



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00622

(22) Data de depozit: 24.08.2012

(41) Data publicării cererii:
28.02.2014 BOPI nr. 2/2014

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUINȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO

(72) Inventatori:
• MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI
NR.4, BL.B 35, SC.3, ET.1, AP.39,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI
NR.15, SC.A, ET.5, AP.71, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GHEORGHÎȚA MARIA, STR. BORȘA,
BL. 4D, SC. 4, AP. 50, ET. 2, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SARBU LILIANA, STR. VALEA OLTULUI
NR. 16, BL. A28, SC. C, ET. 2, AP. 37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• ENACHE LENUȚA, ȘOS. VERGULUI
NR. 65, BL. 17, SC. H, AP. 31, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;

• BADILIȚA VIOREL,
STR. GURA IALOMIȚEI NR. 3, BL. PC9,
SC. A, AP. 6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CAPOTA PETRE, STR. IACOB ANDREI
NR. 34, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• SOARE VICTORIA,
BD. THEODOR PALADY NR.29, BL. N3A,
SC. A, AP. 9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• NEAGU ELEONORA, STR. LUNCȘOARA
NR. 1, BL. 52, SC. A, AP. 35, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PURCARU VICTORIA, STR. BĂDEȘTI
NR. 3, BL. 57, AP. 24, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GHERGHE SÂNDICA LILIANA,
ALEEA ILIOARA NR. 1, BL. PM 29, SC. C,
AP. 88, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• GHIȚĂ MIHAI, BD. 1 DECEMBRIE 1918,
NR. 20, BL. 2, SC. 2, ET.8, AP. 370,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• STOICIU FLORENTIN, STR. UNIRII
NR. 35, BRĂNEȘTI, IF, RO;
• BACALUM FĂNICĂ,
STR.SERGEANT SCARLAT NR.2, BL.12,
AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) COAGULANT NECONVENȚIONAL PENTRU PURIFICAREA
APELOR ÎNCĂRCATE CU HIDROCARBURI ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un coagulant solid, utilizat pentru tratarea apelor uzate industriale, având conținut de hidrocarburi, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Coagulantul conform invenției are formula generală $M^{3+}Cl_3(H_2O)_6$, în care M^{3+} reprezintă Fe sau Al. Procedeu conform invenției constă din tratarea deșeurii roșu, rezultat de la fabricarea aluminei, cu 5...10% soluție de acid clorhidric, timp de 30...120 min, la o temperatură de 35...85°C, produsul rezultat se menține o perioadă de maturare de 3...7 zile la temperatura ambiantă, din

care rezultă un polimer hidrolizat bazic, ce este suportat pe un material zeolitic natural activat, se continuă hidroliza bazică cu o soluție alcalină de NaOH 0,1...1 M, și soluție saturată de carbonat de sodiu, până la valoarea pH de 5,5, după care materialul coagulant solid, parțial solubil, obținut, este separat și este uscat timp de 4..16 h la o temperatură de 50...58°C.

Revendicări: 1

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



DESCRIEREA INVENTIEI

COAGULANT NECONVENTIONAL PENTRU PURIFICAREA APELOR INCARcate CU HIDROCARBURI SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

Prezenta inventie se refera la un coagulant solid, partial solubil in solutii apoase, folosit pentru tratarea apelor uzate industriale incarcate cu hidrocarburi, pe baza de polimeri hidrolizati bazic cu continut de aluminiu si fier, obtinuti prin tratarea intr-o operatie unitara sau repetat de una sau cel mult doua ori, a deseului de noroi rosu rezultat la fabricarea aluminei cu o solutie acida de acid clorhidric diluat cu apa de spalare rezultata in operatia de spalare a reziduului final de noroi rosu din proces, suportati pe materiale zeolitice naturale activate fizico-chimic cu continut de faza activa zeolitica sub forma de clinoptilolit de cel putin 50%, cu un continut de compusi in produsi finali cu formula generala $M^{3+}Cl_3(H_2O)_6$ in care M^{3+} sunt fier si aluminiu si la un procedeu de obtinere a acestuia.

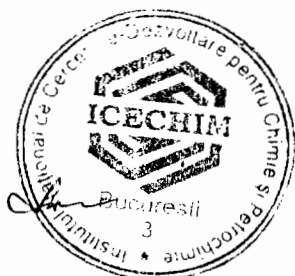
Sunt cunoscuti numerosi agenti de coagulare pentru tratarea apelor uzate industriale incarcate cu poluanti, majoritatea dintre acestia sub forma lichida cu diverse viscozitati dar si sub forma solida, de exemplu, sulfatul de aluminiu, polihidroxiclorurile de aluminiu, clorosulfati de aluminiu, clorura ferica sau clorura feroasa. Dintre acestia, cel mai frecvent utilizati sunt sulfatul de aluminiu, polihidroxiclorurile si clorosulfatii de aluminiu, acestia fiind si cei mai eficienti.

Sub forma solida, coagulantii prezinta numeroase avantaje in special pentru producatori in comparatie cu concentratele lichide, nu necesita transport sau ambalare a unor cantitati mari de apa. Proprietatile, stabilitatea chimica in timp si eficienta utilizarii acestora in diverse procese de depoluare in medii apoase sunt dependente de unele caracteristici ca: raportul OH/Al, Cl/Al, continut de aluminiu, continut de fier, impuritati.

Dezavantajul acestor produse il reprezinta necesitatea pretratarii inainte de utilizare prin aducerea in solutie, dozarea cu ajutorul unor echipamente speciale, de exemplu pompe, eficienta mai scazuta in procesele de tratare a apelor uzate incarcate cu hidrocarburi.

Coagulantul conform inventiei, inlatura acest dezavantaje, **prin aceea ca**, produsul final obtinut, coagulantul solid, partial solubil in solutii apoase, format din agregate de particule solide cu o granulatie sub 30 micrometri, este compus dintr-un polimer hidrolizat bazic cu continut variabil de aluminiu si fier, iar raportul OH/ M^{3+} este 1,8-2,6 si raportul Cl / Al este 5,9-8,5, solubil in solutii apoase incarcate cu hidrocarburi, obtinut intr-o etapa unitara prin tratare acida a deseului de noroi rosu rezultat la fabricarea aluminei, si un suport solid din materiale zeolitice naturale activate fizico-chimic cu continut de faza activa zeolitica sub forma de clinoptilolit de cel putin 50%, iar raportul alcalii/ M^{3+} este 0,8-1, nu necesita pretratare inainte de utilizare si nici echipamente suplimentare pentru dozare, este stabil chimic si fizico-mecanic. Coagulantul solid conform inventiei prezinta eficienta crescuta la tratarea apelor uzate incarcate cu hidrocarburi in comparatie cu coagulantii obisnuiti, de cel putin 88-93% pentru un consum redus de coagulant, prin actiunea cumulata a polimerului hidrolizat de aluminiu si fier si a suportului de material zeolitic.

Procedeele cunoscute de obtinere a coagulantilor de tipul policlorurilor de aluminiu sau de fier sunt diverse, atat prin natura materiilor prime utilizate (hidroxid de aluminiu, oxid de aluminiu, aliaje de aluminiu, saruri de fier, acizi minerali- clorhidric, sulfuric, azotic), a operatiilor si proceselor aplicate pentru transformarea materiilor prime in produse finale, active in depoluarea mediilor apoase la tratarea apelor uzate, cat si prin compozitia chimica, structura, forma de comercializare si utilizare a produsilor finali.



Dezavantajul acestor procedee consta in folosirea unor materii prime costisitoare obtinute prin tehnologii energointensive (hidroxid de aluminiu, aliaje de aluminiu, saruri de fier), unui numar mare de operatii de procesare, cu generarea de noi deseuri rezultate in procesul de fabricare, iar in unele cazuri necesita operatii efectuate la temperaturi ridicate (peste 100°C) si presiuni de pana la 10 bari, si folosirea de agenti stabilizatori si a unor echipamente suplimentare de procesare inainte de utilizare in tratarea apelor.

Procedeul conform inventiei, inlatura aceste dezavantaje, **prin aceea ca**, procedeul este simplu, materiile prime de baza sunt deseul de noroi rosu rezultat la fabricarea aluminei, fara valoare economica in prezent, si tuful vulcanic cu valoare economica redusa, ambele in cantitati mai mult decat suficiente (milioane de tone), subprodusele rezultate in proces pot fi refolosite la operatia de tratare acida a noroiului rosu, reziduul final de noroi rosu poate fi valorificat ca produs cu valoare adaugata in industria siderurgica sau industria materialelor de constructii, produsul final obtinut nu necesita adaos de stabilizatori sau alti aditivi de floclulare-coagulare, procedeul nu este energoinensiv, operatiile se desfasoara in atmosfera obisnuita, la temperaturi intre 35-85°C si presiune atmosferica.

Procedeul conform inventiei, inlatura dezavantajele cunoscute de fabricare a coagulantilor din categoria policlorurilor de aluminiu si policlorurilor de fier, **prin aceea ca**, permite obtinerea ca produs final, cu costuri reduse, a unui coagulant in stare solida, stabil chimic si fizico-mecanic, cu continut variabil de aluminiu si fier pe baza de polimeri prehidrolizat bazic intr-o etapa unitara sau prin repetare una sau cel mult doua ori, cu un raport molar OH/M³⁺ intre 1,8-2,6 si raport Cl / Al este 5,9-8,5, solubili in solutii apoase incarcate cu hidrocarburi, suportati pe materiale solide de zeoliti naturali cu continut de clinoptilolit de cel putin 46%, iar reactia dintre particulele de noroi rosu si solutia acida cu concentratia intre 7-10% preparata prin diluarea acidului clorhidric cu apa rezultata la operatia de spalare a reziduului de noroi rosu final rezultat in proces se desfasoara la o temperatura intre 35-85°C, timp de 0,5-2 ore, pentru un raport solid:lichid exprimat in g/g in domeniul 1:2-1:3, in atmosfera normala, suportati pe materiale zeolitice naturale activate fizico-chimic prin macinare avansata, urmata de separare gravitacionala a fazei solide cu o granulatie mai mica de 45 microni si cu continut final de faza activa zeolitica sub forma de clinoptilolit de cel putin 50%, si un raport alcalii/M³⁺ intre 0,8-1, si in final un produs solid cu un continut de compusi activi cu formula generala M³⁺Cl₃(H₂O)₆ in care M³⁺ sunt fier si aluminiu si care prezinta eficienta crescuta la tratarea apelor uzate incarcate cu hidrocarburi, de cel putin 88-93% .

Se dau in continuare trei exemple care ilustreaza inventia.

Exemplul 1. Intr-un reactor prevazut cu incalzire si agitare mecanica, se dozeaza 1191 g solutie de acid clorhidric 7%, 398 g de noroi rosu (calculat ca material uscat) cu o concentratie pe elemente exprimata in greutate: 7,5% Al, 18,7% Fe, 4,5% Na, 0,5% Ca, 2,5% Ti, 1,5% Si, 43,5% pierderi la calcinare (1000°C), se realizeaza conditiile de sinteza sub agitare continua la 250-300 rpm, prin incalzirea reactantilor la 55°C timp de 2 ore, cu refluxare a apei evaporate prin racirea condensului.

Produsul rezultat este evacuat din reactor, dupa care se separa 329g faza solida cu umiditate 64,7% si 1220 g faza lichida limpede de culoare galben intens cu densitatea de 1,085g/cm³ prin centrifugare la o turatie de 2000 rpm, timp de 10 minute.

Filtratul separat se lasa la racit si maturat timp de trei zile, la temperatura mediului ambiant pentru polimerizare. Se formeaza polimer prehidrolizat bazic de aluminiu si fier cu un continut de pe elemente de 11,1 g/l Al, 1,1g/l Fe, 9,75g/l Na, 4,93g/l Ca, iar raportul OH/M³⁺ este 2,17 si raportul Cl / Al este 5,9.



Intr-o moara planetara cu creuzet avand capacitatea utila de 250 cm^3 si prevazuta cu bile de alumina sinterizata se dozeaza 125g de tuf vulcanic cu continut de faza activa clinoptilolit de cel putin 46% mojarat in prealabil la dimensiuni ale particulelor sub 800 micrometri, se activeaza fizico-mecanic prin macinare avansata timp de 20 minute la 300 rpm. Produsul rezultat se separa gravitacional prin cernere pe clase granulometrice in doua fractii: sub 45 micrometri si peste 45 micrometri. Fractia sub 45 micrometri reprezinta 88% din cantitatea macinata.

Intr-un reactor cu incalzire si agitare mecanica, se dozeaza o cantitate prederminata de fractie solida de tuf vulcanic cu granulatia sub 45 micrometri si o solutie de clorura de sodiu 1M, la un raport solid:lichid egal cu 1:10, se activeaza chimic materialul suport, la o temperatura de 85°C , timp de 2 ore. Se separa prin filtrare sub vid materialul solid care se spala pana la inlaturarea excesului de clor cu circa 500 ml de apa distilata, apoi se usuca in aer la 105°C timp de 2 ore in curent de aer. Se obtine un suport zeolitic solid cu continut de faza activa zeolitica sub forma de clinoptilolit de cel putin 50%, $\text{Si}/\text{Al} > 4$, iar raportul alcalii/ M^{3+} este 0,94.

Intr-un reactor cu incalzire si agitare mecanica, se dozeaza o cantitate de 1085g de polimer prehidrolizat si 100g material suport zeolitic solid pulbere, distributia acestuia in masa polimerului se face prin agitare continua lenta timp de 20 minute, dupa care se continua hidroliza bazica sub agitare timp de 2 ore, la o temperatura sub 40°C , prin adaos de solutie de NaOH 1M, adaugat treptat, cu o viteza de 30 ml/min, pana la un pH final egal cu 3,5. Se lasa la maturat 24 ore si se separa produsul solid prin filtrare sub vid.

In final, se usuca coagulantul solid, in aer, la o temperatura de 55°C , timp de 4 ore si se obtin 153 g de coagulant solid cu un continut final de faze active de clinoptilolit de 54% si hydromolysite $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ 6%.

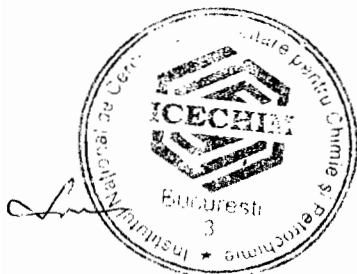
Exemplul 2. Intr-un reactor prevazut cu incalzire si agitare mecanica, se dozeaza 1191 g solutie de acid clorhidric 7%, 398 g de noroi rosu (calculat ca material uscat) cu o concentratie pe elemente exprimata in greutate: 5,7% Al, 24,4% Fe, 3,8% Na, 1,2% Ca, 1,5% Ti, 2,5% Si, 39,7% pierderi la calcinare (1000°C), se realizeaza conditiile de sinteza sub agitare continua la 250-300 rpm, prin incalzirea reactantilor la 70°C timp de 2 ore, cu refluxare a apei evaporate prin racirea condensului.

Produsul rezultat este evacuat din reactor, dupa care se separa prin centrifugare la o turatie de 2000 rpm, timp de 10 minute 319g faza solida cu umiditate 54,2% si 805 g faza lichida limpede de culoare galben portocaliu cu densitatea de $1,15 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Intr-un reactor prevazut cu incalzire si agitare mecanica, se repeta operatia de solubilizare si se dozeaza 1314 g solutie de acid clorhidric 10%, 295 g de noroi rosu ca reziduu rezultat in prima operatie de solubilizare si 100g de noroi proaspat (calculat ca material uscat) cu o concentratie pe elemente exprimata in greutate: 5,7% Al, 24,4% Fe, 3,8% Na, 1,2% Ca, 1,5% Ti, 2,5% Si, 39,7% pierderi la calcinare (1000°C), se realizeaza conditiile de sinteza sub agitare continua la 250-300 rpm, prin incalzirea reactantilor la 89°C timp de 1 ora, cu refluxare a apei evaporate prin racirea condensului.

Produsul rezultat este evacuat din reactor, dupa care se separa prin centrifugare la o turatie de 2000 rpm, timp de 10 minute 239g faza solida cu umiditate 64,2% si 1228g faza lichida limpede de culoare galben portocaliu inchis cu densitatea de $1,17 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Filtratul separat la prima operatie de solubilizare se amesteca cu filtratul obtinut in a doua operatie de solubilizare, se lasa la racit si maturat timp de sapte zile, la temperatura mediului ambiant pentru polimerizare. Se formeaza polimer prehidrolizat bazic de aluminiu si fier cu un raportul OH/M^{3+} este 2,44 si raportul Cl/Al este 8,5.



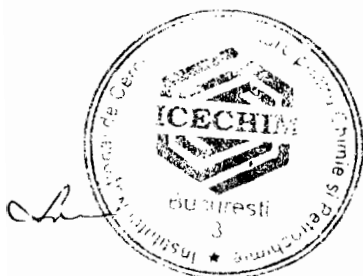
Se prepara materialul suport pe baza de zeoliti naturali prin macinare avansata si separare gravitacionala ca in exemplul 1 a unui tuf cu 81% clinoptilolit.

Intr-un reactor cu incalzire si agitare mecanica, se dozeaza o cantitate de 1180g de polimer prehidrolizat si 150g material suport zeolitic solid pulbere tratat in prealabil cu un amestec de solvent de acetona si alcool etilic, distributia acestuia direct in masa polimerului se face prin agitare continua lenta timp de 20 minute, dupa care se lasa la maturat 72 ore si se separa produsul solid prin uscare in aer la 55°C timp de 16 ore.

Se obtin 780 g de coagulant solid cu un continut final de faze active de clinoptilolit de 84% si chloraluminite $AlCl_3(H_2O)_6$ 12%.

Exemplul 3. Coagulantii solizi obtinuti conform exemplelor 1 si 2 au fost utilizate la epurarea apelor contaminate cu hidrocarburi. Pentru testarea caracteristicilor de coagulant a coagulantilor solizi obtinuti conform exemplelor 1 si 2 s-a folosit metoda standard a testului jar. S-a utilizat apa impurificata sintetic cu produse petroliere (C12-C20) cu urmatoarele caracteristici: pH=7.0-7.5 u.pH; conductivitate= 260-300μ S/cm, continut de carbon organic total(TOC)= 100-250 mg/l.

Testele de verificare a caracteristicilor de coagulant a coagulantilor solizi obtinuti conform inventiei s-au efectuat in urmatoarele conditii: concentratia initiala a coagulantului solid in apa de tratat 5-16g/l (Al+Fe/ tuf zeolitic g/g =0.07-0.1), domeniu de lucru pH=7.0-9.5 agitare I timp de 5 minute cu o viteza de rotatie de 200 rot/min, urmata de agitare II timp de 20 minute cu o viteza de rotatie de 40 rot/min. Apele tratate prin utilizarea coagulantilor din exemplul 1 si exemplul 2, obtinute conform inventiei au fost lasate sa sedimenteze timp de 40 minute. Viteza de sedimentare a materialelor organice din ape a fost de 15-1.8cm/min. In urma tratamentului, se obtine un effluent limpede, incolor, inodor si cu grad redus de impurificare. Randamentul de reducere a TOC, functie de gradul de incarcare al apelor este dupa cum urmeaza: pentru coagulantul solid de tipul celui din exemplul 1 este 86-92%, pentru coagulantul solid de tipul celui din exemplul 2 este 85-94%, pentru coagulantul solid de tipul celui din exemplul 1 dar cu repetarea operatie de solubilizare ca in exemplul 2, este 90-94%,



REVEDICARI

Coagulant solid, partial solubil in solutii apoase, folosit pentru tratarea apelor uzate industriale incarcate cu hidrocarburi, pe baza de polimeri hidrolizati bazic obtinuti prin tratarea deseului de noroi rosu obtinut la fabricarea aluminei, intr-o operatie unitara sau repetata una pana la doua ori, cu o solutie acida de acid clorhidric 5-10 % exprimat in procente de greutate preparata prin diluarea acidului cu apa de spalare rezultata la operatia de spalare a reziduului final de noroi rosu rezultat in proces, caracterizati de un raport molar OH/M^{3+} cuprins intre 1,8-2,6 si un raport Cl / Al in domeniul 5,9-8,5, si pH final 1,5-3,5 suportati pe materiale zeolitice naturale activate fizico-chimic cu continut de faza activa zeolitica sub forma de clinoptilolit de cel putin 50%, iar raportul alcalii/ M^{3+} este 0,8-1, cu un continut variabil de compusi in produsul final cu formula generala $\text{M}^{3+}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ in care M^{3+} sunt fier si aluminiu.

Procedeul de obtinere a coagulantului solid pe baza de polimeri de aluminiu si fier hidrolizati bazic suportati pe materiale zeolitice naturale, definit in revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca** in reactia dintre noroiul rosu deseu de la fabricarea aluminei (uscat sau umed) si solutia apoasa de acid clorhidric cu concentratia 5-10% de greutate preparata prin diluarea acidului clorhidric cu apa de spalare rezultata in operatia de spalare a reziduului de noroi rosu rezultat in proces, timp de 0,5-2 ore, la 35-85°C si un raport solid:lichid 1:2-1:3 (exprimat in g/g0 se obtine, dupa o durata de maturare intre 3-7 zile la temperatura ambianta, un polimer hidrolizat bazic caracterizat de un raport molar OH/M^{3+} intre 1,8-2,6, un raport molar Cl/M^{3+} intre 5,9-8,5, Ph FINAL 1,5-3,5 si un continut de aluminiu exprimat ca element intre 5,1-12,5 g/l si fier intre 1 si 14,2 g/l, care este suportat pe un material zeolitic natural, activat fizico-chimic prin macinare avansata si separare gravitacionala cand se obtine o fractie cu granulatie sub 45 microni si tratare chimica cu o solutie apoasa de clorura de sodiu 1 M, sau fara activare chimica, caracterizat de un continut de faza activa zeolitica sub forma de clinoptilolit de cel putin 50% de greutate (calculat fata de solidul uscat) iar raportul alcalii / aluminiu este 0,8-1, optional se poate continua hidroliza bazica cu solutie alcalina de NaOH 0,5-1 M si solutie saturata de carbonat de sodiu pana la un pH final in solutia de hidroliza de cel mult 5,5, dupa care, materialul coagulant solid separat printr-o operatie obisnuita de separare solid:lichid (centrifugare, filtrare sub vid) este uscat in aer timp de 4-8 ore, la 50-58°C, cu obtinere in final a coagulantului solid cu un continut variabil de compusi in produsul final cu formula generala $\text{M}^{3+}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ in care M^{3+} sunt fier si aluminiu. Procedeul de obtinere a coagulantului solid pe baza de polimeri de aluminiu si fier hidrolizati bazic suportati pe materiale zeolitice naturale, definit in revendicarea 1, intr-o a doua varianta, **caracterizat prin aceea ca**, in masa de polimer hidrolizat bazic se disperseaza direct suportul de material zeolitic natural activat sau neactivat sub forma de pulbere fina cu o granulatie a particulelor sub 45 microni, dupa ce acesta este tratat in prealabil sub agitare cu o cantitate predeterminata de solvent sub forma de acetona si/sau amestec de acetona si alcool (etilic, izopropilic), optional solventul poate fi adaugat direct in masa de polimer hidrolizat bazic, urmata de o faza de uscare in aer la 50-58°C, timp de 8-16 ore, cu obtinere in final de coagulant solid cu un continut variabil de $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ in produsul final.

