



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 01025

(22) Data de depozit: 18.12.2012

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. 6/2014

(71) Solicitant:
• 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. 4A, 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

(54) PROCEDEU COMBINAT DE ÎNDEPĂRTARE A IONILOR FE
(II, III) DIN SISTEME APOASE POSTOXIDARE PESTICIDE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a ionilor de Fe (II, III) din sisteme apoase, provenite de la procese de oxidare avansată a unor pesticide. Procedeu conform invenției constă în contactarea sistemului apos, având un conținut de Fe_{total} de 10...300 mg/l, cu un reactiv de precipitare NaOH 1 M, sub agitare lentă, timp de 15 min, până la $pH = 7$, soluția cu hidroxid de

fier se condiționează cu oleat de sodiu și poliacrilamidă, se diluează cu apă sub presiune, din care se separă prin flotație Fe_{total} , concentrându-se în spumă, care, în continuare, se solubilizează cu HCl timp de 15 min, din care se obține o soluție apoasă de $FeCl_3$.

Revendicări: 6

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).



PROCEDEU COMBINAT DE ÎNDEPĂRTARE A IONILOR Fe(II, III) DIN SISTEME APOASE POSTOXIDARE PESTICIDE

Invenția 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 procesul de oxidare Fenton și / sau fotoFenton a pesticidelor organoclorurate monociclice persistente, spre exemplu hexaclorociclohexan (ΣHCH), în general și lindan ($\gamma\text{-HCH}$), în special. Procedeu propus permite încadrarea conținutului ionilor Fe(II, III) în limitele stabilite de legislația din România în vederea evacuării acestora în receptori naturali ($5,0 \text{ mg Fe} \cdot \text{L}^{-1}$ exprimat ca Fe total ionic conform NTPA 001/2005) concomitent cu recuperarea și valorificarea acestora.

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 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 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 ($10 - 300 \text{ mg Fe}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$). Aceste concentrații depind de varianta de oxidare selectată, de modul de desfășurare al reacției și alți factori: concentrația pesticidului, tipul ionilor de fier și concentrația lor inițială, cantitatea de H_2O_2 , randamentul reacției și sursa UV folosită în cazul reacției foto Fenton.

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

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 de suprafață în concentrații mari determină apariția unor fenomene nefavorabile (ex. schimbarea culorii, creșterea turbidității, alterarea proprietăților organoleptice, depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă și efecte negative asupra organismelor acvatice).

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

Oxidarea Fe(II) \rightarrow Fe(III), se poate realiza prin aerare și eventual corecție de pH [1];

Precipitarea ca hidroxizi sau carbonați insolubili urmată de decantare fiind considerată cea mai simplă variantă. Informațiile din literatură [2, 3] privind precipitarea 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 (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$); carbonați alcalini și alcalino-pământoși (Na_2CO_3 , CaCO_3) [3, 4]. Reactivitatea acestor materiale este variabilă deoarece depinde de timpul necesar pentru neutralizare și pH-ul care poate fi atins la echilibru. Folosirea calcarului sau varului reprezintă o alternativă ieftină cu dezavantajul vehiculării unor volume mari de solid și eventual introducerea unei etape de filtrare. Combinarea precipitării cu neutralizarea, mărește costul procedurii, de aceea varianta se aplică și în funcție de aciditatea soluției inițiale.

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 / ireversibilă a capacității active [5] și pregătirea laborioasă a schimbătorilor folosiți atât pentru procesul de schimb cât și postprocedeu [6, 7]. Reținerea Fe(II) este menționată în [5] și pe rășini chelatice iminodiacetice, ca și selectivitatea ionilor metalici din soluții dependentă de valoarea pH.



Flotația precipitatelor pentru separarea Fe(III), atât prin precipitare cu Na₂S, colector butilxantat de sodiu la pH ~ 8, unde Fe(III) a fost separat cu randament peste 99 % [8]. 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) [9]. Prin flotația soluțiilor rezultate de la prelucrarea hidrometalurgică a minereurilor de polisulfuri (colectori săruri de sodiu ale acizilor grași C₁₀ - C₁₆) s-au separat Fe(III), Zn(II), Co(II) și Ni(II) [10].

Biosorbția ionilor Fe(III) pe zeolit de tip NaY modificat cu un film de bacterii (*Arthrobacter viscosus*), în domeniul de pH 5,5 - 8,5 cu un randament de îndepărtare %R = 98 - 100 [11].

Întrucât precipitarea este metoda cu cea mai largă aplicabilitate se prezintă câteva limitări:

- hidroxizii insolubili se pot solubiliza dacă se modifică pH-ul;
- îndepărtarea unui amestec de ioni metalici nu este eficientă deoarece solubilitatea precipitatelor este diferită și dependentă de pH;
- în cazul cantităților mari de hidroxid rezultat la precipitare eliminarea apei din acesta este dificilă datorita structurii amorfe a solidului;
- procesul de precipitare nu este recomandat în cazul concentrațiilor variabile în ioni metalici (apar dificultăți ale procesului de curgere);
- nămolul rezultat la precipitarea cu reactivi comuni are un conținut ridicat de apă, care creează probleme la deshidratare și depozitare.

Față de metodele menționate în literatură, invenția propusă elimină dezavantajele menționate și se caracterizează prin:

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

-**simplitate**-regim simplu de reactivi, se lucrează la pH \cong 7 cu posibilitatea recuperării și valorificării componentului extras;

-**economicitate** - refolosire reactivi, recirculare apă epurată;

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

-**vehicularea unor volume mici** de deșeu (spuma) și **spații mici de depozitare** a acestuia.

Scopul invenției este îndepărtarea și recuperarea ionilor Fe(II) oxidați la Fe(III), total/parțial din sistemele apoase rezultate la oxidarea avansată Fenton / fotoFenton a unor pesticide organoclorurate monociclice persistente, spre exemplu hexaclorciclohexan (Σ HCH), în general și lindan (γ -HCH), în special. În aceste soluții concentrațiile fierului depășesc limitele admise de legislație, fiind necesară aplicarea unui procedeu eficient de epurare. 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 flotație poate fi deversat în receptori naturali și / sau folosit parțial în recipientul de presurizare respectiv alte folosințe ale procesului**. Fierul concentrat din spuma se recuperează: o parte 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 recipientul de presurizare și respectiv în alte folosințe ale procesului, de exemplu preparare soluții), *costuri de exploatare reduse* (folosirea reactivilor comuni, reducerea a instalației de flotație și necesitatea unui spațiu redus pentru amplasarea acesteia, fiind adaptabil și pentru alte procese).



AM

Problema tehnica pe care o rezolvă invenția este creșterea randamentului de epurare (%R ∈ [91,0, 99,9]), reducerea timpului de prelucrare (30 min.), concomitent cu scăderea 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 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 FeCl₃ 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.

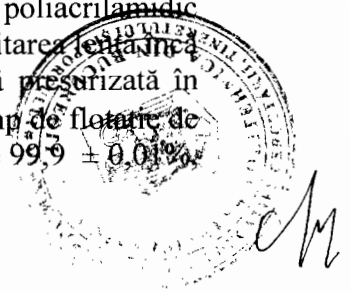
Descrierea procedurii propus

Procedura 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, spre exemplu hexaclorociclohexan (ΣHCH), în general și lindan (γ-HCH), în special, conform invenției, constă în aceea că în soluția cu un conținut cuprins între 10 - 300 mg Fe_{total} · L⁻¹, se adaugă reactiv de precipitare, NaOH 1M sub agitare lentă (≥ 200 ture · min⁻¹), timp de 15 minute pentru corecția pH de la 2,0 - 2,5 până la ≈ 7,0. Soluția cu hidroxidul de fier obținut se contactează apoi cu surfactantul anionic, NaOL 0,05M sub agitare lentă, la raport molar [C_{NaOL}] : [C_{Fe(III)}] = 10⁻² : 1, timp de contactare 3 minute, după care se mai adaugă un flocculant slab anionic (de ex: poli(acrilamidă) FR2510 0,01%) la raport masic ([C_{Fe(III)}] : [C_{FR2510}] = 100 : 1) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată, în prealabil, la 4 · 10⁵ N · m⁻², raportul volumic V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1, timp de flotație de 10 minute, când la partea superioară a coloanei de lichid se acumulează spuma formată cu un volum maxim de 44,4 ml · L⁻¹ soluție prelucrată prin flotație, care se prelevează mecanic, apoi prin centrifugare are loc deshidratarea și reducerea volumului de spumă la circa ½ 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 minute, din care rezultă FeCl₃ aq și 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, exemple care au concentrații de fier regăsite în probele reale rezultate la oxidarea Fenton și / sau fotoFenton a sistemelor apoase cu conținut de hexaclorociclohexan (ΣHCH), în general și lindan (γ-HCH), în special.

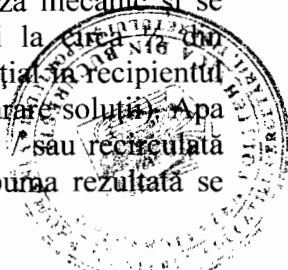
Exemplul 1. Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de 17,14 mg Fe(II,III) L⁻¹ se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim 200 ture · min⁻¹ cu NaOH 1M până la un pH ≈ 7. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar [C_{NaOL}] : [C_{Fe(II, III)}] = 10⁻² : 1, timp de contactare 3 minute și în continuare cu flocculant slab anionic poli(acrilamidă) FR2510 0,01% la raport masic ([C_{Fe(III)}] : [C_{FR2510}] = 100:1) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. Proba astfel condiționată se diluează în celula de flotație cu apă presurizată în prealabil la 4 · 10⁵ N · m⁻² la raportul volumic V_{probă} : V_{apă} = 3 : 1. După un timp de flotație de 10 minute la probabilitatea P = 95%, randamentul de îndepărtare a fierului este 99,9 ± 0,01%.



iar la $P = 99\%$, $99,9 \pm 0,02\%$. 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 ($\sim 2,4 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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 2. Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de $155,0 \text{ mg Fe(II,III)} \text{ L}^{-1}$ se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu floclulant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $99,6 \pm 0,01 \%$, iar la $P = 99\%$, $99,6 \pm 0,02 \%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{\text{Fe total}} = 0,56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă ($\sim 20,4 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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 3. Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de $295,2 \text{ mg Fe(II,III)} \text{ L}^{-1}$ se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu floclulant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $98,4 \pm 0,01 \%$, iar la $P = 99\%$, $98,4 \pm 0,02 \%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{\text{Fe total}} = 4,87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă ($\sim 44,4 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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

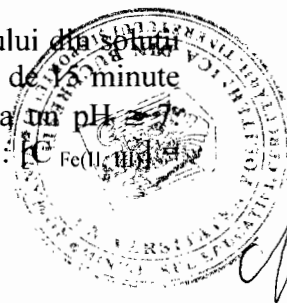


solubilizează cu HCl 25%, timp de 15 minute, din care o parte este recirculată la etapa de oxidare avansată a apei uzate cu pesticide și restul se valorifică ca agent coagulant în alte procese.

Exemplul 4. Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare fotoFenton a lindanului din soluții inițiale sintetice, cu un conținut de $51,7 \text{ mg Fe(II,III) L}^{-1}$, se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu flocculant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, 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 $C_{\text{Fe total}} = 2,25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă ($\sim 6,8 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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 $154,0 \text{ mg Fe(II,III) L}^{-1}$, se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu flocculant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, 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 $C_{\text{Fe total}} = 1,29 \text{ mg L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă peliculară ($\sim 20,3 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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 $205,0 \text{ mg Fe(II,III) L}^{-1}$, se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu flocculant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, 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 $C_{\text{Fe total}} = 1,29 \text{ mg L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă peliculară ($\sim 20,3 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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.



$10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu floclulant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{Fe(III)}] : [C_{FR2510}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, 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 ($\sim 28,2 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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 7. Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton solar a ΣHCH din ape uzate prelevate din puțul de control al SC OLTQUINO SA, amplasată în cadrul platformei chimice Râmnicu Vâlcea, cu un conținut de $25,0 \text{ mg Fe(II,III)} \text{ L}^{-1}$, se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu floclulant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $91,7 \pm 0,01\%$, iar la $P = 99\%$, $91,7 \pm 0,02\%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{Fe \text{ total}} = 2,70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Fierul îndepărtat din soluție se concentrează la partea superioară a coloanei de lichid într-un volum de spumă peliculară ($\sim 3,7 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa $\frac{1}{2}$ 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 minute, 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 8. Sistemul apos rezultat la procesul de oxidare Fenton solar a ΣHCH din ape uzate prelevate din puțul de control al SC OLTQUINO SA, amplasată în cadrul platformei chimice Râmnicu Vâlcea, cu un conținut de $50,0 \text{ mg Fe(II,III)} \text{ L}^{-1}$, se contactează timp de 15 minute la o viteză de agitare lentă de maxim $200 \text{ ture} \cdot \text{min}^{-1}$ cu NaOH 1M până la un $\text{pH} \cong 7$. Urmează contactarea sub agitare lentă cu NaOL 0,05M la raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute și în continuare cu floclulant slab anionic poliacrilamidic FR2510 0,01% la raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100:1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. 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 $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$. După un timp de flotație de 10 minute, la probabilitatea $P = 95\%$, randamentul de îndepărtare a fierului este $97,0 \pm 0,01\%$, iar la $P = 99\%$, $97,0 \pm 0,02\%$. Concentrația remanentă a Fe total în efluent este $C_{Fe \text{ total}}$



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), spumă care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului la circa ½ 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 minute, 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.



[Handwritten signature]

Revendicări

1. Procedeu combinat precipitare - flotație propus pentru îndepărtarea cu recuperarea Fe(II) oxidați la Fe(III) total / parțial din sisteme apoase rezultate la oxidarea avansată Fenton și / sau fotoFenton pesticide organoclorurate monociclice cu persistență, spre exemplu hexaclorciclohexan (Σ HCH), în general și lindan (γ -HCH), în special, este caracterizat prin aceea că în scopul asigurării unei eficiențe de separare $\%R \in [91,0, 99,9]$, soluția ce urmează a fi epurată având un conținut de $10 - 300 \text{ mg Fe}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0 - 2,5$ este corectată până la $\text{pH} \cong 7$ cu NaOH 1M, sub agitare lentă ($\geq 200 \text{ ture min}^{-1}$), timp de 15 minute, etapă în care se formează hidroxidul de Fe(III) întrucât Fe(II) s-a dovedit a fi absent în testele efectuate. Soluția cu hidroxidul de fier obținut se contactează în continuare, sub agitare lentă, succesiv, cu un surfactant anionic, spre exemplu oleat de sodiu (NaOL 0,05 M), la un raport molar $[C_{\text{NaOL}}] : [C_{\text{Fe(II, III)}}] = 10^{-2} : 1$, timp de contactare 3 minute, apoi cu un reactiv floclulant slab anionic (de exemplu poli(acrilamidă) FR2510 0,01%) la un raport masic ($[C_{\text{Fe(III)}}] : [C_{\text{FR2510}}] = 100 : 1$) continuându-se agitarea lentă încă 2 minute. Soluția astfel condiționată se diluează în celula de flotație (aparatur separator) cu apă presurizată, în prealabil, la $4 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (rezultată din apa epurată într-un ciclu anterior), la raportul de diluție volumic $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 3 : 1$ la un timp de flotație de 10 minute, când la partea superioară a coloanei de lichid se acumulează fierul concentrat în spuma formată, care se prelevează mecanic și se prelucrează prin centrifugare pentru deshidratare și reducerea volumului de spuma la circa $\frac{1}{2}$ din cel inițial.
2. Apa epurată (efluentul rezultat la flotație) conform revendicării 1, este deversată în receptori naturali, îndeplinind condițiile de calitate impuse de legislația în vigoare și / sau recirculată parțial în recipientul de presurizare și în alte folosințe ale procesului (de exemplu preparare soluții).
3. Soluția rezultată de la centrifugarea spumei conform revendicării 1, se recirculă parțial în recipientul de presurizare și respectiv în alte folosințe ale procesului.
4. Recuperarea ionilor metalici îndepărtați conform revendicării 1, se realizează prin solubilizarea spumei cu HCl 25%, timp de 15 minute cu obținerea unei soluții de $\text{FeCl}_3 \text{ aq}$.
5. Soluția $\text{FeCl}_3 \text{ aq}$ obținută conform revendicării 4, o parte se recirculă într-un nou ciclu de oxidare avansată Fenton și / sau fotoFenton a pesticidelor prezente în sistemul apos, iar cealaltă parte se valorifică ca agent coagulant în alte procese.
6. Prin procedeul folosit conform revendicării 1 și îndeplinirea revendicărilor 2, 3, 4 și 5 se realizează în bune condiții scopul invenției propuse, fără inducerea unei poluări suplimentare a sistemelor apoase studiate.



Handwritten signature or initials.