



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01032

(22) Data de depozit: 06/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:  
• ICPE BISTRIȚA S.A., STR.PARCULUI  
NR.7, BISTRIȚA, BN, RO

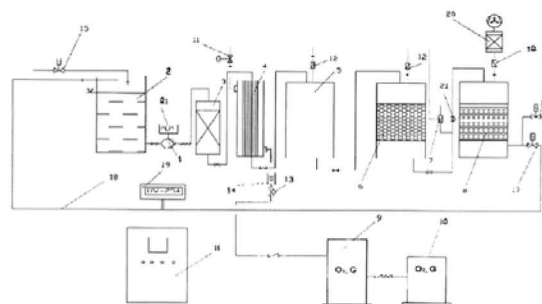
(72) Inventatori:  
• SORIN CLAUDIU ULINICI,  
STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN, BL.46 A, SC.B,  
ET.2, AP.15, BISTRIȚA, BN, RO;  
• GRIGORE VLAD, STR. GHINZII NR. 40A,  
BISTRIȚA-NĂSĂUD, BN, RO;

• BĂISAN GABRIELA CORNELIA,  
STR. VALERIU BRANIȘTE, NR.14,  
BISTRIȚA, BN, RO;  
• HETVARY MIHAELA, STR. CANTONULUI  
NR. 1, BL. 1, SC. A, AP. 20, BISTRIȚA, BN,  
RO;  
• FIERĂSCU RADU CLAUDIU,  
STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18,  
ROȘIORII DE VEDE, TR, RO;  
• AVRAMESCU SORIN MARIUS,  
STR. NICOLAE FILIMON NR. 30, BL. 17,  
SC. 1, AP. 17, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) PROCEDEU DE TRATARE A APEI CU CONȚINUT  
DE POLUANȚI ORGANICI GREU DEGRADABILI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tratare a apei cu conținut de poluanți organici greu degradabili, utilizând un procedeu recirculant de ozonizare pe pat catalitic cu injecția ozonului printr-un procedeu direct difuziv, utilizând un contactor cu membrană, procedeul de tratare neselectiv producând degradarea oxidativă și eliminarea unor întregi clase de poluanți organici fără a utiliza adaos de reactivi chimici și fără a rezulta produși de reacție toxici sau deșeuri de orice natură. Procedeul conform invenției constă în preluarea apei cu conținut ridicat de poluanți dintr-un rezervor (2) tampon, cu ajutorul unei pompe (1) booster de recirculare, și transferarea acesteia prin intermediul unui filtru (3) mecanic cu sită de 10 μm care o separă de impurități, către modulul de injecție și contact apă/ozon, în configurație specială cu membrană semipermeabilă, care este alcătuit din modulul (4) de injecție și un vas (5) de contact și reacție apă/ozon, de unde fluxul de apă ajunge într-un reactor (6) catalitic de ozonizare, apoi apa ajunge într-o treaptă de finisare alcătuită dintr-un punct de injecție ozon bazat pe un injector (7) Venturi și un filtru (8) de ozon, circuitul fiind reluat până la reducerea neselectivă a poluanților organici sub limita de detecție sau sub concentrația maxim admisă, ozonul injectat în modulul (4) de injecție și contact apă/ozon fiind produs de către un generator (9) de ozon alimentat de un concentrator (10) de oxigen cu o capacitate maximă de 5 NL/min, iar întreg procesul este condus automat de către un tablou (11) de comandă și control echipat cu un sistem bazat pe un automat programabil PLC.



Revendicări: 5  
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. a 2017 01032  
Data depozit 06-12-2017

8

## PROCEDEU DE TRATARE A APEI CU CONTINUT DE POLUANTII ORGANICI GREU DEGRADABILI

### Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu ecologic de tratare a apei cu conținut de substanțe organice greu biodegradabile (în special cele cu caracter de disruptor endocrin) prin oxidare catalitică avansată și adsorbție. Procedeu poate fi aplicat atât apei brute utilizată ca și sursă de apă potabilă (în cadrul stațiilor de potabilizare a apei sau a instalațiilor de producere și imbuteliere a apei) cât și apei reziduale (industria chimică, farmaceutică), după etapa de epurare fizico-chimică clasică, înainte de deversare.

Poluarea apei reprezintă principala cale de impact asupra mediului, deoarece efluenții apoși acționează ca un vector eficient în răspândirea produselor chimice. În acest context, pentru a evita impactul poluanților, noi tehnologii de remediere au apărut în ultimii ani [1, 2]. Aceste tehnici trebuie să îndeplinească rolul de îndepărtare a poluanților țintă în ciuda concentrației scăzute găsite în apele uzate sau sursele de apă. Eliminarea poluanților poate fi realizată prin adsorbție, procese pe baza de membrane filtrante și procese oxidative [3,4]. Fiecare dintre aceste categorii de tratamente se realizează prin abordări diferite, în funcție de natura poluantului, debitul de apă, concentrație, etc. Metodele de adsorbție și procesele membranare prezintă dezavantaje majore în cazul transferului poluantului din fază lichidă în fază solidă, necesitând ulterior procedee costisitoare pentru a regenera suportul solid sau de a reface materialul consumat. Aceste tehnici sunt adecvate atunci când poluantul țintă nu poate fi transformat în compus inofensiv (metale grele). De asemenea, deși eficiente, metodele de filtrare pe membrane (ultrafiltrare, nanofiltrare, osmoza inversă) au dezavantajul major de a genera subprodusi foarte toxici (concentratul) care trebuie neutralizat prin metode speciale în instalații specializate.

Disruptorii endocriini (ECD) sunt substanțe chimice de sinteză care mimează funcția hormonilor și, odată ajunși în organism, alterează echilibrul hormonal. Sursa acestor disruptori endocriini este diversă, provenind din produși de sinteză utilizați sau rezultati din cele mai diferite ramuri ale economiei. Vorbim aici de: dioxine, paraben, bisfenol A, ftalati (industria maselor plastice), insecticide organice, etc. Surse importante de disruptori endocriini sunt constituite de compuși din produsele farmaceutice și cei din produsele de îngrijire personală (PCP). Compușii farmaceutici sunt substanțe utilizate în fabricarea medicamentelor (contraceptive, analgezice, reglatorii de lipide, antibiotice, tranchilizante, psiho-stimulente, etc). În apele uzate și apele de suprafață, produsele farmaceutice pentru uz uman și veterinar se găsesc, de obicei, în concentrații de ordinul ng/L până la sute de ng/L. Produsele de îngrijire personală (PCP) includ produse de îngrijire a părului, a pielii, produse cosmetice decorative, pentru igiena orală, parfumuri, gel de dus, deodorant, săpun, creme UV pentru protecția solară, creme împotriva insectelor, produse dezinfectante, etc. Impact negativ asupra mediului îl au ingredientele active, cum ar fi tensidele, moscul policiclic, cremele anti UV și cele antimicrobiene. Două dintre cele mai frecvent detectate ECD-uri în apele de suprafață, aparțin produselor farmaceutice și produselor de îngrijire personală. (1) **Ibuprofenul** este un medicament anti-inflamator, nesteroidian, care este, de asemenea, al treilea cel mai popular medicament din lume, atât în ceea ce privește vânzările cât și utilizarea acestuia. (2) **Triclosanul** este un produs dezinfectant antimicrobian, găsit într-o gamă largă de produse pentru îngrijirea personală sau în produse de curățare de uz casnic. În agricultură, o cantitate mare de pesticide (peste două milioane de tone de pesticide/an) este utilizată în întreaga lume. Pesticidele din apele de suprafață au concentrații în jurul valorii de 1 μg/L. Cele mai întâlnite pesticide sunt erbicidele alaclor și atrazina, fungicidul vinclozolin, insecticidul DDT și biocidul TBT. În majoritatea țărilor, legislația curentă interzice o parte din pesticide. Totuși, fără un control eficient substanțele interzise sunt folosite pe scară largă.

Toate aceste categorii de compuși au trei proprietăți comune: (1) prezintă efect negativ accentuat, pe termen lung asupra mediului, inclusiv asupra organismelor animale (și a omului) începând de la concentrații extrem de mici; (2) migrează ușor în mediul acvatic și în sursele de apă (de suprafață și subterane); (3) nu pot fi degradați prin procedee convenționale, datorită biodegradabilității reduse și a pragurilor de concentrație situate sub capacitatea operațională a proceselor clasice de depoluare.



Procesele și tehnologiile clasice de decontaminare au devenit depășite, în special în relație cu specii și grupări de poluanți chimici refractari proceselor de degradare utilizate în prezent: acizi humici, dioxani, fenoli, substanțe ftalate, perclorați, produși secundari de dezinfecție, produse farmaceutice (incluzând disruptorii endocrini), substanțe surfactante fluorinate. Procesele fizico-chimice cunoscute sub denumirea generică de “Procese de oxidare avansată” (AOP- Advanced Oxidation Processes) constituie un domeniu actual de cercetare științifică interdisciplinară, permițând degradarea oxidativă, neselectivă și energetică a substanțelor organice și anorganice din mediul apos în prezența speciilor de radicali °OH înalt reactive. Putem vorbi despre acțiunea plasmelor de joasă temperatură, procese de oxidare avansată cu O<sub>3</sub> în mediul apos, procese de oxidare avansată în sisteme O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV, procese Fenton, procese de fotocataliză eterogenă, cavitație electrohidraulică și sonoliză, procese de oxidare supercritică a apei, acțiunea radiației γ și a fasciculelor de electroni.

Procesele de oxidare avansată (AOP) sunt destinate prioritar îndepărtării cuantitative a poluanților organici sau pentru transformarea lor în produși secundari netoxici și/sau biodegradabili. AOP sunt potrivite pentru efluenții care conțin poluanți nebiodegradabili la concentrație relativ scăzută. În cazul tratării apei în vederea potabilizării, integrarea acestor procese permite utilizarea unor surse de apă neadecvate folosirii proceselor convenționale de tratare, aspect relevant în perspectiva unei penurii a acestui element primordial.

Aplicațiile 3embrane33 actuale ale proceselor de oxidare avansată sunt, în general, axate pe procese “clasice”, 3embrane33 procese de fotoliză și fotocataliză, mai puțin pe procese hibride, sau pe procese secvențiale: oxidare avansată- 3embran pe membrane sau pe coloane. Aceste aplicații prezintă o “densitate” mai ridicată în zona SUA și Asia. Există patentate sisteme secvențiale de oxidare avansată (one batch at-a-time) [5], sisteme de oxidare avansată și biofiltrare aerobă [6], sisteme duale de oxidare avansată pentru recircularea apei pe vasele maritime [7], fotocataliză în prezența O<sub>3</sub> [8], sisteme fotocatalitice de recuperare a apei bazate pe o separare a camerelor de membrane [9], sisteme O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10], procese hibride de fotocataliză eterogenă/biodegradare [11].

Aplicațiile comerciale existente sunt în general axate pe sisteme de fotocataliză (VANOX-AOP-Siemens-USA), utilizare combinată H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe zero valent (CATADOX- ESCO Int. –UK, Ozone Elettronica Internazionale-Italia, HIPOX –APT WATER (SUA), sau pe procese secvențiale de ozonizare catalitică/fotocataliză eterogenă (PHOTOCAT- Purifics Inc. –USA; CatalySystems Ltd.-UK; NOXXALL- Ozo Nano Sciences Ltd.-India), oxidare avansată la interfață în 3embran de electroliză cu anod de diamant (CONDIACELL-Condias GmbH-Germany).

Deficiențele actuale ale tehnologiilor ce vizează eliminarea sau reducerea compușilor organici din apă și decontaminarea apei sunt reprezentate, în principal, de:

- 1) Acțiune eficientă limitată doar asupra unor categorii restrânse de poluanți
- 2) Limitarea eficienței datorită prezenței adiționale unor specii anorganice 3embrane3
- 3) Metodele de decontaminare actuale sunt axate în general pe reținerea poluanților (separare) și mai puțin pe degradarea acestora. Sunt generate reziduuri toxice concentrate (de ex., procese membranare);
- 4) Tehnologiile clasice de oxidare duc la o degradare incompletă, urmată de o generare a compușilor secundari toxici
- 5) Consumuri energetice ridicate, volume mari pentru sistemele de 3embran, mentenanță dificilă
- 6) Sunt utilizați agenți chimici ce necesită condiții 3embran de transport și depozitare.
- 7) Grad redus de optimizare și automatizare a proceselor
- 8) Imposibilitatea utilizării aceleiași familii de tehnologii pentru plaje mari de debite, în aplicații mobile sau în cele care necesită un timp scurt de răspuns și amorsare a proceselor (situații de urgență, accidente de mediu.
- 9) Imposibilitatea eliminării compușilor organici la un nivel de concentrații foarte scăzut, cum este cazul poluanților organici emergenți.

Inventia propune, ca și procedeu de tratare, o abordare nouă a proceselor de oxidare avansată (AOP) în scopul reducerii consumului energetic, a obținerii unei mineralizări cât mai complete a poluanților, transformând astfel AOP-ul într-un proces aplicabil cu succes la nivel industrial. Abordarea implică aplicarea unui proces de ozonizare catalitică într-o configurație nouă, având drept rezultat reducerea costurilor de operare, a costurilor de capital, creșterea performanțelor de mediu și a eficienței energetice a procesului de depoluare. Utilitatea procedurii este ridicată datorită



versatilitatii procesului, fapt important din punct de vedere economic in toate procesele chimice industriale. Inventia inlatura deficientele proceselor actuale de tratare prin oxidare avansata (ozonizarea directa- este selectiva, nu degradeaza decat molecule cu anumita structura ; procesele de fotocataliza sau ozon/UV- sunt energofage ;  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ - necesita aditia de reactivi, deci costuri crescute, etc.) prin implementarea procesului de ozonizare catalitica cu eficienta ridicata, utilizand un sistem nou de contact apa-ozon si reactie.

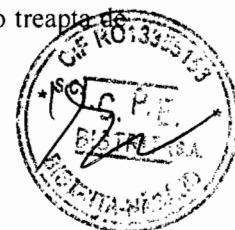
In cazul proceselor de ozonizare catalitica, principala limitare a procesului este data de faptul ca in reactiile de cataliza eterogena sunt implicate 3 faze : faza gazoasa (ozonul nesolubilizat), faza solida (suportul care contine catalizatorul) si faza lichida (apa in care sunt dizolvati poluantii). Reactiile de cataliza eterogena au loc prin aditia moleculei de ozon la suprafata catalizatorului, in microporii suportului si migrarea poluantilor la situl reactiv, unde acestia sunt oxidati [12]. Factorul limitativ care scade eficienta procesului este dat de transferul moleculei de ozon din faza gazoasa (bula de gaz) in faza lichida. Sunt cunoscute mai multe procedee clasice de injectie a ozonului in apa, dintre care doua cele mai folosite sunt cele ce utilizeaza difuzorii porosi si cel care utilizeaza injectoarele de tip Venturi. Ambele procedee injecteaza ozonul in apa sub forma unor bule fine, generand inconvenientul mai sus amintit in derularea proceselor de ozonizare catalitica.

Inventia propune un procedeu nou de tratare care vine sa inlature acest inconvenient prin introducerea, anterior etapei de ozonizare catalitica (care are loc intr-un reactor catalitic) a unei trepte speciale de injectie si contact apa-ozon, bazata pe un injector cu membrana semipermeabila din PTFE (teflon) de tip "hollow fibre", in care apa circula prin interiorul unor microtuburi cu peretii semipermeabili din PTFE hidrofob (impermeabili la apa insa permeabili la ozon) si in care are loc dizolvarea directa, cu mare eficienta, a ozonului in apa, fara generare de bule macroscopice. Practic, acest procedeu de injectie a ozonului in apa constituie inversul procesului de degazare a apei utilizand sisteme membranare, proces care este comercial valabil la producatori (3M- Liquicel : <http://www.liquicel.com/>). Reactorul catalitic are o configuratie speciala, astfel incat partea mediana este detasabila, putand fi echipat atat cu catalizator in strat fix compus din granule diverse dimensiuni sau sub forma de particule in strat fluidizat.

Inventia propune un procedeu nou de tratare in care deficienta principala legata de eficienta procesului de ozonizare catalitica este inlaturata prin limitarea proportiei fazei gazoase aflata in contact direct cu reactorul catalitic si creste eficienta intregului procedeu de tratare a apei prin utilizarea ozonului rezidual degazat de injectie si contactare si etapa de ozonizare catalitica in o a doua treapta de oxidare cu ozon urmata de o treapta de adsorbție. Procedeu de tratare implica parcurgerea urmatorului flux tehnologic : apa bruta este preluata , de catre o pompa booster dintr-un rezervor tampon in care aceasta este stocata si este vehiculata in circuit sub presiune prin contactorul cu membrana de tip "hollow fiber", in care contactor, ozonul prezent in camera externa a acestuia difuzeaza in fluxul de apa si se solubilizeaza. In aval de contactor, inainte de reactorul catalitic este pozitionata o coloana de contact si reactie in care continua procesele de solubilizare a ozonului si au loc procese de preoxidare prin ozonizare directa. In reactorul catalitic, fluxul de apa cu concentratie ridicata de ozon solubilizat este supus unui proces de ozonizare catalitica, avand drept rezultat oxidarea neselectiva a compusilor organici poluanti.

Sistemul catalitic are in principal rolul de formare a radicalilor  $OH\cdot$  in urma contactului ozonului cu suprafata solidului. Exista si o serie de mecanisme concurente: (1) chemisorbția ozonului pe suprafata catalizatorului conducând la formarea de specii active care reacționează cu molecula organică nechemisorbita; (2) chemisorbția moleculei organice (in forma ionica sau nedisociata) pe suprafata catalizatorului și reacția ei ulterioară cu ozon din faza gazoasa sau apoasa; (3) chemisorbția moleculelor de ozon și de poluant urmata de interacțiunea între speciile chemisorbite. Ponderea acestor mecanisme depinde de tipul de catalizator, de proprietatile poluantilor tinta si de pH-ul solutiei. O gama variata de catalizatori se pot utiliza pentru procesul de ozonizare avand la baza doua componente: suportul si faza activa.

Concentratia ozonului solubilizat ajunge in aceasta treapta la valori de pana la 4 mg/l. Ozonul utilizat in sistem este produs de catre un generator de ozon alimentat de catre un concentrator de oxigen. Concentratia nominala a ozonului produs de catre generator se situeaza in plaja reglabila de 40-80 g/Nm<sup>3</sup> la o concentratie a oxigenului de alimentare de min. 85%. Treptei de ozonizare catalitica ii urmeaza : o a doua treapta de injectie a ozonului- utilizand ozonul rezidual degazat din primele doua trepte, si un sistem clasic de injectie a ozonului utilizand un injector Venturi si, ulterior, o treapta de



adsorbție pe mediu adsorbant (carbune activ granular sau zeolit activat), în vederea reinerii quasimajorității produsilor de reacție. Injectorul Venturi, prin depresiunea creată, are dublu rol : acel de a favoriza degazarea ozonului rezidual anterior treptei de ozonizare catalitică, și cel de reinjecție a ozonului în apă după treapta de ozonizare catalitică și anterior treptei de adsorbție. Procesul de tratare continuă în regim de recirculare până la atingerea gradului de decontaminare dorit. Procedeu de tratare nu necesită adăugare de reactivi chimici, și nu generează reziduuri sau produse de reacție toxici, procesul de ozonizare catalitică fiind un proces deosebit de eficient care poate duce până la mineralizarea completă a poluanților de natură organică. Procedeu de tratare poate fi complet automatizat, treptele tehnologice incluzând doar echipamente cu alimentare electrică. Urmarirea automată a gradului de încărcare cu compuși organici se poate realiza utilizând un analizor automat de carbon organic total (TOC) sau un analizor în spectrul UV (254 nm). Controlul procesului de tratare, se face, conform invenției, prin reglajul debitului de apă (pompa booster este echipată cu un convertizor digital de frecvență cu microprocesor), reglajul debitului de gaz ozonat și a concentrației de ozon (prin varierea parametrilor electrice ai generatorului de ozon).

#### Exemplu de realizare a invenției

Procedeu de tratare a apei cu conținut de substanțe organice greu degradabile (produse farmaceutice-disruptori endocrini), conform invenției (vezi Figura 1) este compus dintr-o pompa booster de recirculare (1) cu o putere de 0,37 kW care preia apa poluată dintr-un rezervor tampon (2) la un debit maxim de 1 m<sup>3</sup>/h și o vehiculează prin bucla de recirculare tratare (18). În bucla de tratare este prevăzut un filtru mecanic cu cartus de inox de 10 microni (3), urmat de o treaptă de injecție și contact apă-ozon, alcătuită din contactorul cu membrana semipermeabilă de tip "hollow-fibre" din PTFE (4) și coloana de contact și reacție apă/ozon (5). În contactorul (4) apa curge prin secțiunea centrală a microtuburilor din PTFE, ozonul difuzând din exterior, prin membrana de PTFE către secțiunea interioară de curgere. Datorită caracterului hidrofob al membranei, porii acesteia sunt traversați doar de fluxul de gaz ozonat, care se dizolvă direct în apă. Tipul de membrană utilizat are o porozitate de 40% și o dimensiune a porilor mai mică de 0,3 microni. Diametrul exterior al microtuburilor este de 2,3 mm iar cel interior de 1,2 mm, cu o grosime a peretelui de 550 microni. Controlul presiunii de gaz și a debitului se face prin intermediul vanei de control (11), și al vanei cu acționare continuă (1). Debitul de gaz ozonat este citit pe debitmetrul (14). Coloana de contact și reacție apă/ozon (5) este realizată din oțel inoxidabil AISI 316L și este prevăzută în partea superioară cu o supapă de degazare cu plutitor (12) care permite degazarea ozonului rezidual. Reactorul de ozonizare catalitică (6) este realizat din oțel inox 316 SL și este alcătuit din trei secțiuni, secțiunea mediană fiind detașabilă, aceasta conținând masa activă (catalizatorul). Poate fi utilizat atât catalizator pe suport granular (peleti, microgranule) cât și catalizator imobilizat pe o masă poroasă filtrantă. Reactorul catalitic este, de asemenea, echipat cu o supapă de degazare pentru ozonul rezidual. Ozonul rezidual degazat din contactorul (4), vasul de contact și reacție apă-ozon (5) și reactorul catalitic (6) prin intermediul supapelor de degazare cu plutitor (12) este preluat de injectorul Venturi (7) și reintrodus în circuitul de tratare, înainte de filtrul cu adsorbție (8). Treapta de reinjecție ozon și filtrul cu adsorbție constituie așa-zisa treapta de finisare, compusii de reacție rezultați în urma ozonizării directe și a ozonizării catalitice fiind reținuți prin mecanisme fizice de adsorbție în interiorul filtrului (8). La partea superioară a filtrului de adsorbție este prevăzută o supapă de degazare cu plutitor (12) care realizează degazarea finală și evacuarea ozonului rezidual, sub formă de oxigen recombinat, în atmosferă, prin intermediul distrugătorului termocatalitic de ozon (20). Toate aceste trepte descrise mai sus operează sub presiune. Ozonul este furnizat procesului de tratare de către generatorul de ozon (9), cu o capacitate maximă de 10 gO<sub>3</sub>/h, alimentat cu concentratorul de oxigen (10) care are o capacitate maximă de 5 NL/min. Controlul gradului de contaminare organică se face automat, prin intermediul unui analizor UV la 254 nm (19), tratarea continuând în bucla de recirculare până la atingerea unui nivel prestabilit. Închiderea fluxului pe circuitul de tratare se face prin electrovana cu solenoid (17), electrovana (16) permitând evacuarea apei tratate din sistem. Admisia apei brute (netratate) în rezervorul tampon se face prin intermediul electrovanei cu solenoid (15). Debitul de apă este reglat prin intermediul convertizorului de frecvență (20) prin care este alimentată pompa booster de



recirculare. Tabloul de comanda si control (11) echipat cu un sistem cu PLC alimenteaza echipamentele si controleaza functionarea intregului proces.

In cazul prezentei inventii s-a utilizat un sistem catalitic de tip  $Al_2O_3$  (suport)/  $Me_xO_y$  (componenta activa). Oxizii metalici utilizati au fost cel de nichel si ceriu in raport 10:1. Acest sistem prezinta avantajul suportului care are suprafata specifica ridicata si cei doi oxizi care prezinta activitate in procese de oxidare avansata.

#### Bibliografie

1. Wang J.L., Xu L., J., (2012), Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42: 3**, 251-325
2. Bobu M., Yediler A., Siminiceanu I., Zhang F., Schulte-Hostede S., (2013), Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **48:3**, 251-262
3. EU Comission, (2012), Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, [http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com\\_2011\\_876.pdf](http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2011_876.pdf)
4. Bobu M., Yediler A., Siminiceanu I., Zhang F., Schulte-Hostede S., (2013), Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **48:3**, 251-262
5. Markle S.P., (2007) , Method and Apparatus for Sequenced Batch Advanced Oxidation Wastewater Treatment, *US Pat. 2007/0158276 A1*
6. Dong Y., (2009), Wastewater Purifying System in Hospitals, *US Pat. 2009/0166280 A1*
7. Markle S.P., Jones R.S., (2009), Dual-train Wastewater Reclamation and Treatment System, *US Pat. 007534357 B2*
8. Sahle-Demessie E., Biswas P., Pillai U., Kim C., (2010), Process Using Compact Embedded Induced Ozonation and Activation of nanostructured Titanium Dioxide Photocatalyst for Photocatalytic Oxidation, *US Pat. 7691342 B2*
9. Cabello P.A.V., et al., (2011), Photocatalytic Reactor and Process for Treating Wastewater, *US Pat. 8038938 B2*
10. Conget H.C., Muzzy J.W., Mullins M.E., (2011), Method, Apparatus and Systems for Treating Contaminants in Waste Fluid, *US Pat. 7931816 B2*
11. Ulinici S, Vlad G., Suci L., (2010), The study of the O<sub>3</sub>/UV advanced oxidation processes for a swimming pool water treatment, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9:5, p. 637-642;
12. Beltrán F. J., (2004), *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publishers, London, N.Y.



**Revendicari**

- (1) Procedeu de tratare a apei cu continut de substante organice greu degradabile compus dintr-o pompa booster de recirculare (1) care preia apa cu continut ridicat de poluanti organici dintr-un rezervor tampon (2) si o transfera prin intermediul unui filtru de impuritati cu sita de 10 microni (3) catre modul de injectie si contact apa/ozon alcatuit din contactorul (4) si un vas de contact si reactie apa/ozon (5), de unde fluxul de apa ajunge intr-un reactor catalitic de ozonizare (6), apoi intr-o treapta de finisare alcatuita din al doilea punct de injectie ozon cu un injector Venturi (7) si un filtru de adsorbție (8), apa tratata ajungand din nou in rezervorul tampon (1), circuitul fiind reluat pana la reducerea poluantilor organici sub limita de detectie sau sub concentratia maxim admisa, nefiind necesar adaosul de reactivi de tratare si fara a genera subprodusi sau reziduuri toxice. Ozonul este produs de catre un generator de ozon (9) alimentat de catre un concentrator de oxigen (10), procesul fiind condus automat de catre un tablou de comanda si control (11)
- (2) Procedeu de tratare a apei cu continut de substante organice greu degradabile caracterizat prin aceea ca treapta de injectie si contact apa-ozon are in componenta un modul de injectie difuziv (4) alcatuit dintr-o membrana de tip "hollow fibre" din PTFE urmat de un vas de contact si reactie echipat (5) cu sistem de degazare la presiune subatmosferica creata de un injector Venturi montat in circuitul principal, modul care permite injectarea ozonului in apa cu solubilizare ridicata, fara formare de bule macroscopice
- (3) Procedeu de tratare a apei cu continut de substante organice greu degradabile caracterizat prin aceea ca reactorul de ozonizare (6) este de tip catalitic, alcatuit dintr-o coloana din inox cu zona mediana detasabila, astfel putand fi utilizat atat catalizator sub forma de peleti cat si catalizator imobilizat (cartus), la randament ridicat datorita concentratiei ridicate de ozon dizolvat si absentei bulelor macroscopice de gaz.
- (4) Procedeu de tratare a apei cu continut de substante organice greu degradabile caracterizat prin aceea ca exista o a doua treapta de oxidare unde ozonul rezidual degazat din contactorul (4), vasul de contact si reactie apa-ozon (5) si reactorul catalitic (6) este reinjectat in fluxul de apa, in amonte de filtrul de adsorbție (8), prin intermediul injectorului Venturi (7) in vederea exercitarii unui efect de finisare, procesul de tratare functionand in mod de recirculare pana la atingerea parametrilor doriti.
- (5) Procedeu de tratare a apei cu continut de substante organice greu degradabile caracterizat prin aceea ca include un sistem catalitic de tip oxizi micsti pe suport de alumina sub forma de extrudate de 4 mm lungime si 3 mm diametru care prezinta o porozitate bimodala, suprafata specifica ridicata si o componenta activa de tip oxizi metalici micsti pe baza de nichel si ceriu.



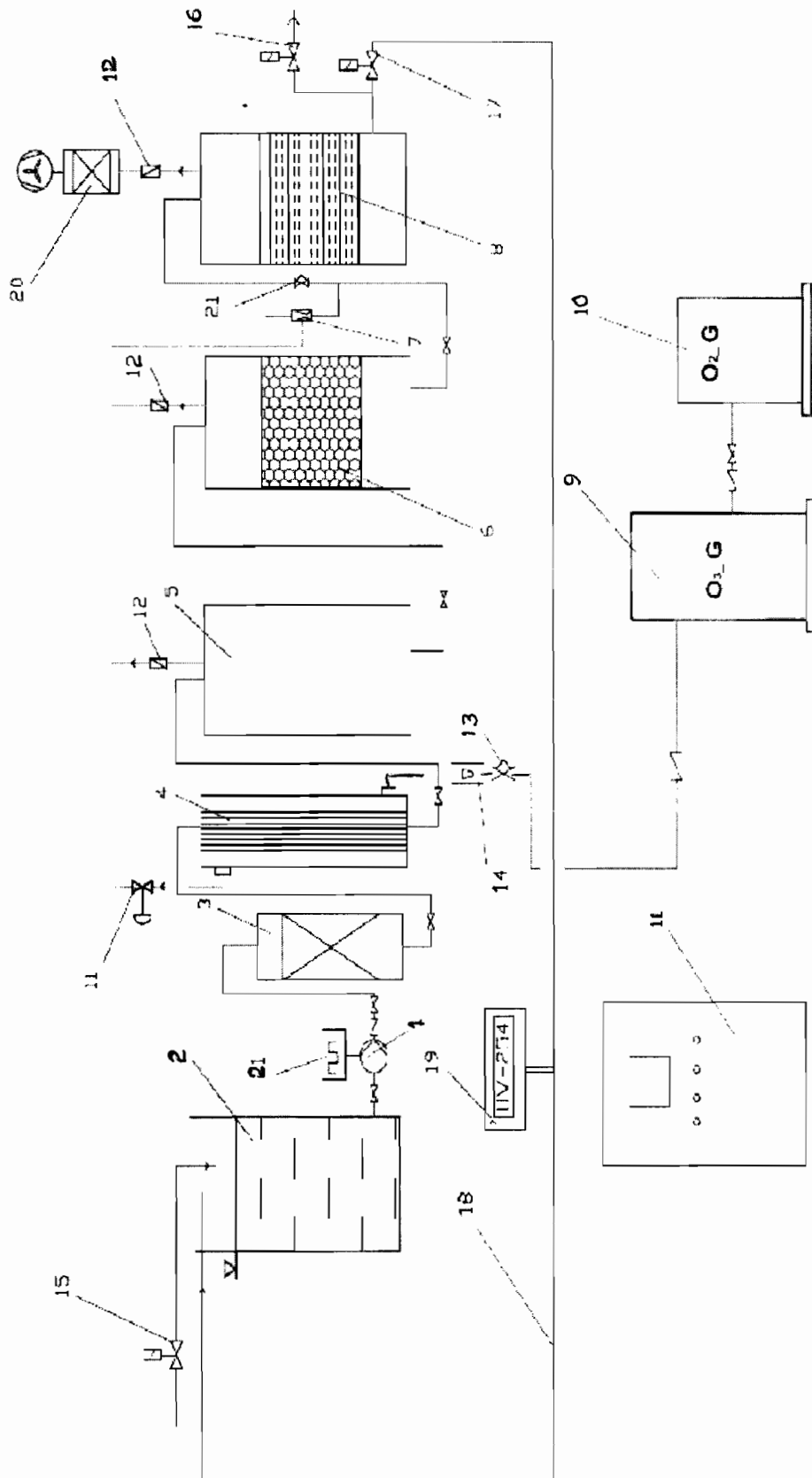


Figura 1. Diagrama de proces

