



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00005**

(22) Data de depozit: **07.01.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2014** BOPI nr. 7/2014

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

(73) Titular:  
• **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.C 2, 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.C 2, SC.2, ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 99/58239 (A1); CA 2159198 (A1)**

(54) **PROCEDEU FOTO-FENTON PENTRU OXIDAREA AVANSATĂ A COMPUȘILOR ORGANICI DIN APELE REZIDUALE**



# RO 126662 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de oxidare a unor compuși organici greu biodegradabili, din apele reziduale.

3 Procedeu propus lărgiște gama posibilităților de epurare avansată a apelor reziduale  
5 cu conținut de compuși organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili, și constituie o alternativă  
7 cu mari perspective de aplicare, datorită eficienței ridicate și a simplității metodei. Prezenta invenție  
9 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 reactorul fotocatalitic.

11 Ultimele decenii au evidențiat o reconsiderare a problematicii 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 precum: petrochimie, carbochimie, chimia organică de sinteză, tehnologiile de obținere celuloză și hârtie, detergenți, pesticide, mase plastice, textile etc.

17 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.

21 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.

27 În general, tehnologiile de epurare a apelor reziduale cu încărcătură organică se încadrează într-una dintre următoarele categorii:

29 a. procedee nedistructive, bazate pe procese fizice de adsorbție, extracție, separare membranară, stripare etc.;

31 b. procedee distructive biologice, bazate pe procese biologice cu nămol activ;

33 c. procedee distructive oxidative, bazate pe procese chimice de oxidare, și care, la rândul lor, se pot încadra în următoarele categorii:

35 - incinerare;

37 - oxidare umedă: WO - "Wet Oxidation", care operează în condiții de presiune și temperatură ridicate, în variantele:

39 - WAO - "Wet Air Oxidation" (oxidare umedă cu agent de oxidare  $O_2$  din aer);

41 - CWAO - "Catalytic Wet Air Oxidation" (oxidare catalitică umedă cu agent de oxidare  $O_2$  din aer);

43 - SWA - "Supercritical Water Oxidation" (oxidare cu agent de oxidare  $O_2$  din aer, în condiții supercritice);

45 - 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,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  și chiar  $O_2$ , catalizatori și/sau radiații UV.

47 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.

49 Procedeele de oxidare, în special, 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.

# RO 126662 B1

Procedeele bazate pe degradare biologică ("activated-sludge") operează într-un domeniu relativ larg de debite și concentrații; necesită formarea și conservarea, în timp, a nămolului activ; au aplicabilitate restrânsă (se pretează pentru compuși organici biodegradabili) și necesită un timp de operare îndelungat. 1  
3

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. 5  
7  
9

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 foarte des utilizat, 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. 11  
13  
15  
17  
19

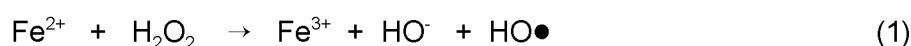
Mecanismul procesului de oxidare în prezența peroxidului de hidrogen este relativ complex și se bazează, în principal, pe generarea radicalilor HO și interacția acestora cu compușii organici, când rezultă un număr mare de intermediari de reacție, care ulterior pot fi complet mineralizați. 21  
23

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. 25

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, în 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>. 27  
29  
31  
33

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. 35

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, nedoriiți, 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, FeSO<sub>4</sub>. Generarea radicalilor HO• se bazează pe interacția ionilor Fe<sup>2+</sup> cu peroxidul de hidrogen: 37  
39  
41  
43  
45



# RO 126662 B1

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



7  
9 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  $\text{HO}_2\bullet$ , deși mai puțin reactivi  
ca radicalii  $\text{HO}\bullet$ , contribuie la intensificarea procesului de oxidare.

11 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  
13 prezintă și două inconveniențe majore:

15 - necesitatea operării cu soluții acide ( $\text{pH} < 4$ ), pentru menținerea fierului în soluție și  
evitarea formării precipitatului  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

17 - eliminarea și recuperarea catalizatorului din apele epurate se realizează cu dificultate  
(precipitare alcalină, filtrare, recondiționare).

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



25  
27 în care se formează, suplimentar, radicali  $\text{HO}\bullet$ , atât prin fotoliza directă a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cât și prin  
regenerarea  $\text{Fe}^{2+}$ . Creșterea vitezei de oxidare este apreciabilă, obținându-se grade mari de  
epurare, chiar la temperatură ambiantă.

29 Mecanismul procesului de oxidare este foarte complex, și se bazează, în principal, pe  
generarea radicalilor  $\text{HO}\bullet$  și interacția acestora cu substratul organic, când rezultă un număr  
31 mare de intermediari de reacție. Acest mecanism a fost propus încă din anul 1930 și este cel  
mai cunoscut. În cadrul procedeelor de tip Fenton, omogen, și foto-Fenton, un rol determinant  
33 îl joacă  $\text{H}_2\text{O}_2$ , componenta catalitică ( $\text{Fe}^{2+/3+}$  și speciile ionice și radicalice ale  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) și radiațiile  
UV.

35 Procedeul foto-Fenton poate fi considerat ca o extensie a procedeului Fenton (proces  
combinat UV-Fenton) sau ca un procedeu de fotodegradare omogenă, în care reactivul Fenton  
37 ( $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) are rol de oxidant similar  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau  $\text{O}_3$ . Ionii de  $\text{Fe}^{2+}$ , în prezența radiațiilor UV cu  
lungimea de undă adecvată ( $< 400 \text{ nm}$ ), joacă rol catalitic în formarea radicalilor hidroxil.  
39 Formarea radicalului hidroxil poate avea loc și prin reacția:



43 Ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  reacționează, mai departe, conform reacției Fenton, generând un alt radical  
 $\text{OH}\bullet$ . Formarea radicalilor  $\text{OH}\bullet$ , pe un mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumat, este teoretică, fiind dublată în  
45 varianta catalitică. Ca urmare, performanțele variantei foto-Fenton sunt superioare variantei  
clasice Fenton. În plus, așa cum rezultă și din ciclul de generare și de consum al ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$   
47 și  $\text{Fe}^{3+}$ , procedeul foto-Fenton poate fi inițiat de ambii ioni de Fe.

# RO 126662 B1

În cazul procedurii foto-Fenton, au loc reacții similare cu cele care au loc în sistemul  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  (fotoliză directă) și în sistemul  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+/3+}$  (Fenton omogen), dar în etapa de inițiere, au loc, suplimentar, și reacțiile 7...9: 1 3



În acest caz, se desfășoară un mecanism mai complex de generare a radicalilor  $\text{HO}\bullet$  și, ca urmare, concentrația acestora, în sistemul de reacție, este mult mai mare, iar procesul de oxidare este mult intensificat. 9 11

Dependența puternică a proceselor de tip Fenton și foto-Fenton de  $\text{pH}$ -ul soluției a determinat găsirea unei soluții care să permită operarea și la valori mai mari ale  $\text{pH}$ -ului, în contextul unor eficiențe mari de oxidare, specifice acestor procedee. 13

Cercetările întreprinse, până în prezent, indică faptul că elementul activ se introduce, în mediul de reacție, sub formă de săruri:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  sau alți compuși ai  $\text{Fe}(\text{II})$  sau  $\text{Fe}(\text{III})$ . Creșterea concentrației componentei catalitice ( $\text{Fe}^{2+}$ ), 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, în funcție și de ceilalți parametri ai procesului, fiind cuprinsă în intervalul 1/5...1/25 rapoarte masice  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . În domeniul de  $\text{pH}$  2,5...5, specia predominantă este complexul monomeric  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , care absoarbe radiațiile UV, cu producere de radicali  $\text{HO}\bullet$ . La începutul procesului de oxidare, viteza este mare, dar se diminuează în timp, datorită formării speciilor  $\text{Fe}(\text{III})$ , inactive. La concentrații mari de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se formează complexii  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$  și  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ , care accelerează formarea  $\text{Fe}^{2+}$  și, deci, și a radicalilor  $\text{HO}\bullet$ , datorită faptului că  $\text{Fe}^{2+}$  reacționează mult mai rapid cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  decât  $\text{Fe}^{3+}$ . 15 17 19 21 23 25

Prin aplicarea acestui nou procedeu propus pentru 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. 27 29 31

Conform invenției, imobilizarea componentei catalitice active (de tip  $\text{Fe}$ ) 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, procedeu de tip foto-Fenton, eterogen. 33 35

Tehnologiile dezvoltate până în prezent indică utilizarea, ca materiale suport pentru componenta catalitică, zeoliții, cărbunele activ, argilele structurate, țesăturile pe bază de siliciu, membranele de tip Nafion sau  $\text{Fe}$  sub formă de goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). 37

Utilizarea procedurii foto-Fenton, eterogen, în varianta componentă catalitică ( $\text{Fe}$  în diverse stări de oxidare) depășește pe suport solid, prezintă unele inconveniente: 39

- un cost relativ mare al catalizatorului, asociat cu prețul suportului propriu-zis, cu cel al compușilor cu  $\text{Fe}$  și cu operațiile necesare fixării compușilor cu fier pe suport; 41

- scăderea eficienței radiațiilor UV, datorită absorbției parțiale, a acestora, de către suportul solid; 43

- solubilizarea progresivă a componentei catalitice ( $\text{Fe}$ ), în timpul proceselor de oxidare și, ca urmare, o pierdere progresivă a activității catalitice. 45

Pornind de la aceste considerente, sistemul propus prin această invenție, respectiv, procedeu foto-Fenton, modificat, prin generarea, *in situ*, a catalizatorului  $\text{Fe}^{2+}$ , oferă noi oportunități de realizare a sistemului catalitic, necesar operării tehnologice, pentru oxidarea 47

avansată a compușilor organici, din apele reziduale. 49

# RO 126662 B1

1 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,  
3 în mediul de reacție, a catalizatorului  $\text{Fe}^{2+}$ , prin tehnica *in situ*.

5 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.

7 Prin procedeul propus, se poate realiza o degradare a compușilor organici greu biode-  
gradabili sau nebiodegradabili din ape reziduale, cu o eficiență ridicată și la un preț de cost mai  
9 scăzut.

11 În general, optimizarea proceselor de fotodegradare reprezintă un subiect de mare inte-  
res, având în vedere impactul generat de apele reziduale, cu conținut de compuși organici,  
asupra mediului înconjurător.

13 Utilizarea noului sistem, care generează, în mod controlat, componenta catalitic activă  
în mediul de reacție, necesară procesului de degradare oxidativă a compușilor organici din  
15 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 repe-  
17 titive a sistemului catalitic, timp îndelungat, o eficiență ridicată în degradarea compușilor orga-  
nici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale și posibilitatea aplicării  
19 procedurii la scară industrială, la un preț de cost scăzut.

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

25 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în degradarea cu o eficiență  
crescută a compușilor organici biodegradabili din apele reziduale, la timpi de operare scăzuți.

27 Invenția înlătură dezavantajele arătate anterior, deoarece formarea reactivului Fenton  
este asigurată prin generarea în mediul de reacție, în mod continuu și controlat, a  $\text{Fe}^{2+}$ , dintr-o  
sursă de tip sită/plasă din oțel nealiat, cu conținut scăzut de carbon, cu desimea ochiurilor  
29 25...50 ochiuri/cm<sup>2</sup>, diametrul firului 0,20...0,50 mm, a unui sistem catalitic, din care, în timpul  
procesului de oxidare cu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sub acțiunea radiațiilor UV, generate de o lampă cu vapori de  
31 mercur, se eliberează  $\text{Fe}^{2+}$  în mediul de reacție, prin oxidarea superficială a plasei metalice, la  
o valoare a pH-ului de 2,5...4, ceea ce conduce la un control bun al procesului de oxidare,  
33 obținându-se degradarea avansată a compușilor organici din apele reziduale, cu o eficiență de  
peste 80%, la timpi de operare scăzuți, respectiv, 10...15 min.

35 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  
37 economic și practic.

39 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  $\text{Fe}^{2+}$ . Procedeurile de tip AOP pot realiza mineralizarea completă a compușilor  
41 organici sau o mineralizare parțială, când rezultă intermediari de oxidare cu caracter biode-  
gradabil.

43 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. Siste-  
45 mul propus prin această invenție este constituit dintr-o plasă sau sită din oțel, de formă cilin-  
drică, amplasată în interiorul reactorului fotocatalitic, care are o lampă cu vapori de mercur,  
47 pentru generarea radiațiilor UV, poziționată, central și axial, față de reactor și de plasa metalică  
cilindrică.

# RO 126662 B1

Plasa din 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  $Fe^{2+}$ . 1 3

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. Forma geometrică a componentei catalitice activă (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. 5 7 9

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  $HO\cdot$ , datorită reacțiilor de oxidare a  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ , în prezența  $H_2O_2$ , a radicalilor  $HO\cdot$  și a radiațiilor UV: 11 13 15 17



Astfel,  $pH$ -ul mediului de reacție se menține la valori de 3...4, interval de  $pH$  care este optim în procesele de tip Fenton. 23

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. 25

Procedeu 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*. 27 29

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. 31 33 35

Tehnologia propusă, conform invenției, aduce îmbunătățiri substanțiale instalației de oxidare fotocatalitică de tip Fenton, utilizată în procesele de oxidare avansată a compușilor organici din apele reziduale cu încărcătură organică ridicată. 37

În continuare, se exemplifică metodologia de oxidare avansată a compușilor organici din ape reziduale, prin metoda propusă (procedeu foto-Fenton, modificat, prin generarea, *in situ*, a catalizatorului  $Fe^{2+}$ ). 39 41

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

**Exemplu.** Pentru realizarea sistemului catalitic, drept componentă a instalației pentru oxidare fotocatalitică cu recirculare continuă, în testele efectuate, s-a utilizat o plasă metalică din oțel, formată cilindric, cu următoarele caracteristici: 43 45

- forma cilindrică, cu dimensiunile:  $D=70$  mm și  $H=350$  mm;
  - suprafața totală, la interiorul cilindrului,  $S_i=770$   $cm^2$ ;
  - diametrul firului din care este construită plasa metalică,  $\phi=0,23$  mm;
  - desimea ochiurilor: 30 ochiuri/ $cm^2$ ;
  - masa inițială: 25,2773 g.
- 47 49

# RO 126662 B1

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

Procedeul foto-Fenton, modificat, prin generarea, *in situ*, a catalizatorului  $Fe^{2+}$ , a fost  
13 testat 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  
15 G, până la un timp de operare de 90 min. Eficiența oxidării a fost de peste 80%, la un interval  
de operare scăzut (0... 15 min). Pe parcursul procesului, pH-ul mediului de reacție s-a stabilizat  
17 la valori cuprinse între 2,5 și 4, acest interval fiind optim din punctul de vedere al desfășurării  
proceselor de oxidare fotocatalitică de tip Fenton. Concentrația componentei catalitice,  
19 generată *in situ* ( $Fe^{2+/3+}$ ), a variat între valoarea 0 ppm, la începutul procesului și 20...40 ppm  
la sfârșitul procesului. După 3 cicluri de operare cu recircularea soluției câte 90 min, masa  
21 sistemului catalitic de tip plasă metalică din oțel a scăzut cu o valoare neglijabilă, raportată la  
masa inițială, confirmând viabilitatea procedeeului, respectiv, posibilitatea utilizării succesive a  
23 sistemului catalitic o lungă perioadă de timp.

Rezultatele obținute, pentru probele de ape reziduale cu conținut de compuși organici  
25 de tipul p-clorfenol, ampicilină și penicilina G, tratate conform procedeeului foto-Fenton,  
modificat, prin generarea, *in situ*, a componentei catalitice, au fost reproductibile.



# RO 126662 B1

## Revendicări

- |  |                        |
|--|------------------------|
|  | 1                      |
| 1. Procedeu foto-Fenton, pentru oxidarea avansată a compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale, <b>caracterizat prin aceea că</b> formarea reactivului Fenton este asigurată prin generarea în mediul de reacție, în mod continuu și controlat, a $Fe^{2+}$ provenit dintr-o sursă de tip sită/plasă din oțel nealiat, cu conținut scăzut de carbon, cu desimea ochiurilor 25...50 ochiuri/cm <sup>2</sup> , diametrul firului 0,20...0,50 mm, a unui sistem catalitic, din care, în timpul procesului de oxidare cu $H_2O_2$ , sub acțiunea radiațiilor UV, generate de o lampă cu vapori de mercur, se eliberează $Fe^{2+}$ în mediul de reacție, prin oxidarea superficială a plasei metalice la o valoare a pH-ului de 2,5...4, ceea ce conduce la un control bun al procesului de oxidare, obținându-se degradarea avansată a compușilor organici din apele reziduale, cu o eficiență de peste 80%, la timpi de operare scăzuți, respectiv, de 10...15 min. | 3<br>5<br>7<br>9<br>11 |
| 2. Procedeu foto-Fenton, conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> sistemul catalitic este constituit dintr-o sursă de fier de tip plasă/sită metalică, de formă cilindrică, amplasată în interiorul reactorului fotocatalitic, prevăzut cu o lampă cu vapori de mercur, pentru generarea radiațiilor UV, poziționată central și axial față de reactor și de plasa metalică, cilindrică.   | 13<br>15               |

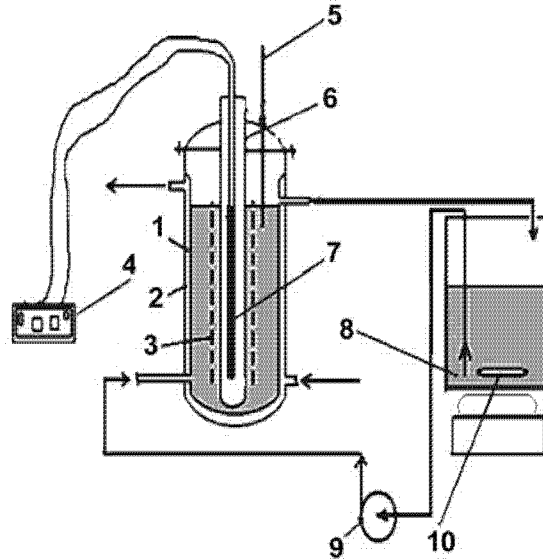


Fig. 1

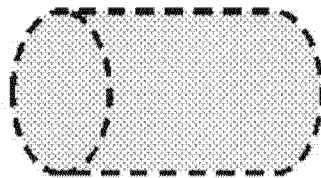


Fig. 2

