



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00005

(22) Data de depozit: 07.01.2011

(41) Data publicării cererii:  
30.09.2011 BOPI nr. 9/2011

(71) Solicitant:  
• ORBECI CRISTINA, STR. REPUBLICII  
NR. 40, BL. V, SC. A, ET. 3, AP. 16, FIENI,  
DB, RO;  
• UNTEA ION, ALEEA CRICOVUL DULCE  
NR. 3, BL. 15, SC. 2, ET. 2, AP. 30,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• NECHIFOR GHEORGHE,  
ALEEA SLĂȚIOARA NR.4, BL.C2, SC.2,  
ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO

(72) Inventatori:  
• ORBECI CRISTINA, STR. REPUBLICII  
NR. 40, BL. V, SC. A, ET. 3, AP. 16, FIENI,  
DB, RO;  
• UNTEA ION, ALEEA CRICOVUL DULCE  
NR. 3, BL. 15, SC. 2, ET. 2, AP. 30,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• NECHIFOR GHEORGHE,  
ALEEA SLĂȚIOARA NR.4, BL.C2, SC.2,  
ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) **PROCEDEU FOTO-FENTON MODIFICAT PRIN GENERAREA  
IN SITU A CATALIZATORULUI Fe<sup>2+</sup> PENTRU OXIDAREA  
AVANSATĂ A COMPUȘILOR ORGANICI DIN APELE  
REZIDUALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de oxidare a unor compuși organici greu biodegradabili, din ape reziduale. Procedeu conform invenției constă din generarea *in situ* a componentei catalitice, în care sursa de Fe<sup>2+</sup> este constituită dintr-o plasă/sită metalică din oțel, de formă cilindrică, din care, în timpul procesului de oxidare cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sub acțiunea radiațiilor UV generate de o lampă cu vapori de mercur, eliberează Fe<sup>2+</sup> în mediul de

reacție, prin oxidarea superficială a plasei metalice, la o valoare pH de 2, 5...4, în mod continuu și controlat, ceea ce conduce la o eficiență de peste 80% a degradării compușilor organici, la timpi de operare scăzuți.

Revendicări: 1  
Figuri: 2



42

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2011 00005
Data depozit .....	07 -01- 2011

## DESCRIEREA INVENȚIEI

### PROCEDEU FOTO-FENTON MODIFICAT PRIN GENERAREA IN SITU A CATALIZATORULUI $Fe^{2+}$ PENTRU OXIDAREA AVANSATĂ A COMPUSILOR ORGANICI DIN APELE REZIDUALE

#### 1. Domeniul tehnic în care poate fi aplicată invenția

Procedeul propus lărgiște gama posibilităților de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de compuși organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili și constituie o alternativă cu mari perspective de aplicare datorită eficienței ridicate și simplității metodei. Prezenta invenție se referă la modificarea procedurii foto-Fenton clasic ( $H_2O_2$ +catalizator  $Fe^{2+}$ +radiații UV) prin generarea in situ a componentei catalitice ( $Fe^{2+}$ ), care se realizează prin trecerea progresivă și controlată în mediul de reacție a fierului dintr-o plasă cilindrică din oțel amplasată în reacorul foto-catalitic.

#### 2. Prezentarea stadiului tehnicii

Ultimele decenii au evidențiat o reconsiderare a problematicei poluării mediului ambiant sub toate aspectele. Acumularea progresivă a unui număr tot mai mare de compuși organici în apele naturale se datorează în mare parte dezvoltării și extinderii tehnologiilor chimice de prelucrare și sinteză organică. Surse majore de poluanți organici sunt considerate tehnologiile chimice de procesare sau de sinteză de compuși organici: petrochimie, carbochimie, chimia organică de sinteză, tehnologiile de obținere celuloză și hârtie, detergenți, pesticide, mase plastice, textile etc. Diversitatea surselor de poluare, a concentrațiilor poluanților organici precum și debitele apelor reziduale ce trebuie epurate au condus la elaborarea și aplicarea unui număr mare de procedee a căror eficiență este corelată cu acești factori și cu particularitățile specifice fiecărei tehnici.

Pentru epurarea apelor reziduale, regulile de bază vizează următoarele aspecte: minimizarea prin orice mijloace a cantităților de ape reziduale; menținerea separată a fluxurilor de ape reziduale rezultate din diverse procese; epurarea

separată a fiecărui flux, direct la sursă, la debit minim și concentrație maximă; identificarea și măsurarea contaminanților pe întregul ciclu al procesului.

În general, tehnologiile de epurare a apelor reziduale cu încărcătură organică se încadrează în una din următoarele categorii:

- a. Procedee nedistructive - bazate pe procese fizice de adsorbție, extracție, separare membranară, stripare, etc.
- b. Procedee distructive biologice - bazate pe procese biologice cu nămol activ.
- c. Procedee distructive oxidative - bazate pe procese chimice de oxidare și care, la rândul lor se pot încadra în următoarele categorii:
  - incinerare;
  - oxidare umedă: WO - "Wet Oxidation", care operează în condiții de presiune și temperatură ridicate, în variantele:
    - WAO - "Wet Air Oxidation" (oxidare umedă cu agent de oxidare O<sub>2</sub> din aer);
    - CWAO - "Catalytic Wet Air Oxidation" (oxidare catalitică umedă cu agent de oxidare O<sub>2</sub> din aer);
    - SWA - "Supercritical Water Oxidation" (oxidare cu agent de oxidare O<sub>2</sub> din aer, în condiții supercritice).
  - oxidare în fază lichidă: procese de tip AOP - "Advanced Oxidation Processes", care operează în condiții de presiune și temperatură scăzute și utilizează ca agenți de oxidare O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și chiar O<sub>2</sub>, catalizatori și/sau radiații UV.

Alegerea celui mai eficace procedeu este dată de natura și structura poluanților organici, concentrația globală a acestora (exprimată ca COD sau TOC) și debitele apelor reziduale respective.

Procedeele de oxidare în general și cele de oxidare avansată de tip AOP sunt indicate în cazul în care compușii organici din apele reziduale sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili și au toxicitate ridicată.

Procedeele bazate pe degradare biologică ("activated-sludge") operează într-un domeniu relativ larg de debite și concentrații, dar necesită formarea și conservarea în timp a nămolului activ, au aplicabilitate restrânsă (compuși organici biodegradabili) și necesită un timp de operare îndelungat.

Procedeele bazate pe degradare chimică oxidativă sunt neselective și au în general o eficiență superioară. În cadrul proceselor de degradare oxidativă sunt utilizați o serie de oxidanți cu rol activ în eliminarea diferiților poluanți organici sau chiar anorganici. Scopul oxidării constă în convertirea compușilor chimici poluanți în alți compuși nepoluanți sau cu un efect poluant mult mai redus.

Procedeele de tip AOP utilizează ca agenți oxidanți peroxidul de hidrogen, ozonul și mai rar oxigenul molecular și au ca punct comun generarea în mediul de reacție a radicalilor HO·, extrem de reactivi în procesul de oxidare a compușilor organici din apă. Oxidarea este rapidă și neselectivă și realizează o mineralizare completă a compușilor organici chiar nebiodegradabili. Dintre agenții oxidanți, peroxidul de hidrogen este printre cei mai utilizați datorită proprietăților sale. Spre deosebire de alți oxidanți chimici, peroxidul de hidrogen nu pune probleme de generare de poluanți secundari, gazoși sau lichizi. Datorită faptului că este complet solubil în apă, apare problema siguranței în utilizare, aceasta fiind condiționată de concentrație. Peroxidul de hidrogen este un metabolit al multor organisme și se poate forma sub acțiunea radiației solare asupra apei, constituind astfel un sistem natural de autoepurare.

Mecanismul procesului de oxidare în prezența peroxidului de hidrogen este relativ complex și se bazează în principal pe generarea radicalilor HO· și interacția acestora cu compușii organici, când rezultă un număr mare de intermediari de reacție care ulterior pot fi complet mineralizați.

Uzual, reactivul Fenton este o soluție de peroxid de hidrogen și o sare de fier, de regulă FeSO<sub>4</sub>. În cadrul procedeelelor de tip foto-Fenton un rol determinant îl joacă H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, componenta catalitică (Fe<sup>2+</sup> și speciile ionice sau radicalice ale Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>+3</sup>) precum și radiațiile UV.

Cercetările întreprinse până în prezent indică faptul că la creșterea concentrației componentei catalitice (Fe<sup>2+</sup>) în mediul de reacție are loc în general o creștere a vitezei de reacție și a eficacității degradării oxidative a compușilor organici dar până la un punct, când se atinge un palier de eficacitate. De regulă, componenta activă se introduce în mediul de reacție sub formă de săruri: FeSO<sub>4</sub>, Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sau alți compuși ai Fe(II) sau Fe(III). Doza de catalizator este în general foarte mică, funcție și de ceilalți parametri ai procesului fiind cuprinsă în intervalul 1/5 - 1/25, rapoarte masice Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

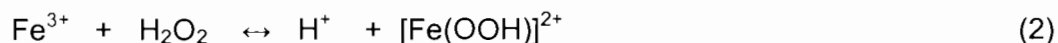
Cerințele asociate unei eficiențe mari de degradare a compușilor organici din apele reziduale, corelate cu necesitatea simplificării metodologiei de lucru au impus ca cercetarea în vederea identificării de noi tehnici de lucru să se intensifice foarte mult în ultimul deceniu.

### 3. Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

Deși au fost studiate și elaborate un număr mare de procedee de epurare a apelor reziduale cu conținut de compuși organici, puține dintre acestea și-au găsit aplicații practice, fiind ori foarte costisitoare, ori ineficiente. În cadrul proceselor de degradare avansată a compușilor organici din ape uzate sunt utilizați o serie de agenți oxidanți care ajută la eliminarea diferiților poluanți anorganici sau organici. Scopul oxidării este de a converti compușii chimici nedorți în alții mai puțin nocivi. În cadrul procedeelelor de tip AOP, un loc aparte îl ocupă procedeele de tip Fenton care se bazează pe caracterul puternic oxidant al reactivului Fenton, descoperit de H. J. H. Fenton. Reactivul Fenton este o soluție de peroxid de hidrogen și o sare de fier, de regulă  $\text{FeSO}_4$ . Generarea radicalilor  $\text{HO}\cdot$  se bazează pe interacția ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  cu peroxidul de hidrogen:



Ionii  $\text{Fe}^{3+}$  formați în mediul de reacție interacționează la rândul lor cu peroxidul de hidrogen:



Regenerarea  $\text{Fe}^{2+}$  și reluarea ciclului de reacții de mai sus pun în evidență rolul catalitic al acestuia în descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  iar formarea radicalilor de tip  $\text{HO}_2\cdot$ , deși mai puțin reactivi ca radicalii  $\text{HO}\cdot$ , contribuie la intensificarea procesului de oxidare.

În procedeul clasic de tip Fenton omogen, oxidarea se realizează în fază lichidă omogenă, la presiune normală și temperaturi joase ( $< 100^\circ\text{C}$ ); aceasta are o bună eficiență, dar prezintă și două inconveniențe majore:

- necesitatea operării cu soluții acide ( $\text{pH} < 4$ ) pentru menținerea fierului în soluție și evitarea formării precipitatului  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- eliminarea și recuperarea catalizatorului din apele epurate se realizează cu dificultate (precipitare alcalină, filtrare, recondiționare).

O creștere substanțială a eficienței procesului se poate realiza prin utilizarea concomitentă și a radiațiilor UV, în cadrul procedurii Foto-Fenton, caz în care, pe lângă reacțiile (1)-(3) au loc și următoarele reacții:



în care se formează suplimentar radicali HO• atât prin fotoliza directă a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cât și prin regenerarea Fe<sup>2+</sup>. Creșterea vitezei de oxidare este apreciabilă, obținându-se grade mari de epurare chiar la temperatură ambiantă.

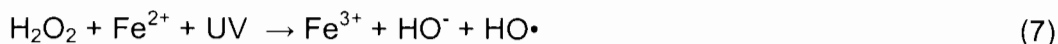
Mecanismul procesului de oxidare este foarte complex și se bazează în principal pe generarea radicalilor HO• și interacția acestora cu substractul organic când rezultă un număr mare de intermediari de reacție. Acest mecanism a fost propus încă din anul 1930 și este cel mai cunoscut. În cadrul procedurilor de tip Fenton omogen și Foto-Fenton un rol determinant îl joacă H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, componenta catalitică (Fe<sup>2+/3+</sup> și speciile ionice și radicalice ale Fe<sup>2+/3+</sup>) și radiațiile UV.

Procesul foto-Fenton poate fi considerat ca o extensie a procesului Fenton (proces combinat UV-Fenton) sau ca proces de foto-degradare omogenă, în care reactivul Fenton (Fe<sup>2+</sup> și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) are rol de oxidant similar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sau O<sub>3</sub>. Ionii de Fe<sup>2+</sup>, în prezența radiațiilor UV cu lungimea de undă adecvată (< 400nm), joacă rol catalitic în formarea radicalilor hidroxil. Formarea radicalului hidroxil poate avea loc și prin reacția:



Ionii de Fe<sup>2+</sup> reacționează mai departe conform reacției Fenton, generând un alt radical OH•. Formarea radicalilor OH• pe un mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumat este teoretică, fiind dublată în varianta catalitică. Ca urmare, performanțele variantei foto-Fenton sunt superioare variantei clasice Fenton. În plus, așa cum rezultă și din ciclul de generare și consum al ionilor de Fe<sup>2+</sup> și Fe<sup>3+</sup>, procesul foto-Fenton poate fi inițiat de ambii ioni de Fe.

În cazul procedurii foto-Fenton au loc reacții similare cu cele care au loc în sistemul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV (fotoliză directă) și în sistemul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+/3+</sup> (Fenton omogen), dar în etapa de inițiere au loc suplimentar și reacțiile (7)-(9):



În acest caz se desfășoară un mecanism mai complex de generare a radicalilor HO• și ca urmare concentrația acestora în sistemul de reacție este mult mai mare iar procesul de oxidare este mult intensificat.

Dependența puternică a proceselor de tip Fenton și foto-Fenton de pH-ul soluției a determinat găsirea unei soluții care să permită operarea și la valori mai mari de pH în contextul unor eficiențe mari de oxidare, specifice acestor procedee.

Cercetările întreprinse până în prezent indică faptul că elementul activ se introduce în mediul de reacție sub formă de săruri: FeSO<sub>4</sub>, Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sau alți compuși ai Fe(II) sau Fe(III). Creșterea concentrației componentei catalitice (Fe<sup>2+</sup>) în mediul de reacție determină în general o creștere a vitezei de reacție și a eficacității degradării oxidative a compușilor organici dar până la un punct, când se atinge un palier de eficacitate. Doza de catalizator este în general foarte mică, funcție și de ceilalți parametri ai procesului fiind cuprinsă în intervalul 1/5 – 1/25, rapoarte masice Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. În domeniul de pH 2,5-5 specia predominantă este complexul monomeric [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> care absoarbe radiațiile UV cu producere de radicali HO•. La începutul procesului de oxidare viteza este mare dar diminuează în timp datorită formării speciilor Fe(III) inactive. La concentrații mari de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se formează complecșii [Fe(HO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> și [Fe(OH)(HO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> care accelerează formarea Fe<sup>2+</sup> și deci și a radicalilor HO• datorită faptului că Fe<sup>2+</sup> reacționează mult mai rapid cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decât Fe<sup>3+</sup>.

Prin aplicarea acestui nou procedeu la epurarea apelor reziduale se obțin viteze mari de oxidare a compușilor organici. Totodată se elimină următoarele inconveniente: incompatibilitatea mediului de lucru cu sistemul catalitic, limitarea operării cu soluții acide pentru menținerea fierului în soluție, imobilizarea componentei catalitice active pe suport solid, pierderea activității catalitice a componentei active în timpul procesului de oxidare.

Conform invenției, imobilizarea componentei catalitice active (de tip Fe) pe suport solid (procedeu de tip Fenton eterogen) constituie o soluție viabilă, iar combinarea acestuia și cu utilizarea radiațiilor UV reprezintă o tehnică de perspectivă, respectiv procedeul de tip foto-Fenton eterogen.

Tehnologiile dezvoltate până în prezent indică utilizarea ca materiale suport pentru componenta catalitică zeoliții, cărbunele activ, argile structurate, țesături pe bază de siliciu, membrane de tip Nafion sau Fe sub formă de goethit (α-FeOOH).

Utilizarea procedurii foto-Fenton eterogen în varianta componentă catalitică (Fe în diverse stări de oxidare) depusă pe suport solid prezintă unele inconveniente:

- un cost relativ mare al catalizatorului - asociat cu prețul suportului propriu-zis, cu cel al compușilor cu Fe și cu operațiile necesare fixării compușilor cu fier pe suport;
- scăderea eficienței radiațiilor UV datorită absorbției parțiale a acestora de către suportul solid;
- solubilizarea progresivă a componentei catalitice (Fe) în timpul proceselor de oxidare și ca urmare o pierdere progresivă a activității catalitice.

Pornind de la aceste considerente, sistemul propus prin această invenție, respectiv procedeul foto-Fenton modificat prin generarea in situ a catalizatorului  $Fe^{2+}$  oferă noi oportunități de realizare a sistemului catalitic necesar operării tehnologice pentru oxidarea avansată a compușilor organici din apele reziduale.

#### **4. Expunerea invenției**

Prezenta invenție se referă la un nou procedeu de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de compuși organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili, bazat pe generarea în mediul de reacție a catalizatorului  $Fe^{2+}$  prin tehnica in situ.

#### **5. Indicarea modului în care invenția poate fi exploatată industrial**

Prin acest procedeu se poate realiza o degradare a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape reziduale cu o eficiență ridicată și la un preț de cost mai scăzut.

#### **6. Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii**

Pentru elaborarea prezentei invenții s-au evaluat posibilitățile de utilizare a numeroase sisteme catalitice ținând cont de riscurile incompatibilității între mediul de lucru și acestea, cât și de impactul produselor rezultate în urma degradării oxidative, asupra mediului înconjurător.

Optimizarea proceselor de fotodegradare reprezintă un subiect de mare interes, având în vedere impactul generat de apele reziduale cu conținut de compuși organici asupra mediului înconjurător.



Utilizarea noului sistem care generează în mod controlat componenta catalitic activă în mediul de reacție, necesară procesului de degradare oxidativă a compușilor organici din apele reziduale, reprezintă o soluție tehnică de mare perspectivă. Prin aceasta se asigură un bun control al procesului de oxidare, o durată mărită de utilizare prin posibilitatea folosirii repetitive a sistemului catalitic timp îndelungat, o eficiență ridicată în degradarea compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale și posibilitatea aplicării procedurii la scară industrială la un preț de cost scăzut.

Ca urmare, procedeul foto-Fenton modificat propus este foarte eficient în special datorită generării componentei catalitice în situ. Degradarea compușilor organici se poate realiza cu o eficiență mare (de peste 80%) la timpi scăzuți de operare, de ordinul minutelor (mai puțin de 15 minute).

Procedeul propus are avantajul utilizării unei metode simple de generare a componentei catalitice în mediul de reacție. De asemenea, nu impune corecții suplimentare de pH, este economic și practic.

## 7. Prezentarea detaliată a obiectului invenției

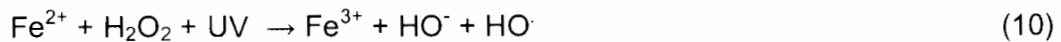
Prezenta invenție se referă la un nou procedeu de oxidare avansată a compușilor organici din ape reziduale, respectiv procedeul foto-Fenton modificat prin generarea in situ a catalizatorului  $Fe^{2+}$ . Procedeurile de tip AOP pot realiza mineralizarea completă a compușilor organici sau o mineralizare parțială, când rezultă intermediari de oxidare cu caracter biodegradabil.

Conform invenției, procedeul propus vizează înlocuirea sistemului catalitic clasic (de tip componentă catalitic activă pe suport solid) cu o sursă de fier de tip plasă/sită metalică. Sistemul propus prin această invenție este constituit dintr-o plasă sau sită din oțel de formă cilindrică, amplasată în interiorul reactorului foto-catalitic care are o lampa cu vapori de mercur pentru generarea radiațiilor UV poziționată central și axial față de reactor și de plasa metalică cilindrică.

Plasa de oțel este „rezervorul de catalizator” în sensul că, în timpul procesului de oxidare are rolul esențial de a elibera  $Fe^{2+}$  în mediul de reacție în mod continuu și controlat. Acest lucru se realizează printr-un proces de oxidare superficială a plasei metalice, datorată mediului de reacție, când fierul trece de la starea de oxidare  $Fe^0$  la  $Fe^{2+}$ .

Ionii de  $Fe^{2+}$  migrează de la suprafața plasei metalice în mediul de reacție unde în prezența peroxidului de hidrogen și a radiațiilor plasei metalice, joacă rol catalitic în procesul de oxidare, conform mecanismului de reacție specific procesului foto-Fenton omogen (cap. 3, reacțiile 1–9). Forma geometrică a componentei catalitic active (plasă metalică cilindrică) permite practic accesul total al radiațiilor UV în masa de reacție și ca urmare, eficiența oxidării compușilor organici are loc rapid și cu mare eficiență.

Generarea ionilor de  $Fe^{2+}$  în mediul de reacție are loc în mod progresiv și controlat, astfel încât concentrația acestora este de ordinul ppm. Acest lucru este asigurat prin autoreglarea pH-ului soluției. La începutul procesului, pH-ul are tendința de scădere (datorită formării intermediarilor de reacție de tip acid) după care pH-ul are tendința de creștere prin mineralizarea acizilor organici formați intermediar și prin generarea în mediul de reacție a ionilor  $HO^-$  datorită reacțiilor de oxidare a  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$  în prezența  $H_2O_2$ , a radicalilor  $HO^\cdot$  și a radiațiilor UV:



Astfel, pH-ul mediului de reacție se menține la valori de 3-4, interval de pH care este optim în procesele de tip Fenton.

Trecerea în mediul de reacție a fierului din plasa metalică la un nivel de concentrație de ordinul ppm, raportat la cantitatea de apă reziduală asigură posibilitatea utilizării pe o lungă perioadă de timp a sistemului catalitic, cerință absolut necesară în operările tehnologice.

Procedeeul rezultat conform invenției se bazează în esență pe formarea reactivului Fenton din peroxid de hidrogen și fier în formă ionică, generat direct în mediul de reacție prin tehnica in situ.

Generarea radicalilor  $HO^\cdot$  este posibilă prin interacția ionilor  $Fe^{2+}$  cu peroxidul de hidrogen. Creșterea substanțială a eficienței procesului se realizează prin utilizarea concomitentă și a radiațiilor UV, caz în care se formează suplimentar radicali  $HO^\cdot$  atât prin fotoliza directă a  $H_2O_2$  cât și prin reacțiile de reducere a  $Fe^{3+}$  la  $Fe^{2+}$  (reacțiile 8-9). Creșterea vitezei de oxidare este apreciabilă, obținându-se grade mari de epurare a apelor reziduale cu conținut ridicat de compuși organici, chiar la temperatură ambiantă.

Tehnologia propusă conform invenției aduce îmbunătățiri substanțiale instalației de oxidare foto-catalitică de tip Fenton, utilizată în procesele de oxidare avansată a compușilor organici din apele reziduale cu încărcătură organică ridicată.

**Exemplu de realizare a invenției:**

Pentru realizarea sistemului catalitic, ca și componentă a instalației pentru oxidare foto-catalitică cu recirculare continuă, în testele efectuate s-a utilizat o plasă metalică de oțel cu următoarele caracteristici:

- formă cilindrică, cu dimensiunile:  $D=70$  mm și  $H=350$  mm;
- suprafața totală, la interiorul cilindrului,  $S_i=770$  cm<sup>2</sup>;
- diametrul firului din care este construită plasa metalică este  $\varphi=0,23$  mm;
- desimea ochiurilor de 30 ochiuri/cm<sup>2</sup>;
- masa inițială de 25,2773 g.

Într-un reactor de laborator pentru oxidare foto-catalitică cu recirculare continuă (fig.1) se introduce sistemul catalitic format din plasa metalică de oțel în formă de cilindru (fig.2). Reactorul foto-catalitic este de formă cilindrică și are un spațiu de reacție inelar cu volumul util de 1,5 L și diametrul interior 82 mm. Plasa metalică de oțel are caracteristicile prezentate anterior și este poziționată în reactorul foto-catalitic central și coaxial. Generatorul de radiații UV este o lampă de cuarț cu vapori de Hg de presiune înaltă. Lampa UV are o putere nominală de 120 W și este introdusă într-un tub de cuarț cu diametrul exterior de 34 mm și care este poziționat central și coaxial cu reactorul și plasa metalică de oțel. Astfel, distanța intertubulară dintre diametrul exterior al tubului de cuarț și diametrul interior al reactorului foto-catalitic (lungimea de iradiere utilă) este de 24 mm. Volumul total de soluție utilizată a fost de 4 L iar debitul de recirculare a soluției de 1,5 L/min.

Procedeul foto-Fenton modificat prin generarea in situ a catalizatorului  $Fe^{2+}$  a fost testat la scară de laborator pentru oxidarea avansată a p-clorfenolului (compus organic toxic și greu biodegradabil) și a unor compuși organici mai complecși, respectiv antibiotice de tip ampicilină și penicilina G la un timp de operare de 90 de minute. Eficiența oxidării a fost de peste 80% la un timp de operare scăzut (mai puțin de 15 minute). Pe parcursul procesului, pH-ul mediului de reacție s-a stabilizat la valori cuprinse între 2,5 și 4, acest interval fiind optim din punctul de vedere al desfășurării proceselor de oxidare foto-catalitică de tip Fenton. Concentrația

componentei catalitice generate în situ ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) a variat între valoarea 0 ppm (la începutul procesului) și 20-40 ppm la sfârșitul procesului. După 3 cicluri de operare cu recircularea soluției a câte 90 de minute, masa sistemului catalitic de tip plasă metalică din oțel a scăzut cu o valoare neglijabilă raportat la masa inițială, confirmând viabilitatea procedurii, respectiv posibilitatea utilizării sistemului catalitic o lungă perioadă de timp.

**Schema de realizare a invenției:**

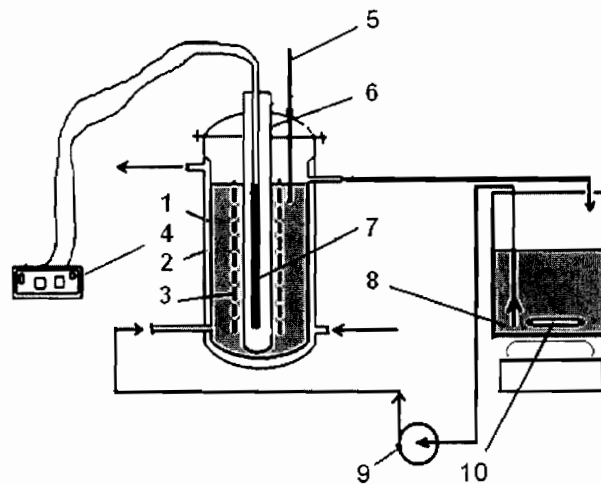


Fig. 1. Instalație de laborator pentru oxidare foto-catalitică cu recirculare continuă - procedeu foto-Fenton modificat bazat pe generarea catalizatorului  $\text{Fe}^{2+}$  in situ (1. Reactor; 2. Manta de răcire; 3. Plasa metalica de oțel; 4. Sursă de alimentare lampă UV; 5. Termometru; 6. Tub de cuarț; 7. Lampă UV; 8. Rezervor de recirculare; 9. Pompă de recirculare; 10. Agitator magnetic)

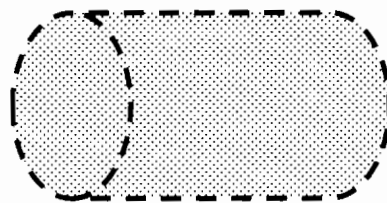


Fig. 2. Sistem catalitic format din plasă metalică de oțel în formă cilindrică

*Handwritten signature*

### 8. Revendicări

Procedeu foto-Fenton modificat prin generarea in situ a catalizatorului  $Fe^{2+}$  pentru oxidarea avansată a compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale

Procedeu propus se distinge prin simplitate și eficiență, are consumuri reduse de materiale, nu necesită corecții de pH, operarea este simplă și asigură un timp îndelungat de funcționare fără schimbarea sistemului catalitic.

componentei catalitice generate în situ ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) a variat între valoarea 0 ppm (la începutul procesului) și 20-40 ppm la sfârșitul procesului. După 3 cicluri de operare cu recircularea soluției a câte 90 de minute, masa sistemului catalitic de tip plasă metalică din oțel a scăzut cu o valoare neglijabilă raportat la masa inițială, confirmând viabilitatea procedurii, respectiv posibilitatea utilizării sistemului catalitic o lungă perioadă de timp.

**Schema de realizare a invenției:**

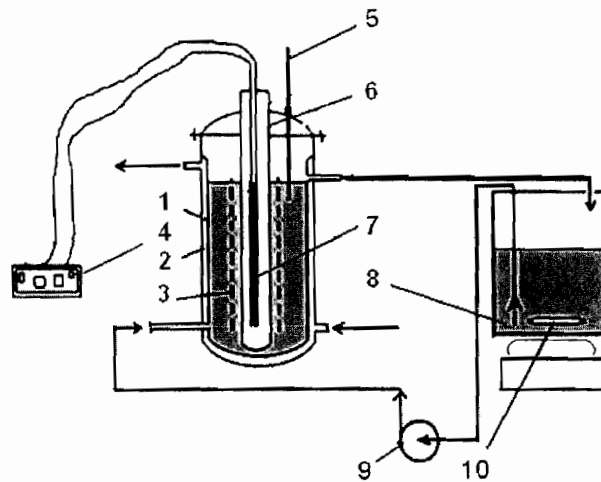


Fig. 1. Instalație de laborator pentru oxidare foto-catalitică cu recirculare continuă - procedeu foto-Fenton modificat bazat pe generarea catalizatorului  $\text{Fe}^{2+}$  in situ (1. Reactor; 2. Manta de răcire; 3. Plasa metalica de otel; 4. Sursă de alimentare lampă UV; 5. Termometru; 6. Tub de cuarț; 7. Lampă UV; 8. Rezervor de recirculare; 9. Pompă de recirculare; 10. Agitator magnetic)

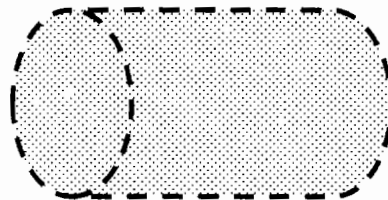


Fig. 2. Sistem catalitic format din plasă metalică de oțel în formă cilindrică

*PLC*