



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 01024**

(22) Data de depozit: **29.12.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. 9/2014

(41) Data publicării cererii:
30.07.2010 BOPI nr. 7/2010

(73) Titular:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,
BD.PROF.D.MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• SANDU ION, STR.SF.PETRU MOVILĂ
NR.3, BL.L 11, SC.C, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,
RO;
• BEJINARIU COSTICĂ, STR.CATA NR.47,
BL.509, SC.C, PARTER, AP.1, IAȘI, IS, RO;
• SANDU IOAN-GABRIEL, STR.SĂLCIILOR
NR.33, BL.808, SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS,
RO;

• BEJINARIU ALEXANDRU GABRIEL,
STR.CATA NR.47, BL.509, SC.C, PARTER,
AP.1, IAȘI, IS, RO;
• BACIU CONSTANTIN,
STR.VASILE ALECSANDRI NR.9, BL.B,
SC.A, ET.2, AP.8, IAȘI, IS, RO;
• SANDU ANDREI VICTOR,
STR.SF.MOVILĂ NR.3, BL.L 11, SC.C, ET.3,
AP.3, IAȘI, IS, RO;
• BEJINARIU MONICA GEORGETA,
STR.CATA NR.47, BL.509, SC.C, PARTER,
AP.1, IAȘI, IS, RO;
• TOMA ȘTEFAN LUCIAN, STR.CATA
NR.766, BL.509, SC.A, AP.8, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 19821609 (A1); RO 120837 B1;
PIERO M.ARMENANTE,
"PRECIPITATION OF HEAVY METALS
FROM WASTEWATERS", 21.02.1997

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A METALELOR ȘI
ANIONILOR TOXICI DIN APELE UZATE ȘI SUBPRODUSELE
REZULTATE LA FOSFATAREA CRISTALINĂ A PIESELOR
METALICE**



1 Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a metalelor și a anionilor toxici din
apele uzate și subprodusele rezultate de la fosfatarea cristalină a pieselor metalice, din
3 industria constructoare de mașini, unde pentru creșterea prelucrabilității pieselor metalice
și a rezistenței la coroziune, acestea sunt tratate printr-un proces de pasivare chimică prin
5 fosfatare microcristalină poroasă, cu capacitate portantă pentru sisteme microdisperse
lubrifiante, din care rezultă, alături de apele uzate (de la precipitare și de la spălare), o serie
7 de șlamuri cu încărcătură chimică ridicată în componenți toxici.

 Pentru îndepărtarea metalelor și a anionilor toxici din apele și șlamurile care conțin
9 ioni de Zn, se cunosc procedee de precipitare a acestora cu acid ortofosforic sau cu săruri
solubile ale ionului pirofosfat, la un pH sub 5 și în prezența unui coagulant, după care pH-ul
11 se ajustează la neutru, cu un sistem pe bază de hidroxid de calciu (**US 4671882 A**, **US 3583909**,
US 3575853, **U S3311447**, **US 2754174A** și **US 2797143**). Acestea au dezavantajul costurilor
13 ridicate, datorită utilizării acidului ortofosforic și a sărurilor sale, precum și introducerea unei
noi surse de impurificare cu ioni fosfați.

15 Se cunoaște un procedeu de denitrificare și defosforizare a apelor uzate și a suprodu-
selor industriale epuizate (**CN 101254998**), prin precipitarea acestora cu var nestins. Acest
17 procedeu are dezavantajul că procesul de denocivizare se aplică la sisteme diluate în ioni
azotați și fosfat, cum ar fi apele menajere.

19 De asemenea, pentru purificarea subproduselor industriale epuizate, se aplică
procedeul de tratare în două etape, cu reluarea precipitării și coagulării în mediu acid
21 (**EP 0622338**, **US 5618439** și **EP 0139622**).

 Se cunoaște (**DE 19821609**) un procedeu de îndepărtare a fosfatului și a ionilor de
23 metale grele, din apă și sedimente, prin precipitarea anionilor fosfat și a ionilor de metale
grole, sub forma unor săruri greu solubile, prin tratare cu peroxizi ai metalelor alcalino-
25 pământoase, opțional, în combinație cu un amestec de carbonat de calciu, clorură de calciu
și/sau azotat de calciu, în prezența ionilor de amoniu sau fier.

27 Se mai cunoaște un procedeu de epurare a apelor industriale și menajere uzate
(**RO 120837**), prin tratare cu un sistem apos pe bază de sulfat de aluminiu și un sistem apos
29 de floculare compus din diferiți polielectroliti cationici, unul fiind un polielectrolit cationic,
obținut prin policondensarea dimetilaminei și trietilentetraminei cu epiclorhidrină, după care
31 se adaugă cenușă zburătoare și pulbere de oxid de calciu, pentru corectarea pH-ului la
valoarea de circa 7,5...9.

33 În articolul publicat pe Internet, pe 21.02.1997, de către Piero M. Armenante,
"Precipitation of Heavy Metals from Wastewaters", se menționează precipitarea metalelor
35 complexe prin utilizarea oxidanților, cum ar fi, clor, hipocloruri și ozon.

 Pentru purificarea apelor industriale și menajere uzate, cu încărcare chimică solubilă,
37 anorganică (cationi metalici tranzitori, amoniu, anioni nitrat, nitrit, fosfat, sulfat etc.) și or-
ganică (uree, fenol, detergenți, coloranți etc.), și cu încărcare insolubilă sau fizică (suspensii
39 minerale și organice), se cunosc o serie de procedee (**AU 2007239714**, **WO 2007119720**,
RO 120836, **RO 120838** și **RO 119536**), care utilizează mai multe sisteme, ca atare sau prin
41 coroborare, de exemplu: un coagulant clasic, pe bază de Al(III), un polimer floculant cu
capacitate de schimb ionic, un regulator de pH și un sistem de destabilizare stereospecifică
43 pentru sistemele microeterogene.

 Aceste procedee au dezavantajul că nu pot fi utilizate la denocivizarea separată a
45 apelor și subproduselor rezultate la procesele industriale de fosfatare microcristalină a
pieselor metalice din fier.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unui procedeu care să permită îndepărtarea avansată a substanțelor nocive, prezente în apele uzate și șlamurile rezultate de la fosfatarea cristalină a pieselor metalice, cu posibilitatea de utilizare a șlamurilor în agricultură.

Procedeul de îndepărtare a metalelor și a anionilor toxici din apele uzate și subproduse rezultate de la fosfatarea cristalină a pieselor metalice, din industria constructoare de mașini, cu încărcare chimică mare în anioni fosfat, sulfat, azotat, clorură și cationi de zinc, fier, crom etc., surse puternic poluante, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că, într-o primă etapă, apele uzate, rezultate de la spălare și soluțiile epuizate de la fosfatare se tratează cu un sistem alcalin, microdispers, constituit din hipoclorit de calciu cu o concentrație de 1...3% și var nestins cu o concentrație de 10%, într-un raport ape uzate : sistem alcalin care are o valoare cuprinsă între 100 și 500, se adaugă un coagulant pe bază de sulfat de aluminiu 4 g/l și un flocluant polimeric pe bază de polielectrolit cationic cu o concentrație de 0,15...0,25%, după care se decantează, iar în a doua etapă, precipitatul rezultat după decantare se amestecă cu șlamul rezultat de la fosfatare și se aduce la o valoare a pH-ului de 7,3...7,5, prin adăugare de var nestins, după care se lasă la macerat pe o platformă de beton, în atmosferă deschisă, timp de 10...12 luni, produsul astfel obținut fiind utilizat ulterior ca amendament în agricultură.

În vederea neutralizării metalelor și a anionilor toxici, se folosesc procesele acido-bazice, asistate redox, de coprecipitare a metalelor tranziționale și a anionilor fosfat și azotat, din apele industriale și șlamurile rezultate de la fosfatarea microcristalină, care constau în două etape: tratarea apelor uzate, rezultate din spălare și a soluțiilor epuizate de la fosfatare, prin coprecipitarea metalelor tranziționale și a ionilor fosfat și azotat, utilizând sistemul microdispers: hipoclorit de calciu 1...3% și var nestins 10%, la un raport ape/sistem alcalin hipoclorit-var nestins, în funcție de încărcătura chimică, variind între 100 și 500, după care soluțiile tratate se destabilizează prin adăugare de coagulant mineral pe bază de sulfat de aluminiu (III) - 4 g/L și un flocluant polimeric, pe bază de polielectrolit cationic, obținut prin policondensarea dimetilaminei și trietiltetraminei cu epiclorhidrina, în concentrație de 0,15...0,25%. După decantare, precipitatul se amestecă, în etapa a doua, cu șlamul rezultat în urma fosfatării, la care se adaugă var nestins, până la atingerea unui pH de 7,3...7,5. Amestecul se lasă la macerare pe platforme din beton, în atmosferă deschisă, timp de 10...12 luni, după care produsul solid se folosește ca amendament în agricultură.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- se permite implementarea în stațiile simple de epurare care utilizează o singură treaptă: cea mecanică și un decantor;
- costul tratamentului este foarte scăzut;
- se reduce la maximum numărul etapelor de tratare;
- se realizează o tratare rapidă, cu gradienti de separare foarte mari;
- domeniile de concentrații ale principalilor indicatori cuprinși în normativele în vigoare se încadrează în limitele admise;

- nămolul rezultat în urma proceselor de epurare este ușor biodegradat.

În continuare, se prezintă un exemplu de realizare a invenției.

Exemplu. În funcție de volumul de apă uzată, de natura și de concentrația încărcăturii chimice și fizice, se prepară, separat, cantitățile necesare de soluții pentru cele două sisteme: apele uzate, rezultate din spălare, alături de soluțiile epuizate de la fosfatare și, respectiv, șlamul de la fosfatare, se coprecipită metalele tranziționale și anionii fosfați și azotați din soluții printr-un proces acido-bazic, coasistat redox, în prezența ionilor hipoclorură și hidroxid și a cationului de calciu, apoi sistemul microdispers se destabilizează prin coagulare

RO 125597 B1

1 cu hidroxid de aluminiu format *in situ* și cu un polielectrolit cationic, obținut prin policonden-
sarea dimetilaminei și trietiltetraminei cu epiclorhidrina, după care șlamul rezultat se
3 amestecă cu șlamurile de la fosfatare și se tratează cu pulbere de var nestins.

5 Astfel, pentru 1 m³ amestec ape uzate și soluții epuizate, se vor utiliza următoarele
cantități de soluții și materiale:

7 - 10 L dispersie ce conține 1...3% hipoclorit de calciu și 10% oxid de calciu (var
nestins);

- 20 L soluție sulfat de aluminiu (III) 20% și polielectrolit 1%.

9 Mai întâi, un volum de 1 m³ de amestec format din apele uzate și soluțiile epuizate
se tratează cu 10 L dispersie, ce conține 1...3% hipoclorit de calciu și 10% oxid de calciu (var
11 nestins), la temperatura ambiantă, sub agitare puternică, timp de 15 min, după care se
adaugă 20 L soluție sulfat de aluminiu (III) 20% și polielectrolit 1%, care se agită ușor, cu o
13 viteză de 200 rot/min, timp de 30 min. Se decantează sistemul timp de o oră, se
îndepărtează soluția limpede, după care șlamul umed se amestecă cu șlamul rezultat de la
15 fosfatare și cu var nestins, până la atingerea pH-ului de 7,3...7,5. Amestecul se lasă la
macerare, pe platforme din beton, în atmosferă deschisă, timp de 10...12 luni, după care
17 produsul solid se folosește ca amendament în agricultură.

Procedeu de îndepărtare a metalelor și a anionilor toxici din apele uzate și subpro-	3
dusele rezultate de la fosfatarea cristalină a pieselor metalice, prin coprecipitarea metalelor	
și a ionilor fosfat și azotat prin tratare cu un hipoclorit, în prezența unui coagulant și a unui	5
floculant, caracterizat prin aceea că , într-o primă etapă, apele uzate, rezultate de la spălare	
și soluțiile epuizate de la fosfatare se tratează cu un sistem alcalin, microdispers, constituit	7
din hipoclorit de calciu cu o concentrație de 1...3% și var nestins cu o concentrație de 10%,	
într-un raport ape uzate : sistem alcalin care are o valoare cuprinsă între 100 și 500, se	9
adaugă un coagulant pe bază de sulfat de aluminiu 4 g/l și un flocculant polimeric pe bază de	
polielectrolit cationic cu o concentrație de 0,15...0,25%, după care se decantează, iar în a	11
doua etapă, precipitatul rezultat după decantare se amestecă cu șlamul rezultat de la	
fosfatare și se aduce la o valoare a pH-ului de 7,3...7,5, prin adăugare de var nestins, după	13
care se lasă la macerat, pe o platformă din beton, în atmosferă deschisă, timp de 10...12	
luni, produsul astfel obținut fiind utilizat ulterior, ca amendament în agricultură.	15

