



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00693**

(22) Data de depozit: **03/10/2016**

(41) Data publicării cererii:
27/04/2018 BOPI nr. **4/2018**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ INCĐ - ECOIND,**
STR. DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI
NR. 71-73, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **NIȚOI INES,**
STR.SERG.MAJ.CARA ANGHEL NR.9, BL.C
56, SC.A, AP.10, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;
• **COSMA CRISTIANA,**
STR. SOLD. LĂȚEA GHEORGHE NR. 18
BL. C 37 SC. A AP. 40 SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **DINU LAURENȚIU RĂZVAN,**
STR. CERNIȘOARA NR. 21-25, BL. 60,
AP. 15, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• **CRÎȘAN MARIA, BD.ION MIHALACHE**
NR.317 A, BL.A, SC.B, AP.4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **OANCEA PETRUȚA, STR. SEMENIC**
NR. 1, BL. 23, SC. 2, ET. 4, AP. 89,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **IANCULESCU ADELINA CARMEN,**
STR. ODOBEȘTI NR. 5, BL. Z1, SC. C,
ET. 3, AP. 14, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **CONSTANTIN LUCIAN ALEXANDRU,**
ALEEA REȘIȚA D, NR. 7, BL. A5, SC.B5,
ET. 4, AP. 30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **CRISTEA NICOLAE IONUȚ,**
ALEEA CETATEA VECHIE NR. 2, BL. 41,
SC. 3, ET. 3, AP. 55, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE EPURARE AVANSATĂ A APELOR
REZIDUALE IMPURIFICATE CU 2, 4, 6-TRINITROTOLUEN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). Procedeu, conform invenției, constă într-o fază de fotooxidare catalitică la o doză de 200 mg/l catalizator de TiO_2 dopat cu 0,5% Fe și expunerea la lumina solară timp de 540 min a suspensiei de catalizator în apa reziduală, urmată de o fază de separare a catalizatorului prin centrifugare timp

de 15 min la o forță relativă de centrifugare de 1500 G, și recircularea acestuia în două cicluri succesive de oxidare fotocatalitică cu adaos de 10% catalizator proaspăt/ciclu de oxidare, din care rezultă un efluent cu o concentrație remanentă de TNT mai mică de 0,01 mg/l în apa tratată.

Revendicări: 7



PROCEDEU DE EPURARE AVANSATA A APELOR REZIDUALE IMPURIFICATE CU 2,4,6-TRINITROTOLUEN

Prezenta invenție se referă la un procedeu de epurare a apelor reziduale impurificate cu 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) prin oxidare fotocatalitică solară, în prezență de catalizator de TiO_2 dopat cu 0,5%Fe și separarea catalizatorului prin centrifugare, cu recircularea acestuia la faza de oxidare fotocatalitică.

Printre principalele surse de poluare a apelor de suprafață cu TNT se numără și apele reziduale rezultate de la operația de încărcare muniție, din cadrul fabricilor de producere armament. Datorită toxicității accentuate față de organismele acvatice, dar și pentru om, precum și caracterului cancerigen și mutagen[1], nitroderivații aromatici, din clasa cărora face parte și TNT, au fost incluși în lista substanțelor prioritare a căror concentrație este strict normată la evacuarea în ape de suprafață ($\leq 0,01 \text{ mg/L}$).

În scopul epurării apelor reziduale impurificate cu TNT se aplică diverse procedee, dintre care cel mai des utilizate sunt următoarele:

- sorbția pe diferite materiale adsorbante, și anume, cărbune activ[2], hidroxietilceluloză[3];
- biotransformarea aerob/anaerobă în prezența diferitelor microorganisme imobilizate pe suport în sistem tip biofiltru, ca de exemplu: *Penicillium* sp. [4], *Staphylococcus* sp., *Chryseobacterium* sp, *Pseudomonas* sp. [5],.

Metodele de epurare menționate prezintă unele dezavantaje, dintre care se specifică:

- generarea de deșeuri de materiale adsorbante epuizate care necesită fie depozitare în condiții controlate, fie eliminare prin incinerare, în cazul sorbției, metodă de tratare nedistructivă;
- conversia TNT la produși de degradare la fel de toxici ca și acesta, chiar în condiții de operare severe (timp de retenție de ordinul zecilor de zile), în cazul metodelor de epurare biologică.

În acest context, metodele clasice trebuie înlocuite cu tehnici mai performante, care să asigure degradare TNT cu randamente superioare, la costuri scăzute de epurare. O alternativă de tratare o reprezintă procedeele de oxidare avansată (POA), care se bazează pe degradarea compușilor susceptibili la oxidare prin intermediul radicalilor $\cdot\text{OH}$, specii generate *in-situ*, cu putere mare de oxidare ($E=2,8 \text{ eV}$), care reacționează neselectiv.

Mecanismul de generare a radicalilor $\cdot\text{OH}$ este diferit funcție de sistemul de oxidare avansată aplicat, și anume:

- fotoliza UV a unui agent oxidant, pentru sistemele de tip UV/H₂O₂[6], UV/O₃[7], UV/H₂O₂+ O₃ [8];

- fotoexcitarea UV a unui catalizator, uzual un semiconductor, ca de exemplu TiO₂ prin absorbția de radiație luminoasă care determina separarea de sarcini (goluri și electroni), golurile(h⁺) reacționând cu moleculele de H₂O și ionii OH⁻ adsorbiți pe suprafața semiconductorului cu generare de radicali [•]OH, pentru oxidarea fotocatalitica UV/TiO₂.

În cazul sistemului UV/TiO₂, deoarece degradarea poluantului este un proces de suprafață, forma de utilizare a catalizatorului, și anume, pulbere în suspensie sau depus pe suport, de exemplu tip membrană este un parametru care influențează nivelul concentrației radicalilor [•]OH generați, acesta fiind dependent de gradul de expunere la radiația luminoasă a suprafeței catalizatorului. Deoarece catalizatorul depus pe suport prezintă suprafața mai redusă expusă la iradiere, îmbunătățirea eficienței de degradare a poluantului la aplicarea acestei forme de utilizare a catalizatorului, se realizează prin dozarea suplimentară de agenți oxidanți, de exemplu H₂O₂, O₃[9], dar aceasta conduce la creșterea costurilor de epurare.

Cu toate că aplicarea POA, în condiții optime de operare, asigură conversia poluanților la intermediari de degradare cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite sau chiar la mineralizarea acestora, principalul dezavantaj este acela că nu permit utilizarea luminii solare ca sursă de iradiere, deoarece energia UV necesară fotolizei agenților oxidanți sau fotoexcitării TiO₂ fie nu este disponibilă, fie este prezentă la un nivel scăzut în spectrul solar, iar utilizarea lampilor UV implică consumuri energetice și costuri mari asociate.

Procedeul de epurare a apelor reziduale impurificate cu TNT, care conform invenției cuprinde o fază de oxidare fotocatalitică, cu catalizator în suspensie și o fază de separare catalizator în vederea reutilizării acestuia, înlătură acest dezavantaj prin utilizarea unui catalizator pulbere de TiO₂ dopat cu 0,5%Fe, care este fotoexcitat cu lumină solară, prezența dopantului deplasând spectrul de absorbție al catalizatorului în domeniul vizibil.

Aplicarea procedurii propus pe ape reziduale cu conținut de TNT de ordinul zecilor de mg/L, la doză de catalizator de TiO₂ dopat cu 0,5%Fe de 200mg/L și expunerea timp de 540 min la lumină solară a suspensiei de catalizator în apa reziduală, urmată de separarea prin centrifugare timp de 15 min. a catalizatorului la o forță relativă de centrifugare (RCF) = 1500, rază de rotație = 144mm și reutilizarea acestuia de două ori, cu adaos de 10% catalizator proaspăt/ciclu de oxidare, asigură

degradarea TNT la intermediari cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite, prin intermediul radicalilor $\cdot\text{OH}$ generați *in-situ*, cu randament de 99,98%.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- asigură generarea radicalilor $\cdot\text{OH}$ implicați în degradarea TNT prin utilizarea pentru fotoexcitarea catalizatorului a unei surse naturale de radiații, lumina solară;
- nu necesită adaos de agent oxidant pentru creșterea nivelului concentrației radicalilor $\cdot\text{OH}$ generați corespunzător unor randamente superioare de degradare TNT;
- forma de utilizare a catalizatorului, pulbere în suspensie, asigură suprafață superioară de expunere a catalizatorului la lumină solară și implicit un nivel al concentrației radicalilor $\cdot\text{OH}$ corespunzător degradării avansate a TNT;
- asigură reducerea cu 60% a consumului de catalizator proaspăt prin recircularea de două ori, la faza de oxidare fotocatalitică, a catalizatorului separat cu aport de 10% catalizator proaspăt/ciclu de oxidare, pentru completare pierderi;
- catalizatorul epuizat după trei cicluri de utilizare, necesită doar depozitare temporară, refacerea capacității lui fotocatalitice realizându-se prin aplicarea unei simple operații de spălare cu apă acidulată;
- nu necesită pentru aplicare, reactoare cu geometrie complexă a căror exploatare ridică probleme de mentenanță, ca în cazul utilizării catalizatorului depus pe suport membrană;
- asigură degradarea avansată a TNT(99,98%) la intermediari mai puțin toxici și concomitent mineralizarea azotului legat organic(73%), ceea ce permite aplicarea procedurii într-o stație de epurare locală, la sursă.

În continuare se prezintă **un exemplu** de realizare a procedurii de epurare avansată a apelor reziduale impurificate cu TNT provenite de la operația de încărcare muniție din cadrul unei fabrici de armament, conform invenției.

Experimentele de oxidare fotocatalitică au fost realizate pe o **instalație pilot fotocatalitică solara cu recirculare** ($V=6\text{L}$, $S_{\text{iradiere}}=1,5\text{m}^2$), care cuprinde:

- **reactor solar**, constituit din *colector baterie* (26 tuburi de sticlă transparentă la radiații UV-VIS) și *reflector plan* (acoperit cu folie de aluminiu reflectorizantă, pe care este montat colectorul);
- **vas de alimentare/recirculare** (tip coloană, din sticlă);

- **pompă centrifugă** (cu debit reglabil, pentru recircularea în instalație a suspensiei de catalizator în apa reziduală);
- **debitmetru** (montat la ieșirea din colector pentru măsurarea debitului de recirculare în instalație a suspensiei de catalizator în apa reziduală);
- **radiometru** (cu senzor montat pe reflector, destinat măsurării iradianței, W , a luminii solare).

Rolul reflectorului este de a asigura distribuirea radiației luminoase directă și reflectată pe toată suprafața colectorului. Pentru ca expunerea la lumină solară a colectorului să se realizeze la iradianță maximă, reflectorul reactorului solar a fost poziționat pe direcția Sud, la azimut de 45° egal cu latitudinea locației în care s-au efectuat experimentele.

Proba de apă reziduală supusă experimentelor de epurare a prezentat următoarele caracteristici fizico-chimice: $pH=7,8$, $TNT=58,6\text{mg/L}$, $CCOCr(\text{consum chimic de oxigen}) = 150\text{mgO}_2/\text{L}$, $CBO_5(\text{consum biochimic de oxigen la 5 zile}) = 27\text{mgO}_2/\text{L}$, $CBO_5/CCOCr(\text{raport de biodegradabilitate}) = 0,18$, $NTK(N_{\text{organic}}+N-NH_4^+) = 10,9\text{mg/L}$, $N-NO_3^- = 1,50\text{mg/L}$, $N-NO_2^- = 0,58\text{mg/L}$, $N-NH_4^+ = 0,27\text{mg/L}$, $MTS(\text{materii în suspensie}) = 25\text{mg/L}$.

Pentru realizarea fazei de **oxidare fotocatalitică a TNT**, catalizatorul pulbere de TiO_2 dopat cu $0,5\%Fe$ prezent în forma cristalină de anatas a fost dozat sub amestecare manuală în proba de apă reziduală, la o concentrație de 200mg/L , cu obținerea unei suspensii. Aceasta a fost încărcată la partea superioară a vasului de alimentare/recirculare al instalației pilot, iar prin intermediul pompei centrifuge dirijată în colectorul reactorului solar și înapoi în vasul de alimentare/recirculare printr-un racord poziționat sub nivelul suspensiei din vas. Recircularea suspensiei de catalizator în apa reziduală pe traseul vas alimentare/recirculare-pompă centrifugă-colector s-a realizat cu un debit $Q=150\text{L/h}$. După un timp de expunere de 540min . la lumina solară a suspensiei de catalizator în apa reziduală, pe parcursul unei zile de vară (luna iulie, interval orar $8^{00}-17^{00}$, iradianță medie, $W_{\text{med}}=30\text{W/m}^2$) se asigură degradarea avansată a TNT cu randament de $99,98\%$ și îmbunătățirea cu $55,6\%$ a raportului de biodegradabilitate a apei reziduale, ca urmare a conversiei prin intermediul radicalilor $\cdot OH$ a poluantului la intermediari cu caracter mai puțin toxic. Concomitent se înregistrează și mineralizarea cu randament de 73% a azotului organic la NO_3^- , NO_2^- , și NH_4^+ .

Faza de **separare a catalizatorului** din apa rezultată de la faza de oxidare fotocatalitică, aplicată în vederea îndepărtării și reutilizării acestuia, se realizează prin centrifugare la o valoare a forței relative de centrifugare, $RCF = 1500 = 153 \times g$ ($g = \text{acelerația gravitațională} = 9,8\text{m/s}^2$) și rază

de rotație = 144mm. La un timp de centrifugare de 15 min, se asigură separarea catalizatorului cu randament de 89%.

Catalizatorul separat este reutilizat în două cicluri succesive de oxidare fotocatalitică, cu adaos de 10% catalizator proaspăt/ciclu de oxidare, fără modificarea nivelului concentrației remanente de TNT din apa tratată ($\leq 0,01\text{mg/L}$), ceea ce permite reducerea consumului de catalizator proaspăt cu 60%.

Apa epurată care prezintă următoarea compoziție: $\text{pH}=7$, $\text{TNT}=0,01\text{mg/L}$, $\text{CCOCr}=75\text{mgO}_2/\text{L}$, $\text{CBO}_5=21\text{mgO}_2/\text{L}$, $\text{N-NO}_3^- = 5,91\text{mg/L}$, $\text{N-NO}_2^- = 1,70\text{mg/L}$, $\text{N-NH}_4^+ = 2,47\text{mg/L}$, $\text{MTS}=25\text{mg/L}$ și are caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite ($\text{CBO}_5/\text{CCOCr}=0,28$) poate fi dirijată la o stație de epurare biologică, încadrându-se în condițiile de calitate impuse influenților ($\text{NH}_4^+ < 30\text{mg/L}$, lipsă substanțe toxice/inhibitoare pentru namolul activ).

PROCEDEU DE EPURARE AVANSATA A APELOR REZIDUALE IMPURIFICATE CU 2,4,6-TRINITROTOLUEN

REVEDICARI

1. Procedul de epurare a apelor reziduale impurificate cu TNT caracterizat prin aceea că cuprinde următoarele faze:
 - a. oxidare fotocatalitică a TNT la intermediari cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite;
 - b. separare catalizator din apa reziduală tratată prin centrifugare, în vederea recirculării acestuia la faza de oxidare fotocatalitică.
2. Procedul de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** că faza de oxidare fotocatalitică presupune adaosul de catalizator pulbere de TiO_2 dopat cu 0,5%Fe în apa reziduală, la doză de 200mg/L.
3. Procedul de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** că fotoexcitarea catalizatorului se realizează prin expunere la lumină solară, radicalii $\cdot\text{OH}$ fotogenerați *in-situ* asigurând degradarea TNT cu randament de 99,98%.
4. Procedul de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** că durata fazei de oxidare fotocatalitică care asigură randamentul de 99,98% este de 540min, la un debit de recirculare a suspensiei de catalizator în apa reziduală de 150L/h.
5. Procedul de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** că faza de oxidare fotocatalitică se realizează la pH-ul apei reziduale.
6. Procedul de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** că faza de separare a catalizatorului de TiO_2 dopat cu 0,5%Fe, din apa reziduală tratată, cu randament de 89% se realizează cu forță relativă de centrifugare (RCF) de 1500 la rază de rotație de 144mm și timp de 15min..
7. Procedul de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea** că, catalizatorul separat se recirculă la faza de oxidare fotocatalitică, în două cicluri succesive, cu adaos de 10% catalizator proaspăt/ciclu de oxidare, ceea ce asigură reducerea cu 60% a consumului de catalizator proaspăt.