



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00967

(22) Data de depozit: 04/12/2015

(41) Data publicării cererii:
29/07/2016 BOPI nr. 7/2016

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD.PROF.D.MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• BĂRJOVEANU GEORGE,
ȘOS. TUDOR NECULAI NR. 54, AP. 2, IAȘI,
IS, RO;
• TEODOSIU CARMEN, STR. N.GANE
NR.15, IAȘI, IS, RO;

• CATRINESCU CEZAR- FLORIN,
STR. CIURCHI NR. 117A, BL. F8, SC. D,
ET. 4, AP. 3, IAȘI, IS, RO;
• FIGHIR DANIELA, STR. NUFĂRULUI
NR. 5, BL. C1, ET. 2, AP. 7,
SAT VALEA LUPULUI,
COMUNA VALEA LUPULUI, IS, RO;
• GAVRILESCU DANIELA, STR. HORGA
NR. 3, BL. 575, SC. B, ET. 2, AP. 1, IAȘI, IS,
RO;
• MUSTEREȚ CORINA- PETRONELA,
STR. CLOPÔTARI NR. 38, BL. 673, SC. A,
ET. 4, AP. 16, IAȘI, IS, RO

(54) **PROCEDEU INTEGRAT DE DEGRADARE CHIMICĂ ȘI
SEPARARE PE MEMBRANE SEMIPERMEABILE PENTRU
EPURAREA APELOR UZATE CONȚINÂND POLUANȚI
EMERGENȚI**

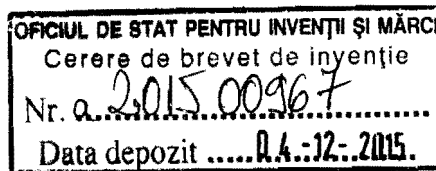
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu integrat de degradare chimică și separare pe membrane semipermeabile, pentru epurarea apelor uzate. Procedeu conform invenției constă într-o etapă de degradare chimică prin oxidare catalitică, în care se realizează distrugerea oxidativă a moleculelor de poluanți organici, în prezența unui catalizator de tip argilă modificată, după care,

într-o a doua etapă, are loc separarea pe membrane semipermeabile de ultrafiltrare, în care se rețin poluanții emergenți (compuși organici), materiile solide în suspensie și coloizii din apele uzate.

Revendicări: 2
Figuri: 1





PROCEDEU INTEGRAT DE DEGRADARE CHIMICĂ ȘI SEPARARE PE MEMBRANE SEMIPERMEABILE PENTRU EPURAREA APELOR UZATE CONȚINÂND POLUANȚI EMERGENȚI

Procedeul se referă la epurarea avansată a apelor uzate cu conținut de compuși organici greu biodegradabili din clasa poluanților emergenți proveniți din ape uzate municipale sau industriale. Procedeul de epurare avansată integrează procesele de degradare chimică și separare pe membrane semipermeabile și realizează distrugerea moleculelor de poluant sub acțiunea unui agent oxidant (apă oxigenată) în prezența unui catalizator într-o treaptă de oxidare catalitică, urmată de o treaptă de ultrafiltrare cu membrane semipermeabile în care are loc separarea suplimentară a moleculelor de poluanți care nu au reacționat în treapta anterioară, dar și reținerea catalizatorului în vederea recuperării. În funcție de caracteristicile apei uzate care necesită epurare și de cerințele de deversare sau de recirculare/reutilizare a apelor uzate, procedeul integrat poate fi implementat realizând mai întâi o concentrare a poluanților în treapta de ultrafiltrare pe membrane semipermeabile, urmând distrugerea acestora în etapa de oxidare catalitică. Acest din urmă caz se poate aplica, de exemplu și pentru finisarea calității concentratului rezultat de la treapta de ultrafiltrare.

Sunt cunoscute metode și procedee de epurare a apelor uzate foarte diverse, atât ca soluții tehnice, cât și ca aplicabilitate și performanțe. Astfel, în mod obișnuit, cel mai des utilizate procedee de epurare sunt reprezentate de procedee de epurare mecanică, urmate de epurarea biologică. Aceste metode, denumite generic convenționale, prezintă următoarele dezavantaje:

- de cele mai multe ori nu reușesc să elimine suficient de mult poluanții emergenți prezenți în apele uzate, astfel încât efluenții rezultați nu se încadrează în normele legale privind deversarea apelor uzate în receptori naturali sau pentru recircularea acestora;
- costurile de operare sunt ridicate, datorita consumului mare de energie și nămol rezultat (în epurarea biologică).

Procese de epurare avansată (de natură fizică, chimică sau combinate) reușesc să elimine din apele uzate municipale sau industriale poluanții care au un impact sever asupra mediului sau sănătății umane datorita caracterului lor cancerigen, mutagen și respectiv a toxicității acute și cronice ridicate și care de obicei se găsesc în apele uzate rezultate după epurarea biologică în concentrații foarte mici (de ordinul 10^{-3} - 10^{-6} g/l). Poluanții emergenți sunt definiți ca substanțe chimice naturale sau de sinteză care nu sunt monitorizate în mod obișnuit în mediu, dar care au potențialul să producă efecte negative ecologice sau asupra sănătății umane (Geissen et al., 2015). Poluanții emergenți sunt clasificați în peste 20 clase, după originea lor, și în multe cazuri, comportarea, transformarea și efectele eco-toxicologice nu sunt pe deplin înțelese. Principalele clase de poluanți emergenți sunt: substanțele farmaceutice, pesticidele, produșii secundari de dezinfecție, substanțele chimice de uz industrial și produșii de conservare a lemnului (<http://www.norman-network.net>).

Este cunoscut un procedeu de epurare avansată (CN102942270-A ; CN102942270-B) a apei provenite din industria petrochimică care consta în utilizarea unui catalizator pentru oxidarea catalitică și a unui flocluant, urmată de o treaptă de ultrafiltrare și o treaptă de osmoza inversă. Acest procedeu de epurare avansată prezintă dezavantajul că necesită două etape de filtrare (ultrafiltrare și osmoza inversă), plus o etapă de floclurare, ceea ce mărește complexitatea procesului și implică costurile de realizare și utilizare a instalației de epurare.

Problema tehnică pe care o rezolvă procedeul conform invenției constă în simplificarea procedurii de epurare avansată, cunoscută precum cea din brevetele CN102942270-A și CN102942270-B și în îmbunătățirea randamentelor (gradelor) de epurare pentru eliminarea poluanților de tip emergent prin aceea că este constituit din două etape: de distrugere prin oxidare catalitică a acestor compuși din apele uzate, prin transformarea lor în dioxid de carbon, apă și parțial și în molecule mai simple și de reținere prin ultrafiltrare pe membrane semipermeabile a materiilor solide în suspensie, coloizilor, a intermediarilor de reacție și compușilor nereacționați.

Procedeul integrat de epurare conform invenției poate fi aplicat cu succes pentru eliminarea poluanților emergenți din apele uzate, înlăturând dezavantajele procedeelor convenționale de epurare, prin aceea că este constituit din două etape succesive de epurare avansată, a căror ordine poate fi flexibil aleasă și care permit atât distrugerea chimică a poluanților emergenți, dar și separarea lor fizică din fluxul de apă uzată, ceea ce conduce atât la creșteri ale gradului de epurare, dar și la aplicarea procedurii pentru a elimina o varietate largă de poluanți din apele uzate din diferite industrii (petrochimică, celuloză și hârtie, chimică, biotehnologică, textilă). Mai mult decât atât, prin acest proces integrat se pot elimina și poluanți emergenți din apele uzate municipale ca de exemplu: produse de îngrijire personală, medicamente (inclusiv hormoni, steroizi, analgezice și antibiotice).

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- asigură grade de epurare ridicate pentru poluanții organici emergenți prezenți în apele uzate,
- poate fi cuplat cu ușurință cu treptele de epurare convenționale existente, caz în care eficiența epurării este și mai mare,
- configurația integrată, în trepte succesive de epurare, asigură o versatilitate și adaptabilitate ridicată a procedurii, prin aceea că în funcție de necesitățile de epurare, ordinea etapelor de epurare avansată (oxidare catalitică / ultrafiltrare) poate fi schimbată pentru a maximiza performanțele procesului.

În continuare este prezentat procedeul integrat oxidare catalitică – ultrafiltrare / ultrafiltrare – oxidare catalitică, în legătură cu figura 1 (Schema procedurii integrat de degradare chimică și separare pe membrane semipermeabile pentru epurarea apelor uzate conținând poluanți emergenți).

Procedeul integrat de oxidare catalitică și ultrafiltrare conține două etape de epurare avansată (figura 1). Apa uzată este alimentată din rezervorul 6 în reactorul catalitic 5 unde are loc etapa de oxidare catalitică. În reactorul catalitic 5 se introduce o soluție de acid sulfuric diluat din rezervorul 1 pentru modificarea pH-ului apei uzate, până la o valoare acidă de pH, cuprinsă în intervalul 2.5 -4; apoi se dozează suspensia acidă a catalizatorului din rezervorul 4 și, după stabilizarea valorilor de temperatură și pH, se adaugă în mod continuu o soluție de peroxid de hidrogen, de concentrație 30 – 50 % din rezervorul 3. Cantitatea totală de peroxid de hidrogen depinde de încărcarea organică a apei uzate și se va determina în laborator, într-un experiment prealabil. Doza de catalizator în masa de reacție va fi cuprinsă între 0.5 – 10 g catalizator/L. Reacția se conduce până la epuizarea oxidantului (peroxid de hidrogen). La final, se introduce, din rezervorul 2 cu ajutorul unei pompe de dozare, o soluție diluată de

hidroxid de sodiu, pentru neutralizarea acidității apei epurate, astfel încât pH-ul final să fie în intervalul 7-8. La această valoare de pH, ioni de Fe solubilizați în timpul procesului de oxidare, ce decurge în mediu acid, precipită sub forma hidroxizilor de Fe, cu formare de coloizi. Procesul de oxidare catalitică este urmărit cu ajutorul unui senzor de temperatură, al unui de pH și al unui senzor de peroxid de hidrogen.

Catalizatorul poate aparține uneia din următoarele categorii: argilă naturală conținând Fe, oxizi de Fe depuși pe argilă, argilă schimbată ionic cu Fe, argilă activată acid schimbată ionic cu Fe, oxizi de Fe depuși pe argilă activată acid, argilă naturală calcinată, argilă cu stâlpi micști conținând oxizi de Fe sau Cu, zeoliți sintetici sau naturali conținând Fe schimbat ionic, sub forma oxizilor de Fe depuși pe suport, sau substituiți izomorfic cu Fe, oxizi de Fe depuși pe alumină, oxizi de Fe depuși pe silice.

La finalizarea reacției de oxidare catalitică, după corectarea pH-ului, suspensia de apă epurată și catalizator este preluată cu ajutorul pompei 7 și pompată în modulul de ultrafiltrare 8 care conține membranele semipermeabile de ultrafiltrare. Randamentul procesului (gradul de epurare obținut) depinde în mod esențial de caracteristicile membranelor de ultrafiltrare utilizate și de modalitatea de realizare a curgerii în ultrafiltrare. În această situație, etapa de ultrafiltrare poate fi condusă atât în curgere de capăt (situație în care rezultă un singur curent de ieșire, permeat sau apă epurată) sau în curgere tangențială (cu scindarea curentului de alimentare la ultrafiltrare în 2 curenți de ieșire: permeatul – apă epurată și concentratul care se recircula înapoi în reactorul de oxidare catalitică). În configurația oxidare catalitică - ultrafiltrare, membranele de ultrafiltrare rețin o parte din moleculele de poluanți emergenți neoxidați, precum și o parte din compușii de reacție rezultați în treapta de oxidare catalitică, catalizatorul solid și coloizii de oxihidroxizi de fier, precipitați la pH neutru, rezultând astfel un efluent a cărui calitate permite deversarea în receptori naturali sau recircularea apelor uzate.

În configurația ultrafiltrare – oxidare catalitică, modulul de ultrafiltrare 8 este direct alimentat cu ajutorul pompei 7 cu apă uzată din rezervorul 6. În această situație, procesul de ultrafiltrare este condus în curgere tangențială, adică fluxul de intrare este separat în două fluxuri de ieșire: permeatul, care străbate membrana de ultrafiltrare și care reprezintă curentul de apă epurată (colectat prin drenul 10) și respectiv concentratul care conține toate speciile reținute pe membrana de ultrafiltrare. În această configurație, concentratul este trimis prin conducta 13 în reactorul de oxidare catalitică 5 unde are loc procesul de oxidare catalitică în prezența apei oxigenate, iar ulterior apa epurată este colectată prin drenul 14.

Parametrii procesului de ultrafiltrare sunt urmăriți cu ajutorul a doi senzori de presiune plasați înainte și după modulul cu membrane de ultrafiltrare, iar fluxul de permeat este măsurat cu ajutorul debitmetrului 9. Când valoarea fluxului de permeat, exprimat ca debit raportat la suprafața ariei membranelor de ultrafiltrare, scade sub o anumită valoare de prag pentru productivitatea sistemului, procesul trebuie oprit, iar membranele de ultrafiltrare trebuie curățate prin spălare în sens invers sau prin curățire chimică. Pentru aceasta se introduce apă demineralizată sau un agent de curățire chimică prin conducta **11**, iar apele de spălare sunt colectate prin drenul **12**.

Conform unui exemplu general de realizare a procedeului propus în configurația oxidare catalitică - ultrafiltrare, apa uzată este alimentată din rezervorul 6 printr-o conductă de alimentare în reactorul de oxidare catalitică 5, în care se introduce doza optimă de catalizator sub formă de pulbere (argilă modificată) și oxidantul, adică o soluție de peroxid de oxigen, având concentrația de 30-50%. În continuare se desfășoară procesul de oxidare catalitică în care poluanții organici persistenți sunt degradați în compuși cu moleculă inferioară și cu toxicitate mai redusă.

Au fost efectuate teste catalitice în vederea evaluării activității catalizatorilor realizate în următoarele condiții de reacție: pH= 3.5, temperatura de 30 și 50 °C, doza de catalizator 0,5 g/L, cantitatea de apă oxigenată fiind cantitatea stoechiometric necesară descompunerii complete a compușilor organici din apa uzată. În urma testelor efectuate au fost analizați următorii indicatori de calitate ai apei: carbon organic total (TOC), azot total (TN), fosfor total (P), azotiți (NO_2^-), azotați (NO_3^-), fier, cupru și fenoli. Rezultatele experimentale obținute demonstrează grade de epurare exprimate prin indicatorul Carbon organic total indicatorului TOC cuprinse între 6 și 41% în cazul temperaturii de 30°C și respectiv între 11 și 41 % la temperatura de 50°C. Pentru indicatorul de calitate TN aceste grade de epurare sunt cuprinse între 23 și 28% la 30°C și valori cuprinse între 12 și 34 % la 50°C. În cazul fosforului total s-au obținut grade de epurare cuprinse între 45% și 88 % atât la 30°C cât și la 50°C, iar în cazul azotaților 17 și 50% la 90°C și valori cuprinse între 2 și 50% la temperatura 50°C.

Gradul de epurare care prezintă eficiența eliminării fiecărui poluant s-a determinat, utilizând relația:

$$GE \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \ ,$$

în care:

Ci = concentrația inițială a probei determinată pentru indicatorul de calitate i

Cf = concentrația finală a probei determinată pentru indicatorul de calitate i

În continuare, apa parțial epurată este pompată cu ajutorul pompei 5 la o presiune cuprinsă între 1 și 2.5 bar în modulul de ultrafiltrare 8 care conține membranele semipermeabile de ultrafiltrare, caracterizate printr-o capacitate de retenție moleculară de 4000 – 6000 Da. Membranele de ultrafiltrare rețin catalizatorul sub formă de pulbere, coloizii de oxihidroxizi de Fe apăruiți în urma corectării de pH după oxidare dar și o parte din moleculele de poluanți emergenți nereacționate.

Rezultatele obținute în cadrul seriilor de teste de ultrafiltrare indică grade de epurare care pornesc de la 40% (exprimate prin indicatorul global CCO-Cr) și de 25% (în cazul indicatorului COT). Rezultatele obținute pe membrana de polieter sulfonă indică faptul că gradul de epurare exprimat prin indicatorul CCO-Cr și prin indicatorul COT scade în timp pe durata testelor de 4 ore, cele mai bune rezultate fiind obținute după 2 ore de operare continuă. Valorile gradelor de epurare (exprimate prin indicatorul COT) obținute la presiuni diferite nu arată o influență semnificativă a presiunii în domeniul studiat (1-2.5 bar). Valorile gradelor de epurare exprimate prin indicatorul CCO-Cr sunt mai sensibile față de variația presiunii, dar acest lucru poate fi pus pe seama metodei de analiză a indicatorului CCO-Cr, pentru valori foarte mici ale concentrației de poluanți emergenți.

REVENDICĂRI

Procedeul integrat de degradare chimică și separare pe membrane semipermeabile pentru epurarea apelor uzate continand poluanți emergenți realizat prin utilizarea unei etape de oxidare catalitică într-un reactor catalitic (5), și a unei etape de ultrafiltrare cu membrane semipermeabile într-un modul de ultrafiltrare (8), **caracterizat prin aceea că**, pentru creșterea gradului de epurare, oxidarea catalitică a emergenților are loc în prezența unui catalizator, cu reținerea pe membranele semipermeabile a moleculelor de poluant nereacționate, a oxihidroxizilor și a compușilor intermediari ai reacției de oxidare și a catalizatorului sub forma de pulbere.

Procedeul integrat de separare pe membrane semipermeabile de ultrafiltrare și degradare chimică prin oxidare catalitică pentru epurarea apelor uzate continand poluanți emergenți realizat prin utilizarea unei etape de ultrafiltrare cu membrane semipermeabile într-un modul de ultrafiltrare (8) și a unei etape de oxidare catalitică într-un reactor catalitic (5), **caracterizat prin aceea că**, pentru creșterea gradului de epurare, are loc ultrafiltrarea pe membranele semipermeabile a moleculelor de poluant, cu oxidarea catalitică a poluanților emergenți în prezența catalizatorului și a unui agent oxidant la pH acid.

DESENE

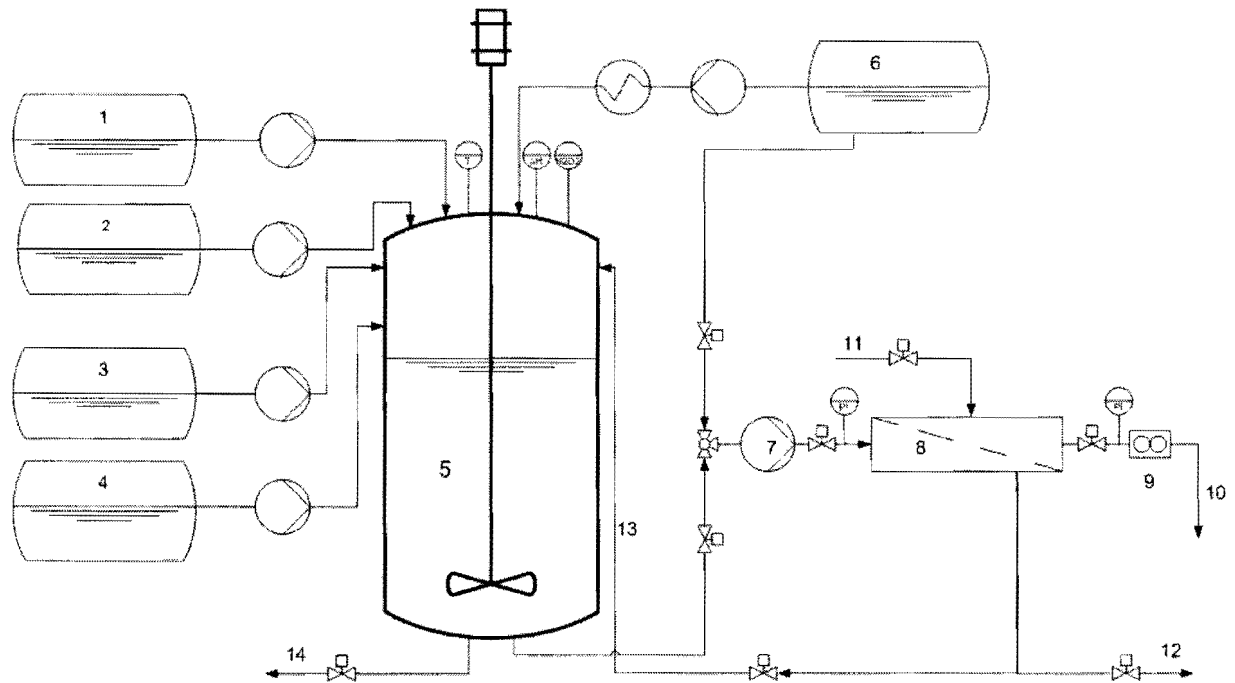


Figura 1