



## DESCRIEREA INVENȚIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. a 2017 oc 764  
Data depozit ..... 28-09-2017

*Titlul invenției:*

### **INSTALAȚIE PILOT MOBILĂ MODULARĂ PENTRU TRATAREA APELOR REZIDUALE CU AJUTORUL ENERGIEI SOLARE**

**Daniel URSU, Radu BĂNICĂ, Terezia NYARI, Petru NEGREA , Marinela  
MICLAU, Viorel SASCA, Alexandru HEDEȘ**

*Domeniul tehnic: Epurarea apelor reziduale*

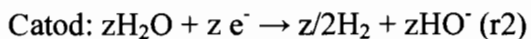
Invenția se referă la o **instalație pilot mobilă modulară** de purificare a apelor reziduale prin procesul de electrocoagulare cu utilizarea unor module separate care ajută la creșterea randamentului energetic al celulei de electrocoagulare. Modulele separate pentru creșterea eficienței energetice a celulei de electrocoagulare asigură: recuperarea hidrogenului produs în procesul de electrocoagulare; producerea de hidrogen prin fotocataliză folosind hidrogen sulfurat recuperat din deșeuri datorat fermentației anaerobe utilizând energie solară, într-un ciclu închis; conversia hidrogenului (recuperat din procesul de electrocoagulare și/sau produs prin fotocataliză) în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie; conversia energiei solare direct în energie electrică utilizând un panou fotovoltaic; introducerea energiei electrice obținute de la pila de combustie și panoul fotovoltaic în sistem, asigurând o parte din consumul energetic al celulei de electrocoagulare.

*Stadiul tehnicii*

Electrocoagularea este o metodă electrochimică de tratare a apelor poluate care utilizează fenomenul electrocoroziunii anozilor de sacrificiu (în general din aluminiu sau fier) pentru generarea în apă a cationilor metalici care produc coagularea. Din reacția electrochimică, la catodul celulei de electrocoagulare se degajă și hidrogen sub formă de bule [1].

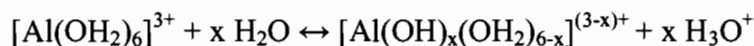
Etapele principale ale procesului electrocoagulării sunt:

**Etapa 1.** Electrosolubilizarea electrozilor cu eliberarea ionilor metalici. Celula de electrocoagulare este, de fapt, o celulă electrochimică în care au loc reacțiile:



Întrucât cel mai des ca anod solubil se folosește aluminiul,  $z$  ia valoarea 3. În cazul utilizării fierului ca anod solubil,  $z$  ia valoarea 2 [2, 3]. Oxidarea fierului bivalent la fier trivalent poate avea loc atât electrochimic cât și pe baza oxigenului dizolvat în apă [4, 5].

**Etapa 2.** Reacția chimică între ionii metalici și ionii hidroxil cu formarea coagulanților duce la formarea unor specii chimice capabile să se adsorbă pe particulele coloidale (pentru a le neutraliza din punct de vedere electric și a le destabiliza) și la formarea flocoanelor de hidroxizi metalici pe care se vor adsorbi alte specii chimice (metale grele, specii anionice care conțin sau nu metale, molecule sau macromolecule de substanțe organice etc.) aflate în stare solubilizată care se doresc a fi îndepărtate. În cazul utilizării aluminiului ca și coagulant, au loc următoarele reacții de deprotonare a acvacationului de aluminiu:



**Etapa 3.** Destabilizarea particulelor coloidale și adsorbția lor pe hidroxizii metalici formați.

Acest proces de adsorbție duce la comprimarea dublului strat electric și neutralizarea electrică a particulelor. Un alt mecanism de extragere a particulelor solide este cel de agregare neselectivă a particulelor coloidale de flocoane, “sweep flocculation”, aceste particule fiind efectiv „măturate” („swept”) din mediu de către hidroxidul de aluminiu amorf [6].

**Etapa 4.** Sedimentarea coagulantului și a materiilor adsorbite pe acesta. Există o strânsă legătură între viteza de sedimentare a nămolului și volumul de flocculant. Din punct de vedere practic, s-a observat că nămolul produs prin procedeul de electrocoagulare este mai dens decât cel produs prin procedeul de coagulare clasică, timpul de sedimentare al primului fiind mai redus. Cantitatea de șlam rezultată în procesul electrocoagulării va fi mai mică [7], la fel ca și costurile implicate de manipularea și depozitarea acestuia.

Recuperarea hidrogenului produs în procesul de electrocoagulare și transformarea lui în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie pentru creșterea randamentului celulei de electrocoagulare nu a fost încă realizat la nivel de instalație

pilot ci doar propus ca alternativă pentru eficientizarea procesului de electrocoagulare. Astfel, Phalakornkule și colaboratorii [8] au studiat procesul recuperării hidrogenului produs la catod în procesul de electrocoagulare arătând ca prin captarea (cu un randament cuprins între 89 și 94%) și transformarea hidrogenului în energie electrică (cu un randament de 50%), consumul energetic al procesului de electrocoagulare poate fi compensat cu 8,5 - 13 %. Deoarece consumul energetic crește cu scăderea conductivității apei, pot fi obținute randamente mai mari de 13% în recuperarea energiei pentru apele având conductivitate ridicată.

G. Mouedhen și colaboratorii au demonstrat faptul că o creștere a concentrației de ioni  $Cl^-$  de la 0 la 61 ppm conduce la scăderea tensiunii de electroliză de la 47 la 7 V și, deci, la micșorarea puternică a consumului energetic. Creșterea conductivității soluției la creșterea concentrației de NaCl de la 0 la 600 ppm este de doar 1.22 mS/cm (de la 1.71 la doar 2.93 mS/cm), ea nefiind cauza principală a scăderii tensiunii [9]. Scăderea tensiunii se datorează coroziunii de tip pitting a aluminiului [10] prin dizolvarea stratului oxidic ce pasivează anozii.

De asemenea, documentul **US2017/0217809A1** se referă la o instalație mobilă de tratare a apei reziduale folosind un process continuu iar documentul **AU2017/201329A1** se referă la o instalație de eliminare a sulfizilor și metalelor solubile cum ar fi calciul din apele reziduale cu ajutorul metodei de electrocoagulare. Aceste două tipuri de instalații au dezavantajul că hidrogenul obținut nu este valorificat iar alimentarea se face de la rețeaua de energie electrică. Documentul **WO 2008/147165A1** se referă la o instalație de tratare a apelor uzate prin electrocoagulare unde hidrogenul rezultat la catod din electroliza apei se folosește pentru a destabiliza particulele de poluant care sunt colectate în partea de sus a reactotului.

**Instalația pilot mobila modulara** conform invenției de față elimină dezavantajele procedeelelor menționate mai sus, asigurând o eficientizare ecologică a procesului pe mai multe căi, după cum rezultă din cele ce urmează.

### ***Problemă tehnică***

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este creșterea eficienței energetice a procesului de purificare a apelor reziduale prin procesul de electrocoagulare utilizând soluții ecologice sustenabile.

Soluțiile propuse pentru rezolvarea problemei tehnice sunt:

1. Realizarea unei **instalații pilot mobile modulare** de purificare a apei reziduale prin procesul de electrocoagulare cu utilizarea unor module separate care ajută la creșterea randamentului energetic al celulei de electrocoagulare.

2. Realizarea unui modul pentru recuperarea hidrogenului produs în procesul de electrocoagulare.

3. Realizarea unui modul pentru producerea de hidrogen prin fotocataliză cu ajutorul energiei solare folosind fie hidrogen sulfurat recuperat din deșeuri datorat fermentației anaerobe într-un ciclu închis, fie substanțe chimice comerciale ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

4. Realizarea unui modul pentru conversia hidrogenului (recuperat din procesul de electrocoagulare și/sau produs prin fotocataliză) în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.

5. Realizarea unui modul utilizând panouri fotovoltaice pentru producerea de energie electrică direct din energie solară.

6. Introducerea energiei electrice obținute de la pila de combustie și panoul fotovoltaic în sistem prin intermediul convertoarelor DC/DC (24...28 VDC / 2...12 VDC) și/sau stocarea energiei electrice cu ajutorul unor acumulatori, asigurând o parte din consumul energetic al celulei de electrocoagulare.

7. Recuperarea energiei termice reziduale din captatorul solar și/sau din instalația de răcirea a fotoreactorului prin conectarea lor la uscătorul de nămol al celulei de electrocoagulare pentru uscarea nămolului rezultat din procesul de electrocoagulare (micșorarea umidității nămolului sub 65%).

### ***Funcționarea instalației***

**Schema-bloc a instalației pilot mobile modulare** conform invenției este prezentată în **figura 1** și ea funcționează după cum urmează :

1. Celula de electrocoagulare constă dintr-o baterie de anodi și catodi, formată din plăci metalice cu dimensiuni specifice, confecționate din tablă de aluminiu sau fier. Pentru electrozii de aluminiu se utilizează tabla de aluminiu comercial de puritate 95-99%, iar pentru cei din fier se utilizează oțel nealiat, cu o grosime cuprinsă între 1-3 mm.

Numărul de electrozi este cuprins între 8 și 20. În cazul legării în paralel a acestora, jumătate funcționează ca și anodi, iar jumătate ca și catodi. În cazul înșeriilor

electrozilor, primul și ultimul funcționează ca anod, respectiv catod, iar ceilalți au o față care funcționează ca anod și una care funcționează ca și catod. Distanța între electrozi este cuprinsă între 4-40 mm.

Celula de electrocoagulare necesită o sursă de energie cu nivel de reglare al curentului electric cuprins între 0-60 A, respectiv o densitate de curent de 0-100 A/m<sup>2</sup>.

În cazul legării electrozilor în paralel, tensiunea poate varia între 2 și 12 V, funcție de conductivitatea soluției, a distanței dintre electrozi și apariției fenomenului de pasivare. În cazul montării electrozilor în serie tensiunea poate varia între 10-60 V, funcție de conductivitatea soluției, a distanței dintre electrozi și apariției fenomenului de pasivare.

2. Energia electrică necesară poate fi furnizată de către:

- rețeaua de energie electrică prin intermediul convertoarelor AC/DC (240 VCA / 2...12 VDC);
- panouri fotovoltaice prin intermediul convertoarelor DC/DC (24...28 V DC / 2...12 V DC);
- baterii de acumulare încărcate de la panourile fotovoltaice și/sau pila de combustie și/sau rețeaua de energie electrică.

3. Plăcile metalice care constituie anozii funcționează ca “electrozi de sacrificiu”. În acest proces de electrocoagulare, electrozii vor fi “sacrificați”, ei se vor solubiliza, generând ioni metalici ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$ ) la anod, catodul fiind responsabil de descărcarea hidrogenului gazos și generarea ionilor de hidroxil. Ioni metalici generați „în situ”, în apă, neutralizează încărcarea particulelor în suspensie, conducând spre coagularea particulelor în suspensie. Suspensiile solide se vor îndepărta sub formă de nămol prin precipitare sau prin flotație. Avantajul flotării este conținutul de umiditate mai scăzut al nămolului generat.

4. Nămolul flotat conține de cele mai multe ori substanțe organice biodegradabile: uleiuri, grăsimi, rășini etc. Acest nămol are o umiditate mai mică decât nămolul decantat. Nămolul separat trebuie să fie uscat, la o umiditate sub 65% pentru a putea fi depozitat. Pentru uscarea nămolului poate fi utilizată energia termică reziduală din captatorul solar și/sau din instalația de răcire a fotoreactorului.

5. Nămolul biodegradabil poate fi introdus într-un fermentator anaerob din care se va obține biogazul. Biogazul trebuie purificat de o serie de substanțe odorizante și corozive cum este hidrogenul sulfurat, care poate fi valorificat prin utilizare în procesul de producere fotocatalitică a hidrogenului.

6. Hidrogenul format în celula de electrocoagulare poate fi separat și captat în

vederea recuperării energiei, fie sub formă de energie electrică (în pile de combustie), fie sub formă de energie termică (în procese de ardere).

7. Sistemul de răcire a fotoreactorului este conectat la uscătorul de nămol pentru micșorarea umidității nămolului sub 65%.

### ***Avantajele invenției***

**Instalația pilot mobilă modulară** conform invenției prezintă avantajul că este mobilă, funcționează autonom, este ecologică și utilizează mai multe module pentru creșterea eficienței energetice, astfel:

1. Celula de electrocoagulare este proiectată astfel încât asigura un contact optim între coagulant și apă într-un volum redus al instalației, nefiind nevoie de sisteme de agitare pentru omogenizare ca în cazul coagulării clasice.
2. O siguranță mult mai mare la manipularea metalului (ca sursa de coagulant), aluminiul și fierul metalic putând fi stocat în condiții mai puțin restrictive decât sarurile metalice.
3. Recuperarea hidrogenului produs în procesul de electrocoagulare și/sau produs prin fotocataliza utilizând hidrogenul sulfurat recuperat din deșeuri datorat fermentației anaerobe utilizând energie solară într-un ciclu închis și conversia hidrogenului în energie electrică printr-o pilă de combustie.
4. Posibilitatea utilizării cu randament ridicat a curentului continuu produs de panourile fotovoltaice și/sau pilele de combustie datorită absenței transformatoarelor redresoare curent alternativ – curent continuu din sistem.

### ***Exemplu***

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la celula de electrocoagulare pentru îndepărtarea poluanților, coloranților și a metalelor grele din apele sintetice.

Celula de electrocoagulare utilizată are un volum de 1,1 litri, cu un număr de 8 electrozi (4 anodi și 4 catodi) montați în paralel. Sursele de tensiune utilizate au fost:

- rețeaua națională de energie electrică (240 V AC), o sursă de curent constat (AC/DC) tip Axio MET-3005DBL AX-3 care permite o reglare a curentului între 0.....10A.

- panouri fotovoltaice KYOCERA K0235GH-2PB 26.8-29.8V, convertor DC/AC Danfoss Triple Lynux TLX 12.5kW și o sursă de curent constant (AC/DC) tip Axio MET-3005DBL AX-3 care permite o reglare a curentului între 0.....10A.
- panou fotovoltaic IBC Solar tip IBC PolySol, 30.2-37.4 V și o sursă de curent constant (construcție proprie) care permite o reglare a curentului între 0.....10A.

În cadrul testelor s-au utilizat densități de curent cuprinse între 10-60 A/m<sup>2</sup>.

S-au obținut randamente de îndepărtare a poluanților din ape sintetice cuprinse între 98-99,9% în cazul coloranților, iar în cazul metalelor grele între 50 ... 99.9 % (de ex. pentru stronțiu 98.5 ... 99.9%, iar pentru cesiu de 46 ... 81%). Pentru îndepărtarea uleiurilor și grăsimilor din apă prin electrocoagulare s-a obținut o eficiență a îndepărtării cuprinsă între 85 ... 95%. În cazul substanțelor organice solubile în apă gradul de îndepărtare s-a situat între 45-55%.

Umiditatea nămolului separat a fost cuprinsă între 80-98%. Pentru depozitarea acestuia este necesară reducerea umidității sub 65% prin utilizarea diverselor surse de energie termică (energia solară, gaze de ardere, agentul termic utilizat la răcirea fotoreactorului etc.)

Pentru determinarea influenței intensității curentului de electroliză asupra concentrației reziduale a uleiului, s-a plecat de la o concentrație inițială de 1000 mg/L. Rezultatele obținute sunt prezentate în **figura 2**. Se observă faptul că la intensitatea de 3A concentrația reziduală este minimă, de 62 mg/L, iar gradul de eliminare este maxim ajungând la valori de 94% la un timp de flotație de 12 minute. În concluzie, condițiile de lucru pentru eliminarea uleiurilor din apele uzate sunt: intensitate curent  $I = 3A$  și timp de staționare  $t = 12$  minute la o suprafață totală a electrozilor de 840 cm<sup>2</sup> densitatea de curent este de 0,357 A/m<sup>2</sup>.

În **figura 3** este prezentat graficul tratării prin electrocoagulare a unei ape uzate cu conținut de coloranți din componența cernelurilor, folosind o intensitate a curentului de 3A. Se observă o viteză ridicată de îndepărtare a pigmentilor cu adsorbția etapizată a acestora din apa uzată. Astfel, se observă după 7 minute apariția spectrului asemănător cu cel al apei distilate, ceea ce indică îndepărtarea completă a coloranților și pigmentilor din apa uzată tratată prin electrocoagulare.



În **tabelul 1** sunt prezentate datele experimentale pentru tratamentul unei ape uzate sintetice cu conținut de metale grele, folosind o densitate de curent de  $38.8 \text{ A/m}^2$ , în prezența de  $0.2\text{g/L NaCl}$ . S-a obținut o eficiență de 98-99.9%.

Pentru calculul **producției de hidrogen** s-a folosit legea lui Faraday, unde s-a luat în calcul un current de  $3\text{A}$  și un timp de 15 minute:

$$m_{H_2} = \frac{M}{zF} * I * t$$

$$m_{H_2} = \frac{2}{2 * 96500} * 3 * 900 = 0.028\text{gH}_2$$

$$V_{H_2} = \left(\frac{0.028}{2}\right) * 22.4 = 0.313\text{L}$$

unde  $M$ =masa moleculară;

$z$ = nr. De electroni implicați în process;

$F$ = ct. lui Faraday= $96500 \text{ A*s/Eg (C/Eg)}$

$I$ = intensitate curentului de electroliză (A)

$t$ = timpul electrolizei (s)

$m_{H_2}$  = masa de hidrogen degajat

$V_{H_2}$  = volumul de hidrogen degajat

### ***Aplicabilitate industrială***

Având în vedere importanța deosebită și tot mai acută a problemei epurării apelor, atât la nivel național cât și internațional, cu accent deosebit pe eficientizarea tehnologiilor de tratare inclusiv prin utilizarea energiilor regenerabile în aceste procese, potențialul de piață al **instalației pilot mobile modulare** conform invenției este mare:

- ca instalație integrată va putea fi interesantă pentru micii producători de ape uzate care au și surse de hidrogen sulfurat, pentru epurarea la locul sursei atât a apelor cât și a biogazului;

- instalația este construită modular, fiecare modul putând funcționa independent și putând fi un produs independent sau combinate între ele, după caz;

- instalația poate fi folosită și pentru realizarea de servicii temporare la sediul beneficiarului, putând fi transportată la locul sursei de poluare.

**Tabelul 1.** Îndepărtarea metalelor grele din soluții folosind metoda electrocoagulării

	<b>Time</b>	<b>Inițial</b>	<b>3 min</b>	<b>7 min</b>	<b>10 min</b>	<b>15 min</b>
<b>Composition M<sup>n+</sup> (mg/L)</b>	<b>Cu</b>	10	2.04	0.26	0.11	0.09
		50	1.04	0.03	0.01	<0.01
		100	2.4	0.05	0.04	0.03
	<b>Zn</b>	10	0.15	<0.01	<0.01	<0.01
		50	12.4	<0.01	<0.01	<0.01
		100	43.9	5.15	0.21	0.13
	<b>Cd</b>	10	0.03	<0.01	<0.01	<0.01
		50	1.4	0.12	0.04	0.01
		100	12.15	4.81	0.96	0.11
	<b>Pb</b>	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		50	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		100	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

## REVENDICĂRI

1. **Instalație pilot mobilă modulară** de purificare a apei reziduale prin procesul de electrocoagulare cu utilizarea unor module separate care ajută la creșterea randamentului energetic al celulei de electrocoagulare **caracterizată prin aceea că:**

- a. Celula de electrocoagulare având forma paralelipedica este formată dintr-o baterie de anodi și catodi, având plăci metalice cu dimensiuni specifice, confecționate din tablă de aluminiu sau fier.
- b. Pentru electrozii de aluminiu care sunt legați în paralel este utilizată tabla de aluminiu comercial de puritate 95-99%, iar pentru cei din fier este utilizat oțel nealiat, cu o grosime cuprinsă între 1-3 mm.
- c. Numărul de electrozi este cuprins între 8 și 20.
- d. În cazul legării în paralel a acestora, jumătate funcționează ca și anodi, iar jumătate ca și catodi. În cazul înșeriilor electrozilor, primul și ultimul funcționează ca anod, respectiv catod, iar ceilalți au o față care funcționează ca anod și una care funcționează ca și catod.
- e. Distanța între electrozi este cuprinsă între 4-40 mm.
- f. Celula de electrocoagulare necesită o sursă de energie cu nivel de reglare al curentului electric cuprins între 0-60 A, respectiv o densitate de curent de 0-100 A/m<sup>2</sup>.
- g. În cazul legării electrozilor în paralel, tensiunea poate varia între 2 și 12 V, funcție de conductivitatea soluției, a distanței dintre electrozi și apariției fenomenului de pasivare. În cazul montării electrozilor în serie, tensiunea poate varia între 10-60 V, funcție de conductivitatea soluției, a distanței dintre electrozi și apariției fenomenului de pasivare.
- h. Instalația poate utiliza module separate care contribuie la creșterea randamentului energetic al celulei de electrocoagulare.

2. Instalația conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** are în componență un modul pentru recuperarea hidrogenului produs în procesul de electrocoagulare.

3. Instalația conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** are în componență un modul pentru producerea de hidrogen prin fotocataliză cu ajutorul energiei solare folosind fie hidrogen sulfurat recuperat din deșeuri datorat fermentației anaerobe într-un ciclu închis, fie substanțe chimice comerciale ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

4. Instalația conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** are în componență un modul pentru conversia hidrogenului (recuperat din procesul de electrocoagulare și/sau produs prin fotocataliză) în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.

5. Instalația conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** are în componența un modul care utilizează panouri fotovoltaice pentru producerea de energie electrică direct din energie solară.

6. Instalația conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** energia electrică necesară poate fi furnizată de către:

- a. rețeaua de energie electrică prin intermediul convertoarelor AC/DC (240 V AC / 2...12 V DC);
- b. panouri fotovoltaice prin intermediul convertoarelor DC/DC (24...28 V DC / 2...12 V DC);
- c. baterii de acumuloare încărcate de la panourile fotovoltaice și/sau pila de combustie și/sau rețeaua de energie electrică.

7. Instalația conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că** uscarea nămolului rezultat în urma procesului de EC se face cu ajutorul instalației de răcire a fotoreactorului.

Figuri

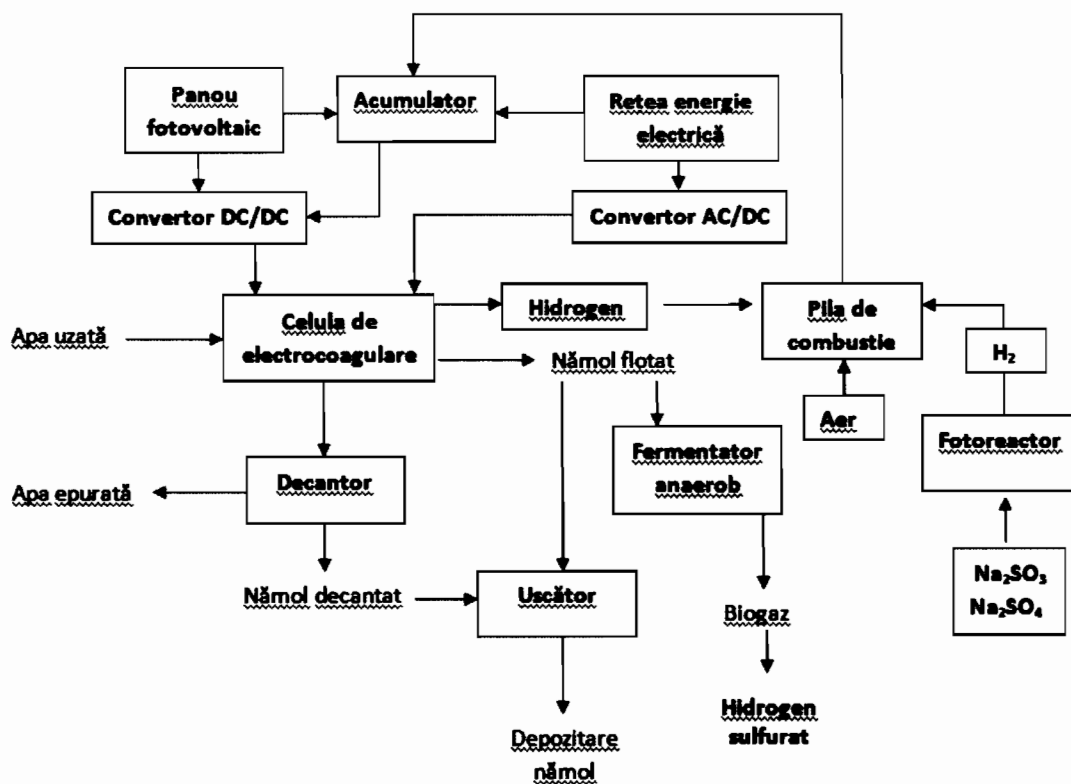
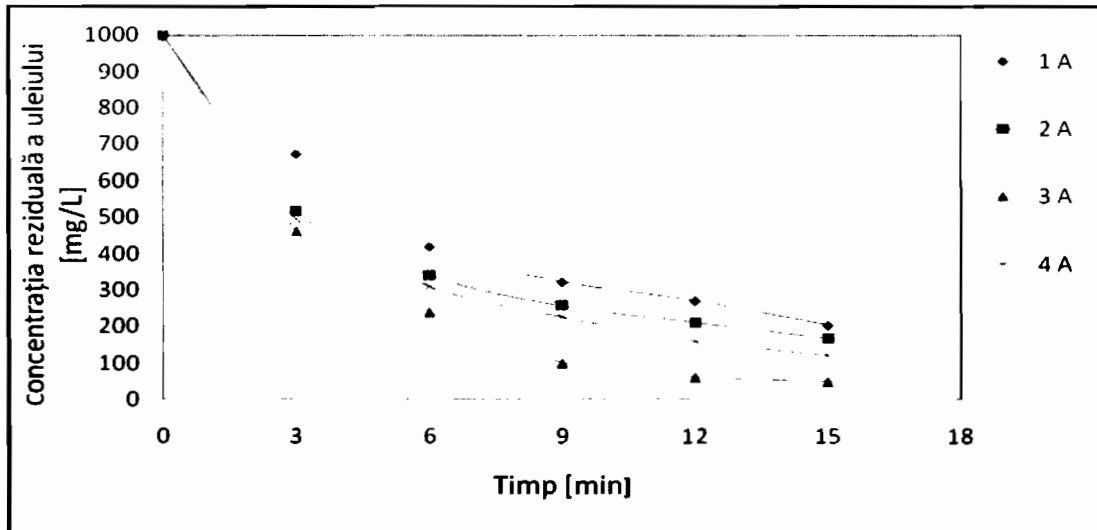
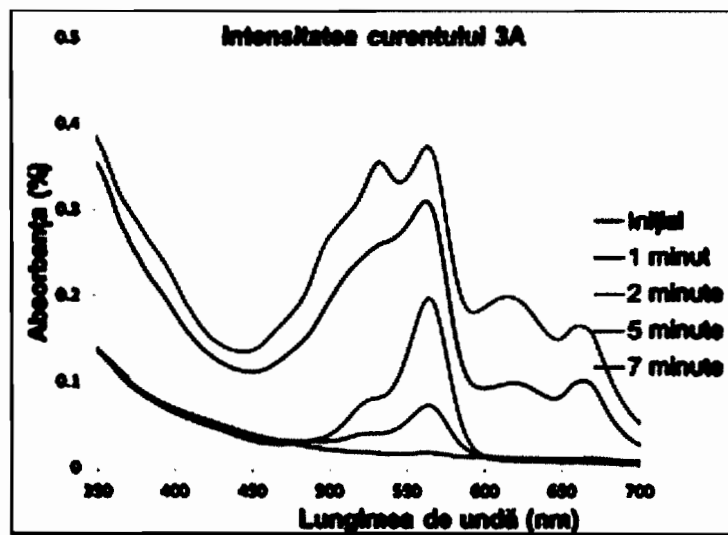


Figura 1. Schema bloc a instalației pilot mobile modulare pentru tratarea apelor reziduale cu ajutorul energiei solare



**Figura 2.**Dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare funcție de timp la diferite valori ale intensității curentului de electroflotație



**Figura 3.** Evoluția absorbției spectrale în funcție de timpul de electrocoagulare