



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00348**

(22) Data de depozit: **12.05.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2014** BOPI nr. **4/2014**

(41) Data publicării cererii:  
**30.11.2009** BOPI nr. **11/2009**

(73) Titular:  
• **SUVANJEIEV NICOLAE GAVRIL,**  
**STR.DARA NR.27, SATU MARE, SM, RO**

(72) Inventatori:  
• **SUVANJEIEV NICOLAE GAVRIL,**  
**STR.DARA NR.27, SATU MARE, SM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 85119; CN 101254966 A**

(54) **METODĂ DE EPURARE TERȚIARĂ A APELOR REZIDUALE,  
CU RECUPERARE DE FOSFAȚI ȘI AMONIU**



# RO 125013 B1

1 Inventția se referă la o metodă de epurare terțiară a apelor reziduale, care au fost  
anterior epurate mecanic și biologic, când s-au eliminat suspensiile și impuritățile organice,  
3 dar concentrația compușilor de azot și de fosfor în aceste ape depășește limitele prevăzute  
de normele în vigoare.

5 Necesitatea reducerii nutrienților din apele reziduale evacuate în emisar este cunos-  
cută specialiștilor. Câteva dintre efectele nedorite ale compușilor de fosfor și azot sunt: eutro-  
7 fizarea apelor de suprafață, scăderea concentrației de oxigen în emisar, creșterea concen-  
trației de azotați a apelor subterane etc.

9 Ca urmare a celor prezentate, este necesară eliminarea compușilor de fosfor și azot  
din efluenții stațiilor de epurare orășenești.

11 Literatura de specialitate prezintă o serie de procedee de epurare a apelor reziduale  
orășenești în vederea eliminării compușilor de fosfor și azot.

13 Aceste metode pot fi fizico-chimice sau biologice. Pentru îndepărtarea compușilor  
azotului, cele mai folosite metode sunt:

15 Striparea ionului amoniu cu aer, care necesită corectarea pH-ului la 10,5...11,5. Se  
recomandă pentru apele care au pH-ul ridicat.

17 Clorinarea la punctul de limpezire, care presupune adăugarea de cloruri în apă pentru  
oxidarea azotului amoniacal la azot atmosferic.

19 Adsorbția pe cărbune activ.

21 Din **RO 85119** este cunoscut un procedeu de recuperare a fosfaților din apele  
reziduale acide de la fabricarea acidului fosforic prin neutralizare, într-o primă treaptă, cu  
23 carbonat de calciu și apoi după filtrarea precipitatului format cu lapte de var într-o a doua  
treaptă de neutralizare când are loc precipitarea fosfaților. De asemenea, se mai cunoaște,  
din **CN 101254966**, o metodă de tratare a apelor fosfatice cu concentrație scăzută prin  
25 trecerea acestora pe rășini scimbătoare de anioni.

27 Toate aceste metode au ca dezavantaj costuri mari de exploatare și se recomandă  
în cazuri speciale. Cele mai folosite metode de eliminare a compușilor azotului sunt cele  
biologice. La aceste metode, în procesul de nitrificare, azotul amoniacal este oxidat în  
29 condiții aerobe, cu ajutorul bacteriilor nitrificatoare, la azotiți, respectiv, azotați, iar în procesul  
de denitrificare, azotiții și azotații sunt transformați, în condiții anoxice, în azot atmosferic, cu  
31 ajutorul bacteriilor denitrificatoare.

După modul în care se face denitrificarea, aceste metode pot fi: cu denitrificare în  
33 treaptă separată, cu postdenitrificare și cu predenitrificare.

35 Tot ca o metodă de eliminare biologică a azotului amoniacal, se utilizează și  
procedeul de nitrificare-denitrificare cu peliculă biologică. Cu toate că prezintă avantajul de  
a nu se recircula nămolul activ, se recomandă pentru încărcări medii sau reduse.

37 Pentru îndepărtarea compușilor fosforului, cele mai utilizate metode sunt:

39 Eliminarea prin reacții chimice cu săruri metalice, polimeri sau var. Sărurile metalice  
cele mai folosite sunt: clorura ferică și sulfatul de aluminiu. Toate acestea formează cu  
fosfații precipitate care sunt îndepărtate din apele uzate prin decantare.

41 Metodele biologice se bazează pe încorporarea fosfaților în celule. Prin expunerea  
microorganismelor la condiții alternative aerobe, respectiv, anaerobe, acestea vor fi stresate  
43 și vor consuma mai mult fosfor. Procedeele mai des utilizate sunt:

45 Procedeu de îndepărtare a fosforului în curent principal. Acesta presupune o treaptă  
aerobă urmată de o treaptă anaerobă. În treapta aerobă se oxidează, simultan, compușii  
carbonului cu compușii fosforului. Metoda se poate combina cu eliminarea azotului prin  
47 nitrificare-denitrificare. Dezavantajul este imposibilitatea obținerii unui grad înalt de eliminare  
a fosforului și azotului.

# RO 125013 B1

Procedeeul de îndepărtare a fosforului prin stripare. Acesta presupune ca o parte a nămolului activ de la bazinul de aerare să fie adus într-un bazin de stripare a fosforului în condiții anaerobe. Fosforul va fi îndepărtat prin supernatant, care va fi tratat cu un coagulant într-un bazin decantor. Procedeeul are dezavantajul că utilizează reactivi. 1 3

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în îndepărtarea avansată a încărcării anorganice, în special a fosfaților și a amoniului, din apele uzate tratate mecanic și biologic, permițând totodată recuperarea fosfaților și a amoniului sub formă de amoniac și acid fosforic. 5 7

Prin aplicarea invenției, se înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că aceasta cuprinde următoarele etape: 9

a) disocierea unei soluții de clorură de sodiu în ioni prin trecere cu o viteză de 100 m/s printr-un separator magnetic de tip tub Venturi, prevăzut cu un magnet permanent care asigură o inducție a câmpului magnetic cuprinsă între 0,1 și 2,5 T, preferabil 0,5 T și stocarea acesteia în două rezervoare din teflon armat cu fibre de sticlă; 11 13

b) separarea ionilor din apa reziduală în câmp electrostatic prin trecerea apei uzate cu o viteză de 20 mm/s printr-un bazin prevăzut cu electrozi între care există o diferență de potențial de 30 kV, volumul aferent electrozilor fiind separat de restul volumului de apă uzată printr-o membrană din PVC având pori cu dimensiunea cuprinsă între 20 și 1000 nm; 15 17

c) neutralizarea ionilor separați din apa uzată în etapa b) prin injectarea soluției de clorură de sodiu disociată conform etapei a) cu un debit de 6,2...7 m<sup>3</sup>/h; 19

e) eliminarea ionilor nedorți, azotat, sulfat, calciu și magneziu, prin trecerea apei tratate în etapa c) pe două coloane cu schimbători de anioni, respectiv, cationi; 21

f) dozarea soluțiilor obținute în urma schimbului ionic, în funcție de concentrația în clorură de amoniu, respectiv, fosfat de sodiu, într-un recipient de reacție, unde are loc formarea acidului fosforic și a amoniacului, urmată de încălzire a recipientului până la 85°C, când are loc îndepărtarea amoniacului, care este captat și lichefiat; 23 25

g) răcirea soluției rămase după îndepărtarea amoniacului și filtrarea acesteia pe o instalație de nanofiltrare, pentru separarea acidului fosforic; 27

h) concentrarea soluției de clorură de sodiu rămasă după etapa g) și recircularea acesteia în etapa a). 29

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje: 31

- îndepărtarea avansată a încărcării organice din apele uzate, în special a fosfaților și a amoniului; 33

- nu se folosesc reactivi, singurul reactiv utilizat fiind sarea de bucătărie (NaCl) care este recirculată în proces; 35

- amoniul și fosfații din apele uzate vor fi recuperați sub formă de amoniac, respectiv, acid fosforic. 37

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la figura care reprezintă fluxul tehnologic al metodei propuse. 39

Se prepară o soluție de clorură de sodiu într-un vas de dizolvare 1, apoi are loc disocierea acesteia în ioni prin trecere soluției cu o viteză de 100 m/s printr-un separator magnetic 2, de tip tub Venturi, prevăzut cu un magnet permanent care asigură o inducție a câmpului magnetic cuprinsă între 0,1 și 2,5 T, preferabil 0,5 T. Ionii hidratați separați în acest mod vor fi depozitați în rezervoare 3, în care energia cinetică a soluției, la ieșirea din separator, va fi transformată și înmagazinată sub formă de energie potențială. Se vor asigura condițiile pentru care ionii astfel separați nu se pot neutraliza: materialul rezervoarelor 3 va fi un bun izolator, care nu va permite trecerea luminii și a razelor ultraviolete. 41 43 45 47

# RO 125013 B1

1 Apa uzată, epurată anterior mecanic și biologic, în care s-au eliminat suspensiile și  
moleculile organice, trece printr-un bazin 4, unde ionii din apa uzată sunt separați sub  
3 acțiunea câmpului electrostatic dintre doi electrozi 5. Separarea ionilor din apa reziduală în  
câmp electrostatic se realizează prin trecerea apei uzate cu o viteză de 20 mm/s prin bazinul  
5 4, prevăzut cu electrozii 5, între care există o diferență de potențial de 30 kV. Volumul aferent  
electrozilor fiind separat de restul volumului de apă uzată printr-o membrană 6, din PVC,  
7 care are pori cu dimensiunea cuprinsă între 20 și 1000 nm, care permit trecerea ionilor și  
moleculilor de apă, dar nu și a coloizilor și a macromoleculilor.

9 Dimensionarea bazinului, intensitatea câmpului electric și viteza de curgere a apei  
trebuie să asigure separarea ionilor din apa uzată, în special al ionilor de amoniu și a ionilor  
11 fosfat. Dimensionarea bazinului 4 se va face cu ajutorul relațiilor de mai jos:

$$w = (qE) / (67\pi\eta r)$$

$$v_0 = Q / (bh)$$

$$U = E/b$$

15 în care:  $w$  - viteza de deplasare a ionilor sub acțiunea câmpului electric,

$v_0$  - viteza medie de curgere a apei în bazin,

17  $Q$  - debitul apei,

$b$  - lățimea bazinului,

19  $h$  - adâncimea bazinului,

$E$  - intensitatea câmpului electric dintre electrozi,

21  $q$  - sarcina ionului,

$\eta$  - viscozitatea cinematică a fluidului,

23  $r$  - raza ionului.

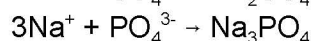
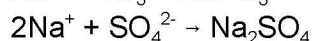
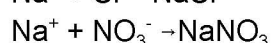
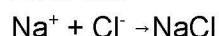
Admițând distanța dintre electrozi aproximativ egală cu lățimea bazinului, lungimea  
25 bazinului se va determina cu relația:

$$L = 6\pi\eta (rQb) / (qUh)$$

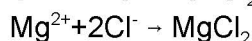
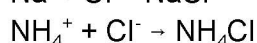
27 Având în vedere că raportul  $r/q$  este mai mare pentru ionul de amoniu, pentru acesta  
se va face dimensionarea bazinului.

29 Electrozii din metal vor fi izolați cu un strat subțire de izolator. astfel încât să nu se  
modifice intensitatea câmpului electric dintre electrozi. Electrozii fiind izolați, ionii separați din  
31 apa uzată nu se pot descărca pe suprafața electrozilor. Neutralizarea acestora se va face  
cu ionii separați din soluția de sare care vor fi injectați, cu un debit de 6,2...7 m<sup>3</sup>/h, în  
33 volumele aferente electrozilor, unde au loc reacțiile:

La anod:



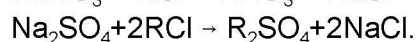
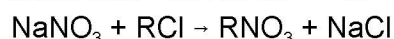
La catod:



39 Prin îndepărtarea a unui debit „Q” din volumele aferente electrozilor, se asigură  
îndepărtarea produșilor de reacție, ceea ce are ca urmare deplasarea echilibrului reacțiilor  
41 de mai sus spre dreapta. Debitul îndepărtat va fi corelat cu debitul care poate trece liber prin  
membranele 6 și cu debitul injectat din rezervoarele de depozitare a ionilor separați din  
43 soluția de sare 3.

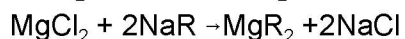
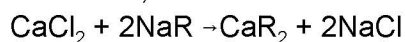
Având în vedere că în afară de ionii de amoniu și ionii de fosfat, se vor separa și alți  
45 ioni, aceste debite se pompează prin coloanele cu schimbători de ioni 7, pentru eliminarea  
ionilor nedoriti după cum urmează:

47 - soluția sărurilor de sodiu se va pompa printr-un schimbător de ioni tip anionit cu  
ionul mobil Cl<sup>-</sup> astfel ales încât să schimbe numai radicalii acizilor tari, conform reacțiilor:



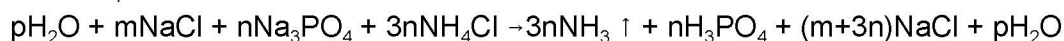
# RO 125013 B1

-Soluția clorurilor se va pompa printr-un schimbător de ioni de tip cationit cu ionul mobil  $\text{Na}^+$  astfel ales încât să schimbe numai ionii de valență, respectiv, masă, superioară ionului  $\text{Na}^+$  conform reacțiilor:



Astfel, în rezervoarele **8**, amplasate după coloanele cu schimbători de ioni **7**, vor conține două soluții: una de sare și fosfat de sodiu, respectiv, una de sare și clorură de amoniu.

Soluțiile respective se dozează într-un recipient de reacție prevăzut cu captator de gaze **9**, în funcție de concentrația lor în fosfat de sodiu, respectiv, clorură de amoniu, pentru a avea loc reacția:



Analizând reacția de mai sus, din calcule reiese că variația entropiei va fi pozitivă, dar și variația entalpiei și a entalpiei libere de formare vor fi pozitive. Deci reacția este posibilă, dar nu va decurge spontan. Asigurând condițiile pentru care are loc reacția, echilibrul acesteia se va deplasa spre dreapta, datorită degajării amoniacului.

Amoniacul captat se lichefiază într-o instalație de lichefiere a amoniacului sub presiune **10**, lichefierea amoniacului fiind posibilă chiar și la temperatura ambiantă și presiune atmosferică.

Soluția rămasă în urma degajării amoniacului se răcește într-un schimbător de căldură **11** și este pompată într-o instalație de nanofiltrare **12**, unde se separă acidul fosforic din soluția de sare. La nanofiltrare, sărurile ionilor polivalenți sunt reținuți în proporție de 90...98%, sărurile ionilor monovalenți, cu molecule mici, putând trece prin membrane în proporție de peste 80%.

Soluția de sare rezultată se pompează într-o instalație de evaporare **13**, unde i se reglează concentrația prin evaporarea unei cantități de apă. Soluția de sare de concentrație dorită se va recircula în proces, fiind readusă în vasul de dizolvare **1**.

Într-o stație de dimensiuni medii, cu debitul de  $540 \text{ m}^3/\text{h}$ , caracteristicile apei după epurarea biologică sunt:

$$\text{NH}_4^+ - 25 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{PO}_4^{3-} - 45 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{Na}^+ - 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{NO}_3^- - 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{Mg}^{2+} - 25 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{Cl}^- - 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{Ca}^{2+} - 70 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

$$\text{SO}_4^{2-} - 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$$

Admițând că toți ionii din apa uzată se separă în câmpul electrostatic dintre electrozi, debitul de ioni va fi:  $Q_{\text{ioni}} = 38 \text{ mol}/\text{sec}$ .

Vasul de dizolvare pentru soluția de sare are volumul de  $10 \text{ m}^3$  și este prevăzut cu un agitator vertical, cu ax submersibil, de  $150 \text{ W}$ , la o turație de  $150 \text{ rot}/\text{min}$ , pentru a menține sarea în soluție. Soluția are o concentrație de  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . La această concentrație, sarea este 80% disociată în ioni. Debitul soluției de sare ce trebuie trecut prin separatorul magnetic de ioni va fi:  $(Q_{\text{ioni}}/0,8)3,6 = 6,2 \text{ m}^3/\text{h}$ , deci circa  $7 \text{ m}^3/\text{h}$ , la un pH neutru acesta acoperă și ionii proveniți din disocierea apei. Ionii separați în separatorul magnetic de ioni sunt înmagazinați în două rezervoare de  $1 \text{ m}^3$ , executate din teflon armat cu fibre de sticlă.

În bazinul pentru separarea în câmp electrostatic a ionilor apei uzate, admițând o viteză de trecere a apei de  $v_0 = 20 \text{ mm}/\text{s}$ , pentru o diferență de potențial dintre electrozi de  $30 \text{ kV}$ , dimensiunile bazinului vor fi: lungime  $L = 40 \text{ m}$ , lățime  $b = 2 \text{ m}$ , adâncime  $h = 4 \text{ m}$ .

# RO 125013 B1

1 Electrozii se fac din aluminiu oxidat anodic dur. Stratul de oxizi de 0,1 mm grosime  
este un bun izolator, conferind totodată o rezistență bună la coroziune electrozilor.  
3 Alimentarea electrozilor se face cu un generator de înaltă tensiune, cu tensiunea variabilă  
între 5 și 50 kV, din 5 în 5 kV, cu puterea de 500 W.

5 Separarea volumului aferent electrozilor de restul apei uzate se face cu membrane  
din PVC cu pori de dimensiuni: 20...1000 nm, dispuși pe suport plan. Debitul specific al  
7 acestor membrane este  $Q_{sp} = 100 \text{ l/m}^2\text{h}$ , la o diferență de presiune  $\Delta p = 1 \text{ bar}$ . Cu ajutorul  
relației lui Bernoulli, se determină debitul ce poate trece liber prin membrană  $Q_{max} =$   
9  $2,88 \text{ m}^3/\text{h}$ . Se suplimentează debitul care va fi injectat de la separatorul magnetic de ioni,  
pentru a fi sigur că se vor îndepărta produșii de reacție cu un debit  $Q_o < Q_{max}$ .

11 Debitul ce se pompează prin coloanele cu schimbători de ioni este  $Q = 3,5 + 1,5 =$   
 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

13 Schimbătorul de ioni de tip cationit are matricea de bază stiren-divinilbenzen cu grupa  
funcțională  $\text{SO}_3$ , tratat cu hidroxid de sodiu. Schimbătorul de ioni de tip anionit are matricea  
15 de bază stiren-divinilbenzen cu grupa funcțională amoniu cuaternar, tratat cu acid clorhidric.  
Încărcarea specifică acestor schimbători de ioni este de  $5,5 \text{ m}^3 \text{ apă/m}^3 \text{ schimbător h}$ .

17 Regenerarea schimbătorilor de ioni se face cu o soluție de 10% NaCl. Soluția  
rezultată la regenerarea schimbătorilor de ioni se introduce în metantancuri. Pentru a se  
19 asigura un flux continuu, avem câte două pentru fiecare tip de schimbător de ioni.

Rezervoarele de după coloanele de schimb ionic sunt de  $10 \text{ m}^3$  și sunt prevăzute cu  
21 agitatoare identice cu cel de la vasul de dizolvare. Din aceste rezervoare soluțiile sunt dozate  
în recipientele de reacție. Dozarea soluțiilor se face în funcție de concentrația lor în clorură  
23 de amoniu, respectiv, fosfat de sodiu.

Dozarea se face cu pompe dozatoare de mare capacitate, cu piston. Aceste pompe  
25 au debitul reglabil între 0 și  $13 \text{ m}^3/\text{h}$ . Reglajul debitului se face automat prin reglarea  
numărului de curse a pistonului și prin reglarea lungimii cursei pistonului.

27 Pentru a putea lucra în flux continuu, avem nevoie de trei recipiente de reacție cu  
captator de gaze, cu capacitatea de  $5 \text{ m}^3$  fiecare. După dozarea soluțiilor în recipient,  
29 acestea se încălzesc până la  $\sim 85^\circ\text{C}$ , până la degajarea amoniacului.

Amoniacul va fi captat de captatorul de gaz și se pompează într-o instalație de  
31 lichefiere sub presiune, unde gazul se răcește la  $10^\circ\text{C}$ , după care se lichefiază la o presiune  
de 6,5 bari. Gazele necondensate se evacuează în atmosferă.

33 Soluția rămasă în urma degajării amoniacului se răcește într-un schimbător de  
căldură coaxial, în contracurent, răcit cu apă, după care se pompează într-o instalație de  
35 nanofiltrare, pentru separarea acidului fosforic de soluția de sare. Instalația de nanofiltrare  
este cu membrană din poliamidă cu pori cu dimensiuni sub 2 nm. Productivitatea de permeat  
37 a instalației este de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , la o presiune de 27,7 bari. Instalația are program automat  
pentru spălare. Fiecare recipient de reacție are câte o instalație de nanofiltrare.

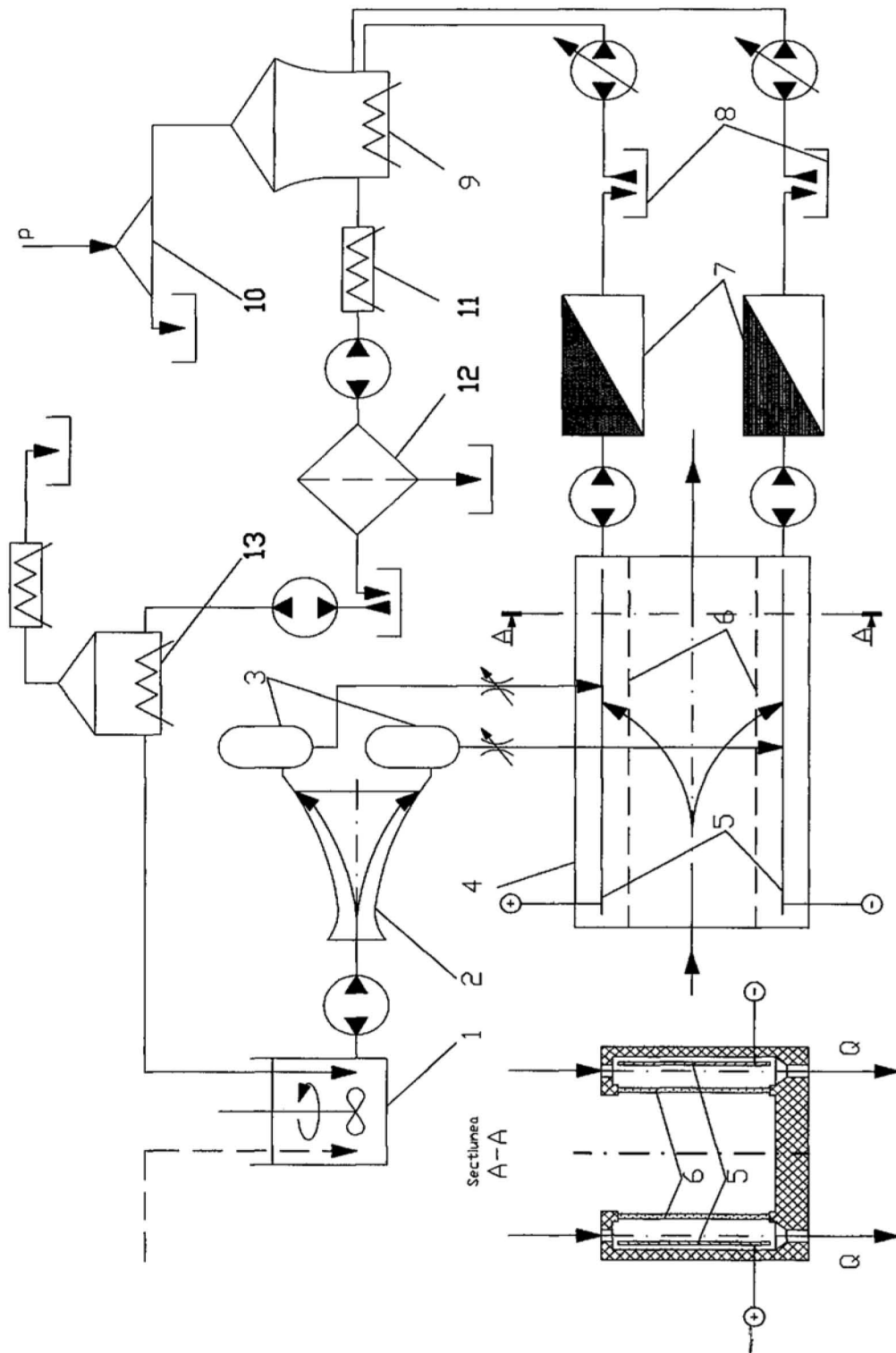
39 După separarea acidului fosforic, soluția de sare se pompează într-un evaporator.  
Acesta este un evaporator cu circulație forțată, cu camera de vaporizare exterioară camerei  
41 de încălzire. Capacitatea instalației este de  $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$  apă evaporată. Aburul secundar se  
condensează într-un condensator coaxial răcit cu apă. Apa distilată se colectează într-un  
43 rezervor de  $10 \text{ m}^3$ . Soluția de sare este astfel readusă la concentrația de  $1 \text{ mol/dm}^3$  și este  
reintrodusă în vasul de dizolvare.

45 Amoniacul lichefiat și acidul fosforic vor fi diluate cu apa distilată rezultată de la  
evaporare și se vor îmbutelii în recipiente. Astfel, se pot obține 750 kg de amoniac de 40%  
47 și 850 kg de acid fosforic de 65%, zilnic, aceste soluții reprezentând o materie primă de bună  
calitate pentru fabricarea îngreșămintelor chimice.

# RO 125013 B1

## Revendicări

1. Metodă de epurare terțiară a apelor reziduale rezultate din etapa de epurare biologică, pentru eliminarea fosfaților și a ionului de amoniu, **caracterizată prin aceea că** aceasta cuprinde următoarele etape: 1 3 5
- a) disocierea unei soluții de clorură de sodiu în ioni prin trecere cu o viteză de 100 m/s printr-un separator magnetic de tip tub Venturi, prevăzut cu un magnet permanent care asigură o inducție a câmpului magnetic cuprinsă între 0,1 și 2,5 T, preferabil 0,5 T și stocarea acesteia în două rezervoare din teflon armat cu fibre de sticlă; 7 9
- b) separarea ionilor din apa reziduală în câmp electrostatic prin trecerea apei uzate cu o viteză de 20 mm/s printr-un bazin prevăzut cu electrozi între care există o diferență de potențial de 30 kV, volumul aferent electrozilor fiind separat de restul volumului de apă uzată printr-o membrană din PVC având pori cu dimensiunea cuprinsă între 20 și 1000 nm; 11 13
- c) neutralizarea ionilor separați din apa uzată în etapa b) prin injectarea soluției de clorură de sodiu disociată conform etapei a) cu un debit de 6,2...7 m<sup>3</sup>/h; 15
- e) eliminarea ionilor nedorți, azotat, sulfat, calciu și magneziu, prin trecerea apei tratate în etapa c) pe două coloane cu schimbători de anioni, respectiv, cationi; 17
- f) dozarea soluțiilor obținute în urma schimbului ionic, în funcție de concentrația în clorură de amoniu, respectiv, fosfat de sodiu, într-un recipient de reacție unde are loc formarea acidului fosforic și a amoniacului, urmată de încălzirea recipientului până la 85°C, când are loc îndepărtarea amoniacului, care este captat și lichefiat; 19 21
- g) răcirea soluției rămase după îndepărtarea amoniacului și filtrarea acesteia pe o instalație de nanofiltrare, pentru separarea acidului fosforic; 23
- h) concentrarea soluției de clorură de sodiu rămasă după etapa g) și recircularea acesteia în etapa a). 25
2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** apele uzate au un conținut în fosfați mai mare de 10 mg/l. 27
3. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** electrozii utilizați în etapa b) sunt realizați din aluminiu oxidat anodic dur. 29



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 218/2014