(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) RO 128204 A2
(51) Int.Cl.
C02F 1/62 (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00927**

(22) Data de depozit: **21.09.2011**

(41) Data publicării cererii:
29.03.2013 BOPI nr. **3/2013**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREŞTI**, *SPLAIUL INDEPENDENŢEI NR. 313, CORP FA, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **CAROLINA CONSTANTIN**, *STR. VULTURENI NR.80, SECTOR 4, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **LIGIA STOICA**, *ALEEA LUNCA SIRETULUI NR. 2, BL. A 39, SC. C, ET. 1, AP. 34, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **CÎMPEANU SORIN**, *BD. ION MIHALACHE NR.150, BL.7, SC.A, ET.7, AP.30, SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **MANOLE EMILIA**, *BD. PACHE PROTOPOPESCU NR.93, AP. 4, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **TOMUŢĂ SMARANDA MARIANA**, *STR. BEJAN, BL. 61, SC. 2, ET. 10, AP. 125, DEVA, HD, RO*

(54) # PROCEDEU COMBINAT DE ÎNDEPĂRTARE A UNOR IONI METALICI DIN APĂ DE MINĂ ŞI LEVIGATE

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu pentru îndepărtarea ionilor metalici de Zn(II), Mn(II) şi Fe(III) din apă de mină şi levigate. Procedeul conform invenţiei constă din trei etape succesive: într-o primă etapă se aduce valoarea *p*H-ul la 9 cu hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu, sub agitare lentă timp de 3 min; în a doua etapă, are loc contactarea în două faze mai întâi cu un surfactant anoinic, la un raport molar de $1:5x10^{-2}$, timp de 2 min, şi apoi cu un floculant slab anionic, la un raport masic de 100:1, timp de 1 min, după care, într-o a treia etapă, soluţia rezultată este supusă flotaţiei cu apă presurizată la un raport în volume de 3:1, timp de 10 min, spuma peliculară de la suprafaţa coloanei de lichid se prelevează mecanic şi se prelucrează prin centrifugare, pentru îndepărtarea apei şi reducerea volumului la cel puţin 1/2, după care spuma se calcinează la o temperatură de 55°C, rezultând o pulbere oxidică, având calităţi de pigment.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecţia conferită potrivit dispoziţiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepţia cazurilor în care cererea de brevet de invenţie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecţiei conferite de cererea de brevet de invenţie este determinată de revendicările conţinute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

RO 128204 A2

a 2011 00 127
21.09.2011

PROCEDEU COMBINAT DE ÎNDEPĂRTARE A UNOR IONI METALICI DIN APĂ DE MINĂ ŞI LEVIGATE

Invenţia se referă la îndepărtarea unor ioni metalici (Zn(II), Mn(II) şi Fe(III)) din apă de mină, levigate, ape uzate etc., printr-un procedeu combinat precipitare - flotaţie pentru a permite încadrarea conţinutului în ioni metalici în limitele stabilite de legislaţia din România în vederea evacuării acestora în receptori naturali (0,5 mg Zn · L^{-1} ; 1,0 mg Mn · L^{-1} exprimat ca Mn total şi 5,0 mg Fe · L^{-1} exprimat ca Fe total ionic conform NTPA 001/2005), respectiv în reţelele de canalizare ale localităţilor (1,0 mg Zn · L^{-1} ; 2,0 mg Mn · L^{-1} exprimat ca Mn total şi Fe total ionic nu este normat conform NTPA 001/2005).

Prezenţa acestor ioni în diferite medii apoase (ape de mină, uzate, levigate ş.a.) creează probleme privind calitatea apei (culoare, turbiditate, reziduu fix ş.a).

Astfel, deşi aceşti ioni metalici sunt oligoelemente (rol structural şi funcţional) şi deficienţa lor poate conduce la: pierderea apetitului, gustului şi mirosului (cazul zincului), tulburări metabolice (cazul manganului), anemii şi tulburări hepatice (cazul fierului), descărcarea ionilor metalici menţionaţi în apele de suprafaţă în concentraţii mari determină apariţia unor fenomene nefavorabile (ex. creşterea turbidităţii, alterarea proprietăţilor organoleptice, depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă şi efecte negative asupra organismelor acvatice).

Se cunosc diferite procedee de îndepărtare a acestor ioni din medii lichide. Acestea ţin seama de **speciaţiile poluanţilor în sisteme apoase, diferite prin provenienţa şi natura lor chimică**.

Printre metodele de reducere a conţinutului de Zn(II), Mn(II) şi Fe(III) din apă se menţionează:

-**precipitarea** ca hidroxizi sau carbonaţi insolubili urmată de decantare. Cea mai simplă variantă este precipitarea cu var, urmată de decantarea suspensiei şi separarea fazei limpede de şlam [1, 2,]. Pe baza informaţiilor din literatură [3] privind precipitarea ionilor metalici rezultă că pentru neutralizarea apelor acide se pot utiliza substanţe cu caracter bazic respectiv: oxizi alcalino-pământoşi (CaO); hidroxizi alcalini şi alcalino-pământoşi (NaOH, $Ca(OH)_2$,); carbonaţi alcalini alcalino-pământoşi (Na_2CO_3, $CaCO_3$) [3, 4]. Reactivitatea acestor materiale este variabilă deoarece depinde de timpul necesar pentru neutralizare şi pH-ul care poate fi atins la echilibru..

-**schimb ionic** pe o răşini schimbătoare de ioni cationice (Purolite C - 100 sau Amberlite IRN - 77) [5].

Metodele de îndepărtare a ionilor metalici prezentate au anumite limitări, dintre care:

- hidroxizii precipitaţi solubilizează dacă *p*H-ul soluţiei se modifică;
- îndepărtarea unui amestec de ioni metalici nu este eficientă deoarece solubilitatea precipitatelor este diferită şi depinde de *p*H;
- cantităţile de hidroxid rezultat pot fi substanţiale, iar eliminarea apei din acesta este dificilă datorita structurii amorfe a particulelor;
- procesul de precipitare nu este stabil pentru curgerea lentă şi concentraţii variabile în efluent;
- nămol cu conţinut ridicat de apa, care trebuie înlăturat şi depozitat.

Faţă de metodele menţionate în literatura de specialitate, invenţia propusă elimina dezavantajele mentionate si se caracterizează prin:

-**eficienţă**-randamente ridicate ale separării cu scăderea concentraţiei ionilor de interes sub limitele admise de legislaţia în vigoare;

-**simplitate**-regim simplu de reactivi, se lucrează la pH-ul natural al levigatelor;

-**economicitate**-refolosire reactivi, recirculare apă epurată;
-**echipamente comune** cu cele existente într-o stație modernă de tratare/epurare;
-**vehiculare de volume mici** de deșeu (spuma) și **spații mici de depozitare** a acestuia.

Scopul invenției este de a îndepărta simultan trei tipuri de ioni dintre cei mai frecvent întâlniți (Zn(II), Mn(II) și Fe(III)) în ape de mină și de levigare, folosind procedeul propus, cu eficiența de epurare ridicată față de metodele cunoscute și reducerea costurilor de exploatare, folosind materiale indigene și/sau prezente în apele epurate.

Problema tehnica pe care o rezolva invenția este creșterea randamentului de epurare, si reducerea timpului de prelucrare, concomitent cu scăderea costurilor de operare prin folosirea unor materiale indigene, urmate de un proces de flotație cu apă presurizată, în care sunt implicate doze scăzute de reactivi și apa în prealabil epurată și presurizată, cu obținerea unui volum de spumă (nămol) mult mai mic decât în cazul procedeului clasic precipitare - decantare, care poate fi prelucrat, uscat și calcinat obținându-se o pulbere oxidică.

Descriera procedeului propus

Procedeul de îndepărtare a ionilor metalici Zn(II), Mn(II) și Fe(III) din apele uzate, conform invenției, constă în aceea că în apa cu un conținut cuprins între 5 - 500 mg L^{-1} ioni metalici enunțați, în sisteme mono și tricomponent se adaugă NaOH sau Na_2CO_3 1M sub agitare lentă ($\geq$ 200 ture min^{-1}), timp de 3 minute pâna la un pH $\approx$ 9,0. Urmează contactarea cu NaOL 0,05M sub agitare lentă, la raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{ion/i}] = 5 \cdot 10^{-2} : 1$ ($[C_{ion/i}]$ reprezintă suma molilor de Zn(II), Mn(II) și Fe(III) ce rezultă din compoziția apei ce urmează a fi epurată), timp de contactare 2 minute, după care se mai adaugă un floculant slab anionic (de ex: poliacrilamidă 0,2%) la raport masic (ion : floculant = 100 : 1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la 4 10^5 N m^{-2} la raportul volumic $V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1$ pentru un timp de flotație de 10 minute, după care spuma peliculară cu un volum maxim de 1,6 cm^3 L^{-1} apă de mină sau levigat, se prelevează mecanic, prelucrându-se prin centrifugare pentru îndepărtarea și / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial.

Prin prezenta invenție apa epurată este recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului.

Spuma peliculară rezultată se usucă și calcinează la 550°C cu obținerea unei pulberi oxidice, potențial pigment.

În continuare sunt prezentate 5 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Apa uzată cu un conținut de 200 mg Zn(II) L^{-1} se contactează timp de 3 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture $min.^{-1}$ cu NaOH 1M pâna la un pH $\approx$ 9,0. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{Zn(II)}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 2 minute și în continuare cu floculant slab anionic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:floculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la 4 10^5 N m^{-2} la raportul volumic $V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, 99,8 $\pm$ 0,01% (P = 95%) și 99,8 $\pm$ 0,02% (P = 99%) din concentrația de zinc inițială a fost îndepărtată din sistemul monocomponent ($C_{fZn(II)} = 0,41$ mg L^{-1}) și concentrată într-un volum mic de spumă peliculară (maxim de 0,4 cm^3 L^{-1}) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru îndepărtarea și / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial. Spuma peliculară rezultată se usucă și calcinează la 550°C cu obținerea unei pulberi oxidice (ZnO), potențial pigment.

Exemplul 2. Apa uzată cu un conținut de 200 mg Mn(II) L^{-1} se contactează timp de 3 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture $min.^{-1}$ cu Na_2CO_3 1M până la un pH $\approx$

9,0. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{Mn(II)}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 2 minute şi în continuare cu floculant slab anionic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:floculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiţionată se diluează în celula de flotaţie cu apă presurizată în prealabil la 4 10^5 N m^{-2} la raportul volumic $V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1$. După un timp de flotaţie de 10 minute, 99,6 ± 0,01 % (P = 95%) şi 99,6 ± 0,02 % (P = 99%) din concentraţia de Mn(II) iniţială a fost îndepărtată din sistemul monocomponent ($C_{fMn(II)}$ = 0,8 mg L^{-1}) şi concentrată într-un volum mic de spumă peliculară (maxim de 0,8 cm^3 L^{-1}) care se prelevează mecanic şi se prelucrează prin centrifugare pentru îndepărtarea şi / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului la cel puţin ½ din volumul iniţial. Spuma peliculară rezultată se usucă şi calcinează la 550°C cu obţinerea unei pulberi oxidice (MnO_2), potenţial pigment.

Exemplul 3. Apa uzată cu un conţinut de 155 mg Fe(III) L^{-1} se contactează timp de 3 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture $min.^{-1}$ cu NaOH 1M pâna la un pH ≈ 9,0. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{Fe(III)}] = 10^{-3} : 1$, timp de contactare 2 minute şi în continuare cu floculant slab anionic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:floculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiţionată se diluează în celula de flotaţie cu apă presurizată în prealabil la 4 10^5 N m^{-2} la raportul volumic $V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1$. După un timp de flotaţie de 10 minute, 99,8 ± 0,01 % (P = 95%) şi la 99,8 ± 0,02 % (P = 99%) din concentraţia de Fe(III) iniţială a fost îndepărtată din sistemul monocomponent ($C_{fFe(III)}$=0,34 mg L^{-1}) şi concentrată într-un volum mic de spumă peliculară (maxim de 0,4 cm^3 L^{-1}) care se prelevează mecanic şi se prelucrează prin centrifugare pentru îndepărtarea şi / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului la cel puţin ½ din volumul iniţial. Spuma peliculară rezultată se usucă şi calcinează la 550°C cu obţinerea unei pulberi oxidice (Fe_2O_3), potenţial pigment.

Exemplul 4. Apa de mină provenită de la staţia de epurare Boiţa Haţeg cu un conţinut de 26,17 mgZn(II) L^{-1}, 1,73 mgMn(II) L^{-1} şi 56,48 mgFe(III) L^{-1} se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture $min.^{-1}$ cu NaOH 1M pâna la un pH ≈ 9,0. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{ion/i}] = 5 \cdot 10^{-2} : 1$, timp de contactare 2 minute şi în continuare cu floculant slab anionic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:floculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiţionată se diluează în celula de flotaţie cu apă presurizată în prealabil la 4 10^5 N m^{-2} la raportul volumic $V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1$. După un timp de flotaţie de 10 minute concentraţia de ioni Zn(II), Mn(II) şi Fe(III) au fost îndepărtaţi din sistemul multicomponent după cum urmează:

-99,6 ± 0,01% (P = 95%) şi 99,6 ± 0,02% (P = 99%) în cazul Zn(II) ($C_{fZn(II)}$ = 0,09 mg L^{-1});
-76,4 ± 0,01% (P = 95%) şi 76,4 ± 0,02% (P = 99%) în cazul Mn(II) ($C_{fMn(II)}$ = 0,44 mg L^{-1});
-99,9 ± 0,01% (P = 95%) şi 99,9 ± 0,02% (P = 99%) în cazul Fe(III) ($C_{fFe(III)}$ = 0,03 mg L^{-1}).

Volumul mic de spumă peliculară (maxim de 1,6 cm^3 L^{-1}) se prelevează mecanic şi se prelucrează prin centrifugare pentru îndepărtarea şi / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului la cel puţin ½ din volumul iniţial. Spuma peliculară rezultată se usucă şi calcinează la 550°C cu obţinerea unei pulberi oxidice, potenţial pigment.

Exemplul 5. Apa de mină provenită de la staţia de epurare Boiţa Haţeg cu un conţinut de 26,17 mgZn(II) L^{-1}, 1,73 mgMn(II) L^{-1} şi 56,48 mgFe(III) L^{-1} se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture $min.^{-1}$ cu Na_2CO_3 1M pâna la un pH ≈ 9,0. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{ion/i}] = 5 \cdot 10^{-2} : 1$, timp de contactare 2 minute şi în continuare cu floculant slab anionic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:floculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiţionată se diluează în celula de flotaţie cu apă presurizată în prealabil la 4 10^5 N m^{-2} la raportul volumic $V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1$. După un timp de flotaţie de 10

minute concentrația de ioni Zn(II), Mn(II) și Fe(III) au fost îndepărtați din sistemul multicomponent după cum urmează:

-99,9 ± 0,01% (P = 95%) și 99,9 ± 0,02% (P = 99%) în cazul Zn(II) ($C_{fZn(II)}$ = 0,02 mg L^{-1});

-96,5 ± 0,01% (P = 95%) și 96,5 ± 0,02% (P = 99%) în cazul Mn(II) ($C_{fMn(II)}$ = 0,06 mg L^{-1});

-99,9 ± 0,01% (P = 95%) și 99,9 ± 0,02% (P = 99%) în cazul Fe(III) ($C_{fFe(III)}$ = 0,07 mg L^{-1}).

Volumul mic de spumă peliculară (maxim de 2,0 cm^3 L^{-1}) se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru îndepărtarea și / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial. Spuma peliculară rezultată se usucă și calcinează la 550°C cu obținerea unei pulberi oxidice , potențial pigment.

a-2011-00927--
21-09-2011

Revendicări

1. Procedeul combinat precipitare - flotație pentru îndepărtare a ionilor metalici (Zn(II), Mn(II) și Fe) din apa de mină, ape uzate și/sau levigate, caracterizat prin aceea că în scopul asigurării unei eficiențe de separare mai mari de 95%, apa ce urmează a fi epurată poate avea un conținut de ioni solubili 5 - 500 mg L^{-1}, este supusă unui proces de precipitare folosind un reactiv de precipitare, spre exemplu NaOH sau Na_2CO_3 1M, sub agitare lentă ($\geq$ 200 ture min^{-1}), până la pH $\approx$ 9, timp de 3 minute, apoi se contactează sub agitare lentă în două faze succesive cu un surfactant anionic, spre exemplu oleat de sodiu (solutie NaOL 0,05 M), la un raport molar $[C_{NaOL}] : [C_{ion/i}] = 5\ 10^{-2}:1$, timp de contactare 2 minute și apoi în cea de-a doua fază cu un floculant slab anionic (de exemplu poliacrilamidă soluție 2%) la un raport masic (ion:floculant=100:1) continuându-se agitarea lenta încă 1 minut, după care soluția astfel tratată se supune flotației cu apa presurizata la 4 10^5 N m^{-2} (rezultată din apa epurată într-un ciclu anterior), la raportul volumic $V_{probă}:V_{apă}=3:1$ pentru un timp de flotație de 10 minute, când la suprafața apei se formează o spumă peliculară care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru îndepărtarea și / sau recircularea apei, respectiv reducerea volumului. Urmează uscarea și calcinarea spumei la 550°C cu obținerea unei pulberi oxidice, potențial pigment.
2. Apa epurată conform revendicării 1 este recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții).
3. Recuperarea ionilor metalici îndepărtați conform revendicării 1 se poate realiza prin obținerea unei pulberi oxidice din spuma uscată și calcinată la 550°C.