



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00913**

(22) Data de depozit: **11/11/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. **3/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2011 BOPI nr. **5/2011**

(73) Titular:
• **ICPE BISTRIȚA S.A., STR. PARCULUI
NR.7, BISTRIȚA, BN, RO**

(72) Inventatori:
• **ULINICI SORIN CLAUDIU,
STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN, BL.46A, SC.B,
AP.12, BISTRIȚA, BN, RO;**
• **VARVARI SEVER,
STR. ALEEA BASMULUI NR.6, SC.B, AP.9,
BISTRIȚA, BN, RO;**

• **VLAD GRIGORE, STR.GHINZII NR.40 A,
BISTRIȚA, BN, RO;**
• **VAJU DUMITRU,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU NR.43,
BISTRIȚA, BN, RO;**
• **RUSU GEORGE ADRIAN, STR. ZORILOR
NR.12, BL.D, SC.2, AP.6, BECLEAN, BN,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 6893559 B2; US 8449777 B2

(54) **MODUL DE OXIDARE AVANSATĂ ÎN VEDEREA PURIFICĂRII
APEI CONTAMINATE CU COMPUȘI CHIMICI ȘI PRODUȘI
BIOLOGICI GREU DEGRADABILI**



RO 126301 B1

1 Invenția se referă la un modul de tratare a apei prin oxidare avansată, în vederea
purificării, prin eliminarea unor compuși chimici și produși biologici greu degradabili. Procedeu
3 elimină, de asemenea, și agenții pirogeni.

5 Tratarea apei, în funcție de destinația acesteia, implică procedee și trepte diferite de
tratare, particulare aplicației respective. Aplicațiile sensibile sunt aplicațiile ce necesită furni-
zarea unei ape de calitate superioară, cu un grad ridicat de purificare din punct de vedere al
7 conținutului în constituenți chimici și microbiologici, ce sunt incompatibili cu consumul uman sau
cu anumite fluxuri tehnologice din industria alimentară, farmaceutică sau a componentelor
9 electronice.

11 Dintre compușii cel mai greu degradabili, amintim: hidrocarburile clorurate (cu efect toxic
pentru organismul uman), hidrocarburile aromatice, solvenții, acizii humici. Unii compuși greu
degradabili au o rată mică de reacție cu ozonul, sau practic nu reacționează, deși ozonul este
13 unul dintre cei mai puternici agenți de oxidare. În general, compușii greu degradabili nu pot fi
atribuiți ciclului natural al elementelor și substanțelor, fiind compuși de sinteză, creați pentru
15 diferite scopuri industriale. Dintre aceștia, amintim: solvenții, substanțele cu punct de îngheț
scăzut, pesticidele, erbicidele sau produșii secundari de reacție din industria chimică.

17 Procedeele clasice de eliminare a micropoluantilor și cele de dezinfecție implică
utilizarea unor agenți oxidanți. Este vorba de procese care utilizează clorul pus în libertate de
19 către diferiți compuși ai acestuia, de oxidarea cu ozon, apă oxigenată sau radiație UV. Toate
aceste procedee, aplicate de sine stătător, prezintă dezavantaje legate de degradarea lentă
21 (sau de lipsa degradării) pentru unii compuși, sau de generarea unor compuși secundari de
reacție (cum sunt trihalometanii, în cazul utilizării clorului).

23 Din punct de vedere al potențialelor de oxidare, în tabelul următor evidențiem valoarea
acestora pentru constituenții cu potențialul cel mai ridicat de oxidare.

25 *Valoarea potențialelor de oxidare*

Oxidantul	Potențialul de oxidare (V)
Radical hidroxilic (OH^\cdot)	2,80
Oxigen atomic	2,42
Ozon (O_3)	2,07
Peroxid de hidrogen (H_2O_2)	1,78
Permanganat de potasiu (KMnO_4)	1,70
Hipoclorit de sodiu (NaOCl)	1,49
Clor (Cl_2)	1,36
Dioxid de clor (ClO_2)	1,27
Oxigen (O_2)	1,23

37 Unele dintre cele mai eficiente procese chimice complexe de înlăturare a micropoluanti-
39 lor din apă se încadrează în așa-numita familie a proceselor de oxidare avansată (AOP -
Advanced Oxidation Processes). Procesele de oxidare avansată sunt procese de oxidare ce
41 implică specii cu un potențial ridicat de oxidare, cu acțiune sinergică.

RO 126301 B1

În ultimii ani, am asistat la dezvoltarea unor tehnologii noi de purificare a apei utilizând procese de oxidare avansată. Procesele de oxidare avansată pot fi împărțite în două mari categorii: 1
3

A. degradarea abiotică, precum: degradarea termică (combustia), utilizarea sărurilor topite, oxidarea umedă, oxidarea chimică, hidroliza acid-bază; 5

B. fotodegradarea, cum ar fi: în sistemele H_2O_2/UV , O_3/UV și $O_3/H_2O_2/UV$, fotoliza în prezența luminii solare, UV, fotocataliza. 7

Pe plan mondial, există evidențiate în momentul de față mai multe procedee și sisteme industriale de tratare a apei. Marea majoritate a acestor sisteme includ trepte de oxidare, prin intermediul unor vase de reacție, cu diferite topologii. Din punct de vedere al presiunii de funcționare, sistemele de reacție se pot împărți în două categorii: sisteme de reacție care funcționează la presiune atmosferică, și sisteme de reacție care lucrează sub presiune. În cazul funcționării la presiune atmosferică, sunt cunoscute sisteme de reacție cu recirculare a apei și procese de tratare prin electroliză (**US 5593598** - 14.01.1997), sisteme de reacție prevăzute cu agitatoare mecanice cu elice, pentru realizarea unui amestec turbulent apă-ozon (**US 0158276 A1** - 12.07.2007), sau sisteme de reacție cu vas dublu de reacție și controlul amestecului apă-ozon prin intermediul unor diafragme sau discuri perforate (**US 5474749** - 12.12.1995). Tot din categoria sistemelor de reacție la presiune atmosferică, sunt cunoscute sisteme de tratare în reactoare cu pat adsorbant și introducere de reactiv oxidant (pe bază de clor sau apă oxigenată - **WO 95/21794** - 17.08.2005), sisteme de oxidare umedă cu barbotare de ozon și tratare cu radiație UV în interiorul reactorului (**US 2005/0171390 A1**), sau sisteme de tratare în camere cu șicane (**US 7183334 B1**, **US 6495036 B1** - 17.12.2002). 11
13
15
17
19
21

În ceea ce privește sistemele de tratare sub presiune, sunt cunoscute sistemele simple, rezultate în urma modificării unor camere de tratare cu UV, și introducerea ozonului prin intermediul unor difuzori cu bule fine (**US 2006/0283810 A1**), și sistemele mai elaborate, care utilizează introducerea ozonului în camerele de reacție prin intermediul unor injectoare și al unor duze (**US 2002/0139755 A1**, **US 2009/0026147 A1** - 29.01.2009), eventual dublate de sisteme de recirculare a apei. De exemplu, pentru albirea pulpei de celuloză prin oxidare au fost realizate sisteme de reacție montate în serie, ultimul din aval având și rol de treaptă de degazare (**CA 2102899** - 01.05.2007). Acest tip de sisteme de oxidare avansată poate să includă sisteme de tratare cu radiație UV (**UK - GB 2402066 A** - 01.12.2004) sau sisteme de activare magnetică și adsorbție pe pat interior din cărbune activ (**US 5888403** - 30.03.1999). O eficiență ridicată o prezintă sistemele de reacție cu structuri interne integrate de mixare (**US 2009/0233/39 A1** - 17.09.2009). 23
25
27
29
31
33

Problema pe care invenția o rezolvă este cea de înlăturare a compușilor organici greu degradabili, și creșterea semnificativă a eficienței de degradare a micropoluantilor, prin intermediul unui sistem de oxidare avansată în procesul de tratare a apei. Acest sistem nu necesită aport de reactivi, și permite funcționarea automată într-o plajă rezonabilă de debite, putând fi integrat în mod facil într-un sistem de tratare a apei preexistent. 35
37
39

Modulul de tratare, conform invenției, înlătură dezavantajele soluțiilor clasice de oxidare prezentate, dezavantaje legate de imposibilitatea degradării unor anumiți compuși, de crearea unor subproduse de reacție toxici, de eficiența scăzută a proceselor fizico-chimice de oxidare și dezinfecție, prin aceea că vasul de contact și reacție este dublu compartimentat, pentru a permite realizarea a două circuite hidraulice independente, respectiv, un circuit principal și un circuit în regim de recirculare, în fluxul căruia se injectează o doză controlată de ozon gazos, care permite obținerea unei concentrații de ozon dizolvat în apă, cuprinsă în domeniul 0,5...2 mg O_3/l . 41
43
45
47

RO 126301 B1

1 Modulul se bazează pe un procedeu de oxidare avansată O₃/UV, care este unul dintre
2 cele mai eficiente procedee de oxidare. Acest sistem se bazează pe injecția ozonului gazos
3 într-un vas de reacție sub presiune, prin intermediul unui sistem de recirculare forțată. Vasul de
4 reacție prezintă o configurație specială, bicompartimentată radial, care permite un amestec
5 optim al fluxului de apă ozonizat cu fluxul principal de apă, și obținerea unui timp de reacție
6 rezonabil. Tratarea cu ozon este urmată de o treaptă de tratare cu radiație UV, în care fluxul de
7 apă, ce conține o concentrație semnificativă de ozon dizolvat, suferă procese de oxidare
8 avansată, prin generarea radicalilor liberi și inițierea unor reacții rapide de oxidare în lanț, ce au
9 capacitatea de a duce la mineralizarea completă a compușilor organici. Procesele de
10 dezinfecție, energice, au loc atât în vasul de reacție, cât și în etapa de tranzitare a treptei de
11 tratare cu radiație UV.

12 Prezentul modul înlătură dezavantajele sistemelor cunoscute, legate de o eficiență
13 scăzută (transferul ozonului în apă nu se realizează în proporția dorită, timpul de contact este
14 insuficient), cât și de dificultăți în exploatare (reglajul insuficient al producției de ozon în funcție
15 de necesarul real, necesitatea introducerii unor sisteme suplimentare de reconversie a ozonului
16 rezidual din apă, sisteme care nu participă activ în procesele de oxidare și dezinfecție).

17 Modulul de oxidare avansată, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

18 - utilizează agenți de oxidare și dezinfecție produși *in situ*, respectiv, ozonul și radiațiile
19 ultraviolete;

20 - utilizează o combinație a celor două sisteme de tratare (cu ozon și cu UV), într-o
21 configurație specială, care permite apariția unor procese de oxidare avansată;

22 - concepția specială a vasului de reacție permite tratarea unor debite mult mai mari
23 decât în cazul sistemelor clasice, la o eficiență mai ridicată de transfer al agentului oxidant în
24 apă;

25 - configurația modulului de tratare permite atingerea unei eficiențe energetice ridicate,
26 datorită transferului eficient al ozonului în apă, în proporție de peste 90%;

27 - modulul de tratare funcționează complet automatizat, cu posibilitatea urmării
28 istoricului funcționării pe perioade extinse de timp;

29 - modulul poate fi integrat în sistemele de tratare și purificare a apei existente, în funcție
30 de necesități;

31 - modulul de tratare se bazează pe procedee ecologice, prietenoase pentru mediu,
32 nefiind necesară stocarea de substanțe periculoase, și negenerând reziduuri toxice.

33 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției. Fluxul de tratare, conform fig. 1,
34 include două circuite de bază:

35 1. Circuit apă brută/apă tratată

36 Configurația acestui circuit este bazată pe:

37 - linia principală de circulație a apei brute, ce include pompa **1**, un filtru de 1...5 μm **2**,
38 vasul de reacție **3**, instalația de tratare cu radiație UV **11**;

39 - bucla de recirculare, ce pornește din vasul de reacție **3**, prin intermediul pompei **4**, a
40 injectorului **5**, a mixerului static **6**, și se reîntoarce în vasul de reacție **3**.

41 2. Circuitul pneumatic aer-ozon, ce cuprinde treptele enumerate mai jos (împărțite pe
42 două categorii, în funcție de destinația tehnologică):

43 a) circuitul de ozon tehnologic:

44 - treapta de preparare a aerului instrumental (prin procese de filtrare și uscare
45 la un punct de rouă de minimum - 50°C) sau de generare a oxigenului (puritate minimum 90%),
46 în vederea alimentării generatorului de ozon - poziția **9**;

47 - generatorul de ozon (poziția **8**) produce ozon din aer uscat sau din oxigen, prin
48 metoda descărcării corona în sistem cu bariera dielectrică DBD (Dielectric Barrier Discharge).

RO 126301 B1

Concentrația de ozon la ieșirea din generator trebuie să fie de minimum 20 g/Nm ³ în cazul producerii ozonului din aer, sau de minimum 80 g/Nm ³ în cazul producerii ozonului din oxigen;	1
- traseul de aer ozonat, ce leagă generatorul de ozon de injectorul de ozon 5 ; electro-ventilul 7 , ce comandă închiderea sau deschiderea circuitului de ozon;	3
b) <i>circuitul ozonului rezidual</i> :	5
- supapa automată de degazare a ozonului rezidual 12 ;	
- distrugătorul catalitic de ozon rezidual 13 .	7
Modul de funcționare	
1. <i>Circuitul apă brută/apă tratată</i>	9
Fluxul de apă pretratată este vehiculat în circuitul de purificare prin intermediul pompei	
1 . După efectuarea unei filtrări prin intermediul unui filtru 2 , cu plaja de filtrare cuprinsă în domeniul 1...5 μm, fluxul de apă supus purificării tranzitează vasul de reacție 3 . Configurația specială a vasului de reacție, prezentată în fig. 2, permite realizarea unui contact energetic între apă și ozon și, de asemenea, realizarea unui timp de reacție suficient pentru inițierea reacțiilor de oxidare și a proceselor de dezinfecție.	11
	13
	15
Structura constructivă a vasului de reacție permite utilizarea acestuia în două configurații de lucru: circulație directă, cu tratarea cu ozon în fluxul principal, și circulație directă, cu ozonizare în bucla de recirculare. Vasul de reacție sub presiune funcționează în plaja de valori 1...3 bar. În fig. 1 este exemplificată configurația sistemului cu circulație directă și ozonizare în bucla de recirculare. Fluxul principal de apă intră în vasul de reacție, prin intermediul traseului T1 , în compartimentul interior al acestuia. Compartimentul exterior al vasului de reacție este umplut în urma circulației apei prin partea superioară a vasului interior. Bucla de recirculare preia apa din partea superioară a compartimentului interior, prin intermediul traseului T3 , antrenat de pompa 4 . Bucla de recirculare se continuă cu injectorul de ozon 5 . Acesta este punctul de intersecție între circuitul apei și circuitul pneumatic. Amestecul bifazic apă/gaz trece forțat în mixerul static 6 , care generează o curgere puternic turbulentă a amestecului, amestecul apă/ozon reîntorcându-se în vasul de reacție sub presiune prin intermediul traseului T2 , care urmează o buclă finalizată în partea inferioară a compartimentului interior al vasului de reacție 3 .	17
	19
	21
	23
	25
	27
Prin comanda pompei 1 și a pompei 4 , prin intermediul unor variatoare de turație comandate de către controlerul PLC 10 , se reglează raportul debitelor dintre fluxul direct de apă și fluxul recirculat.	29
	31
Din vasul de reacție sub presiune, apa trece, prin intermediul traseului T4 , în sistemul de tratare cu radiație UV 11 . În sistemul de tratare cu radiație UV, în apa tratată cu ozon, ce conține ozon în stare solubilizată, se inițiază reacții de formare a radicalilor liberi OH ⁻ , specii foarte reactive, însă cu timp de viață scurt. În această treaptă de tratare au loc atât reacții de oxidare generate de către radicalii liberi, cât și procese de dezinfecție generate direct de către radiația UV, la o intensitate energetică a lămpii de minimum 30 mj/cm ² .	33
	35
	37
Unul dintre mecanismele de generare a radicalilor liberi în prezența ozonului și a radiației ultraviolete este prezentat prin intermediul reacțiilor de mai jos:	39
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{UV} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \quad (1)$	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} \rightarrow 2\text{HO}\cdot \quad (2)$	41
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+ \quad (3)$	
$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_3\cdot^- + \text{HO}_2\cdot \quad (4)$	43
$\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{O}_2 \quad (5)$	
La ieșirea din sistemul de tratare cu radiație UV, fluxul de apă este liber de contaminanți organici și microbiologici; de asemenea, conținutul de ozon rezidual în apa tratată se situează sub valoarea de 0,01 mg O ₃ /l.	45
	47

RO 126301 B1

1 2) *Circuitul pneumatic aer-ozon*

3 Aerul atmosferic este absorbit prin intermediul unui uscător de aer sau concentrator de
5 oxigen **9**, și trece în generatorul de ozon **8** prin intermediul debitmetrului cu ieșire electrică **F2**.
7 Din generatorul de ozon, amestecul aer (oxigen)/ozon intră în injectorul de ozon **5** prin inter-
9 mediul electroventilului **7**. Electroventilul **7** are în componența suprafețelor ce intră în contact
11 cu ozonul materiale rezistente la acesta, cum ar fi oțelul inox 316SL sau vyton-ul. În injectorul
13 de ozon **5** circuitul pneumatic se intersectează cu circuitul hidraulic.

15 În vasul de reacție, o parte din ozon suferă un proces de desolubilizare și degazare, fiind
17 preluat prin partea superioară a vasului de reacție, prin intermediul traseului **T5** și al supapei
19 automate de degazare **12**. Ulterior, ozonul rezidual trece în distrugătorul catalitic de ozon **13**,
21 unde, în urma reacțiilor ce au loc în patul de cărbune activ umed, ozonul este descompus în
23 oxigen și evacuat în atmosferă.

25 3) *Sistemul de automatizare*

27 Este configurat pe structura unui sistem cu automat programabil, informațiile și setările
29 principale fiind făcute prin intermediul unui ecran touch-screen. Sistemul de automatizare preia
31 principalii parametri hidraulici, electrici și de proces, comandând elementele de execuție. Sunt
33 preluate date legate de debitul apei tratate (prin intermediul debitmetrului **F1**), temperatura (prin
35 intermediul sondei de temperatură **T**) și pH-ul (prin intermediul senzorului de pH), starea de
37 funcționare a generatorului de ozon, debitul fluxului de aer ozonat, potențialul de oxido-reducere
39 al apei la ieșire, starea de funcționare a treptei de tratare cu radiație UV. Sunt date comenzi
41 pompei principale din circuitul de tratare **1**, pompei din circuitul de recirculare al vasului de
43 contact și reacție **4**, generatorului de ozon și sistemului de preparare a aerului instrumental,
45 sistemului de tratare cu radiație UV, electroventilului **7** ce comandă admisia aerului ozonat în
47 sistem. Datele de intrare sunt corelate și, în baza unui algoritm prestabilit, sunt efectuate
49 modificările necesare de către elementele de acționare.

51 Modulul de oxidare avansată a operat cu un debit maxim de apă contaminată de
53 1,0 m³/h, cu utilizarea unui generator de ozon care produce 3 g O₃/h. Vasul de reacție dublu
55 compartimentat este realizat din oțel inox 304 SL, are un diametru exterior de 406 mm și o
57 înălțime de 1000 mm. Reactorul UV are o cameră de reacție cilindrică, din oțel inox 306 SL,
59 polișat la luciu oglindă, iar lampa UV are o putere de 30 W. Echipamentele componente ale
61 modulului, inclusiv pompa de recirculare și dispersie, sunt montate pe un șasiu comun, cota cea
63 mai înaltă fiind dată de supapa de degazare montată pe vasul de reacție sub presiune. Pompa
65 de admisie a apei contaminate nu este montată pe șasiul comun, aceasta fiind amplasată în
67 zona sursei de apă. Poziționarea echipamentelor componente ale modulului s-a realizat
69 conform fig. 2.

71 Modulul a fost testat pentru un debit de intrare a apei de 1 m³/h cu valori ale CCO-Cr de
73 650 mg/l. Concentrația măsurată a ozonului dizolvat în apă, la intrarea în reactorul UV, a fost
75 de 1,65 mg O₃/l pentru setarea generatorului de ozon la un nivel de producție de 2,5 g O₃/h. La
77 ieșirea apei din reactorul UV, concentrația măsurată a ozonului dizolvat a fost de 0,12 mg O₃/l,
79 ceea ce indică prezența unui proces energetic de oxidare avansată, respectiv, descompunerea
81 ozonului și conversia parțială în radicali ⁰OH cu reactivitate ridicată în prezența radiației UV. La
83 ieșirea din modulul de tratare, valoarea CCO-Cr a fost de 58 mg/l.

RO 126301 B1

Revendicări

1. Modul de oxidare avansată, pentru purificarea apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, care este constituit dintr-o pompă de alimentare (1) cu apă contaminată, un filtru de intrare (2), un vas de contact și reacție (3), o pompă de recirculare (4), un injector de ozon (5), un mixer static (6), un generator de ozon (8) și un reactor UV (11), **caracterizat prin aceea că** vasul de contact și reacție (3) este dublu compartimentat, pentru a permite realizarea a două circuite hidraulice independente, respectiv, un circuit principal și un circuit în regim de recirculare, în fluxul căruia se injectează o doză controlată de ozon gazos, care permite obținerea, la ieșirea din circuitul principal, a unei concentrații de ozon dizolvat în apă cuprinsă în domeniul 0,5...2 mg O₃/l. 11
2. Modul de oxidare avansată, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul dintre debitul principal de circulație și debitul de recirculare prin vasul de reacție sub presiune (3) este variabil. 13
3. Modul de oxidare avansată, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** procesele de oxidare care au loc sunt controlate și/sau monitorizate prin intermediul unui tablou de comandă (10). 17

(51) Int.Cl.

C02F 1/78 (2006.01);

C02F 1/32 (2006.01)

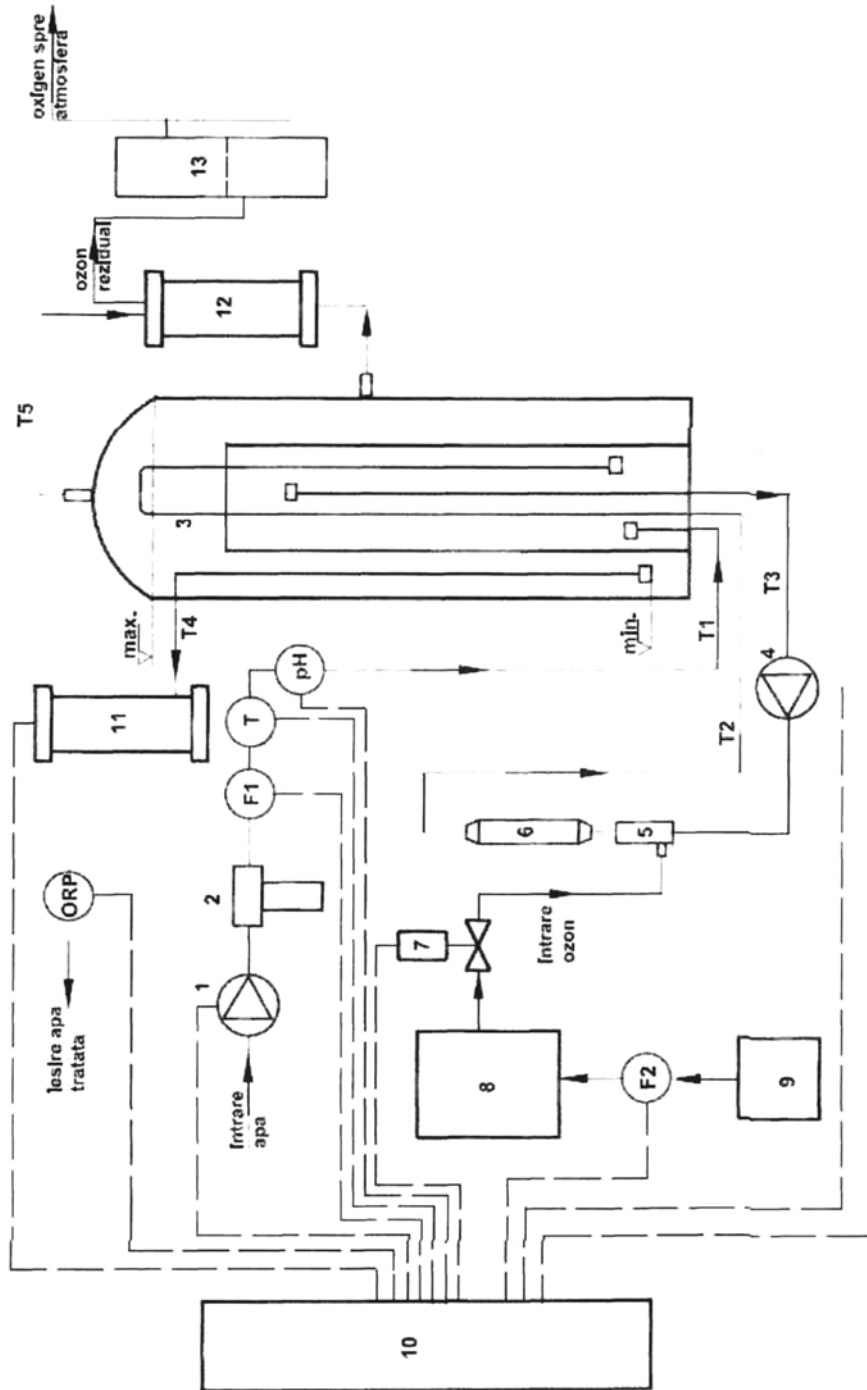


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C02F 1/78 (2006.01);

C02F 1/32 (2006.01)

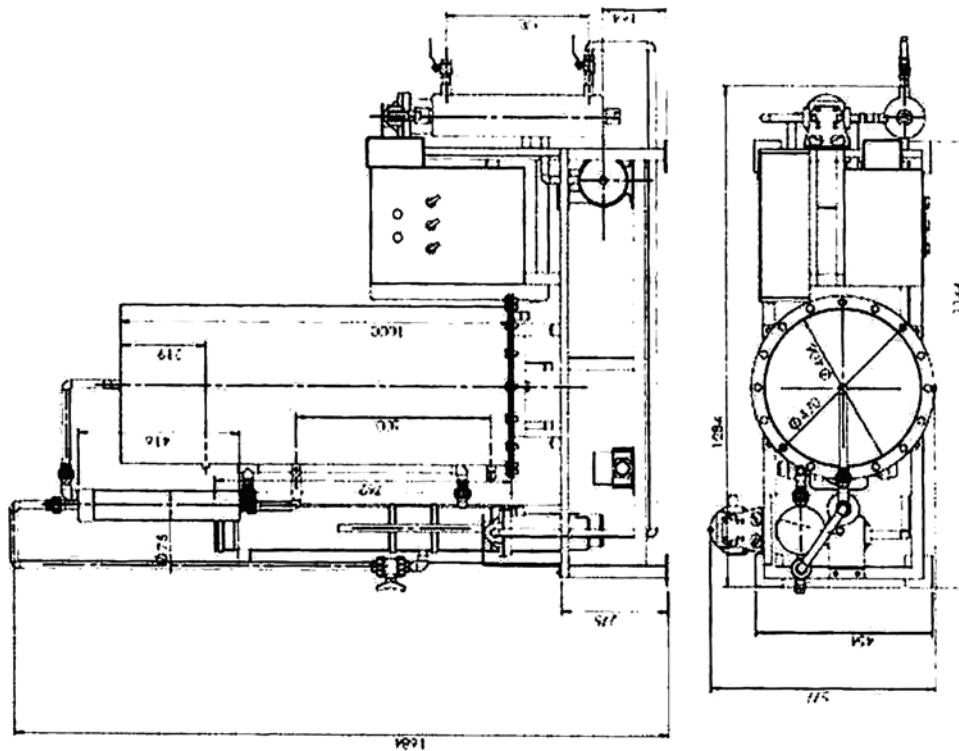
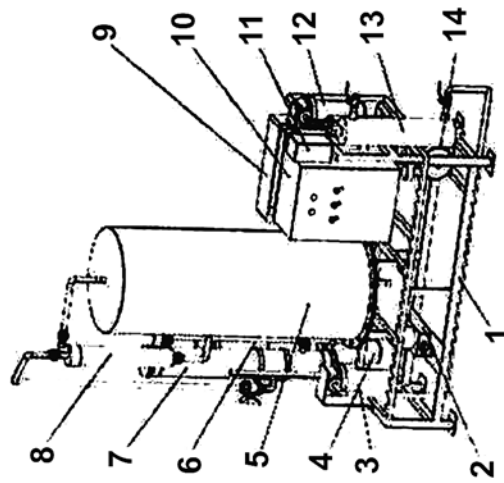


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 116/2017