



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00242**

(22) Data de depozit: **06/04/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2021** BOPI nr. **11/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE- DEZVOLTARE PENTRU  
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ - INCD ECOIND,  
DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI NR.71-73,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **DINU LAURENȚIU RĂZVAN,  
STR. CERNIȘOARA NR. 21-25, BL. 60,  
AP. 15, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **COSMA CRISTIANA,  
STR.SERG.LĂȚEA GHEORGHE NR.18,  
BL.C 37, SC.A, ET.6, AP.40, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PĂTROESCU ION VIOREL,  
STR. FOCȘANI NR.6, BL.M 196, AP.50,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BĂDESCU VALERIU ROBERT,  
PRELUNGIREA FERENTARI NR. 45,  
AP. 20, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BUMBAC COSTEL, STR.BÂRSĂNEȘTI  
NR.6, BL.154, SC.2, ET.6, AP.68,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PASCU LEOANA FLORENTINA,  
STR. PLUTONIER RADU GHEORGHE  
NR.38, BL.VN8, PARTER, AP.3, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LEHR BLAZIU CAROL,  
STR. NICOLAE CARAMFIL NR. 50, BL. 11A,  
SC. 1, AP. 10, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**L. DINU, M. ȘTEFĂNESCU, V.  
PĂTROESCU, C. COSMA, I. CRISTEA, V.  
BĂDESCU, M. ALEXIE, "TRIALS FOR THE  
IMPROVEMENT OF THE ETTRINGITE  
PROCESS FOR THE MINE WATER  
TREATMENT", JOURNAL OF  
ENVIROMENTAL PROTECTION AND  
ECOLOGY, No. 1, VOL. 17, PP. 83-93,  
2016; EP 2955161 A1; WO 98/55405 A1**

(54) **PROCEDEU DE EPURARE A APELOR UZATE PRIN  
SEPARAREA IONULUI SULFAT CA ETRINGIT CU PRODUȘI  
HIDROXILAȚI AI ALUMINIULUI RECUPERAȚI DIN APĂ**



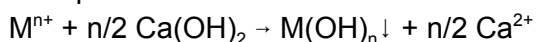
# RO 131327 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de epurare a apelor uzate acide și anume ape de  
2 mină sau ape uzate industriale în vederea reducerii rezidului filtrat și îndepărtării parțiale  
3 a ionului sulfat asociat cu magneziu, calciu și metale grele și, în mod specific, cu aluminiu.

4 Din punct de vedere cantitativ, apele de mină și apele uzate industriale provenite din  
5 activități metalurgice și acoperiri galvanice, cu valori pH mai mici de 3,5, pot conține poluanți  
6 având concentrații care variază în intervale destul de largi: ioni sulfat 1500...20000 mg/L,  
7 calciu 50...500 mg/L, magneziu 50...1000 mg/L, metale grele 200...10000 mg/L și, în unele  
8 cazuri, pot conține și cantități semnificative de aluminiu, mai mari de 70 mg/L.

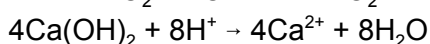
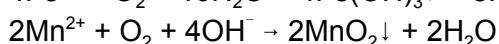
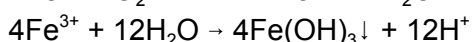
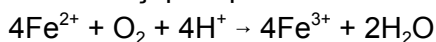
9 Este cunoscut că procedeul cel mai aplicat, convențional, de epurare a acestui tip de  
10 ape uzate este tratarea cu hidroxid de calciu, carbonat de calciu și combinații ale acestora,  
11 la pH = 7,0...10,5, cu agitare și aerare, urmată de separarea solidelor prin sedimentare  
12 (decantare) sau/și filtrare. Acest procedeu permite precipitarea metalelor grele, aluminiului  
13 și magneziului, precum și a unei cantități de ioni sulfat, dar numai până la concentrații  
14 remanente nu mai mici de 1500 mg/L, separați sub formă de sulfat de calciu dihidrat (gips).  
15 Precipitarea ionilor sulfat sub formă de sulfat de calciu este limitată de solubilitatea gipsului,  
16  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și a hidroxidului de calciu. Procesul de tratare poate fi descris de următoarele  
17 reacții:

18 Precipitarea metalelor

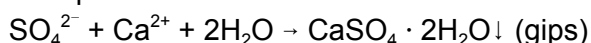


(M =  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  etc.)

20 Oxidarea și precipitarea unor metale grele



26 Precipitarea sulfatului de calciu



28 Precipitarea gipsului este însă lentă și practic, prin tratarea apei uzate cu carbonat  
29 de calciu sau/și hidroxid de calciu, pentru timpi de reacție mai mici de 2...3 h și timpi de  
30 decantare mai mici de 2...3 h, nu se atinge echilibrul de precipitare a sulfatului de calciu și  
31 concentrația remanentă de ioni sulfat în efluent este de 1500...4500 mg/L, în funcție și de  
32 concentrația inițială a ionilor sulfat în apa uzată. Apa epurată rămâne suprasaturată cu sulfat  
33 de calciu, concentrația de solide dizolvate (reziduu filtrat sau TDS) nu scade în general, iar  
34 concentrația de calciu crește comparativ cu valoarea inițială din apa uzată.

35 În general limitele pentru ioni sulfat impuse pentru folosințe și destinații diverse ale  
36 apei epurate, prin diferite reglementări sau specificații se află în domeniul 250...1000 mg/L.

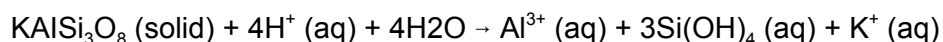
37 Se cunosc procedee complexe de epurare a apelor uzate cu un conținut mare de ioni  
38 sulfat, care prevăd ca etape esențiale de proces: precipitarea metalelor grele și aluminiului  
39 ca primă etapă, unde se produce și precipitarea parțială a ionilor sulfat ca gips, urmată sau  
40 nu de o etapă de desuprasaturare prin cristalizarea asistată a sulfatului de calciu cu gips  
41 recirculat, prin care se aduce concentrația de ioni sulfat la o valoare apropiată de 1500 mg/L,  
42 urmată de precipitarea la pH = 10,8...12,3 a sulfatului ca etringit (sulfoaluminat de calciu),  
43  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  sau  $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{A}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  și o etapă finală de corecție  
44 a pH-ului cu dioxid de carbon sau acid clorhidric. Ionii sulfat precipită ca etringit în prezența  
45 ionilor de calciu și aluminat după următoarea reacție chimică:  $6\text{Ca}^{2+} + 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{SO}_4^{2-}$   
46  $+ 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \downarrow$   
47

# RO 131327 B1

Ionul aluminat se poate produce în sistemul de reacție din hidroxid de aluminiu și ioni hidroxil la pH mai mare de valoarea pH = 9,5:	1
$Al(OH)_3 + HO^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$	3
Pentru precipitarea a 1,0 kg de ioni sulfat doza stoechiometrică de aluminiu pentru formarea etringitului este de 0,19 kg și raportul între aluminiu și sulfat este același pentru etringit și pentru sulfatul de aluminiu, astfel că, dacă o apă uzată, care conține sulfați ai metalelor grele și sulfat de aluminiu, se tratează cu hidroxid de calciu la pH = 10,8...12,3, va precipita ca etringit numai cantitatea de sulfat asociat chimic cu aluminiul existent în apă.	5 7
Procedeele existente utilizează la faza de precipitare a ionilor sulfat ca etringit compuși reactivi ai aluminiului proveniți din surse externe procesului sau/și recuperați în cadrul procesului prin descompunerea etringitului.	9 11
Brevetul <b>EP 0250626 B1</b> prevede de exemplu o metodă de separare a ionilor sulfat din ape uzate industriale prin utilizarea aluminaților de calciu pentru precipitarea etringitului, menținându-se pH-ul de reacție în domeniul pH = 11,2...11,8 prin adăugare de Ca(OH) <sub>2</sub> . De asemenea, cererea de brevet <b>DE 3709950 A1</b> prezintă un procedeu pentru precipitarea sulfaților din ape uzate cu aluminat de calciu sau aluminat de sodiu la pH = 11...12,5.	13 15
Se cunoaște din brevetul <b>US 6863819 B2</b> un procedeu cu o primă etapă de tratare a apei acide cu carbonat de calciu, "etapa de neutralizare", pentru care se menționează îndepărtarea aluminiului alături de fier sub formă de precipitat, descărcându-se ca nămol. Brevetul prevede posibilitatea utilizării pentru precipitarea sulfatului ca etringit a hidroxidului de aluminiu sau aluminiului sub formă ionică obținut dintr-o sursă externă, reactivul adăugându-se în a doua etapă de tratare, la care se adaugă și hidroxid de calciu, valoarea pH fiind menținută în intervalul 11...12,4.	17 19 21 23
Brevetul <b>WO 98/055405</b> descrie un procedeu de tratare a apelor uzate, ape acide, inclusiv ape de mină, care prevede o primă etapă de precipitare cu hidroxid de calciu la pH = 11...12,6, urmată, în cazul în care după prima etapă se obține o soluție suprasaturată cu sulfat de calciu, de o etapă de desuprasaturare, în care se utilizează gips recirculat, urmată de precipitarea ionului sulfat ca etringit cu hidroxid de aluminiu amorf produs din surse externe, din aluminat de sodiu, sulfat de aluminiu, clorură de aluminiu sau azotat de aluminiu și cu hidroxid de aluminiu recuperat în cadrul procesului, din etringitul produs, prin descompunerea acestuia cu acid sulfuric. Prin aplicarea acestui procedeu în cazul particular al apelor uzate care au concentrații de ioni sulfat mult mai mari de 1500 mg/L, asociați majoritar cu alte metale decât aluminiu, dar care conțin cantități semnificative de aluminiu ionic, acesta se îndepărtează din proces în etapa întâi de tratare cu hidroxid de calciu, inclusiv prin formare de etringit, rapid, dar prematur, înainte de a se aplica o etapă de desaturare cu gips, astfel că, după etapa întâi efluentul va avea o concentrație de ioni sulfat mai mare de 1500 mg/L, pentru reducerea căreia trebuie operată etapa de desuprasaturare și etapa de precipitare a ionilor sulfat ca etringit utilizând surse de aluminiu conform procedeeului, altele decât aluminiul pre-existent în apa uzată.	25 27 29 31 33 35 37 39
Procedeele cunoscute sunt caracterizate de costuri de operare de câteva ori mai mari decât epurarea convențională a apei de mină și au dezavantajul de a nu valorifica aluminiul din apa uzată pentru precipitarea sulfatului ca etringit, în acele cazuri particulare în care aluminiul se află în mod natural în apa de mină sau există în mod normal în apa uzată industrială rezultată din procese metalurgice specifice.	41 43

# RO 131327 B1

1 Prezența aluminiului în asociere cu ioni sulfat în apele uzate industriale, ca de  
2 exemplu ape uzate de la operațiuni de tratare și acoperire suprafețe și anodizare este cunos-  
3 cută. Concentrațiile semnificative de aluminiu (mai mari de 70 mg/L) în unele ape de mină  
4 se explică prin atacul acid asupra diferitelor minerale, printre care aluminosilicați, de exemplu  
5 feldspat:



7 Concentrația de aluminiu în unele ape de mină este de la 70 mg/L la 4000 mg/L  
8 pentru mai multe situri din România și sunt semnalate de asemenea concentrații semnifi-  
9 cative de aluminiu pentru locații din diferite țări, de exemplu 200...2600 mg/L (**España et.al.,**  
10 **Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt Odiel river watershed, Huelva, SW Spain:**  
11 **Geochemistry, mineralogy and environmental implications, Applied Geochemistry,**  
12 **2005, 20:1320-1356), 274..438 mg/L (Terence et. al., "Butte Underground Mines and**  
13 **Berkeley Pit Water-Level Monitoring and Water-Quality Sampling, 2007", Consent**  
14 **Decree Update Butte, Montana, 1982-2007, Montana Bureau of Mines and Geology**  
15 **Open File Report No. 577, 2008) sau 7200 mg/L (Moncur etal. Release, transport and**  
16 **attenuation of metals from an old tailings impoundment, Applied Geochemistry, 2005,**  
17 **20: 639-659).**

18 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în recuperarea aluminiului  
19 existent ca poluant în apa uzată, apă de mină sau apă uzată industrială, în procesul de  
20 epurare a acesteia, pentru precipitarea ionilor sulfat.

21 Procedeele conform invenției elimină dezavantajul menționat al procedeelor existente,  
22 prin aceea că apa uzată se tratează în etape succesive, operate în regim de curgere  
23 discontinuu sau continuu, fiecare etapă având o fază de reacție și o fază de separare solid-  
24 lichid, după cum urmează:

25 a. în etapa întâi, E1, are loc tratarea apei uzate la faza de reacție, sub agitare și fără  
26 aerare, cu oxid de calciu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu, oxid de magneziu, hidroxid  
27 de magneziu, dolomită sau amestecuri ale acestora, pentru precipitarea aluminiului sub  
28 formă de produși hidroxilați solizi, la valori ale pH între 4,5...5,5, pentru un timp de reacție  
29 de la 5...30 min, după care, din suspensia obținută se separă un precipitat, care se dirijează  
30 umed, sub formă semisolidă, la faza de reacție a etapei a patra, E4, și apa pre-tratată, care  
31 se dirijează la,

32 b. etapa a doua, E2, unde la faza de reacție, este contactată cu hidroxid de calciu la  
33 valori ale pH-ului de operare între 11,0...12,0, cu agitare mecanică, pentru precipitarea  
34 metalelor grele și a magneziului și parțial a sulfatului de calciu, la un timp de reacție de  
35 15...360 min, după care din suspensia obținută se separă precipitatul și se îndepărtează din  
36 sistem și apa pre-tratată, care se dirijează la,

37 c. etapa a treia, E3, pentru desuprasaturare la faza de reacție-cristalizare, unde este  
38 contactată sub agitare mecanică cu o suspensie de gips, timp de 10...90 min, după care din  
39 suspensia rezultată este separat un șlam de gips, care se recirculă în aceeași etapă, E3, la  
40 faza de reacție-cristalizare, pentru asigurarea unei concentrații de solide de 5...50 kg/m<sup>3</sup> și  
41 apa pre-tratată, care se dirijează la,

42 d. etapa a patra, E4, unde, la faza de reacție, se contactează sub agitare mecanică  
43 cu precipitatul separat la etapa E1 și cu hidroxid de calciu, care se adaugă astfel încât să se  
44 mențină un pH de 10,8...12,0 pentru un timp de reacție de 30...90 min, pentru precipitarea  
45 ionilor sulfat și calciu sub formă de etringit, după care din suspensia rezultată se separă un  
nămol, care se îndepărtează din sistem, și apa pre-tratată, care se dirijează la,

# RO 131327 B1

e. etapa a cincea, E5, unde se contactează la faza de reacție cu dioxid de carbon, care este dozat astfel încât să se asigure un pH acceptabil pentru folosința apei, de regulă pH de 6,5...9,5, după care din suspensia rezultată se separă prin sedimentare sau filtrare solidele, care se dirijează la faza de reacție a etapei E4, și apa epurată, care este dirijată la receptor ca produs final al procedurii.

Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin ca avantaje:

- recuperarea a 0,07...4,0 kg de aluminiu pentru un metru cub de apă uzată, în funcție de concentrația aluminiului în apa uzată;

- obținerea unei ape epurate cu o concentrație de ioni sulfat mai mică de 1500 mg/L și cu un reziduu filtrat mai mic de 2000 mg/L fără a se introduce în proces, din surse externe, reactivi care conțin aluminiu;

- anularea sau reducerea costurilor asociate reactivilor cu aluminiu necesari precipitării sulfatului ca etringit, crescând sustenabilitatea procesului de epurare.

Procedura poate fi aplicată pentru ape uzate acide, ape de mină și ape uzate industriale, cu pH < 3,5, poluate cu ioni sulfat asociați cu aluminiu și cu metale grele fier, mangan, zinc, cupru, nichel, concentrațiile acestor specii chimice putând varia în intervalele: sulfat 1500...20000 mg/L, calciu 50...500 mg/L, magneziu 50...1000 mg/L, aluminiu 70...4000 mg/L și metale grele 200...4000 mg/L.

Procedura conform invenției descrisă în continuare într-o primă variantă de realizare, are cinci etape succesive de tratare a apei uzate, **E1...E5**, așa cum se arată în fig. 1, în **E1** având loc precipitarea semi-selectivă a aluminiului din apa uzată **1**, ca primă etapă, esențială, urmată de precipitarea metalelor grele cu hidroxid de calciu în Etapa **E2**, urmată de cristalizarea asistată a sulfatului de calciu, cu însămânțare cu gips în Etapa **E3**, urmată de precipitarea ionului sulfat ca etringit în Etapa **E4**, pentru care se utilizează precipitatul cu aluminiu obținut în **E1** și în final corecția de pH în Etapa **E5**, produsul final fiind apa epurată **27**, fiecare etapă a procedurii având o fază de reacție și fază de separare solid-lichid și anume **E1** are fazele **2** și **4**, **E2** are fazele **7** și **9**, **E3** are fazele **12** și **14**, **E4** are fazele **18** și **20** și **E5** are fazele **23** și **25**. Fazele se pot opera în regim discontinuu sau în regim continuu.

Sucesiunea fazelor conform procedurii este descrisă mai departe, cu referire la fig. 2. La faza de reacție **2**, sub agitare mecanică și fără aerare, se introduce pe linia **1** apa uzată și se dozează pe linia **28** o suspensie 1...20% de hidroxid de calciu, de carbonat de calciu, de dolomită sau de hidroxid de magneziu pe linia **28**, în funcție de cerința apei uzate pentru menținerea valorii pH-ului în masa de reacție la o valoare prestabilă, care trebuie să fie în intervalul pH = 4,5...5,5, având loc precipitarea semi-selectivă a aluminiului din apa uzată, sub formă de produși hidroxilați, majoritar  $Al(OH)_3$ , împreună cu fierul trivalent și, posibil, precipitarea parțială a altor metale în funcție și de concentrația în apa uzată (ca de exemplu cupru), asigurându-se un timp de reacție de 5...30 min, după care masa de reacție se evacuează pe linia **3** către faza **4** de separare solid-lichid, care poate fi realizată fie prin sedimentare (decantare) și îngroșare sub apă, fie, preferabil, prin sedimentare urmată de filtrare sau de centrifugare, fie numai prin filtrare, fie numai prin centrifugare, rezultând un șlam concentrat, care conține produșii hidroxilați ai aluminiului și care se dirijează pe linia **5** la faza de reacție **18**. Conținutul de aluminiu al șlamului de pe linia **5** depinde de concentrația de aluminiu din apa uzată de pe linia **1**.

Apa de la faza de separare **4** este condusă pe linia **6** la faza de reacție **7**, unde se operează cu agitare mecanică, cu timp de reacție de 15...360 min, preferabil de 30 ...90 min și unde se dozează pe linia **29** o suspensie de hidroxid de calciu 5...20% pentru menținerea valorii pH de la 11,0 la 12,0, având loc precipitarea ionilor de metale grele, printre care  $Fe^{2+}$ ,

# RO 131327 B1

1  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  și, de asemenea, precipitarea ionilor de magneziu și o precipitare  
parțială a ionului sulfat ca gips, soluția rămânând suprasaturată cu sulfat de calciu și în final  
3 masa de reacție se dirijează pe linia **8** la o fază **9** de separare solid-lichid, care poate fi  
realizată prin sedimentare, urmată de centrifugare sau filtrare, rezultând un șlam care se  
5 îndepărtează din sistem pe linia **41**, către depozitare. Într-o variantă a procedurii, la faza  
de reacție **7** se poate insufla aer sau oxigen pe linia **30** pentru oxidarea  $Fe^{2+}$  și a  $Mn^{2+}$  pentru  
7 precipitare sub formă de produși oxidici. La faza de separare **9** se pot adopta timpi de  
retenție de la 60...120 min dacă se realizează prin sedimentare în aparate tip decantor-  
9 îngroșător sau timpi de retenție mai mari de 24 h pentru sedimentarea în lagune de  
decantare.

11 Apa rezultată de la faza de separare **9** are o concentrație de ion sulfat  
[ $SO_4^{2-}$ ] = 2000...4500 mg/L și este condusă pe linia **11** la faza de reacție **12**, cu agitare meca-  
13 nică și unde, în operare normală, se introduce de la **14** un șlam de gips prin recirculare pe  
linia **15**, sau, la pornirea procesului, gips pe linia **31**, sub formă solidă sau de suspensie, din  
15 surse externe, astfel încât să se asigure o concentrație de solide de la 5 până la 50 kg/m<sup>3</sup>,  
având loc depunerea sulfatului de calciu din soluție pe cristale de gips de însămânțare, iar  
17 suspensia rezultată după un timp de contact de 10...90 min se dirijează pe linia **13** la o fază  
de separare solid-lichid prin sedimentare **14**, de unde rezultă șlamul de gips, care se recir-  
19 culă pe linia **15** și parțial se îndepărtează din sistem pe linia **42**, într-o cantitate echivalentă  
cu cantitatea de gips nou format. Fazele **12** și **14** reprezintă a treia etapă a procedurii, **E3**,  
21 care, pornind de la surse foarte diferite de apă uzată, produce efluenți similari, care au  
concentrații de ioni sulfat apropiate de 1500 mg/L, în intervalul 1450...1750 mg/L, care se pot  
23 reduce în **E4** prin precipitarea sulfatului ca etringit.

Apa produsă la faza de separare **14** este dirijată pe linia **17** la faza de reacție **18**,  
25 unde se contactează, sub agitare mecanică cu șlamul dirijat aici pe linia **5** de la **E1**, având  
loc precipitarea ionului sulfat sub formă de etringit, la pH = 10,8...12,0, preferabil  
27 pH = 11,2...11,7, care se menține prin introducerea pe linia **32** a unei suspensii de hidroxid  
de calciu 5...20%, pentru un timp de contact de 15...90 min, obținându-se o suspensie care  
29 este dirijată pe linia **19** la o fază de separare solid-lichid **20**, care are loc prin sedimentare  
și centrifugare sau filtrare, de la care rezultă un șlam, pe linia **43**, care se trimite la depozitare  
31 și, apa, pe linia **22**, cu o concentrație redusă de ioni sulfat, de exemplu 500...1000 mg/L,  
posibil mai mică, depinzând de cantitatea de aluminiu introdusă pe linia **5**.

33 La **E4**, dacă este necesar, se pot obține concentrații mai mici de sulfat decât este  
posibil prin utilizarea exclusivă a aluminiului din apa uzată, prin adaosul la **18**, în completare,  
35 a unor cantități suplimentare de produse care conțin aluminiu în forme reactive, ca de  
exemplu aluminat tricalcic sau aluminat de sodiu pe linia **33**.

37 În cazul în care cantitatea de aluminiu, separat ca precipitat la etapa **E1**, excede  
necesarul pentru precipitarea sulfatului la faza **18**, excesul corespunzător de șlam se trimite  
39 pe linia **40** pentru depozitare sau pentru utilizare ca reactiv cu aluminiu pentru precipitarea  
ca etringit a ionilor sulfat din altă sursă de apă uzată.

41 La faza **18** și concentrația de calciu din apa pre-tratată **17** scade prin formarea  
etringitului.

43 Apa separată la faza **20** se trimite pe linia **22** la o fază **23** de corecție finală pH-ului,  
unde se introduce dioxid de carbon pe linia **34**, utilizându-se un aparat de reacție prevăzut  
45 cu sistem de dispersie în apă a dioxidului de carbon de tip barbotor, difuzor ceramic sau cu  
membrană de cauciuc perforată, eventual în completare cu un agitator de tip turbină pentru  
47 dispersia gazului, dioxidul de carbon introducându-se în funcție de pH-ul admisibil pentru apa

# RO 131327 B1

epurată, de exemplu în intervalul  $pH = 6,5 \dots 9,5$ , rezultând o suspensie care conține carbonat de calciu și hidroxid de aluminiu, care se dirijează pe linia **24** la o fază de separare solid-lichid **25**, care se poate realiza fie prin sedimentare, fie prin sedimentare și filtrare și de la care rezultă un șlam care se re-introduce în proces pe linia **26** la faza de reacție **18** și apa epurată ca produs final al procedurii, pe linia **27**.

Într-o altă variantă de realizare, procedeul se poate aplica prin recuperarea aluminiului dintr-o apă uzată, care este sursa de aluminiu, prin precipitare semi-selectivă la  $pH = 4,5 \dots 5,3$ , ca în Etapa **E1**, cu faza de reacție **2** și cu faza de separare solid-lichid **4** conform descrierii de mai sus, dar șlamul care conține produșii hidroxilați ai aluminiului, obținut la **4**, se utilizează ca sursă de aluminiu, unică sau de completare, pentru precipitarea sub formă de etringit a ionilor sulfat din altă apă uzată sau altă apă uzată pretratată cu hidroxid de calciu, modul de operare fiind descris mai sus pentru **E4**, cu faza de reacție **18** și cu faza de separare solid-lichid **20** sau procedeul se poate aplica în această variantă după ce se îndepărtează în prealabil fierul trivalent din apa uzată care este sursa de aluminiu, prin precipitare cu hidroxid de calciu la  $pH = 3,5 \dots 4,0$  și decantare.

În continuare se dau patru exemple de realizare a procedurii de epurare în legătură și cu fig. 1...3.

## Exemplul 1

Rezultatele obținute pentru o apă de mină, pe faze de tratare, sunt prezentate în tabelul 1. Apa de mină **1**, cu o concentrație de ioni sulfat  $[SO_4^{2-}] = 4076 \text{ mg/L}$ , s-a tratat prima etapă, **E1**, la faza **2**, sub agitare continuă, cu hidroxid de calciu 10% la  $pH = 5,2$ , timp de 20 min, la temperatura ambientală, după care solidele formate prin precipitare au fost separate prin sedimentare timp de 60 min, rezultând un nămol care a fost concentrat prin filtrare sub vid, obținându-se 8,47 kg de șlam **5** corespunzător pentru  $1 \text{ m}^3$  de apă uzată, cu o umiditate de 82,9% și cu un conținut de aluminiu de 137 g, raportat la 1 kg de substanță uscată. Șlamul **5** s-a cântărit și s-a păstrat umed pentru utilizare ulterioară pentru precipitarea sulfatului ca etringit la faza **18**. Apa pre-tratată **6**, obținută după separarea solid-lichid, adică apa decantată plus apa de la filtrare nămol, are o concentrație de ioni sulfat apropiată de a apei uzate, dar nu mai are decât un conținut foarte scăzut de aluminiu, care a fost recuperat în șlamul **5**.

Mai departe, în etapa **E2**, la faza **7**, apa **6** s-a tratat, sub agitare continuă, cu hidroxid de calciu la  $pH = 11,5$ , pentru un timp total de reacție de 60 min, cu barbotare de aer în primele 30 min, după care s-a realizat separarea solid-lichid prin sedimentare timp de 120 min și filtrarea nămolului sub vid, obținându-se apa pre-tratată **11**, adică apa decantată împreună cu apa de la filtrare nămol, care nu mai conține metale grele și magneziu, dar are în continuare un conținut de sulfat apropiat de al apei uzate **1**.

Mai departe, în etapa **E3**, la faza **12**, apa **11** s-a contactat, sub agitare mecanică, cu gips  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , adăugat sub formă solidă într-o doză de 30 g/l și, după un timp de reacție de 60 min, suspensia rezultată a fost decantată timp de 60 min, obținându-se apa pre-tratată **17**, care are un conținut redus de sulfat și calciu, datorită cristalizării sulfatului de calciu pe cristalele de gips de însămânțare.

Mai departe, în etapa **E4**, la faza **18**, în apa pre-tratată **17** s-a introdus sub agitare mecanică o parte din șlamul **5**, direct proporțională cu raportul dintre volumul de apă pre-tratată **17** și volumul de apă uzată **1** și s-a adăugat o suspensie de hidroxid de calciu 10% astfel încât s-a asigurat o valoare  $pH$  de 11,6 pentru un timp de reacție de 60 min, cu agitare continuă, după care apa a fost separată prin decantare, rezultând efluentul **22**.

# RO 131327 B1

În final, în etapa **E5**, la faza **23**, în apa **22** s-a barbotat de dioxid de carbon, până la  $pH = 8,3$ , după care, prin sedimentare timp de 60 minute a rezultat un precipitat fin și apa epurată **27**.

Tabelul 1

Indicatori	Unități	Linia de apă					
		1	6	11	17	22	27
Al	mg/L	197	2,3	< 0,1	-	0,5	0,32
pH		2,4	5,2	11,5	11,6	11,6	8,3
Conductivitate electrica	mS/cm	4,23	3,11	3,49	2,23	1,98	1,91
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	4076	3736	3550	1634	934	920
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	361	1230	1656	812	540	335
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	105	136	< 1	< 1	< 1	< 1
TDS	mg/L	5530	5328	4976	2568	1392	1470
Fe	mg/L	234	3,3	-	-	< 0,1	< 0,1
Mn	mg/L	93,4					< 0,1
Zn	mg/L	24,4					< 0,05
Cu	mg/L	1,2					< 0,001
Cd	mg/L	0,15					< 0,01
Ni	mg/L	0,60					< 0,02
Co	mg/L	0,52					< 0,01

S-a constatat că apa epurată **27** conform procedurii are un conținut foarte mic de metale grele și un  $pH$  acceptabil pentru evacuare în mediu. În plus, folosind pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit numai precipitatul cu aluminiu recuperat din apa uzată sub formă de compuși hidroxilați, apa are după epurare un conținut de ion sulfat de 4,4 ori mai mic decât al apei de mină și mai mic de 1500 mg/L. De asemenea, reziduul filtrat al apei epurate este semnificativ mai mic față de apa de mină, de aproximativ 3,7 ori și este mai mic de 2000 mg/L, valoarea limită în România pentru descărcarea apelor uzate în receptori naturali.

## Exemplul 2

O probă de apă uzată având compoziția prezentată în tabelul 2, cu un conținut mare de ion sulfat, 5010 mg/L și săruri dizolvate TDS = 6004 mg/L, precum și de fier 373 mg/L, dar și aluminiu, 245 mg/L, s-a tratat ca în exemplul 1, dar cu modificarea valorii  $pH$  la faza **2** și anume  $pH = 5,0$  și cu o doză de gips de 15 g/l, aplicată la faza **12** pentru desaturarea soluției, S-a obținut o cantitate de precipitat **5** de 1,9 kg, raportat ca substanță uscată, corespunzător pentru 1 m<sup>3</sup> de apă uzată și care are un conținut de aluminiu de 140 g/kg și un conținut de fier de 199 g/kg, precipitatul fiind folosit ca atare, cu o umiditate de 81,6%, ca sursă unică de aluminiu pentru precipitarea finală a ionului sulfat ca etringit la faza **18**, de la care a rezultat apa pre-trată **22**, cu o concentrație de ioni sulfat de 846 mg/L și reziduu filtrat de 1344 mg/L.



# RO 131327 B1

Precipitatului cu aluminiu recuperat din apa uzată are o reactivitate bună, așa cum se poate constata din fig. 3, care prezintă cinetica la faza **18** de precipitare a ionilor sulfat și calciu ca etringit cu scăderea în consecință a reziduului filtrat, ilustrată prin variația conductivității electrice.

Apa epurată **27** nu mai conține metale grele decât în concentrații foarte mici, și are o concentrație de ion sulfat și un reziduu filtrat reduse de 5,9 ori, respectiv 4,4 ori față de valorile corespunzătoare pentru apă, iar reziduu filtrat este mai mic de 2000 mg/L.

Tabelul 2

Indicatori	Unități	Liniade apa					
		1	6	11	17	22	27
Timp de reacție	min	-	20	60	60	90	10
Al	mg/L	245	0,23	<0,1	-	0,7	0,25
pH	2,5	5,0	11,5	11,6	11,6	8,4	
Conductivitate electrică	mS/cm	4,30	3,64	4,31	2,69	2,03	1,96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	5010	4022	3636	1531	846	852
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	304	1072	1586	824	435	290
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	131	144	< 1	< 1	< 1	< 1
TDS	mg/L	6004	5256	5008	2432	1344	1360
Fe	mg/L	373	0,24	-	-	< 0,1	< 0,1
Mn	mg/L	194					< 0,1
Zn	mg/L	26,6					< 0,05
Fe	mg/L	234					< 0,1
Cu	mg/L	2,35					< 0,01
Cd	mg/L	0,31					< 0,001
Ni	mg/L	1,16					< 0,02
Co	mg/L	2,22					< 0,01

### Exemplul 3

Procedeeul de epurare, conform acestui al treilea exemplu diferă de prima variantă din exemplul 2, prezentat anterior, prin faptul ca precipitarea sulfatului ca etringit se poate realiza cu aluminiul pre-existent în apa uzată, recuperat conform procedeeului, cât și, în completare, cu o sursă externă de aluminiu, în varianta în care este necesară obținerea unei concentrații de ioni sulfat după epurare mai mici decât este posibil în prima variantă.

Proba de apă uzată a fost tratată ca în exemplul 2, dar la faza **18** s-a adăugat, împreună și simultan cu precipitatul **5** care conține aluminiu recuperat și un ciment aluminos care conține 27% aluminiu sub formă de aluminat tricalcic 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, doza fiind de 0,3 kg ciment pentru 1 m<sup>3</sup> de apă pre-trată **17**, în final obținându-se un efluent **27**, cu un conținut remanent de ion sulfat [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 321 mg/L și TDS = 730 mg/L, ceea ce arată că, dacă

# RO 131327 B1

1 se dorește o scădere și mai accentuată a concentrației de ion sulfat decât este posibil prin  
folosirea aluminiului existent în apa uzată, se pot utiliza adaosuri de produse reactive cu  
3 aluminiu, cunoscute conform stadiul curent al tehnicii.

## Exemplul 4

5 Dintr-o apă de mină s-a separat semi-selectiv aluminiul și s-a utilizat pentru precipi-  
tarea ionilor sulfat din altă apă de mină care a fost pretratăată cu hidroxid de calciu. O apă de  
7 mină dintr-o sursă numită **Sursa 1**, având concentrații inițiale de aluminiu, 3690 mg/L, fier  
2947 mg/L, zinc 108 mg/L și cupru 520 mg/L, s-a tratat timp de 30 minute, sub agitare meca-  
9 nică cu hidroxid de magneziu la  $pH = 5,20$ , după care precipitatul a fost separat prin centrifu-  
gare la 1500 g timp de 5 min, fiind obținut șlamul pentru precipitarea etringitului, 84,7 kg  
11 pentru 1 m<sup>3</sup> de apă de mină, cu o umiditate de 74,35% și cu un conținut de aluminiu de 164 g  
raportat la 1 kg de substanță uscată. O apă de mină dintr-o sursă diferită, numită **Sursa 2**,  
13 cu o concentrație de ioni sulfat de 2542 mg/L, s-a tratat cu hidroxid de calciu la  $pH = 8,8$ ,  
timp de 60 min cu agitare mecanică și aerare, urmată de decantare timp de 120 min,  
15 rezultând un efluent intermediar, care are o concentrație de 2202 mg/L ion sulfat și reziduu  
filtrat 2836 mg/L și care a fost contactat cu diferite doze de șlam obținut din **Sursa 1** pentru  
17 precipitarea etringitului, timp de 50 min, sub agitare mecanică și cu dozare de hidroxid de  
calciu pentru menținerea  $pH$  la valoarea 11,65. Pentru o doză de șlam de 19,5 kg pentru 1  
19 m<sup>3</sup> efluent intermediar s-a obținut după precipitarea etringitului o apă având concentrația de  
ioni sulfat de 342 mg/L și reziduu filtrat 642 mg/L, iar pentru o doză de șlam de 10 kg pentru  
21 1 m<sup>3</sup> efluent intermediar s-a obținut după precipitarea etringitului o apă având concentrația  
de ioni sulfat de 690 mg/L și reziduu filtrat 1050 mg/L.

# RO 131327 B1

## Revendicări

1. Procedeu de epurare a apelor uzate acide, cum ar fi ape de mină și ape uzate industriale, în scopul reducerii rezidului filtrat și îndepărtării parțiale a ionului sulfat asociat inițial cu magneziu, calciu, metale grele și, în mod specific, cu aluminiu, existent în concentrații mai mari de 70 mg/L, **caracterizat prin aceea că**, apa uzată se tratează în etape succesive, operate în regim de curgere discontinuu sau continuu, fiecare etapă având o fază de reacție și o fază de separare solid-lichid, după cum urmează:
- a. în etapa întâi, E1, are loc tratarea apei uzate la faza de reacție, sub agitare și fără aerare, cu oxid de calciu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu, oxid de magneziu, hidroxid de magneziu, dolomită sau amestecuri ale acestora, pentru precipitarea aluminiului sub formă de produși hidroxilați solizi, la valori ale pH între 4,5...5,5, pentru un timp de reacție de la 5...30 min, după care, din suspensia obținută se separă un precipitat, care se dirijează umed, sub formă semisolidă, la faza de reacție a etapei a patra, E4, și apa pre-tratată, care se dirijează la etapa a doua,
- b. etapa a doua, E2, unde la faza de reacție, are loc contactarea acesteia cu hidroxid de calciu la valori ale pH-ului de operare între 11,0...12,0, cu agitare mecanică, pentru precipitarea metalelor grele și a magneziului și parțial a sulfatului de calciu, la un timp de reacție de 15...360 min, după care din suspensia obținută se separă precipitatul și se îndepărtează din sistem și apa pre-tratată, care se dirijează la etapa a treia,
- c. etapa a treia, E3, pentru desuprasaturare la faza de reacție-cristalizare, unde are loc contactarea acesteia sub agitare mecanică cu o suspensie de gips, timp de 10...90 min, după care din suspensia rezultată este separat un șlam de gips, care se recirculă în aceeași etapă, E3, la faza de reacție-cristalizare, pentru asigurarea unei concentrații de solide de 5...50 kg/m<sup>3</sup> și apa pre-tratată, care se dirijează la etapa a patra,
- d. etapa a patra, E4, unde, la faza de reacție, are loc contactarea acesteia sub agitare mecanică cu precipitatul separat la etapa E1 și cu hidroxid de calciu, care se adaugă astfel încât să se mențină un pH de 10,8...12,0 pentru un timp de reacție de 30...90 min, pentru precipitarea ionilor sulfat și calciu sub formă de etringit, după care din suspensia rezultată se separă un nămol, care se îndepărtează din sistem, și apa pre-tratată, care se dirijează la etapa a cincea,
- e. etapa a cincea, E5, unde are loc contactarea acesteia la faza de reacție cu dioxid de carbon, care este dozat astfel încât să se asigure un pH acceptabil pentru folosința apei, de regulă pH de 6,5...9,5, după care din suspensia rezultată se separă prin sedimentare sau filtrare solidele, care se dirijează la faza de reacție a etapei E4, și apa epurată, care este dirijată la receptor ca produs final al procedurii.
2. Procedeu de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, la etapa E4 se poate utiliza precipitatul obținut la etapa E1, împreună cu produse comerciale care conțin aluminat tricalcic sau aluminat de sodiu.
3. Procedeu de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, dacă la etapa E1 de tratare a apei uzate se obține o cantitate de precipitat care conține mai mult aluminiu decât este necesar pentru precipitarea ionilor sulfat din apa pre-tratată rezultată de la etapa E3, adică de la 1450...1750 mg/L până la concentrația de ioni sulfat maxim admisă în apa epurată, o parte din precipitatul de la etapa E1 se poate utiliza ca reactiv cu aluminiu pentru precipitarea ca etringit a ionilor sulfat din altă sursă de apă uzată.
4. Procedeu de epurare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, șlamul concentrat de aluminiu obținut în etapa 1 este menținut umed și utilizat ca atare pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit.

(51) Int.Cl.

C02F 1/52 (2006.01),

C02F 101/20 (2006.01)

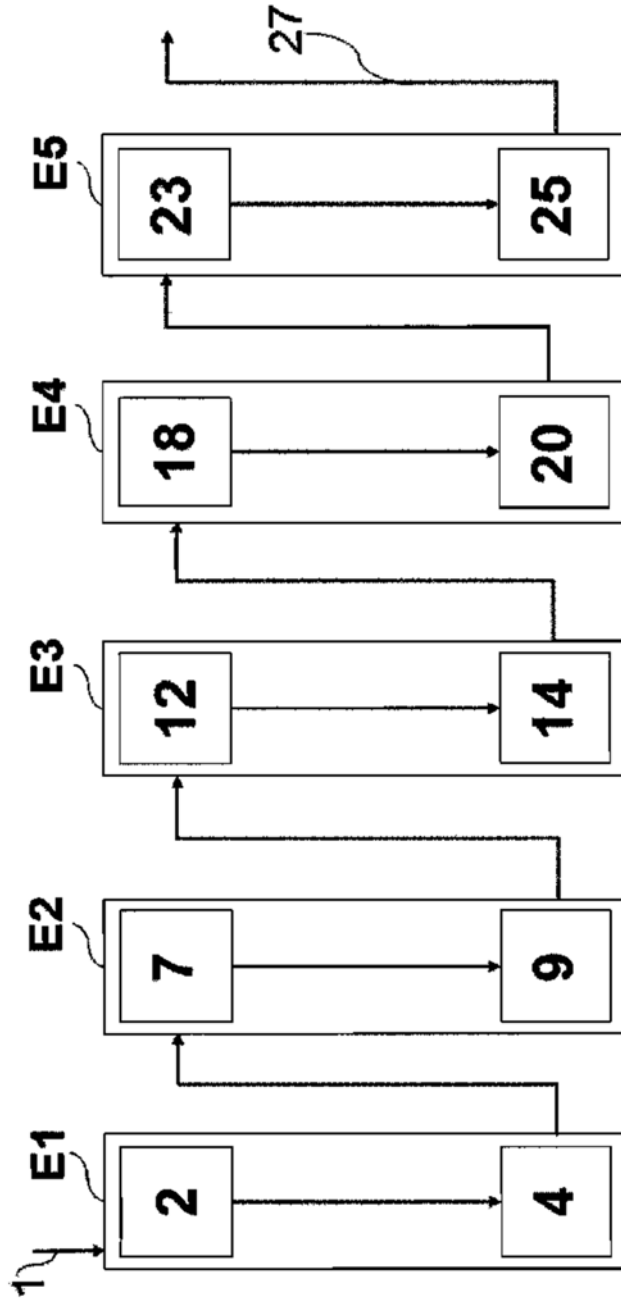


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C02F 1/52<sup>(2006.01)</sup>,

C02F 101/20<sup>(2006.01)</sup>

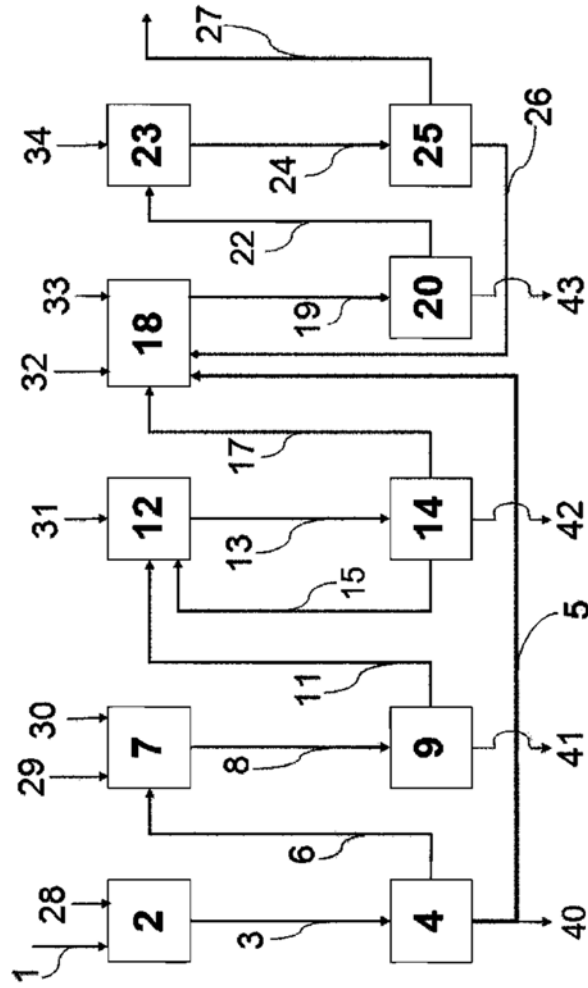


Fig. 2

(51) Int.Cl.

**C02F 1/52** (2006.01),

**C02F 101/20** (2006.01)

Variatia conductivitatii electrice la faza de precipitare etringit

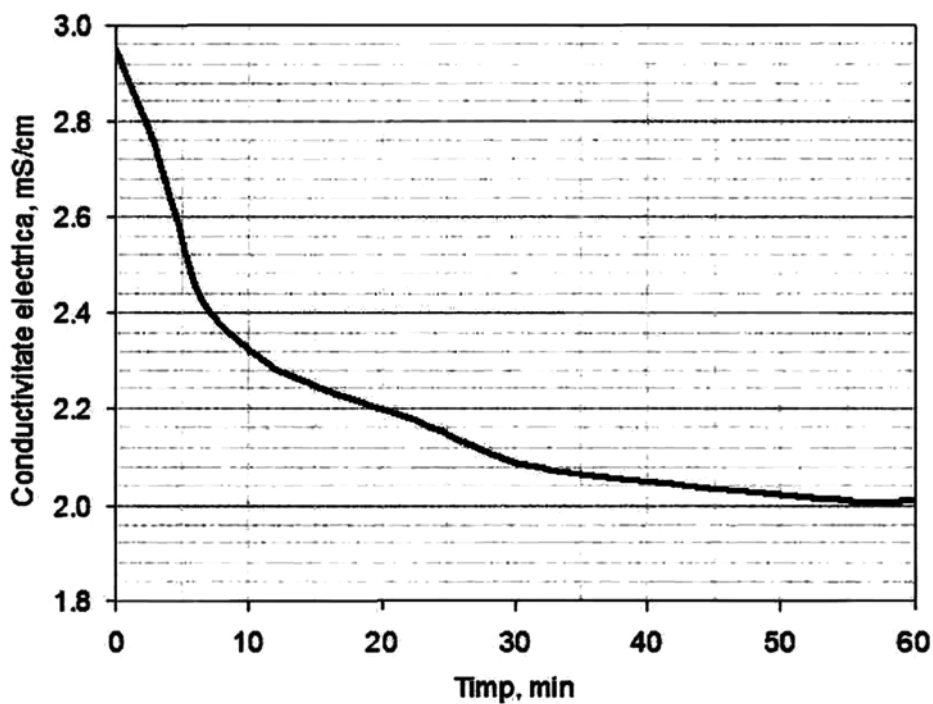


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 506/2021