



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00913

(22) Data de depozit: 11.11.2009

(41) Data publicării cererii:
30.05.2011 BOPI nr. 5/2011

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

(72) Inventatori:
• ULINICI SORIN CLAUDIU,
STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN, BL.46A, SC.B,
AP.12, BISTRIȚA, BN, RO;

• VARVARI SEVER,
STR. ALEEA BASMULUI NR.6, SC.B, AP.9,
BISTRIȚA, BN, RO;
• VLAD GRIGORE, STR. GHINZII NR. 40 A,
BISTRIȚA, BN, RO;
• VAJU DUMITRU,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU NR.43,
BISTRIȚA, BN, RO;
• RUSU GEORGE ADRIAN, STR. ZORILOR
NR.12, BL.D, SC.2, AP.6, BISTRIȚA, BN, RO

(54) MODUL DE OXIDARE AVANSATĂ ÎN VEDEREA PURIFICĂRII
APEI CONTAMINATE CU COMPUȘI CHIMICI ȘI PRODUȘI
BIOLOGICI GREU DEGRADABILI

(57) Rezumat:

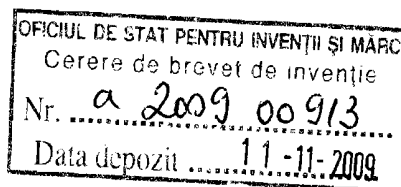
Invenția se referă la un procedeu de purificare a apei contaminate cu compuși chimici și biologici greu degradabili și la un modul de oxidare pentru purificarea apei contaminate. Procedeu conform invenției constă din aceea că apa este tratată într-un vas de reacție sub presiune cu ozon gazos, după care este oxidată avansat prin tratare cu radiație UV, care generează radicali liberi și reacții de oxidare în lanț, conducând la o mineralizare completă a compușilor organici, din sistemul de tratare rezultând apă liberă de contaminanți, cu un conținut de ozon rezidual sub 0,01 mg/l. Modulul conform invenției este alcătuit dintr-un vas de reacție în

care este introdusă apa de tratat cu o pompă, trecând printr-un filtru, apa se recirculează într-un mixer static în care se injectează ozon printr-un injector provenind dintr-un generator de ozon, mixerul generează o curgere puternic turbulentă a amestecului apă/ozon, care se reîntoarce în vasul de presiune, de unde trece într-un vas de tratare cu radiație UV, întregul modul fiind comandat de un dispozitiv de control.

Revendicări: 6

Figuri: 1





Modul de oxidare avansata in vederea purificarii apei contaminate cu compuși chimici si produși biologici greu degradabili

Descriere

Invenția se referă la un modul de tratare a apei prin oxidare avansată în vederea purificării, prin eliminarea unor compuși chimici greu degradabili și procese de dezinfectie. Procedul elimină, de asemenea, și agenții pirogeni.

Tratarea apei, în funcție de destinația acesteia, implică procedee și trepte diferite de tratare, particulare aplicației respective. Aplicațiile sensibile sunt aplicațiile ce necesită furnizarea unei ape de calitate superioară, cu un grad ridicat de purificare din punct de vedere al conținutului în constituenți chimici și microbiologici, ce sunt incompatibili cu consumul uman sau cu anumite fluxuri tehnologice din industria alimentară, farmaceutică sau a componentelor electronice.

Dintre compușii cei mai greu degradabili, amintim: hidrocarburile clorurate (cu efect toxic pentru organismul uman), hidrocarburile aromatice, solvenții, acizii humici. Unii compuși greu degradabili au o rată mică de reacție cu ozonul, sau practic nu reacționează, deși ozonul este unul dintre cei mai puternici agenți de oxidare. În general, compușii greu degradabili nu pot fi atribuiți ciclului natural al elementelor și substanțelor, fiind compuși de sinteză, creați pentru diferite scopuri industriale. Dintre aceștia, amintim: solvenții, substanțele cu punct de îngheț scăzut, pesticidele, ierbicidele sau produșii secundari de reacție din industria chimică.

Procedeele clasice de eliminare a micropoluantilor și cele de dezinfectie implică utilizarea unor agenți oxidanți. Este vorba de procese ce utilizează clorul pus în libertate de către diferiți compuși ai acestuia, de oxidarea cu ozon, apă oxigenată sau radiație UV. Toate aceste procedee, aplicate de sine-statator, prezintă dezavantaje legate de degradarea lentă (sau de lipsa degradării) pentru unii compuși sau de generarea unor compuși secundari de reacție (cum sunt trihalometanii, în cazul utilizării clorului).

Din punct de vedere al potențialelor de oxidare, în Tabelul 1 evidențiem valoarea acestora pentru constituenții cu potențialul cel mai ridicat de oxidare.

Tabelul 1. Valoarea potentialelor de oxidare

Oxidantul	Potentialul de oxidare (V)
Radical hidroxilic ($\text{OH}^\cdot$)	2,80
Oxigen atomic	2,42
Ozon (O_3)	2,07
Peroxid de hidrogen (H_2O_2)	1,78
Permanganat de potasiu (KMnO_4)	1,70
Hipoclorit de sodiu (NaOCl)	1,49
Clor (Cl_2)	1,36
Dioxid de clor (ClO_2)	1,27
Oxigen (O_2)	1,23

Unele dintre cele mai eficiente procese chimice complexe de înlăturare a micropoluantilor din apă se încadrează în așa numita familie a proceselor de oxidare avansată (AOP- Advanced Oxidation Processes). Procesele de oxidare avansată sunt procese de oxidare ce implică specii cu un potențial ridicat de oxidare, cu acțiune sinergică.

În ultimii ani, am asistat la dezvoltarea unor tehnologii noi de purificare a apei utilizând procese de oxidare avansată. Procesele de oxidare avansată pot fi împărțite în două mari categorii:

- A. Degradarea abiotică, cum ar fi: degradarea termică (combustia), utilizarea sărurilor topite, oxidarea umedă, oxidarea chimică, hidroliza acid-baza.
- B. Fotodegradarea, cum ar fi: în sistemele $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV și $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fotoliza în prezența luminii solare, UV, fotocataliza.

Pe plan mondial, există evidențiate în momentul de față mai multe procedee și sisteme industriale de tratare a apei. Marea majoritate a acestor sisteme includ trepte de oxidare, prin intermediul unor vase de reacție, cu diferite topologii. Din punct de vedere al presiunii de funcționare, sistemele de reacție se pot împărți în două categorii: sisteme

de reacție care funcționează la presiune atmosferică și sisteme de reacție care lucrează sub presiune. În cazul funcționării la presiune atmosferică, sunt cunoscute sisteme de reacție cu recirculare a apei și procese de tratare prin electroliză (**US Patent 5,593,598-14.01.1997**), sisteme de reacție prevăzute cu agitatoare mecanice cu elice pentru realizarea unui amestec turbulent apă –ozon (**US Patent 0158276 A1-12.07.2007**), sau sisteme de reacție cu vas dublu de reacție și controlul amestecului apă-ozon prin intermediul unor diafragme sau discuri perforate (**US Patent -5,474,749-12.12.1995**). Tot din categoria sistemelor de reacție la presiune atmosferică sunt cunoscute sisteme de tratare în reactoare cu pat adsorbant și introducere de reactiv oxidant (pe baza de clor sau apa oxigenată – **WO Patent 95/21794-17.08.2005**), sisteme de oxidare umedă cu barbotare de ozon și tratare cu radiație UV în interiorul reactorului (**US Patent-2005/0171390 A1**), sau sisteme de tratare în camere cu șicane (**US Patent 7,183,334-B1, US Patent 6,495,036-B1-17.12.2002**).

În ceea ce privește sistemele de tratare sub presiune, sunt cunoscute sistemele simple, rezultate în urma modificării unor camere de tratare cu UV și introducerea ozonului prin intermediul unor difuzori cu bule fine (**US Patent 2006/0283810 A1**) și sistemele mai elaborate, care utilizează introducerea ozonului în camerele de reacție prin intermediul unor injectoare și a unor diuze (**US Patent 2002/0139755 A1, US Patent 2009/0026147 A1-29.01.2009**), eventual dublate de sisteme de recirculare a apei. De exemplu, pentru albirea pulpei de celuloză prin oxidare au fost realizate sisteme de reacție montate în serie, ultimul din aval având și rol de treaptă de degazare (**CA 2,102,899-01.05.2007**). Acest tip de sisteme de oxidare avansată pot să includă sisteme de tratare cu radiație UV (**UK Patent- GB-2,402,066 A-01.12.2004**) sau sisteme de activare magnetică și adsorbție pe pat interior din carbune activ- (**US Patent-5,888,403-30.03.1999**). O eficiență ridicată o prezintă sistemele de reacție cu structuri interne integrate de mixare (**US Patent 2009/0233/39 A1-17.09.2009**).

Problema pe care invenția o rezolvă este cea de înlăturare a compușilor organici greu degradabili și creșterea semnificativă a eficienței de degradare a micropoluantilor prin intermediul unui sistem de oxidare avansată în procesul de tratare a apei. Acest sistem nu necesită aport de reactivi și permite funcționarea automată într-o plajă

rezonabilă de debite, putând fi integrat în mod facil într-un sistem de tratare a apei preexistent.

Modulul de tratare, conform invenției, înlătură dezavantajele soluțiilor clasice de oxidare prezentate, dezavantaje legate de imposibilitatea degradării unor anumiți compuși, de crearea unor subproduși de reacție toxici, de eficiența scăzută a proceselor fizico-chimice de oxidare și dezinfecție.

Modulul se bazează pe un procedeu de oxidare avansată O_3/UV , care este unul dintre cele mai eficiente procedee de oxidare. Acest sistem se bazează pe injecția ozonului gazos într-un vas de reacție sub presiune, prin intermediul unui sistem de recirculare forțată. Vasul de reacție prezintă o configurație specială, bicompartimentată radial, care permite un amestec optim al fluxului de apă ozonizat cu fluxul principal de apă și obținerea unui timp de reacție rezonabil. Tratarea cu ozon este urmată de o treaptă de tratare cu radiație UV, în care fluxul de apă, ce conține o concentrație semnificativă de ozon dizolvat, suferă procese de oxidare avansată, prin generarea radicalilor liberi și inițierea unor reacții rapide de oxidare în lanț, ce au capacitatea de a duce la mineralizarea completă a compușilor organici. Procesele de dezinfecție, energice, au loc atât în vasul de reacție cât și în etapa de tranzitare a treptei de tratare cu radiație UV.

Prezentul modul înlătură dezavantajele sistemelor cunoscute, legate de o eficiență scăzută (transferul ozonului în apă nu se realizează în proporția dorită, timpul de contact este insuficient), cât și de dificultăți în exploatare (reglajul insuficient al producției de ozon în funcție de necesarul real, necesitatea introducerii unor sisteme suplimentare de reconversie a ozonului rezidual din apă, sisteme care nu participa activ în procesele de oxidare și dezinfecție).

Potrivit invenției, modulul prezintă următoarele avantaje:

- utilizează agenți de oxidare și dezinfecție produși *in situ*, respectiv ozonul și radiațiile ultraviolete;
- utilizează o combinație a celor două sisteme de tratare (cu ozon și cu UV), într-o configurație specială care permite apariția unor procese de oxidare avansată;

- concepția specială a vasului de reacție permite tratarea unor debite mult mai mari decât în cazul sistemelor clasice, la o eficiență de transfer a agentului oxidant în apă mai ridicată;
- configurația modului de tratare permite atingerea unei eficiențe energetice ridicate, datorită transferului eficient al ozonului în apă în proporție de peste 90 %;
- modulul de tratare funcționează complet automatizat, cu posibilitatea urmăririi istoricului funcționării pe perioade extinse de timp;
- modulul poate fi integrat în sistemele de tratare și purificare a apei existente, în funcție de necesități;
- modulul de tratare se bazează pe procedee ecologice, prietenoase pentru mediu, nefiind necesară stocarea de substanțe periculoase și negenerand reziduuri toxice.

În continuare, dam un exemplu de realizare a invenției. Fluxul de tratare, conform Figurii 1, include două circuite de bază:

1. Circuit apă brută/apă tratată

Configurația acestui circuit este bazată pe:

- linia principală de circulație a apei brute ce include pompa (1), un filtru de 1-5 microni (2), vasul de reacție (3), instalația de tratare cu radiație UV (11);
- bucla de recirculare, ce pornește din vasul de reacție (3), prin intermediul pompei (4), a injectorului (5), a mixerului static (6) și se reîntoarce în vasul de reacție (3).

2. Circuitul pneumatic aer-ozon, ce cuprinde treptele enumerate mai jos (împărțite pe două categorii, în funcție de destinația tehnologică):

a) circuitul de ozon tehnologic:

- treapta de preparare a aerului instrumental (prin procese de filtrare și uscare la un punct de rouă de min. -50°C) sau de generare a oxigenului (puritate min. 90 %) în vederea alimentării generatorului de ozon- poziția (9);

- generatorul de ozon (poziția 8), produce ozon din aer uscat sau din oxigen prin metoda descărcării corona în sistem cu barieră dielectrică DBD (Dielectric Barrier Discharge) . Concentrația de ozon la ieșirea din generator trebuie să fie de minim 20 g/Nm^3 în cazul producerii ozonului din aer, sau de minim 80 g/Nm^3 în cazul producerii ozonului din oxigen.
- traseul de aer ozonat, ce leagă generatorul de ozon de injectorul de ozon (5);
- electroventilul (7), ce comanda închiderea sau deschiderea circuitului de ozon.

b) Circuitul ozonului rezidual:

- supapa automata de degazare a ozonului rezidual (12);
- distrugătorul catalitic de ozon rezidual (13).

Modul de functionare

1.Circuitul apă brută/apă tratată

Fluxul de apă pretratată este vehiculat în circuitul de purificare prin intermediul pompei (1). După efectuarea unei filtrări prin intermediul unui filtru (2), cu plaja de filtrare cuprinsă în domeniul 1- 5 microni, fluxul de apă supus purificării tranzitează vasul de reacție (3). Configurația specială a vasului de reacție, prezentată în Figura 2, permite realizarea unui contact energetic între apa și ozon și, de asemenea, realizarea unui timp de reacție suficient pentru inițierea reacțiilor de oxidare și a proceselor de dezinfecție.

Structura constructivă a vasului de reacție permite utilizarea acestuia în două configurații de lucru: circulație directă cu tratarea cu ozon în fluxul principal și circulație directă cu ozonizare în bucla de recirculare. Vasul de reacție sub presiune funcționează în plaja de valori 1... 3 bar. În Figura 1 este exemplificată configurația sistemului cu circulație directă și ozonizare în bucla de recirculare. Fluxul principal de apă intră în vasul de reacție, prin intermediul traseului (T1), în compartimentul interior al acestuia. Compartimentul exterior al vasului de reacție este umplut în urma circulației apei prin partea superioară a vasului interior. Bucla de recirculare preia apa din partea superioară a compartimentului interior, prin intermediul traseului (T3), antrenat de pompa (4). Bucla de recirculare se continuă cu injectorul de ozon (5). Acesta este punctul de intersecție între circuitul apei și circuitul pneumatic. Amestecul bifazic apă/gaz trece forțat în

mixerul static (6), care generează o curgere puternic turbulentă a amestecului, amestecul apa/ozon reîntorcându-se în vasul de reacție sub presiune prin intermediul traseului (T2), care urmează o buclă finalizată în partea inferioară a compartimentului interior al vasului de reacție (3).

Prin comanda pompei (1) și a pompei (4), prin intermediul unor variatoare de turație comandate de către controller-ul PLC (10), se reglează raportul debitelor dintre fluxul direct de apă și fluxul recirculat.

Din vasul de reacție sub presiune, apa trece prin intermediul traseului (T4) în sistemul de tratare cu radiație UV (11). În sistemul de tratare cu radiație UV, în apă tratată cu ozon ce conține ozon în stare solubilizată, se inițiază reacții de formare a radicalilor liberi OH[•], specii foarte reactive, însă cu timp de viață scurt. În această treaptă de tratare, au loc atât reacții de oxidare generate de către radicalii liberi, cât și procese de dezinfecție generate direct de către radiația UV, la o intensitate energetică a lămpii de min.30 mJ/cm².

Unul dintre mecanismele de generare a radicalilor liberi în prezența ozonului și a radiației ultraviolete este prezentat prin intermediul reacțiilor de mai jos:



La ieșirea din sistemul de tratare cu radiație UV, fluxul de apă este liber de contaminanți organici și microbiologici, de asemenea conținutul de ozon rezidual în apă tratată se situează sub valoarea de 0,01 mg O₃/l.

b) Circuitul pneumatic aer-ozon

Aerul atmosferic este absorbit prin intermediul unui uscator de aer sau concentrator de oxigen (9) și trece în generatorul de ozon (8) prin intermediul

debitmetrului cu ieseire electrica (F2). Din generatorul de ozon, amestecul aer (oxigen)/ozon intra in injectorul de ozon (5) prin intermediul electroventilului (7). Electroventilul (7) are în componența suprafețelor ce intră în contact cu ozonul materiale rezistente la acesta, cum ar fi oțelul inox 316SL sau vyton-ul. In injectorul de ozon (5) circuitul pneumatic se intersectează cu circuitul hidraulic.

În vasul de reacție, o parte din ozon suferă un proces de desolubilizare si degazare, fiind preluat prin partea superioară a vasului de reacție prin intermediul traseului (T5) si a supapei automate de degazare (12). Ulterior, ozonul rezidual trece in distrugatorul catalitic de ozon (13), unde , in urma reactiilor ce au loc in patul de carbune activ umed , ozonul este descompus in oxigen și evacuat în atmosferă.

c) Sistemul de automatizare

Este configurat pe structura unui sistem cu automat programabil, informațiile și setările principale fiind făcute prin intermediul unui ecran touch-screen. Sistemul de automatizare preia principalii parametri hidraulici, electrici și de proces, comandând elementele de execuție . Sunt preluate date legate de debitul apei tratate (prin intermediul debitmetrului F1), temperatura (prin intermediul sondei de temperatură T) și pH-ul (prin intermediul senzorului de pH), starea de funcționare a generatorului de ozon, debitul fluxului de aer ozonat, potențialul de oxido-reducere al apei la ieseire, starea de functionare a treptei de tratare cu radiație UV. Sunt date comenzi pompei principale din circuitul de tratare (1), pompei din circuitul de recirculare al vasului de contact și reacție (4), generatorului de ozon si sistemului de preparare a aerului instrumental, sistemului de tratare cu radiatie UV, electroventilului (7) ce comanda admisia aerului ozonat în sistem . Datele de intrare sunt corelate și, în baza unui algoritm prestabilit, sunt efectuate modificările necesare de către elementele de acționare.

REVENDICARE

- (1) Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, **ce implică** tratarea apei într-un sistem combinat ozon/radiație UV ;
- (2) Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, conform revendicării (1), **care utilizează** tratarea, cu ozonul produs de către un generator de ozon din aer uscat sau din oxigen, a unui flux de apă pretrată utilizând un sistem de contactare gaz-lichid (injector și mixer static) într-un flux de recirculare;
- (3) Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, conform revendicării (1), **care utilizează** pentru tratarea cu ozon un vas de contact, reacție și degazare cu o structură compartimentată radial și flux dublu de circulație (flux principal și flux de recirculare);
- (4) Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, conform revendicării(1), **care implică**, după tratarea cu ozon, o tratare într-un sistem cu radiație UV cu un spectru specific furnizat de lampi cu mercur de joasă presiune, sistem care generează apariția unor procese de oxidare avansată în prezența ozonului rezidual din apă;
- (5) Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, conform revendicării (1), **care utilizează** în cadrul sistemului hidraulic două pompe pentru inițializarea proceselor și stabilirea unui raport optim între fluxul principal și fluxul de recirculare al apei;
- (6) Modul de oxidare avansată în vederea purificării apei contaminate cu compuși chimici și produși biologici greu degradabili, conform revendicării (1), **condus automat** de către un modul bazat pe structură

unui PLC-controller ce achiziționează principalii parametri ai procesului : caracteristicile fizico-chimice ale apei tratate (T, pH, potențial de oxido-reducere la ieșire), parametrii hidraulici și pneumatici ai sistemului (debit de apă, debit de aer ozonat, nivelele de minim și maxim din vasul de reacție), stările principalelor subansamble tehnologice (generator de ozon, sistem de tratare cu radiație UV), acționând asupra principalelor elemente comandate.

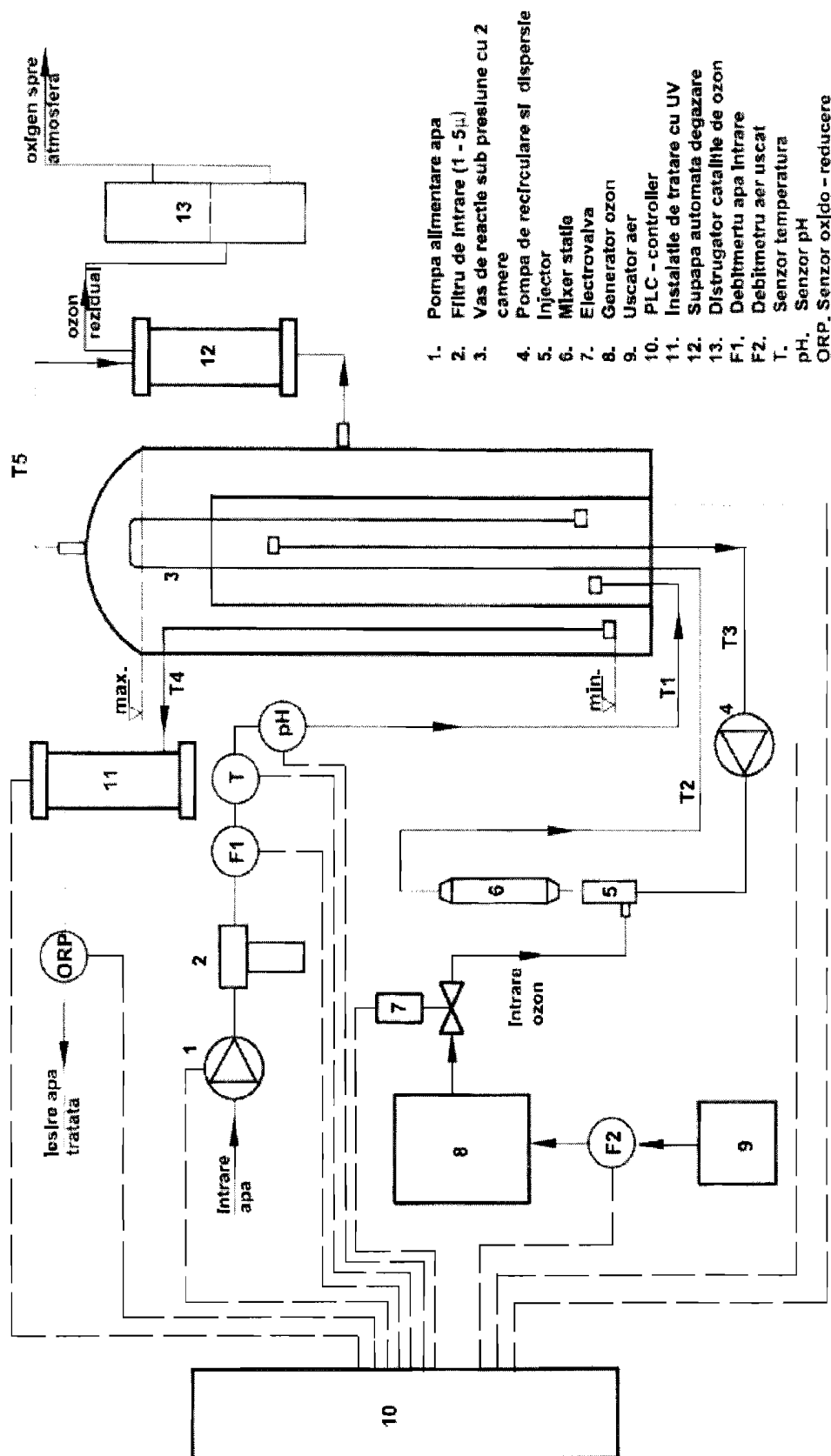


Figura 1. SCHEMA BLOC. Modul de oxidare avansata in vederea purificarii apei contaminate cu compusi chimici si produși biologici greu degradabili.