



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00978**

(22) Data de depozit: **15/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2012 BOPI nr. **4/2012**

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

(72) Inventatori:
• ȘUTEU DANIELA, STR. HAN TĂȚAR
NR.8, BL.361, SC.A, ET.7, AP.20, IAȘI, IS,
RO;
• ZAHARIA CARMEN, BD. REPUBLICII,
BL.8, SC.A, AP.15, BUHUȘI, BC, RO;

• MUREȘAN AUGUSTIN,
STR. SFÂNTU LAZĂR NR. 49, BL. A 1-3,
SC.A3, ET.3, AP. 10, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
D. ȘUTEU, C. ZAHARIA, A. MUREȘAN, R.
MUREȘAN, A POPESCU, "USING OF
INDUSTRIAL WASTE MATERIALS FOR
TEXTILE WASTEWATER TREATMENT",
ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND
MANAGEMENT JOURNAL, VOL. 8, PP.
1097-1102, 2009; JPH 10249327 (A);
JPH 05220387 (A)

(54) **PROCEDEU DE EPURARE A APELOR UZATE PROVENITE
DIN INDUSTRIA TEXTILĂ**



Invenția se referă la un procedeu tehnologic de epurare a apelor uzate provenite din industria textilă, care propune adsorbția ca treaptă tehnologică de bază, urmată de separări solid/lichid și prelucrări ulterioare pertinente ale fazelor solide și lichide separate. Respectivul procedeu tehnologic este aplicabil direct în cazul efluenților generați în diferite sectoare ale procesului tehnologic de prelucrare și finisare a materialelor textile, mari consumatoare de apă industrială.

Prelucrarea industrială a materialelor textile este un proces complex, în cadrul căruia finisarea chimică textilă implică un mare consum de apă (aproximativ 100 m³/tona de produs), utilizată în principal ca mediu de transport al coloranților, auxiliarelor și energiei termice. Datorită volumului efluenților, cât și faptului că circa 90% din apa consumată se folosește pentru operații de pretratare, vopsire, imprimare și finisare, apele uzate generate de industria textilă au un grad ridicat de impurificare, astfel că această industrie reprezintă unul dintre cele mai poluante sectoare economice. Efluenții deversați, având compoziție variată și complexă, potențial periculoasă (de exemplu, diferiți coloranți reziduali, urme de auxiliari, resturi de pigmenți și materiale textile etc.), impun aplicarea de procedee de depoluare [D. Șuteu, G. Rusu, C. Zaharia, M. Harja, *"Preliminary studies about Rhodamine B sorption onto coal ash"*, Proceedings of International Conference UNITECH'07, Gabrovo, Bulgaria, 23/24 november 2007, vol. II, II-312-II-316, 2007; C. Zaharia, D. Șuteu, *"Optimization of homogenous oxidation process with hydrogen peroxide using Box method applied for wastewaters containing Methylene Blue dye"*, Scientific Study & Research, vol. IX(1), 49-60, 2008; D. Șuteu, C. Zaharia, *"Studies regarding sorption onto solid materials based on coal ashes"*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, seria Chimie și Inginerie Chimică, tom LIV (LVIII), f. 3, 81-90, 2008; D. Șuteu, C. Zaharia, *"Removal of textile reactive dye Brilliant Red HE-3B onto materials based on lime and coal ash"*, ITC&DC, Book of Proceedings of 4 th International Textile, Clothing & Design Conference - Magic World of Textiles, october 5th-8th, 2008, Dubrovnik, Croația, 1118-1123, 2008 (ISBN 978-953-7105-26-6); C. Zaharia, D. Șuteu, *"Optimization study of Rhodamine B dye sorption onto coal ashes"*, Proceedings of International Conference - Unitech'08, Gabrovo, Bulgaria, 21-22 noiembrie 2008, vol. III, III-469-III-474, 2008 (ISSN 1313-230x); D. Șuteu, C. Zaharia, M. Harja, *"Residual ash for textile wastewater treatment"*, Proceedings of International Conference - Unitech'08, Gabrovo, Bulgaria, 21-22 noiembrie 2008, vol. III, III-475-III-480, 2008 (ISSN 1313-230x); D. Șuteu, C. Zaharia, D. Bilba, R. Mureșan, A. Popescu, A. Mureșan, *"Decolorization wastewaters from the textile industry - physical methods, chemical methods"* (in Romanian: *«Decolorarea apelor uzate din industria textila - procedee fizice și chimice»*), Industria Textilă, Vol. 60, nr. 5, 254-263, 2009 (ISSN 1222-5347); C. Zaharia, D. Șuteu, A. Mureșan, R. Mureșan, A. Popescu, *"Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide"*, Environmental Engineering and Management Journal, 8(6), 1359-1369, 2009 (ISSN 1582-9596); D. Șuteu, C. Zaharia, A. Mureșan, R. Mureșan, A. Popescu, *"Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment"*, Environmental Engineering and Management Journal, 8(5), 1097-1102, 2009 (ISSN 1582-9596); C. Zaharia, D. Șuteu, *"Optimization study of Brilliant Red HE-3B dye sorption onto modified coal ashes"*, Proceedings of International Scientific Conference - Unitech'09, Gabrovo, Bulgaria, 20-21 noiembrie 2009, vol. III, III-528-III-534, 2009 (ISSN 1313-230x); D. Șuteu, C. Zaharia, G. Rusu, *"Reactive dye removal from aqueous solution by sorption on modified ash"*, Cercetări agronomice în Moldova, Vol. XLIII, No. 1 (141), 59-65, 2010; D. Șuteu, C.

Zaharia, G. Rusu, E. Mureșan, <i>“Sorption of Brilliant Red HE-3B dye onto modified coal ashes. Equilibrium and kinetic studies”</i> , Proceeding of the 14th International Conference of Inventics „INVENTICA 2010”, June 9-11, Iași, România, 271-281, Ed. Performantica, Iași, 2010 (coord. Plahteanu Boris) (ISBN 978-973-307194)] în vederea	1
fie a recirculării în faza de prelucrare (micșorare încărcare efluent), fie a deversării legale,	3
în limitele admise, în diferiți receptori (de exemplu, emisari naturali, rețea de canalizare). În	5
ceea ce privește eliminarea poluanților din apele uzate, provenite din industria textilă, din	7
cauza prezenței acestora în amestec și în cantități extrem de variate în mediul poluat, este	9
deosebit de dificilă elaborarea unor metode generale de epurare, fiind propuse scheme	11
tehnologice dependente de compoziția și structura poluanților, ca și de mediul din care provin	13
[D. Șuteu, C. Zaharia, D. Bilba, R. Mureșan, A. Popescu, A. Mureșan, <i>“Decolorization</i>	15
<i>wastewaters from the textile industry - physical methods, chemical methods”</i> (in	17
Romanian: <i>«Decolorarea apelor uzate din industria textila - procedee fizice și</i>	19
<i>chimice»</i>), Industria Textilă, Vol. 60, nr. 5, 254-263, 2009 (ISSN 1222-5347); B. Ramesh	21
Babu, A. K. Parande, T. Prem Kumar, <i>“Textile Technology: Cotton Textile Processing:</i>	
<i>Waste Generation and Effluent Treatment”</i> , The Journal of Cotton Science, 11, 141-	
153, 2007; C. Zaharia, <i>Tratarea chimică a apelor uzate</i> , Editura Performantica, Iași,	
2006]. Caracteristicile apelor uzate rezultate din procesele de finisare chimică textilă depind	
atât de natura procesului care le generează (încleiere, albire, vopsire, tratamente alcaline	
la cald etc.), cât și de natura materialului textil supus finisării (bumbac, fibre proteice, poli-	
amidice etc.).	
Chiar și în cadrul aceleiași întreprinderi textile pot apărea modificări importante în	23
ceea ce privește compoziția apelor uzate, determinate de schimbările intervenite în structura	
producției sau a restructurării procesului tehnologic.	
În decursul timpului au fost implementate diferite metode de epurare a acestui tip de	25
apă uzată, bazate pe procese fizice, chimice, biologice sau mixte (de exemplu, oxidare-	
reducere, floclulare-coagulare, schimb ionic, ozonizare) [Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara	27
Chary, D. Samuel Suman Raj, <i>“Decolourization of industrial effluents - available</i>	
<i>methods and emerging technologies - a review”</i> , Reviews, Environmental Science and	29
Bio/Technology, 4, 245-273, 2005; Allen, S. J., Koumanova B., <i>“Decolourisation of</i>	
<i>water/wastewater using adsorption (review)”</i> , J. of the University of Chemical	31
Technology and Metallurgy, 40(3), 2005, p.175; Berteau A., Berteau A. P., <i>“Decolorarea</i>	
<i>și reutilizarea apelor uzate textile”</i> , Editura Performantica, Iași, 2008 (ISBN 9-789737-	33
304674)]. Dezavantajele acestor metode care se aplică sunt legate de: consumul de reactivi	
chimici și de energie, complexitatea reglării și controlului operațiilor și proceselor unitare	35
implicate în epurare, costurile relativ ridicate etc. Adsorbția este una dintre metodele cu	
foarte bune rezultate în termeni de eficiență raportată la costuri. Principalele avantaje ale	37
folosirii adsorbției ca proces unitar de bază, în vederea obținerii de eficiențe ridicate de	
epurare (privind coloranți, conținut de compuși organici exprimat prin CCO, materii solide,	39
mineralizare etc.) sunt: ușurința de operare, costurile de implementare reduse, posibilitatea	
utilizării adsorbantului în cantități, condiții de operare și tipuri corespunzătoare, selectabile	41
și în funcție de structura coloranților prezenți [D. Șuteu, G. Rusu, C. Zaharia, M. Harja,	
<i>“Preliminary studies about Rhodamine B sorption onto coal ash”</i> , Proceedings of	43
International Conference UNITECH'07, Gabrovo, Bulgaria, 23/24 november 2007, vol.	
II, II-312-II-316, 2007; D. Șuteu, C. Zaharia, <i>“Studies regarding sorption onto solid</i>	45
<i>materials based on coal ashes”</i> , Buletinul Institutului Politehnic din Iași, seria Chimie	
și Inginerie Chimică, tom LIV (LVIII), f. 3, 81-90, 2008; D. Șuteu, C. Zaharia, <i>“Removal</i>	47

of textile reactive dye Brilliant Red HE-3B onto materials based on lime and coal ash", ITC&DC, Book of Proceedings of 4 th International Textile, Clothing & Design Conference - Magic World of Textiles, october 5th-8th, 2008, Dubrovnik, Croația, 1118-1123, 2008 (ISBN 978-953-7105-26-6); C. Zaharia, D. Șuteu, "Optimization study of Rhodamine B dye sorption onto coal ashes", Proceedings of International Conference - Unitech'08, Gabrovo, Bulgaria, 21-22 noiembrie 2008, vol. III, III-469-III-474, 2008 (ISSN 1313-230x); D. Șuteu, C. Zaharia, M. Harja, "Residual ash for textile wastewater treatment", Proceedings of International Conference - Unitech'08, Gabrovo, Bulgaria, 21-22 noiembrie 2008, vol. III, III-475-III-480, 2008 (ISSN 1313-230x); D. Șuteu, C. Zaharia, D. Bilba, R. Mureșan, A. Popescu, A. Mureșan, "Decolorization wastewaters from the textile industry - physical methods, chemical methods" (in Romanian: «Decolorarea apelor uzate din industria textila - procedee fizice și chimice»), Industria Textilă, Vol. 60, nr. 5, 254-263, 2009 (ISSN 1222-5347); C. Zaharia, D. Șuteu, A. Mureșan, R. Mureșan, A. Popescu, "Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide", Environmental Engineering and Management Journal, 8(6), 1359-1369, 2009 (ISSN 1582-9596); D. Șuteu, C. Zaharia, A. Mureșan, R. Mureșan, A. Popescu, "Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment", Environmental Engineering and Management Journal, 8(5), 1097-1102, 2009 (ISSN 1582-9596); C. Zaharia, D. Șuteu, "Optimization study of Brilliant Red HE-3B dye sorption onto modified coal ashes", Proceedings of International Scientific Conference - Unitech'09, Gabrovo, Bulgaria, 20-21 noiembrie 2009, vol. III, III-528-III-534, 2009 (ISSN 1313-230x); D. Șuteu, C. Zaharia, G. Rusu, "Reactive dye removal from aqueous solution by sorption on modified ash", Cercetări agronomice în Moldova, Vol. XLIII, No. 1 (141), 59-65, 2010; D. Șuteu, C. Zaharia, G. Rusu, E. Mureșan, "Sorption of Brilliant Red HE-3B dye onto modified coal ashes. Equilibrium and kinetic studies", Proceeding of the 14th International Conference of Inventics „INVENTICA 2010", June 9-11, Iași, România, 271-281, Ed. Performantica, Iași, 2010 (coord. Plahteanu Boris) (ISBN 978-973-307194)]. Materialele adsorbante utilizate pot fi incluse în categoria: cărbune activ, chitină, chitosan, rășini schimbătoare de ioni, poliamide, materiale polimerice anorganice [D. Șuteu, C. Zaharia, D. Bilba, R. Mureșan, A. Popescu, A. Mureșan, "Decolorization wastewaters from the textile industry - physical methods, chemical methods" (in Romanian: «Decolorarea apelor uzate din industria textilă - procedee fizice și chimice»), Industria Textilă, Vol. 60, nr. 5, 254-263, 2009 (ISSN 1222-5347); D. Șuteu, C. Zaharia, A. Mureșan, R. Mureșan, A. Popescu, "Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment", Environmental Engineering and Management Journal, 8(5), 1097-1102, 2009 (ISSN 1582-9596); E. Voudrias, Fytianos K., Bozani E., "Sorption-desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials", Global Nestthe Int. J., 4, 75-83, 2002; O. Yavuz, A. H. Aydin, "Removal of direct dyes from aqueous solution using various adsorbents", polish Journal of Environmental Studies, 15(1), 155-161, 2006]. Costul ridicat al procedeelor de obținere a acestora a reorientat cercetările spre testarea materialelor ieftine și ușor de preparat, introduse în categoria "non-conventional" sau "low cost", cum ar fi: (i) deșeuri industriale/agricole/gospodărești sau subproduse industriale/agricole (de exemplu, cenușă, nămol, rumeguș, fibre textile, ramuri de copac, coji etc.) și (ii) materiale naturale (de exemplu, turbă, cochilii de scoici, alge, lignină, lemn etc.) [D. Șuteu, G. Rusu, C. Zaharia, M. Harja, "Preliminary studies about Rhodamine B sorption onto coal ash", Proceedings of International Conference UNITECH'07, Gabrovo, Bulgaria, 23/24

november 2007, vol. II, II-312-II-316, 2007; D. Şuteu, C. Zaharia, " <i>Studies regarding sorption onto solid materials based on coal ashes</i> ", Buletinul Institutului Politehnic din Iaşi, seria Chimie şi Inginerie Chimică, tom LIV (LVIII), f. 3, 81-90, 2008; D. Şuteu, C. Zaharia, " <i>Removal of textile reactive dye Brilliant Red HE-3B onto materials based on lime and coal ash</i> ", ITC&DC, Book of Proceedings of 4 th International Textile, Clothing & Design Conference - Magic World of Textiles, october 5th-8th, 2008, Dubrovnik, Croaţia, 1118-1123, 2008 (ISBN 978-953-7105-26-6); C. Zaharia, D. Şuteu, " <i>Optimization study of Rhodamine B dye sorption onto coal ashes</i> ", Proceedings of International Conference - Unitech'08, Gabrovo, Bulgaria, 21-22 noiembrie 2008, vol. III, III-469-III-474, 2008 (ISSN 1313-230x); D. Şuteu, C. Zaharia, M. Harja, " <i>Residual ash for textile wastewater treatment</i> ", Proceedings of International Conference - Unitech'08, Gabrovo, Bulgaria, 21-22 noiembrie 2008, vol. III, III-475-III-480, 2008 (ISSN 1313-230x); D. Şuteu, C. Zaharia, D. Bilba, R. Mureşan, A. Popescu, A. Mureşan, " <i>Decolorization wastewaters from the textile industry - physical methods, chemical methods</i> " (in Romanian: « <i>Decolorarea apelor uzate din industria textila - procedee fizice şi chimice</i> »), Industria Textilă, Vol. 60, nr. 5, 254-263, 2009 (ISSN 1222-5347); C. Zaharia, D. Şuteu, A. Mureşan, R. Mureşan, A. Popescu, " <i>Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide</i> ", Environmental Engineering and Management Journal, 8(6), 1359-1369, 2009 (ISSN 1582-9596); D. Şuteu, C. Zaharia, A. Mureşan, R. Mureşan, A. Popescu, " <i>Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment</i> ", Environmental Engineering and Management Journal, 8(5), 1097-1102, 2009 (ISSN 1582-9596); C. Zaharia, D. Şuteu, " <i>Optimization study of Brilliant Red HE-3B dye sorption onto modified coal ashes</i> ", Proceedings of International Scientific Conference - Unitech'09, Gabrovo, Bulgaria, 20-21 noiembrie 2009, vol. III, III-528-III-534, 2009 (ISSN 1313-230x); D. Şuteu, C. Zaharia, G. Rusu, " <i>Reactive dye removal from aqueous solution by sorption on modified ash</i> ", Cercetări agronomice în Moldova, Vol. XLIII, No. 1 (141), 59-65, 2010; D. Şuteu, C. Zaharia, G. Rusu, E. Mureşan, " <i>Sorption of Brilliant Red HE-3B dye onto modified coal ashes. Equilibrium and kinetic studies</i> ", Proceeding of the 14th International Conference of Inventics „INVENTICA 2010", June 9-11, Iaşi, România, 271-281, Ed. Performantica, Iaşi, 2010 (coord. Plahteanu Boris) (ISBN 978-973-307194); A. Bhatnagar, A. K. Jain, " <i>A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water</i> ", Journal of Colloid and Interface Science, 281, 49-55, 2005; G. Crini, " <i>Non-conventional low-cost adsorbents for dyes removal: A review</i> ", Bioresource Technology, 97, 1061-1085, 2006; G. Crini, P. M. Badot, " <i>Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature</i> ", Prog. Polym. Sci., 33, 399-447, 2008; S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P. R. Varadarajan, C. V. Subburaam, " <i>Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste</i> ", Bioresource Technology, 97, 1618-1625, 2006; M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, " <i>Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbent: A review</i> ", J. Hazard. Mater., 177, 70-80, 2010; D. Şuteu, I. Volf, M. Macoveanu, " <i>Ligno-cellulosic materials for wastewater treatment</i> ", Journal of Environmental Engineering and Management, 5(2), 119-134, 2006; M. Akhtar, S. M. Hasany, M. I. Bhanger, S. Iqbal, " <i>Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions</i> ", Chemosphere, 66, 1829-1838, 2007; M. Ahmaruzzaman, " <i>A review on the utilization of fly ash</i> ", Progress	1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47
---	---

Energy Combustion Science, 36, 327-363, 2007]. Cenușa de la termocentrale este un astfel de material ("low cost" fiind un deșeu industrial) și este propus ca material adsorbant spre a fi utilizat sub formă de cenușă simplă, în amestec sau nu cu var și/sau modificată prin procedee fizico-chimice.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea unei categorii însemnate de deșeuri industriale, și epurarea apelor uzate rezultate de la finisarea chimică textilă, prin reținerea coloranților prezenți. Invenția are aplicabilitate în industria textilă, respectiv, finisarea chimică textilă, dar și în industria de sinteză chimică a coloranților care eliberează cantități considerabile de efluenți industriali. Prin urmare, scopul invenției îl reprezintă utilizarea unui nou tip de material adsorbant, din categoria deșeurilor industriale, într-un procedeu cunoscut, în condiții optime de operare propuse și testate, pentru reținerea coloranților textili din efluenții industriali.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute în stadiul tehnicii prin aceea că va cuprinde o etapă de aducere în contact a materialului adsorbant cu apele uzate care conțin până la 500 mg/l colorant, timp de minimum 120 min, uzual 20 h, cu agitare, la un pH acid de 1,5...6,5, selectat în funcție de tipul colorantului prezent în apele uzate, care este urmată de o etapă de separare fie prin sedimentare, timp de minimum 2 h, fie prin filtrare sau centrifugare, și o etapă de oxidare avansată, fie cu apă oxigenată și sulfat feros, fie prin iradiere cu UV, timp de 60 min, la o temperatură cuprinsă între 19°C și 30°C, și un pH între 2,23 și 6,56.

Treapta tehnologică (adsorbția coloranților pe cenuși și/sau cenuși modificate fizico-chimic și/sau amestecuri de cenușă și alte materiale anorganice (var)), conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- ușurință de operare și posibilitate de aplicare directă în instalații sau construcții deja existente și funcționale;
- costuri reduse de preparare adsorbant;
- costuri reduse de operare în diferite regimuri (de exemplu, continue sau discontinue; statice sau dinamice);
- eficiențe ridicate de îndepărtare a coloranților și altor poluanți prioritari din apele uzate industriale textile (>70%);
- încadrare în limitele admise de calitate a apelor uzate epurate la deversare sau recirculare în procesul tehnologic etc.

Procedeul conform invenției constă în următoarele etape:

- în prima etapă are loc contactarea în regim cvasistatic a fazelor S/L și adsorbția: volume cunoscute de efluent apos, încărcat cu substanțe chimice potențial poluante, și cu materialul adsorbant solid, în prealabil cântărit și prelucrat corespunzător, cu rol de adsorbant (de exemplu, 6...12 g/l sorbent în toți efluenții testați care conțin coloranți textili) (tabelele 1 și 2).

Principalele caracteristici ale adsorbantului solid testat

Tabelul 1

Adsorbant	Caracteristici
Cenușă de la cărbune fără și cu cărbune adaos:	Caracterizarea chimică a cenușii de la arderea cărbunelui la societatea CET IAȘI - România a fost efectuată urmând standardul SR EN 450-1:2006, iar suprafața specifică a fost determinată folosind permeabilimetrul - Blaine

Tabelul 1 (continuare)

Adsorbant	Caracteristici
Cenușă de la cărbune cu cărbune (cenușă + C)	Compoziția a avut următoarele caracteristici (%): 51,83 SiO ₂ ; 22,62 Al ₂ O ₃ ; 3,44 Fe ₂ O ₃ ; 7,52 CaO; 1,075 MgO; 2,312 SO ₃ . Alte caracteristici au fost: 7,483% pierdere la ardere 700°C; 12,580% pierdere la ardere 1200°C - pierdere totală; 0,883% umiditate la 105°C; 2155 densitate (kg/m ³); 0,75 - oversize 0,04 (fracție masică); suprafață specifică Blaine de 3298 (cm ² /g).
Cenușă de cărbune fără cărbune (cenușă - C)	Compoziția a fost (%): 51,21 SiO ₂ ; 15,08 Al ₂ O ₃ ; 6,28 Fe ₂ O ₃ ; 5,21 CaO; 1,09 MgO; 1,18807 SO ₃ . Alte caracteristici au fost: 1,3% pierdere la ardere 1200°C - pierdere totală; 0,446% umiditate la 105°C; densitate de 2518 (kg/m ³); 0,1905 - oversize 0,04 (fracție masică); suprafață specifică Blaine de 4126 (cm ² /g).
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-1h; Ads-2h; Ads-3h; Ads-4h)	Au fost folosite diferite proporții din componenți de bază (în general, 3,75 var: 6,25 cenușă), într-un reactor cu agitare magnetică, la 70°C, corespunzător unor timpi de amestecare/preparare diferiți (1 oră - Ads 1 h; 2 ore - Ads 2h; 3 ore - Ads 3h, și 4 ore - Ads 4 h). A fost folosit var cu 97,68% CaO activ. La preparare, au fost folosite câte 10 g cenușă zburătoare/var (2/1) și, de asemenea, 90 mL apă demineralizată la temperatură specifică de operare.
Cenușă de cărbune modificată fizico-chimic: eșantioane de cenușă zburătoare tratată cu NaOH, denumite 14-1 h (Z-14) și 16 -2 h (Z-16)	Eșantioanele 14-1h (Z-14) și 16-2h (Z-16) au fost tratate la 873 K într-un cuptor electric, prin amestecarea cenușii zburătoare cu NaOH solid, într-un bol de platină (cenușă zburătoare/NaOH = 1/2), răcire timp de 11 h, diluare cu 150 ml apă distilată și fierbere pentru cristalizare timp de 3 h la T = 373 K.

Coloranți textili prezenți în apele uzate textile

Tabelul 2

Nume/Cl.	Tip de colorant/Masa moleculară, g/mol/lungime de undă maximă, λ _{max}
Brilliant Red HE-3B (Reactive Red 120)/25810 (BRed)	anionic, bifuncțional reactive/1463/530 nm
Reactive Orange 16/17757 (RO)	anionic reactiv/617,54/495 nm
Methylene Blue (Basic Blue 9)/52015 (MB)	cationic fenotiazinic/319,85/660 nm
Rhodamine B (Basic Violet 10)/45170 (RhB)	cationic xantenic/479,2/550 nm

Atât efluentul, cât și adsorbantul sunt inițial caracterizați (de exemplu, turbiditate, solide în suspensie (SS), culoare, CCO, CBO₅, ioni de metale grele, AOX, N total, P total, teste de toxicitate). Contactarea se realizează într-un bazin dreptunghiular, prevăzut superior cu un ștuț de admisie/evacuare faza lichidă (apă uzată influentă și apă epurată) și unul la partea inferioară, pentru evacuarea materialului solid epuizat (încărcat cu substanțe poluante adsorbite). Timpul de contact este cel rezultat în urma studiilor de optimizare a procesului de adsorbție (de exemplu, minimum 120 min, dar de obicei timp de 6 h sau 20 h), iar condițiile de operare sunt alese după cum urmează: temperatura de lucru se alege cea ambientă (19...25°C); regimul de agitare poate fi discontinuu (timp scurt de agitare, 1...4 min, la

intervale de timp de 30 min) sau de o agitare inițială timp de 5...10 min, urmată de stoparea oricărei agitări; pH-ul optim adsorbției se controlează și reglează funcție de caracteristicile efluentului textil (de exemplu, pH acid având valoarea de cele mai multe ori de 4 sau 1...2, în funcție de tipul de colorant textil prezent în efluent);

- în a doua etapă se realizează separarea prin sedimentare și/sau filtrare-centrifugare a fazelor S/L, urmată de analiza supernatantului sau filtratului (de exemplu, a apei epurate) și sedimentului, precum și prelucrarea ulterioară a fazei apoase (de exemplu, oxidare avansată omogenă, folosind reactiv Fenton - apă oxigenată și sulfat feros, sau radiație UV, cu/fără reglarea pH-ului înainte de deversare sau recirculare [C. Zaharia, D. Șuteu, **“Optimization of homogenous oxidation process with hydrogen peroxide using Box method applied for wastewaters containing Methylene Blue dye”**, Scientific Study & Research, vol. IX(1), 49-60, 2008]), precum și a materialului solid încărcat cu substanțe colorate (de exemplu, folosire la obținere de materiale compozite, sau incinerare după uscare și recuperare materiale utile). Eficiența procesului de epurare propus este foarte ridicată și este prezentată sintetic în tabelul 3.

Eficiențele finale de epurare la aplicarea procedurii tehnologice propus

Tabelul 3

Adsorbant	Condiții de operare/Doze optime	Eficiența de epurare pentru diferiți coloranți textili, %	
		Adsorbție + Separare S/L prin sedimentare sau filtrare-centrifugare	La evacuare finală sau recirculare
Cenușă de cărbune cu cărbune (cenușă + C)	t = 19-25°C; pH = 4 (Bred); 1 (RhB, RO); 6 (MB) t _{adsorbție} = 20 h; C _{colorant} (20-150) mg/l Bred; (9,6-153,5) mg/l RhB; (19-134) mg/l MB; (24,7-159,25) mg/l RO; C _{adsorbant} = 12 g/l (RhB); 8 g/l (Bred, MB); 6 g/l (RO); Regim staționar, cvasi-static, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	R h B : > (3 2 - 3 5) Bred: > (22-25) RO: > (20-25) MB: > (61-65)	RhB: > (65-80) Bred: > (50-75) RO: > (50-75) MB: > (91-98)
Cenușă de cărbune fără cărbune (cenușă - C)	t = 19-25°C; pH = 4; t _{adsorbție} = 20 h; C _{colorant} = (20-150) mg/l; C _{adsorbant} = 8 g/l; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	Bred: > (23-25)	Bred: > (50-75)
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-1h)	t = 19-25°C; pH = 4 (Bred); 6 (MB); t _{adsorbție} = 20 h; C _{colorant} (20-150) mg/l Bred; (19-134) mg/l MB; C _{adsorbant} = 8 g/L; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	Bred: > (81-85) MB: > (69-72)	Bred: > (90-98) MB: > (90-98)
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-2h)	t = 19-25°C; pH = 4 (Bred); 6 (MB); t _{adsorbție} = 20 h; C _{colorant} = (20-150) mg/l Bred; (19-134) mg/l MB; C _{adsorbant} = 8 g/l; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	Bred: > (50-54) MB: > (62-65)	Bred: > (65-94) MB: > (75-98)

Tabelul 3 (continuare)

Adsorbant	Condiții de operare/Doze optime	Eficiența de epurare pentru diferiți coloranți textili, %	
		Adsorbție + Separare S/L prin sedimentare sau filtrare-centrifugare	La evacuare finală sau recirculare
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-3h)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; $pH = 4$ (Bred); 6 (MB); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ ore; C_{colorant} (20-150) mg/l Bred; (19-134) mg/l MB; $C_{\text{adsorbant}} = 8$ g/l; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	Bred: > (78-80) MB: > (72-75)	Bred: > (85-98) MB: > (80-98)
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-4h)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; $pH = 4$ (Bred); 6 (MB); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ h; $C_{\text{colorant}} = (20-150)$ mg/l Bred; (19-134) mg/l MB; $C_{\text{adsorbant}} = 8$ g/l; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	Bred: > (52-55) MB: > (63-65)	Bred: > (65-95) MB: > (73-95)
Cenușă de cărbune modificată fizico-chimic (Z-14)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; $pH = 1$ (RO); 1,5 (Bred); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ h; $C_{\text{colorant}} = (24,7-159,25)$ mg/l RO; (20-300) mg/l Bred; $C_{\text{adsorbant}} = 6$ g/l; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	RO: > (16-20) Bred: > (43-45)	RO: > (70-95) Bred: > (65-95)
Cenușă de cărbune modificată fizico-chimic (Z-16)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; $pH = 1$; $t_{\text{adsorbție}} = 20$ h; $C_{\text{colorant}} (24,7-159,25)$ mg/l; $C_{\text{adsorbant}} = 6$ g/l; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 min	RO: > (15-18)	RO: > (45-95)

Se prezintă în continuare un exemplu de aplicare a invenției.

Exemplu

S-au utilizat volume de 25 mL de efluent textil, conținând cantități variabile de colorant reactiv Roșu Briliant HE-3B (20...150 mg/l) sau alt colorant textil prezentat în tabelul 2, care s-au adus în contact cu probe de 0,2 g adsorbant (obținut prin încălzirea în cuptor, timp de 1 h, la 70°C , a unui amestec de cenușă și var, 3,75:6,25 - var:cenușă, simbolizați Ads, sau alt tip de adsorbant solid din tabelul 1). S-a corectat pH-ul la valoarea 4 sau la cea optimă, indicată în tabelul 3, prin adaos de soluție de HCl 0,1 N sau lapte de var. Sistemul s-a menținut în contact, la temperatura la 19... 25°C , sub agitare intermitentă, timp de 20 h, după care fazele s-au separat prin sedimentare și filtrare-centrifugare. Filtratul s-a analizat spectrofotometric la lungimea de undă caracteristică respectivului colorant (tabelul 2), în vederea stabilirii concentrației de colorant reținută, respectiv, rămasă în faza lichidă. S-a folosit în acest scop un spectrofotometru performant (de exemplu, cel folosit în laborator, de tip UV-VIS Digital model S 104D/ WPA) și curba de etalonare a colorantului față de apa distilată, ca martor sau soluție de referință (la lungimea de undă caracteristică aceluși colorant, de exemplu, 530 nm BRed). Gradul de reținere sau epurare a colorantului Roșu Briliant HE-3B a fost mai mare de 81...85% după adsorbție și separare S/L, iar pentru ceilalți coloranți reținerile sunt indicate în tabelul 3. După prelucrarea ulterioară a supernatantului și/sau filtratului rezultat în urma adsorbției, apelând la procedee de oxidare avansată, fără sau cu neutralizare, eficiența de epurare a ajuns la 90...98%.

1. Procedeu de epurare a apelor uzate din industria textilă, prin adsorbția coloranților pe un adsorbant solid, de tip cenușă de termocentrală, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde o etapă de aducere în contact a materialului adsorbant cu apele uzate care conțin până la 500 mg/l colorant, timp de minimum 120 min, uzual 20 h, cu agitare, la un pH acid de 1,5...6,5, selectat în funcție de tipul colorantului prezent în apele uzate, care este urmată de o etapă de separare fie prin sedimentare, timp de minimum 2 h, fie prin filtrare sau centrifugare, și o etapă de oxidare avansată, fie cu apă oxigenată și sulfat feros, fie prin iradiere cu UV, timp de 60 min, la o temperatură cuprinsă între 19°C și 30°C, și un pH între 2,23 și 6,56.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul adsorbant utilizat în etapa de adsorbție este selectat dintre cenușă de la termocentrale, fără adaos de cărbune, cenușă de la termocentrale, cu adaos de cărbune, amestec de cenușă de la termocentrale, și oxid de calciu și cenușă de la termocentrale, modificată chimic, de preferință, prin tratare cu hidroxid de sodiu, și este adăugat într-o cantitate de 6...12 g adsorbant/l apă uzată.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acei coloranți prezenți în apele industriale uzate sunt de tipul coloranți anionici reactivi sau cationici fenotiazinici sau xantenici.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agitarea se face fie discontinuu, adică o agitare scurtă, de 1...4 min, la intervale de 30 min, fie are loc o agitare inițială timp de 5...10 min, după care agitarea este oprită.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** treapta de oxidare avansată are loc cu utilizarea apei oxigenate într-o cantitate de 17,18...88,23 mmol H₂O₂/l, și a unui catalizator de tipul sulfat feros, într-o cantitate de 5,6...78,65 mmol FeSO₄/l, sau prin iradiere cu UV, cu agitare ușoară, continuă, la temperatura mediului ambiant și pH acid.

