

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

**Consortiu: Universitatea Stat din Moldova, Institutul de Dezvoltare a Societății
Informaționale, Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul**

ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 628.3.033:628.35(043.2)

VIȘNEVSCHI ALEXANDRU

**STUDIUL FIZICO-CHIMIC ȘI TEHNOLOGIC
AL PROCESELOR ETEROGENE COMPLEXE ALE COMPUȘILOR
AZOTULUI ÎN STAȚIILE BIOLOGICE DE EPURARE
DIN REPUBLICA MOLDOVA**

145.01. Chimie ecologică

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU 2025

Teza a fost elaborată în cadrul Laboratorului de Metode Fizico-Chimice de Cercetare și Analiză al Institutului de Chimie, Școala Doctorală Științe ale Naturii a Universității de Stat din Moldova

Conducător științific - **POVAR Igor**, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar universitar, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Componenta Comisiei de doctorat:

GONȚA Maria	doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova - președinte
POVAR Igor	doctor habilitat în științe chimice, conferențiar universitar, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova - conducător de doctorat
LUPAȘCU Tudor	doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător, academician AȘM, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova - referent
STURZA Rodica	doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar, membru-correspondent AȘM, Universitatea Tehnică a Moldovei - referent
COROPCEANU Eduard	doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea Pedagogică de Stat "Ion Creangă" - referent

Susținerea va avea loc la **23 septembrie 2025 ora 14.00** în cadrul Ședinței Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat din cadrul Școlii Doctorale Științe ale Naturii, USM. Sediul – Universitatea de Stat din Moldova, str. M. Kogălniceanu 65 A, blocul 3, sala 332., MD-2009, Chișinău, Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Centrală a Universității de Stat din Moldova (MD 2009, mun. Chișinău, str. Alexei Mateevici 60), pe pagina web a ANACEC (<http://www.anacec.md>) și pe pagina web a USM (<http://www.usm.md>)

Rezumatul a fost expediat la data " 28 " iulie " 2025

Președintele Comisiei de Doctorat
doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar



GONȚA Maria

Conducător științific
doctor habilitat în științe chimice, conferențiar universitar



POVAR Igor

Autor:



**VIȘNEVSKI
Alexandru**

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
1. CARACTERISTICI ALE APELOR MENAJERE UZATE ȘI TEHNOLOGII DE ELIMINARE A COMPUȘILOR AZOTULUI.....	7
2. MATERIALE ȘI METODE DE EVALUARE ȘI MODELARE A PROCESELOR DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR UZATE.....	11
3. METODĂ INOVATOARE DE EPURARE BIOLOGICĂ CU NITRIFICARE ȘI DENITRIFICARE SIMULTANĂ.....	14
4. ESTIMAREA IMPACTULUI URBANIZĂRII ȘI A POTENȚIALULUI DE EPURARE ÎN REPUBLICA MOLDOVA.....	19
5. TERMODINAMICA PROCESULUI DE ÎNDEPĂRTARE A COMPUȘILOR AZOTULUI ȘI FOSFORULUI DIN APELE UZATE SUB FORMĂ DE STRUVIT.....	23
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	26
BIBLIOGRAFIE.....	28
LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI.....	30
ADNOTARE.....	33
ANNOTATION.....	34
АННОТАЦИЯ.....	35

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

În prezent în Republica Moldova s-a creat o situație gravă privind protecția mediului acvatic, faptul care se datorează, în marea parte, insuficienței epurării apelor reziduale menajere, cât și industriilor mici evacuate la stațiile de epurare din zonele rurale. Situația creată constituie un rezultat al mai multor factori: umani, financiari, tehnogeni. Din anii 2005-2006 pe piață au apărut prestatori de servicii pentru proiectare și construcție a stațiilor de epurare mici și medii tip bloc pentru zone rurale. Exploatarea SEB după aceasta este lăsată pe seama gestionarului ce nu posedă cunoștințe fundamentale în domeniul analizei situațiilor de schimbare a caracterului poluării apelor reziduale și a modifica metodele de operare pentru a menține potențialul de îndepărtare a poluanților.

Având în vedere accelerarea procesului de asociere cu Uniunea Europeană, devine imperativă armonizarea legislației privind protecția mediului cu prevederile directivelor europene (Directiva UE 91/271, 1991). Cerințele Directivei UE precum și legislația parțial omologată (Hotărârea Guvernului Nr. 950, 2013; Legea nr. 272, 2013) în domeniul epurării apelor uzate de la aglomerări antropice au o strategie promptă privind epurarea apelor uzate de substanțe biogene. Eliminarea compușilor azotului și fosforului, principali factori ai eutrofizării apelor de suprafață și ai degradării ecosistemelor acvatice, reprezintă o problemă de actualitate majoră pentru Republica Moldova, ținând cont de rețeaua hidrografică redusă și tendințele accentuate de aridizare.

Pe teritoriul Republicii Moldova conform datelor statistice ale Inspectoratului pentru Protecția Mediului (Anuarul IPM, 2020) din 271 stații de epurare funcționează 211 dintre care numai 29 efectuează o epurare adecvată pentru eliminarea compușilor carbonului (CBO_5) și materiilor în suspensie, inclusiv stațiile de epurare a apelor uzate a municipiilor Chișinău și Bălți. Este important de menționat că din cele 29 de stații de epurare funcționale, doar câteva reușesc să asigure eliminarea eficientă a compușilor de azot, ceea ce a cauzat semnificativ la agravarea procesului de eutrofizare a apelor de suprafață din Republica Moldova.

Azotul este un element biogen și rolul acestui element în procesele de epurare biologică este foarte important. Una din tendințele actuale în mediul ambiant este antropizarea, asociată cu creșterea concentrației speciilor anorganice și organice ale azotului. Astfel, prezența concentrațiilor sporite a acestor specii biogene duc la o dezvoltare intensă a bioflorei lacurilor și râurilor, urmată de procesele de descompunere a ei cu implicarea consumului și formării unui deficit de oxigen dizolvat din apă. Totodată transformarea speciilor toxice ale azotului în mediul

acvatic (aminelor, nitrozaminelor, ionilor de amoniu, azotiților) în azot molecular gazos va micșora presiunea antropică asupra lacurilor și râurilor în care se deversează apele uzate provenite de la stațiile de epurare.

Datorită faptului că aglomerările urbane pe teritoriul Republicii sunt de dimensiuni mici ≤ 2000 EL și medii ≤ 15000 EL (cu excepția mun. Chișinău, Bălți și altele), tehnologiile moderne de eliminare a compușilor azotului din apele uzate fiind complexe cu utilizarea utilajului suplimentar și folosirea substraturilor ca sursă de carbon (cum ar fi metanolul, etanolul, glicerina și acetații) nu sunt aplicabile pe scară largă. Deci apare o necesitate de a explora noi căi tehnologice în epurarea apelor uzate pentru minimizarea impactului acestor substanțe biogene asupra mediului acvatic (Ungureanu, 2005; Vișnevschi, 2021).

Scopul lucrării:

Optimizarea proceselor de epurare a apelor uzate prin modelare cinetică, cu aprofundarea mecanismelor de eliminare a poluanților și valorificarea soluțiilor tehnologice originale în vederea reducerii concentrațiilor compușilor de azot cu impact negativ semnificativ asupra ecosistemelor acvatice.

Obiectivele cercetării:

- Elaborarea și optimizarea schemelor tehnologice de eliminare a compușilor de azot pentru îmbunătățirea sistemelor de epurare biologică.
- Studii termodinamice și fizico-chimice ale proceselor eterogene complexe care reduc speciile anorganice de azot cu toxicitate ridicată.
- Modelarea cinetică a parametrilor care influențează fixarea și separarea compușilor organici ai azotului, pentru minimalizarea efectelor negative asupra proceselor de epurare.

Ipoteza de cercetare: Aplicarea modelării cinetice și analizei termodinamice în optimizarea tehnologiilor de epurare biologică, împreună cu implementarea schemelor inovatoare de epurare, va permite reducerea eficienței a compușilor anorganici și organici de azot din apele uzate, contribuind la îmbunătățirea calității efluentului și la protejarea ecosistemelor acvatice.

Sinteza metodologiei și justificarea metodelor de cercetare selectate: Studiul fizico-chimic al dinamicii speciilor anorganice ale azotului a fost realizat utilizând un ansamblu de metode teoretice și tehnici instrumentale: termodinamica proceselor eterogene complexe, aplicarea aparatului cinetic a proceselor biochimice, analiza chimică a parametrilor CCO_{Cr} , CBO_5 , ionilor de amoniu, azotiților, azotaților, spectroscopia UV-vis.

Impactul științific al lucrării constă în dezvoltarea unui cadru teoretic și aplicativ pentru optimizarea proceselor de eliminare a compușilor de azot din apele uzate, prin integrarea modelării cinetice și a analizei termodinamice. Lucrarea aduce contribuții semnificative la înțelegerea profundă a mecanismelor de epurare biologică, propunând soluții tehnologice

inovatoare adaptate condițiilor specifice din Republica Moldova. Rezultatele obținute vor servi drept bază științifică pentru modernizarea stațiilor de epurare, reducerea impactului asupra ecosistemelor acvatice și promovarea unei gestiuni durabile a resurselor de apă, în concordanță cu cerințele Uniunii Europene.

Ca impact social lucrarea contribuie la îmbunătățirea stării ecologice a mediului acvatic, micșorarea eutrofizării apei râurilor, ameliorarea condițiilor de creștere a peștelui, cât și la instruirea profesională a operatorilor stațiilor de epurare, prin atragerea și implicarea tinerilor cercetători în cercetări complexe interdisciplinare a mediului ambiant.

Valoarea aplicativă: Aplicarea metodei elaborate pentru eliminarea compușilor azotului în stațiile de epurare, descrisă în două brevete ale autorului, împreună cu utilizarea metodelor de estimare a potențialului de eliminare a poluanților din apele uzate prin ecuații cinetice modificate, constituent pas esențial în optimizarea epurării apelor uzate.

Implementarea rezultatelor științifice: Această metodă a fost implementată cu succes la două stații de epurare biologică în or. Căușeni și or. Cricova, permițând o epurare mai avansată fără utilizarea surselor externe de carbon (actul de implementare pe scară industrială a brevetului mono autor în or. Căușeni se anexează).

1. CARACTERISTICI ALE APELOR MENAJERE UZATE ȘI TEHNOLOGII DE ELIMINARE A COMPUȘILOR AZOTULUI

1.1 Variația compoziției apei menajere uzate

În contextul urbanizării și al dezvoltării durabile, gestionarea apelor menajere uzate devine o provocare din ce în ce mai complexă. Apele uzate menajere sunt compuse în principal din apele "gri" (provenite din activități domestice precum spălatul și dușul) și apele "negre" (provenite din toalete). Economisirea apei și modificările în comportamentul de consum pot schimba semnificativ caracteristicile acestor ape, în special în ceea ce privește raportul carbon:azot:fosfor ($C : N : P$) (Nsavimimana et al., 2020).

În contextul economiei de apă și al schimbării comportamentului de consum, conservarea resurselor de apă a devenit o prioritate majoră în numeroase regiuni, în special în cele care se confruntă cu deficit de apă sau în cele ce consumul de apă este o povară financiară în care se încadrează și Republica Moldova. Politicile și tehnologiile moderne promovează utilizarea eficientă a resurselor de apă, incluzând instalarea de aparate eficiente din punct de vedere al consumului de apă (mașini de spălat automate a hainelor, veselei, robinete și dușul de apă fără aplicare fizică, vase de toaletă cu dozare de volum și altele), și promovarea comportamentului responsabil (instalarea debitmetrelor). Ca rezultat, se reduce volumul total de ape uzate generate și se modifică caracteristicile lor fizico-chimice. În mod tradițional, apele uzate menajere prezintă un raport stabil C:N:P pentru un consum mediu de apă de 200 L/pers. în perioada 1980-2000 acest raport permitea gestionarea eficientă prin procesele biologice de epurare. Modificările în utilizarea apei și implementarea măsurilor de economisire (Tabelul 1.1) a acesteia conduc la o schimbare a raportului între apele "gri" și "negre", care se reflectă în compoziția apelor uzate colectate și tratate în Republica Moldova.

Tabelul 1.1 Efectele economisirii apei asupra caracteristicilor apelor uzate menajere

Studiu	CCO_{Cr} mgO ₂ /L	N total mg /L	P total mg /L
Smith, 2020	900	70	15
Liu și Wang, 2019	960	75	17
Zhang și Zhao, 2019	1000	80	20

Conform datelor furnizate de Laboratorul de Investigații de Mediu privind concentrațiile de poluanți și nutrienți în influenții stațiilor de epurare din diferite localități urbane, aceste schimbări sunt evidente (Tabelul 1.2), reflectând tendințele globale, dar necorespunzând cerințelor impuse de legislația în vigoare în Republica Moldova.

Tabelul 1.2 Concentrațiile de poluanți și nutrienți în influenții stațiilor de epurare în Republica Moldova

Orașul	Populația mii locuitori,	CCO _{Cr} mgO ₂ /L	Azot total mg /L	Fosfor total mg /L
CMA conform HG 950		350	30	5
Dondușeni	7,100	997,7	88,4	10,1
Cricova	10,670	930,5	81,4	9,7
Căușeni	15,940	560,4	76,5	9,9
Chișinău	532,510	618,8	65,7	20,4
Ocnîța	7,250	1022,1	63,1	11,6
Cantemir	3,430	1109,5	109,2	9,27
Basarabeasca	8,470	996,6	74,6	9,63
Ștefan Vodă	3,850	819,8	74,4	7,89

Procesele de epurare biologică și chimică (Tabelul 1.3) trebuie ajustate pentru a face față concentrațiilor mai mari de poluanți și pentru a asigura conformitatea cu standardele de mediu. Procesele de nitrificare și denitrificare necesită ajustări pentru a face față concentrațiilor ridicate ale compușilor de azot și carbon. În plus, concentrațiile ridicate ale compușilor de fosfor și azot pot necesita procese de tratare suplimentare pentru a preveni depășirea limitelor legale (Hotărârea Guvernului Nr. 950, 2013). Economisirea apei și schimbarea comportamentului de consum au un impact semnificativ asupra caracteristicilor apelor uzate menajere, în special în ceea ce privește raportul C:N:P. Aceste modificări influențează direct procesele de epurare a apelor uzate și necesită ajustări pentru a asigura eficiența și conformitatea cu standardele de mediu. Înțelegerea acestor schimbări și adaptarea proceselor de epurare sunt esențiale pentru gestionarea durabilă a resurselor de apă și pentru protejarea mediului înconjurător (Vișnevschi, 2024).

Tabelul 1.3 Procedeele de eliminare din apele uzate a compușilor anorganici a azotului

Procedee biologice	Procedee chimice	Procedee fizice
Asimilare de masa bacteriană	Clorinare la punct critic	Striparea cu aer
Nitrificare-denitrificare tradițională	Precipitare chimică	Osmoza inversă
Nitrificare- denitrificare hibridă	Schimb ionic de NH_4^+	

1.2 Procedee și tehnologii de eliminare a compușilor azotului prin metode biologice

Asimilare de masa bacteriană

În procesul de asimilare se utilizează azotul ca substanță nutritivă de către microorganismele ce participă la proces, fiind asimilat din ionii de amoniu (NH_4^+) și îl încorporează în masa celulară, creând material celular nou viu. Cu cât producerea de biomasă este mai mare, cu atât gradul de eliminare a azotului este mai important, variind de la 10% până la 30% (Dima et al., 2002).

Nitrificarea

Nitrificarea este procesul biologic autotrof de prelucrare a compușilor de azot în azoțiți și azotați ce are la bază obținerea energiei necesare pentru dezvoltarea biomasei din oxidarea compușilor amoniacali. De regulă numărul de bacterii nitrificatoare este redus, rata creșterii și dezvoltării este mică și înmulțirea indivizilor este dependentă de mulți factori.

Denitrificarea

Denitrificarea este un proces biochimic de reducere a azotaților și azoților până la azot molecular sau N_2O în dependență de mai mulți factor și se desfășoară în mediu anox. Procesul de denitrificare apare ca efect de stres a microorganismelor aerobe care, lipsite de oxigen sunt forțate să preia acest element din azotații și azoții din flux. Denitrificarea are loc sub acțiunea bacteriilor aerobe facultative autotrofe și heterotrofe (*nitrococcus dinitrificant*, *thiobacillus*, *nitrobacter pseudosomonas*, *acromobacter*, *micrococcus* (Dima et al. 2002).

Nitrificarea/Denitrificarea Simultană în Floconul de Nămol

Nitrificarea/denitrificarea simultană (SND) în floconul de nămol implică simultan atât procese de nitrificare cât și de denitrificare, toate în cadrul aceleași structuri floculare. Floconul de nămol, prin natura sa, oferă o microstructură favorabilă pentru crearea unor zone distincte de oxigenare și anoxe. Nitrificarea și denitrificarea simultană (SND) este un proces promițător pentru îndepărtarea biologică a azotului. În comparație cu procesele convenționale de îndepărtare a azotului, SND este rentabil datorită necesității puține sau deloc surse externe de carbon astfel, este o abordare revoluționară pentru epurarea apelor uzate municipale. Sistemele și mecanismele de îndepărtare a azotului SND sunt legate de microorganismele funcționale și enzimele din flocuri, precum și biofilme mai ales la raporturi mici C/N. Crearea de condiții aerobe și anoxice stabile în flocuri, precum și optimizarea oxigenului dizolvat (DO), sunt cele mai semnificative provocări în SND (James et al., 2023; Van et al., 2023).

Anammox – PN/anammox

Procesul de oxidare anaerobă a amoniacului („anammox”) este unul dintre metodele alternative inovatoare în domeniul eliminării azotului amoniacal din apele uzate (Jetten et al., 2001; Șepeli et al. 2024). În mediu anaerob, acest proces transformă amoniacul și azoții direct în azot gazos. Pentru a furniza anammox cu azoțiți, pot fi folosite două strategii diferite. Azotitul poate fi produs într-un reactor separat aerat și ulterior alimentat într-un reactor anammox anoxic

sau poate fi produs într-un sistem cu oxigen dizolvat limitat în o singură etapă (Holmes et al., 2019; Şepeli et al., 2024).

Comannox

Descoperirea comunităţilor bacteriene genom *Nitrospira commanox* în sol (Wang et al. 2019), ape dulci (Palomo et al., 2018) şi în sistemele de epurare (Daims et al., 2015) a dat posibilitatea de a folosi aceste comunităţi dirijat pentru eliminarea azotului din apele uzate nu numai prin metodele tradiţionale de nitrificare-denitrificare compuse din mai multe etape. Procesul are loc datorită funcţiei enzimactice acestor comunităţi într-o etapă (Zhu et al. 2022).

3n-DANO

Procesul n-DANO prezintă o modalitate de eliminare a azotului din apele uzate pe baza oxidării metanului de azotiţi şi azotaţi (Ettwig et al. 2010) cu o performanţă esenţială dacă este cuplat cu metodele sus descrise anammox sau commanox şi prezintă o serie de avantaje, cum ar fi: a) economia energiei pentru aerare; b) excluderea generării gazului de seră N_2O ; c) este independent de raportul C/N.. (Liu et al. 2019):

Feammox

O metodă recent descoperită este feammox (Zhang et al., 2015) ce prezintă o oxidare a amoniului cuplată cu Fe(III) ca acceptor de electroni ce poate fi aplicată la epurarea apelor uzate cu un raport mic de C:N şi în combinaţie cu alte tehnologii de eliminare a azotului. Reacţiile feammox ca rezultat au ca produse terminale N_2 , NO_2 şi NO_3 (Zhu et al., 2021).

Sulfammox

Acest proces este bazat pe oxidarea NH_4^+ şi reducerea SO_4^{2-} în zone strict anaerobe, iniţial descoperita în depunerile de fund (Fdz-polanco et al. 2001) în apele maritime şi oceanice. Sulfammox a fost propus pentru prima dată pentru îndepărtarea SO_4^{2-} şi NH_4^+ într-un reactor anaerob cu pat fluidizat pentru tratarea vinasei. Procesul Sulfammox suscită un interes tot mai mare, însă cercetările şi aplicările practice în acest domeniu rămân încă limitate (Liu et al. 2024).

1.3 Procedee şi tehnologii de eliminare a compuţilor azotului prin metode fizico-chimice

Recuperarea azotului şi fosforului din apele uzate prin cristalizare sub formă de struvit

Formarea struvitului în efluentele de apă uzată constituie o alternativă la tehnicile tradiţionale de eliminare a fosforului, folosite în mod obişnuit în industria de epurare a apelor uzate. Acest proces a devenit din ce în ce mai captivant datorită beneficiilor potenţiale pe care le oferă faţă de procedurile convenţionale de îndepărtare a fosforului, fie ele biologice sau chimice (Povar et al. 2024).

2. MATERIALE ȘI METODE DE EVALUARE ȘI MODELARE A PROCESELOR DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR UZATE

2.1 Aria de studiu

Procesul și instalația dezvoltate au fost implementate pe o linie de tratare a apelor uzate din cadrul stației de epurare Căușeni, proiectată pentru un debit de influent de 1200 metri cubi pe zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutive cu curgere gravitațională și un decantor secundar. Fiecare compartiment aerat are un volum de 200 m³. Ultimul bazin de aerare este echipat cu un bloc biofiltru cu o suprafață de 30 m², un sistem de stripare și o zonă de post-aerare cu turbulență fină, având un volum de 120 m³. Fluxul recirculat din decantorul secundar este pompat în primul compartiment aerat. Volumul total al bazinelor de aerare este de 800 metri cubi. Stația de epurare este operată și monitorizată printr-un sistem SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition), care oferă date în timp real despre parametrii cheie pe durata investigărilor (ianuarie 2024 – august 2024) prin evidențierea componentelor critice și a etapelor ale procesului.

2.2 Metode de determinare a parametrilor fizico-chimici ai calității apei

Pentru a estima intensitatea proceselor de oxidare a compușilor organici, oxidarea amoniacului și reducerea nitraților la azot molecular în cadrul stației de epurare, au fost realizate investigații asupra principalilor parametri fizico-chimici ai calității apei (CCOCr, OD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ și pH), pe probe colectate din secțiuni de referință de-a lungul fluxului tehnologic.

Au fost dezvoltate diverse metode analitice pentru a asigura determinarea precisă și fiabilă a acestor parametri.

CCO_{Cr} măsoară cantitatea de oxigen necesară pentru a oxida compușii organici și anorganici dintr-o probă de apă. Metoda cea mai frecvent utilizată este metoda cu dicromat de potasiu, conform (ISO 6060:1989). Cantitatea de dicromat consumată este măsurată prin titrare pentru a calcula CCO_{Cr} . Spectroscopia UV-Vis a fost utilizată pentru determinarea rapidă și fiabilă a CCO_{Cr} cu o pregătire minimă a probei (Chen et al. 2019), la stația de epurare, folosind un fotocolorimetru multiparametru și un termoreactor pentru termostatarea probelor, „fotocolorimetru multiparametru Hanna Instruments, $\pm 1000 \text{ mV}$ ”.

Oxigenul dizolvat (DO) este un indicator esențial al calității apei, vital pentru menținerea vieții acvatice. Metoda Winkler, descrisă în (ISO 5813:1983), rămâne standardul de aur pentru măsurarea DO. Această metodă presupune adăugarea unor reactivi care reacționează cu oxigenul dizolvat formând un precipitat de iod, care este apoi titrat cu tiosulfat de sodiu. Pentru monitorizarea continuă online a DO, se folosesc senzori optici. Senzorii optici, pe bază

de tehnologie de fosforescență, oferă avantaje semnificative, inclusiv necesitate redusă de calibrare și interferențe minime din partea altor substanțe chimice (Wei et al. 2019).

Pentru estimarea azotului amoniacal, a fost utilizată metoda cu fenat. Conform (ISO 7150–1:1984), amoniacul reacționează cu fenatul formând un complex colorat, care este măsurat spectrofotometric la 640 nm.

Nitriții sunt determinați prin metoda Griess–Ilosvay, conform (ISO 13395:1996). Nitriții reacționează cu acidul sulfanilic și N-(1-naftil)etilendiamina formând un complex azoic roșu, care este măsurat spectrofotometric la 540 nm.

Pentru determinarea nitraților, a fost utilizată metoda reducerii cu cadmiu, așa cum este descrisă în (ISO 7890–3:1988). Nitrații sunt reduși la nitriți cu ajutorul granulelor de cadmiu, iar nitriții rezultați sunt cuantificați prin metoda Griess–Ilosvay. Determinarea azotului amoniacal, a nitriților și a nitraților a fost realizată cu ajutorul spectrofotometrului UV-2005 SELECTA.

2.3 Modelarea cineticii proceselor de nitrificare și denitrificare

Modelarea proceselor biochimice cu microfloră suspendată sau pe bază de peliculă biologică pentru precizarea influenței factorilor care intervin și determină un proces sau tehnologie și este aplicată pe scară largă în spațiul mondial. Cu regret prognoza, proiectare și evaluarea sistemelor de epurare a apelor uzate prin modelare în Republica Moldova nu se aplică. Cele mai des utilizate în acest domeniu pentru epurare cu nămol activ sunt modelele *Activated Sludge Model (ASM)* elaborate de asociația mondială “*IAWQ Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment*” (Henze et al. 2006) care descriu procesele biochimice în cadrul epurării biologice ce includ oxidarea substanței organice, nitrificarea, denitrificarea, hidroliza, defosfatarea și liza bacteriană ținând cont de factorii ce influențează și inhibează aceste procese.

La bazele modelării proceselor biochimice stau ecuațiile de dezvoltare și creștere a masei bacteriene pe baza unui substrat consumabil conform ecuației Monod (1942-1948) ce exprimă viteza de creștere specifică și ecuația consumului substratului în funcție de creșterea masei bacteriene (biomasa nămolului activ) și rata mortalității prin β (Henze et al. 2008).

$$\rho_{j,s} = \frac{1}{Y_{j,max}} \left(\mu_{max} \frac{S}{K_S + S} - \beta \right) X_B$$

Pentru a estima complet desfășurarea proceselor în cadrul fluxurilor tehnologice la stațiile de epurare este necesar de ținut cont de factorii, externi cum sunt temperatura, pH, poluanți inhibitori în apele uzate ce nu pot fi dirijați de operatori și interni – oxigenul dizolvat dirijat în procesul de operare precum și doza de nămol activ și variația vârstei nămolului prin raportul volumului de nămol reciclat și cel în exces.

Formulele care înglobează toți factorii de bază în modelarea cinetică a proceselor biochimice de nitrificare în sistemele de epurare pe baza de nămol activ suspendat se pot exprima:

$$\rho_{NH_4,s} = \frac{1}{Y_{NH_4,max}} \cdot \mu_{NH_4,20C,max} e^{\chi(1-(t-20))} \times \left(\frac{S_{NH_4}}{K_{S,NH_4,A1} + S_{NH_4}} \frac{S_{NO_2}}{K_{S,NO_2,A2} + S_{NO_2}} \frac{S_{O_2}}{K_{S,O_2,A1} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH1} + (10^{pH,opt-pH1} - 1)} - \beta \right) \cdot X_{Ba}$$

2.4 Metodologia studiului termodinamic al procesului de cristalizare a struvitului din ape uzate menajere și industriale

Pentru determinarea condițiilor termodinamic optime de cristalizare a struvitului, proces esențial în recuperarea compușilor azotului și fosforului din ape uzate menajere și industriale, a fost aplicată o metodologie structurată, care a inclus următoarele etape (Povar și Spinu, 2016; Povar și Rusu, 2012):

Elaborarea bazei de date termodinamice: S-a constituit o bază de date cuprinzătoare a valorilor constantelor de echilibru pentru speciile chimice implicate în sistemele investigate (ape uzate modelate și reale), precum și a stoechiometriei compușilor relevanți. Aceasta a fost fundamentată pe date experimentale proprii și pe surse bibliografice validate. De asemenea, au fost incluse constante de solubilitate cu relevanță directă în proiectarea și optimizarea procesului de recuperare a ionilor de amoniu și fosfat.

Definirea modelului chimic de echilibru: A fost selectat un model chimic avansat, capabil să descrie în mod riguros natura, compoziția și stabilitatea speciilor chimice solubile și insolubile prezente în sistemele omogene și eterogene analizate. Modelul ia în considerare interacțiunile complexe dintre componentele sistemului și influența parametrilor de mediu (pH, concentrații totale/analitice ale componentelor sistemului reactant, temperatură) asupra procesului de formare a struvitului ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

Construirea modelului matematic și dezvoltarea unei aplicații de simulare: A fost elaborat un model matematic complex al sistemelor de echilibru, fundamentat pe ecuațiile bilanțului de masă și legile acțiunii masei și ale echilibrului termodinamic. Modelul integrează formarea tuturor speciilor solubile și insolubile posibile ale ionilor (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}).

Calculul energiei Gibbs totale a procesului global de cristalizare a struvitului

Validarea modelului și a rezultatelor teoretice: Fiabilitatea rezultatelor obținute prin simulare a fost evaluată prin compararea acestora cu un set extins de date experimentale din literatura de specialitate. Această abordare permite validarea modelului chimic și matematic propus, oferind totodată o bază solidă pentru planificarea experimentală și optimizarea procesului de cristalizare a struvitului în vederea recuperării nutrienților din apele uzate menajere și industriale.

3. METODĂ INOVATOARE DE EPURARE BIOLOGICĂ CU NITRIFICARE ȘI DENITRIFICARE SIMULTANĂ

3.1 Implementarea și monitorizarea metodei inovatoare de epurare biologică a apei uzate cu nitrificare și denitrificare simultană

În această lucrare, inovația dezvoltată introduce un sistem avansat bazat pe procese biologice care utilizează mecanisme naturale pentru a trata eficient apele uzate municipale, fără a afecta negativ mediul înconjurător. Procesul și instalația dezvoltate au fost implementate pe o linie de epurare a apelor uzate la stația de epurare din Căușeni, având un debit proiectat de 1.200 m³ pe zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutive cu flux gravitațional și un clarificator secundar. În procesul tehnologic avansat, pelicula biologică detașată se realizează prin striparea intensă a aerului dintr-un pat fix introdus în sistemul de epurare ca un compartiment de biofiltru scufundat compus din configurații polimerice structurate cu o suprafață dezvoltată. Configurațiile polimerice structurate acționează ca suport pentru atașarea și dezvoltarea peliculei biologice, ceea ce îmbunătățește procesele de oxidare a substanțelor organice și nitrificare. În stratul intern cu deficit de oxigen (în funcție de funcția de difuzie a substanței), procesul reduce azotații la azot. Pentru detașarea peliculei biologice dezvoltate, blocul filtrant este echipat cu un sistem separat de aerare intensă a aerului. Datorită mișcării în curenți turbulenți lenți în zona de post-aerare cu bule fine, pelicula biologică detașată din suportul fix formează coconi, conglomerate de microfloră atașată (Figura 3.1). Aceste coconi de conglomerate de microorganisme, recirculate în amonte de limpezitorul secundar prin pompe de reciclare, îndeplinesc funcția de oxidare și reducere simultană în funcție de fracțiunea de epurare-procesare conform fluxului tehnologic (Povar et al. 2024; Povar și Vișnevschi 2025).

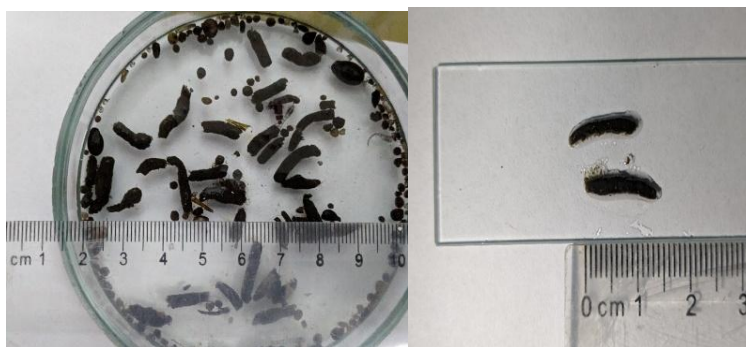


Figura 3.1 Coconi aglomerate de microorganisme colectate din fluxul ciclului tehnologic la linia experimentală a SEB și secțiunea unui cocon

Ca urmare a timpului prelungit de circulație în sistemul de epurare (aerare-clarificare-aerare), coconii aglomerați de microfloră atașați prin procesul de liză și hidroliză a masei

bacteriene din conținutul intercocular în condiții anaerobe formează o sursă de carbon necesară ca un donator consumabil pentru procesul de denitrificare. Procesul de purificare dezvoltat elimină dezavantajele menționate mai sus prin utilizarea purtătorilor conglomerati de microorganisme sub formă de coconi de peliculă biologică, eliminând necesitatea injectării sursei externe de carbon. Carbonul necesar procesului de denitrificare provine din liza și hidroliza microorganismelor din spațiul intercocular, asigurând un mediu anaerob pe o perioadă prelungită pentru a menține integritatea structurii coconilor.

Instalația dezvoltată în acest studiu (Figura 3.2) constă dintr-un reactor biologic cu un singur bloc (1) cu sistem de aerare cu bule fine (2), un bloc biofiltru (3) realizat din configurații polimerice structurate cu suprafață fixă, un bloc separat sistem de aerare intensă (4) cu țevi perforate cu diametrul găurilor de 4-6 mm, o zonă de aerare cu turbulență lentă pentru formarea coconilor de microorganisme (5), un limpezitor secundar (6) pentru separarea nămolului activ prin sedimentare amestecat cu formații coconi și una sau mai multe pompe de reciclare, aer sau hidraulice (7), pentru pomparea amestecului de nămol activ și coconi în amonte de reactorul cu un singur bloc.

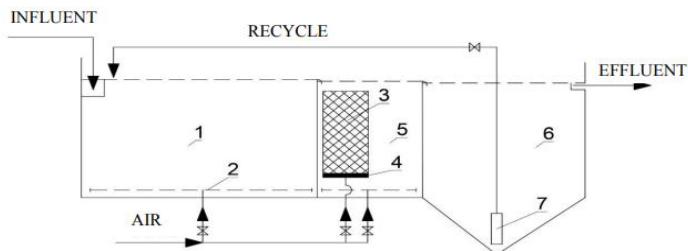


Figura 3.2 Schema principală a instalației cu peliculă biologică separată de un suport fix, dezvoltată în această lucrare

Instalația este dotată cu un bloc biofiltru imersat din configurații polimerice structurate pentru prinderea și dezvoltarea peliculei biologice, dotată cu sistem separat de aerare cu stripare cu bule medii spre mari la o intensitate de $10-14 \text{ mc/m}^2$ pentru desprinderea peliculei. Formarea conglomeratelor de coconi de microorganisme este asigurată de zona din aval a blocului biofiltru echipat cu un sistem de aerare lentă cu bule mici, unde turbulențele fine creează forme hidrodinamice ale coconilor (Figura 3.1).

Compartimentele cu bloc de biofiltru și post-aerare cu turbulență fină pentru formarea coconilor pot fi integrate în stații nou construite, precum și în bioreactoarele existente în curs de reconstrucție pentru a spori eficiența eliminării substanțelor organice și biogene (azot, fosfor)

prin creșterea concentrației. a biomasei de microorganisme și utilizând surse interne de carbon din spațiul intercocular, fără a fi nevoie de injectarea unei surse externe

Dimensiunile coconilor dezvoltăți au variat între 2 mm și 16 mm în lungime și 1,5-2,5 mm în diametru, cu o densitate de conglomerat de microorganisme ajungând până la 58 g/L, de aproximativ 20 de ori mai mare în comparație cu concentrația de nămol activ din bioreactor (Vișnevschi 2024).

3.2 Calculul cinetic al potențialului de nitrificare și denitrificare în fluxul tehnologic continuu al stației de epurare Căușeni

Pentru estimarea potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare a apelor uzate nou construită din orașul Căușeni, a fost utilizată ecuația pentru determinarea vitezei de nitrificare în sistemele cu nămol activ în suspensie, aplicată folosind modelul cinetic ASM (Henze et al. 2006) și ecuația bilanțului de masă (3.1) pentru sistemul de epurare a apelor uzate de reciclare:

$$Q_i \cdot S_{NH4,i} - \rho_{NH4,s} \cdot V = Q_e \cdot S_{NH4,e} + Q_{ex} \cdot S_{NH4,ex} \quad (3.1)$$

unde Q_i , Q_e , Q_{ex} reprezintă debitele de influent, efluent și exces de nămol din sistem, m³/zi și

$S_{NH4,i}$, $S_{NH4,e}$, $S_{NH4,ex}$ sunt concentrațiile respective de N-NH₄, g/m³.

Apoi, ecuația de estimare a potențialului de oxidare a amoniului, dedusă în teză, în procesul de epurare al stației de epurare a apelor uzate este următoarea:

$$S_{NH4,i} = \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH4,max}} \cdot \mu_{NH4,20C,max} \cdot e^{\chi(t-20)} \cdot \left(\frac{S_{NH4,e}}{K_{s,NH4,A} + S_{NH4,e}} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{s,O2,A} + S_{O2}} \cdot \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH,opt-pH_i-1})} - \beta \right) \cdot X_{Ba} + S_{NH4,e} \quad (3.2)$$

Pentru calculul diagramei 3-D și a tabelului numeric de estimare a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic, coeficienții stoichiometrici și constantele din ecuația (3.2) pentru fiecare proces și substrat, provenite din ASM1 (Henze et al. 2006), precum și au fost utilizați parametrii de funcționare și operaționali ai stației.

Prin înlocuirea parametrilor operaționali pentru stația studiată în ecuația 3.2, cu $Q_i = 1200$ m³/zi, $V = 800$ m³, MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) = 2000 g/m³ și NH₄⁺ = 2,0 g/m³, datele sunt reprezentate grafic într-un diagramă 3D (Fig. 3.3) Studiul a produs o serie de diagrame 3D bazate pe valori variabile ale parametrilor operaționali.

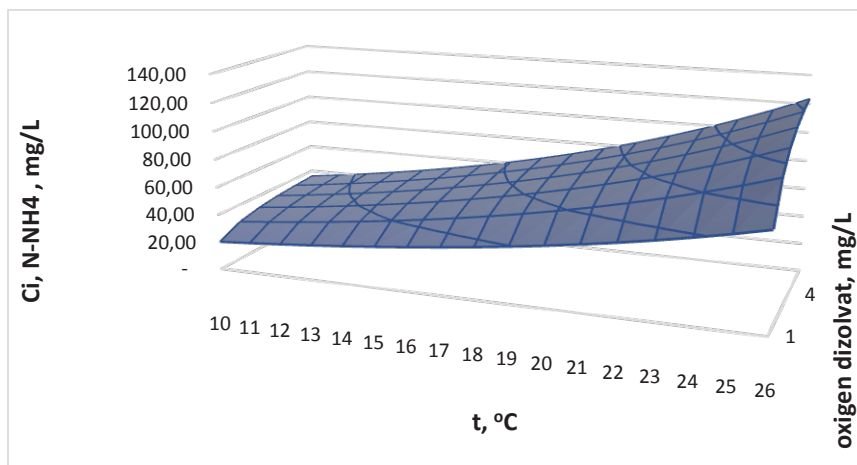


Figura 3.3 Diagrama 3-D pentru estimarea potențialului de oxidare a amoniului în fluxul procesului stației de epurare

Pentru a demonstra simultaneitatea proceselor de nitrificare și denitrificare în apele uzate în cadrul unui singur flux aerat al stației de epurare a apelor uzate Căușeni, fără a delimita zonele oxice și anoxice, eficiența fiecărui proces a fost calculată la diferite temperaturi

Tabelul 3.1 Calculul eficienței simultane de nitrificare ($\text{Eff\% N-NH}_4$) și eficiență de denitrificare ($\text{Eff\% N}$) în procesul de epurare a apelor uzate la diferite temperaturi, pe baza parametrilor fizico-chimici determinați experimental, pentru stația de epurare a apelor uzate din Căușeni

Nr.	Temp.	CCO_{Cr} influent	CCO_{Cr} efluent	N-NO_3 efluent	N-NO_2 efluent	N-NH_4 influent	N-NH_4 efluent	Eff N-NH_4	Eff N
	°C	gO_2/m^3	gO_2/m^3	g/m^3	g/m^3	g/m^3	g/m^3	%	%
1	9.1	462	109.3	42.9	6.8	82.5	16.5	80.0	19.8
2	10.2	535.7	118.2	36.5	4.6	65.7	2.26	96.6	34.0
3	15.1	522.6	116.4	42.5	0.05	70.4	0.66	99.1	38.6
4	15.9	556.8	93.1	12.1	0.19	49.5	2.41	95.2	70.2
5	17.3	616.2	99.1	1.65	8.11	103.3	7.9	92.4	82.9
6	17.6	488.3	73.2	16.7	0.11	69.0	0.72	98.9	74.1
7	20.8	493.7	96.6	5.32	0.03	65.3	0.43	99.3	91.1
8	20.4	341.1	29.5	6.3	0.11	61.2	0.62	98.8	88.6
9	25.4	622.5	64	13.4	0.45	79.8	0.94	98.8	81.5

Din Tabelul 3.1, este evident că nitrificarea atinge o eficiență de până la 99,3%. Simultan, denitrificarea are loc la rate cuprinse între 19,9% și 91,1%, ceea ce este corelat fundamental cu temperaturile apei uzate tratate. Datele prezentate în tabelul 3.1 indică faptul că

prezența coconilor conglomerate de microorganisme în nămolul activat în fluxul tehnologic inițiază și intensifică procesul de nitrificare și denitrificare în condiții de aerare continuă, datorită funcționării peliculei biologice din coconi.

Pentru evaluarea proceselor care au loc în fiecare compartiment separat sau prelevat probe din influent, proba mixtă de influent și nămolul reciclat, după primul compartiment (bazin) de aerare, după al doilea compartiment de aerare, după al treilea compartiment de aerare (fiind trei succesive), după unitatea de biofiltru și din efluent. În așa mod se poate construi profilul de concentrații a tuturor elementelor estimate pe tot fluxul tehnologic.

Procesul de denitrificare este evident din pantele înclinate de nitrificare (oxidarea amoniului după scăderea concentrației de N-NH_4) și denitrificare din pantele înclinate de reducere a azotaților (scăderea concentrației de N-NO_3), ce are loc pe baza consumului de carbon ca sursă de substrat pentru proces din CCO_{Cr} disponibil în primul rezervor de aerare și mai pronunțat în compartimentele următoare ce se datorează consumului de substrat format în interiorul coconilor conglomerate de microorganisme prin liză bacteriană în zona intercoculară anaerobă, sursa de carbon din apa uzată (CCO_{Cr}) fiind deja oxidată în compartimentele 1 și 2 (Povar et al. 2024; Povar și Vișnevschi 2025).

Provocarea tehnică abordată de instalația și procesul de epurare a apelor uzate dezvoltate constă în capacitatea sa de a funcționa fără a fi nevoie de introducerea suplimentară a unui suport plutitor (cum ar fi nisip, particule de cărbune activ, rășină și altele) pentru atașarea și dezvoltarea mediului bio-film, și fără a fi necesară introducerea unei surse externe de carbon pentru a asigura procesul de denitrificare. Procesul de epurare biologică a apelor uzate municipale cu nitrificare și denitrificare simultană se caracterizează prin utilizarea coconilor de conglomerat ai peliculei biologice, care crește concentrația de masă a microorganismelor și utilizarea unei surse interne de carbon din spațiul intracocular, fără a fi nevoie de injecție externă. Aceasta se datorează lizei și hidrolizei microorganismelor din spațiul intracocular, asigurând un mediu anaerob, susținut de coconi. În aceste zone centrale, unde oxigenul și azotații sunt practic absenți, au loc procese anaerobe precum fermentația și liza bacteriană. Aceste procese contribuie la descompunerea materialelor organice complexe în compuși mai simpli care pot fi utilizați de alte microorganisme din straturile exterioare. Acest lucru asigură o eficiență sporită în îndepărtarea compușilor organici și elementelor biogene din apele uzate. Ca urmare, se realizează o creștere a gradului de purificare a substanțelor organice și biogene, simplificând echipamentele și configurațiile de construcție, putând fi integrate în construcțiile existente, reducând volumele de deșeuri generate în procesul de epurare biologică.

4. ESTIMAREA IMPACTULUI URBANIZĂRII ȘI A POTENȚIALULUI DE EPURARE ÎN REPUBLICA MOLDOVA

4.1 Optimizarea proceselor de nitrificare prin utilizarea ecuațiilor cinetice în sistemele de epurare cu nămol suspendat

Lucrarea propune o abordare inovatoare și practică pentru operatorii stațiilor de epurare a apelor uzate, sugerând utilizarea ecuațiilor cinetice elaborate pentru procesele de nitrificare în sistemele clasice de epurare bazate pe nămol suspendat. Cu alte cuvinte, rezultatele calculelor ne oferă posibilitatea de estimare a potențialului de epurare pentru stația analizată pentru ajustarea parametrilor operaționali (oxigenul dizolvat în bazinul de aerare, doza de nămol și debitul influentului) în scopul intensificării procesului și atingerea rezultatelor scontate sau planificate.

Ecuația dedusă (3.2) permite simularea diferitelor scenarii de operare și ajustarea parametrilor de proces pentru a maximiza eficiența eliminării poluanților. Simulările permit testarea rapidă a numeroase scenarii de operare, fără a interveni fizic în proces pentru a identificarea condiții optime de funcționare, cum ar fi concentrația optimă de oxigen dizolvat, doza de nămol sau viteza de recirculare.

Pentru validarea ecuației propuse în adaptarea parametrilor operaționali ai unei stații de epurare funcționale, au fost comparate rezultatele experimentale cu cele calculate. În cadrul acestui calcul, s-au utilizat date tehnice, inclusiv volumul bazinelor de aerare, date operaționale precum debitul influentului, concentrația de oxigen dizolvat în bazinele de aerare, doza de nămol activat, precum și parametrii fizico-chimici ai influentului și efluentului stației. Ca zonă de studiu au fost folosite stațiile de epurare mun. Chișinău și or. Cricova.

Verificarea și validarea ecuației (3.2) și modelul cinetic aplicat pentru simularea procesului de nitrificare în nămolul activ a fost evaluat pe baza analizei erorii absolute medii, erorii relative medii și coeficientului de determinare R^2 . Rezultatele obținute indică o eroare absolută medie de 3.454 mg/L și o eroare relativă medie de 5.70%, ceea ce reflectă o precizie acceptabilă a predicției concentrațiilor de amoniu oxidat. Totuși, valoarea coeficientului de determinare R^2 de 0.709 sugerează o corelație bună între valorile modelate și cele experimentale, evidențiind faptul că modelul captează 71% variabilitatea procesului real (Mehrani et al, 2021).

Aceste rezultate indică faptul că modelul este utilizabil în scopuri operaționale și de predicție, iar pentru a crește acuratețea estimărilor în contextul epurării apelor uzate din Republica Moldova este necesară o calibrare, cercetările și investigațiile pe acest segment fiind în lucru, pe o bază de date mai amplă (Mehrani et al, 2022).

Prin aplicarea acestei ecuații cinetice, operatorii pot modula și ajusta parametrii operaționali critici ai stației, cum ar fi concentrația de oxigen dizolvat în bazinele de aerare, doza de nămol

activat, precum și debitul influentului și al reciclului de nămol.

În concluzie, utilizarea ecuației (3.2) cinetice pentru procesele de nitrificare reprezintă o strategie avansată și necesară pentru operatorii stațiilor de epurare, oferindu-le un instrument valoros pentru îmbunătățirea calității apei epurate și pentru conformarea cu cerințele legale în vigoare. Această abordare nu doar că îmbunătățește performanța operațională a stațiilor de epurare, dar contribuie și la protecția resurselor de apă și la reducerea poluării mediului.

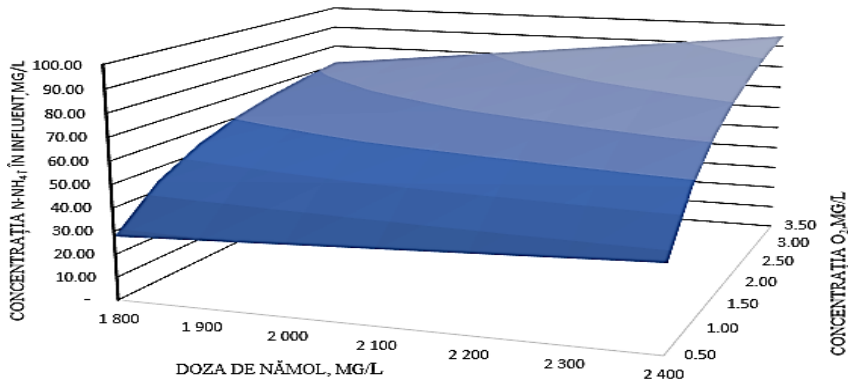


Figura 4.1 3-D diagrama a concentrației de $N-NH_4$ în influentul stației de epurare și simularea variațiilor operaționale posibile pentru a obține un rezultat în efluent pentru NH_4^+ - 2.0 mg/L la o temperatură a apelor uzate de 20 °C și un timp de retenție hidraulică $\theta = 0,7$

Tabelul 4.1 Aplicația tabelară pentru selectarea unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{v}{Q_i} = 0,7$ și temperatura apelor uzate 20 °C.

OD\doza	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400
0.50	27.81	29.27	30.73	32.19	33.65	35.11	36.57
1.00	44.20	46.57	48.93	51.30	53.67	56.04	58.41
1.50	54.03	56.94	59.86	62.77	65.69	68.60	71.52
2.00	60.58	63.86	67.14	70.42	73.70	76.98	80.25
2.50	65.26	68.80	72.34	75.88	79.42	82.96	86.50
3.00	68.77	72.50	76.24	79.97	83.71	87.44	91.18
3.50	71.50	75.39	79.27	83.16	87.04	90.93	94.82

Dat fiind faptul că, 3-diagramele (ex. Figura 4.1) ce se pot construi conform ecuației (3.2) pentru diferite temperaturi a apelor uzate precum și pentru diferite timpuri de retenție

hidraulică este posibilitatea de a prezenta valorile $N - NH_4^+$ potențial tratate până la normativ prin modificarea parametrilor operaționali prin metodă tabelară. Aplicarea formelor tabelare (ex. Tabelul 4.1) dă posibilitatea selectării unui scenariu potrivit pentru a obține rezultatul scontat în procesul de epurare cu caracteristicile individuale a stației cum ar fi timpul de retenție hidraulic $\theta = \frac{V}{Q_i}$ și temperatura apelor uzate fiind un factor extern ce influențează la intensitatea oxidării amoniului în fluxul tehnologic.

4.2 Deducerea și utilizarea ecuației de calcul a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare

A doua ecuație cinetică, care va fi dedusă în continuare, permite verificarea și ajustarea parametrilor constructivi (volumul bazinelor de aerare și debitul influentului) și operaționali (doza de nămol și oxigenul dizolvat în bazinele de aerare) pentru obținerea rezultatelor în conformitate cu normele legislative (Hotărârea Guvernului 950, 2013) în vigoare pentru stațiile în curs de proiectare sau re-dimensionare.

Ecuația de estimare a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare pentru concentrația de ioni de amoniu în influent se rescrie astfel:

$$S_{NH_4,i} = \frac{V}{Q_i} \cdot \frac{1}{Y_{NH_4,max}} \cdot \mu_{NH_4,20C,max} e^{\chi(t-20)} DN \cdot \delta b \cdot \eta_a \cdot \left(\frac{S_{NH_4,ie}}{K_{s,NH_4,A} + S_{NH_4,e}} \frac{S_{O_2}}{K_{s,O_2,A} + S_{O_2}} \frac{K_{pH}}{K_{pH} + (10^{pH_{opt}-pH_i} - 1)} - \beta \right) + S_{NH_4,ie} \quad (4.7)$$

Prin utilizarea metodelor matematice se exprima ecuația de estimare a potențialului de oxidare a amoniului în fluxul tehnologic al stației de epurare pentru concentrația de ioni de amoniu în efuent :

$$S_{NH_4,ie} = \frac{S_{NH_4,i} - a - b - c \pm \sqrt{(S_{NH_4,i} - a - b - c)^2 + 4b(S_{NH_4,i} - c)}}{2} \quad (4.8)$$

Aceasta este soluția generală pentru $S_{NH_4,e}$ în termeni de constantele a , b , c și variabila $S_{NH_4,i}$. Se rezolvă ușor cu ajutorul Excel.

Prin rezolvarea acestei ecuații cu multiple variații a $\theta = \frac{V}{Q_i}$, și concentrației de NH_4^+ în influentul stației pot fi construite diagrame 3-D pentru estimarea concentrației NH_4^+ în efluentul ei. Exemplu (Figura 4.2) diagrama 3-D este construită pentru o temperatură de 15°C a apelor uzate, temperatură medie minimă lunară în zona climaterică.

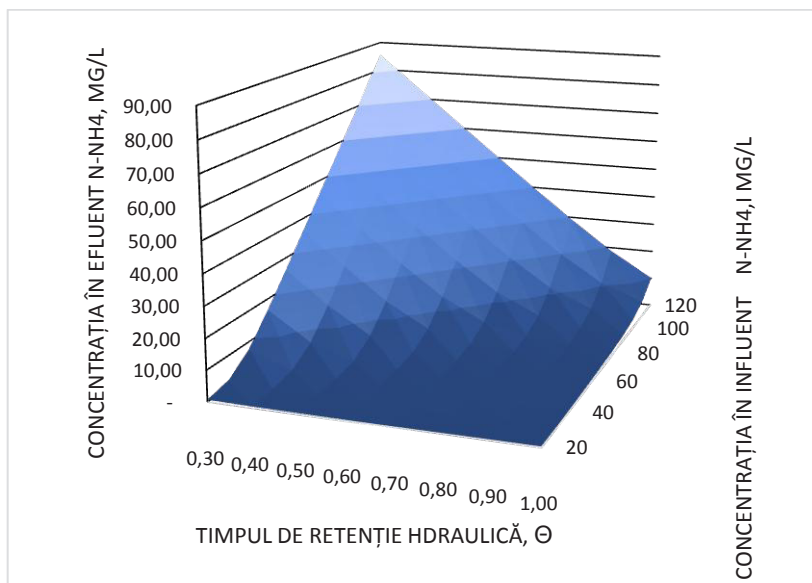


Figura 4.2 3-D diagrama a concentrației de $N-NH_4$, mg/L în effluentul stației de epurare în dependență de concentrația de $N-NH_4$, mg/L în influent și timpul de retenție hidraulică θ 1/zi la o temperatură a apelor uzate de $15^\circ C$, doza de nămol 2000 mg/L , OD de $2,0 \text{ mg/L}$.

Formele tabelare preluate din aceste 3-D digrame se pot aplica pentru calculul parametrilor tehnologici în stadiul proiectării și a estima valorile de bază pentru a fi menținut procesul de oxidare a amoniului și a micșora impactul ecologic negativ prin eliberarea necontrolată a ionului de amoniu în mediul acvatic.

Pe baza acestor aplicații și datelor din caietul de sarcini pentru proiectarea și construcția unei stații de epurare pentru o localitate, unde se prezintă debitul și concentrația de $N-NH_4$ în influent, temperatura apelor uzate medie lunară pe perioada rece se poate dimensiona: Volumul bazinelor de aerare $V = \theta \cdot Qi$ ce se reflectă în costurile capitale de construcții; Concentrația de oxigen dizolvat – valoare ce se include în calculul tehnologic de necesitate de aer pentru procesul de epurare și dictează selectarea utilajului suflantelor; Doza de nămol - valoare ce se include în calculul tehnologic pentru procesul de sedimentare secundară și dictează tipul, constructivul și dimensiunile decantorului secundar.

Acestă ecuație este un instrument pentru proiectanți, permițându-le să dimensioneze și să optimizeze infrastructura stațiilor de epurare în funcție de specificul localității și al compoziției apelor uzate.

5. TERMODINAMICA PROCESULUI DE ÎNDEPĂRTARE A COMPUȘILOR AZOTULUI ȘI FOSFORULUI DIN APELE UZATE SUB FORMĂ DE STRUVIT

5.1 Analiză termodinamică conceptuală a procesului de cristalizare a struvitului

S-a utilizat o metodologie termodinamică inovatoare pentru a explora echilibre chimice complexe, luând în considerare reacțiile intricate din sistemele multicomponente, atât omogene, cât și eterogene, în setări experimentale. Această abordare inovatoare implică o examinare cuprinzătoare a condițiilor termodinamice care dictează diverse procese prin caracteristicile termodinamice generale.

S-a efectuat o analiză termodinamică a compoziției chimice a apelor uzate pentru a stabili condițiile optime pentru precipitarea struvitului. Utilizând datele termodinamice selectate pentru speciile relevante, s-au investigat domeniile de stabilitate termodinamică ale fazei solide și distribuția speciilor chimice solubile și insolubile în funcție de pH-ul soluției și diverse concentrații totale ale reactivilor în amestecurile omogene și eterogene analizate.

Procesul de construire a diagramelor eterogene implică mai mulți pași cheie

- a) Determinarea termodinamică a zonei de stabilitate a mineralelor. Aceasta implică calcularea valorilor energiei Gibbs pentru procesul examinat formarea struvitului folosind ecuația.

$$\Delta G_S = -RT \ln \frac{C_{Mg}^r}{C_{Mg}^0} - RT \ln \frac{C_{NH_4}^r}{C_{NH_4}^0} - RT \ln \frac{C_{PO_4}^r}{C_{PO_4}^0}$$

Diagramele construite în acest studiu, care ilustrează variația energiei Gibbs totale, simplifică identificarea zonei de stabilitate a fazelor solide în funcție de compoziția inițială a sistemelor multicomponente. Calculul $\Delta G_S(pH)_{cl}$ pentru procesul global de precipitare-dizolvare a struvitului în funcție de compoziția chimică relevă faptul că intervalul de pH al stabilității sale termodinamice depinde de compoziția chimică a amestecului eterogen (Povar & Rusu 2012; Povar & Spinu 2014; Povar & Spinu 2016b; Zinicovscaia et al. 2018).

- b) Calculul fracțiilor molare parțiale (f_i) ale tuturor speciilor care conțin ionul de magneziu în aria de stabilitate termodinamică a mineralului stabilită în etapa precedentă.

Prin utilizarea ecuațiilor bilanțului de mase sau examinate trei cazuri specifice al sistemului eterogen (Povar & Rusu 2012):

Sunt examinate trei cazuri specifice al sistemului eterogen:

- a) Dacă faza solidă constă din $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, cele trei ecuații ale **BM**, având în vedere echilibrele posibile în soluție pentru atât cationi, cât și anioni, sunt (din stoichiometria fazei solide, $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$, rezultă că $\Delta C_{Mg^{2+}} = \Delta C_{PO_4^{3-}} = \Delta C_{NH_4^+}$):

$$C_{Mg^{2+}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [Mg(OH)_2] + [MgPO_4^-] + [MgHPO_4(aq)] + [MgH_2PO_4^+] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{Mg^{2+}}^r$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \sum_{j=0}^{j=3} [H_jPO_4^{j-3}] + \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_nPO_4^{2+n-3}] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{PO_4^{3-}}^r$$

$$C_{NH_4^+}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [NH_4^+] + [NH_3]$$

Astfel, se obține un sistem din trei ecuații cu patru necunoscute: $\Delta C_{MgNH_4PO_4}$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ și $[NH_4^+]$.

A patra necunoscută, concentrația de echilibru $[Mg^{2+}]$, este calculată din valoarea produsului de solubilitate a $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$

$$[Mg^{2+}] = K_{S(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)} [NH_4^+]^{-1} [PO_4^{3-}]^{-1}.$$

Concentrația de echilibru $[NH_3]$ este calculată din constanta de disociere $\log K_d = -9.25$ a

$$\text{reacției: } NH_4^+ = NH_3 + H^+, \quad K_d = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}, \quad [NH_3] = \frac{K_d[NH_4^+]}{[H^+]}.$$

b) Se va examina un caz mai dificil care investighează două faze solide și încorporează atât $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$, cât și $Mg(OH)_2_{(s)}$. Prezența simultană a acestor două faze nu a fost anterior investigată în ecuațiile bilanțului de masă (**BM**) conform abordării dezvoltate anterior (Povar & Rusu 2012; Povar et al. 2022; Povar et al. 2024). Adăugarea mai multor faze solide crește numărul de parametri necunoscuți, ceea ce conduce la o complexitate mai mare a modelului. Acest lucru explică de ce multe dintre lucrările publicate s-au concentrat exclusiv pe precipitarea struvitului, adică a unei faze solide. Cele trei ecuații de bilanț de masă iau următoarea formă:

$$C_{Mg^{2+}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \Delta C_{Mg(OH)_2} + C_{Mg^{2+}}^r$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \sum_{j=0}^{j=3} [H_jPO_4^{j-3}] + \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_nPO_4^{2+n-3}] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{PO_4^{3-}}^r$$

$$C_{NH_4^+}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [NH_4^+] + [NH_3]$$

În acest caz, se obține un sistem de trei ecuații cu cinci necunoscute: $\Delta C_{MgNH_4PO_4}$, $\Delta C_{Mg(OH)_2}$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ și $[NH_4^+]$. A patra necunoscută, concentrația de echilibru a ionului de magneziu $[Mg^{2+}]$, este calculată din valoarea produsului de solubilitate a $Mg(OH)_2_{(s)}$:

$$Mg(OH)_2_{(s)} + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O, \quad K_{S(Mg(OH)_2)} = [Mg^{2+}][H^+]^{-2}$$

A cincea necunoscută, concentrația de echilibru a ionului de amoniu, este calculată prin expresia obținută din combinarea a două produse de solubilitate:

$$[NH_4^+] = \frac{K_{S(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)}}{K_{S(Mg(OH)_2)}[H^+]^2[PO_4^{3-}]}$$

c) Faza solidă este prezentă doar sub forma $Mg(OH)_{2(s)}$. Ecuatiile bilanțului de masă sunt exprimate astfel:

$$C_{Mg^{2+}}^0 = C_{Mg^{2+}}^r + \Delta C_{Mg(OH)_2} \quad (5.10)$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_nPO_4^{2+n-3}] = C_{PO_4^{3-}}^r$$

Există două ecuații (9) și trei necunoscute: $\Delta C_{Mg(OH)_2}$, $[Mg^{2+}]$ și $[PO_4^{3-}]$. Concentrația de echilibru al $[Mg^{2+}]$ este calculată din valoarea produsului de solubilitate al $Mg(OH)_{2(s)}$. Raportul dintre cantitatea ΔC_{Me} și concentrația totală a ionului metalic C_{Me}^{0n+} de fapt reprezintă gradul de precipitare a ionului metalic, fiind un criteriu important în procesul de precipitare γ (Povar & Spinu 2016a):

c) Pentru a completa diagrama, în cazul soluției apoase omogene, fracțiile molare parțiale sunt calculate folosind ecuațiile utilizate în mod obișnuit pentru construirea diagramelor convenționale de distribuție a speciilor.

Pentru a simula precipitarea pe termen scurt a fazelor solide pe baza rezultatelor experimentale, au fost luate în considerare următoarele specii insolubile: struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$, brucit $Mg(OH)_{2(s)}$, newberit $CaHPO_4_{(s)}$ și monetit $CaHPO_4_{(s)}$. În prezența ionilor de potasiu și sodiu, s-a luat în considerare și formarea speciilor insolubile $MgKPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$ și $MgNaPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$.

Folosirea abordării termodinamice dezvoltate pentru a modela procesul de precipitare, în rând cu un șir de variabile relevante, cum ar fi concentrațiile inițiale în faza lichidă și faza solidă a struvitului, s-a demonstrat o concordanță foarte bună cu datele experimentale. Au fost stabilite condițiile optime pentru precipitarea struvitului sunt pH-ul în intervalul 9.0-9.5, rapoartele echimolare ale componentelor struvitului sau $C_{Mg^{2+}}^0 < C_{PO_4^{3-}}^0 = C_{NH_4^+}^0$.

În concluzie, constatările experimentale s-au aliniat îndeaproape cu predicțiile modelului privind eficiența recuperării amoniului, formarea de cristale de struvit și doza alcalină necesară. Rezultatele obținute ale modelării termodinamice au elucidat mecanismele de cristalizare a struvitului asociate cu reacțiile de precipitare și condițiile predominante.

CONCLUZII GENERALE

1. A fost implementată pe scară industrială, în baza brevetului mono-autor (Vişnevschi 2024), o nouă tehnologie de epurare biologică or Căuşeni (Anexa 3), care utilizează purtători de cocon de peliculă biologică pentru creşterea concentraţiei de biomasă microbiană şi pentru utilizarea unei surse interne de carbon, eliminând astfel necesitatea unei surse externe. Această tehnologie asigură un mediu anaerob favorabil, menţinând în acelaşi timp integritatea structurală a coconilor şi îmbunătăţind calitatea efluentului (Subcapitolul 3.1).
2. Implementarea schemei tehnologice de epurare cu nitrificare şi denitrificare simultană, elaborată şi implementată pe scară industrială, permite că nitrificarea să atingă o eficienţă de până la 99,3%. Simultan, denitrificarea fiind cuprinsă între 19,9% şi 91,1%, reduce concentraţia compuşilor de azot în efluentul staţiilor de epurare comparativ cu metodele convenţionale utilizate pe teritoriul Republicii Moldova, demonstrând o eficienţă superioară şi reducând impactul antropic asupra ecosistemelor acvatice (Subcapitolul 3.2).
3. S-a introdus, în premieră, în Republica Moldova utilizarea ecuaţiilor cinetice existente şi cele deduse de autor pentru simularea şi optimizarea proceselor de epurare biologică a apelor uzate. Aceste ecuaţii permit ajustarea în timp real a parametrilor critici, cum ar fi concentraţia de oxigen dizolvat şi doza de nămol activat, asigurând o eficienţă maximă a procesului de epurare şi reducând costurile operaţionale.
4. Utilizarea ecuaţiilor cinetice modificate pentru modelarea proceselor biochimice din staţiile de epurare în forme de diagrame 3-D şi tabele, ca instrumente de simulare şi proiectare, permite o predicţie mai precisă a performanţei sistemului şi o optimizare mai eficientă a parametrilor operaţionali comparativ cu modelele cinetice convenţionale, rezultând într-o reducere a concentraţiei de azot în influent (Subcapitolul 4.1; 4.2).
5. Teza elaborează o abordare inovatoare pentru optimizarea proceselor de epurare a apelor uzate, prin dezvoltarea unei metodologii termodinamice chimice care investighează echilibrele complexe în sisteme multicomponente, atât omogene, cât şi eterogene. Această metodologie oferă o perspectivă integrată asupra condiţiilor termodinamice care guvernează procesele de epurare a apelor uzate, ceea ce reprezintă o premieră în domeniu.
6. A fost elaborat un cadru teoretic avansat pentru studiul precipitării struvitului şi a altor compuşi slab solubili, bazat pe ecuaţiile originale ale bilanţului de masă şi analiza, în baza termodinamicii chimice formale, a sistemelor eterogene multicomponente. Acest cadru a permis estimarea exactă a parametrilor de bază care influenţează procesul de cristalizare a struvitului, inclusiv pH-ul şi compoziţia chimică a soluţiei. În urma analizei, s-au stabilit condiţiile optime pentru precipitarea struvitului: valoarea pH-ului între 9.0 şi 9.5 şi raporturile echimolare ale

componentelor sau $C_{Mg^{2+}}^0 < C_{PO_4^{3-}}^0 = C_{NH_4^+}^0$. Acești factori guvernează eliminarea compușilor de azot și fosfor, permițând o optimizare mai eficientă a proceselor de tratare fizico-chimică în treapta terțiară de epurare a apelor uzate (Subcapitolul 5.2).

RECOMANDĂRI

1. Se recomandă revizuirea documentelor legale HG 950/2013, astfel încât acestea să reflecte modificările antropogene în urma modului de utilizare a apei pentru uz casnic, care generează variații semnificative ale parametrilor și încărcăturii apelor uzate în influenții stațiilor de epurare, afectând în mod direct eficiența eliminării substanțelor organice și biogene din efluențe.
2. Stațiile de epurare din Republica Moldova ar trebui să adopte modelele cinetice propuse în această teză pentru monitorizarea și optimizarea proceselor de nitrificare și denitrificare. Aplicarea acestor modele va permite ajustarea în timp real a parametrilor de operare, asigurând astfel o epurare eficientă și reducerea costurilor de funcționare.
3. Se recomandă extinderea utilizării tehnologiei bazate pe purtătorii de cocon de peliculă biologică în stațiile de epurare pentru a intensifica procesele de nitrificare și denitrificare simultană. Acești purtători asigură o sursă internă de carbon și creează condiții anaerobe favorabile, eliminând necesitatea adăugării unor surse externe de carbon, constituind un cost major în cheltuielile operaționale și contribuind la eficiența procesului.
4. Se recomandă aplicarea metodologiei termodinamice dezvoltate în această teză pentru optimizarea proceselor de precipitare și recuperare a nutrienților în stațiile de epurare din Republica Moldova, ca treaptă terțiară de tratare. Acest lucru permite o estimare exactă, care nu necesită cheltuieli operaționale, a condițiilor optime pentru formarea și separarea compușilor, cum ar fi struvitul, și contribuie la reducerea poluării apei cu substanțe anorganice și organice.

BIBLIOGRAFIE

- CHEN, H., XUE, H., LIU, J., LI, Z., HOU, Y. 2019. Research on COD detection method based on UV-Vis spectroscopy. In *Ninth International Symposium on Precision Mechanical Measurements* Vol. 11343, pp. 167-171.
- DAIMS, H., LEBEDEVA, E., PJEVAC, P. et al. 2015. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria. *Nature* 528, 504–509. doi.org/10.1038/nature16461
- DIMA, M., MEGLEI, V., DIMA, B., & BADEA, C. 2002. Bazele epurării biologice a apelor uzate. Editura Tehnopress, Iași.
- Directiva UE 91/271. <https://eur-lex.europa.eu/RO/legal-content/summary/urban-waste-water-treatment.html>
- ETTWIG, K., BUTLER, M., LE PASLIER, D. et al. 2010. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria. *Nature* 464, 543–548 doi.org/10.1038/nature08883
- FDZ-POLANCO, F., FDZ-POLANCO, M., FERNANDEZ, N., URUEÑA, M. A., GARCIA, P. A., VILLAYERDE, S. 2001. New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions. *Water Research*, 35(4), 1111-1114. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00474-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00474-7)
- HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., & VAN LOOSDRECHT, M. 2006. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. *IWA publishing*. <https://doi.org/10.2166/9781780402369>
- HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C., EKAMA, G.A. AND BRDJANOVIC, D. eds., 2008. Biological wastewater treatment. *IWA publishing*.
- HOLMES, D. E., DANG, Y., & SMITH, J. A. 2019. Nitrogen cycling during wastewater treatment. *Advances in applied microbiology*, 106, 113-192. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2018.10.003>
- Hotărârea Guvernului Nr. 950 din 25-11-2013 pentru aprobarea Regulamentului privind cerințele de colectare, tratare și evacuare a apelor uzate în sistemul de canalizare și/sau în corpurile de apă pentru localitățile urbane și rurale. *Publicat: 06-12-2013 în Monitorul Oficial* nr.284-289 art. 1061
- ISO 5813:1983 Water quality — Determination of dissolved oxygen — Iodometric method.
- ISO 6060:1989 Water quality—Determination of the chemical oxygen demand.
- ISO. (1984). ISO 7150-1:1984 Water quality—Determination of ammonium—Part 1: Manual spectrometric method.
- ISO. (1996). ISO 13395:1996 Water quality—Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis.
- JAMES, S. N., VIJAYANANDAN, A. 2023. Recent advances in simultaneous nitrification and denitrification for nitrogen and micropollutant removal: a review. *Biodegradation* 34, 103–123 <https://doi.org/10.1007/s10532-023-10015-8>
- JETTEN, M. S., WAGNER, M., FUERST, J., VAN LOOSDRECHT, M., KUENEN, G., STROUS, M. 2001. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Current opinion in biotechnology*, 12(3), 283-288. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00211-1)
- Legea nr. 272 apelor din 23. 11.2011. MO nr. 81 din 26.04.2012
- LIU, L. Y., WANG, X., DANG, C. C., ZHAO, Z. C., XING, D. F., LIU, B. F., XIE, G. J. 2024. Anaerobic ammonium oxidation coupled with sulfate reduction links nitrogen with sulfur cycle. *Bioresource Technology*, 130903.
- LIU, T., HU, S., GUO, J. 2019. Enhancing mainstream nitrogen removal by employing nitrate/nitrite-dependent anaerobic methane oxidation processes. *Critical reviews in biotechnology*, 39(5), 732-745. <https://doi.org/10.1080/07388551.2019.1598333>
- LIU, X., WANG, Y. 2019. "Changes in Wastewater Composition Due to Water-Saving Technologies." *Water Research*, 123, 17-25p.
- MEHRANI, M. J., SOBOTKA, D., KOWAL, P., GUO, J., & MAKINIA, J. 2022. New insights into modeling two-step nitrification in activated sludge systems—The effects of

- initial biomass concentrations, comammox and heterotrophic activities. *Science of The Total Environment*, 848, 157628. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157628>
- MEHRANI, M. J., LU, X., KOWAL, P., SOBOTKA, D., & MAKINIA, J. 2021. Incorporation of the complete ammonia oxidation (comammox) process for modeling nitrification in suspended growth wastewater treatment systems. *Journal of Environmental Management*, 297, 113223. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113223>
- NCM G. 03. 01.2017. Stații de capacitate mică de epurare a apelor uzate comunale. Chișinău: Incercom, 35 p.
- PALOMO, A., PEDERSEN, A. G., FOWLER, S. J., DECHESNE, A., SICHERITZ-PONTÉN, T., & SMETS, B. F. 2018. Comparative genomics sheds light on niche differentiation and the evolutionary history of comammox *Nitrospira*. *The ISME journal*, 12(7), 1779-1793. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0083-3>
- POVAR, I., RUSU, V. 2012. Aluminium heterogeneous speciation in natural waters. *Can. J. Chem.* 90, pp. 326-332. doi:10.1139/v2012-003
- POVAR, I., SPINU, O. 2016. Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. *Can. J. Chem.* 94, pp. 113 - 119. doi:10.1139/cjc-2015-0411.
- POVAR, I., SPINU, O. 2014. The role of hydroxy aluminium sulfate minerals in controlling Al³⁺ concentration and speciation in acidic soils. *Cent. Eur. J. Chem.* 12, pp. 877-885. doi:10.2478/s11532-014- 0540-4.
- POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., & SPĂTARU, P. 2024. Evaluarea și optimizarea sistemelor de epurare a apelor uzate prin crearea în premieră în Republica Moldova a departamentului de expertiză și audit tehnologic. *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 75, (4), 43-55. <https://doi.org/10.52673/18570461.24.4-75.04>
- POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A. 2025. New biological treatment method of domestic wastewater with simultaneous nitrification and denitrification based on detached biofilm. *Applied Water Science*. Aprobare pentru publicare (Anexa 4) (IF 5.7)
- SHEPEL, D., SPATARU, P., VIȘNEVSCHI, A. 2024. Microbiological methods of wastewater purification of nitrogen compounds. *11th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society"*. 131-138.
- SM SR EN 1899-1:2012 „Calitatea apei. Determinarea consumului biochimic de oxigen după n zile (CBOn). Partea 1: Metoda prin diluare și însămânțare cu aport de alitioaree”.
- SM SR ISO5667-10:2007 ”Calitatea apei. Prelevare. Partea 10. Ghid pentru prelevarea apelor uzate.
- SM SR ISO 7890-3:2006 „Calitatea apei. Determinarea conținutului de azotați. Partea 3: Metoda spectrometrică cu acid sulfosalicilic”
- SMITH, J. 2020. "Impact of Water Conservation on Wastewater Characteristics." *Journal of Environmental Management*, nr.245. 29-536p.
- UNGUREANU, D., 2005. Eliminarea nutrienților din apele uzate la stațiile de epurare din localitățile canalizate. *Regional environmental Centr.*
- VAN HUYNH, V., NGO M., ITAYAMA, T. et al 2023. Dynamic of microbial community in simultaneous nitrification and denitrification process: a review. *Bioresour Technol Rep* 22. 101415. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101415>
- VIȘNEVSCHI, A. 2021. "Optimization of technological scheme of a small biological treatment plant. *The environment and the industry*, e-simi, 29-30p. <http://doi.org/10.21698/simi.2021.ab08>
- VIȘNEVSCHI, A. 2024. The anthropogenic impact on wastewater characteristics in the Republic of Moldova. *In Natural sciences in the dialogue of generations*. pp. 119-119.

- VISNEVSCHI, A.** 2024. Procedeu și instalație de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană. *Brevet de invenție (monoautor)*. MD-1807. <https://www.db.agepi.md/Inventions/details/s%202024%200055>
- WANG, Z., CAO, Y., ZHU-BARKER, X., NICOL, G. W., WRIGHT, A. L., JIA, Z., JIANG, X. 2019. Comammox Nitrospira clade B contributes to nitrification in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 135, 392-395. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2019.06.004>
- WEI, Y., JIAO, Y., AN, D., LI, D., LI, W., WEI, Q. 2019. Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection. *Sensors*, 19(18), 3995.
- ZHANG, C., ZHANG, S., ZHANG, L. et al. 2015. Effects of constant pH and unsteady pH at different free ammonia concentrations on shortcut nitrification for landfill leachate treatment. *Appl Microbiol Biotechnol* **99**,. 3707–3713 <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6340-0>
- ZHANG, Z., ZHAO, H. 2018. "Nitrogen and Phosphorus Dynamics in Wastewater Under Reduced Water Usage." *Environmental Science & Technology*, 52, 4868-4875.
- ZHU, G., WANG, X., WANG, S., YU, L., ARMANBEK, G., YU, J., ZHU, Y. G. 2022. Towards a more labor-saving way in microbial ammonium oxidation: a review on complete ammonia oxidization (comammox). *Science of the Total Environment*, 829, 154590. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154590>
- ZHU, J., LI, T., LIAO, C., LI, N., WANG, X. 2021. A promising destiny for Feammox: From biogeochemical ammonium oxidation to wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 790, 148038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148038>
- ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., POVAR, I., CHIRIAC, T., RODLOVSKAYA, E., CULICOV, O. A. 2018. Metal uptake from complex industrial effluent by cyanobacteria *Arthrospira platensis*. *Water, Air, & Soil Pollution.*, 229, pp. 1-10.

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

2. Articole în reviste științifice

2.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

POVAR, I., SPINU, O., & **VISNEVSCHI, A.** *Quantifying the Buffering Action of Soil Minerals as Natural Defenders*. *Earth Systems and Environment*, 1-16. 2024, <https://doi.org/10.1007/s41748-024-00494-x> (IF 5.4)

POVAR, I., **VIȘNEVSCHI, A.** *New biological treatment method of domestic wastewater with simultaneous nitrification and denitrification based on detached biofilm*. *Applied Water Science*. 2025 Aprobat pentru publicare (Anexa 4) DOI : 10.1007/s13201-025-02408-2. (IF 5.8)

2.2. în reviste din alte baze de date acceptate de către ANACEC

VIȘNEVSCHI, A. Evaluation of Technological Solutions to Enhance the Operational Efficiency of the WWTP “Apa-Canal” Magdacesti Municipal Enterprise. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024, vol. 46, pp. 42–50. <https://doi.org/10.3103/S1063455X24010090> (IF 0.6)

2.3. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil (cu indicarea categoriei)

POVAR, I., **VIȘNEVSCHI, A.**, SPÎNU, O., & SPĂTARU, P. *Evaluarea și optimizarea sistemelor de epurare a apelor uzate prin crearea în premieră în Republica Moldova a departamentului de expertiză și audit tehnologic*. *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 75, 2024 (4), 43-55. <https://doi.org/10.52673/18570461.24.4-75.04> Cat .A

3. Articole în lucrările conferințelor și altor manifestări științifice

3.2. în lucrările manifestărilor științifice incluse în alte baze de date acceptate de către ANACEC **VIȘNEVSCHI A., SPÎNU, O., POVAR, I.** Analysis of Phosphorus and Nitrogen Removal and Recovery by Struvite Precipitation from Wastewater. Proceedings of the 22th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region” - Problems of protection and rational exploitation, May 23-24, 2024, Lviv, Ucraina, pp. 238-241. [2024_lvov_scientific_conference_rnwcr.pdf](#)

SPATARU, P., **VIȘNEVSCHI, A., SPINU, O., PINTILIE, B., POVAR, I.** Method of concentration of the organic solids in wastewater. In: Scientific papers of the 20th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region/Problems of protection and rational exploitation”, dedicated to the 150th Anniversary of Chemical-Technological Education and Science at Lviv Polytechnic, 26-27 May 2022, Lviv, Ukraine, pp. 208-211. [\(PDF\) Method of concentration of the organic solids in wastewater.](#)

SPATARU, P., **VIȘNEVSCHI, A., SPINU, O., PINTILIE, B., POVAR, I.** Wastewater pretreatment method to reduction of the soluble and suspended organic matter in wastewater. In: Scientific papers of the 20th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region/Problems of protection and rational exploitation”, dedicated to the 150th Anniversary of Chemical-Technological Education and Science at Lviv Polytechnic, 26-27 May 2022, Lviv, Ukraine, pp. 212-215. [\(PDF\) Method of concentration of the organic solids in wastewater.](#)

SPATARU, P., **VIȘNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I.** Optimizing wastewater treatment and agriculture sustainability: investigating the use of primary and activated sludge combination and flotation for resource recovery. In: Proceedings of the International Conference “Protecting water resources with nature-based solutions” “PS4S-2023”, 24-26 May, 2023, Drama, Greece, pp. 61-64. <http://websites3.teiemt.gr/p4sea/pdf/Proceedings%20of%20Conference%20BSB963.pdf>

POVAR, I., PELITLI, V., **VIȘNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, P.** Optimizing nitrogen and phosphorus recovery via anaerobic digestion supernatant and struvite production: a path to optimal resource recycling. In: Proceedings of the International Conference “Protecting water resources with nature-based solutions” “PS4S-2023”, 24-26 May, 2023, Drama, Greece, pp. 65-69. <http://websites3.teiemt.gr/p4sea/pdf/Proceedings%20of%20Conference%20BSB963.pdf>

SPINU, O., **VIȘNEVSCHI, A., SPATARU, P., POVAR, I.** Approaches for controlling odors at wastewater treatment facilities. In: Proceedings of the XXI International Scientificpractical Conference „Resources of natural waters of the Carpathian region (Problems of protection and rational use)”, 25-26 May, 2023, Lviv, Ukraine, pp. 135-138. [Resources of natural waters 2023.pdf](#)

3.3. în lucrările manifestărilor științifice incluse în Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova

VIȘNEVSCHI, A., SPATARU, P., SPINU, O., POVAR, I. Optimizing chemical pre-treatment schemes for the removal of floating substances from wastewater in the food industry. 11th edition International Scientific-Practical Conference ”Training by research for a prosperous society”. 2024, 152-158. <https://doi.org/10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p152-158>

SPATARU, P., MAFTULEAC, A., **VIȘNEVSCHI, A., POVAR, I., COSTRIUCOVA, N.** Research on the composition and properties of underwater sediments of the Ghidighici Lake. In: Abstract Book of the 7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022" dedicated to the 70th Anniversary of Academician, Professor Gheorghe Duca. March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, p. 117. ISBN 978-9975-159-06-7. <http://dx.doi.org/10.19261/eec.2022.v1>

VIȘNEVSCHI, A. Technological solutions for more efficient operation of the biological treatment plant of the municipal enterprise „APĂ-CANAL” Măgdăcești. Proceeding of the International Conference “EU integration and management of the Dniester river basin”, October 8-9, 2020, Chisinau, Moldova, pp. 34-38. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/31-36_52.pdf

SPATARU, P., **VIȘNEVSCHI, A.**, SPINU, O., POVAR, I. Separation of surface active agents by calcium carbonate particles. In: Culegerea de lucrări a Conferinței Științifice Naționale cu participare internațională „Știința în nordul Republicii Moldova: probleme, realizări, perspective”, (ediția a cincea) consacrată aniversării a 15 ani de la fondarea instituției. 25-26 iunie 2021, Bălți, Republica Moldova, pp. 200-205. ISBN 978-9975-62- 432-9.

SPĂTARU, P., **VIȘNEVSCHI, A.** Eficientizarea procesului de epurare folosind rezid de namol activ. Proceeding of the International Conference “EU integration and management of the Dniester river basin”, October 8-9, 2020, Chișinău, Moldova, pp. 302-306. [275-279_28.pdf](#)

3.4. Articole în lucrările conferințelor științifice internaționale naționale cu participare internațională

VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I. Termodinamica procesului de precipitare – dizolvare a struvitului. Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova, 341-346. ISBN 978-9975-161-64-0. [Știința în nordul Republicii Balti 24.05.2024_Balti.pdf](#)

SHEPEL, D., SPATARU, P., **VIȘNEVSCHI, A.** Microbiological methods of wastewater purification of nitrogen compounds. 11th edition International Scientific-Practical Conference "Training by research for a prosperous society". 2024, 131-138. <https://doi.org/10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p131-138>

POVAR I, **VIȘNEVSCHI A.**, SPÎNU O. Modelarea termodinamică a condițiilor optime pentru îndepărtarea și recuperarea nutrienților din apele uzate prin precipitarea struvitului. Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova, pp. 352-356. ISBN 978-9975-161-64-0. [Știința în nordul Republicii Balti 24.05.2024_Balti.pdf](#)

4. Brevete de invenție și alte obiecte de proprietate intelectuală (OPI)

4.2. eliberate de Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

VIȘNEVSCHI, A. Procedeu și instalație de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană. Brevet de invenție (**monoautor**). MD-1807 <https://www.db.agepi.md/Inventions/details/s%202024%200055>

SPATARU, P., **VIȘNEVSCHI, A.**, SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. Procedeu de tratare a nămolului activ provenit în urma epurării apelor reziduale. Brevet MD-1725, 2024. Hotărâre pozitivă nr. 3805 din 22.03.2023, nr. depozit s 2022 0101, data depozit 2022.12.22. <https://db.agepi.md/Inventions/details/s%202022%200101>

ADNOTARE

La teza cu titlul “**Studiul fizico-chimic și tehnologic al proceselor eterogene complexe ale compușilor azotului în stațiile biologice de epurare din Republica Moldova**”, înaintată de către candidatul – **VIȘNEVSKI Alexandru**, pentru conferirea titlului științific de doctor în științe chimice la specialitatea -**145.01. Chimia ecologică**

Chișinău 2025

Structura tezei constă din introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 221 de titluri, 4 anexe, 118 pagini text de bază, 18 figuri, 27 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 20 articole științifice, inclusiv 2 brevete de invenție și 3 articole în reviste cu factor de impact.

Cuvinte cheie: ape uzate, stații de epurare, azot anorganic, nitrificare, denitrificare, modelare cinetică, termodinamica cristalizării struvitului.

Scopul lucrării: Optimizarea proceselor de epurare a apelor uzate prin modelare cinetică, cu aprofundarea mecanismelor de eliminare a poluanților, și valorificarea soluțiilor tehnologice originale în vederea reducerii concentrațiilor compușilor de azot cu impact negativ semnificativ asupra ecosistemelor acvatice.

Obiectivele cercetării: Elaborarea și optimizarea schemelor tehnologice de eliminare a compușilor de azot pentru îmbunătățirea sistemelor de epurare biologică, prin studii termodinamice și fizico-chimice ale proceselor eterogene complexe care reduc speciile anorganice de azot cu toxicitate ridicată, precum și modelarea cinetică a parametrilor care influențează fixarea și separarea compușilor organici ai azotului, pentru minimalizarea efectelor negative asupra proceselor de epurare.

Noutatea și originalitatea științifică: În premieră a fost elaborată și implementată pe scară industrială o schemă tehnologică de epurare cu nitrificarea și denitrificarea simultană mai eficientă și în special de reducere a speciilor azotului ca element de impact antropic major, și utilizarea ecuațiilor cinetice modificate în lucrare ale proceselor biochimice. Metodologia teoretică inovatoare, aplicată pentru prima dată asupra apelor uzate, explorează echilibre chimice complexe în sistemele multicomponente, atât omogene, cât și eterogene, folosind o abordare termodinamică originală care analizează interacțiunile chimice complexe și condițiile termodinamice reale pentru setări experimentale.

Semnificația teoretică: Utilizarea pentru prima dată a analizei termodinamice originale asupra apelor uzate a permis o examinare unitară a interacțiunilor chimice complexe, oferind o înțelegere profundă a influenței pH-ului și compoziției chimice asupra proceselor reale în apele uzate. Dezvoltarea unui cadru termodinamic specific pentru sistemele de recuperare a nutrienților din apele uzate, bazat pe echilibrele de precipitare, hidroliză și formare a complexelor, facilitează estimarea eficienței proceselor de cristalizare a mineralelor, având aplicații directe în optimizarea tratamentului fizico-chimic al apelor uzate. Lucrarea contribuie la perfecționarea strategiilor de nitrificare și denitrificare simultană a apelor uzate.

Valoarea aplicativă: Aplicarea metodei elaborate pentru eliminarea compușilor azotului în stațiile de epurare, descrisă în două brevete ale autorului, împreună cu utilizarea metodelor de estimare a potențialului de eliminare a poluanților din apele uzate prin ecuații cinetice modificate, constituent pas esențial în optimizarea epurării apelor uzate.

Implementarea rezultatelor științifice: Această metodă a fost implementată cu succes la două stații de epurare biologică în or. Căușeni și or. Cricova, permițând o epurare mai avansată fără utilizarea surselor externe de carbon (actul de implementare pe scară industrială a brevetului mono autor în or. Căușeni se anexează).

ANNOTATION

Of the thesis entitled **“Physico-Chemical and Technological Study of Complex Heterogeneous Processes of Nitrogen Compounds in Biological Wastewater Treatment Plants in the Republic of Moldova”**. Presented by the candidate **VIȘNEVSCHI Alexandru**, for obtaining the degree of Doctor in Chemical Sciences with specialty – **145.01. Ecological chemistry**.

Chisinau, 2025

Thesis Structure: The thesis consists of an introduction, five chapters, general conclusions and recommendations, a bibliography of 221 titles, 4 appendices, 118 pages of main text, 18 figures, and 27 tables. The results obtained have been published in 20 scientific articles, including: two patents; 3 articles in journals with impact factor.

Keywords: wastewater, treatment plants, inorganic nitrogen, nitrification, denitrification, applied kinetic modeling, thermodynamics of struvite crystallization.

Purpose of the Work: Optimization of wastewater treatment processes through kinetic modeling, with a deeper understanding of pollutant removal mechanisms, and the exploitation of original technological solutions in order to reduce the concentrations of nitrogen compounds with significant negative impact on aquatic ecosystems.

Research Objectives: Development and optimization of technological schemes for nitrogen compound removal to improve biological treatment systems, through thermodynamic and physico-chemical studies of complex heterogeneous processes that reduce high-toxicity inorganic nitrogen species, as well as kinetic modeling of parameters influencing the fixation and separation of ammoniacal nitrogen organic compounds, with the aim of minimizing negative effects on treatment processes.

Scientific Novelty and Originality: For the first time, an innovative technological scheme for more efficient simultaneous nitrification and denitrification, particularly for minimizing nitrogen species as a major anthropogenic impact element, has been developed. The pioneering theoretical methodology applied to wastewater explores complex chemical equilibria in both homogeneous and heterogeneous multi-component systems using a comprehensive thermodynamic approach that analyzes chemical interactions and general thermodynamic conditions in experimental settings.

Theoretical Significance: The use of advanced thermodynamic analysis for the first time on wastewater allows for a unified examination of chemical interactions, providing a detailed understanding of the influence of pH and chemical composition on processes in aqueous solutions. The development of a specific thermodynamic framework for nutrient recovery systems based on precipitation facilitates the estimation of precipitation process efficiency and the formation of stable complexes, with direct applications in optimizing wastewater treatment. The work contributes to the refinement of simultaneous nitrification and denitrification strategies.

Practical Value: The application of the developed nitrogen removal method in wastewater treatment plants in the Republic of Moldova, as described in two author patents, one of which, monoauteur, was implemented on the industrial scale, together with the use of methods for estimating pollutant removal potential through kinetic equations, represents a crucial step in optimizing wastewater treatment.

Implementation of scientific results: This method was successfully implemented at two biological treatment stations in Căușeni and Cricova, allowing a more advanced purification without the use of external carbon sources (the act of implementation on an industrial scale of the single-author patent in Căușeni is attached).

АННОТАЦИЯ

Диссертация «Физико-химическое и технологическое исследование комплексных гетерогенных процессов соединений азота на станциях биологической очистки сточных вод Республики Молдова», представленная **ВИШНЕВСКИЙ Александр** на соискание степени доктора химических наук по специальности – **145.01. Экологическая химия**

Кишинев, 2025

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 221 наименований, 4 приложений, 118 страниц основного текста, 18 рисунков и 27 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 20 научных статей, включая: 2 патента; 3 статьи с импакт фактором,

Ключевые слова: сточные воды, очистные сооружения, неорганический азот, нитрификация, денитрификация, прикладное кинетическое моделирование, термодинамика кристаллизации струвита.

Цель работы: Оптимизация процессов очистки сточных вод путем кинетического моделирования с более глубоким пониманием механизмов удаления загрязняющих веществ и использованием оригинальных технологических решений с целью снижения концентраций соединений азота, оказывающих существенное негативное воздействие на водные экосистемы.

Задачи исследования: Разработка и оптимизация технологических схем удаления соединений азота для улучшения систем биологической очистки путем термодинамических и физико-химических исследований сложных гетерогенных процессов, которые уменьшают концентрации высокотоксичных неорганических форм азота, а также кинетическое моделирование параметров, влияющих на фиксацию и разделение азотсодержащих органических соединений, с целью минимизации негативных эффектов на процессы очистки.

Научная новизна и оригинальность: Впервые разработана инновационная технологическая схема для более эффективной одновременной нитрификации и денитрификации, особенно для минимизации видов азота как основного антропогенного фактора воздействия. Новаторская теоретическая методология, примененная к сточным водам, исследует сложные химические равновесия в однородных и гетерогенных многокомпонентных системах, используя комплексный термодинамический подход, который анализирует химические взаимодействия и общие термодинамические условия в экспериментальных установках.

Теоретическое значение: Использование разработанного термодинамического анализа для сточных вод впервые позволяет провести единую оценку химических взаимодействий, предоставляя детальное понимание влияния pH и химического состава на процессы в водных растворах. Разработка термодинамической базы для систем восстановления питательных веществ посредством осаждения способствует более точной оценке эффективности процессов осаждения и образования стабильных комплексов, с прямыми приложениями в оптимизации очистки сточных вод. Работа способствует совершенствованию стратегий одновременной нитрификации и денитрификации.

Практическая ценность: Применение разработанного метода удаления азота на станциях очистки сточных вод в Республике Молдова, как это описано в двух патентах автора, один из которых, моноавторский, внедрен на производственном уровне, вместе с использованием методов оценки потенциала удаления загрязняющих веществ посредством кинетических уравнений, представляет собой важный шаг в оптимизации очистки сточных вод.

Внедрение научных результатов: Этот метод был успешно внедрен на двух станциях биологической очистки в Каушанах и Крикова, позволяющий провести более глубокую очистку без использования внешних источников углерода (акт внедрения в промышленном масштабе единого авторского патента в Каушанах прилагается).

VIȘNEVSCHI Alexandru

**Studiul fizico-chimic și tehnologic al proceselor eterogene
complexe ale compușilor azotului în stațiile biologice de
epurare din Republica Moldova**

145.01. Chimie ecologică

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 19.06.2025
Hârtie ofset. Tipar ofset.
Coli de tipar: 2.0

Formatul hârtiei: 60×84 1/16
Tiraj: 35 exemplare
Comanda nr. 4-11/7-25

„Tipocart-Print” S.R.L.
Str. A. Pușkin, 22, of. 523, Chișinău, MD-2012

