

Modelarea statistică și optimizarea procesului de epurare anaerobă a apelor uzate de la vinificație

ION SUMAN¹, CORNELIU COJOCARU^{2*}, IGOR CREȚESCU², GHEORGHE DUCA³, JOSEPH F. MALINA JR.⁴, VICTOR COVALIOV¹

¹ Universitatea de Stat din Republica Moldova, Str. A.Mateevici, Nr. 60, Chișinău, MD-2009

² Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, Bdul. Prof.D Mangeron, Nr.71, 700050, Iași, România

³ Academia de Științe a Republicii Moldova, Bd. Ștefan cel Mare, Nr. 1, Chișinău, Republica Moldova MD-2001

⁴ Universitatea Texas din Austin, University Station 1, Austin, 78712, TX, SUA,

In the present paper are discussed the optimal experimental conditions for biodegradation of organic content of winery wastewater, using an anoxic hybrid bioreactor. The response surface models are proposed in terms of coded and real variables in order to predict the COD removal efficiency and the specific volumetric capacity of biogas production as the functions of operating variables. Based on both responses the objective function has been developed. The optimal conditions of the experiment have been calculated using Monte Carlo stochastic simulation method and were found to be: $HRT^ = 67.46$ h; $pH^* = 7.37$ and dilution coefficient of winery waste waters of $d^* = 4.08$. In optimal point the estimation of COD removal efficiency is approaching 100%. The spatial representations of responses versus independent variables have been drawn.*

Keywords: anaerobic treatment, winery waste, mathematical modelling, experiment optimization

Utilizarea resurselor regenerabile de energie reprezintă un factor important la ora actuală pentru ecologizarea tehnologiilor de epurare a apelor uzate provenite din diverse ramuri ale industriei. În acest sens elaborarea tehnologiilor de intensificare a procesului de epurare anaerobă a apelor uzate prezintă un interes deosebit în contextul crizei resurselor energetice convenționale. Conform informațiilor din literatura de specialitate [1, 2] procesul de fermentație anaerobă permite atingerea unui grad superior de descompunere a materiei organice (până la 80-95%) cu obținerea unor performanțe tehnico-economice și energetice notabile în comparație cu procesele de fermentație aerobă.

Bioprocesele anaerobe sunt procese biologice care au loc în prezența unor grupuri de microorganisme specifice ce se dezvoltă în condiții anoxice [3], ce conduc la descompunerea materiei organice cu formarea biogazului [4, 5]. Primul grup de microorganisme, facultativ anaerobe, folosește ca substrat compuși organici macromoleculari (polizaharide, proteine, grăsimi) ce sunt transformați în compuși cu structură chimică mult mai simplă (alcooli, acizi, aldehide, cetone, bioxid de carbon etc.). Al doilea grup de microorganisme, obligat anaerobe, sunt bacteriile metanice care realizează ultima fază a fermentării, denumită faza de gazeificare sau faza metanică în care produsele fazei acide sunt transformate în biogaz [6]. Reacțiile care însoțesc bioprocesele anaerobe sunt numeroase și complexe implicând trei faze distincte: hidroliza fermentativă, faza acidogenă și cea metanică [7].

Nămolul activ format în procesul de fermentare anaerobă după o prealabilă stabilizare este parțial denocivizat și prezintă un material fertilizant valoros cu un conținut important de elemente biogene (azot și fosfor).

Cercetările și tendințele actuale în domeniul proceselor de fermentare anaerobă [8-16] vizează îmbunătățirea performanțelor bioreactoarelor anaerobe în vederea intensificării proceselor de fermentare, adică, a maximizării randamentului de eliminare a CCO_{Cr} , a micșorării timpului hidraulic de retenție, a creșterii volumului de biogaz și îmbogățirea acestuia în metan.

Dezvoltarea și intensificarea proceselor de fermentare anaerobă aplicabile pentru epurarea apelor uzate provenite din industria vinicolă și viticolă reprezintă o temă actuală comună pentru România și Republica Moldova, deoarece acest sector industrial este bine dezvoltat și de perspectivă pentru ambele țări învecinate. În continuare se prezintă un studiu cu privire la modelarea statistică și optimizarea procesului de epurare anaerobă a apelor uzate vinicole în vederea maximizării randamentului de eliminare a CCO_{Cr} și a creșterii capacității specifice volumice de producere a biogazului.

Partea experimentală

Pentru realizarea studiului experimental a fost utilizat un bioreactor hibrid de tip solid-lichid cu regim de curgere ascendent (fig. 1) având următoarele caracteristici

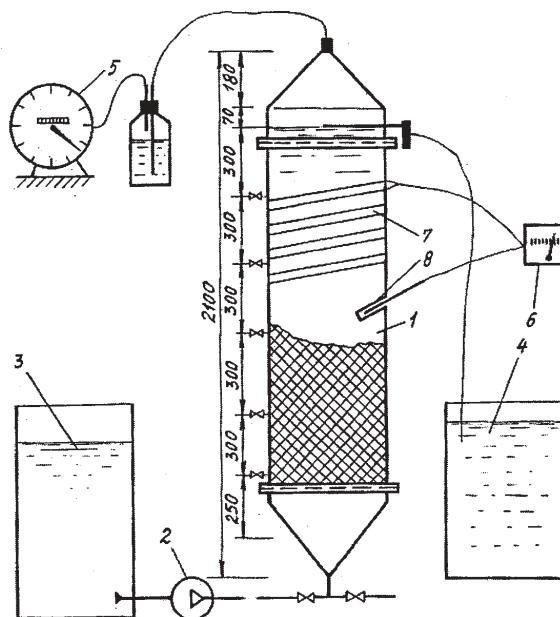


Fig.1. Schema instalației de laborator pentru epurarea anaerobă a apelor uzate: 1 - bioreactor, 2 - pompa dozator, 3 - rezervor pentru apă uzată, 4 - rezervor pentru apă epurată, 5 - contor de gaz, 6 - sistem de termostatare, 7 - element de încălzire, 8 - senzor de temperatură

* Tel.: (+40) 0232 278688

constructive: diametrul 0,15 m; înălțimea 2,1 m și un volum de lucru de 30 L care asigură un grad de umplere a reactorului cu fază lichidă de cca. 81%. Partea inferioară a bioreactorului a fost concepută pentru acumularea nămolului activ în vederea formării particulelor solide floculare necesare intensificării procesului de fermentare. În stratul imediat următor, bioreactorul a fost prevăzut cu un material sintetic de umplutură alcătuit din membrane polimerice (polipropilena și poliuretan) având rolul de suport pentru fixarea microorganismelor. Cu ajutorul pompei-dozator (2), din rezervorul de stocare (3) apele uzate vinicole au fost introduse în bioreactor prin racordul de alimentare amplasat la partea inferioară a acestuia. Datorită regimului de curgere ascendent, din interiorul reactorului, apa uzată străbate mai întâi stratul granular de nămol activ, urmând ca apoi să traverseze stratul de material polimeric pe care sunt fixate microorganismele.

Pe înălțimea bioreactorului s-au amplasat o serie de robineți la distanțe de 30 cm pentru prelevarea probelor în vederea monitorizării conținutului de CCO_{Cr} corespunzător diferiților timpi hidraulici de retenție.

Cu ajutorul pompei (2) s-a reglat atât viteza de ascensiune a lichidului în bioreactor cât și timpul hidraulic de retenție. La partea superioară, bioreactorul a fost prevăzut cu un Țuș de evacuare a biogazului. Volumul acestuia a fost măsurat cu ajutorul contorului de gaz (5). Pe parcursul efectuării experimentelor temperatura în bioreactor a fost menținută la valoarea constantă de $33 \pm 1^\circ\text{C}$, utilizând un sistem de termostatare (6) prevăzut cu un senzor de temperatură (8) care comandă o spirală de încălzire (7).

Ajustarea pH-ului inițial a soluțiilor de lucru s-a realizat prin adăugarea controlată a bicarbonatului de sodiu, iar pentru ajustarea conținutului inițial de substanțe organice (exprimat prin CCO_{Cr}) s-au efectuat diluții corespunzătoare, utilizând ape uzate concentrate. Apele uzate vinicole au fost caracterizate printr-un conținut scăzut de substanțe nutritive (azot amoniacal - 5,7 mg/L și fosfat - 6,4 mg/L). Pentru suplinirea cantităților de substanțe nutritive s-au adăugat clorură de amoniu și fosfat monopotasice în vederea respectării raportului C:N:P=100:6:1 conform indicațiilor din literatura de specialitate [7].

Analizele chimice necesare pentru controlul procesului au fost efectuate conform metodelor standard de analiză [17]. Valorile pH-ului au fost măsurate cu ajutorul pH-metrului digital (Model 2906, Jenway LTD), iar valorile CCO_{Cr} au fost determinate prin metoda spectrofotometrică UV-VIZ (spectrofotometru HACH DR/3) utilizând fiole cu soluții standard de oxidant și citind densitatea optică în comparație cu proba martor la lungimea de undă de 600 nm. În cazul probelor gazoase s-a determinat volumul de biogaz, iar analiza chimică a acestuia a fost realizată cu ajutorul gaz-cromatografului Shimadzu - GC-8 determinându-se și conținutul procentual al metanului și bioxidului de carbon în biogaz.

Optimizarea procesului de epurare biologică anaerobă a constat în îmbunătățirea a două răspunsuri experimentale și anume: 1) îmbunătățirea randamentului de eliminare a CCO_{Cr} din apele uzate (randamentul de epurare); și 2) creșterea capacității specifice volumice de producere a biogazului (U) raportat la o unitate de CCO_{Cr} procesat. Pentru calcularea randamentului de epurare, notat prin Y (%), s-a utilizat ecuația (1):

$$Y = \frac{CCO_{init} - CCO_{fin}}{CCO_{init}} \cdot 100 \quad (1)$$

în care CCO_{init} (g/L) reprezintă consumul chimic de oxigen corespunzător fluxului inițial de lichid (apă uzată) care intră în reactor, iar CCO_{fin} (g/L) este consumul chimic de oxigen corespunzător fluxului final de lichid (apă epurată) care iese din reactor.

În vederea calculării capacității specifice volumice de producere a biogazului s-a aplicat ecuația (2):

$$U = \frac{V_B}{V_A \cdot CCO_{init}} \quad (2)$$

în care :

U - capacitatea specifică volumică de producere a biogazului (cm^3/g);

V_B - volumul de biogaz produs (cm^3);

V_A - volumul procesat de apă uzată (L) caracterizată printr-un consum chimic de oxigen de CCO_{init} (g/L).

Rezultate și discuții

Principalii factori care influențează performanța procesului de fermentare anaerobă sunt temperatura de operare, timpul hidraulic de retenție, concentrația inițială a substanțelor organice în apa uzată, valoarea pH-ului și prezența substanțelor nutritive. Dintre acestea, următorii factori de influență au fost considerați la elaborarea modelului matematic empiric: 1) z_1 - timpul hidraulic de retenție, H_{rt} (h); 2) z_2 - consumul chimic de oxigen al apei uzate (fluxul inițial), CCO_{init} (g/L); 3) z_3 - valoarea pH-ului. De menționat că temperatura de operare și raportul de nutrienți au fost menținute la valori constante considerate optime după indicațiile din literatura de specialitate [5].

Pentru elaborarea modelului empiric al procesului investigat s-a recurs la programarea experimentului în spațiul factorial, trecând de la valorile reale ale factorilor de influență la valori echivalente codificate. Astfel, nivelul superior al oricărui factor s-a notat codificat prin $x_i = +1$, nivelul inferior prin $x_i = -1$, iar nivelul de bază cu $x_i = 0$. Informațiile referitoare la limitele de variație ale variabilelor procesului (factorilor de influență) precum și corelația dintre valorile reale și nivelurile codificate ale factorilor sunt prezentate în tabelul 1.

Planificarea experimentului s-a efectuat în conformitate cu un program central -compozițional - ortogonal de ordinul doi. Un astfel de program experimental presupune completarea matricei factoriale $N = 2^n$ (n -numărul variabilelor semnificative ale procesului) cu un număr de experiențe ($N_{\alpha} = 2n$), în care fiecare factor este variat la cele două nivele, $x_i = +\alpha$ și $x_i = -\alpha$, în timp ce factorii ceilalți se află la nivelul de bază, și cu $N_0 > 1$ experiențe în centrul experimentului [18, 19]. Astfel, pentru cazul a trei factori de influență semnificativi ($n=3$) rezultă un număr total de $N=16$ experimente necesare pentru stabilirea modelului empiric. Conform condițiilor trecute în matricea de planificare a experimentului s-au determinat pe cale experimentală cele două răspunsuri ce determină performanța procesului: randamentul de epurare Y (%) și capacitatea specifică volumică de producerea a biogazului U (cm^3/g). Conținutul mediu de metan în biogaz, conform analizelor gaz-cromatografice, a fost de 68-81%. În tabelul 2 se prezintă programul statistic utilizat pentru stabilirea modelului matematic și rezultatele experimentale corespunzătoare.

Coeficienții de regresie ai modelului empiric au fost calculați cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. În acest sens s-a utilizat relația de calcul (3) [18-20]:

$$\bar{b} = (\bar{X}^T \bar{X})^{-1} \bar{X}^T \bar{Y} \quad (3)$$

Tabelul 1
CORESPONDENȚA DINTRE VALORILE REALE ȘI CELE CODIFICATE ALE VARIABILELOR PROCESULUI

Variabila Proces	Variabile Cod	Valorile reale ale nivelurilor codificate					Interval de variație
		- α	-1	0	+1	+ α	
z_1 , Timp H_m , (h)	x_1	5.55	12	42	72	78.45	30
z_2 , CCO_{init} , (g/l)	x_2	0.07	2	11	20	21.94	9
z_3 , pH	x_3	3.12	3.5	5.25	7	7.38	1.75

Tabelul 2
MATRICEA PROGRAMĂRII COMPOZIȚIONAL CENTRALE ORTOGONALE DE ORDINUL DOI

N	Factori						Răspunsuri	
	Timpul hidraulic de retenție		Estimator cantitate substanțe organice		pH-ul soluției			
	H_n (h)	Nivel codificat x_1	CCO_{init} (g/l)	Nivel codificat x_2	pH	Nivel codificat x_3	Y (%)	U (cm ³ /g)
1	72	1	20	1	7	1	82.1	410.5
2	12	-1	20	1	7	1	33.6	151.2
3	72	1	2	-1	7	1	96.3	529.65
4	12	-1	2	-1	7	1	78.4	364.6
5	72	1	20	1	3.5	-1	46.3	193.2
6	12	-1	20	1	3.5	-1	27.6	82.8
7	72	1	2	-1	3.5	-1	78.3	281.1
8	12	-1	2	-1	3.5	-1	56.8	170.4
9	78.45	α	11	0	5.25	0	81.9	368.55
10	5.55	$-\alpha$	11	0	5.25	0	23.6	70.8
11	42	0	21.94	α	5.25	0	63.2	265.5
12	42	0	0.07	$-\alpha$	5.25	0	98.2	471.36
13	42	0	11	0	7.38	α	86.3	431.5
14	42	0	11	0	3.12	$-\alpha$	38.5	77.3
15	42	0	11	0	5.25	0	76.9	346.1
16	42	0	11	0	5.25	0	77.9	350.8

Tabelul 3
REZULTATELE TESTULUI FISCHER PENTRU ECUAȚIA DE REGRESIE $\hat{Y}$ (x_1, x_2, x_3)

Nivel de semnificație	Grade de libertate	Test Fischer (valoare calculată)	Test Fischer (valoare tabelată)	Veridicitate model
$p = 0.05$	$\nu_1 = N - L = 6$ $\nu_2 = N_0 - 1 = 1$	$F_C = \frac{S_{conc}^2}{S_0^2} = 208.37$	$F_{T(p, \nu_1, \nu_2)} = 233.98$	Model adecvat: $F_C < F_{T(p, \nu_1, \nu_2)}$

în care $\bar{b}$ este vectorul ($u \cdot 1$) coeficienților de regresie, $\bar{X}$ este matricea ($N \cdot u$) planificării experimentale în coordonate codificate, $\bar{Y}$ este vectorul ($N \cdot 1$) răspunsului determinat în conformitate cu planul experimental, N este numărul de încercări experimentale iar u - numărul total al coeficienților în ecuația de regresie.

În urma verificării statistice a coeficienților de regresie, aplicând testul *Student* (*t-test*), rezultă ecuațiile de regresie (4) și (5), în spațiul variabilelor codificate, care aproximează eficiența epurării și capacitatea specifică volumică de producere a biogazului.

$$\hat{Y} = 71.88 + 16.2x_1 - 14.86x_2 + 12.73x_3 - 11.85x_1^2 + 7.1x_2^2 - 5.31x_3^2 + 3.47x_1x_2 + 3.27x_1x_3 \quad (4)$$

$$\hat{U} = 313.41 + 91.96x_1 - 69.22x_2 + 105.8x_3 - 56.27x_1^2 + 44.58x_2^2 - 32.73x_3^2 + 25.41x_1x_3 - 19.63x_2x_3 \quad (5)$$

în care:

$-\alpha \leq x_i \leq \alpha$, $i = 1, 2, 3$, $\alpha = 1,215$; valoarea α definind frontiera domeniului admisibil. Concordanța dintre ecuațiile de regresie și rezultatele experimentale a fost verificată în urma aplicării testului Fischer pentru nivelul de semnificație $p = 0,05$ și gradele de libertate $f_1 = 6$ și $f_2 = 1$. În acest sens a fost necesară calcularea dispersiilor de

reproductibilitate (S_0^2) și de concordanță (S_{conc}^2). Pentru calculul dispersiei reproductibilității rezultatelor (S_0^2) s-au efectuat experiențele 15 și 16 la nivelul de bază (tabelul 2). Calculul acestei mărimi s-a efectuat aplicând relația (6) [18, 19, 21]:

$$S_0^2 = \frac{1}{N_0 - 1} \cdot \sum_{j=1}^{N_0} (Y_{0j} - \bar{Y}_0)^2 \quad (6)$$

în care:

Y_{0j} ($j = 1 \div N_0$) reprezintă valorile răspunsului în centrul experimentului;

$\bar{Y}_0$ - valoarea medie a răspunsului în centrul experimentului.

Dispersia de concordanță s-a calculat conform ecuației (7) după cum urmează [18, 19, 21]:

$$S_{conc}^2 = \frac{1}{N - L} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (7)$$

în care:

L este numărul coeficienților semnificativi în ecuația de regresie;

Y_i ($i = 1 \div N$) - valorile experimentale ale răspunsului conform planificării;

$\hat{Y}_i$ - valoarea calculată a răspunsului conform ecuației de regresie. Rezultatele testului Fischer pentru determinarea

Tabelul 4

REZULTATELE TESTULUI FISCHER PENTRU ECUAȚIA DE REGRESIE $\hat{U}(x_1, x_2, x_3)$

Nivel de semnificație	Grade de libertate	Test Fischer (valoare calculată)	Test Fischer (valoare tabelată)	Veridicitate model
$p = 0.05$	$\nu_1 = N - L = 6$; $\nu_2 = N_0 - 1 = 1$	$F_C = \frac{S_{conc}^2}{S_0^2} = 230.93$	$F_{T(p, \nu_1, \nu_2)} = 233.98$	Model adecvat: $F_C < F_{T(p, \nu_1, \nu_2)}$

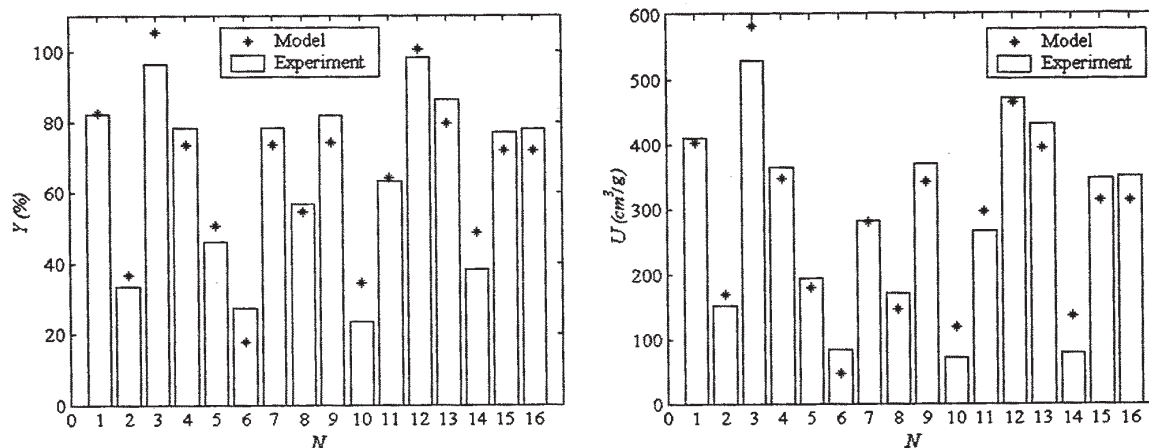


Fig. 2. Valorile experimentale ale randamentului de epurare și ale capacității specifice volumice de producere a biogazului comparate cu cele calculate conform modelului

adecvănței modelelor matematice sunt centralizate în tabelele 3 și 4.

Se poate afirma pe baza rezultatelor testului Fischer că ambele ecuații de regresie (modele empirice) sunt adecvate din punct de vedere statistic și pot fi utilizate pentru simularea și optimizarea procesului în domeniul admisibil al variabilelor de decizie. Această afirmație este susținută de rezultatele ilustrate în figura 2 în care se confruntă valorile calculate cu cele experimentale ale randamentului de epurare și ale capacității specifice volumice de producere a biogazului. Conform figurii 2 se observă o bună concordanță dintre valorile generate de modelele matematice empirice și rezultatele experimentale.

Prezintă interes trecerea de la modelele matematice cu variabile codificate la modelele matematice cu variabile reale. În acest sens s-au obținut modelele empirice finale, ecuațiile (8) și (9).

$$\hat{Y} = -11.52 + 1.177z_1 - 4.12z_2 + 22.85z_3 - 0.013z_1^2 + 0.088z_2^2 - 1.733z_3^2 + 0.013z_1z_2 + 0.062z_1z_3 \quad (8)$$

$$\hat{U} = -351.66 + 5.78z_1 - 13.26z_2 + 166.05z_3 - 0.063z_1^2 + 0.55z_2^2 - 10.68z_3^2 + 0.484z_1z_3 - 1.246z_2z_3 \quad (9)$$

în care:

z_1, z_2, z_3 reprezintă valorile reale ale variabilelor independente: timp hydraulic de retenție (H_r, h), CCO_{ini} , g/L și respectiv pH. Domeniul admisibil fiind definit de următoarele restricții: $5,55 \leq z_1 \leq 74,5$ (H_r, h); $0,07 \leq z_2 \leq 21,94$ (CCO_{ini} , g/L) și $3,12 \leq z_3 \leq 7,38$ (pH).

Ecuațiile (8) și (9) au fost utilizate pentru simulare în vederea reprezentării grafice a suprafețelor de răspuns (fig. 3-8).

Suprafețele de răspuns precum și curbele de contur prezentate în figurile 3-8 subliniază faptul că creșterea timpului hydraulic H_r și a pH-ului în domeniul investigat

contribuie nemijlocit la creșterea eficienței de biodegradare. De asemenea, este evident faptul că creșterea cantității de materie organică (exprimată prin CCO_{ini}) contribuie la micșorarea randamentului de epurare și la micșorarea capacității specifice volumice de producere a biogazului în pofida faptului că volumul efectiv de biogaz produs crește în acest caz.

Optimizarea Procesului

Optimizarea unui proces caracterizat prin două sau mai multe răspunsuri se reduce de obicei la o problemă de optimizare cu un singur criteriu de optimizare. O abordare mai simplă în acest sens se obține prin introducerea conceptului de funcție scop globală (sau funcția deziderat) - D [19]. Funcția scop globală este o funcție adimensională $D \in [0, 1]$ și intercalează toate răspunsurile (funcții scop individuale) ce caracterizează performanța procesului. În cazul dat având două răspunsuri $\hat{Y}$ și $\hat{U}$ funcția deziderat D poate fi exprimată la modul general astfel [19]:

$$D = \exp\left\{-\frac{1}{2} \cdot \left[\exp\left(-\left(a_{1y} + a_{2y} \cdot \hat{Y}(x_1, x_2, x_3)\right)\right) + \exp\left(-\left(a_{1u} + a_{2u} \cdot \hat{U}(x_1, x_2, x_3)\right)\right) \right] \right\} \quad (10)$$

în care valorile coeficienților a_{1y}, a_{2y}, a_{1u} și a_{2u} depind de valorile maxime pe care le pot lua funcțiile scop individuale, iar relațiile matematice de calcul ale coeficienților sunt descrise în literatura de specialitate [19]. Particularizând ecuația (10) la cazul dat, funcția scop globală D devine:

$$D = \exp\left\{-\frac{1}{2} \cdot \left[\exp\left(-\left(-0,83 + 0,024 \cdot \hat{Y}(x_1, x_2, x_3)\right)\right) + \exp\left(-\left(-0,828 + 4,324 \cdot 10^{-3} \cdot \hat{U}(x_1, x_2, x_3)\right)\right) \right] \right\} \quad (11)$$

După cum se poate observa funcția scop globală este o funcție de variabilele de decizie (x_1, x_2 și x_3) care urmează

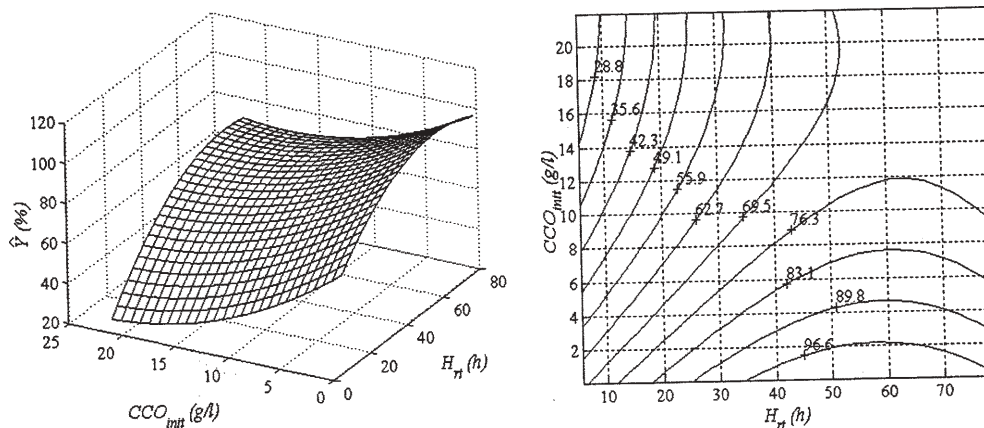


Fig. 3. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare randamentului de epurare funcție de variabilele CCO_{init} și H_n pentru $pH = 5,25$

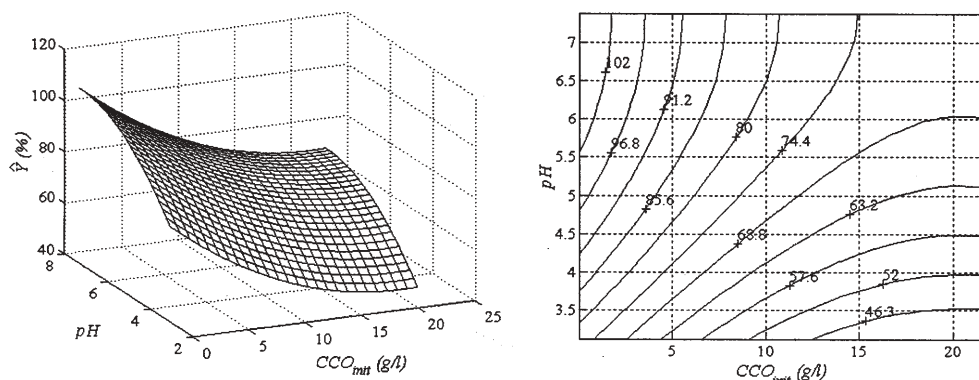


Fig. 4. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare randamentului de epurare funcție de variabilele CCO_{init} și pH pentru $H_n = 42$ h

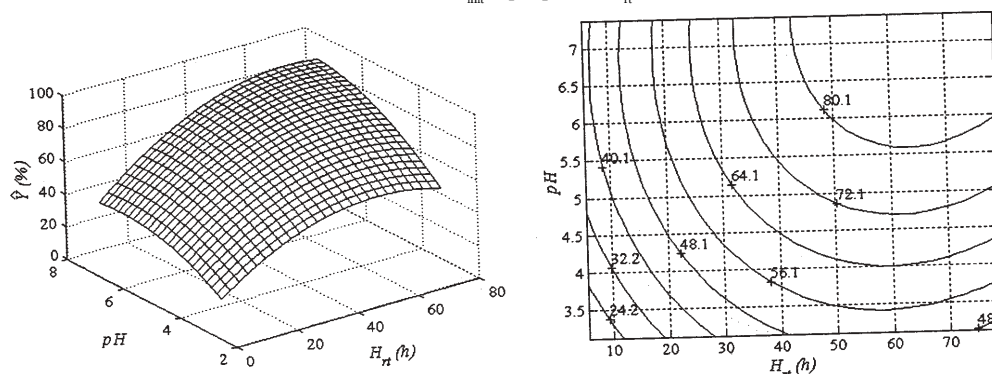


Fig. 5. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare randamentului de epurare funcție de variabilele H_n și pH pentru $CCO_{init} = 11$ g/L

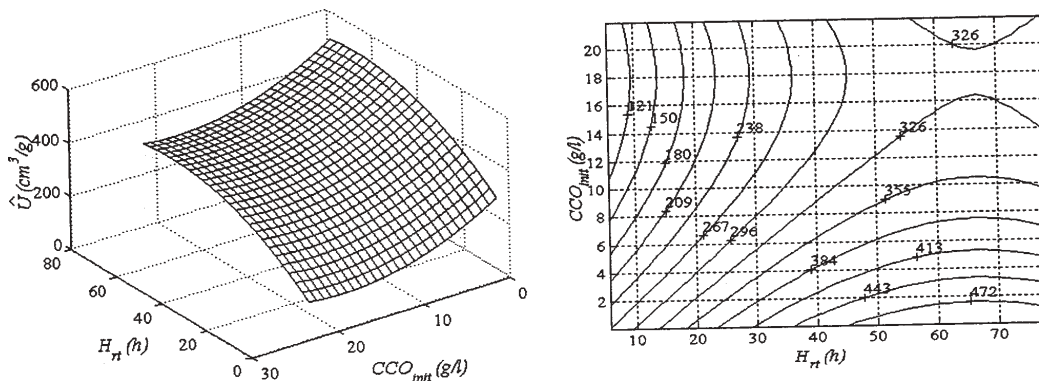


Fig. 6. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare capacității specifice volumice de producere a biogazului în funcție de variabilele CCO_{init} și H_n pentru $pH = 5,25$

să fie maximizată. Maximul funcției deziderat D va asigura îmbunătățirea randamentului de epurare și creșterea capacității specifice volumice de producere a biogazului. Formularea problemei de optimizare poate fi redată astfel:

$$\begin{aligned} & \max_x \{D(x_1, x_2, x_3)\} \\ & x_j \in [-\alpha, +\alpha], \quad j=1, 3 \end{aligned} \quad (12)$$

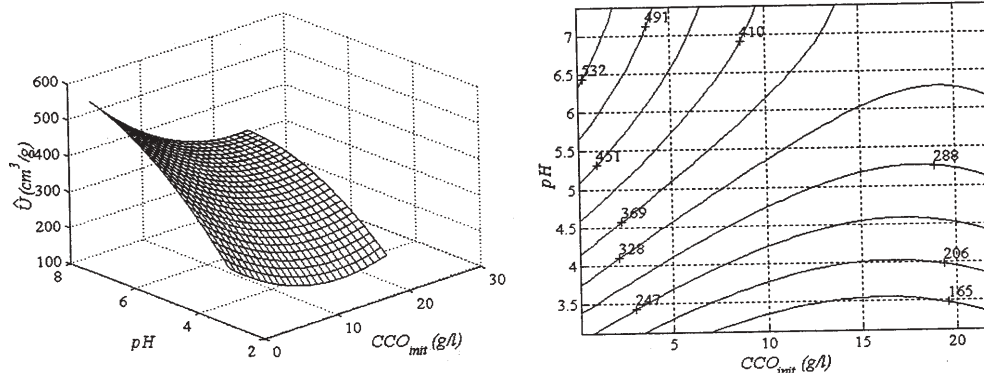


Fig. 7. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare capacității specifice volumice de producere a biogazului în funcție de variabilele CCO_{init} și pH pentru $H_r = 42$ h

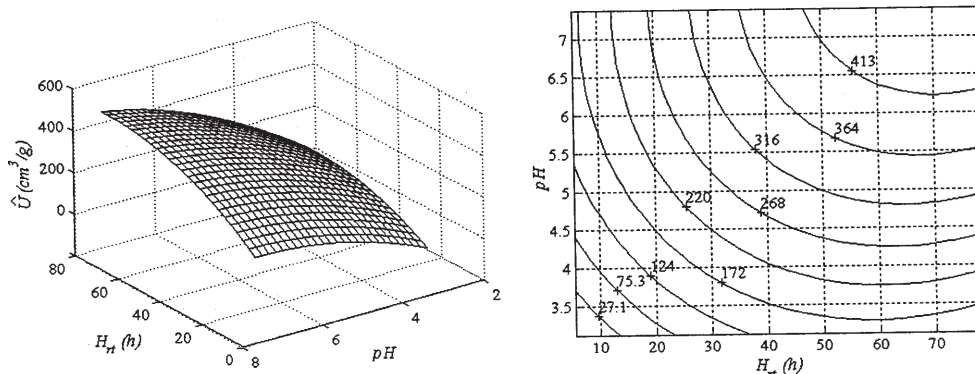


Fig. 8. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare capacității specifice volumice de producere a biogazului în funcție de variabilele H_r și pH pentru $CCO_{init} = 11$ g/L

Tabelul 5

CONDIȚIILE OPTIME DE DESFĂȘURARE A PROCESULUI DE BIODEGRADARE ANAEROBĂ

Diluție / Subst. Organice		H_r (h)		pH		Răspunsuri		
d	CCO_{init} (g/L)	x_1	z_1	x_3	z_3	D	$\hat{Y}$, %	$\hat{V}$, (cm ³ /g)
1	19.0	1.1227	75.68	1.2143	7.37	0.8110	83.96	474.37
1.5	12.67	1.0134	72.40	1.2146	7.37	0.8284	85.93	507.15
2	9.5	0.9514	70.54	1.2140	7.37	0.8462	90.11	525.77
3.8	5.0	0.8386	67.16	1.2077	7.36	0.8774	99.21	552.92
4	4.75	0.8454	67.36	1.2149	7.37	0.8794	99.79	556.16
4.08	4.66	0.8487	67.46	1.2144	7.37	0.8800	100	557.11

Pentru maximizarea funcției scop globale D s-a aplicat metoda Monte Carlo programată la calculator bazată pe încercări aleatoare ale variabilelor de decizie. Conform acestei metode, pentru variabilele de decizie se generează numere aleatoare uniforme distribuite pe intervalul admisibil $[-\alpha, +\alpha]$, se evaluează funcția scop în punctele considerate și se alege soluția optimă. Pentru mărirea preciziei procedeul se poate repeta micșorând intervalul de căutare [22, 23].

Trebuie menționat că în cazul dat numerele aleatoare au fost generate numai pentru variabilele x_1 și x_3 , acestea fiind corespunzătoare variabilelor reale H_r și pH . Valorile pentru variabila codificată x_2 corespunzătoare variabilei reale CCO_{init} au fost fixate la anumite nivele depinzând de coeficientul de diluție, d adoptat. În acest sens, s-a pornit de la valoarea medie a CCO_{init} specifică apelor uzate provenite din industria vinicolă, și anume s-a considerat valoarea medie de $CCO_{init} = 19$ g/L și diluția $d=1$ pentru care s-a calculat timpul hidraulic de retenție și pH-ul care asigură o eficiență de epurare maximă în aceste condiții. După care s-a mărit coeficientul de diluție la valoarea $d=1,5$ și s-

a calculat din nou timpul hidraulic de retenție și pH-ul pentru condiția de diluție impusă. Procedeul de calcul a fost repetat, mărind coeficientul de diluție, până când a fost atinsă valoarea maxima de 100 % a randamentului de epurare (tabelul 5).

Conform tabelului 5 se observă că odată cu micșorarea concentrației de substanțe organice totale (exprimată prin CCO_{init}) timpul hidraulic de retenție necesar asigurării unui randament superior de epurare devine mai mic. În ceea ce privește valoarea pH-ului aceasta este constantă pentru toate cazurile considerate, $pH=7.37$.

De asemenea, tabelul 5 relevă condițiile optime de epurare biologică a unor ape uzate vinicole cu conținut mediu de substanțe organice ($CCO_{init} = 19$ g/L), aceste condiții optime fiind următoarele: 1) coeficientul optim de diluție $d=4,08$ care asigură micșorarea CCO_{init} de la 19 g/L la 4,66 g/L; 2) timpul hidraulic optim de retenție $H_r = 67,46$ h; 3) $pH=7,37$. În aceste condiții eficiența epurării biologice în bioreactorul anerob este de 100 % (valoarea calculată). În figura 10 se prezintă suprafața de răspuns și curbele de contur ale randamentului de epurare în funcție de timpul

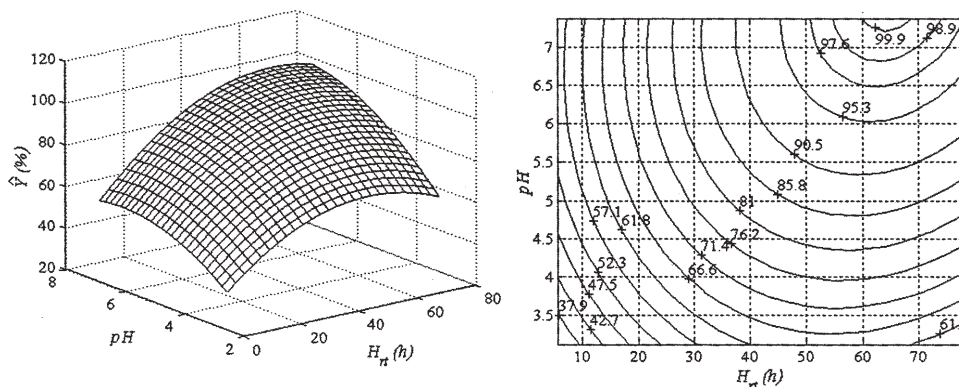


Fig. 9. Suprafața de răspuns și curbele de contur corespunzătoare randamentului de epurare în funcție de variabilele H_{rt} și pH pentru $CCO_{init} = 4,66$ g/L ($d=4,08$)

hidraulic de retenție și pH pentru cazul în care $CCO_{init} = 4,66$ g/L.

Conform figurii 9 pentru $CCO_{init} = 4,66$ g/L suprafața de răspuns indică o valoare maximă a randamentului de epurare în apropierea limitei domeniului admisibil.

Pentru a confirma punctul optim calculat s-a realizat suplimentar un experiment în condițiile optime stabilite. Rezultatele experimentale relevă faptul că în aceste condiții ($H_{rt} = 67,46$ h; $CCO_{init} = 4,66$ g/L și $pH = 7,37$) s-a obținut un randament de epurare $Y = 98,3\%$ și o capacitate specifică volumică de producere a biogazului de $U = 535,6$ cm³/g.

Toate calculele și reprezentările grafice ale suprafețelor de răspuns au fost efectuate cu ajutorul programelor utilitare specializate MathCAD și Matlab destinate modelării matematice, simulărilor și optimizării proceselor.

Concluzii

Prin aplicarea metodologiei suprafeței de răspuns s-a realizat programarea experimentelor în conformitate cu programul central-compozițional ortogonal de ordinul II în vederea elucidării modelului matematic empiric al procesului de epurare biologică a apelor uzate vinicole utilizând un bioreactor anaerob de tip hibrid.

Ecuatiile de regresie stabilite care reprezintă modelul matematic al procesului au fost validate statistic cu ajutorul testului Fischer. Astfel, modelul matematic obținut poate fi utilizat, pentru simularea performanței procesului în domeniul admisibil al variabilelor de decizie. Diagramele suprafețelor de răspuns precum și curbele de contur aferente indică faptul că eficiența procesului de epurare crește odată cu creșterea valorilor timpului hidraulic de retenție H_{rt} și a pH -ului și scade pentru valori foarte mari ale cantității de substrat organic exprimată prin CCO_{init} .

S-a elaborat funcția scop care a fost utilizată pentru determinarea punctului optim aplicând metoda simulărilor stohastice Monte Carlo. Condițiile optime stabilite sunt următoarele: $H_{rt} = 67,46$ h; $d = 4,08$ sau $CCO_{init} = 4,66$ g/L; și $pH = 7,37$; corespunzător acestor condiții s-a obținut pe cale experimentală un randament de epurare de $Y = 98,3\%$ și o capacitatea specifică volumică de producere a biogazului de $U = 535,6$ cm³/g.

Notății și simboluri

$a_{1y}, a_{2y}, a_{1v}, a_{2v}$ - coeficienții funcției scop globale
 α - punctul „stea” ce definește frontiera domeniului admisibil
 b - vectorul ($u, 1$) coeficienților de regresie
 CCO_{init} (g/L) - consumul chimic de oxigen corespunzător apei uzate
 CCO_{fin} (g/L) - consumul chimic de oxigen corespunzător apei epurate

d - coeficientul de diluție
 D - funcția scop globală
 f_1, f_2 - grade de libertate
 $H_{rt}(h)$ - timpul hidraulic de retenție
 L - numărul coeficienților semnificativi în ecuația de regresie
 n - numărul variabilelor semnificative
 N_n - numărul de experiențe conform matricei factoriale
 N_α - numărul de experiențe adăugătoare
 N_0 - numărul de experiențe în centrul experimentului
 N - numărul total de experiențe conform PCCO, $N = N_n + N_\alpha + N_0$
 p - nivelul de semnificație
 $PCCO$ - program central compozițional ortogonal de ordinul doi
 S_2^o - dispersia de reproducibilitate
 S_{conc}^2 - dispersia de concordanță
 $U, (cm^3/g)$ - capacitate specifică volumică de producere a biogazului
 $\hat{U}$ - estimator al răspunsului, U , conform ecuației de regresie
 x_i - variabilă independentă, valoare codificată
 $\equiv$
 X - matricea ($N \cdot u$) planificării experimentale în coordonate codificate
 $\bar{Y}$ - randamentului de eliminare a CCO_c , (randamentului de epurare)
 $\bar{Y}$ - vectorul ($N \cdot 1$) răspunsului determinat în conformitate cu planul experimental
 $\hat{Y}$ - estimator al răspunsului, Y , conform ecuației de regresie
 z_i - variabilă independentă (factor de influență), valoare reală

Bibliografie

1. DUCA, G.G., COVALIOV, V.V., Ecologhiceschii audit, Ed. Searec-Com, Kishinev, 2001, p. 275
2. PARASCA, P., GĂINĂ, B., URÎTU, D., Influența funcționării fabricilor de vin asupra situației ecologice, Lucrări științifice, Ed. Știința, Chișinău, 1995, p. 175
3. GAVRILESCU, M., UNGUREANU, FL., COJOCARU, C., MACOVEANU, M., Modelarea și simularea proceselor în ingineria mediului, 1, Ed. Ecozone, Iași, 2005, p. 329
4. VOZNAIA, N.F., Himia Vodi i Microbiologhia, Ed. Vysshaya Shkola, Moscva, 1979, p. 340
5. CARELIN, I.A., RICOVA, L.I., Biohimicescaia ocistka stocinih vod predpriatii pishevoi promishlenosti, Moscva, Ed. Pishveiaia Promishlenosti, 1974, p. 121
6. ROJANSCHI, V., OGNEAN, Th., Cartea operatorului din stații de epurare a apelor uzate, Ed. Tehnică, 1997, p. 179
7. PETROV, P.V., ITOGHI NAUKI I TEHNIKI, Biotehnologhia, 21, BIOGAZ, Problemi i Reshenia, Moskva, 1988, p. 10
8. DEMIRER, G.N., CHEN, S., Process Biochemistry, 40, nr. 11, 2005, p. 3542
9. JEONG-HOON SHIN, SANG-MIN LEE, JIN-YOUNG JUNG, YUN-CHUL CHUNG and SOO-HONG NOH, Process Biochemistry, 40, nr. 12, 2005, p. 3769

10. COLLINS, G., FOY, C., MCHUGH, S., O'FLAHERTY, V., FEMS Microbiology Ecology, **53**, nr.1, 2005, p. 167
11. ARMENANTE, PIERO M., KAFKEWITZ, D., LEWANDOWSKI, G., CHENG-MING KUNG, Environmental Progress, 11, nr. 2, 2006, p. 113
12. WANG J.Y., XU H.L., TAY J.H., Water Sci. Technol., **45**, nr. 12, 2002, 159
13. XU H.L., WANG J.Y., TAY J.H., Biotechnology Letters, **24**, nr. 10, 2002, 757
14. WANG J.Y., XU H.L., ZHANG H., TAY J.H., Water Sci. Technol., **48**, nr. 4, 2003, p.169
15. SINGH P, THAKUR I.S., Bioresource Technology, **97**, nr. 2, 2006, p. 218
16. MICHAEL, P. HENRY, DONLON, B.A., LENS, P.N., COLLERAN, E., M., Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **66**, nr. 3, 1999, p. 251
17. GREENBERG, A., CLESCERI, L., EATO, A., „Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 18th Edition American Public Health Association, Washington, 1992
18. TALOI, D., Optimizarea proceselor tehnologice, aplicații în metalurgie, Ed. EA, București, 1987, p. 191
19. AHNAZAROVA, S.L., KAFAROV, V.V., Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering, Mir Publishers, Moscow, 1982, p. 151
20. TOMESCU, M., ISAIC-MANIU, Al., S. CREȚU, S., RĂCHÎȚEANU, Gh., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 11, 1984, p. 1012
21. BALABAN, C., JINESCU, G., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 9, 1984, p. 845
22. DYAKONOV, V.P., Spravocinik po algoritmam i programmam na yazyke beisik dlya personalnyh EVM, Moskva, Nauka, 1987, p.136
23. ȂERBAN, R., DUMITRESCU, T., Metode de Optimizare, MatrixRom București, 1998, p 83

Intrat în redacție: 16.03.2007

