



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00487**

(22) Data de depozit: **20/05/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2017** BOPI nr. 1/2017

(41) Data publicării cererii:
28/02/2012 BOPI nr. 2/2012

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **NEGREA ADINA GEORGETA,
ALEEA CRISTALULUI NR. 14, AP. 5,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **LAZĂU IOAN,
STR.MARTIR SILVIU MOTOHON NR.56,
BL.140, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **LUPA LAVINIA AFRODITA,
STR. INTRAREA MARTIR SLOBODANCA
EWINGER NR. 6, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **LAZĂU RADU IOAN, STR. PANSELELOR
NR. 36, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **CIOPEC MIHAELA ELVIRA,
STR. MARTIR MARIUS CIOPEC NR. 20,
SC. B, AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 2007/0263070 A1; RO 60849;
RO 115068 B1**

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A ARSENULUI DIN APE ȘI
IMOBILIZARE A DEȘEULUI REZULTAT ÎN MATRICE
VITROASE**



RO 127098 B1

1 Invenția se referă la o metodă de decontaminare a apelor cu conținut de arsen,
utilizând, ca material adsorbant, nămol cu conținut de fier, și la un procedeu de valorificare
3 a materialului epuizat, rezultat în urma adsorbției arsenului din ape, sub formă de frite, sticle,
sau glazuri ceramice.

5 Este cunoscut faptul că arsenul este un element ce ajunge în mediul înconjurător
dintr-o varietate de surse naturale și antropice. Pericolul asociat cu expunerea pe termen
7 lung la acțiunea arsenului este binecunoscut, cele mai uzuale probleme de sănătate care
apar la populație în aceste condiții fiind afecțiuni ale pielii, dar și ale organelor interne (cancer
9 al vezicii, rinichilor și plămânilor), afecțiuni cardiovasculare, respiratorii, diabet etc. Sursele
subterane de apă potabilă sunt considerate ca fiind una dintre cele mai importante cauze
11 responsabile de problemele de sănătate cronice, legate de intoxicația populației cu arsen,
la nivel mondial [ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1993,
13 **Toxicological Profile for Arsenic, US Public Health Service; US Department of Health
and Human Services, Atlanta; US EPA (Environmental Protection Agency), 1995,
15 Integrated Risk Information System on Arsenic; US EPA (Environmental Protection
Agency), 1998, Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Arsenic and
17 Arsenic Compounds]. Formele sub care se găsește arsenul în sursele de apă potabilă sunt
As(V) și mai frecvent As(III), acesta din urmă fiind și mai toxic [ATSDR (Agency for Toxic
19 Substances and Disease Registry), 1993, Toxicological Profile for Arsenic, US Public
Health Service; US Department of Health and Human Services, Atlanta; US EPA
21 (Environmental Protection Agency), 1995, Integrated Risk Information System on
Arsenic; US EPA (Environmental Protection Agency), 1998, Locating and Estimating
23 Air Emissions from Sources of Arsenic and Arsenic Compounds; Borah D., Satokawa
S., Kato S., Kojima T., “*Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified
25 carbon black*”, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 1269-1277; Chutia P., Kato
S., Kojima T., Satokawa S., “*Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural
27 zeolites*”, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 204-211; Borah D., Satokawa S.,
Kato S., Kojima K., “*Surface-modified carbon black for As(V) removal*”, Journal of
29 Colloid and Interface Science, 2008, 319, 53-62]. Îndepărtarea arsenului din apă reprezintă
o preocupare importantă și urgentă, în acest sens dezvoltându-se în prezent o serie de
31 tehnici. Acestea includ procese de coagulare-precipitare, separare prin membrane, schimb
ionic și adsorbție [Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T., “*Sorption of As(V) from
33 aqueous solution using acid modified carbon black*”, Journal of Hazardous Materials,
2009, 162, 1269-1277; Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S., “*Adsorption of As(V)
35 on surfactant-modified natural zeolites*”, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162,
204-211; Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima K., “*Surface-modified carbon black
37 for As(V) removal*”, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 319, 53-62; Maji S.
K., Pal A., Pal T., “*Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite
39 soil*”, Journal of Hazardous Materials, 2008, 151, 811-820; Gupta K., Ghosh U. C.,
“*Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide
41 from aqueous solution*”, Journal of Hazardous Materials, 2009, 161, 884-892; Banerjee
K., Amy G. L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P. M., Blumenschein C. D.,
43 “*Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric
hydroxide (GFH)*”, Water Research, 2008, 42, 3371-3378; Partey F., Norman D., Ndur
45 S., Nartey R., “*Arsenic sorption onto laterite iron concretions: Temperature effect*”,
Journal of Colloid and Interface Science, 2008,**

RO 127098 B1

321, 493-500; Ohe K., Tagai Y., Nakamura S., Oshima T., Baba Y., "Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite", Journal of Chemical Engineering Japan, 2005, 38, 671-676; Jeong Y., Fan M., Singh S., Chuang C. L., Saha B., van Leeuwen J. H., "Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents", Chemical Engineering and Processing, 2007, 46, 1030-1039; Hsu J. C., Lin C. J., Liao C. H., Chen S. T., "Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands", Journal of Hazardous Materials, 2008, 153, 817-826; Nguyen V. T., Vigneswaran S., Ngo H. H., Shon H. K., Kandasamy J., "Arsenic removal by a membrane hybrid filtration system", Desalination, 2009, 236, 363-369; Chen Y. N., Chai L. Y., Shu Y. D., "Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution", Journal of Hazardous Materials, 2008, 160, 168-172; Song S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos D. J., Peng C, Monroy-Fernandez M. G., Razo-Soto L, "Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite", Water Research, 2006, 40, 364-372; Parga J. R., Cocke D. L., Valenzuela J. L., Gomes J. A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., "Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico", Journal of Hazardous Materials, 2005, B 124, 247-254; Bissen M., Frimmel F. H., "Arsenic-a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment", Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2003, 31, 97-107; Wang L., Chen A. S. C., Sorg T. J., Fields K. A., "Field evaluation of As removal by IX ans AA", Journal of the American Water Works Association, 2002, 94, 161-173; Qu D., Wang J., Hou D., Luan Z., Fan B., Zhao C, "Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation", Journal of Hazardous Materials, 2009, 163, 874-879; Ning R. Y., "Arsenic removal by reverse osmosis", Desalination, 2002, 143, 237-241; Kosutic K., Furac L., "Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes", Separation and Purification Technology, 2005, 42, 137-144; Kim J., Benjamin M. M., "Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal", Water Research, 2004, 38, 2053-2062]. Tehnicile bazate pe coagulare sunt înșă în general costisitoare, și au o eficiență destul de redusă dacă nu se face în prealabil oxidarea A(III) la As(V) [Song S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos D. J., Peng C, Monroy-Fernandez M. G., Razo-Soto L, "Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite", Water Research, 2006, 40, 364-372; Parga J. R., Cocke D. L., Valenzuela J. L., Gomes J. A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., "Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico", Journal of Hazardous Materials, 2005, B 124, 247-254; Balasubramanian N., Kojima T., Basha C. A., Srinivasakannan C, "Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation", Journal of Hazardous Materials, 2009, 167, 966-969]. De asemenea, osmoza inversă și electrodializa sunt mai eficiente în îndepărtarea As(V) decât a As(III) [Qu D., Wang J., Hou D., Luan Z., Fan B., Zhao C, "Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation", Journal of Hazardous Materials, 2009, 163, 874-879; Ning R. Y., "Arsenic removal by reverse osmosis", Desalination, 2002, 143, 237-241; Kosutic K., Furac L., "Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes", Separation and Purification Technology, 2005, 42, 137-144]. Pe lângă dezavantajul costurilor ridicate, aceste abordări pentru îndepărtarea arsenului nu se pretează la sistemele de tratare a

1 apelor cu capacități mici. Astfel, este cunoscut faptul că metoda cea mai des utilizată, datorită
 2 ușurinței de operare și a costurilor reduse, este adsorbția cu multitudinea de adsorbanți folosiți
 3 și studiați, ca, de exemplu, oxizi/hidroxizi ai metalelor [Gupta K., Ghosh U. C., “**Arsenic
 4 removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from
 5 aqueous solution**”, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161, 884-892; Banerjee K.,
 6 Amy G. L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P. M., Blumenschein C. D., “**Kinetic
 7 and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide
 8 (GFH)**”, *Water Research*, 2008, 42, 3371-3378; Ohe K., Tagai Y., Nakamura S., Oshima
 9 T., Baba Y., “**Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite**”,
 10 *Journal of Chemical Engineering Japan*, 2005, 38, 671-676; Jeong Y., Fan M., Singh S.,
 11 Chuang C. L., Saha B., van Leeuwen J. H., “**Evaluation of iron oxide and aluminum oxide
 12 as potential arsenic(V) adsorbents**”, *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46,
 13 1030-1039; Hsu J. C., Lin C. J., Liao C. H., Chen S. T., “**Removal of As(V) and As(III) by
 14 reclaimed iron-oxide coated sands**”, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153, 817-826;
 15 Thirunavukkarasu O. S., Viraraghavan T., Subramanian K. S., “**Arsenic removal from
 16 drinking water using granular ferric hydroxide**”, *Water SA*, 2003, 29, 161-170; Nikolaidis
 17 N. P., Dobbs G. M., Lackovic J. A., “**Arsenic removal by zero-valent iron: field,
 18 laboratory and modeling studies**”, *Water Research*, 2003, 37, 1417-1425], zeoliți chimic
 19 modificați [Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S., “**Adsorption of As(V) on surfactant-
 20 modified natural zeolites**”, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162, 204-211], cărbune
 21 activ [Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T., “**Sorption of As(V) from aqueous
 22 solution using acid modified carbon black**”, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162,
 23 1269-1277; Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima K., “**Surface-modified carbon black
 24 for As(V) removal**”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319, 53-62] și laterite
 25 [Maji S. K., Pal A., Pal T., “**Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption
 26 on laterite soil**”, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151, 811-820; Partey F., Norman
 27 D., Ndur S., Nartey R., “**Arsenic sorption onto laterite iron concretions: Temperature
 28 effect**”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321, 493-500] (sol cu conținut
 29 ridicat de Fe și Al din zone tropicale). Datorită afinității arsenului față de fier, obținerea unor
 30 adsorbanti pe bază de oxizi de fier sau pre-tratați cu diferite săruri ale fierului fac obiectul
 31 multor brevete de invenție [Vo, Toan Phan, “**Adsorbents for removing heavy metals and
 32 methods for producing and using the same**”, US 20040089608, 2004-05-13; Cadena C,
 33 Fernando J., Michael D., “**Treatment of arsenic-contaminated water using akaganeite
 34 adsorption**”, US 7314569, 2008-01-01; Gadgil A., “**Treated bottom ash medium and
 35 method of arsenic removal from drinking water**”, US 7544636, 2009-06-09; Vempati,
 36 Rajan K, “**Absorbent for arsenic species and method of treating arsenic-contaminated
 37 waters**”, US 20030116504, 2003-06-26; Gadgil A., “**Method of arsenic removal from
 38 water**”, US 7820052, 2010-10-26; Shaniuk T. J, “**Arsenic removal media**”, US
 39 20040108275, 2004-06-10; Golden J. H., “**System and method for removal of arsenic
 40 from aqueous solutions**”, US 20020003116, 2002-01-10; Litz, John E., Williams, Charles
 41 S., “**Arsenic removal from aqueous media using chemically treated zeolite materials**”,
 42 US 7476311, 2009-01-13]. Este important de menționat că utilizarea acestor materiale implică
 43 niște costuri ridicate și, de asemenea, duc la epuizarea resurselor naturale.

44 De asemenea, se cunoaște, din **WO 2007/026370 A1**, un dispozitiv de filtrare pentru
 45 îndepărtarea arsenului din apă, care constă dintr-un recipient din material plastic sau oțel inox,
 prevăzut cu o umplutură din burete de oțel, care conține 99,2...99,5% fier și nisip.

RO 127098 B1

Se mai cunosc, din **RO 60849** și **RO 115068 B1**, procedee de epurare a apelor uzate cu conținut de arsen prin tratare cu var ars, clorură ferică și cărbune activ, urmate de recuperarea anhidridei arsenioase din șlamul rezultat prin uscare și calcinare în prezența unui curent de aer, respectiv, recuperarea arsenului din ape sub formă de trioxid de arsen, după precipitare sub formă de sulfură.

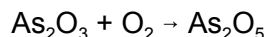
Prezenta invenție se bazează pe o nouă abordare în utilizarea unui material neconvențional ca material adsorbant în procesul de îndepărtare al arsenului din ape. Este vorba de un nămol feruginos, reprezentând deșeurile rezultate la neutralizarea apelor uzate, cu conținut ridicat de oxizi metalici, în special fier. Această propunere de invenție, pe lângă faptul că rezolvă o problemă economică, reducând gradul de utilizare a resurselor naturale, rezolvă și o problemă legată de protecția mediului, care, prin utilizarea nămolului rezultat în urma procesului de neutralizare a apelor uzate cu conținut mare de oxizi de fier, duce la scăderea cantităților de nămol depozitate în spații ce necesită amenajare specială.

Nămolul uscat la 200°C are o suprafață specifică BET de 50,5 m²/g, și un conținut de aproximativ 33% Fe. Pe lângă Fe, nămolul mai conține oxid de calciu, sodiu și urme de Zn și Pb.

Metoda conform invenției constă în utilizarea nămolului cu un conținut de fier de aproximativ 33%, ca material adsorbant în procesul de purificare a apelor cu conținut de As(III) între 10...700 μg/L. Rezultă un deșeu pe bază de fier cu un conținut de As(III) între 0,01 și 0,2%, care prezintă o toxicitate ridicată, intrând în categoria deșeurilor periculoase, din cauza conținutului de arsen, și astfel trebuie neutralizat.

Prezenta invenție rezolvă acest deziderat, bazându-se pe principiile tehnologiei cu ciclu închis, prin valorificarea deșeurilor cu conținut de arsen prin imobilizarea în matrice vitroase, destinate obținerii glazurilor ceramice decorative sau sticle. Invenția realizează în acest mod, pe de o parte, prevenirea poluării mediului înconjurător, iar pe de altă parte, valorificarea unui deșeu toxic sub formă de produse utile, și anume, glazuri decorative cristalizate.

Această soluție pornește de la faptul că în procesul de obținere a sticlelor și a fritelor se utilizează arsen sub formă de trioxid de arsen. Deși este foarte toxic (otrăvitor), este practic de neînlocuit în aceste amestecuri, datorită rolului său de purtător de oxigen și afânant la temperaturi ridicate, peste 1200°C. În acest scop, la amestecul de materii prime se folosește un adaos format din 0,02% As₂O₃ și 1% NaNO₃. Oxigenul eliberat la descompunerea azotatului, la temperaturi între 800°C și 1000°C, participă la reacția:



Aceasta asigură transportul oxigenului la temperaturi peste 1200°C, când este eliberat și contribuie la afânarea topiturii, care la această temperatură are o viscozitate suficient de scăzută:



Mediul oxidant creat de amestecul de oxid de arsen și azotat are drept efect oxidarea fierului existent în sticlă la Fe³⁺, cu acțiune colorantă mult mai slabă decât Fe²⁺, ceea ce este esențial pentru obținerea sticlelor incolore. De asemenea, As₂O₃ este un bun accelerator de topire. Se utilizează, în mod uzual, în sticle în proporții cuprinse între 0,15 și 0,3%.

Oxidul de arsen, prin oxigenul transportat la temperaturi ridicate, acționează ca un afânant important în topitura de sticlă. Oxigenul degajat se adaugă la bulele de gaz, mărindu-le diametrul și determinând ridicarea mai rapidă a acestora la suprafață, pentru obținerea unei topituri omogene - aspect foarte important pentru calitatea sticlelor.

RO 127098 B1

1 Deșeul epuizat cu arsen aflat în discuție nu poate fi utilizat la fabricarea sticlelor
incolore, ci doar a sticlelor de culoare închisă, sau a fritelor cu conținut ridicat de Fe_2O_3 care
3 prezintă interes practic, și în care rolul de afânant al oxidului de arsen este complet valorificat.
Nu se pune problema unui efect decolorant în aceste sticle sau frite. Favorizarea oxidării Fe^{2+}
5 la Fe^{3+} prin prezența arsenului, în cazul fritelor cu conținut ridicat de Fe_2O_3 , destinate obținerii
glazurilor cristalizate de tip aventurin [**Sun Dakhai, L. A. Orlova, N. Yu. Mikhailenko, "Types
7 and compositions of crystalline glazes", Glass and Ceramics, 1999, vol. 58(5-6), 177-180;
I. A. Levitskii, "Mechanism of phase formation in aventurine glaze", Glass and Ceramics,
9 2001, vol. 58(5-6), 223-226; I. N. Dvornichenko, S. V. Matsenko, "Production of iron-
containing crystalline glazes", Glass and Ceramics, 2000, vol. 57(1-2), 67-68; S.
11 Stefanov, S. Batschwarov, "Ceramic Glazes-Chemistry, technology and practical
application with 1400 glaze formulae", Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1988],
13 se regăsește într-un efect pozitiv real asupra aspectului decorativ, datorat intensificării
procesului de separare a cristalelor aurii de hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).**

15 Este important de subliniat că soluția propusă, privind utilizarea deșeurilor rezultat
după reținerea arsenului din apă, ca materie primă în fabricarea sticlelor închise la culoare
17 și a fritelor, asigură nu doar imobilizarea poluantului, ci chiar substituția unei materii prime
clasice, As_2O_3 , concomitent cu valorificarea componentelor proveniți din materialul adsorbant.

19 Se cunoaște, de asemenea, prezența As_2O_3 în compoziția sticlelor și a fritelor elimină
complet caracterul toxic al arsenului, acesta funcționând ca formator al matricei vitroase (la
21 fel ca SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5), participând în realizarea scheletului structural în care As^{3+} substituie
cationii Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , suferind o imobilizare practic completă.

23 Imobilizarea deșeurilor rezultat după adsorbția compușilor cu arsen, prin închidere într-o
matrice vitroasă, conform invenției, reprezintă o soluție complet nouă, dar în egală măsură
25 constituie o atitudine cu adevărat responsabilă, în deplin acord cu conceptul dezvoltării durabile.

Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin următoarele avantaje:

- 27 - posibilitatea valorificării nămolurilor cu conținut de oxid și hidroxid de fier rezultate
la neutralizarea apelor uzate;
- 29 - obținerea unor ape fără conținut de arsen;
- posibilitatea valorificării deșeurilor feruginoase, rezultate din procesele de zincare
31 termică;
- imobilizarea completă a deșeurilor cu conținut de arsen, în matrice vitroase;
- 33 - reducerea consumurilor de materii prime;
- obținerea unei game largi de sticle și frite cu conținut ridicat de Fe_2O_3 ;
- 35 - materialele rezultate la sfârșitul ciclului de viață al produselor sunt reciclabile și cu
impact redus asupra mediului.

37 Se prezintă în continuare trei exemple de realizare a metodei de îndepărtare a
arsenului din ape, utilizând ca material adsorbant nămolul cu conținut de fier provenit din
39 procesul de neutralizare a apelor uzate, și un exemplu de valorificare a deșeurilor cu conținut
de arsen, prin imobilizare într-o matrice vitroasă.

41 Exemplit 1

43 Metoda conform invenției constă în determinarea performanțelor adsorbative ale
nămolului în procesul de îndepărtare a arsenului din ape, prin metoda "batch".

45 Nămolul utilizat ca material adsorbant în procesul de îndepărtare a arsenului din ape
a fost caracterizat prin analiză EDX (fig. 1) și XRD (fig. 2).

RO 127098 B1

Pentru toate experimentele, pH-ul apelor a fost menținut în intervalul 6...8, acestea fiind cel mai des întâlnite valori ale pH-ului în apele naturale. S-a lucrat cu o apă sintetică, obținută dintr-un titrofix Merck 0,05 M NaAsO₂.

La început s-a determinat efectul timpului de contact utilizând 0,1 g material adsorbant în 100 ml soluție 100 µg/L As(III). Probele au fost agitate timpuri diferite (15, 30, 45, 60, 90, 120 și 150 min), utilizând agitatoare mecanice, cu tijă de sticlă. Experimente similare s-au realizat studiind influența concentrației inițiale a As (100, 200, 300, 400, 500, 600 și 700 µg/L), probele fiind agitate timp de 90 min. După agitare, probele au fost filtrate prin centrifugare la 1200 rpm, timp de 30 min, utilizând o centrifugă Hettich ROTINA 420. Concentrația reziduală a As a fost determinată prin spectrofotometrie de adsorbție atomică cu sistem hidrură, utilizând un spectrofotometru VarianSpectr AA 110 cu sistem hidrură Varian VGA 77.

Se observă din EDX (fig. 1) că fierul constituie componentul majoritar al nămolului, acesta fiind astfel un adsorbant corespunzător pentru îndepărtarea arsenului din ape prin adsorbție, datorită afinității arsenului față de fier.

După calcinare la temperatura menționată, probele au fost supuse analizei fazale prin difracție de raze X (fig. 2), constatându-se că principalele faze cristaline prezente în ambele probe sunt reprezentate de oxihidroxidul de fier sub formă de goethite și lepidocrocite, cu o creștere a intensității liniilor, cu creșterea temperaturii.

Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție (q), exprimat în µg As/g material adsorbant, și asupra gradului de îndepărtare al arsenului (η), exprimat în %, din ape, este prezentat în fig. 3. Se observă că atât capacitatea de adsorbție, cât și gradul de eliminare cresc până la un timp de contact de 90 min, după care rămân constante. Se consideră că timpul de echilibru a fost atins după 90 min, când mai mult de 95% din arsen a fost îndepărtat. S-a obținut o concentrație reziduală a As în ape de 3,85 µg/L, aceasta fiind sub valoarea maximă admisă de 0,01 mg/L, prevăzută de Organizația Mondială a Sănătății (OMS).

Izoterma de adsorbție a As(III) pe nămol este prezentată în fig. 4. La concentrații de echilibru ridicate, capacitatea de adsorbție atinge o valoare constantă. Capacitatea maximă de adsorbție a nămolului, determinată experimental, este >550 µg/g.

Exemplul 2

Se referă la utilizarea nămolului ca material adsorbant în tratarea unei probe de apă subterană. Un volum de 100 mL apă subterană a fost tratată cu cantitatea de nămol de 0,1 g, sub continuă agitare timp de 90 min.

Compoziția apei naturale înainte și după tratare este prezentată în tabelul de mai jos.

Parametru	Valoare inițială	Valoare reziduală
pH	6,7	6,2
Turbiditatea (NTU)	9	8,7
Conductivitatea (µS)	398	376
Ca (ppm)	65	55
Mg (ppm)	47	45
Na (ppm)	105	98
K (ppm)	1,65	1,55
Fe (ppm)	5	< 0,01*

Parametru	Valoare inițială	Valoare reziduală
Mn (ppm)	0,5	< 0,01*
Zn (ppm)	< 0,01*	< 0,01*
As III (ppb)	60,4	< 0,01*

*limita de detecție

Se poate observa că, după tratare, As(III) a fost practic total îndepărtat din apă, împreună cu ionii de fier și de mangan (concentrațiile lor fiind sub limita de detecție). Tratarea cu nămol a apei subterane nu a cauzat creșteri ale valorii pH-ului apei, și nici creșteri ale concentrațiilor ionilor prezenți în compoziția nămolului datorită levigării.

Exemplul 3

Se referă la imobilizarea deșeurii cu conținut de arsen într-o matrice vitroasă, utilizată la obținerea unor glazuri cristalizate, de tip aventurin.

Deșeurii rezultate la îndepărtarea arsenului din apa subterană (exemplul 2) prin adsorbție pe nămolul feruginos are următoarea compoziție: Fe_2O_3 - 45%, CaO - 22%, ZnO - 2,0%, As_2O_3 - 0,03%, pierderi la calcinare - 30%, iar restul până la 100% - Mg, Na, K, Mn, P, S, Cl.

Acest deșeu se utilizează ca aportor de Fe_2O_3 , CaO, ZnO și As_2O_3 , alături de materii prime clasice, pentru obținerea fritelor ceramice (borax, nisip cuarțos, feldspat, sodă calcinată, azotat de sodiu, litargă, la obținerea amestecului care se supune omogenizării uscate, topirii în creuzete ceramice la 1250°C și apoi fritării - prin turnarea topiturii în apă. Compoziția oxidică a fritei obținute, exprimată în % masă, este SiO_2 : 40,00; B_2O_3 : 23,60; Na_2O : 10,40; K_2O : 0,80; PbO : 5,60; CaO: 3,96; ZnO: 0,36; Fe_2O_3 : 15,00; Al_2O_3 : 0,14; As_2O_3 : 0,0054 ($\Sigma = 99,585\%$).

Pentru obținerea a 100 g frită s-au folosit 18 g deșeu cu conținut de arsen, alături de cantitățile corespunzătoare din materiile prime amintite. Pentru asigurarea conținutului necesar de Fe_2O_3 s-a folosit un adaos de oxid roșu de fier.

Frita obținută a fost supusă testului de eliberare a arsenului folosind fracțiunea granulometrică 1:3, conform M.O. nr. 194 bis, din 2005, privind stabilizarea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor spre depozitare, și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri. Rezultatul testului este lipsa arsenului în soluție, ceea ce confirmă imobilizarea completă a acestuia în matricea vitroasă.

Frita obținută s-a utilizat în continuare la prepararea unor glazuri decorative cristalizate. Rețeta de măcinare pentru o astfel de glazură este: 95% frită și 5% caolin, măcinate în moara cu bile timp de 30 min, la o umiditate relativă de 23% (100 g materiale solide și 30 ml apă). Barbotina de glazură s-a aplicat prin turnare pe plăcuțe din masă de faianță. După uscare, plăcuțele au fost arse în cuptor electric la temperatura de 1070°C, cu palier de 30 min, după care a urmat răcire în cuptor. Au fost obținute glazuri cristalizate de culoare maro-roșcat cu reflexe aurii, cu efect decorativ, datorat dezvoltării și distribuției neomogene a cristalelor aurii de hematit (fig. 5).

Prezența hematitului ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) în aceste glazuri este dovedită prin difracție RX (fig. 6).

Prezența arsenului în amestecul de materii prime folosit la obținerea fritei are un efect pozitiv, prin favorizarea Fe^{3+} în matricea vitroasă și, implicit, creșterea proporției de hematit separat prin cristalizare în timpul răcirii glazurilor.

RO 127098 B1

Revendicări

1. Procedeu de îndepărtare a arsenului (III) din apă, prin adsorbție pe un material adsorbant solid, care conține fier, **caracterizat prin aceea că** apa cu un conținut de arsen de până la 3,5 mg/l se aduce în contact cu materialul adsorbant solid, sub agitare continuă, timp de 15...120 min, la o temperatură cuprinsă între 20 și 45°C, și un raport solid:lichid cuprins în intervalul 0,25...5 g:0,1 l, se separă apa tratată, iar materialul adsorbant epuizat este imobilizat într-o matrice vitroasă. 3 5 7
2. Procedeu de îndepărtare a arsenului (III) din apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul adsorbant epuizat, care conține, în special, oxid feric, oxid de calciu, oxid de zinc și trioxid de arsen, este imobilizat prin amestecare cu materii prime clasice, pentru obținerea fritelor ceramice cu un conținut de 10...20% oxid feric, urmată de omogenizare uscată, topire în creuzete ceramice la o temperatură cuprinsă în intervalul 1200...1300°C și fritare într-o matrice vitroasă, care, ulterior, poate fi utilizată pentru obținerea de glazuri decorative, de exemplu, de tip aventurin. 9 11 13 15
3. Procedeu de îndepărtare a arsenului (III) din apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul adsorbant este constituit din nămol feruginos, rezultat la neutralizarea apelor uzate, provenite de la acoperirile galvanice, care au un conținut de oxizi de fier cuprins între 30 și 50%, și o capacitate de adsorbție de până la 700 μg As/g material adsorbant. 17 19

RO 127098 B1

(51) Int.Cl.
C02F 1/28 (2006.01);
B01D 15/02 (2006.01)

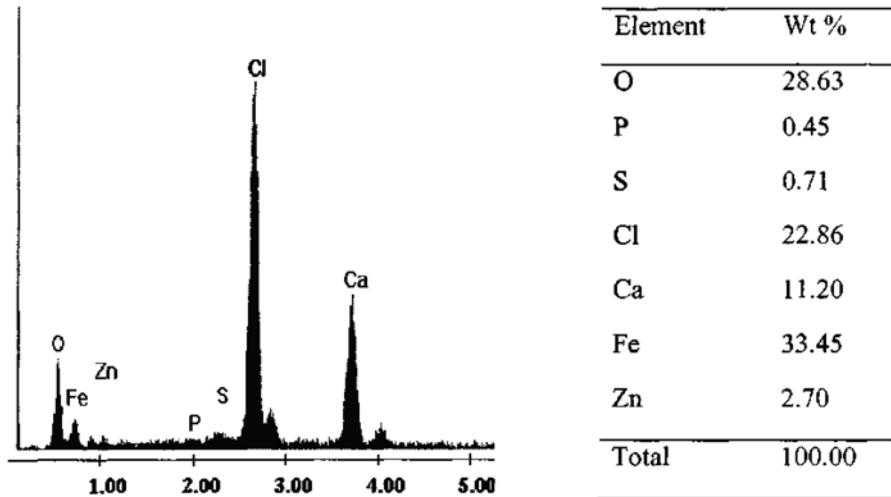


Fig. 1

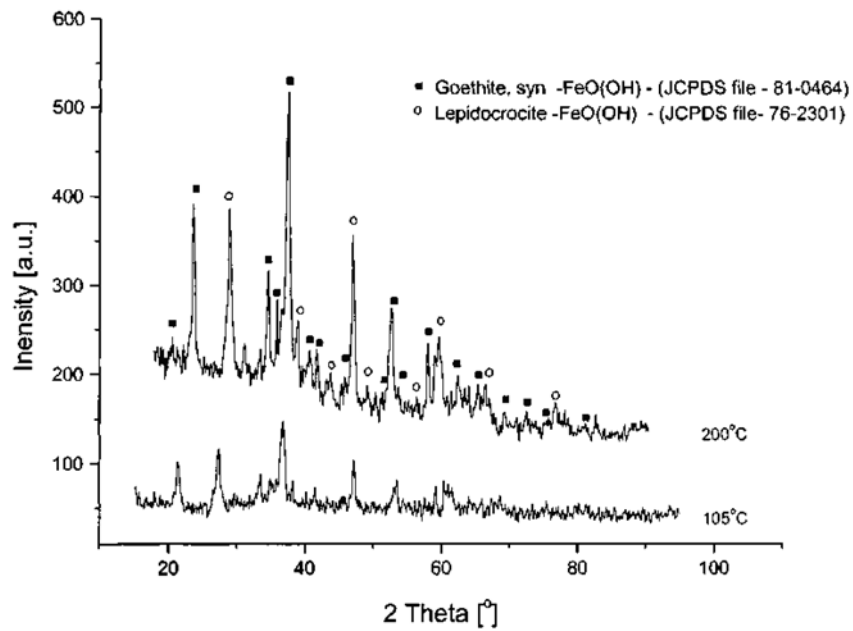


Fig. 2

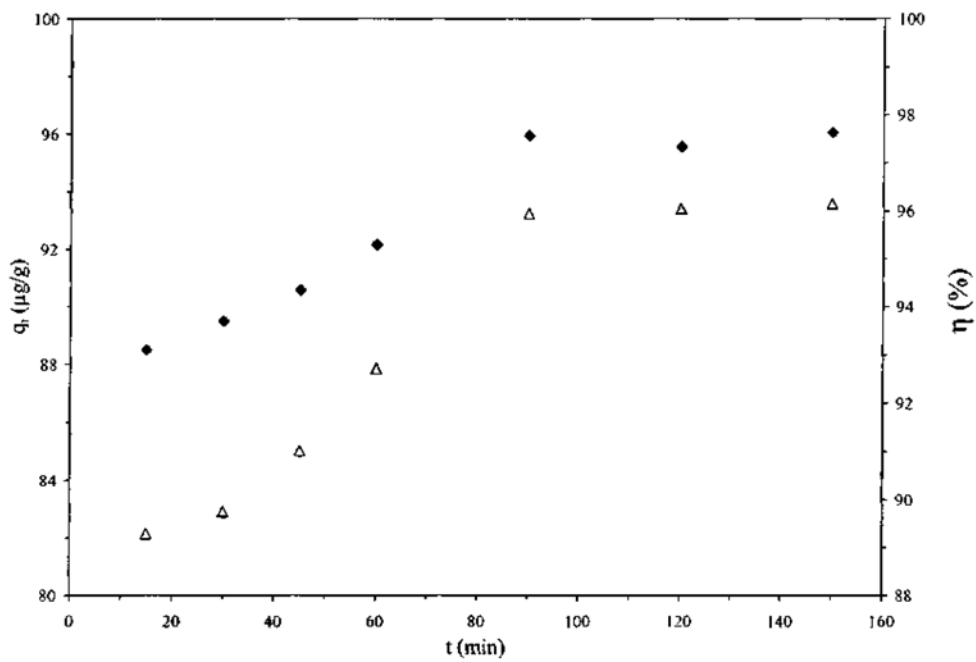


Fig. 3

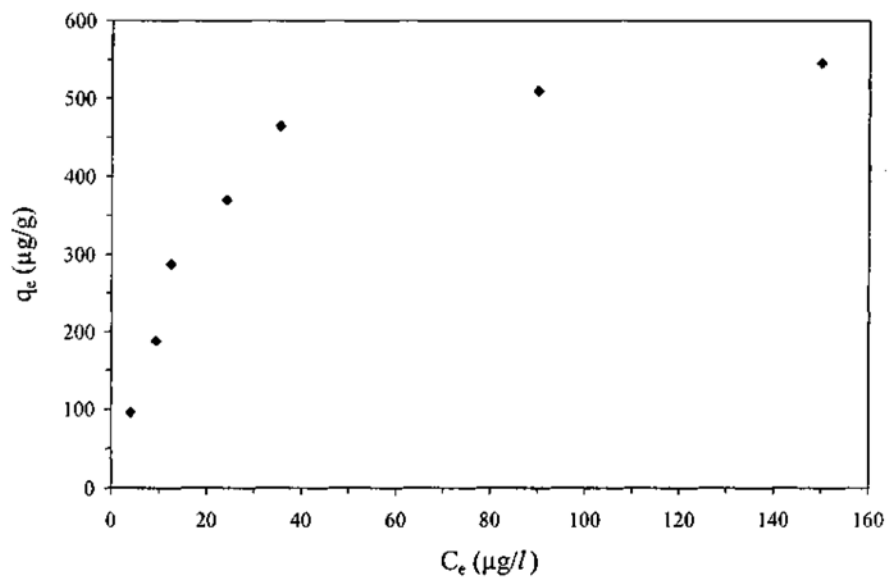


Fig. 4



Fig. 5

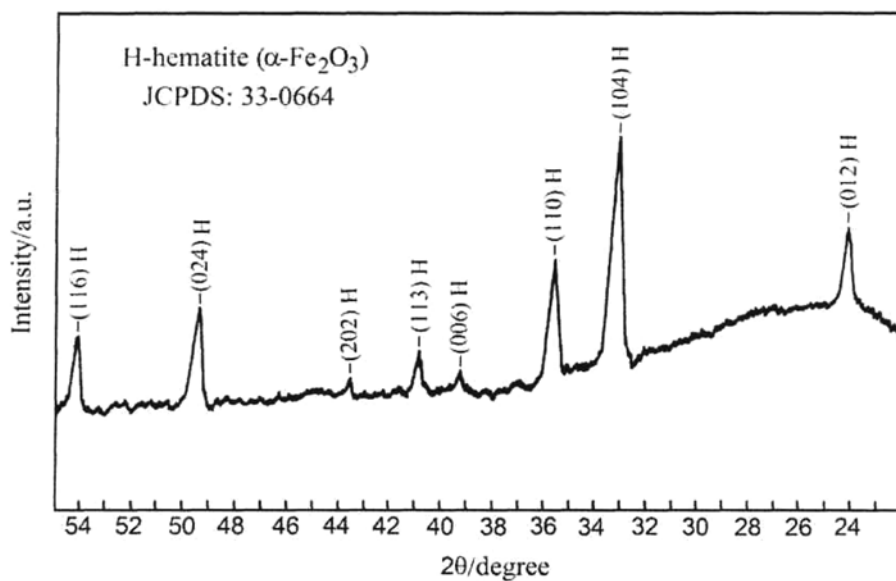


Fig. 6

