



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00961**

(22) Data de depozit: **05/12/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2021** BOPI nr. **9/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **AQUATIM S.A., STR.GHEORGHE LAZĂR  
NR.11/A, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **MANEA FLORICA,  
STR. SURORILE MARTIR CACEU NR. 14,  
BL. C4/A, AP. 17, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **BODOR KATALIN, STR. RECOLTEI  
NR. 10, BL. E12, ET. 3, AP. 13, TIMIȘOARA,  
TM, RO;**  
• **VLAICU ILIE, STR. PINDULUI NR. 40,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **LUNGAR NICOLETA,  
INTRAREA LUGOJULUI NR. 21, SC. B,  
ET. 3, AP. 8, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **POP ANIELA, STR.AVRAM IANCU NR.58,  
SC.A, ET.3, AP.10, SATU MARE, SM, RO;**  
• **PODE RODICA, STR. FICUSULUI NR.19,  
AP.4, GIROC, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**JELENA RADJENOVIC ȘI DAVID L.  
SEDLAK, "CHALLENGES AND  
OPPORTUNITIES FOR  
ELECTROCHEMICAL PROCESSES AS  
NEXT-GENERATION TECHNOLOGIES  
FOR TREATMENT OF CONTAMINATED  
WATER", ENVIRONMENTAL SCIENCE &  
TECHNOLOGY, 15 SEPTEMBRIE 2015;  
WO 2008/078273 A1; US 5938915**

(54) **PROCEDEU PENTRU TRATAREA APEI ÎN SCOP POTABIL**

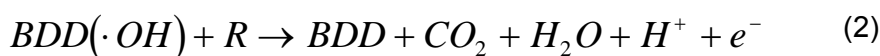
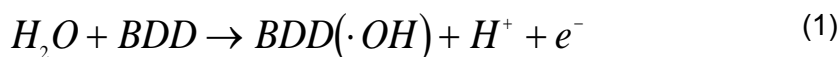


# RO 132097 B1

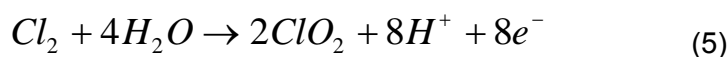
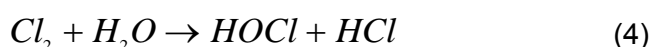
1           Invenția se referă la elaborarea unui procedeu de tratare avansată a apei potabile în  
2 etape succesive de procesare într-o instalație de tip sistem modular ale cărei componente  
3 principale sunt un electrolizor cu electrozi de diamant dopat cu bor cuplat parțial (maximum  
4 30% ) cu o unitate de osmoză inversă, și care poate fi utilizat pentru epurarea avansată a  
5 efluenților industriali și reziduali sau pentru epurarea avansată a apelor uzate municipale.

6           Se cunoaște aplicarea celulei electrochimice cu electrozi de diamant dopat cu bor în  
7 metode de epurare a apelor reziduale sau uzate municipale [**Alvarez-Pugliese C.E.;**  
8 **Marriaga-Cabrales N.; Machuca-Martinez F., Evaluation of Electrochemical Reactors**  
9 **as a New Way to Environmental Protection 2014, 79-95; Fuji Photo Film Co Ltd.,**  
10 **EP1477458; Permelec Electrode Ltd., EP1522526; Windsor Scientific Ltd., Hali, C.,**  
11 **Dawes, K., WO/2008/078273].**

12           Electrodul de diamant dopat cu bor este cunoscut ca fiind unul dintre cele mai pro-  
13 mițătoare materiale de electrod utilizat în special în procesul de electrooxidare avansată  
14 datorită următoarelor caracteristici ale acestuia: randament ridicat de curent, stabilitate elec-  
15 trochimică, stabilitate la coroziune chiar și în medii foarte corozive, suprafața inertă din punct  
16 de vedere a proceselor de adsorbție și implicit, de colmatare și fereastra largă de potențial  
17 care favorizează descărcarea O<sub>2</sub> și producerea radicalilor hidroxil care permit degradarea  
18 completă a compușilor organici [**Fujishima A.; Einaga Ya.; Rao T.N.; Tryk D.A. Diamond**  
19 **Electrochemistry, Elsevier, Tokyo - Amsterdam, 2005, 449].** Majoritatea studiilor cu privire  
20 la utilizarea celulei de electroliză cu electrozi de diamant dopat cu bor fac referire la procese  
21 de oxidare avansată aplicate pentru epurarea apei reziduale [**Cañizares P.; Hernández-**  
22 **Ortega M.; Rodrigo M.A.; Barrera-Diaz, C.E.; Roa-Morales, G.; Sâez, C. Jornal of**  
23 **Hazardous Materials, 2008, 164, 120; Brillas E.; Garcia-Segura S.; Skoumal M.; Arias**  
24 **C. Chemosphere, 2010. 79(6), 605]** și la dezinfecția acesteia [**XH2O Solutions Private**  
25 **Ltd., WO/2012/017445].** Procesul electrochimic cu electrozi de diamant dopat cu bor constă  
26 în oxidarea mediată de către radicalii hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) generați la anod ca și radicali hidroxil slab  
27 adsorbiți la suprafața electrodului (reacția 1), care conduc la degradarea oricărei molecule  
28 organice care ajunge în această zonă producând CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O (reacția 2). Pe lângă  
29 substanțele  
30 organice, acest sistem poate oxida și specii anorganice (cianura, amoniu, azotit, etc).



33           Este cunoscut faptul că, în funcție de matricea apei asupra căreia se aplică procesul  
34 electrochimic cu electrozi de BDD, în timpul procesului de tratare a apei se pot forma și alte  
35 specii oxidante care îmbunătățesc procesul de oxidare: ozon, sulfat și persulfat. În prezența  
36 anionului clorură, se generează Cl<sub>2</sub> și acidul hipocloros (conform reacțiilor 3 și 4), care au rol  
37 și de agent de dezinfecție.



# RO 132097 B1

Se cunosc aplicații ale procesului electrochimic cu electrozi de diamant dopat cu bor în oxidarea avansată a unor poluanți organici specifici din ape reziduale și pentru dezinfectia apei [Permelec Electrode Ltd., EP1522526; Windsor Scientific Ltd., Hali, C; Dawes, K., WO/2008/078273; Condias GmbH., DE102008047148 A1]. Dezanvantajul metodelor prezentate constă în necesitatea unei conductivități minime pentru asigurarea operării în condiții optime a celulei de electroliză, care conduce la o salinitate prea ridicată a apei tratate. Din acest motiv, nu s-a raportat integrarea celulei de electrooxidare în tehnologia de tratare a apei în scop potabil.

Procesul de osmoză inversă (RO) este un proces cu utilizări dese în desalinizarea apei (Arba J.W.; Zocolante G.V.; Wood J.H.; Ganzi G.C., US 20026398965; Gsell, G.V., US 2004 6679988). Totuși, aplicarea acestui proces pentru întreg debitul de apă duce la îndepărtarea și a altor specii dizolvate a căror prezență îi conferă apei o calitate îmbunătățită și impune costuri ridicate de operare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de tratare avansată a apei în scop potabil, care să permită îndepărtarea în condiții de performanță ridicată din apa tratată a mai multor tipuri de poluanți/impurități, în special a încărcării organice, amoniului, azotitului și azotatului și a microorganismelor, prin procesarea într-o instalație modulară care are în componența sa un electrolizor echipat cu electrozi de diamant dopat cu bor cuplat parțial (maximum 30%) cu o unitate de osmoză inversă și poate fi ușor adaptat diferitelor tipuri de surse de apă potabilă.

Procedeul pentru tratarea apei în scop potabil conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- versatilitate largă, permite îndepărtarea în condiții de performanță ridicată din sursele de apă subterană a mai multor tipuri de poluanți/impurități, în special a încărcării organice, amoniului, azotitului și azotatului și a microorganismelor, prin reacții de electrooxidare, electroreducere și electrodezinfectie;

- operare simplă și posibilitatea de control a parametrilor de calitate pentru apa tratată;

- aplicabilitate pentru o varietate mai largă de tipuri de apă, în funcție de utilitatea acestora: potabilă, reziduală, uzată;

- posibilitate de aplicare ca sistem singular sau integrat într-un flux tehnologic complex pentru diminuarea sau chiar eliminarea încărcării de amoniu, azotiți, azotați, materie organică și microorganisme.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura care reprezintă:

- fig. 1, schema bloc a sistemului modular pentru aplicarea procedeuului pentru tratarea apei în scop potabil conform invenției.

Procedeul pentru tratarea apei în scop potabil conform invenției se realizează în următoarele etape:

- în apa de tratat, folosind un injector **3**, se dozează soluție de NaCl folosită în etapa următoare ca reactiv pentru a îi asigura acesteia o conductivitate de minimum 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  necesară funcționării eficiente a unui electrolizor **6** folosit în etapa următoare pentru tratarea apei;

- se trece apa prin electrolizorul **6** cu electrozi de diamant dopat cu bor **7**, asigurându-se funcționarea acestora în condiții optime pentru tipul de apă tratată astfel încât să se asigure eliminarea eficientă a azotatului prin electroreducere simultan cu eliminarea încărcării organice, amoniului și azotitului prin electrooxidare și prezența în electrolizorul **6** a ionilor de

# RO 132097 B1

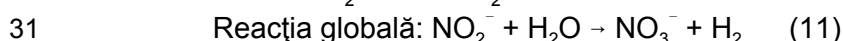
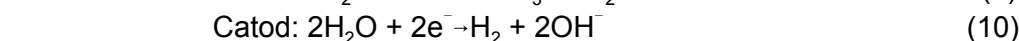
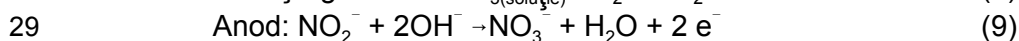
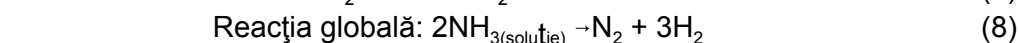
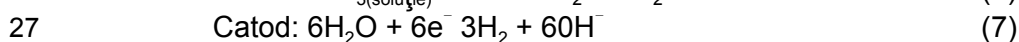
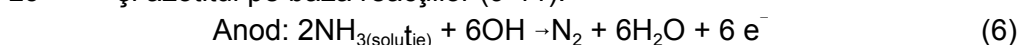
1 clorură care facilitează generarea unor agenți dezinfectanți și eliminarea microorganismelor  
2 prin electrodezinfecție. Se controlează debitul apei care alimentează electrolizorul pentru a  
3 asigura prezența apei, în mod continuu, în electrolizor;

4 - la intervale de timp regulate, se prelevează probe din apa tratată și se controlează  
5 parametrii necesari funcționării optime a electrolizorului și parametrii de evaluare a calității  
6 apei: încărcare organică, amoniu, azotit, azotat, clorură, sodiu. Dacă parametrii de evaluare  
7 a calității apei nu se încadrează în limitele impuse, electrozii se activează electrochimic *in*  
8 *situ* prin schimbarea polarității sursei de curent;

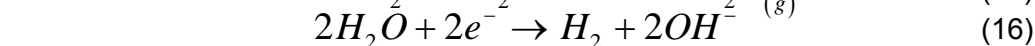
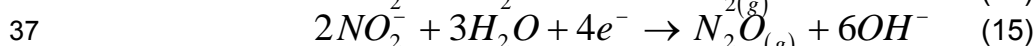
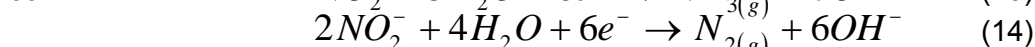
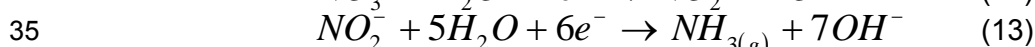
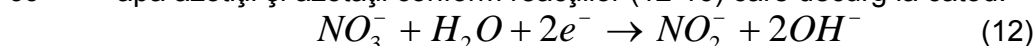
9 - pentru diminuarea concentrației de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  o parte din apa astfel tratată este  
10 dirijată printr-o buclă de întoarcere, (9) + (10) + (11) + (12), unde trece printr-o unitate de  
11 osmoză inversă 11 care reține și alți contaminanți organici și anorganici funcție de  
12 membrana folosită, debitul fracțiunii de apă tratată ce este antrenată în bucla de întoarcere  
13 fiind controlat prin reglajul debitului unei pompe 10. Se alimentează rezervorul de stocare  
14 prin amestecarea apei electrolizate cu cea trecută prin osmoza  
15 inversă.

16 Celula electrochimică cu electrozi de diamant dopat cu bor, care reprezintă elementul  
17 central al sistemului modular folosit pentru aplicarea procedurii propus, poate fi operată  
18 specific funcție de caracteristicile de calitate și compoziția apei ce urmează a fi tratată: fie  
19 doar ca celula de electrooxidare, fie doar ca celula de electroreducere, sau ca celula  
20 electrochimică în care alternează cele două procese de oxidare și reducere. Funcționarea  
21 celulei este comandată de către polaritatea aplicată electrolizorului, în regim galvanostatic  
22 la densitate de curent de 25-100 mA/cm<sup>2</sup>.

23 Prin funcționarea electrolizorului ca și celula de electrooxidare pot fi îndepărtați din  
24 apă: substanța organică dizolvată pe baza reacțiilor (1) și (2), amoniu pe baza reacțiilor (6-8)  
25 și azotitul pe baza reacțiilor (9-11).



32 Prin funcționarea electrolizorului ca și celula de electroreducere pot fi îndepărtați din  
33 apă azotiții și azotații conform reacțiilor (12-16) care decurg la catod.



39 În plus, prin operarea electrolizorului ca și celula de electrooxidare, prezența clorurii  
40 fie din matricea apei sau din soluția de NaCl adăugată ca reactiv, poate oferi un efect supli-  
41 mentar de electrodezinfecție prin inițierea unor reacții (3-5) generatoare a unor agenți cu  
42 efect germicidal.

43 Se dă în continuare un exemplu de aplicare a procedurii pentru tratarea apei în  
44 scop potabil conform invenției care folosește un sistem modular constituit din electrolizorul  
45 6 cu electrozi de diamant dopat cu bor 7 alimentat cu apa brută printr-o pompă 1, în care se  
46 dozează printr-un injector 3 soluție de NaCl dintr-un rezervor 4, soluție care se amestecă cu  
47 apa brută în valva de amestecare 2 și care este trecută printr-un control de debit 5 astfel  
48 încât, la intrarea în electrolizor, apa de tratat să prezinte o conductivitate de minimum  
49 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

# RO 132097 B1

Sistemul de tratare astfel constituit permite îndepărtarea mai multor tipuri de poluanți/impurități din apa tratată. Prin operarea electrolizorului ca și proces de electrooxidare se asigură condițiile de îndepărtare avansată a încărcării organice, amoniului și azotitului, asigurând în același timp și treapta de dezinfecție prin introducerea în sistem a NaCl la concentrația care să asigure conductivitatea de operare de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Excesul de clorură și respectiv sodiu față de concentrația maxim admisă prin legislație se va îndepărta în etapa finală, prin cuplarea parțială (maximum 30%) cu unitatea de osmoză inversă. Prin inversarea polarității celulei de electrooxidare, se asigură condiții atât de curățare a suprafeței electrozilor de eventualele depuneri dar și condiții de electroreducere care asigură îndepărtarea azotatului din apă. Astfel, prin aplicarea succesivă a polarității anodice cu cea catodică, se asigură condiții de nitrificare/denitrificare electrochimică, proces caracterizat de performanță ridicată în îndepărtarea din sursele de apă subterană a amoniului, azotitului și azotatului.

Prezența clorurii în apa de tratat, preexistentă în apa brută sau din dozarea apei de tratat cu soluția de NaCl folosită ca reactiv, generează agenți de dezinfecție conform reacțiilor (3-5) care distrug microorganismele asigurând funcția de dezinfecție a apei.

La ieșire din electrolizor, pe lângă parametrii de control ai calității apei (încărcare organică, amoniu, azotit, azotat, microorganismele) se determină și anionul clorură și cationul sodiu prelevând apa astfel tratată prin ștuțul de golire **8** și, în funcție de valorile determinate, maximum 30% din apa electrolizată este preluată printr-o conductă **9**, cu ajutorul unei pompe **10** și trecută printr-o unitate de osmoză inversă **11** din care, prin conducta **12**, ajunge în rezervorul de stocare **14** împreună cu restul de apă electrolizată trecută printr-o conductă **13**.

Filtrul unității de osmoză inversă va fi ales în funcție de încărcarea nedorită a apei după trecerea prin electrolizor. Durata de utilizare a acestuia crește datorită faptului că doar o parte a apei tratate va fi trecută prin filtrul de osmoză. Funcție de membrana folosită, unitatea de osmoză inversă **11** poate reține și alți contaminanți organici și anorganici, încă prezenți în apa tratată, astfel încât la final încărcarea de amoniu, azotiți, azotați, organică și de microorganismele, să fie sub concentrația maximă admisă (CMA) impusă prin legislație.

Debitul fracțiunii de apă tratată ce este antrenată în bucla de întoarcere poate fi controlat prin reglajul debitului pompei **10**. Din rezervorul de stocare **14**, apa este distribuită prin conducta **15** ca și apă tratată.

Sistemul modular compus din electrolizorul echipat cu electrozi de diamant dopat cu bor asistat parțial de modulul de osmoză inversă folosit pentru aplicarea procedurii propusă conform invenției permite tratarea avansată a apei în scop potabil putând fi ușor adaptat diferitelor tipuri de surse de apă de tratat.

Pentru aplicarea soluției tehnice descrise a fost realizată o instalație pilot a cărei funcționare a confirmat performanțele procedurii propusă în eliminarea poluanților (contaminanților) din apa de tratat: încărcare organică, amoniu, azotiților și azotaților și microorganismele care, în plus, s-a dovedit a fi foarte eficientă pentru îndepărtarea Fe și Mn din apele subterane pe baza procesului de oxidare rapidă a acestora și decantarea precipitatelor rezultate, sub formă de oxihidroxizi de fier și mangan.

# RO 132097 B1

## Revendicare

1

3

5

7

9

11

13

15

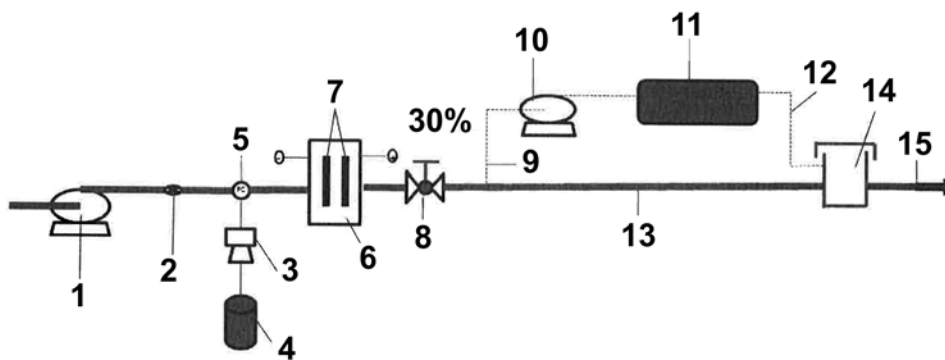
17

Procedeu de tratare a apei în scop potabil într-un sistem modular compus dintr-un electrolizor (6) cu electrozi de diamant dopat cu bor (7) și o unitatea de osmoza inversă (11), caracterizat prin aceea că, în apa supusă tratării se dozează, printr-un injector (3) plasat înainte de intrarea într-un electrolizor (6), o soluție de NaCl pentru a se asigura o conductivitate de minimum 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  necesară funcționării eficiente a electrolizorului (6), la o densitate de curent de minimum 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  și inversând polaritatea aplicată unor electrozi de diamant dopat cu bor (7) la fiecare 10 min de electroliză, condiții în care are loc eliminarea azotatului prin electroreducere simultan cu eliminarea încărcării organice, amoniului și azotitului prin electrooxidare și prezența în electrolizorul (6) a ionilor de clorură care facilitează generarea unor agenți dezinfectanți și eliminarea microorganismelor prin electrodezinfecție iar apoi pentru diminuarea concentrației de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ , o parte din apa astfel tratată este dirijată printr-o buclă de întoarcere, (9) + (10) + (11) + (12), unde trece printr-o unitate de osmoză inversă (11) care reține și alți contaminanți organici și anorganici în funcție de membrana folosită, debitul fracțiunii de apă tratată antrenată în bucla de întoarcere fiind controlat prin reglajul debitului unei pompe (10).

(51) Int.Cl.

**C02F 1/461** (2006.01),

**C02F 101/16** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 404/2021