

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00536**

(22) Data de depozit: **28/07/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN  
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,  
BV, RO**

(72) Inventatori:  
• **VIȘA MARIA, STR. CLOȘCA NR.48,  
BRAȘOV, BV, RO;**

• **DUȚĂ-CAPRĂ ANCA,  
STR. ALBATROSULUI NR. 8, AP. 17,  
BRAȘOV, BV, RO;**  
• **VIȘA ION, STR.CLOȘCA NR.48, BRAȘOV,  
BV, RO;**  
• **MOLDOVAN MACEDON-DUMITRU,  
STR. LIVIU CORNEL BABEȘ NR. 13, BL. 15,  
SC. D, AP. 33, BRAȘOV, BV, RO;**  
• **NEAGOE MIRCEA, STR.MOLIDULUI  
NR.103, SĂCELE, BV, RO**

(54) **REACTOR TUBULAR ÎN FLUX CONTINUU PENTRU  
PROCESE SIMULTANE DE FOTOCATALIZĂ  
ȘI ADSORBȚIE ÎN SUSPENSIE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un reactor tubular vertical, în flux continuu, destinat epurării avansate a apelor uzate. Reactorul conform invenției cuprinde un subsistem (A) hidraulic, format din două tuburi (1 și 2) concentrice, de lungimi egale, transparente, dispuse între niște plăci plane (3 și 4) inferioară, de admisie, respectiv, superioară, de evacuare suspensie, și care asigură centrea și etanșarea frontală a tuburilor (1 și 2), niște conectori (5 și 6) hidraulici, un sistem (7) de asamblare ce fixează componentele (1...6), un subsistem (B) care cuprinde o sursă (8) de radiație, fixată pe interiorul a doi semicilindri (9a și 9b), precum și un subsistem (C) de fixare concentrică a subsistemelor (A și B), format din niște plăci (10 și 11) inferioară, respectiv, superioară și un cadru (12).

Revendicări: 4  
Figuri: 9

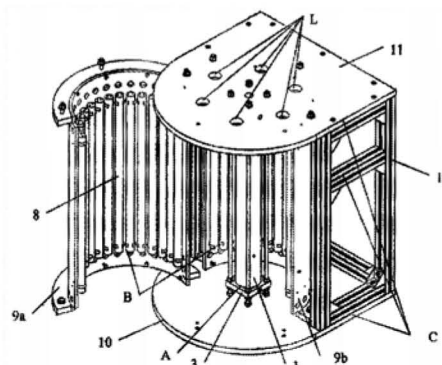


Fig. 2



**Reactor tubular în flux continuu pentru procese simultane de fotocataliză și adsorbție în suspensie**

OFICIUL DE STAT PENTRU BREVETE DE INVENȚII
Cerere de brevet de invenție
Nr. a. 2016 00536
Data depozit: 28-07-2016

**DESCRIEREA INVENȚIEI**

*Invenția se referă la un reactor tubular în flux continuu pentru procese simultane de fotocataliză și adsorbție bazate pe multi-materiale adsorbante și fotocatalitice aflate în suspensie, destinat epurării avansate (terțiare) a apelor uzate prin diminuarea concentrației unor poluanți din clase diferite (organici, metale grele), cu aplicație la scară de pilot sau industrială pentru micro-stații de epurare.*

*Este cunoscut un reactor de adsorbție cu coloană de adsorbție în flux continuu cu material adsorbant sub formă de peleți sau de inele rasching (Salem, A., Akbari Sene, R. Removal of lead from solution by combination of natural yeolite-kaolin-bentonite as a new low-cost adsorbent, J. Chem. Eng., 174 (2011) 619-628). Procesul de adsorbție se petrece pe suprafața peleiților sau a inelelor. Reactorul prezentat are următoarele inconveniente: un consum mare de pulbere adsorbantă pentru obținerea peleiților/inelurilor; un număr relativ redus de centri activi raportați la masa de adsorbant; cost ridicat al procesului de adsorbție generat de utilizarea formelor de peleți sau inele rasching cu proprietăți speciale (rezistente la apă, rezistență mecanică la șocuri) și care necesită instalații specializate de obținere.*

*Mai este cunoscut un reactor fotocatalitic în flux continuu cu fotocatalizator în suspensie de nanoparticule TiO<sub>2</sub>, care conține o sursă de radiație din spectrul vizibil plasată într-un tub central (Colpini, L.M.S. et al. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method, Dyes and Pigments 76 (2008) 525-529). Această soluție are următoarele dezavantaje: utilizează o singură lampă/sursă de radiație care nu poate asigura densități mari de iradiere; poate fi folosit doar pentru degradarea poluanților organici, foto-oxidabili; implică utilizarea unor filtre costisitoare de tip membrană pentru reținerea nanoparticulelor.*

*Mai este cunoscut un reactor încărcat cu inele rasching sau peleți în care are loc un proces simultan de adsorbție și de fotodegradare, utilizând o singură lampă de ultraviolete (UV) dispusă central într-un tub de cuarț transparent pentru radiația UV (Yeber, M. C., Rodriguey, J., Freer, J., Duran, N. Hector, D. Mansilla, Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO<sub>2</sub> and ZnO, J. Chemosphere 41 (2000) 1193-1197). Dezavantajul acestui reactor este că fotocataliza are o pondere redusă deoarece radiația luminoasă ajunge pe o suprafață restrânsă a materialului fotocatalitic, expusă sursei de radiație, procesele de adsorbție și fotocataliză sunt dezechilibrate temporal, conducând la îndepărtarea lentă a poluanților foto-oxidabili și deci la durate mari de proces.*

*Mai este cunoscut* că substraturile de tip pulberi adsorbante și fotocatalitice bazate pe cenuși de termocentrală și un oxid semiconductor cu proprietăți fotocatalitice sunt eficiente și ieftine (Visa, M., Bogatu, C., Duta, A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash, Journal Applied Surface Science, 256, (2010), 5486–5491). Procesul de epurare avansată a apelor uzate se desfășoară uzual în două etape principale succesive: suspensia de pulbere în apa uzată este circulată fără iradiere pentru atingerea echilibrului de adsorbție, apoi este supusă la iradierea în domeniile spectrale ultraviolet (UV) și vizibil (VIS) de diferite intensități până la obținerea apelor epurate care pot fi reintroduse în circuitul natural sau industrial. În timpul iradierii poluanții organici sunt oxidați fotocatalitic, iar poluanții anorganici continuă procesul de adsorbție. Parametrii monitorizați pentru optimizarea procesului în fiecare etapă sunt: pH-ul și compoziția apelor uzate, debitul suspensiei, timpul de contact, adaosul de substrat, tipul și intensitatea radiației. Randamentul de îndepărtare a poluanților din apele uzate este proprietatea de control utilizată pentru optimizarea parametrilor fotocatalizei/adsorbției pe substraturi heterogene. Din punct de vedere al performanței, sistemele disperse formate din amestecuri de pulberi de fotocatalizator și adsorbant, multi-material precum cenușă zburătoare (FA) + dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ) (Visa, M., Andronic, L. Duta, A., Fly ash-TiO<sub>2</sub> nanocomposite material for multi-pollutants wastewater treatment, J. of Environ. Manag., vol. 150 (2015) 336-343) sau FA + trioxid de wolfram ( $\text{WO}_3$ ) (Visa, M., Bogatu, C., Duta, A., Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis, J. of Hazardous Materials 289 (2015) 244-256) au un contact cu speciile de poluanți mult mai direct, iar numărul de centri activi disponibili este mai mare la aceeași cantitate de substrat. Pe substraturi de acest tip, cenușa are predominant rol de adsorbant, iar oxidul metalic semiconductor funcționează preponderent ca fotocatalizator.

*Mai este cunoscut* că la traversarea unui strat de apă, radiația cu lungime de undă  $\lambda > 560$  nm este absorbită aproape în totalitate pentru grosimi ale stratului de apă  $h > 20$  mm. Radiația cu  $\lambda < 560$  nm are o transmitanță ridicată (>90%) pentru  $h \approx 20$  mm și scade sub 80% pentru  $h \approx 40$  mm. Cu creșterea grosimii stratului apos se obține o scădere tot mai accentuată a transmitanței și implicit poate conduce la durate foarte mari ale procesului de fotocataliză la  $h > 40$  mm (Pope, R.M. and E.S. Fry, Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. App.l Opt, 1997. 36(33): p. 8710-23; Jonasz, M., Fournier, G. Light Scattering by Particles in Water: Theoretical and Experimental Foundations: Theoretical and Experimental Foundations. 2011: Elsevier Science).

*Problema tehnică pe care o rezolvă invenția* este simplificarea tehnologiei și a instalației de epurare avansată în flux continuu a apelor uzate prin realizarea simultană a proceselor de fotocataliză și adsorbție într-un singur reactor.

Reactorul tubular în flux continuu *soluționează problema tehnică* prin realizarea **simultană** a proceselor de fotocataliză și adsorbție în suspensie, **într-un singur reactor vertical**, utilizând pentru fotocataliză o sursă controlată de iradiere (intensitate și spectru de radiație), adaptată tipului de poluant, distribuită concentric la exteriorul unui ansamblu de două tuburi verticale concentrice, transparente pentru radiația UV și VIS, un circuit hidraulic care asigură deplasarea cu viteză controlată între tuburile reactorului a suspensiei de multi-materiale adsorbante și fotocatalitice, adaptate tipului de poluant, care asigură o eficiență energetică ridicată prin îndepărtarea simultană de poluanți foto-oxidabili și adsorbabili cu viteze de proces relativ egale.

Reactorul tubular în flux continuu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- simplifică construcția instalației de epurare, prin aceea că procesele în flux continuu de fotocataliză și adsorbție în suspensie au loc simultan într-un singur reactor tubular vertical;
- prin utilizarea de pulberi micro-metrice de multi-material pentru fotocataliză și adsorbție se asigură și recuperarea ușoară a acestora, prin filtrare mecanică;
- realizează epurarea apelor uzate care conțin poluanți din diferite clase (ca de exemplu poluanți organici, metale grele etc.) prin adaptarea intensității și compoziției spectrale a sursei de iradiere la tipul de poluanți, a vitezei de curgere și a combinației de multi-materiale adsorbante și fotocatalitice.
- poate fi utilizat într-o micro-stație de epurare în flux continuu fără recirculare prin înserierea mai multor reactoare, ca de exemplu în cazul unor ape uzate cu concentrații reduse de poluanți.
- poate funcționa și cu radiație solară prin îndepărtarea subsistemului de iradiere artificială pentru a permite accesul radiației solare la suspensia din zona tubulară a reactorului

*Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu figurile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 și 9:*

- *fig.1*, reprezentare CAD 3D a reactorului de epurare avansată;
- *fig.2*, reprezentare CAD 3D a reactorului de epurare avansată în configurația deschisă a subsistemului de radiație;
- *fig.3*, reprezentare CAD 3D a subsistemului hidraulic al reactorului;
- *fig.4*, reprezentare CAD 3D a subsistemului hidraulic al reactorului secționat transversal;
- *fig.5*, reprezentare CAD 3D a unei plăci plane de admisie/evacuare cu două canale circulare;
- *fig.6*, reprezentare CAD 3D a unei plăci plane de admisie/evacuare secționată cu două plane verticale perpendiculare după traseul X-X;

- *fig.7*, reprezentare CAD 3D a unei plăci plane de admisie/evacuare cu canale circulare multiple;

- *fig.8*, schemă de principiu a unei instalații de epurare avansată a apelor uzate prin procese simultane în flux continuu de fotocataliză și adsorbție în suspensie într-un singur reactor;

- *fig.9*, reprezentare CAD 3D a instalației de epurare avansată.

Reactorul tubular vertical în flux continuu, *conform invenției*, în legătură cu *fig. 1..7*, conține un subsistem **A** hidraulic vertical destinat deplasării contra-gravitaționale cu viteză controlată a unei suspensii în strat de grosime fixă sau reglabilă în trepte, care să prevină depunerea gravitațională a particulelor de multi-material fotocatalitic și adsorbant, de exemplu  $TiO_2$  (fotocatalizator) + cenușă (adsorbant), un subsistem **B** de generare a radiației luminoase utilizată în procesul de descompunere fotocatalitică a poluanților, dispus la exteriorul subsistemului **A** hidraulic, un subsistem **C** de fixare concentrică a subsistemelor **A** și **B**.

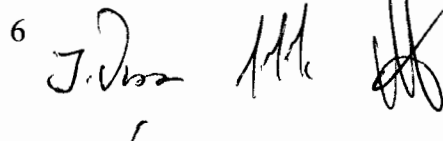
Subsistemul **A** hidraulic este format dintr-un tub **1** exterior și un tub **2** interior cu diametrul mai mic decât al tubului **1**, de lungimi egale și dispuse concentric pe verticală, realizate din materiale cu un coeficient ridicat de transmitanță a radiației din spectrul ultraviolet (UV) și vizibil (VIS), de exemplu cuarț. Centrarea relativă și etanșarea frontală a celor două tuburi **1** și **2** se realizează prin intermediul a două plăci **3** și **4** plane de capăt, prevăzute pe o suprafață orizontală cu niște canale **D** și **E** circulare concentrice având adâncime mai mică decât grosimea plăcii, lățimea egală cu grosimea tuburilor și diametrele medii egale cu diametrele medii ale tuburilor **1** și **2**, în care sunt introduse niște elemente **F** de etanșare circulare, de exemplu garnituri plate sau inele din cauciuc, cu dimensiuni corespunzătoare dimensiunilor canalelor **D** și **E**. În canalele **D** ale celor două plăci **3** și **4** este introdus tubul **1** exterior, iar tubul **2** interior în canalele **E**. Pentru a permite modificarea grosimii stratului de suspensie dintre tuburile **1** și **2** într-un interval  $h = 10...30$  mm, pentru care se obține o bună transmitere a radiației în suspensia apoasă și se evită supraîncălzirea suspensiei, plăcile **3** și **4** pot fi prevăzute cu mai multe canale **E** concentrice (*fig. 7*) și respectiv reactorul dispune de mai multe tuburi **2** interioare cu dimensiuni corespunzătoare acestor canale **E**. Plăcile **3** și **4** au niște găuri **G** de admisie/evacuare a suspensiei în/din spațiul dintre tuburile **1** și **2**, care sunt distribuite echiunghiular și au axa înclinată în intervalul  $\alpha = 10^\circ...30^\circ$ , (*fig. 6*), față de axa reactorului tubular, în plan tangențial la cercul de dispunere a găurilor **G**. Această înclinare a axei găurilor **G** conduce la deplasarea contra-gravitațională combinată de translație și rotație a suspensiei și implicit la un grad ridicat de omogenitate a curgerii în masa suspensiei din reactor, în regim turbulent la limita laminarului, evitând astfel apariția zonelor de stagnare a fluidului care favorizează depunerea pe placa **3** inferioară a particulelor de multi-material aflat în suspensie. Plăcile **3** și **4** pot avea găurile **G** străpunse, caz în care se poate realiza conectarea directă a acestora la circuitul hidraulic exterior,

cu ajutorul unor conectori hidraulici multipli, sau pot fi conectate prin intermediul unor găuri **H** înfundate cu axa dispusă într-un plan orizontal al plăcii, fig. 6. Legătura hidraulică între gaura **H** și instalația hidraulică externă se poate realiza prin elemente de conectare **5, 6**, de exemplu ștuțuri, fixate și etanșate în gaura **H**. Tubul interior **2** poate avea peretele interior reflectorizant pentru radiația VIS și UV, de ex. placat cu o folie de aluminiu, care contribuie astfel la creșterea nivelului de radiație din masa suspensiei prin reflexia radiației care ajunge la tubul **2** interior. Tuburile **1** și **2** asamblate cu plăcile **3** și **4** sunt solidarizate cu ajutorul unor elemente **7** de asamblare, precum șurub-piuliță, dispuse periferic între plăcile **3** și **4**, în care sunt realizate găurile **I** de trecere, fig. 3 și 4. Adaptarea vitezei de curgere a suspensiei în reactor la vâscozitatea apei uzate și a tipului și dimensiunilor particulelor de multi-material fotocatalitic și absorbant utilizat (dimensiuni uzuale de 20-40 μm pentru particule care să fie relativ ușor filtrabile) se realizează prin utilizarea în circuitul hidraulic extern a unei pompe hidraulică **J** și un regulator **K** de debit, fig. 8 și 9. Compoziția particulelor de multi-material se configurează din condiția de asigurare a unor viteze relativ egale de proces (fotocataliză și adsorbție), cu eficiențe comparabile.

Subsistemul **B** de generare a radiației necesare în procesul de fotocataliză se compune dintr-o sursă de radiație distribuită concentric cu subsistemul hidraulic **A** și pe înălțimea tuburilor **1** și **2**, formată din mai multe lămpi **8** electrice tubulare interschimbabile de radiație vizibilă (VIS) și / sau ultravioletă (UV), distribuite echidistant și conectate în paralel la sursa de energie electrică prin niște circuite individuale prevăzute cu comutator electric. Sursa de radiație poate include numai lămpi de radiație vizibilă (100% VIS), numai lămpi de radiație ultravioletă (100%UV) sau combinații de lămpi VIS și UV, realizând astfel o compoziția spectrală (%VIS, %UV) în trepte adaptată optimal poluanților constituenți ai apei uzate din reactor. Cu ajutorul comutatoarelor electrice se pot conecta/deconecta individual lămpile subsistemului **B** și astfel se realizează ajustarea în trepte a intensității radiației generate între 100% (intensitate maximă, toate lămpile activate, rezultă epurare cu proces intensiv de fotocataliză) și 0% (toate lămpile deconectate de la sursa de energie electrică, se obține epurare numai prin adsorbție, în absența fotocatalizei). Lămpile **8** sunt fixate pe interiorul unui ansamblu suport cilindric, format dintr-un semicilindru **9a** față și un semicilindru **9b** spate, de exemplu cu ajutorul unor brățări de prindere care pot permite deplasarea radială a lămpilor **8** pentru reglarea distanței dintre lămpi și subsistemul **A**. Semicilindrii **9a** și **9b** sunt prevăzuți la partea inferioară și superioară cu orificii de aerisire radiale pentru evacuarea căldurii generate de sursa de radiație și cu două flanșe cu găuri de fixarea la bază a subsistemului **B**. Pentru a direcționa majoritar radiația generată de lămpile **8** către **A**, suprafața interioară a semicilindrilor **9a** și **9b** poate fi reflectorizantă sau poate avea atașate elemente reflectorizante dispuse în spatele lămpilor **8**.

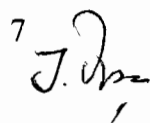
Subsistemul **C** de fixare concentrică a subsistemelor **A** și **B** se compune dintr-o placă **10** inferioară, o placă **11** superioară și un cadru **12** de fixare a plăcilor **10** și **11**. Plăcile **10** și **11** sunt prevăzute cu niște găuri de fixare, dispuse pe cercuri concentrice care să permită asamblarea concentrică a subsistemelor **A** și **B**, de exemplu prin asamblări filetate. Placa **11** superioară poate avea prevăzute găuri **L** de aerisire amplasate în zona dintre cercurile cu găuri de fixare.

Reactorul tubular vertical în flux continuu, conform invenției, în legătură cu fig. 8 și 9, poate fi inclus într-o instalație de epurare formată din următoarele componente: un rezervor **M** extern pentru suspensia de apă uzată-particule active, omogenizată cu ajutorul unui agitator **N**, de exemplu sistem cu pale acționat electric, o pompă hidraulică **J**, un regulator **K** de debit, un debitmetru **O** două racorduri **P** și **Q** de preluare probe, în care racordul **Q** poate fi utilizat și pentru golirea instalației, un dezaerisitor **R**. Monitorizarea parametrilor de proces se poate realiza cu ajutorul unor senzori conectați la un sistem de achiziție date și, în cazul unei instalații automatizate, la un sistem de control pentru reglarea automată optimală a parametrilor de proces: un senzor **S** de temperatură amplasat la intrarea în subsistemul **A** și a unui senzor **T** de temperatură poziționat la ieșirea din **A**, pentru măsurarea temperaturii suspensiei, a unui senzor **U** de temperatură situat în spațiul dintre **A** și **B** pentru măsurarea temperaturii aerului din incinta reactorului, a unor senzori **V** de radiație (UV, VIS) pentru măsurarea intensității radiației care ajunge la nivelul tubului **1**.



## REVENDICĂRI

1. Reactor tubular vertical în flux continuu, conform invenției, *caracterizat prin aceea că* este compus din două tuburi (1) și (2) concentrice de lungimi egale, transparente pentru radiația din spectrul vizibil și ultraviolet, în care tubul (2) are diametrul mai mic decât cel al tubului (1), dispuse între o placă (3) plană inferioară de admisie și o placă (4) plană superioară de evacuare, care asigură centrarea și etanșarea frontală a celor două tuburi (1) și (2) prin intermediul unor canale (D) și (E) circulare concentrice și unor elemente de etanșare (F), în care placa (3) permite admisia suspensiei între cele două tuburi (1) și (2), iar placa (4) evacuarea suspensiei prin intermediul unor găuri (G) distribuite echiunghiular și cu axa înclinată în intervalul  $10^{\circ} \dots 30^{\circ}$  față de axa reactorului tubular, în plan tangențial la cercul de dispunere a găurilor, a unor găuri de colectare (H) și a unor conectori hidraulici (5) și (6), un sistem de elemente de asamblare (7) pentru fixarea componentelor subansamblului (1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6), o sursă (8) de radiație cu intensitate și spectru reglabile, distribuită concentric în exteriorul și pe înălțimea tubului (1), fixată pe interiorul unui ansamblu de doi semicilindri (9a) și (9b), prevăzuți în partea inferioară și superioară cu niște orificii de aerisire pentru evacuarea căldurii generate de sursa de radiație, un subansamblu (C) format dintr-o placă (10) inferioară, o placă (11) superioară cu niște orificii de aerisire și un cadru (12) destinat fixării concentrice a ansamblului (7a) și (7b) în raport cu ansamblul (1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6)-(7).
2. Reactor tubular vertical în flux continuu, conform revendicării 1, *caracterizat prin aceea că* tubul (2) interior poate fi realizat într-o gamă de diametre, iar plăcile (3) și (4) sunt prevăzute cu mai multe canale circulare concentrice (E) de diametre corespunzătoare diametrelor tubului (2), pentru a permite modificarea grosimii stratului de suspensie dintre tuburile (1) și (2) în intervalul 10...30 mm.
3. Reactor tubular vertical în flux continuu, conform revendicării 1, *caracterizat prin aceea că* sursa (8) de radiație este formată dintr-o succesiune de lămpi electrice tubulare interschimbabile de radiație vizibilă (VIS) și / sau ultravioletă (UV), cu comutator electric pentru fiecare lampă pentru a permite ajustarea în trepte a intensității și compoziției spectrale (de la 100%VIS la 100%UV) a radiației generate.
4. Reactor tubular vertical în flux continuu, conform revendicării 1, *caracterizat prin aceea că* tubul (2) și semicilindrii (9a) și (9b) pot avea peretele interior reflectorizant pentru radiația VIS și UV, contribuind astfel la amplificarea radiației în zona activă a reactorului.





28-07-2016

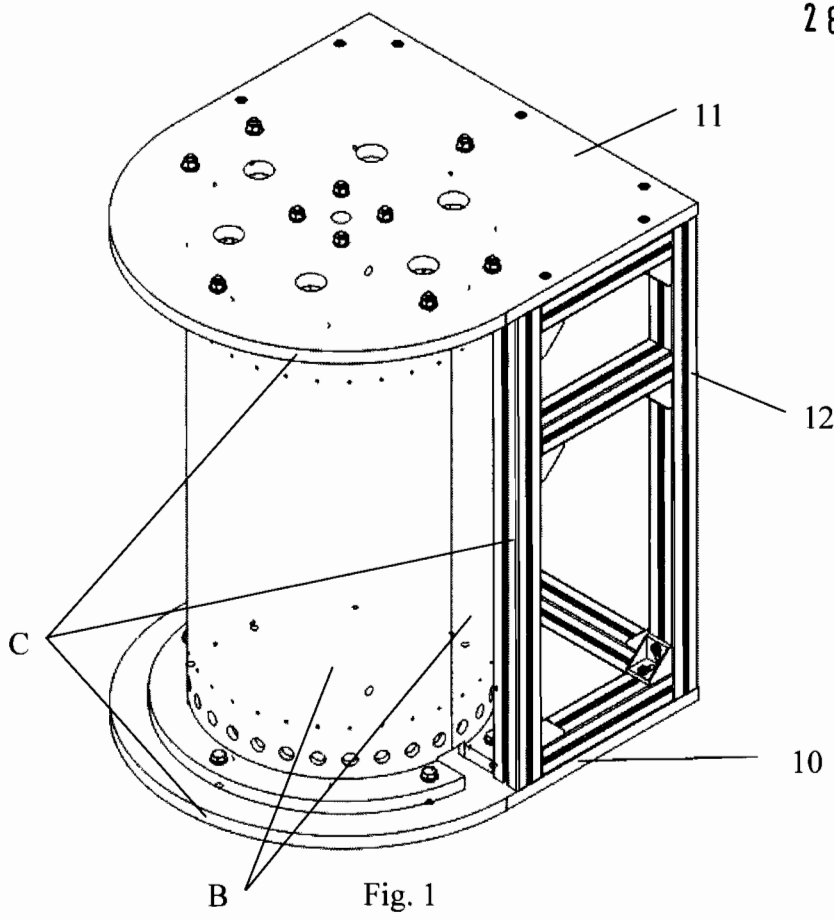


Fig. 1

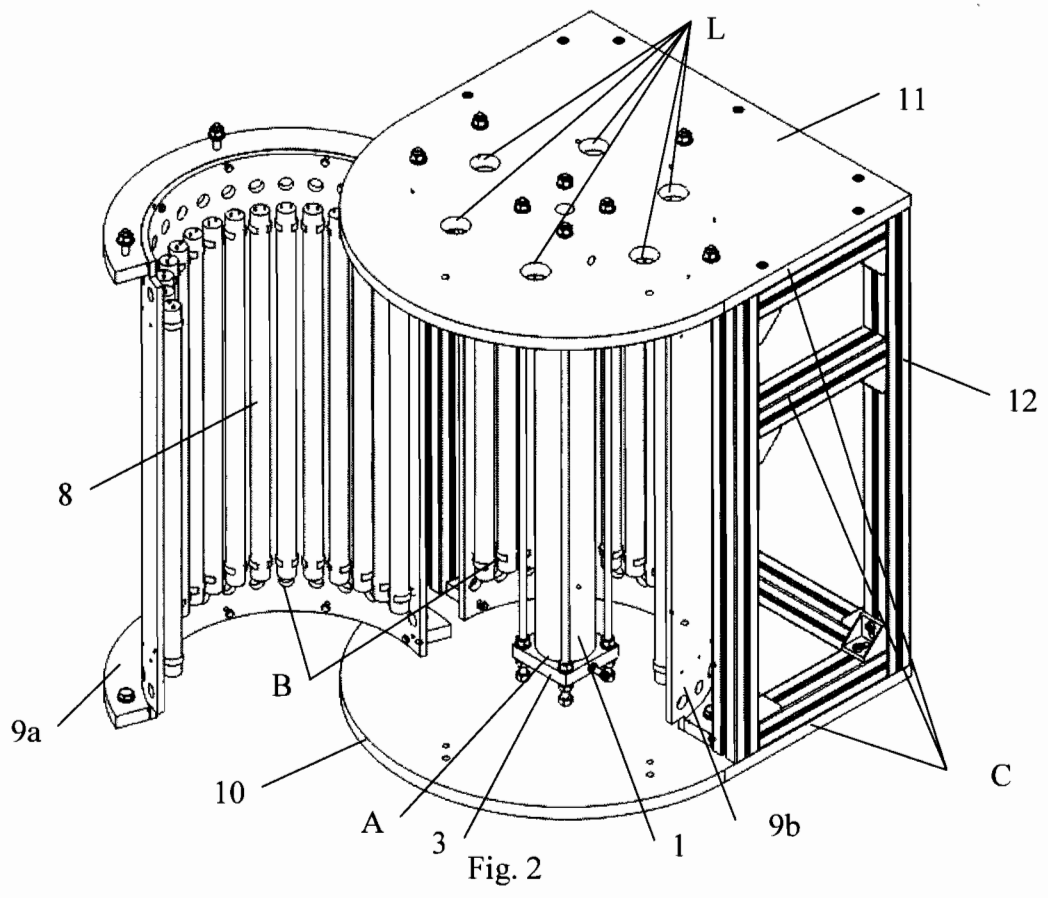


Fig. 2

*Handwritten signature*

*Handwritten text: 8 J. P. M. H.*

28-07-2016

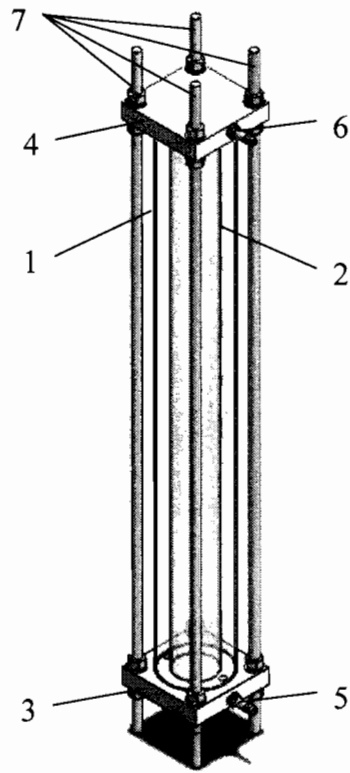


Fig. 3

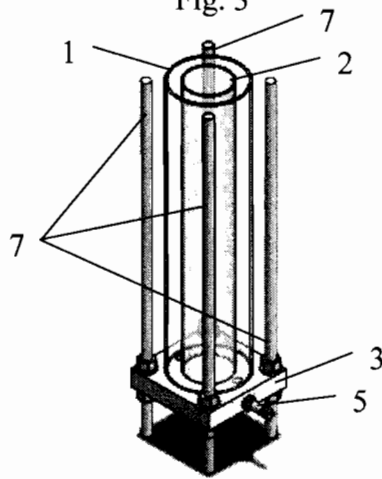


Fig. 4

*Handwritten signature*

AWD 9 J. D. M. H. H.

28-07-2016

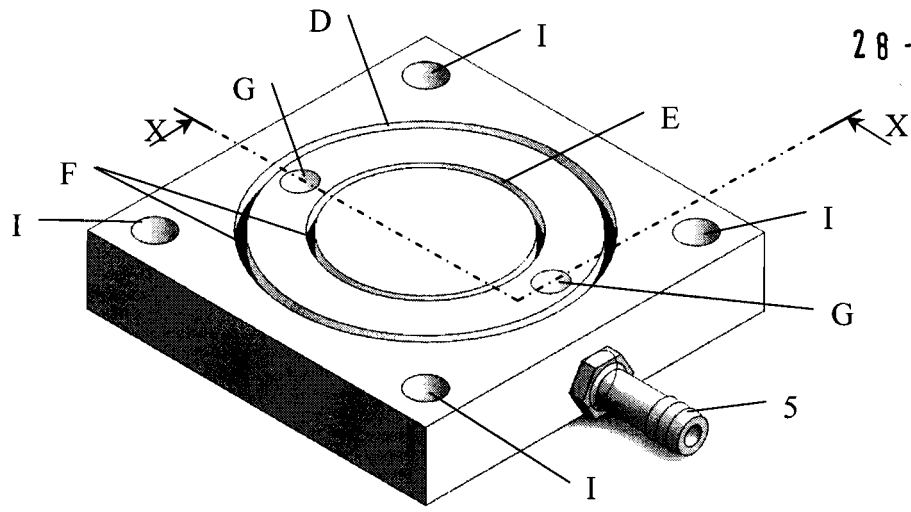


Fig. 5

sectione X-X

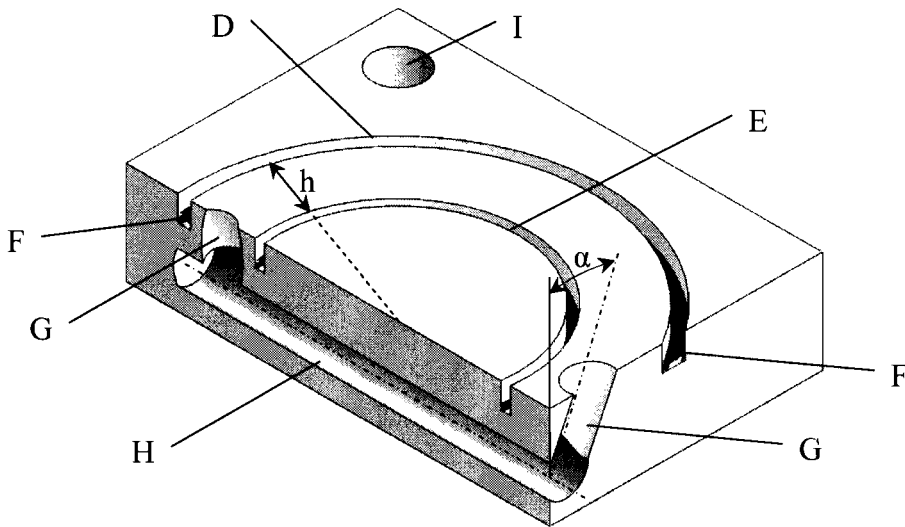


Fig. 6

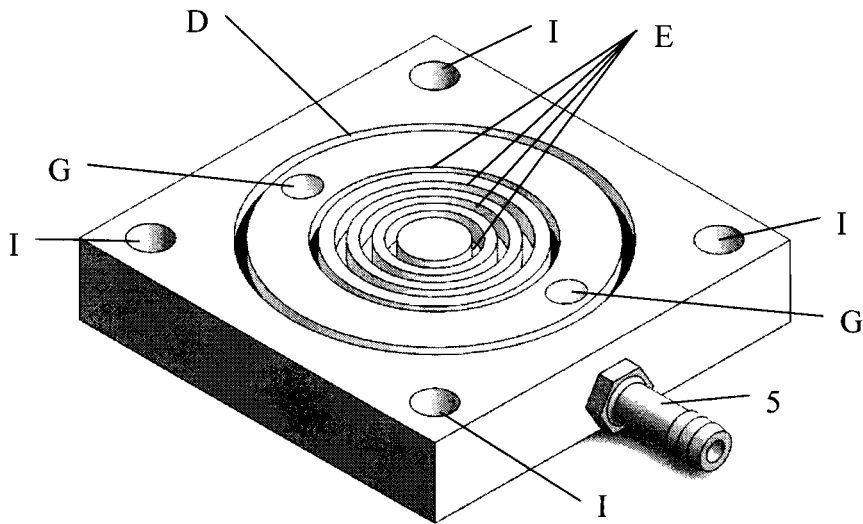


Fig. 7

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signatures and text]*  
10 J. J. M. H.

28-07-2016

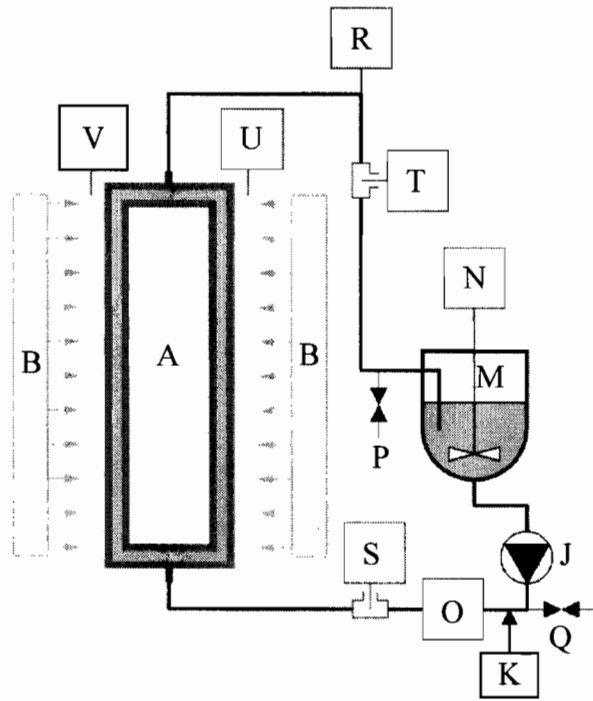


Fig. 8

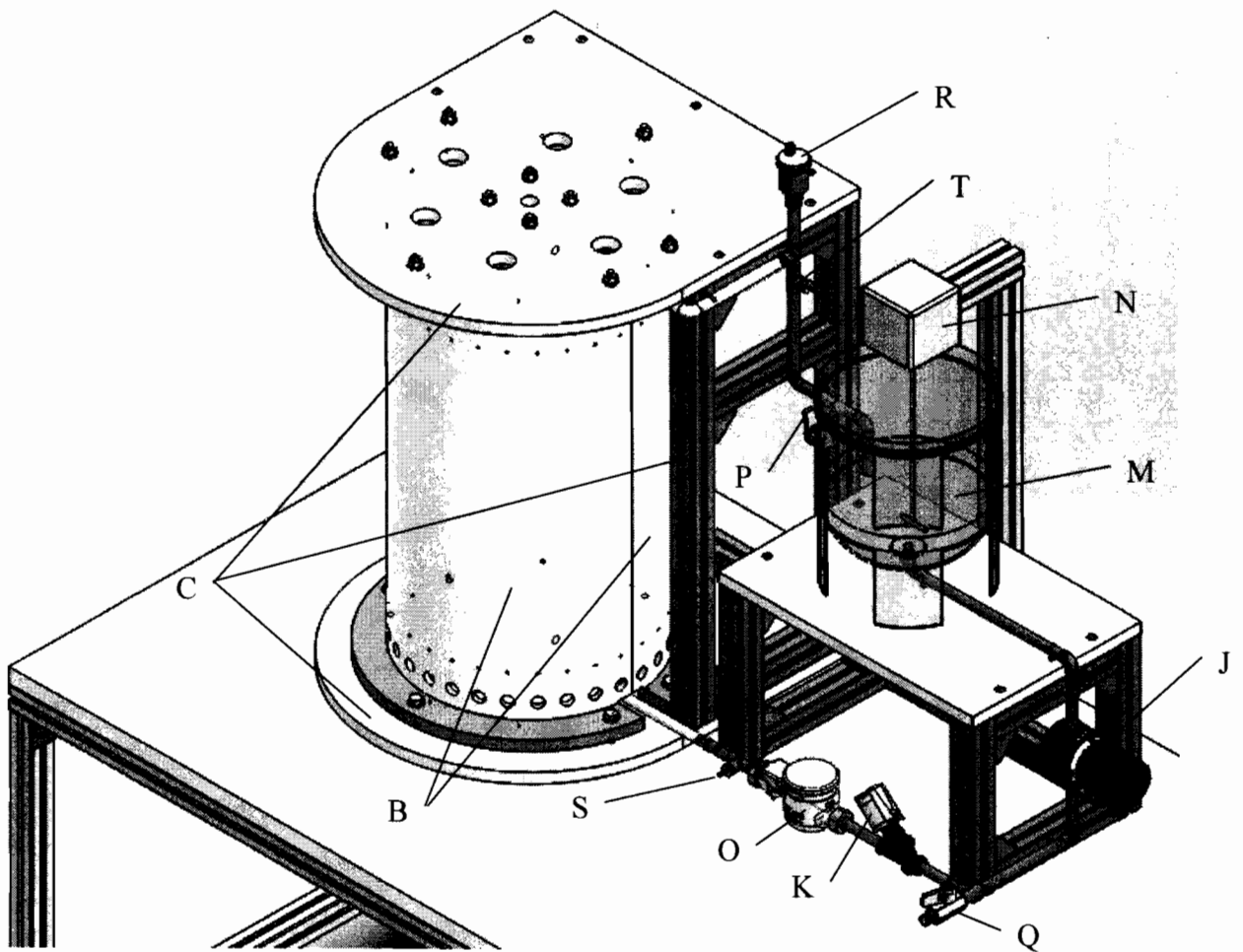


Fig. 9

*refin*

*AWD*

*J. D. ...*