



MD 3726 F1 2008.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3726** (13) **F1**
(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
B01D 39/16 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2007 0173 (22) Data depozit: 2007.06.13	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.10.31, BOPI nr. 10/2008
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD; COCICODAN Victor, UA; GONCEARUC Vladislav, UA (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Instalație pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apei de
compuși organici stabili**

(57) Rezumat:

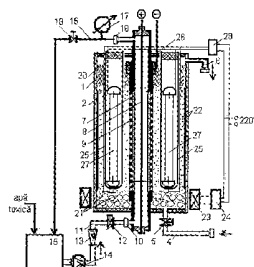
Invenția se referă la instalațiile pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apelor naturale și tehnogene de compuși organici stabili și micro-organisme patogene și poate fi aplicată în procesele de pregătire a apei, de alimentare cu apă și de protecție a mediului ambiant.

Instalația pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apei de compuși organici stabili include o capacitate auxiliară pentru apa poluată (15), un corp cilindric (1) din sticlă de cuarț cu lămpi de radiație ultravioletă (27) cu reflector (2), un racord (6) pentru evacuarea apei epurate, un racord (4) de admisiune a oxidantului cu ventil (5), conectat la fundul corpului (1). Coaxial cu corpul este instalată o membrană poroasă din ceramică (7), acoperită cu un strat fotocatalitic activ, conectată cu capacitatea auxiliară pentru apa poluată (15) la intrare cu o conductă (11), dotată cu un ventil (12), o pompă (14) și un debitmetru (13), iar la ieșire – cu o conductă (16), dotată cu un ventil (18) și un manometru (17). La fundul corpului (1) este amplasată o încărcătură sferică magnetizată (21), iar în partea superioară a corpului (1) este amplasat un filtru (20) cu încărcătură granulară flotantă, între care sunt repartizate particule fin dispersate (22). De partea exterioară a corpului (1), în zona amplasării încărcăturii sferice mag-

netizate este instalat un solenoid (23) cu regulator de curent (24).

Noutatea invenției constă în aceea că în interiorul membranei (7) este instalat coaxial un anod cilindric din titan (8), placat cu dioxid de ruteniu, iar de partea exterioară a membranei (7), cu un luf este instalat un catod cilindric perforat (9), totodată electrozii sunt conectați la o sursă de curent continuu cu posibilitatea prelucrării unipolare separate a apei. În interiorul corpului (1), sunt fixați cilindri din sticlă de cuarț (25), în interiorul cărora sunt instalate lămpile de radiație ultravioletă (27), conectate la un aparat de demaraj (28).

Revendicări: 1
Figuri: 1



MD 3726 F1 2008.10.31

Descriere:

Invenția se referă la instalațiile pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apelor naturale și tehnogene de compuși organici stabili și microorganisme patogene și poate fi aplicată în procesele de pregătire a apei, de alimentare cu apă și de protecție a mediului ambiant.

5 Este cunoscut reactorul fotocatalitic pentru prelucrarea apei, care include o membrană cu un strat catalitic imobil, o lampă cu radiație ultravioletă, o pompă, o capacitate pentru recircularea apei, un rezervor pentru permeat, un manometru și niște conducte [1]. Acest reactor asigură combinarea proceselor membranice și fotocatalitice, însă nu este eficient din cauza scoaterii particulelor disperse din zona de reacție.

10 Cea mai apropiată soluție este instalația pentru epurarea electrocatalitică complexă a apei de compuși organici, care conține un corp cu un sistem de racorduri pentru debitarea și evacuarea apei și a reactivilor, o membrană catalitică permeabilă, o încărcătură magnetică sferică cu solenoid, un fotocatalizator dispers, o încărcătură granulară pentru filtrare, o sursă de radiație ultravioletă cu reflector, o capacitate intermediară, o pompă cu un sistem de țevi, niște ventile, un debitmetru și un manometru [2]. Însă această
15 instalație nu este eficientă la concentrații mari ale substanțelor toxice cu stabilitate chimică sporită în apa prelucrată.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea productivității și a eficacității proceselor de separare membranice, distrucția electrochimică și fotocatalitică a substanțelor toxice cu stabilitate chimică și în ameliorarea calității apei epurate.

20 Esența invenției constă în aceea că instalația pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apei de compuși organici stabili include o capacitate auxiliară pentru apa poluată, un corp cilindric executat din sticlă de cuarț, lămpi de radiație ultravioletă cu reflector, un racord pentru evacuarea apei epurate instalat în partea superioară a corpului și un racord de admisiune a oxidantului cu ventil, conectat la fundul corpului, o membrană poroasă din ceramică, acoperită cu un strat fotocatalitic activ, fixată coaxial cu
25 corpul și unită cu capacitatea auxiliară la intrare cu o conductă, dotată cu un ventil, o pompă și un debitmetru, iar la ieșire – cu o conductă, dotată cu un ventil și un manometru. La fundul corpului este amplasată o încărcătură sferică magnetizată, iar în partea superioară a corpului este amplasat un filtru cu încărcătură granulară flotantă, între care sunt repartizate particule fin dispersate, iar de partea exterioară a corpului, în zona amplasării încărcăturii sferice magnetizate este instalat un solenoid cu regulator de
30 curent. În interiorul membranei coaxial este instalat un anod cilindric din titan placat cu dioxid de ruteniu, iar de partea exterioară, cu un luft este instalat un catod cilindric perforat, electrozii fiind conectați la o sursă de curent continuu cu posibilitatea prelucrării unipolare separate a apei, iar în interiorul corpului sunt fixați cilindri din sticlă de cuarț, în interiorul cărora sunt instalate lămpile de radiație ultravioletă.

35 Rezultatul invenției constă în sporirea productivității, a eficacității proceselor, precum și a calității epurării apelor naturale superficiale și tehnogene de poluanți organici toxici stabili, grație proceselor de prelucrare electrochimică în camera anodică a elementului membranar în timpul cărora pe suprafața electrozilor, plasați cu un strat de oxid RuO_2 și/sau IrO_2 , și în volumul soluției au loc multiple procese, care condiționează nu numai variația potențialului redox și deplasarea pH-ului din cauza electrolizei apei prelucrate, dar și formarea unui șir de legături peroxidice și radicali activi (HO , HO_2 , O , H). Valoarea
40 pH-ului se deplasează de la 7 ± 1 până la 5 și mai jos, iar potențialul redox - în limitele de la $(+300 \pm 100)$ până la $(-200 \dots -800)$ mV, ceea ce facilitează ruperea legăturilor membranice ale poluanților la prima etapă și, respectiv, a penetrabilității prin membrană.

Sub acțiunea presiunii soluția apoasă pătrunde în spațiul catodic, format în zona catodului perforat, unde de asemenea se formează radicali activi HO și H , iar valoarea pH-ului se deplasează până la
45 $8,5 \dots 9,5$ și mai mult, potențialul redox atinge valoarea $\varphi = +500 \dots +1100$ mV. Aceasta facilitează apariția noilor efecte, care împreună cu fotocatalizarea omogenă, inițiată odată cu introducerea în apa prelucrată a reactivului Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$), și cu fotocataliza heterogenă datorită particulelor magnetofluidizate de dioxid de titan intensifică procesele de oxidoreducere, asigură o purificare completă a apei de substanțe organice toxice chimice stabile și îmbunătățirea calității apei.

50 În figură este prezentată schema instalației propuse.

Instalația constă dintr-un corp cilindric 1 din sticlă de cuarț rezistentă la șocuri, de partea exterioară a căruia este amplasat un reflector 2, baza inferioară conține un racord de admisiune a oxidantului 4, cu un ventil 5, un racord 6 pentru evacuarea apei epurate. Coaxial corpului cilindric 1 este amplasată o
55 membrană poroasă din ceramică 7 acoperită cu un strat fotocatalitic activ. În partea interioară a membranei este instalat un anod cilindric din titan 8, iar de partea exterioară un catod perforat 9. Un racord frontal inferior 10 al membranei poroase din ceramică 7 este unit cu o conductă 11, dotată cu ventil 12, și un debitmetru 13 cu pompă 14 pentru recircularea apei din capacitatea auxiliară 15 în care se debitează apa inițială, precum și apa recirculată prin membrana 7 prin conducta 16, dotată cu manometru 17 și un ventil 18, care intră prin racordul frontal inferior 10 al membranei poroase din ceramică 7.

MD 3726 F1 2008.10.31

4

Totodată, în spațiul dintre peretele interior al corpului cilindric 1 și catodul cilindric perforat 9 în partea de sus este amplasat un filtru 20 cu încărcătură granulară flotantă, iar în partea de jos o încărcătură sferică magnetizată 21, printre care sunt distribuite particule fin dispersate 22 de dioxid de titan cu posibilitatea magnetofluidizării lor cu ajutorul câmpului electric poligradient al solenoidului 23, reglat prin intermediul regulatorului de curent variabil 24, care sunt amplasați de partea exterioară a corpului cilindric 1, iar coaxial cu membrana din ceramică poroasă 7 din interiorul corpului cilindric 1 sunt amplasați cilindri din sticlă de cuarț 25 fixați de baza superioară 26, în care sunt amplasate lămpi de radiație ultravioletă 27, conectate la un aparat de demaraj 28.

În calitate de membrană catalitică penetrantă pot fi utilizate elementele tubulare poroase din cardierită coaptă produse la uzina «Электрофарфор» (or. Tighina), iar depunerea stratului catalitic activ poate fi efectuată preliminar prin metoda activării preliminare și sensibilizarea ceramicii cu paladiu regenerat chimic, care inițiază autocatalizarea catalitică ulterioară din soluțiile pentru depunerea acoperirilor polimetalice din metale catalitice active - nichel, cobalt, molibden, wolfram ș.a.

În calitate de încărcătură feromagnetică sferică pot fi utilizate particule din hexaferit de bariu copt, magnetizate până la saturație, pe suprafața cărora este depus un strat de cauciuc. În calitate de încărcătură granulară flotantă pot fi utilizate particule sferice de polistiren spumat cu diametrul de 0,5...1 mm.

În calitate de particule disperse pot fi utilizate particule ultradisperse de dioxid de titan cu structură cristalină anizonit, care posedă activitate fotochimică înaltă, de exemplu, de tipul OCЧ 7-3 (produs la uzina «Красный химик», Sankt-Petersburg, Rusia), 3-ОЗ (ДИАК «Титан», or. Armeansk, Ucraina), P-25 («Degussa», Germania) ș.a.

În calitate de material anodic poate fi utilizată sârmă de titan cu diametrul de 2...3 mm cu depunerea pe suprafața ei a unui strat subțire de până la 1 μm de dioxid de ruteniu, care se efectuează în câteva reprize prin descompunerea termochimică a soluției de sare de ruteniu pe suprafața titanului și arderea lor la temperatura de 600...800°C. În calitate de catozi se utilizează foi de oțel inoxidabil cu grosimea de 0,3...0,5 mm prin perforarea și rularea în formă de cilindru.

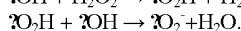
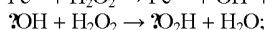
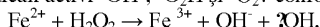
În calitate de lămpi de radiație UV pot fi utilizate lămpile de tensiune înaltă CBД-120А, iluminarea energetică a cărora este de 18,9 V/m² în diapazonul lungimilor de undă 200...400 nm.

Instalația funcționează astfel.

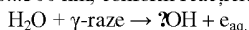
Apa impurificată cu compuși organici toxici stabili este debitată în capacitatea auxiliară 15, de unde este pompată cu ajutorul pompei 14 pentru recircularea apei în conducta 11 cu viteză fixată, care este determinată de debimetrul 13 și reglată cu ajutorul ventilului 12, și debitată în interiorul membranei de ceramică 7, în continuare are loc recircularea ei în sistem prin racordul 19 în conducta 16, unde cu ajutorul ventilului 18 se fixează presiunea necesară, care este înregistrată de manometrul 17, apoi apa este introdusă din nou în capacitatea auxiliară 15. Din cauza suprapresiunii apa trece prin membrana 7, completând spațiul în volumul corpului cilindric 1. Concomitent prin racordul 4 are loc introducerea cantității date de suspensie de particule disperse 22 de dioxid de titan, astfel încât concentrația medie a acestora să fie în limita 1 g/L în volumul apei prelucrate în volumul corpului cilindric 1. În același timp se efectuează dozarea reagentului fenton, care este o soluție slabă de peroxid de hidrogen (H₂O₂) și sare de fier trivalent (Fe³⁺). În acest timp se formează filtrul 20 cu încărcătură granulară flotantă, care reprezintă particule de polistiren spumat sau alte particule hidrofobe, ce preîntâmpină scoaterea particulelor de dioxid de titan din spațiul reacției. Apoi se aplică curent continuu la electrozi - anodul 8 și catodul 9, și curent variabil la solenoidul 23, reglat cu ajutorul regulatorului de curent 24, asigurându-se magnetofluidizarea particulelor magnetice sferice de hexaferit de bariu și, respectiv, pseudofluidizarea particulelor de dioxid de titan, cu aplicarea concomitentă a curentului la aparatul de demaraj 28, care aprinde lămpile de radiație ultravioletă 27.

În condițiile electrolizei monopolare a apei în spațiul anodic, cât și în cel catodic, în instalația propusă are loc formarea unui șir de compuși peroxidici și radicali activi, facilitând apariția noilor efecte, care împreună cu fotocataliza intensifică procesele de oxido-reducere în apa prelucrată.

Procesul omogen de distrugere a substanțelor organice are loc în instalație sub acțiunea ionilor de Fe (II) și (III), care sunt catalizatori la descompunerea peroxidului de hidrogen cu formarea unui șir de radicali activi OH⁻, O₂H și [•]O₂? conform reacțiilor:



Formarea radicalilor activi, care sunt oxidanți puternici în soluțiile apoase, are loc, de asemenea, în urma radiolizei moleculelor de apă sub acțiunea radiației UV puternice la lungimi de undă în diapazonul 180...300 nm, conform reacției:



Totodată, electronul (e_{aq}⁻) reacționează cu peroxidul de hidrogen, formând radicali activi e_{aq}⁻ + H₂O₂ → OH⁻ + OH[•].

MD 3726 F1 2008.10.31

5

Activitatea fotocatalitică a TiO_2 se datorează structurii nivelelor electronice ale acestui compus. Atunci când TiO_2 este supus acțiunii radiației UV, electronii din zona de valență (e^-) se excită în zona de conductibilitate, formând goluri (h^+), adică $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$. Totodată, o activitate fotocatalitică înaltă o au compușii cu structură anatăz în comparație cu alte forme ale ei – rutil și bruchit.

5 În prezența oxigenului dizolvat în apă se oxidează cu goluri pozitive și se scindează în $\cdot\text{OH}$ și H^+ , ceea ce în continuare conduce la generarea anionilor radicali superoxizi (O_2^-), care la rândul lor reacționează cu H^+ , generând radicalul dioxid de hidrogen $\cdot\text{HO}_2$ și formarea moleculelor de H_2O_2 .

Astfel, radicalii $\cdot\text{OH}$ și $\cdot\text{HO}_2$ posedă valori majorate de energie liberă negativă (263 kJ/mol), în urma cărui fapt se manifestă proprietăți de oxidare puternice în raport cu substanțele organice, oxidând moleculele organice după mecanismul de scindare a atomului de hidrogen cu formarea moleculei de apă conform reacției: $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$. Radicalul O_2^- posedă proprietăți de reacție în calitate de oxidant și de reducător, de aceea el ușor regenerează compușii organici, care posedă proprietăți de acceptor. Rezultatele acestei prelucrări electrochimice și fotocatalitice complexe a apei, ce conține compuși organici toxici stabili, sunt compușii neorganici inofensivi simpli cu formarea dioxidului de carbon și a apei: $\cdot\text{OH} + \text{O}_2 + \text{C}_n\text{O}_m\text{H}_{(2n-2m+2)} \rightarrow n\text{CO}_2 + (n-m+1)\text{H}_2\text{O}$.

10
15

Astfel, separarea membranică, prelucrarea electrochimică și fotocatalitică a apei, care are loc în instalația propusă asigură majorarea productivității și a eficacității proceselor de distrucție a substanțelor chimice toxice stabile și îmbunătățirea calității apei prelucrate.

20

(57) Revendicări:

Instalație pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apei de compuși organici stabili, care include o capacitate auxiliară pentru apa poluată, un corp cilindric executat din sticlă de cuarț, lămpi de radiație ultravioletă cu reflector, un racord pentru evacuarea apei epurate instalat în partea superioară a corpului și un racord de admisiune a oxidantului cu ventil, conectat la fundul corpului, o membrană poroasă din ceramică, acoperită cu un strat fotocatalitic activ, fixată coaxial cu corpul și unită cu capacitatea auxiliară la intrare cu o conductă, dotată cu un ventil, o pompă și un debitmetru, iar la ieșire – cu o conductă, dotată cu un ventil și un manometru; la fundul corpului este amplasată o încărcătură sferică magnetizată, iar în partea superioară a corpului este amplasat un filtru cu încărcătură granulară flotantă, între care sunt repartizate particule fin dispersate, iar de partea exterioară a corpului, în zona amplasării încărcăturii sferice magnetizate este instalat un solenoid cu regulator de curent, **caracterizată prin aceea că** în interiorul membranei coaxial este instalat un anod cilindric din titan placat cu dioxid de ruteniu, iar de partea exterioară, cu un luf este instalat un catod cilindric perforat, electrozii fiind conectați la o sursă de curent continuu cu posibilitatea prelucrării unipolare separate a apei, iar în interiorul corpului sunt fixați cilindri din sticlă de cuarț, în interiorul cărora sunt instalate lămpile de radiație ultravioletă.

25
30
35

40

(56) Referințe bibliografice:

1. Molinari R., Grande C., Drioli E. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. Catalysis today, vol. 67, Issues 1-3, 2001, p. 273-279
2. MD 3728 G2 2008.10.31

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

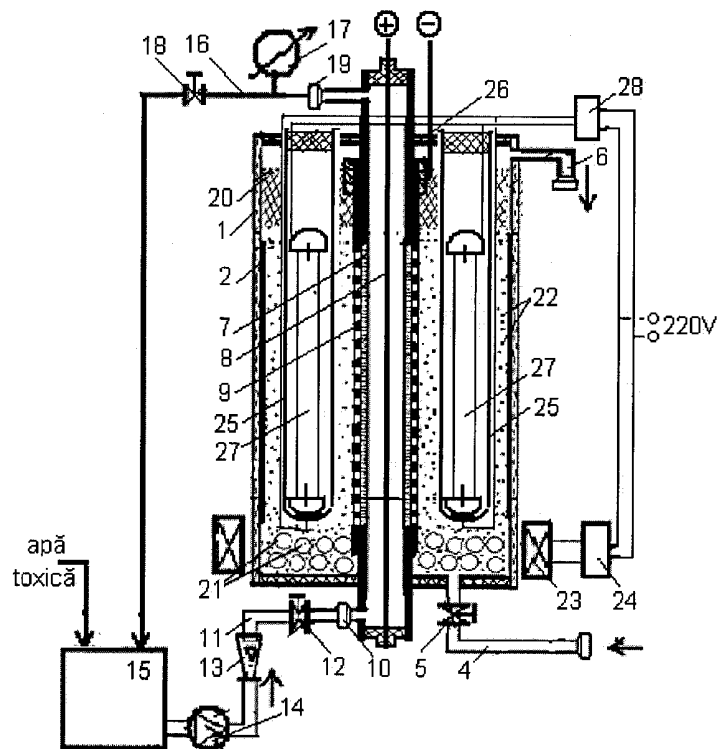
BAZARENCO Tatiana

Redactor:

LOZOVANU Maria

MD 3726 F1 2008.10.31

6



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0173		
(22) Data depozit: 2007.06.13		
(51) : Int.Cl: <i>C02F 1/32</i> (2006.01) <i>C02F 1/46</i> (2006.01) <i>B01D 39/16</i> (2006.01) <i>B01D 71/02</i> (2006.01) <i>B01J 23/46</i> (2006.01) Titlul : Instalație pentru epurarea electrofotocatalitică complexă a apei de compuși organici stabili (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : epurare apei, fotocataliza, membrană poroasă cu un strat fotocatalitic, încărcătură sferică magnetizată, un filtru cu un încărcătura flotantă, anod și catod, lămpile de radiația ultravioletă		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”) MD 1993-2008; EA 1996-2008; SU – colecția BRTȘ		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	Molinari R., Grande C., Drioli E. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. Catalysis today, vol. 67, Issues 1-3, 2001, p. 273-279	1
A	MD 3149 G2 2006.09.30	1
A	US 586449 1999.01.19	
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2008.08.18
Examinatorul		Bazarenco Tatiana

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4