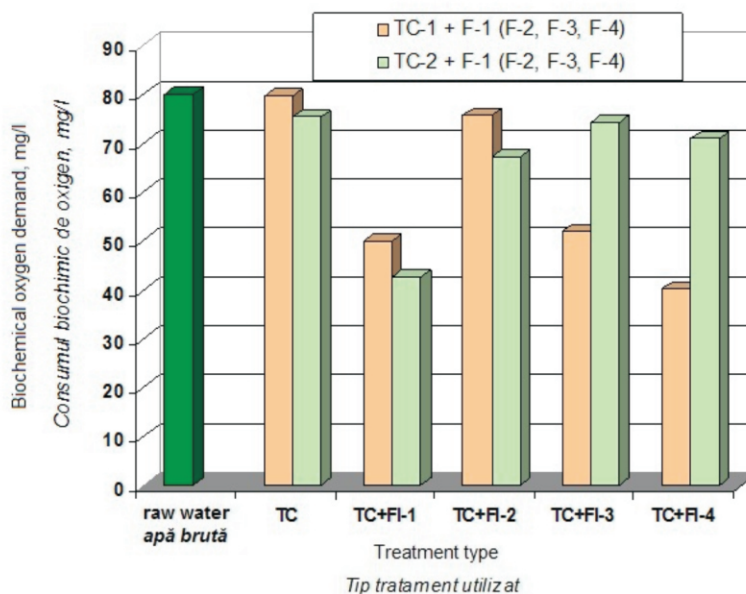


Figure 3. "Biochemical oxygen demand" parameter according to the type of treatment applied
 Figura 3. Parametrul "consumul biochimic de oxigen" în funcție de tipul de tratament aplicat

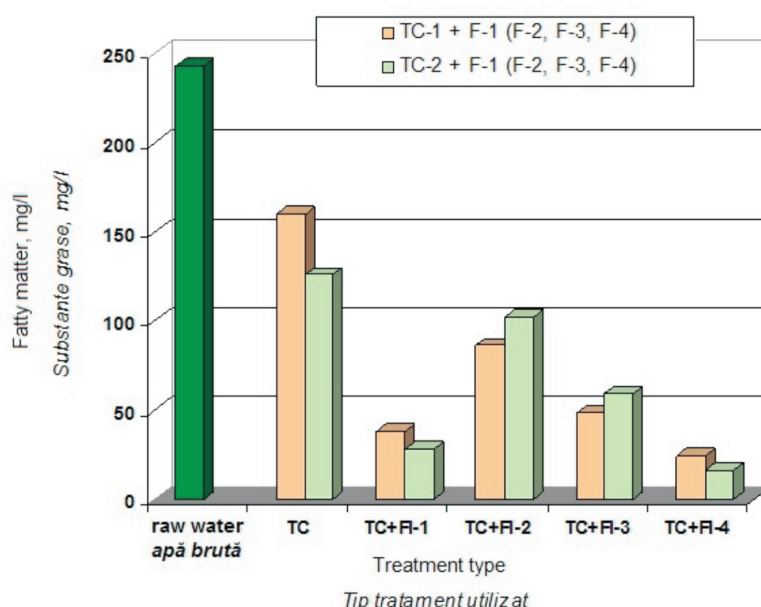


Figure 4. "Fatty matter" parameter according to the type of treatment applied
 Figura 4. Parametrul "substanțe grase" în funcție de tipul de tratament aplicat

Figure 4 shows that although quality indicator called substances extractible with petroleum ether, FM, is the most difficult to bring to the value established by law, in our case it was the most sensitive to the combined treatment based on inorganic and organic flocculants. The most efficient treatment proved to be the one in which TC-2 with flocculant F-4 was used. The physico-chemical properties of the latter are C_c (%) = 100%, $\eta_{intr.}$ (dl/g) = 9.31 dl/g, k_H = 0.19 and $M_r \cdot 10^{-3}$ (%) = 0 and it has been considered the best in terms of its characteristics. Applying this combined treatment led to a 90% reduction of the fatty matter quality indicator.

CONCLUSIONS

The role of inorganic flocculants (obtained by EB irradiation) to induce an advanced coagulation process and thus to fit the quality indicators of wastewater within the limits imposed by legislation was proved by experiments on wastewater from an edible oil plant. Our research results demonstrated that flocculants with the same conversion coefficient CC, and residual monomer concentration M_r , but different intrinsic viscosity $\eta_{intr.}$ and Huggins' constant k_H give different

Figura 4 arată că, deși indicatorul de calitate substanțe extractibile cu eter de petrol, SG, este cel mai greu de adus la valoarea stabilită de legislația în vigoare, a fost în cazul nostru cel mai sensibil la aplicarea tratamentului combinat de floclanți anorganici și organici. Cel mai eficient tratament s-a dovedit a fi cel în care s-a utilizat TC-2 alături de polielectrolitul F-4. Caracteristicile fizico-chimice ale acestuia din urmă sunt C_c (%) = 100%, $\eta_{intr.}$ (dl/g) = 9,31 dl/g, k_H = 0,19 și $M_r \cdot 10^{-3}$ (%) = 0, acesta fiind considerat cel mai bun polielectrolit din punctul de vedere al caracteristicilor. Aplicarea acestui tratament combinat a condus la o reducere de 90% a indicatorului de calitate substanțe grase.

CONCLUZII

Rolul floclanților organici (obținuți prin iradiere cu EA) de a induce un proces de coagulare avansată și astfel de a încadra indicatorii de calitate ai apelor reziduale în limitele impuse de legislația în vigoare a fost dovedit de către experimentele efectuate pe o apă reziduală provenită de la o fabrică de ulei comestibil. Rezultatele demonstrează că floclanți cu același coeficient de conversie, CC și același procent de monomer rezidual M_r , dar cu valori diferite pentru vâscozitatea intrinsecă $\eta_{intr.}$ și constanta de liniaritate k_H ,

results for the same waste water quality indicators. After applying the classical treatment (TC-1 or TC-2) it was noticed that none of them has managed to perform a significant reduction of waste water quality indicators under discussion. But the combined use of the classic treatment TC-2 together with organic flocculants F-4 and F-1 achieve a significant reduction in three of the four quality indicators under discussion. Thus, for reduction of suspended solids quality indicator, the most effective treatment was the one in which the organic flocculant F-4 was used along with classic TC-2. The most efficient treatment for organic substances reduction was found to be the one based on the combination of flocculant F-1 with each of the two classical treatments, TC-1 for reduction of chemical oxygen demand (COD-Mn) and TC-2 for biochemical oxygen (BOD) reduction, respectively. From our past experience, the most difficult to comply with the limits of law is the indicator of fatty matter. None of the conventional treatments cannot achieve its reduction, but all combined treatments were shown to be highly efficient. The best result was obtained using classic treatment TC-2 together with flocculant F-4.

For industrial waste water treatment, the acrylamide-acrylic acid flocculants are used in the range of 4 to 8 g per 1 m³ of waste water. A vegetable oil and margarine plant, which processes 100.000.000 kg per year of sunflower oil, produces about 1,260,000 m³ per year waste water. The required quantity of organic flocculants (the acrylamide-acrylic acid copolymer) for remediation of waste water in this plant is in the range of 5,040-10,080 kg per year. Using this technology, this quantity can be achieved in a very short time span, from 2.8 h to 5.6 h.

dau rezultate diferite pentru aceiași indicatori de calitate urmăriți în epurarea apelor reziduale. În urma aplicării tratamentelor clasice (TC-1 sau TC-2), s-a observat că niciunul dintre ele nu a reușit să realizeze o reducere corespunzătoare a indicatorilor de calitate ai apei reziduale luate în discuție. Însă utilizarea combinată a tratamentului clasic TC-2 cu floclanții F-1, respectiv F-4 reușește să realizeze o reducere mai mult decât semnificativă a trei din cei patru indicatori de calitate luați în discuție. Astfel, pentru reducerea indicatorului de calitate materii în suspensie, cel mai eficient tratament a fost cel în care s-a utilizat tratamentul clasic TC-2 alături de polielectrolitul nr. 4. Pentru reducerea substanțelor organice cel mai eficient s-a dovedit a fi polielectrolitul organic nr. 1 alături de fiecare dintre cele două tratamente clasice, clasic 1 pentru reducerea indicatorului consum chimic de oxigen (CCO-Mn), respectiv clasic 2 pentru reducerea consum biochimic de oxigen (CBO₅). Cel mai dificil de încadrat în limitele impuse de legislație este indicatorul substanțe grase. Niciunul dintre tratamentele clasice nu realizează o reducere a acestuia, însă toate tratamentele combinate s-au dovedit a fi extrem de eficiente. Cel mai bun rezultat a fost obținut în cazul utilizării tratamentului clasic TC-2 alături de polielectrolitul F-4.

Pentru tratarea apelor reziduale industriale, floclanții pe bază de acrilamidă-acid acrilic sunt utilizați în cantități reduse, de ordinul l, de 4 până la 8 g per 1 m³ de apă reziduală. O instalație de ulei vegetal și margarină, care prelucrează 100.000.000 kg pe an de ulei de floarea-soarelui, produce aproximativ 1.260.000 m³ apă reziduală pe an. Cantitatea de floclanți organici (copolimeri acrilamidă-acid acrilic) necesară pentru remedierea apelor uzate din această instalație este în intervalul de 5.040-10.080 kg pe an. Această cantitate se poate obține folosind această tehnologie într-un timp foarte scurt, de la 2,8 h la 5,6 h.

REFERENCES

1. Brostow, W., Lobland, H.E.H., Pal, S., Ram, P., Singh, R.P., Polymeric Flocculants for Wastewater and Industrial Effluent Treatment, *J. Mater. Edu.*, **2009**, 31, 3-4, 157-166.
2. That, A., Agrawalt, S., Mishra, A., Rai, J.P., Synthesis, Characterization and Flocculation Efficiency of Poly(acrylamide-co-acrylic acid) in Tannery Waste-water, *Iran. Polym. J.*, **2001**, 10, 2, 85-90.
3. Edzwald, J.K., *Water Sci. Technol.*, **1993**, 27, 11, 21-35.
4. Fetting, J., Ratnaweera, H., Odegaard, H., *Water Supply*, **1991**, 9, 19-26.
5. McCormick, C.L., Hester, R.D., Morgan, S.E., Safieddine, A.M., *Macromolecules*, **1990**, 23, 8, 2124-2131.
6. Craciun, G., Manaila, E., Martin, D., Toader, D., Ighigeanu, D., *Materiale Plastice*, **2011**, 48, 2, 183-188.

7. Martin, D., Cirstea, E., Ighigeanu, D., Craciun, G., Oproiu, C., Iovu, H., Marin, G., Iacob, N., Nemtanu, M., *Vacuum*, **2005**, 77, 4, 475-484.
8. Mateescu, E., Craciun, G., Martin, D., Ighigeanu, D., Radoiu, M., Calinescu, I., Iovu, H., *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing, 8th International Conference on Microwave and High-Frequency Heating*, **2006**, 349-355.
9. Mateescu, E., Craciun, G., Ighigeanu, D., Ighigeanu, A., *Radiat. Phys. Chem.*, **2002**, 64, 5-6, 423-428.
10. Craciun, G., Manaila, E., Ighigeanu, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 2, 121-132.
11. Dimonie, M., Boghina, C., Cincu, C., Marinescu, M., Marinescu, N., *Poliacrilamida*, Technical Publishing House, Bucharest, **1986**, 35-36, 194-197.
12. Huck, P.M., Murphy, K.L., Lecair, B.P., *Scavenging and Flocculation of Metal Bearing Waste Water Using Polyelectrolyte Waste Water*, Technology Centre, Environmental Protection Service, Burlington, Canada, **1977**.
13. Greenberg, A.E., Treessel, R.R., Clesceri, L.S., *Standard Methanol for the Examination of Water and Waste Water*, 16th ed., American Public Health Association, Washington, **1985**.