



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 01025**

(22) Data de depozit: **18/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **STOICA LIGIA, ALEEA LUNCA SIRETULUI
NR.2, BL.A39, SC.C, ET.1, AP.34,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTIN CAROLINA,
STR. VULTURENI NR. 80, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NICOLAU MARGARETA,
ȘOS.GIURGIULUI NR.125, BL.4 A, SC.2,
ET.6, AP.53, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **NIȚOI INES,
STR. SERG. MAJ. CARA ANGHEL NR. 9,
BL. C56, AP. 10, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JPS 5561996; US 5102556;
**M. A. BARAKAT, "NEW TRENDS IN
REMOVING HEAVY METALS FROM
INDUSTRIAL WASTEWATER",
ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY,
VOL. 4, PP. 361-377, 2011**

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A IONILOR Fe (II, III)
DIN SISTEMELE APOASE REZULTATE DE LA OXIDAREA
PESTICIDELOR**



RO 129555 B1

1 Inventția se referă la un procedeu combinat de precipitare - flotație pentru
îndepărtarea ionilor Fe(II, III) din sistemele apoase ($10...300 \text{ mg Fe}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$) rezultate la
3 procesul de oxidare Fenton și/sau fotoFenton a pesticidelor organoclorurate monociclice
persistente, spre exemplu hexaclorciclohexan (ΣHCH), în general și lindan ($\gamma\text{-HCH}$), în
5 special. Procedeele propuse permit încadrarea conținutului ionilor Fe(II, III) în limitele stabilite
de legislația din România în vederea evacuării acestora în receptori naturali ($5,0 \text{ mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$
7 exprimat ca Fe total ionic conform NTPA 001/2005), concomitent cu recuperarea și
valorificarea acestora.

9 Fe(II) se folosește drept catalizator în reacția de oxidare a pesticidelor, reacție inițiată
de radicalii hidroxil generați în urma reacției rapide dintre Fe(II) și H_2O_2 . Obținerea radicalului
11 hidroxil este posibilă și dintr-o sare solubilă de Fe(III) în reacție cu H_2O_2 în două trepte: una
mai lentă, caracterizată de reacția dintre Fe(III) și H_2O_2 în exces, urmată de reacția rapidă
13 dintre Fe(II) și H_2O_2 . De aceea, ionii de fier se regăsesc în sistemele apoase post-oxidare
pesticide în concentrații ce depășesc valorile impuse de legislația în vigoare ($10...300 \text{ mg}$
15 $\text{Fe}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$). Aceste concentrații depind de varianta de oxidare selectată, de modul de
desfășurare al reacției și de alți factori: concentrația pesticidului, tipul ionilor de fier și
17 concentrația lor inițială, cantitatea de H_2O_2 , randamentul reacției și sursa UV folosită în cazul
reacției foto Fenton.

19 Ca urmare, se impune un procedeu de îndepărtare cu recuperarea Fe(II, III) din astfel
de sisteme apoase.

21 Ionii Fe(II, III) sunt oligoelemente (rol structural și funcțional), deficiența lor poate
determina în organismul uman anemii și tulburări hepatice, iar descărcarea acestora în apele
23 de suprafață în concentrații mari determină apariția unor fenomene nefavorabile (de
exemplu: schimbarea culorii, creșterea turbidității, alterarea proprietăților organoleptice,
25 depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă și efecte negative asupra organismelor
acvatice).

27 Există diferite procedee de îndepărtare a ionilor Fe(II, III) din medii lichide, care se
bazează pe specițiile acestora în sisteme apoase, diferite prin proveniență și forma chimică.
29 Procedeele uzuale folosite se prezintă în continuare.

Oxidarea Fe(II) \rightarrow Fe(III), se poate realiza prin aerare și, eventual, corecție de pH
31 [Patterson J.W., **Wastewater Treatment Technology**, Ann Arbor Science Publishers
Inc., 1975].

33 Precipitarea ca hidroxizi sau carbonați insolubili, urmată de decantare, este
considerată cea mai simplă variantă. Informațiile din literatură [Cheremisinoff N.P.,
35 **Handbook Water and Wastewater Treatment technologies**, Pollution Engineering,
Boston, Oxford, Auckland, Johannesburg, Melbourne, New Delhi, 2002, Clifford D.,
37 Subramonian S., Sorg T.J., „**Removing Dissolved Inorganic Contaminants from**
Water”, *Environmental Science Technology*, 20(11), 1986, 1072-1080] privind precipitarea
39 acestor ioni arată că, pentru neutralizarea apelor acide, se pot utiliza substanțe cu caracter
bazic, respectiv: oxizi alcalino-pământoși (CaO); hidroxizi alcalini și alcalino-pământoși
41 (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$); carbonați alcalini și alcalino-pământoși (Na_2CO_3 , CaCO_3) [Clifford D.,
Subramonian S., Sorg T.J., „**Removing Dissolved Inorganic Contaminants from**
43 **Water**”, *Environmental Science Technology*, 20(11), 1986, 1072-1080, Patterson J.W.,
Allen H.E., Scala J.J., „**Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutants**”, *J. Water*
45 **Pollut. Control Fed**, 49(12), 1977, 2397-2410]. Reactivitatea acestor materiale este variabilă
deoarece depinde de timpul necesar pentru neutralizare și pH-ul care poate fi atins la
47 echilibru. Folosirea calcarului sau varului reprezintă o alternativă ieftină cu dezavantajul
vehiculării unor volume mari de solid și eventual introducerea unei etape de filtrare.

RO 129555 B1

Combinarea precipitării cu neutralizarea mărește costul procedurii, iar de aceea varianta se aplică și în funcție de aciditatea soluției inițiale.	1
Schimbul ionic pe rășini cationice (Purolite C - 100 sau Amberlite IRN - 77) reprezintă varianta cea mai folosită, dar trebuie ținut seama și de dezavantajele acestui procedeu privind costul ridicat al schimbătorilor, colmatarea mecanică a rășinii, blocarea reversibilă/irreversibilă a capacității active [Macoveanu M. (coordonator), Bilba D., Bilba N., Gavrilescu M., Soreanu G., <i>Procese de schimb ionic în protecția mediului</i> , 2002, Ed. Matrix, București] și pregătirea laborioasă a schimbătorilor folosiți atât pentru procesul de schimb, cât și postprocedeu [Fu F., Wang Q., „ <i>Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A review</i> ”, <i>Journal of Environmental Management</i> 92, 2011, 407-418, Keller M., „ <i>Iron Removal by Ion Exchange: Standing on Solid Ground</i> ”, <i>Water Conditioning & Purification</i> , June 2004, 20-23]. Reținerea Fe(III) este menționată în Macoveanu M. (coordonator), Bilba D., Bilba N., Gavrilescu M., Soreanu G., <i>Procese de schimb ionic în protecția mediului</i> , 2002, Ed. Matrix, București și pe rășini chelatice iminodiacetice, ca și selectivitatea ionilor metalici din soluții, dependentă de valoarea pH.	3 5 7 9 11 13 15
Flotația precipitatelor pentru separarea Fe(III), atât prin precipitare cu Na ₂ S, colector butilxantat de sodiu la pH ≈ 8, unde Fe(III) a fost separat cu randament peste 99% [Zou Lian-Hua, Xue Yu-Liu, <i>Trans Nonferrous, Met.Soc.China</i> , 10, 2000, 106 (C.A.2000,133)]. Pentru Fe(III) se preferă precipitarea ca Fe(OH) ₃ , urmată de tratarea cu diferiți colectori, ca, de exemplu, hidrazide ale acizilor alifatici (C=8) [Zubareva G.I., s.a., <i>Zh. Prikl. Khim.</i> , 40 (3), 1998, 69/72 (CA., 1998, 128)]. Prin flotația soluțiilor rezultate de la prelucrarea hidrometalurgică a minereurilor de polisulfuri (colectori săruri de sodiu ale acizilor grași C ₁₀ - C ₁₆) s-au separat Fe(III), Zn(II), Co(II) și Ni(II) [Stoica L., <i>Flotația ionică și moleclară</i> , 1997, Ed. Didactică și Pedagogică, București].	17 19 21 23
Biosorbția ionilor Fe(III) pe zeolit de tip NaY modificat cu un film de bacterii (<i>Arthrobacter viscosus</i>), în domeniul de pH 5,5...8,5 cu un randament de îndepărtare %R = 98...100 [Silva B., Figueiredo H., Quintelas C, Neves I.C., Tavares T., „ <i>Iron and Chromium Removal from Binary Solutions of Fe(III) / Cr(III) and Fe(III) / Cr(VI) by Biosorbents Supported on Zeolites</i> ”, <i>Materials Science Forum</i> , 587-588, 2008, 463-467].	25 27 29
De asemenea, din JPS 5561996 este cunoscut un procedeu de tratare chimică a apelor uzate, cu un compus al calciului și un compus alcalin când este menționat hidroxidul de sodiu pentru precipitarea fosfaților și a metalelor grele sub formă de hidroxizi, urmată de aerare pentru transformarea hidroxidului feros în hidroxid feric. În US 5102556 este dezvoltat un procedeu de tratare a nămolului care conține hidroxid feric prin dizolvarea nămolului cu acid clorhidric, recuperarea clorurii ferice care este ulterior supusă reducerii pentru trecerea fierului de la fier (III) la fier (II), urmată de recircularea soluției feroase în procedeu inițial, sau de tratarea acesteia pentru a se obține pulbere de fier, iar M.A. Barakat “ <i>New trends in removing heavy metals from industrial wastewater</i> ”, <i>Arabian Journal of Chemistry</i> (2011) 4, 361-377 menționează precipitarea chimică a metalelor grele sub formă de hidroxizi, cu utilizarea unor agenți de precipitare, în special oxid de calciu sau carbonat de calciu.	31 33 35 37 39
Întrucât precipitarea este metoda cu cea mai largă aplicabilitate, se prezintă câteva limitări:	41
- hidroxizii insolubili se pot solubiliza dacă se modifică pH-ul;	43
- îndepărtarea unui amestec de ioni metalici nu este eficientă deoarece solubilitatea precipitatelor este diferită și dependentă de pH;	45
- în cazul cantităților mari de hidroxid rezultat la precipitare, eliminarea apei din acesta este dificilă datorită structurii amorfe a solidului;	47

RO 129555 B1

1 - procesul de precipitare nu este recomandat în cazul concentrațiilor variabile în ioni
metalici (apar dificultăți ale procesului de curgere);

3 - nămolul rezultat la precipitarea cu reactivi comuni are un conținut ridicat de apă,
care creează probleme la deshidratare și depozitare.

5 Față de metodele menționate în literatură, invenția propusă elimină dezavantajele
menționate prin aceea că aceasta cuprinde următoarele etape:

7 1) alcalinizarea sistemului apos care urmează a fi epurat la o valoare de $pH \approx 7$ prin
adăugare de NaOH 1 M sub agitare lentă, timp de 15 min, când are loc formarea $Fe(OH)_3$;

9 2) adăugarea succesivă, sub agitare lentă, a unui surfactant anionic, cum ar fi oleatul
de sodiu 0,05 M la un raport masic $C_{oleat} : C_{Fe(II,III)} = 0,01 : 1$, apoi a unui surfactant anionic, cum
11 ar fi poli(acrilamidă) la un raport masic $C_{Fe(III)} : C_{poliacrilamida} = 100 : 1$ cu continuarea agitării lente;

13 3) diluarea cu apă presurizată la $4 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, la un raport de diluție volumic de
 $V_{proba} : V_{apa} = 3 : 1$ la un timp de flotație de 10 min când la partea superioară a coloanei de
lichid se acumulează fierul;

15 4) colectarea mecanică a spumei, urmată de centrifugare pentru a se reduce volumul
de spumă la aproximativ $\frac{1}{2}$;

17 5) recuperarea ionilor de fier prin tratare cu HCl 25% timp de 15 min când se obține
o soluție apoasă de clorură ferică din care o parte se recirculă într-un nou ciclu de oxidare
19 Fenton sau fotoFenton a pesticidelor, iar cealaltă parte se valorifică ca agent de coagulare.
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

21 - eficiență - randamente ridicate ale separării cu scăderea concentrației ionilor de
interes sub limitele admise de legislația în vigoare;

23 - simplitate - regim simplu de reactivi, se lucrează la $pH = 7$ cu posibilitatea
recuperării și valorificării componentului extras;

25 - economicitate - re folosire reactivi, recirculare apă epurată;

27 - echipamente comune cu cele existente într-o stație modernă de tratare/epurare,
care necesită spații reduse putând fi folosite și în cazul altor poluanți;

29 - vehicularea unor volume mici de deșeu (spumă) și spații mici de depozitare a
acestuia.

Scopul invenției este îndepărtarea și recuperarea ionilor Fe(II) oxidați la Fe(III),
31 total/parțial din sistemele apoase rezultate la oxidarea avansată Fenton/fotoFenton a unor
pesticide organoclorurate monociclice persistente, de exemplu hexaclorociclohexan (ΣHCH),
33 în general, și lindan ($\gamma\text{-HCH}$), în special. În aceste soluții, concentrațiile fierului depășesc
limitele admise de legislație, fiind necesară aplicarea unui procedeu eficient de epurare.
35 Procedeu propus în cadrul invenției se caracterizează prin eficiență ridicată față de metodele
cunoscute (randamente de separare a Fe(II, III) până la 99,9%, astfel încât efluentul de la
37 flotație poate fi deversat în receptori naturali și/sau folosit parțial în recipientul de presurizare,
respectiv alte folosințe ale procesului. Fierul concentrat din spumă se recuperează: o parte
39 reintrodus într-un nou ciclu de oxidare avansată și/sau cealaltă parte folosit ca potențial
reactiv coagulant în alte procese, recircularea soluției de la centrifugarea spumei în
41 recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului, de exemplu preparare
soluții), costuri de exploatare reduse (folosirea reactivilor comuni ieftini, a instalației de
43 flotație, și necesitatea unui spațiu redus pentru amplasarea acesteia, fiind adaptabil și pentru
alte procese).

45 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este creșterea randamentului de epurare
(% Re [91,0, 99,9]), reducerea timpului de prelucrare (30 min), concomitent cu scăderea
47 costurilor de operare prin folosirea unor materiale indigene, doze scăzute de reactivi,
economie de apă prin recircularea soluțiilor rezultate de la centrifugarea spumei și/sau

RO 129555 B1

folosirea unei părți din efluentul post flotație în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții), obținerea unui volum mic de spumă (nămol) decât în cazul procedurii clasice precipitare-decantare, care, prin prelevare și prelucrare (centrifugare și solubilizare cu HCl 25%), permite parțial recircularea FeCl_3 aq; o parte într-un nou ciclu de oxidare avansată Fenton și/sau fotoFenton a pesticidelor prezente în apa uzată, iar cealaltă parte se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Procedeu de îndepărtare cu recuperarea Fe(II) oxidat la Fe(III) total/parțial din sisteme apoase rezultate la procesul de oxidare Fenton/fotoFenton a pesticidelor organoclorurate monociclice persistente, de exemplu hexaclorciclohexan (ΣHCH), în general, și lindan ($\gamma\text{-HCH}$), în special, conform invenției, constă în aceea că în soluția cu un conținut cuprins între 10...300 mg $\text{Fe}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$ se adaugă reactiv de precipitare, NaOH 1M sub agitare lentă (≥ 200 ture $\cdot \text{min}^{-1}$), timp de 15 min, pentru corecția pH de la 2,0...2,5 până la $\approx 7,0$. Soluția cu hidroxidul de fier obținut se contactează apoi cu surfactantul anionic, NaOL 0,05 M sub agitare lentă, la raport molar $[\text{C}_{\text{NaOL}}]:[\text{C}_{\text{Fe(III)}}] = 10^{-2}:1$, timp de contactare 3 min, după care se mai adaugă un flocluant slab anionic (de exemplu poli(acrilamidă) FR2510 0,01%) la raport masic ($[\text{C}_{\text{Fe(III)}}]:[\text{C}_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată, în prealabil, la $4 \cdot 10^5 \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, raportul volumic $V_{\text{proba}}:V_{\text{apa}} = 3:1$, timp de flotație de 10 min, când la partea superioară a coloanei de lichid se acumulează spuma formată cu un volum de maximum 44,4 ml $\cdot \text{L}^{-1}$ soluție prelucrată prin flotație, care se prelevează mecanic, apoi prin centrifugare are loc deshidratarea și reducerea volumului de spumă la circa 1/2 din cel inițial. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții). Urmează solubilizarea spumei în HCl 25%, timp de 15 min, din care rezultă FeCl_3 aq, o parte este recirculată într-un nou ciclu de oxidare avansată Fenton și/sau fotoFenton a pesticidelor prezente în apa uzată, iar cealaltă parte se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Prin prezenta invenție, apa epurată (efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții).

În continuare sunt prezentate 8 exemple de realizare a invenției, care au concentrații de fier regăsite în probele reale rezultate la oxidarea Fenton și/sau fotoFenton a sistemelor apoase cu conținut de hexaclorciclohexan (ΣHCH), în general, și lindan ($\gamma\text{-HCH}$), în special.

Exemplul 1

Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de 17,14 mg $\text{Fe(II,III)} \cdot \text{L}^{-1}$ se contactează timp de 15 min la o viteză de agitare lentă de maximum 200 ture $\cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un pH = 7. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[\text{C}_{\text{NaOL}}]:[\text{C}_{\text{Fe(II,III)}}] = 10^{-2}:1$, timp de contactare 3 min și, în continuare, cu flocluant slab anionic poli(acrilamidă) FR2510 0,01% la raport masic ($[\text{C}_{\text{Fe(II,III)}}]:[\text{C}_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la $4 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ la raportul volumic $V_{\text{proba}}:V_{\text{apa}} = 3:1$. După un timp de flotație de 10 min la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $99,9\% \pm 0,0\%$, iar la $P = 99\%$, $99,9 \pm \pm 0,02\%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este sub limita de detecție a aparatului de măsură (AAS - SOLARIS WFX - 210). Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă ($\sim 2,4 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa 1/2 din volumul inițial. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de

RO 129555 B1

1 exemplu preparare soluții). Apa epurată (efluentul rezultat la flotație) este deversată în
receptori naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale
3 procesului. Spuma rezultată se solubilizează cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte
este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică
5 ca agent coagulant în alte procese.

Exemplul 2

7 Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton a lindanului din soluții inițiale
sintetice, cu un conținut de 155,0 mg Fe(II,III) L⁻¹ se contactează timp de 15 min la o viteză
9 de agitare lentă de maximum 200 ture · min⁻¹ cu NaOH 1M până la un pH = 7. Urmează
contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar [C_{NaOL}]:[C_{Fe(II, III)}] = 10⁻²:1, timp
11 de contactare 3 min și, în continuare, cu floclant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01%
la raport masic ([C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1), continuându-se agitarea lentă încă 2 min. Proba
13 astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la
4 · 10⁵ N · m⁻² la raportul volumic V_{proba}:V_{apa} = 3:1. După un timp de flotație de 10 min la
15 probabilitatea P = 95%, randamentul de îndepărtare a fierului este 99,6 ± 0,01%, iar la P =
= 99%, 99,6 ± 0,02%. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este C_{Fe total} = 0,56 mg ·
17 L⁻¹. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid
într-un volum de spumă (~ 20,4 ml · L⁻¹) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin
19 centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa 1/2 din volumul inițial. Soluția
rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare și,
21 respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții). Apa epurată
(efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori naturali și/sau recirculată parțial în
23 recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului. Spuma rezultată se solubilizează
cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte este recirculată la etapa de oxidare avansată
25 a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Exemplul 3

27 Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton a lindanului din soluții inițiale
sintetice, cu un conținut de 295,2 mg Fe(II,III) L⁻¹ se contactează timp de 15 min la o viteză
29 de agitare lentă de maximum 200 ture · min⁻¹ cu NaOH 1M până la un pH = 7. Urmează
contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar [C_{NaOL}]:[C_{Fe(II, III)}] = 10⁻²:1, timp de
31 contactare 3 min și, în continuare, cu floclant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la
raport masic ([C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1), continuându-se agitarea lentă încă 2 min. Proba astfel
33 condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la 4 · 10⁵ N · m⁻²
la raportul volumic V_{proba}:V_{apa} = 3:1. După un timp de flotație de 10 min la probabilitatea P =
35 = 95%, randamentul de îndepărtare a fierului este 98,4 ± 0,01%, iar la P = 99%), 98,4 ±
0,02%. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este C_{Fe total} = 4,87 mg · L⁻¹. Fierul
37 îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum
de spumă (~ 44,4 ml · L⁻¹) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare
39 pentru deshidratare și reducerea volumului la circa 1/2 din volumul inițial. Soluția rezultată de
la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte
41 folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții). Apa epurată (efluentul rezultat la
flotație) este deversată în receptori naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de
43 presurizare și în alte folosințe ale procesului. Spuma rezultată se solubilizează cu HCl 25%,
timp de 15 min, din care o parte este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate
45 cu pesticide și restul se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Exemplul 4

47 Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare fotoFenton a lindanului din soluții inițiale
sintetice, cu un conținut de 51,7 mg Fe(II,III) L⁻¹, se contactează timp de 15 min la o viteză
49 de agitare lentă de maximum 200 ture · min⁻¹ cu NaOH 1M până la un pH = 7. Urmează
contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar [C_{NaOL}]:[C_{Fe(II,III)}] = 10⁻²:1, timp de

RO 129555 B1

contactare 3 min și, în continuare, cu floclant slab anionic poli-acrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1$), continuându-se agitare lentă încă 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la $4 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ la raportul volumic $V_{\text{proba}}:V_{\text{apa}} = 3:1$. După un timp de flotație de 10 min, la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $95,7 \pm 0,01\%$, iar la $P = 99\%$, $95,7 \pm 0,02\%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{Fe\text{ total}} = 2,25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă ($\sim 6,8 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa 1/2 din volumul inițial. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții). Apa epurată (efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului. Spuma rezultată se solubilizează cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Exemplul 5

Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare fotoFenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de $154,0 \text{ mg Fe(II,III)} \cdot \text{L}^{-1}$, se contactează timp de 15 min la o viteză de agitare lentă de maximum $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} = 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}]:[C_{Fe(II,III)}] = 10^{-2}:1$, timp de contactare 3 min și, în continuare, cu floclant slab anionic poli-acrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1$), continuându-se agitare lentă încă 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la $4 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ la raportul volumic $V_{\text{proba}}:V_{\text{apa}} = 3:1$. După un timp de flotație de 10 min, la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $99,2 \pm 0,01\%$, iar la $P = 99\%$, $99,2 \pm 0,02\%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{Fe\text{ total}} = 1,29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă peliculară ($\sim 20,3 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa 1/2 din volumul inițial. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții). Apa epurată (efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului. Spuma rezultată se solubilizează cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Exemplul 6

Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare fotoFenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de $205,0 \text{ mg Fe(II,III)} \cdot \text{L}^{-1}$, se contactează timp de 15 min la o viteză de agitare lentă de maximum $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} = 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{NaOL}]:[C_{Fe(II,III)}] = 10^{-1}:1$, timp de contactare 3 min și, în continuare, cu floclant slab anionic poli-acrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1$), continuându-se agitare lentă încă 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la $4 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ la raportul volumic $V_{\text{proba}}:V_{\text{apa}} = 3:1$. După un timp de flotație de 10 min, la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $99,9 \pm 0,01\%$, iar la $P = 99\%$, $99,9 \pm 0,02\%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{Fe\text{ total}} = 0,10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă peliculară ($\sim 28,2 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$) care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa 1/2 din volumul inițial.

RO 129555 B1

1 Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial în recipientul de presurizare
și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții). Apa epurată
3 (efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori naturali și/sau recirculată parțial în
recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului. Spuma rezultată se solubilizează
5 cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte este recirculată la etapa de oxidare avansată
a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

7 Exemplul 7

Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton solar a Σ HCH din ape uzate
9 prelevate din puțul de control al SC OLTQUINO SA, amplasată în cadrul platformei chimice
Râmnicu Vâlcea, cu un conținut de 25,0 mg Fe(II,III) L⁻¹, se contactează timp de 15 min la
11 o viteză de agitare lentă de maximum 200 ture · min⁻¹ cu NaOH 1M până la un pH \approx 7.
Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar [C_{NaOL}]:[C Fe(II, III)]
13 = 10⁻²:1, timp de contactare 3 min și, în continuare, cu floculant slab anionic poliacrilamidic
FR2510 0,01% la raport masic ([C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1), continuându-se agitarea lentă încă
15 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în
prealabil la 4 · 10⁵ N · m⁻² la raportul volumic V_{proba}:V_{apa} 3:1. După un timp de flotație de
17 10 min, la probabilitatea P = 95%, randamentul de îndepărtare a fierului este 91,7 ± 0,01%,
iar la P = 99%, 91,7 ± 0,02%. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este C_{Fe total} =
19 = 2,70 mg · L⁻¹. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei
de lichid într-un volum de spumă peliculară (~ 3,7 ml · L⁻¹), spumă care se prelevează
21 mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la
circa 1/2 din volumul inițial. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial
23 în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu
preparare soluții). Apa epurată (efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori
25 naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale
procesului. Spuma rezultată se solubilizează cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte
27 este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică
ca agent coagulant în alte procese.

29 Exemplul 8

Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton solar a Σ HCH din ape uzate
31 prelevate din puțul de control al SC OLTQUINO SA, amplasată în cadrul platformei chimice
Râmnicu Vâlcea, cu un conținut de 50,0 mg Fe(II,III) L⁻¹, se contactează timp de 15 min la
33 o viteză de agitare lentă de maximum 200 ture · min⁻¹ cu NaOH 1M până la un
pH \approx 7. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar
35 [C_{NaOL}]:[C_{Fe(II, III)}] = 10⁻²:1, timp de contactare 3 min și, în continuare, cu floculant slab anionic
poliacrilamidic FR2510. 0,01% la raport masic ([C_{Fe(III)}]:[C_{FR2510}] = 100:1), continuându-se
37 agitarea lentă încă 2 min. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă
presurizată în prealabil la 4 · 10⁵ N · m⁻² la raportul volumic V_{proba}:V_{apa} = 3:1. După un timp
39 de flotație de 10 min, la probabilitatea P = 95%), randamentul de îndepărtare a fierului este
97,0 ± 0,01% iar la P = 99%, 97,0 ± 0,02%. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este
41 C_{Fe total} = 1,50 mg · L⁻¹. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a
coloanei de lichid într-un volum de spumă peliculară (~ 6,8 ml · L⁻¹) care se prelevează
43 mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la
circa 1/2 din volumul inițial. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei se recirculă parțial
45 în recipientul de presurizare și, respectiv, în alte folosințe ale procesului (de exemplu
preparare soluții). Apa epurată (efluentul rezultat la flotație) este deversată în receptori
47 naturali și/sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale
procesului. Spuma rezultată se solubilizează cu HCl 25%, timp de 15 min, din care o parte
49 este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică
ca agent coagulant în alte procese.

RO 129555 B1

Revendicări

1. Procedeu de recuperare a ionilor de Fe(II) oxidați la Fe(III) total/parțial prin precipitare-flotare din sistemele apoase rezultate de la oxidarea avansată Fenton și/sau fotoFenton a pesticidelor de tip hexaclorciclohexan, în special lindan, **caracterizat prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape:**
- 1) alcalinizarea sistemului apos care urmează a fi epurat la o valoare de $pH \approx 7$ prin adăugare de NaOH 1 M sub agitare lentă, timp de 15 min, când are loc formarea $Fe(OH)_3$;
 - 2) adăugarea succesivă, sub agitare lentă, a unui surfactant anionic, cum ar fi oleatul de sodiu 0,05 M la un raport masic $C_{oleat}:C_{Fe(II,III)} = 0,01:1$, apoi a unui surfactant anionic cum ar fi, poliacrilamidă la un raport masic $C_{Fe(III)}:C_{poliacrilamida} = 100:1$ cu continuarea agitării lente;
 - 3) diluarea cu apă presurizată la $4 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, la un raport de diluție volumic de $V_{proba}:V_{apa} = 3:1$ la un timp de flotație de 10 min când la partea superioară a coloanei de lichid se acumulează fierul;
 - 4) colectarea mecanică a spumei urmată de centrifugare pentru a se reduce volumul de spumă la aproximativ $\frac{1}{2}$;
 - 5) recuperarea ionilor de fier prin tratare cu HCl 25% timp de 15 min, când se obține o soluție apoasă de clorură ferică din care o parte se recirculă într-un nou ciclu de oxidare Fenton sau fotoFenton a pesticidelor, iar cealaltă parte se valorifică ca agent de coagulare.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția rezultată de la centrifugarea spumei este parțial recirculată în etapa 3, sau în alte etape ale procedurii.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** o parte din soluția de clorură ferică obținută se recirculă într-un nou ciclu de oxidare Fenton sau fotoFenton a pesticidelor, iar cealaltă parte se valorifică ca agent de coagulare.

