

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00924**

(22) Data de depozit: **21/11/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/03/2024** BOPI nr. **3/2024**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. **6/2020**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ " GHEORGHE
ASACHI " DIN IAȘI, STR.PROF.
DR.DOC.DIMITRIE MANGERON, NR.67,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **BURLICĂ RADU, STR. TURCU NR. 3A,
IAȘI, IS, RO;**
• **ASTANEI DRAGOȘ GEORGE,
STR.TRANDAFIRILOR, NR.15, SAT LUNCA
CETĂȚUII, COMUNA CIUREA, IS, RO;**
• **DÎRLĂU IULIANA DELICIA,
CALEA LUI TRAIAN, NR. 179, BL.9, SC. C,
AP.18, RÂMNICU VÎLCEA, VL, RO;**

• **BENIUGĂ OANA CRISTINA,
STR.PROF.EMIL HONORIU, NR.10A,
PARTER, AP.3, IAȘI, IS, RO;**
• **ANDRUȘCĂ MIHAI, STR.DALIEI, NR.70,
BL.D4, SC.C, ET.2, AP.9, SAT DANCU,
COMUNA HOLBOCA, IS, RO;**
• **ADAM MARICEL, STR. PĂCURARI
NR. 150, BL.589, SC. A, AP. 6, ET. 2, IAȘI,
IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 20090236215 A1; R. BURLICA, B.
HNATIUC ȘI M. URSACHI, "EFFECT OF
ELECTRICAL CURRENT ON H₂/H₂O₂
GENERATION IN NON-THERMAL PLASMA
GLIDING ARC REACTORS",
ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND
MANAGEMENT JOURNAL, NR. 4, VOL. 10,
PP. 579-583, 2011**

(54) **MINIREACTOR ELECTROCHIMIC CU PLASMĂ
NON-TERMICĂ CU GEOMETRIE ÎN FORMĂ DE T,
PENTRU PRODUCEREA APEI ACTIVATE**



Invenția se referă la o construcție specială de minireactor cu plasmă non-termică destinat producerii apei activate prin inițierea de reacții electrochimice în apa care interacționează cu plasma non-termică, generată de descărcări electrice la înaltă tensiune între doi electrozi.

Soluția tehnică propusă are aplicabilitate în domeniul protecției mediului, agricultură și industrie alimentară, regăsindu-se în aria procedeele electrochimice de tratare a apei.

Tehnologia de producere a descărcărilor electrice pentru obținerea de plasmă non-termică, a fost deja propusă pentru multiple aplicații dintre care amintim: distrugerea unor compuși poluanți din aer sau din apă, reformarea unui gaz ce conține hidrocarburi, tratamente de decontaminare microbiologică, în agricultură pentru îmbunătățirea dezvoltării plantelor, în diferite etape, tratamente ale plantelor post-cultivare sau în diferite faze ale proceselor tehnologice în industria alimentară pentru tratamentul anti-biologic al produselor.

Sunt cunoscute mai multe soluții tehnice bazate pe utilizarea descărcărilor de tip plasmă rece pentru tratarea sau activarea apei: descărcări Corona, descărcări DBD, descărcări Glidarc, descărcări în Jet de Plasmă, cu rezultate diferite în ceea ce privește concentrațiile de specii reactive formate în apa tratată - radicali: OH^* , H_3O^* specii moleculare: nitrați (NO_3^-), nitriți (NO_2^-), peroxid de hidrogen (H_2O_2) etc., [R. Burlica, R. G. Grim, K. -Y. Shih, D. Balkwill, B. R. Locke, "*Bacteria Inactivation Using Low Power Pulsed Gliding Arc Discharges with Water Spray*", Plasma Processes and Polymers, Volume: 7 Issue: 8 Pages: 640-649, 2010, ISSN 1612-8850; R. Burlica, B. R. Locke, "*Pulsed plasma gliding-arc discharges with water spray*", IEEE Transactions on Industry Applications, Volume: 44 Issue: 2 Pages: 482-489 Published: 2008, ISSN 0093-9994].

Sunt cunoscute soluții tehnice de tratare a apei cu plasmă non-termică aplicată unui amestec aer-apă, spray, obținut într-un modul format dintr-un conector pneumatic comercial pentru aer de medie și înaltă presiune de tip T separat, montat înainte de reactor, ca în cazurile prezentate în brevetele anterioare [R. Burlica, B. Hnatiuc, E. Hnatiuc, M. Ursache, „*Dispozitiv cu plasmă rece și electrozi nesimetrice destinați reformării compușilor organici în vederea obținerii hidrogenului*”, Brevet RO128078B1 / 30.03.2017; R. Burlica, B. R. Locke, "*Pulsed Gliding Arc Electrical Discharge Reactors*", Brevet US nr. 20090236215]. Dezavantajele principale ale soluțiilor tehnice prezentate mai sus sunt reprezentate de necesitatea utilizării unui racord T separat de reactor pentru realizarea amestecului aer-apă iar ulterior amestecul aer-apă pulverizată este introdus în zona de generare a plamei non-termice. De asemenea, în cazul operării cu debite mari de apă interacțiunea dintre plasmă și amestecul aer apă este redusă afectând proprietățile fizico-chimice ale apei activate obținute. Construcția soluțiilor tehnice prezentate mai sus presupune operarea cu debite ridicate de gaz crescând costurile de operare și impunând supradimensionarea sistemului auxiliar de injecție a gazului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea directă a amestecului aer-apă în zona de producere a plamei, într-o incintă, asigurând o interacțiune crescută între plasmă și amestecul aer-apă, facilitând reacțiile electrochimice între plasmă și particulele de apă și pentru debite ridicate de apă.

Datorită construcției închise, reactorul ce face obiectul invenției poate genera apă activată cu plasmă cu aceleași proprietăți fizico-chimice ca cele ale apei activate cu plasmă non-termică pentru debite de gaz de până la 10 ori mai mici comparativ cu soluțiile tehnice anterior descrise.

Forma constructivă specifică invenției permite utilizarea cu ușurință a reactorului sub formă de sistem multi-reactor T în vederea creșterii cantității de apă activată cu plasmă non-termică, numărul reactoarelor putând fi impus prin debitul de apă cerut de aplicațiile specifice.

Soluția propusă prezintă avantajul unei construcții simple, compacte, fiabile și ușor de întreținut, îndeplinind toate funcționalitățile sistemelor amintite anterior, într-un singur modul din material izolant de tip T, prevăzut cu două intrări pentru aer și apă și o ieșire a apei sub formă de spray.	1 3
Pentru obținerea descărcărilor electrice sursele de alimentare utilizate pot fi surse de curent continuu, curent alternativ sau generatoare de înaltă tensiune în impuls. Cel de-al treilea caz este cel mai des folosit datorită eficienței crescute a generării de specii electrochimice active, simplității constructive a reactorului utilizat și implementării sale facile în cazul aplicațiilor pentru dezinfecție și în agricultură.	5 7 9
Scopul invenției este realizarea unui minireactor electrochimic cu plasmă non-termică în formă de T eficient, de construcție simplă și compactă de generare a apei activate și distribuirea acesteia sub formă de spray pe suprafețe și pe frunzele plantelor, pentru aplicații în agricultură și industria alimentară.	11 13
Dispozitivul propus pentru brevetare este prezentat în două variante de realizare:	
Varianta I este ilustrată în fig. 1. și fig. 2, care reprezintă o vedere de ansamblu a minireactorului de tip T cu injecție aer/apă axială (fig. 1) și o vedere în secțiune longitudinală și transversală a minireactorului (fig. 2), unde: 1 - electrod, injecție gaz; 2 - electrod, injecție apă; 3 - conector în T din material izolator; 4 - cameră de reacție și producere a plasmei; 5 - duză ieșire apă activată spray; 6 - sursă de alimentare; 7 - sistem de fixare conductă apă; 8 - sistem de fixare conductă gaz; 9 - injecție apă; 10 - injecție gaz; 11 - recipient de colectare apă activată.	15 17 19 21
Varianta II este ilustrată în fig. 3 care reprezintă o vedere de ansamblu a minireactorului de tip T cu injecție aer perpendiculară pe direcția de injecție a apei, unde: 1-5 - electrod conectat la masă și duză ieșire apă activată spray; 2 - electrod și intrare injecție apă; 3 - conector în T din material izolator; 4 - cameră de reacție și producere a plasmei; 9 - intrare injecție apă; 10 - țeava injecție gaz; 12 intrare gaz.	23 25
Varianta I.	27
Soluția constructivă prezentată, fig. 1, este mai compactă prin integrarea camerei de producere a plasmei non-termice în camera de amestec apă-aer a piesei izolante de tip T.	29
Țevile de admisie a apei și gazului corespunzătoare piesei de tip T îndeplinesc simultan și rolul de electrozi, fiind conectați la o sursă de înaltă tensiune, între care se produce descărcarea electrică, iar apa tratată este distribuită sub formă de spray, printr-o duză montată la ieșirea din reactor.	31 33
Dispozitivul propus, fig. 2, are în componența sa, doi electrozi principali (1 respectiv 2) amplasați într-un conector T din material izolator, 3, între care se delimitează o zonă de descărcare și reacție, 4. Cele trei intrări ale piesei din material izolant în formă de T sunt utilizate astfel: în cele două intrări coaxiale, dispuse orizontal, sunt amplasați electrozii principali formați din tuburile de injecție a aerului respectiv a apei, iar în ieșirea perpendiculară pe axa electrozilor se află montată duza de ieșire a reactorului, 5.	35 37 39
Electrozii 1 și 2 au capetele amplasate în camera 4 teșite la 45° pentru a facilita amorsarea descărcării electrice chiar și în condiții de debit mare de apă.	41
Distanța dintre cei 2 electrozi este reglabilă din exterior și ține cont de tensiunea furnizată de sursa de alimentare 6 care poate fi sinusoidală, continuă sau de tip impuls. În camera 4 se produce atât amestecul aer/apă cât și descărcarea electrică între electrozii principali.	43 45

Atât cei doi electrozi cât și duza de ieșire a apei activate sunt realizați din tuburi metalice din oțel inoxidabil fiind fixați în corpul reactorului T cu ajutorul unor piese metalice de prindere, **7, 8**. La capătul liber, fiecare dintre electrozi este racordat la sistemul de injecție printr-un sistem de fixare, ca în fig. 1 astfel:

Electrodul **1** prin sistemul de fixare **8** este racordat la conducta de injecției a gazului de lucru (aer, argon, azot, sau alte gaze) **10**.

Electrodul **2** prin sistemul de fixare **7** este racordat la conducta de injecției a apei de tratat **9**.

În camera de reacție, **4**, se formează amestecul aer - apă în prezența plasmei. La interfața dintre plasmă și amestecul aer/apă se produc reacții electrochimice specifice chimiei plasmei, crescând astfel eficiența energetică a dispozitivului. Tuburile de admisie, dispuse diametral opus, în poziție orizontală, au și rol de electrozi astfel: tubul de admisie pentru aer este conectat la tensiunea sursei de alimentare, iar cel de admisie a apei este conectat la masă.

Distanța dintre cei doi electrozi este reglabilă din exterior și ține cont de tensiunea de alimentare aplicată acestora. Tensiunea de alimentare poate fi sinusoidală, continuă sau de tip impuls.

Varianta II

Soluția constructivă este prezentată în fig.3.

Gazul este injectat în reactorul de tip T perpendicular pe direcția de injecție a apei **2** prin țeava de admisie a gazului **12**. Tubul metalic **2** de injecție a apei este și electrodul conectat la sursa de alimentare. În această variantă electrodul **1** conectat la masă este duza de ieșire a apei activate **5**. Intrarea apei **2** și ieșirea apei activate **5**, corespunzător fig. 3, îndeplinesc simultan și rolul de electrozii. Electrodul **1 - 5** fiind și duza de ieșire a apei activate și electrodul **2**, intrarea de injecție a apei, sunt conectați la o sursă de înaltă tensiune, între care se produce descărcarea electrică, iar apa tratată este distribuită sub formă de spray prin duza-electrod montată la ieșirea din reactorul **1-5**.

În Varianta II a reactorului, fig. 3, electrozii, intrările de injecție a gazului și a apei respectiv ieșirea apei activate sunt realizate astfel:

- Electrodul **1** este racordat la duza de ieșire a apei de tratate **5**;

- Electrodul **2** prin sistemul de fixare **7** este racordat la conducta de injecției a apei de tratat **9**.

Injecția aerului se face perpendicular pe direcția de injecție a apei prin tubul metalic **12** racordat la intrarea gazului **10**.

Distanța dintre cei doi electrozi este reglabilă din exterior și ține cont de tensiunea de alimentare aplicată acestora. Tensiunea de alimentare poate fi sinusoidală, continuă sau de tip impuls.

La ieșirea duzei-electrod, **1-5**, apa activată iese sub formă de spray.

Electrozii **1-5** și **2** au capetele amplasate în camera **4** teșite la 45° pentru a facilita amorsarea descărcării electrice chiar și în condiții de debit mare de apă.

Distanța dintre cei **2** electrozi este reglabilă din exterior și ține cont de tensiunea furnizată de sursa de alimentare **6**, fig. 1.

Ca și în varianta I în camera **4** se produce atât amestecul aer/apă cât și descărcarea electrică între electrozii principali.

Atât cei doi electrozi cât și duza de ieșire a apei activate sunt realizați din tuburi metalice din oțel inoxidabil.

Exemplu comparativ.

În acest exemplu comparativ pentru a demonstra performanțele îmbunătățite ale reactorului conform invenției față de un reactor cunoscut din stadiul tehnicii s-a utilizat un reactor cu plasmă non-termică cu geometrie în T și un reactor comun cu arc glisant între doi electrozi divergenți (PGD). În acest exemplu, reactoarele T și PGD au fost construite conform descrierii de mai jos, fig. 4.

Se pot utiliza și alte dimensiuni, forme, surse de energie și configurații, în acord cu aplicațiile specifice.

Fig. 4, prezintă un reactor cu plasmă non-termică T și un reactor cu arc glisant între doi electrozi divergenți (PGD).

Reactorul cu arc glisant a fost construit cu configurația din fig. 4 b), în care corpul reactorului a fost pregătit folosind un vas cilindric din sticlă cu diametrul de 50 mm și înălțimea de 70 mm, în care au fost plasați doi electrozi divergenți din sârmă de oțel inoxidabil cu diametrul de 1 mm, fiecare electrod fiind atașat la doi izolatori ceramici. În cazul reactorului (PGD), electrozii au fost conectați la o sursă de alimentare cu impulsuri (putere medie de 18 W în bobina primară de aprindere, 25 kV, 160 până la 250 Hz, cu cele mai bune rezultate obținute în cadrul experimentului la 170 Hz), care este o bobină de aprindere de automobil, acționată de un generator de impulsuri. Puterea electrică medie a descărcării, măsurată la electrozi, calculată pentru 5 impulsuri, s-a dovedit a fi de aproximativ 250 mW, cu o eroare de măsurare de aproximativ 15%. Puterea medie a fost utilizată pentru determinarea eficienței. Forma de undă a curentului și a tensiunii sunt prezentate în fig. 4(b).

Pentru a pune în evidență comparative performanțele celor două reactoare s-a studiat eficiența producerii de peroxid de hidrogen în cele două reactoare în condiții similar de lucru.

Datele obținute sunt prezentate mai jos.

Condiții de lucru

Debitul de gaz (Argon) $Q_g = 2$ l/min, Debitul de apă injectate $Q_w = 10$ ml/min

Frecvența impulsurilor 150 Hz, sursa de impulsuri bobina de inducție comandată generator de semnal.

Puterea medie a descărcării [W] = 2,8-3 W (calculată prin integrarea în timp a formelor de undă ale tensiunii și curentului măsurate direct pe descărcarea electrică) - 18 W putere consumată de la rețea.

(Brevet **US 2009236215 A1** GLIDING ARCELECTRICAL DISCHARGE REACTORS WITHIMPROVEDNOZZLE CONFIGURATION)

Condiții de lucru

Debitul de gaz (Argon) $Q_g = 20$ l/min, Debitul de apă injectate $Q_w = 10$ ml/min

Frecvența impulsurilor 170 Hz, sursa de impulsuri bobină de inducție comandată generator de semnal.

Eficiența energetică de producție a peroxidului de hidrogen a fost calculată în ambele cazuri cu formula:

$$G = k \frac{[H_2O_2] M_{H_2O_2} Q_w}{P} 60$$

G este energia specifică (g/W sau transformat în g/kWh)

$[H_2O_2]$ este concentrația de peroxid de hidrogen (mM)

$M_{H_2O_2}$ este masa moleculară a peroxidului de hidrogen Q_w este debitul de apă (ml/min)

P este puterea descărcării electrice (W) $\times 10^{-3}$ (kWh)

K este o constantă care ține cont de volumul de apă tratată ($k = 0,8-1$)

RO 134206 B1

Puterea medie a descărcării = 0,25-0,5 W (calculată prin integrarea în timp a formelor de undă ale tensiunii și curentului măsurate direct pe descărcarea electrică) - 18 W putere consumată de la rețea.

Datele utilizate pentru caracterizarea celor două soluții constructive au fost, în cazul PGD, cele obținute pentru o singură trecere prin reactorul cu plasmă non-termică a apei tratate.

Deoarece puterea descărcării măsurată pe electrozii reactoarelor NTP depinde semnificativ de debitul de gaz, debitul de apă, geometria reactorului (dimensiuni cameră de reacție, electrozi, volumul incintei) și de transferul termic către mediul înconjurător, pentru o apreciere corectă a eficienței energetice s-a luat în considerație puterea absorbită de la rețea $P = 18$ W, ambele reactoare fiind alimentate de la aceeași sursă în impuls.

Datele comparative sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

	Eficiența energetică (g/kWh)
Gaz de lucru	Argon
Reactor T	0,66
Reactor PGD	0,56

Concluzii:

Geometria reactorului în T permite tratarea unor volume mari de apă comparative cu reactorul clasic cu electrozi divergenți. Distanța mică între electrozii divergenți pentru reactorul PGD limitează volumul de apă injectat, acesta putând să suprimă amorsarea descărcării electrice generatoare de plasmă.

Distanța mare între electrozi, permite utilizarea unor tensiuni de lucru mai mari, ceea ce duce, la aceeași putere electrică injectată în descărcare, la curenți mai mici și respectiv la reducerea pierderilor de energie prin încălzirea apei tratate.

Reactorul conform invenției are o eficiență energetică de producere a apei activate mai bună decât reactorul PGD.

Simplitatea construcției, respectiv costurile reduse, reprezintă un avantaj major, deoarece creșterea volumului de apă tratat se face prin utilizarea unei "baterii" de reactoare T (formate din multiple reactoare identice care funcționează în paralel).

1. Minireactor în T cu plasmă non-termică, **caracterizat prin aceea că**, este un dispozitiv monobloc, compact, cu două intrări realizate din tuburi metalice, una pentru apă (2) și cealaltă pentru aer (1), care îndeplinesc și rolul de electrozi, unul conectat la sursa de alimentare iar celălalt la masă, amplasați într-o cameră de reacție (4) realizată dintr-un material izolant termorezistent în formă de T (3) și o ieșire prevăzută cu o duză (5) unde se obține apa pulverizată, minireactorul îndeplinind simultan funcțiile de amestecare apă-gaz, activare a apei în camera de reacție (4) sub acțiunea plasmei non-termice produsă de o descărcare electrică între electrozii (1) și (2) și distribuirea apei activate sub formă de spray la exterior prin duza (5). 11

2. Minireactorul în T cu plasmă non-termică cu apă pulverizată conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, amestecul aer/apă și reacțiile electrochimice datorate interacțiunii cu plasma non-termică au loc în camera de reacție (4), la nivelul filmului de apă format, în care tubul de injecție a aerului (12) este perpendicular pe direcția de injecție a apei (2), tubul de injecție a apei (2) și duza de ieșire a apei activate (5) îndeplinesc și rolul de electrozi, unul conectat la sursa de alimentare iar celălalt la masă. 17

3. Minireactor în T cu plasmă non-termică conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, permite controlul concentrațiilor speciilor reactive în apa tratată prin reglarea distanței dintre electrozi, a puterii descărcării și a debitelor de intrare a aerului și a apei. 19

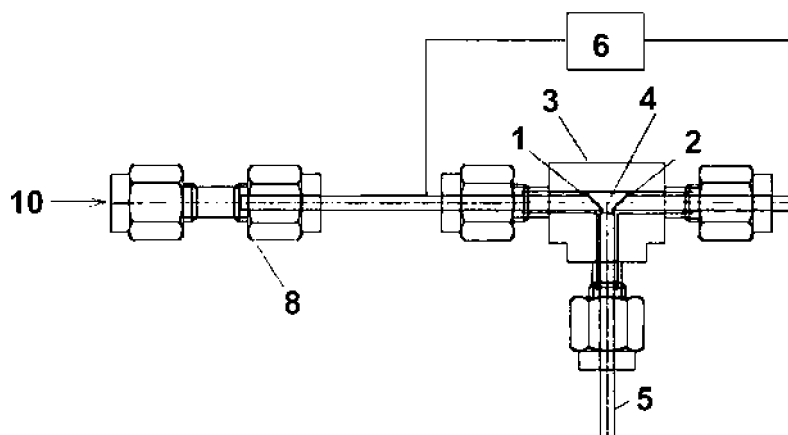


Fig. 1

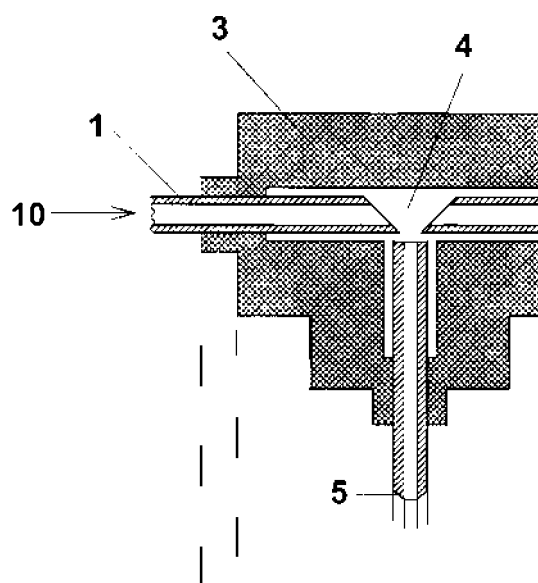


Fig. 2

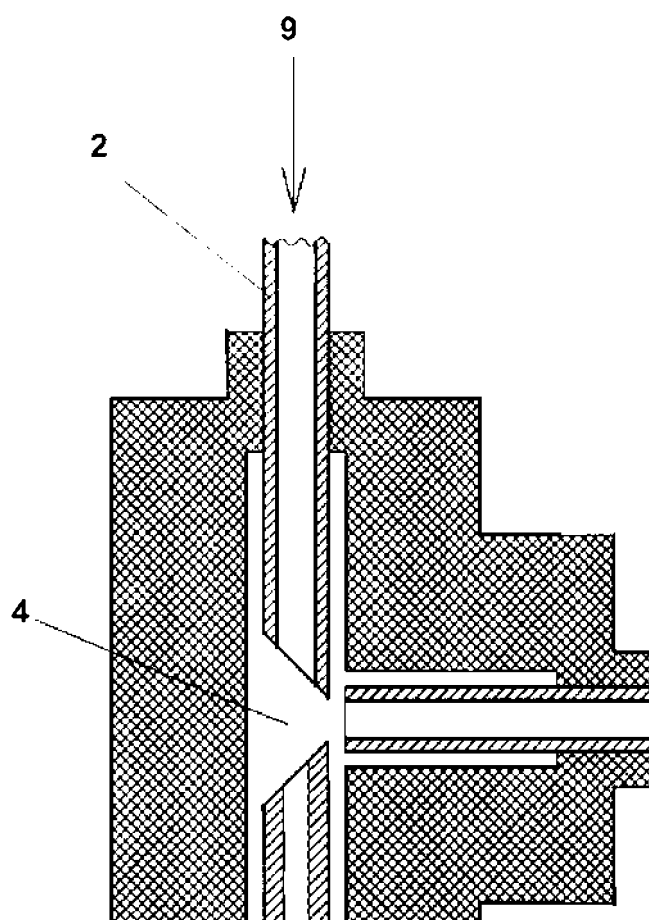
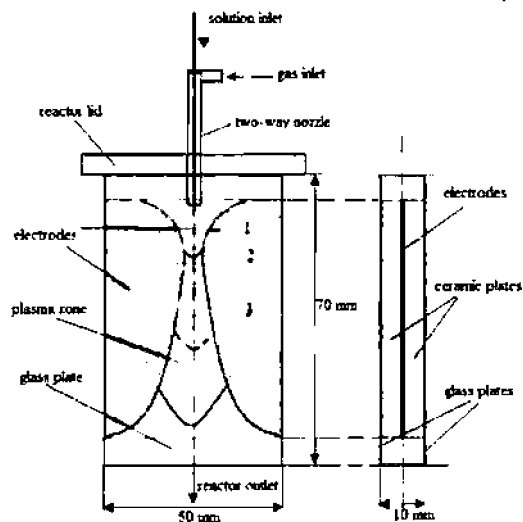
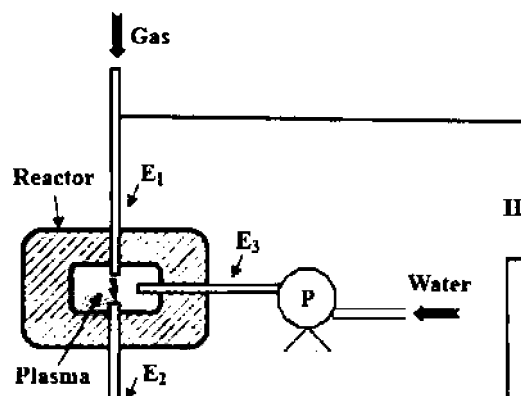


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01J 19/08 (2006.01),**C02F 1/46** (2006.01)

a) Reactor T

b) Reactor PGD

Fig. 4

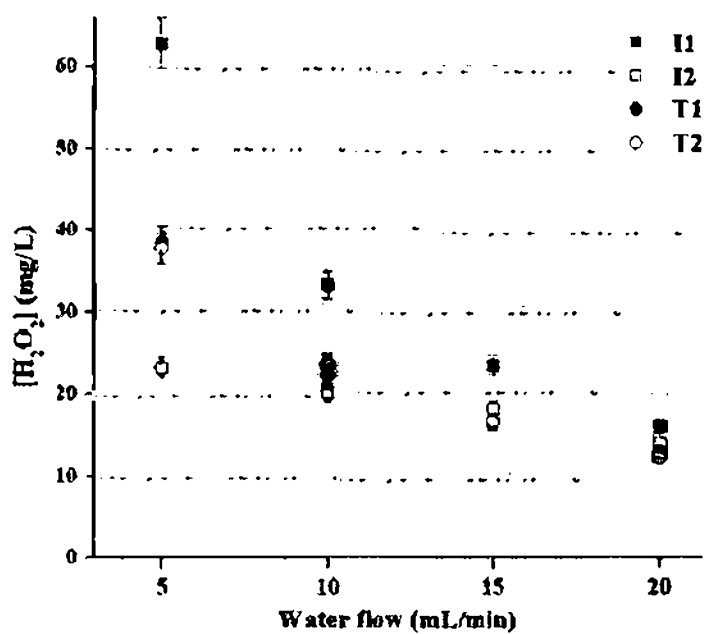
1. Reactor T

Fig. 5

