



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00822

(22) Data de depozit: 14.09.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.03.2012 BOPI nr. 3/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• CAROLINA CONSTANTIN,  
STR. VULTURENI NR.80, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• STOICA LIGIA, ALEEA LUNCA SIRETULUI  
NR.2, BL.A39, SC.C, ET.1, AP.34,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CÎMPEANU SORIN, BD. ION MIHALACHE  
NR.150, BL.7, SC.A, ET.7, AP.30,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MANOLE EMILIA,  
BD. PACHE PROTOPOESCU NR.93,  
AP. 4, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• OLARU VIRGIL, ȘOS. MIHAI BRAVU  
NR.3, BL. ALMO 3, SC.D, ET.6, AP.141,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU COMBINAT DE ÎNDEPĂRTARE A UNOR  
NUTRIENȚI IONICI DIN LEVIGATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu combinat de îndepărtare a unor nutrienți ionici din apele uzate și/sau levigate. Procedeu conform invenției constă dintr-o fază combinată de adsorbție-decantare-flotație, în care apa uzată, cu un conținut de 5... 200 mg/L-1 fosfații solubili și ionii amoniu și azotat, este supusă unui proces de adsorbție folosind tuf vulcanic activat și uscat la 105°C, până la masă constantă, cu granulația mai mică sau egală cu 0,2 mm, la un raport molar tuf:ion de 2,5...5:1, după care se decantează și supernatantul se contactează succesiv, sub agitare lentă, cu un

surfactant anionic la un raport molar surfactant:ion de 10...3:1, la pH = 7, timp de 3 min, și cu un flocluant cationic la un raport masic ion:flocluant de 100:1, timp de 1 min, după care soluția este supusă flotației cu apă presurizată la raport de 3:1 în volume, timp de 10 min, spuma peliculară rezultată fiind prelevată mecanic, pentru a se obține o apă epurată în proporție de peste 95%.

Revendicări: 2



## PROCEDEU COMBINAT DE ÎNDEPĂRTARE A UNOR NUTRIENȚI IONICI DIN LEVIGATE

Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a nutrienților ionici: fosfați solubili, amoniu și azotat, din levigate, ape uzate etc., printr-un procedeu combinat adsorbție-decantare-flotație pentru a permite încadrarea conținutului în nutrienți în limitele stabilite de legislația din România în vederea evacuării acestora în receptori naturali ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  ioni fosfat exprimat ca  $P_{\text{total}}$ ;  $2,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$  și  $25,0 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  conform NTPA 001/2005), respectiv în rețelele de canalizare ale localităților ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  ioni fosfat exprimat ca  $P_{\text{total}}$ ;  $30,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$  și  $\text{NO}_3^-$  nu este normat conform NTPA 002/2005).

Prezența acestor ioni în diferite medii apoase (ape uzate, levigate ș.a.) creează probleme privind toxicitatea apei.

Astfel, descărcarea compușilor cu azot ( $\text{NO}_3^-$  și  $\text{NH}_4^+$ ) în apele de suprafață în concentrații mari determină apariția fenomenelor de eutrofizare, creșterea consumului de oxigen prin nitrificare (NBOD) cu efecte similare ca și eutrofizarea, și efecte negative asupra organismelor acvatice. De asemenea, fenomene de eutrofizare au fost determinate și de prezența fosfaților solubili, exprimați ca  $P_{\text{total}}$ .

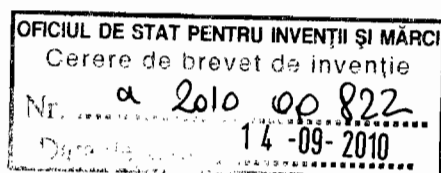
Se cunosc diferite procedee de îndepărtare a acestor ioni din diferite medii lichide. Acestea țin seama de specițiile poluanților în sisteme apoase, diferite prin proveniența și natura lor chimică.

**Printre metodele de reducere a conținutului de fosfor din apă se menționează:**

**-precipitarea** ca fosfați insolubili urmată de decantare. Cea mai simplă variantă este precipitarea cu var, urmată de decantarea suspensiei și separarea fazei limpede de șlam [1, 2,]. Pe baza informațiilor din literatură [3] privind precipitarea fosfaților rezultă că pentru neutralizarea apelor acide se pot utiliza substanțe cu caracter bazic respectiv: oxizi alcalino-pământoși ( $\text{CaO}$  și/sau  $\text{MgO}$ ); hidroxizi alcalini și alcalino-pământoși ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ); carbonați alcalini și alcalino-pământoși ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  și/sau  $\text{MgCO}_3$ ). Reactivitatea acestor materiale este variabilă deoarece depinde de timpul necesar pentru neutralizare și pH-ul care poate fi atins la echilibru. Un alt reactiv de precipitare mai poate fi și clorura de calciu ( $\text{CaCl}_2$ ); precipitarea fosfaților are loc la un raport molar  $C_{\text{Ca}}:C_{\text{P}}=3:1$  și  $\text{pH} > 9,0$ , iar în prezența ionilor amoniu ( $\text{NH}_4^+$ ) și carbonat acid ( $\text{HCO}_3^-$ ) eficiența de separare a crescut cu 7 % odată cu scăderea pH-ului ( $8,0 < \text{pH} < 9,0$ ) [4].

**-precipitare-coagulare-floculare** cu coagulanți ternari de Al(III) sau Fe(III) și floculanți organici (tip polielectrolit) urmată de decantare sau flotație [5, 6, 7].

**-schimb ionic** pe o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică (Amberlite IRA-900) impregnată cu nanoparticule de oxid feric hidratat într-un domeniu de  $\text{pH}=6,0-8,0$ , acesta acoperind pH-ul uzual  $\approx 7$  al apelor uzate provenite de la decantarea secundară. La pH neutru anionii fosfat mono și divalenti formează complecși mono și bidentați, în special anionul  $\text{HPO}_4^-$  [8].



Metodele de îndepărtare a **compușilor azotului**  $\text{NH}_4^+$  și  $\text{NO}_3^-$  iau în considerare formele de existență în soluție apoasă (nitrații, nitriții și ionii amoniu) care sunt forme solubile și prezintă o serie de dificultăți la îndepărtarea acestora din soluție. Singurele obțiuni realizabile pentru îndepărtarea azotului din sisteme apoase sunt procedeele de schimb ionic și de denitrificarea mediată microbiologic.

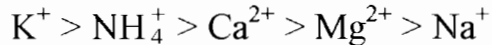
Volatilizarea ionului amoniu este o cale pentru transferul azotului în atmosferă, dar aceasta este posibilă la pH ridicat și impune o anumită proporție între azotul din ionul amoniu și azotul din molecula de amoniac [9].

Pentru îndepărtarea azotului din ape uzate se aplică în general, **nitrificarea/denitrificarea biologică** [10] existând informații în literatură despre tehnologiile în sine, instalații și parametri operaționali [11, 12] și despre caracteristicile apelor respective (pH, raportul  $\text{BOD}_5/\text{TKN}$ , temperatura și prezența inhibitorilor).

Datele din literatură subliniază rezultatele obținute prin folosirea unor filtre de nisip, sau a unor sisteme de adsorbție [10].

Aceste rezervoare „septice” de adsorbție au rolul de a asigura îndepărtarea azotului total (organic,  $\text{NH}_3$  și  $\text{NH}_4^+$ ) prin adsorbție, separarea masei încărcate realizându-se prin sedimentare sau flotație. Aplicarea nitrificării/denitrificării secvențiale *in situ* poate contribui la optimizarea procesului de tratare biologică utilizată pentru îndepărtarea BOD a nitrificării organice a azotului amoniacal.

Ionii  $\text{NH}_4^+$  din ape pot fi îndepărtați preferențial prin **schimb ionic** pe zeoliți. Selectivitatea zeoliților pentru diferiți cationi după [13] este:

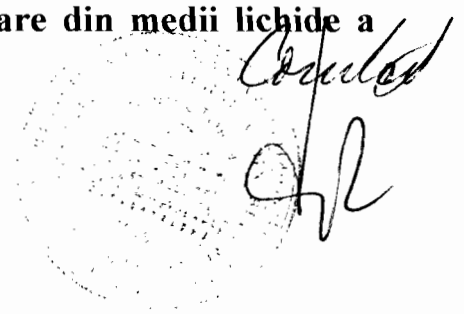


Numai azotul în forma  $\text{NH}_4^+$  poate fi îndepărtat din ape și numai în condiții anaerobe pentru a inhiba nitrificarea. **Cantitatea de ioni de amoniu ce poate fi îndepărtată, depinde de volumul de zeolit și de cinetica de echilibru.** Zeolitul folosit este sub formă de filtru, rezultatul îndepărtării ionilor  $\text{NH}_4^+$  fiind cuprins între 16,2 % și 93,8 %.

**Totuși folosirea zeoliților, în prezent, este limitată la scară industrială datorită faptului că rețin selectiv ionii  $\text{NH}_4^+$  și implică o pretratare costisitoare.**

Cercetarea bibliografică privind îndepărtarea ionilor  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  prin adsorbție va continua, în vederea identificării unor materiale adsorbante apte de a reține toți acești ioni.

**Eventual combinarea procesului de adsorbție cu un alt proces, rapid și eficient de separare din sistem a suportului încărcat poate conduce la elaborarea unei alternative performante de îndepărtare din medii lichide a poluanților ionici, solubili în apă.**



A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The signature appears to be 'C. C. C. C.' followed by a stylized initial. The stamp is a circular seal with some illegible text around the perimeter.

Față de metodele menționate în literatura de specialitate, invenția propusă elimina dezavantajele menționate și se caracterizează prin:

- eficiență**-randamente ridicate ale separării cu scăderea concentrației ionilor de interes sub limitele admise de legislația în vigoare;
- simplicitate**-regim simplu de reactivi, se lucrează la pH neutru (în general pH-ul levigatelor) cu posibilitatea refolosirii unor materiale (suport adsorbant);
- economicitate**-refolosire reactivi, recirculare apă epurată;
- echipamente comune** cu cele existente într-o stație modernă de tratare/epurare.

**Scopul invenției** este de a îndepărta simultan trei tipuri dintre cei mai frecvent întâlniți nutrienți (fosfați solubili, ionilor amoniu și respectiv azotat) în apele 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, și reducerea timpului de prelucrare, concomitent cu scăderea costurilor de operare prin folosirea unor materiale naturale indigene destinate proceselor de adsorbție, regenerabile după folosire, urmate de un proces de flotație cu apă presurizată, în care sunt implicate doze scăzute de reactivi și apa în prealabil epurată și presurizată.

### Descrierea procedeului propus

Procedeul de îndepărtare a fosfaților solubili, ionilor amoniu și respectiv azotat din apele uzate, conform invenției, constă în aceea că apa cu un conținut cuprins între 5–200 mg L<sup>-1</sup> fosfați solubili, ioni amoniu și azotat, în sisteme mono și tricomponent se contactează cu tuf vulcanic (granulație ≤ 0,2 mm), activat sub forma Na<sup>+</sup> și uscat la 105°C până la masă constantă, sub agitare lentă (≥ 200 ture min<sup>-1</sup>), la raport molar [C<sub>tuf</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=2,5–5:1 ([C<sub>tuf</sub>] reprezintă suma molilor de Al(III), Fe(III) și Fe(II) ce rezultă din compoziția masică procentuală a tufului vulcanic) timp de 10 minute, urmată de o decantare timp de 60 minute. Supernatantul prelevat se contactează sub agitare lentă (≥ 200 ture min<sup>-1</sup>), la o valoare controlată a pH≈7,0 cu NaOH 0,05M, la raport molar [C<sub>NaOH</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=10<sup>-3</sup>:1, timp de 3 minute, după care se mai adaugă un flocluant cationic (de ex: poliacrilamidă 0,2% ) la raport masic (ion:flocluant=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<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> la raportul volumic V<sub>levigat</sub>:V<sub>apă</sub>=3:1 pentru un timp de flotație de 10 minute, după care spuma peliculară cu un volum maxim de 1,5 cm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup> levigat, se prelevează mecanic, prelucrându-se prin centrifugare pentru reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial. Adsorbantul epuizat (încărcat cu ionii de interes) se regenerază printr-o spălare cu soluție de NaCl 2M timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament > 85%. Se recomandă 2 serii de spălări, pentru desorbția completă și trecerea adsorbantului în forma Na, după care

*[Signature]*

urmează o etapă de uscare la 105°C până la masă constantă pentru utilizarea într-un nou ciclu de adsorbție-decantare-flotație.

Prin prezenta invenție adsorbantul se refolosește, iar o parte din efluent poate fi recirculat și folosit la apa presurizată folosită la flotația probei.

Singurul deșeu al procesului recomandat este spuma peliculară rezultată care are un volum foarte mic și se poate depozita controlat.

În continuare sunt prezentate 5 exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Apa uzată cu un conținut de 41,4 mg L<sup>-1</sup> ioni fosfat exprimat ca P<sub>total</sub> se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture min.<sup>-1</sup> cu tuf vulcanic (granulație ≤ 0,2 mm), în prealabil activat sub forma Na<sup>+</sup> și uscat la 105°C până la masă constantă. Raportul molar [C<sub>tuf</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=2,5–5:1, urmează etapa de decantare timp de 60 minute, după care supernatantul se prelevează și se contactează sub agitare lentă (≥ 200 ture min<sup>-1</sup>), control pH≈7,0 cu NaOL 0,05M la raport molar [C<sub>NaOL</sub>]:[C<sub>ioni fosfat</sub>]=10<sup>-3</sup>:1, timp de 3 minute și în continuare cu flocluant cationic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:flocluant=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<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> la raportul volumic V<sub>levigat</sub>:V<sub>apă</sub>=3:1. După un timp de flotație de 10 minute mai mult de 99,9 % din concentrația de fosfor inițială a fost îndepărtată din sistemul monocomponent (C<sub>final ioni fosfat</sub>=sub limita de detecție a aparatului) și concentrată într-un volum mic de spumă peliculară (maxim de 1,5 cm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial. Suportul adsorbant încărcat cu ionii fosfat se regenerază printr-o spălare cu soluție de NaCl 2M timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament > 95%. Se recomandă 2 serii de spălări, pentru desorbția completă și trecerea adsorbantului în forma Na<sup>+</sup>, după care urmează o etapă de uscare la 105°C până la masă constantă pentru utilizarea într-un nou ciclu de adsorbție-decantare-flotație

**Exemplul 2.** Apa uzată cu un conținut de 22,5 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup> se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture min.<sup>-1</sup> cu tuf vulcanic (granulație ≤ 0,2 mm), în prealabil activat sub forma Na<sup>+</sup> și uscat la 105°C până la masă constantă. Raportul molar [C<sub>tuf</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=2,5–5:1, urmează etapa de decantare timp de 60 minute, după care supernatantul se prelevează și se contactează sub agitare lentă (≥ 200 ture min<sup>-1</sup>), control pH≈7,0 cu NaOL 0,05M la raport molar [C<sub>NaOL</sub>]:[C<sub>NH4+</sub>]=10<sup>-3</sup>:1, timp de 3 minute și în continuare cu flocluant cationic poliacrilamidic 0,2% la raport masic (ion:flocluant=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<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> la raportul volumic V<sub>levigat</sub>:V<sub>apă</sub>=3:1. După un timp de flotație de 10 minute 95,6 ± 0,0111 % cu o probabilitate de 95% și 95,6 ± 0,0184 % cu o probabilitate de 99% din concentrația de ion amoniu inițială a fost îndepărtată din sistemul monocomponent (C<sub>final NH4+</sub> = 0,98 mg L<sup>-1</sup>) și concentrată într-un volum mic de spumă peliculară (maxim de 1,5 cm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial. Suportul adsorbant încărcat cu ioni amoniu se regenerază printr-o spălare cu soluție de NaCl 2M timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport

masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament > 85%. Se recomandă 2 serii de spălări, pentru desorbția completă și trecerea adsorbantului în forma Na, după care urmează o etapă de uscare la 105°C până la masă constantă pentru utilizarea într-un nou ciclu de adsorbție–decantare–flotație

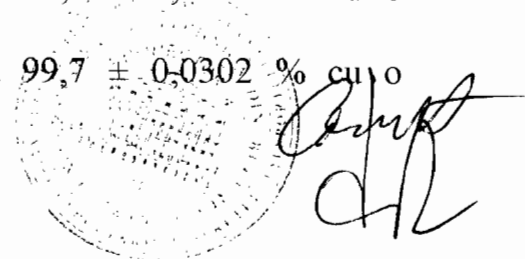
**Exemplul 3.** Apa uzată cu un conținut de 77,5 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture min.<sup>-1</sup> cu tuf vulcanic (granulație ≤ 0,2 mm), în prealabil activat sub forma Na<sup>+</sup> și uscat la 105°C până la masă constantă. Raportul molar [C<sub>tuf</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=2,5–5:1, urmează etapa de decantare timp de 60 minute, după care supernatantul se prelevează și se contactează sub agitare lentă (≥ 200 ture min.<sup>-1</sup>), control pH≈7,0 cu NaOL 0,05M la raport molar [C<sub>NaOL</sub>]:[C<sub>NO3-</sub>]=10<sup>-3</sup>:1, timp de 3 minute și în continuare cu flocculant cationic poli-acrilamidic 0,2% la raport masic (ion:flocculant=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<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> la raportul volumic V<sub>levigat</sub>:V<sub>apă</sub>=3:1. După un timp de flotație de 10 minute 99,4 ± 0,0209 % cu o probabilitate de 95% și la 99,4 ± 0,0346 % cu o probabilitate de 99% din concentrația de ion azotat inițială a fost îndepărtată din sistemul monocomponent (C<sub>final NO3-</sub>=0,45 mg L<sup>-1</sup>) și concentrată într-un volum mic de spumă peliculară (maxim de 1,5 cm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru reducerea volumului la cel puțin ½ din volumul inițial. Suportul adsorbant încărcat cu ioni azotat se regenerază printr-o spălare cu soluție de NaCl 2M timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament > 90%. Se recomandă 2 serii de spălări, pentru desorbția completă și trecerea adsorbantului în forma Na, după care urmează o etapă de uscare la 105°C până la masă constantă pentru utilizarea într-un nou ciclu de adsorbție–decantare–flotație.

**Exemplul 4.** Apa uzată cu un conținut de 41,4 mg L<sup>-1</sup> ioni fosfat exprimat ca P<sub>total</sub> + 22,5 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup> L<sup>-1</sup> + 77,5 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture min.<sup>-1</sup> cu tuf vulcanic (granulație ≤ 0,2 mm), în prealabil activat sub forma Na<sup>+</sup> și uscat la 105°C până la masă constantă. Raportul molar [C<sub>tuf</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=2,5–5:1, urmează etapa de decantare timp de 60 minute, după care supernatantul se prelevează și se contactează sub agitare lentă (≥ 200 ture min.<sup>-1</sup>), control pH≈7,0 cu NaOL 0,05M la raport molar [C<sub>NaOL</sub>]:[C<sub>ioni</sub>]=10<sup>-3</sup>:1, timp de 3 minute și în continuare cu flocculant cationic poli-acrilamidic 0,2% la raport masic (ion:flocculant=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<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> la raportul volumic V<sub>levigat</sub>:V<sub>apă</sub> = 3:1. După un timp de flotație de 10 minute concentrația de ioni fosfat, amoniu și azotat au fost îndepărtați din sistemul tricomponent după cum urmează:

-mai mult ca 99,9% în cazul fosforului (C<sub>final ioni fosfat</sub>=sub limita de detecție a aparatului);

-97,4 ± 0,0639 % cu o probabilitate de 95% și la 97,4 ± 0,1057 % cu o probabilitate de 99% (C<sub>final NH4+</sub> = 0,58 mg L<sup>-1</sup>);

-99,7 ± 0,0183 % cu o probabilitate de 95% și la 99,7 ± 0,0302 % cu o probabilitate de 99% (C<sub>final NO3-</sub> = 0,25 mg L<sup>-1</sup>);



Volumul mic de spumă peliculară (maxim de  $2,0 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}$ ) se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru reducerea volumului la cel puțin  $\frac{1}{2}$  din volumul inițial. Suportul adsorbant încărcat cu ionii fosfat, amoniu și azotat se regenerază printr-o spălare cu soluție de NaCl 2M timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament  $> 95\%$ . Se recomandă 2 serii de spălări, pentru desorbția completă și trecerea adsorbantului în forma Na, după care urmează o etapă de uscare la  $105^\circ\text{C}$  până la masă constantă pentru utilizarea într-un nou ciclu de adsorbție–decantare–flotație

**Exemplul 5.** Apa uzată provenită de la stația de epurare Târgoviște cu un conținut de  $13,6 \text{ mg L}^{-1}$  ioni fosfat exprimat ca  $P_{\text{total}} + 52,4 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1} + < 0,01 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  se contactează timp de 10 minute la o viteză de agitare lentă de maxim  $200 \text{ ture min}^{-1}$  cu tuf vulcanic (granulație  $\leq 0,2 \text{ mm}$ ), în prealabil activat sub forma  $\text{Na}^+$  și uscat la  $105^\circ\text{C}$  până la masă constantă. Raportul molar  $[\text{C}_{\text{tuf}}]:[\text{C}_{\text{ion/i}}]=2,5-5:1$ , urmează etapa de decantare timp de 60 minute, după care supernatantul se prelevează și se contactează sub agitare lentă ( $\geq 200 \text{ ture min}^{-1}$ ), control  $\text{pH} \approx 7,0$  cu NaOL 0,05M la raport molar  $[\text{C}_{\text{NaOL}}]:[\text{C}_{\text{ioni}}]=10^{-3}:1$ , timp de 3 minute și în continuare cu flocculant cationic poli(acrilamidic) 0,2% la raport masic (ion:flocculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la  $4 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$  la raportul volumic  $V_{\text{levigat}}:V_{\text{apă}}=3:1$ . După un timp de flotație de 10 minute concentrația de ioni fosfat, amoniu și azotat au fost îndepărtați din sistemul multicomponent după cum urmează:

-mai mult ca 99,9% în cazul fosforului ( $C_{\text{final ioni fosfat}}=\text{sub limita de detecție a aparatului}$ );

- $97,1 \pm 0,1986 \%$  cu o probabilitate de 95% și la  $97,1 \pm 0,0282 \%$  cu o probabilitate de 99% ( $C_{\text{final NH}_4^+} = 1,54 \text{ mg L}^{-1}$ );

-mai mult ca 99,9% în cazul ionului azotat ( $C_{\text{final NO}_3^-}=\text{sub limita de detecție a aparatului}$ ).

Volumul mic de spumă peliculară (maxim de  $2,0 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}$ ) se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru reducerea volumului la cel puțin  $\frac{1}{2}$  din volumul inițial. Suportul adsorbant încărcat cu ionii fosfat, amoniu și azotat se regenerază printr-o spălare cu soluție de NaCl 2M timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament  $> 95\%$ . Se recomandă 2 serii de spălări, pentru desorbția completă și trecerea adsorbantului în forma  $\text{Na}^+$ , după care urmează o etapă de uscare la  $105^\circ\text{C}$  până la masă constantă pentru utilizarea într-un nou ciclu de adsorbție–decantare–flotație.

În cazul în care în apa, după prelevarea mecanică a spumei peliculare, cu un volum maxim de  $2,0 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}$  levigat, s-au pus în evidență prin analiză, prezența substanțelor superficial–active anionice, care prin concentrația lor asigură raportul molar  $[\text{C}_{\text{tuf}}]:[\text{C}_{\text{ion/i}}]$  recomandat în prezenta invenție, nu mai este necesară introducerea acestui reactiv în sistem.



## Revendicări

1. Procedul combinat adsorbție-decantare-flotație pentru îndepărtare a nutrienților ionici: fosfați solubili, amoniu, azotat din apele 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 fosfați solubili, amoniu și azotat cuprins între 5–200 mg L<sup>-1</sup>, care este supusă unui proces de adsorbție folosind un adsorbant natural (tuf vulcanic cu granulația ≤ 0,2mm), la raport molar [C<sub>tuf</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=2,5–5:1 ([C<sub>tuf</sub>] reprezintă suma molilor de Al(III), Fe(III) și Fe(II) ce rezultă din compoziția masică procentuală a tufului vulcanic), activat sub forma Na<sup>+</sup> și uscat la 105°C până la masă constantă, urmat de o decantare timp de 60 minute, de unde supernatantul se contactează sub agitare lentă (≥ 200 ture min<sup>-1</sup>) în două faze succesive cu un surfactant anionic, spre exemplu oleat de sodiu (soluție NaOL 0,05 M), la un raport molar [C<sub>NaOL</sub>]:[C<sub>ion/i</sub>]=10<sup>-3</sup>:1, la pH≈7 timp de 3 minute și apoi în cea de-a doua fază cu un flocculant cationic (de exemplu poliacrilamidă soluție 2%) la un raport masic (ion:flocculant=100:1) continuându-se agitarea lentă încă 1 minut, după care soluția astfel tratată se supune flotației cu apa presurizată la 4 10<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> (rezultată din apa epurată într-un ciclu anterior), la raportul volumic V<sub>levigat</sub>:V<sub>apă</sub>=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 reducerea volumului.
2. Regenerarea, în vederea reutilizării într-un nou ciclu a adsorbantului epuizat conform revendicării 1 (tuf vulcanic cu granulație ≤ 0,2 mm) se poate realiza prin spălare în două serii cu soluție NaCl 2M, timp de 4 ore prin agitare lentă la un raport masic (tuf vulcanic:NaCl=0,5:1) cu un randament > 85%, ceea ce asigură aducerea în forma Na<sup>+</sup> a adsorbantului, care după uscare la 105°C până la masă constantă poate fi refolosit, iar apele de spălare încărcate cu ioni fosfat, amoniu, azotat, sodiu și clorură ar putea fi utilizate ca îngrășăminte foliare.

