



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00773

(22) Data de depozit: 09/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPi nr. 6/2023

(71) Solicitant:
• ICPE BISTRITA S.A., STR. PARCULUI NR.7, BISTRITA, BN, RO;
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU", SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• AKRO S.R.L., STR.ȚIZINULUI, NR.110, BRAȘOV, BV, RO

(72) Inventatori:
• ULINICI ȘORIN CLAUDIU, STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN NR. 46A, SC. B, ET. 2, AP. 15, BISTRITA, BN, RO;
• BAISAN GABRIELA CORNELIA, STR.VALERIU BRANIȘTE, NR.14, BISTRITA, BN, RO;

• LAKATOS SZILARD JANOS, STR.VIILE CU POMI, NR.66, UNIREA, BN, RO;
• BRADU CORINA, STR.MĂCELARI NR.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• OLARU ELENA ALINA, STR.BREZOIANU ION, NR. 47-49, SC. C, AP.64, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• AVRAMESCU SORIN MARIUS, STR. NICOLAE FILIMON NR. 30, BL. 17, SC. 1, AP. 17, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• PAPA FLORICA, CALEA FLOREASCA NR. 94, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• BALINT IOAN, STR. BĂBEȘTI NR. 8, AP.2, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• FIERASCU RADU CLAUDIU, STR.DUNĂRII, BL.D4, AP.18, ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;
• FIERASCU IRINA, STR.ION MANOLESCU, NR.2, BL.129, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BRAZDIȘ ROXANA-IOANA, STR.SG.CONSTANTIN APOSTOL, NR.16, BL.C2, AP. 512, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• ENACHE ALEXANDRA ROXANA, STR.FLORILOR, NR.31, BUȘTENI, PH, RO

(54) INSTALAȚIE MODULARĂ DE TRATARE A APEI IMPURIFICATE CU COMPUȘI ANORGANICI AI AZOTULUI ȘI COMPUȘI ORGANICI CLORURAȚI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație modulară de tratare a apei impurificate cu compuși anorganici ai azotului și compuși organici clorurați, în vederea potabilizării acesteia. Instalația conform invenției este constituită din următoarele patru blocuri funcționale:

1) blocul de admisie și filtrare preliminară care preia apa dintr-un rezervor cu ajutorul unei pompe centrifugale care asigură un debit nominal $Q = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ la $H = 32 \text{ mCA}$ și elimină sedimentele filtrând-o prin intermediul unui filtru (F) mecanic cu sită din inox cu finețea de filtrare de $10 \mu\text{m}$.

2) blocul de reducere catalitică și schimb ionic care realizează reducerea catalitică a azotaților în procent de 80% și dehalogenarea compușilor organici clorurați compus din:

a) reactorul catalitic pe bază de catalizator bimetalic Pd - Cu pe suport de rășină schimbătoare de ioni și

b) o coloană de rășini schimbătoare de ioni,
3) blocul de oxidare catalitică și adsorbție care realizează degradarea prin oxidare avansată a poluanților organici greu biodegradabili, a ionilor de amoniu și a ionilor azotiți, utilizând un proces de ozonizare catalitică în care injecția ozonului se face în bucla de recirculare, urmată de un proces de adsorbție cu cărbune activ vegetal (GAC) sau zeolit activat și

4) blocul de biofiltrare care realizează eliminarea/reducerea finală până sub nivelul concentrației

maxim admise a concentrațiilor excedentare de amoniu prin procese de biofiltrare, și care este realizat sub forma unui biofiltru sub presiune aerat în contracurent pe intrarea căruia este dozată, în caz de nevoie, o cantitate de nutrient care asigură un aport suplimentar de carbon organic necesar derulării proceselor de biofiltrare, iar totalitatea proceselor care au loc în cadrul blocurilor funcționale precum și funcționarea independentă a acestora este controlată și monitorizată de către un sistem complex de automatizare implementat prin intermediul unei console centrale de automatizare.

Revendicări: 6
Figuri: 1

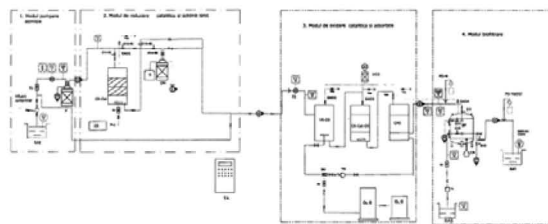


Fig. 1

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).



INSTALAȚIE MODULARĂ DE TRATARE A APEI IMPURIFICATE CU COMPUȘI ANORGANICI AI AZOTULUI ȘI COMPUȘI ORGANICI CLORURAȚI

Descrierea invenției

Invenția se referă la o instalație modulară de tratare a apei impurificate cu compuși anorganici ai azotului (azotiti, azotați, amoniu) și compuși organici clorurați, în vederea potabilizării.

Activitățile antropice aduc modificări severe în circuitul azotului prin creșterea continuă a concentrației ionilor de azotat (NO_3^-) în corpurile apă. Concentrațiile ridicate ale NO_3^- în apele de suprafață au efecte adverse asupra ecosistemelor acvatice prin acțiunea toxică asupra faunei sau prin generarea procesului de eutrofizare. În apele subterane, utilizate drept sursă de apă potabilă, prezența unei concentrații ridicate de NO_3^- crește expunerea populației umane la acest compus și implicit riscul apariției unor maladii precum methemoglobinemia sau anumite tipuri de cancer [1,2]. Pesticidele, în ciuda utilității lor, pot genera o gamă largă de efecte adverse reprezentând un risc ecologic major. Prezența atomilor de clor în molecule organice, de regulă, conferă acestora o toxicitate ridicată și persistență în mediu. Astfel, o serie de pesticide (nu numai cele din clasa pesticidelor organoclorurate - a căror utilizare a fost restricționată sau interzisă) sunt încadrate în lista poluanților prioritari [3]. Compușii organici halogenați sunt ușor bioacumulați de către organismele acvatice și cele terestre și bioamplificați în lanțul trofic. Prin urmare, este evidentă necesitatea dezvoltării de metode eficiente în eliminarea acestor poluanți din ape, în special din cele care servesc drept sursă de apă potabilă.

Există o serie de tehnologii ce pot fi utilizate la scara industrială pentru reducerea concentrațiilor de nitrați printre care amintim pe cele care utilizează procese de schimb ionic și de osmoză inversă. Dezavantajul principal al acestor metode este constituit din faptul că eliminarea nitraților din apă este făcută prin procese care generează reziduuri poluante, nerealizând o conversie reală a poluantului, fiind nefezabile din punct de vedere economic pentru volume mari de apă. Un dezavantaj, de asemenea major, este dat de faptul că aceste procese nu pot contribui la eliminarea simultană atât a compusilor azotului cât și a compusilor organoclorurați care îi acompaniază de cele mai multe ori pe aceștia în sursele de apă contaminată. În cazul prezentei unei contaminări complexe cu compuși anorganici ai azotului (nitrați, nitriți, amoniu) și poluanți organici persistenți soluția eligibilă este osmoza inversă care, însă, necesită un consum energetic ridicat și generează poluare secundară semnificativă. Sunt cunoscute o serie de procese fizico-chimice care pot fi aplicate pentru eliminarea ionilor azotat din ape. Dintre acestea, reducerea catalitică selectivă poate constitui o tehnică atractivă de tratare a apelor cu conținut excesiv de NO_3^- [4,5]. Această metodă, propusă pentru prima dată de către Vorlop și Tacke [6], prezintă unele avantaje, printre care faptul că poluantul este eliminat și nu transferat într-o altă fază, cum este cazul proceselor de adsorbție sau de schimb ionic. Un aspect ce nu trebuie neglijat este selectivitatea catalizatorului deoarece generarea în apă a unor produși secundari cum sunt ionii azotit (NO_2^-) și amoniu (NH_4^+) nu este dorită. De aceea, o serie de eforturi au fost făcute pentru obținerea de catalizatori care să prezinte atât o bună activitate, dar și o selectivitate ridicată în reducere ionilor azotat către azot molecular (N_2). În ceea ce privește compușii organici clorurați (COCl), o serie de tehnici precum adsorbția și procesele de oxidare avansată (AOP) sunt utilizate pentru eliminarea acestora din apă [7,8]. Pentru declorurarea reductivă a compușilor organici (de ex. pesticide organoclorurate, clorofenoli, acizi cloroacetici), cel mai frecvent au fost testați catalizatori pe bază de Pd, după ce diverse suporturi [9-11], obținându-se conversii ridicate de dehalogenare [10,12,13].

Există procedee de tratare a apei în vederea eliminării simultane a ionilor azotați și a unor micropoluanti organici clorurați (pesticide și subprodusi de degradare parțială a acestora) utilizând o primă treaptă de reducere catalitică și o treaptă de oxidare avansată (poate fi ozonizare catalitică sau fotooxidare), însă nu este eliminat simultan ionul de amoniu ca și poluant primar la concentrații semnificative (numai ca subprodus generat de procesul de reducere catalitică) [14].

Pentru eliminarea unor compuși chimici și biologici greu degradabili sunt cunoscute metode și echipamente de oxidare avansată ce utilizează în combinație procese de ozonizare și

fotodegradare in sistem recirculant, insa eficienta asupra ionilor de amoniu este limitata [15].

Literatura este însă săracă în ceea ce privește tratarea surselor de apă policontaminate.

Condiții de bază pe care trebuie să le îndeplinească o tehnologie industrială de tratare a apei din surse policontaminate cu compusi anorganici ai azotului (azotați, azotiti, amoniu), compusi organici clorurați și alți compusi organici greu biodegradabili sunt: (1) eficiență operatională în reducerea poluanților țintă, fără transfer de poluanți sau generare de poluanți secundari; (2) versatilitate – capabilitate de abordare a unor clase mai largi de poluanți (3) utilizarea redusă a reactivilor chimici adiționali (dacă este posibil, deloc) ;(4) consum energetic redus;(5) grad ridicat de automatizare și modularitate.

Instalatia modulara de tratare a apei in vederea potabilizarii elimina simultan compusi anorganici ai azotului (azotati, azotiti, amoniu) , compusi organici clorurati si compusi organici greu biodegradabili. Tratarea apei este facuta prin procese succesive, complementare, de reducere catalitica (vizeaza azotatii si compusii organici clorurati), schimb ionic (azotati si azotiti), procese combinate de oxidare catalitica (ozonizare catalitica) si biofiltrare, prin care eliminati azotitii, amoniul, sunt oxidate substantele organice greu biodegradabile si este asigurat un proces de dezinfectie avansata ca rezultat al actiunii ozonului in etapa de oxidare catalitica. Instalatia nu necesita un aport de reactivi chimici suplimentari si nu genereaza reziduuri poluante care sa afecteze mediul. Instalatia prezinta un grad ridicat de versatilitate, eficienta operationala, consum energetic redus (nu necesita trepte suplimentare de ridicare a presiunii) si este adecvata implementarii unui proces avansat de automatizare.

Prin combinarea adecvata a proceselor mai sus mentionate sunt eliminate dezavantajele sistemelor cunoscute legate de: (1) adresabilitate catre o clasa limitata si specifica de poluanti (rasinile schimbatoare de ioni actioneaza specific asupra cationilor sau anionilor; ozonizarea directa are eficienta ridicata doar asupra unor categorii de molecule organice); (2) generarea de compusi secundari ce duc la cresterea concentratiei unor compusi poluanti preexistenti (reducerea catalitica, ca proces de sine statator, reduce concentratiile de azotati inasa duce la cresterea concentratiilor de azotiti si amoniu in apa tratata), osmoza inversa impune transferul poluantilor din faza tratata a permeatului in faza de concentrat care trebuie eliminata) ; (3) consum energetic ridicat (osmoza inversa necesita trepte suplimentare de ridicare a presiunii). In plus, prin caracterul modular, implementarea la nivel industrial permite abordarea unor game largi de debite de apa (atat debite mici, necesare unor consumatori punctuali, pentru tratarea in punctul de utilizare (POU), cat si debite la nivel industrial) si integrarea in cadrul unor tehnologii si sistem de tratare preexistente.

Instalatia modulara de tratare a apei, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

(1) Utilizeaza o combinatie de procese de depoluare cu actiune sinergica, cu agenti de tratare produsi in-situ

(2) Permite eliminarea simultana a compusilor anorganici poluanti ai azotului (azotati, azotiti, amoniu) in trepte complementare, fara transferul acestora in faze concentrate care sa necesite etape de tratare suplimentara sau deversare in mediu. Concentratiile ridicate de amoniu, atat din sursa primara, cat si cele care apar suplimentare in urma proceselor de reducere catalitica a azotatilor sunt eliminate prin procese de biofiltrare, prietenoase cu mediul.

(3) Utilizeaza agenti de oxidare produsi in situ (ozonul) in vederea degradarii poluantilor organici greu biodegradabili si a oxidarii amoniului prin procese de oxidare avansata (ozonizare catalitica in prezenta catalizatorilor bazati pe oxizi ai metalelor tranzitionale), si adsorbție.

(4) Instalatia modulara de tratare functioneaza complet automat, cu posibilitatea urmaririi istoricului de functionare pe perioade extinse de timp.

(5) Instalatia poate fi integrata in sisteme existente de tratare si purificare a apei, in functie de necesitati.

Exemplu de realizare a inventiei

Se da, in continuare, un exemplu de realizare a inventiei.

Instalatia modulara este structurata pe patru blocuri functionale (conform Figurii 1- Schema bloc) , fiind realizata pentru un debit maxim de apa tratata $Q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$, si un debit nominal $Q_n = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Concentratiile maxim admise ale poluantilor tinta la intrare sunt: $C_{\text{amoniu}} = 3 \text{ mg/l}$ (CMA= 0,5 mg/l), $C_{\text{azotati}} = 120 \text{ mg/l}$ (CMA=50 mg/l) si $C_{\text{azotiti}} = 2 \text{ mg/l}$ (CMA=0,5 mg/l). Descrierea blocurilor functionale (modulelor) este conform celor de mai jos. Acestora se adauga blocul de automatizare si control.

(1) Blocul (modulul) de admisie

Asigura admisia apei brute in instalatie, preluand apa dintr-un rezervor tampon de apa bruta, rezervor alimentat din sursa de apa (subterana sau de suprafata). Pompa de admisie este o pompa centrifugala , cu corp si rotor din inox, ce asigura un debit nominal $Q = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ la $H = 32 \text{ mCA}$ si este alimentata printr-un modul cu convertizor de frecventa. Debitul de apa este masurat cu ajutorul unui debitmetru cu flotor si al unui traductor de debit cu iesire electrica (FT1). Eliminarea sedimentelor din apa admisa in instalatie este asigurata prin intermediul unui filtru mecanic cu sita din inox (F) cu o finete de filtrare de $10 \mu\text{m}$. Blocul de admisie asigura regimul de debit si presiune necesare functionarii instalatiei de tratare. Alimentarea pompei de admisie prin convertizor de frecventa permite admisia apei atat din rezervorul tampon cat si dintr-o retea externa, in cazul integrarii instalatiei intr-o linie tehnologica existenta.

(2) Blocul (modulul) de reducere catalitica si schimb ionic

Este alcatuit din reactorul de reducere catalitica (CR-Cat) si coloana cu rasini schimbatoare de ioni de tip anionit (DN) , in cadrul unui bloc functional integrat. Reactorul de reducere catalitica este un reactor cu pat catalitic unde agentul de cataliza este un catalizator bimetalic de tip Pd-Cu suportat pe o rasina schimbatoare de ioni de tip anionit, cu o dimensiune a granulelor suport situata in gama $300\text{-}1200 \mu\text{m}$. In functie de incarcarea apei se pot utiliza sarje de catalizatori in care ponderea fazei active poate varia pentru Pd intre 0,5%- 2%, iar pentru Cu intre 0,125% si 0,5%, cu o dispunere periferica a fazei active pe suport pentru o eficienta ridicata de conversie a ionului de azotat si o selectivitate la azotit si amoniu mai redusa (azotitul si amoniul sunt compusi rezultati nedoriti din proces). Sinteza catalizatorului compozit anorganic/organic utilizat în această treaptă este descrisă în Brevet RO 132035 B1/2019 [14]. Procesul de reducere catalitica are loc pe patul catalitic, cu circulatia in contracurent a gazului reductor (H_2) cu debitul de apa tratat. Viteza de tranzit este situata in domeniu $5\text{-}25 \text{ m/h}$ la un diametru al coloanei reactorului de cataliza de 168 mm , iar timpul de contact (EBCT) situat intre $0,36 \div 3,6 \text{ min}$ in functie de debitul de apa supus tratarii, pentru un volum al patului catalitic $V = 6 \text{ l}$. Timpul de contact creste in mod direct cu cresterea volumului de pat catalitic, care, in cazul exemplului prezentat poate avea un volum maxim $V_{\text{max}} = 10 \text{ l}$. Gazul reductor este degazat din sistem prin intermediul supapei automate de degazare SAD1. Patul catalitic asigura conversia ionului azotat retinut in procesul de schimb ionic pe granula suport in azot gazos, azotit si amoniu. Coloana cu rasini schimbatoare de ioni (DN) este o coloana cu rasini de tip anionit, rasina identica cu rasina suport a catalizatorului. Coloana cu rasini schimbatoare de ioni poate functiona in trei regimuri distincte : (a) regim de by-pass- pentru valori ale concentratiei azotatilor in apa bruta la valori mici sau moderate ($30 \div 70 \text{ mg/l}$); (b) regim de "back-up"- asigura finisarea debitului tratat pentru concentratii ale azotatilor in apa bruta $> 70 \text{ mg/l}$ sau (c) regim de operare "full service" – asigura retinerea azotitilor prin mecanismele de schimb ionic in perioada de service sau de regenerare a reactorului catalitic. Coloana cu rasini schimbatoare de ioni este o coloana cu diametrul de 230 mm , volumul patului de rasini fiind $V = 25 \text{ l}$. Regimul de functionare este stabilit automat prin intermediul vanelor cu actionare electrica EV1-RC, ..., EV4-RC. Regimul propriu de functionare (schimb ionic sau regenerare) este stabilit prin intermediul vanei automate aferente coloanei cu rasini.

(3) Blocul (modulul) de oxidare catalitica si adsorbție

Include coloana de contact si reactie cu ozon (VR-O3), reactorul de oxidare catalitica (CR-Cat-OX), coloana de adsorbție (CAG) si sistemul de generare si injectie a ozonului alcatuit din generatorul de ozon O_3_G cu generator de oxigen O_2_G inclus si sistemul de injectie al ozonului. Sistemul de

injecție al ozonului este un sistem de injecție în regim recirculant, implementat într-o buclă de recirculare, asigurat de către o pompă de recirculare și injecție (Pinj) și un injector de tip Venturi, sau de către o pompă de injecție Pinj în configurație specială în care amestecul bifazic se face în capul de pompare (camera rotorului). Coloana de contact și reacție (VR-O3) este realizată din oțel inoxidabil și are diametrul de 168 mm și o înălțime de 1600 mm, cu un volum de contact $V_c=30$ l, care la debitul nominal de apă $Q_n=0,5$ m³/h asigură un timp de contact $t_c=3,6$ min, timp necesar amestecului bifazic pentru omogenizarea ozonului în debitul de apă și dizolvarea în volum prin transferul interfazic la interfața bulelor.

Reactorul de oxidare catalitică (CR-Cat-OX) este structurat în baza unei coloane din oțel inoxidabil ce asigură volumul necesar al catalizatorului pentru derularea proceselor de ozonizare catalitică ($V=26$ l) și obținerea valorii EBCT= 3,12 min la debitul nominal. Contactul amestecului bifazic apă/ozon cu patul catalitic este descendent, cu posibilitatea asigurării unei doze suplimentare de ozon prin injecția de ozon prin intermediul unui difuzor poros situat în partea inferioară a coloanei reactorului, în camera de colectare. Materialul catalitic este un material sintetizat pe baza de oxizi ai metalelor tranzitoriale. Sinteza poate fi realizată atât prin metoda impregnării (pentru catalizatorii de tip MO_x/Al_2O_3) cât și prin metoda sintezei de nanoparticule monometalice și bimetalice (Cu, Co, Cu-Co, Pd, Ag) prin metoda polioli depuse pe suport de alumina [16]. Coloana de adsorbție (CAG) asigură reținerea prin adsorbție la interfața și în porii și microcanalele granulelor materialului adsorbant a compusilor de oxidare rezultați în urma procesului de ozonizare catalitică. Patul adsorbant poate fi pe baza de carbune activ vegetal, sau/si pe baza de zeolit activat (pat mixt).

Sistemul de generare al ozonului are o producție de ozon $Q=5$ g O_3 /h, reglabilă, putând asigura o doză de ozon de 5 g/m³ de apă la debitul maxim de funcționare. Ozonizarea se face în circuit de injecție recirculant la un debit de recirculare $Q_{max}=0,2$ m³/h, cu preluarea apei tratate de la ieșirea din coloana de adsorbție, injecția ozonului în debitul recirculat și reintroducerea amestecului bifazic în coloana de contact și reacție (VR-O3). Toate cele trei coloane funcționale sunt prevăzute cu supape automate de degazare ce evacuează ozonul rezidual prin distrugătorul termocatalitic (DO3).

(4) Blocul (modulul) de biofiltrare

Blocul de biofiltrare poate asigura reducerea concentrațiilor de amoniu de la valori de până la 2.5 mg/l NH_4^+ la valori $<0,5$ mg/l în baza proceselor de biofiltrare (nitrificare) în prezența unor colonii bacteriene specifice. Pentru derularea proceselor de biofiltrare prin nitrificare, concentrația oxigenului dizolvat în influent, sau furnizat suplimentar biofilmului nitrificator în filtru trebuie să fie suficientă astfel încât să asigure o doză de minim 4,5 mg O_2 /mg NH_4^+ . De asemenea trebuie asigurată o sursă constantă minimă de carbon organic în apă. Oxigenul dizolvat este asigurat, în principal, prin prezența oxigenului din gazul purtător al ozonului, dizolvat în apă în procesul de injecție (procentul de ozon în gazul purtător-oxigen, este situat într-un procent de 5-8%). În cazul în care concentrația oxigenului nu este suficientă, și, de asemenea în mod periodic, se asigură aerarea patului biofiltrant prin intermediul compresorului de aerare (compresor fără ungere) care injectează aer sub presiune la baza biofiltrului aerat. Sursa de carbon organic, în cazul ca nu este suficientă concentrația din influent, se asigură prin dozarea de nutrienți prin intermediul pompei dozatoare cu membrană (PD-N). Ca și sursă alternativă de nutrienți pot fi utilizate: etanolul, acidul acetic alimentară, acidul fosforic alimentară.

Patul de biofiltrare sub presiune este asigurat într-o coloană sub presiune, coloana din poliesteri armată cu fibră de sticlă, cu diametrul $D=18''$ și înălțimea $H=65''$. Coloana este echipată cu un sistem de vane cu acționare electrică (5 buc.) care asigură, comandat, regimurile alternante de filtrare/spalare inversă/clătire/linistire, cu ajutorul pompei de spalare P_s care asigură un debit de spalare inversă $Q_s=3$ m³/h la o înălțime de refulare $H=15$ mCA. Pentru asigurarea flexibilității regimului, pompa de spalare este alimentată prin intermediul unui convertizor de frecvență. Debitul de spalare este monitorizat și reglat în baza semnalului furnizat de către traductorul de debit FT3 aferent debitmetrului cu flotor R3.

Dezinfectia finală remanentă este asigurată la nivelul unei concentrații de clor liber rezidual $C=$

0,5 mg/l prin dozarea în debitul tratat a unei soluții de NaOCl cu o concentrație masică de 12,5 %, cu ajutorul pompei dozatoare cu membrana (PD-NaOCl).

Sistemul de automatizare

Este configurat pe structura unui sistem cu automat programabil, informațiile principale fiind disponibile și setările accesate prin intermediul interfeței HMI- Touch screen. Sunt preluați principalii parametri hidraulici, electrici și de proces, sunt comandate elementele de execuție. Sunt preluate date legate de: debitul apei tratate (prin intermediul traductoarelor de debit FT1 și FT2), temperatura (prin intermediul traductorului de temperatura T), pH-ul (prin intermediu traductorului pH), starea de funcționare și parametrii electrici ai generatorului de ozon, debitul fluxului de aer ozonat, potențialul de oxido-reducere și concentrația de oxigen dizolvat la intrarea în treapta de biofiltrare. Sunt monitorizate presiunile la intrarea în blocul de reducere catalitică și schimb ionic (PT1), la intrarea în modulul de oxidare catalitică și adsorbție (PT2) și la admisia în biofiltru (PT3). Sunt comandate: pompa de admisie (Pa) alimentată prin convertizor de frecvență, vana automată a coloanei simplex cu rasini schimbatoare de ioni, vanele cu acționare electrică EV1...4-RC aferente blocului de reducere catalitică și vanele cu acționare electrică EV1...5 aferente blocului de biofiltrare, generatorul de gaz reducator (GR), generatorul de ozon (O3-G), pompa de injecție ozon (Pinj), distrugătorul de ozon rezidual (DO3), pompa de spălare alimentată prin convertizor de frecvență (Ps), dozatoarele de nutrienți și de dezinfectant remanent (PD-N, PD-NaOCl).

Exemplul 1

Se supune tratării o apă ce are o concentrație de 100 mg/L ioni azotați și al cărui pH inițial este de 3,5 ($\pm 0,05$). În etapa de reducere catalitică (blocul de reducere catalitică și schimb ionic) apa este introdusă cu un debit de 5 l/min, în contracurent cu un flux de gaz reducator (hidrogen) de 2,24 l/min peste un pat fix de catalizator cu un volum de 5000 cm³. Catalizatorul, preparat conform metodei descrise în Brevet RO 132035 B1, are o componentă activă bimetalică Pd (1%) - Cu (0,25%) și un suport rășină schimbătoare de ioni de tip anionit. După etapa de reducere catalitică, apa este supusă unei etape de oxidare catalitică (blocul de oxidare catalitică) pentru eliminarea produșilor secundari: ioni azotați și amoniu. Astfel, efluentul rezultat în etapa de reducere catalitică este introdus cu un debit de 1,7 l/min în blocul de oxidare catalitică în care este dispus un pat fix de catalizator CuO/Al₂O₃ (900 g) cu un conținut de 10% Cu. Apa de tratat circulă în echicurent cu un flux de aer ozonat, injectat în fluxul de apă, de 0,6 Nl/min având o concentrație în ozon de 28 mg/L. Tratarea apei se face cu blocul de biofiltrare neamorsat (regim de filtru multimedia).

Concentrațiile ionilor azotați, azotați și amoniu, precum și valorile pH-ului, apei brute și a apei tratate după etapa de reducere și la finalul procesului sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile apei brute și a apei tratate după etapa de reducere catalitică (etapa I) și după etapele de reducere și de oxidare catalitică (etapa II).

Apă	pH	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
brută	3,47	100,4	< 0,05	< 0,05
după etapa I (reducere catalitică)	9,80	0,12	< 0,05	2,11
după etapa II (oxidare catalitică)	7,46	2,74	< 0,05	0,59

Exemplul 2.

În aceleași condiții ca și în exemplul 1, se supun tratării aceleași debite de apă, în aceleași condiții tehnologice (debit gaz reducator, debit ozon, volume catalizator) însă cu o concentrație la intrare de 100 mg/L ioni azotați și 3 mg/L ioni amoniu. Concentrațiile ionilor azotați, azotați și amoniu, precum și valorile pH-ului, apei brute și a apei tratate după etapa de reducere și la finalul procesului sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul.2 Caracteristicile apei brute și a apei tratate după etapa de reducere catalitică (etapa I) și după etapele de reducere și de oxidare catalitică (etapa II).

Apă	pH	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
brută	3,48	100,9	< 0,05	2,98
după etapa I	9,85	0,08	< 0,05	4,27
după etapa II	7,62	2,74	< 0,05	0,86

Exemplul 3.

Se supun tratării două sarje de apă brută la un debit de 5 L/min și un pH inițial de 6,5, în absența gazului reductor, însă cu circulație directă prin blocul de schimb ionic și cu blocul de biofiltrare amorsat (pentru reducerea biologică a amoniului). Același debit de apă (5 L/min) circula atât prin blocul de reducere catalitică și schimb ionic, blocul de reducere catalitică și adsorbție și blocul de biofiltrare. Fluxul de aer ozonat este de 1 NI/min, la o concentrație de ozon de 35 mg/l.

Concentrațiile ionilor azotat, azotit și amoniu, ale apei brute și a apei tratate după etapa de reducere și la finalul procesului, pentru cele două sarje de apă sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3. Sarja 1. Caracteristicile apei brute și apei tratate

Apă	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
brută	117,58	1,15	1,42
după etapa I (reducere catalitică)	20,68	1,23	1,10
după etapa II (oxidare catalitică)	20,63	0,19	1,27
dupa etapa III (biofiltrare)	10,27	0,14	0,34

Tabelul 4. Sarja 2. Caracteristicile apei brute și apei tratate

Apă	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
brută	113,49	1,49	1,03
după etapa I (reducere catalitică)	19,73	1,29	0,97
după etapa II (oxidare catalitică)	19,19	0,20	0,71
dupa etapa III (biofiltrare)	9,08	0,20	0,43

Bibliografie

- [1] N.S. Bryan, H. van Grinsven, The Role of Nitrate in Human Health, in: D.L. Sparks (Ed.), Advances in Agronomy, Vol. 119 Academic Press Elsevier, 2013, pp. 154–176.
- [2] D.M. Klurfield, N.S. Bryan, J. Loscalzo (Eds.), Nitrite and Nitrate in Human Health and Disease. Nutrition and Health, Humana Press, Cham, 2017, pp. 311–336.
- [3] List of Priority Substances in the Field of Water Policy- Annex II of the Directive 2008/105/EC, (2008), <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008L0105&from=EN>.
- [4] T.J. Strathmann, C.J. Werth, J.R. Shapley, A. Street, R. Sustich, J. Duncan, N. Savage (Eds.), Nanotechnology Applications for Clean Water, second ed., William Andrew Publishing, Oxford,

4

2014, pp. 339–349.

[5] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, *Appl. Catal. B* 207 (2017) 42–59.

[6] K.D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836–837.

[7] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51.

[8] M.B. Ninković, R.D. Petrović, M.D. Laušević, *J. Serb. Chem. Soc.* 75 (2010) 565–573.

[9] G.S. Pozan, I. Boz, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 917–921.

[10] J. Zhou, Y. Han, W. Wang, Z. Xu, H. Wan, D. Yin, *Appl. Catal. B* 134–135 (2013) 222–230.

[11] N. Jadbabaei, T. Ye, D. Shuai, H. Zhang, *Appl. Catal. B* 205 (2017) 576–586.

[12] S. Zheng, D. Zhu, U.D. Patel, S. Suresh, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 462–469.

[13] J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *J. Catal.* 293 (2012) 85–93.

[14] C. Bradu, C. Căpăț, F. Papa, L. Frunza, E.A. Olaru., I. Balint, I. Zgura, R. State, *Brevet RO* 132035 B1/2019;

[15]. S. C. Ulinici, S. Varvari, G. Vlad, D., Vaju, G.A. Rusu, *Brevet RO* 123601 B1/2017

[16] F. Papa, C. Negrila, A. Miyazaky, I. Balint, *J Nanopart Res* (2011) 13:5057–5064

Revendicari

1. Instalatie modulara de tratare a apei impurificate cu compusi anorganici ai azotului si compusi organici clorurati, **caracterizata prin aceea ca** realizeaza tratarea apei prin intermediul unei tehnologii integrate implementate prin intermediul a patru blocuri functionale : a) Blocul de admisie; b) Blocul de reducere catalitica si schimb ionic; c) Blocul de oxidare catalitica si adsorbție si d) Blocul de biofiltrare.

2. Instalatie modulara de tratare a apei impurificate cu compusi anorganici ai azotului si compusi organici clorurati, conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** blocul de reducere catalitica si schimb ionic care realizeaza prin procese de reducere catalitica conversia azotatilor in procent de peste 80 % la azot gazos (avand ca produse secundari de conversie nitritii (<5%) si amoniu (<15%)), dehalogenarea compusilor organici clorurati si retinerea prin schimb ionic a procentului rezidual de azotati si azotiti include: a) reactorul catalitic ce utilizeaza un catalizator bimetalic de tip Pd-Cu suportat pe o rasina schimbatoare de ioni de tip anionit si b) coloana cu rasini schimbatoare de ioni tip anionit. Cele doua subansamble functioneaza in tandem , coloana cu rasini schimbatoare de ioni putand functiona in regim de "finisare" sau in regim "full service" in perioada ciclului de service sau de regenerare a reactorului catalitic.

3. Instalatie modulara de tratare a apei impurificate cu compusi anorganici ai azotului si compusi organici clorurati, conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** blocul de oxidare catalitica si adsorbție realizeaza degradarea prin oxidare avansata a poluantilor organici greu biodegradabili, a ionilor amoniu si a ionilor azotiti, utilizand un proces de ozonizare catalitica in care injectia ozonului se face in bucla de recirculare, urmata de un proces de adsorbție pe coloana care utilizeaza drept umplutura pentru patul adsorbant carbon activ vegetal (GAC) sau zeolit activat.

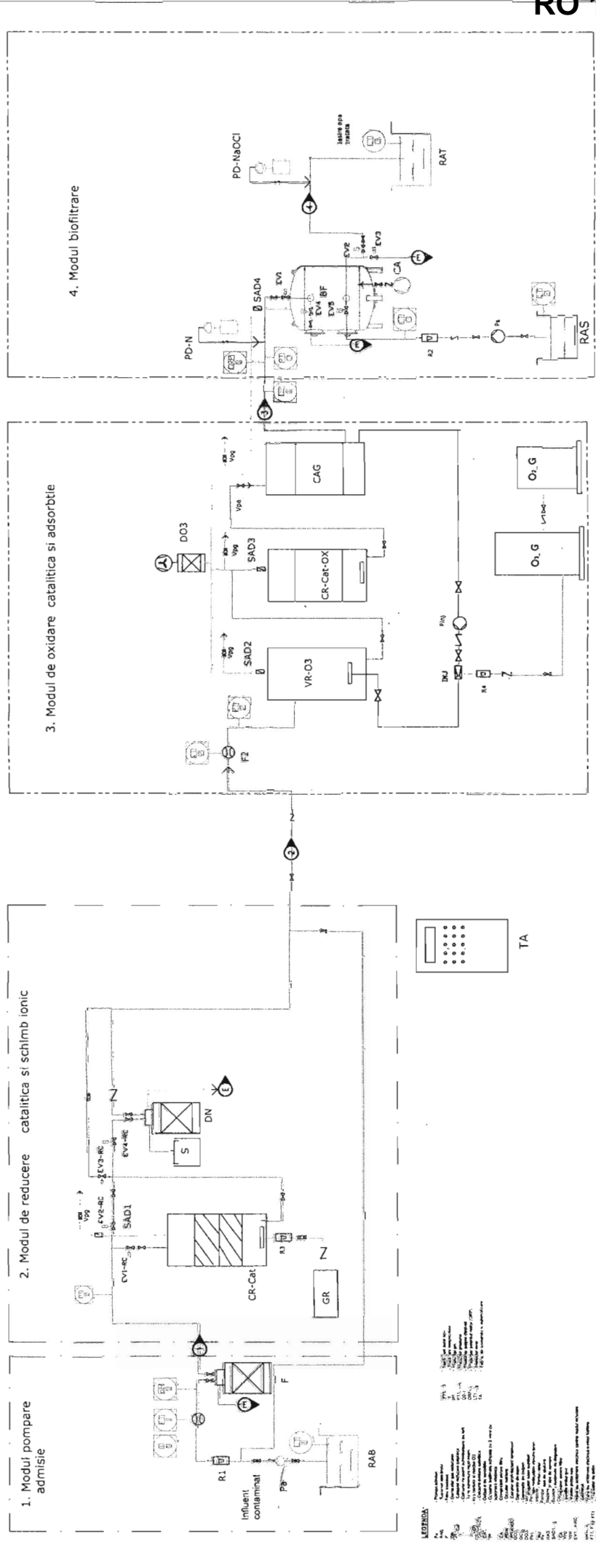
4. Instalatie modulara de tratare a apei impurificate cu compusi anorganici ai azotului si compusi organici clorurati, conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** procentul masic >90% de oxigen din debitul de gaz purtator al ozonului care se dizolva in apa in cadrul blocului de oxidare catalitica si adsorbție este utilizat pentru asigurarea partiala a aportului de oxigen in cadrul proceselor de biofiltrare derulate in blocul de biofiltrare.

5. Instalatie modulara de tratare a apei impurificate cu compusi anorganici ai azotului si compusi organici clorurati, conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** blocul de biofiltrare, care realizeaza eliminarea /reducerea finala pana sub nivelul concentratiei maxim admisibile a concentratiilor excedentare de amoniu prin procese de biofiltrare este realizat sub forma unui biofiltru sub presiune aerat in contracurent pe intrarea caruia este dozata, in caz de nevoie, o cantitate de nutrient care asigura un aport suplimentar de carbon organic necesar derularii proceselor de biofiltrare.

6. Instalatie modulara de tratare a apei impurificate cu compusi anorganici ai azotului si compusi organici clorurati, conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** totalitatea proceselor care au loc in cadrul blocurilor functionale precum si functionarea interdependenta a acestora este controlata si monitorizata de catre un sistem complex de automatizare implementat prin intermediul unui tablou (console) centrale de automatizare.

2

2



- LEGENDA:**
- 1. Pompa de alimentare
 - 2. Pompa de aspirare
 - 3. Pompa de transfer
 - 4. Pompa de aspirare
 - 5. Pompa de aspirare
 - 6. Pompa de aspirare
 - 7. Pompa de aspirare
 - 8. Pompa de aspirare
 - 9. Pompa de aspirare
 - 10. Pompa de aspirare
 - 11. Pompa de aspirare
 - 12. Pompa de aspirare
 - 13. Pompa de aspirare
 - 14. Pompa de aspirare
 - 15. Pompa de aspirare
 - 16. Pompa de aspirare
 - 17. Pompa de aspirare
 - 18. Pompa de aspirare
 - 19. Pompa de aspirare
 - 20. Pompa de aspirare
 - 21. Pompa de aspirare
 - 22. Pompa de aspirare
 - 23. Pompa de aspirare
 - 24. Pompa de aspirare
 - 25. Pompa de aspirare
 - 26. Pompa de aspirare
 - 27. Pompa de aspirare
 - 28. Pompa de aspirare
 - 29. Pompa de aspirare
 - 30. Pompa de aspirare
 - 31. Pompa de aspirare
 - 32. Pompa de aspirare
 - 33. Pompa de aspirare
 - 34. Pompa de aspirare
 - 35. Pompa de aspirare
 - 36. Pompa de aspirare
 - 37. Pompa de aspirare
 - 38. Pompa de aspirare
 - 39. Pompa de aspirare
 - 40. Pompa de aspirare
 - 41. Pompa de aspirare
 - 42. Pompa de aspirare
 - 43. Pompa de aspirare
 - 44. Pompa de aspirare
 - 45. Pompa de aspirare
 - 46. Pompa de aspirare
 - 47. Pompa de aspirare
 - 48. Pompa de aspirare
 - 49. Pompa de aspirare
 - 50. Pompa de aspirare
 - 51. Pompa de aspirare
 - 52. Pompa de aspirare
 - 53. Pompa de aspirare
 - 54. Pompa de aspirare
 - 55. Pompa de aspirare
 - 56. Pompa de aspirare
 - 57. Pompa de aspirare
 - 58. Pompa de aspirare
 - 59. Pompa de aspirare
 - 60. Pompa de aspirare
 - 61. Pompa de aspirare
 - 62. Pompa de aspirare
 - 63. Pompa de aspirare
 - 64. Pompa de aspirare
 - 65. Pompa de aspirare
 - 66. Pompa de aspirare
 - 67. Pompa de aspirare
 - 68. Pompa de aspirare
 - 69. Pompa de aspirare
 - 70. Pompa de aspirare
 - 71. Pompa de aspirare
 - 72. Pompa de aspirare
 - 73. Pompa de aspirare
 - 74. Pompa de aspirare
 - 75. Pompa de aspirare
 - 76. Pompa de aspirare
 - 77. Pompa de aspirare
 - 78. Pompa de aspirare
 - 79. Pompa de aspirare
 - 80. Pompa de aspirare
 - 81. Pompa de aspirare
 - 82. Pompa de aspirare
 - 83. Pompa de aspirare
 - 84. Pompa de aspirare
 - 85. Pompa de aspirare
 - 86. Pompa de aspirare
 - 87. Pompa de aspirare
 - 88. Pompa de aspirare
 - 89. Pompa de aspirare
 - 90. Pompa de aspirare
 - 91. Pompa de aspirare
 - 92. Pompa de aspirare
 - 93. Pompa de aspirare
 - 94. Pompa de aspirare
 - 95. Pompa de aspirare
 - 96. Pompa de aspirare
 - 97. Pompa de aspirare
 - 98. Pompa de aspirare
 - 99. Pompa de aspirare
 - 100. Pompa de aspirare