



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00281**

(22) Data de depozit: **11/05/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

(41) Data publicării cererii:  
**29/09/2017** BOPI nr. 9/2017

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE INDUSTRIALĂ - INCD ECOIND, DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI NR.71-73, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **AQUATIM S.A., STR.GHEORGHE LAZĂR NR.11/A, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **DINU LAURENȚIU RĂZVAN, STR.CERNIȘOARA 21-25, BL.60, AP.19, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BĂTRÎNESCU GHEORGHE, CALEA VITAN NR.123, BL.V 2, SC.1, ET.6, AP.26, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ȘTEFĂNESCU MIHAI, BD.1 DECEMBRIE 1918 NR.68, BL.U 25, SC.1, ET.6, AP.60, SECTOR 3, 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;**  
• **CRISTEA NICOLAE IONUȚ, ALEEA CETATEA VECHĂ NR. 2, BL. 41, SC. 3, ET. 3, AP. 55, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LEHR BLAZIU CAROL, STR. NICOLAE CARAMFIL NR. 50, BL. 11A, SC. 1, AP. 10, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NIȚOI INES, STR. CARA ANGHEL NR. 9, BL. C56, SC. A, ET. 1, AP. 10, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PĂCALĂ ADINA, STR.BUJORILOR, BL.36, SC.C, AP.19, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **VLAICU ILIE, STR. PINDULUI NR. 40, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 2935126 A1; WO 9855405 A1**

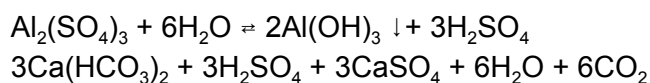
(54) **PROCEDEU DE VALORIFICARE A NĂMOLURILOR DE COAGULARE REZULTATE DE LA TRATAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ CU SĂRURI DE ALUMINIU**



# RO 132146 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare rezultate  
de la tratarea apelor de suprafață cu săruri de aluminiu pentru limpezire, în scopul reutilizării  
3 industriale a acestor nămoluri ca sursă de compuși cu aluminiu reactivi pentru procese de  
epurare a apelor uzate și anume pentru precipitarea ionilor sulfat.

5 Este cunoscut că, fie în scopul potabilizării, fie în scopul obținerii apei industriale, lim-  
pezirea apei brute din diferite surse de suprafață se face prin coagularea suspensiilor folo-  
7 sind reactivi cu aluminiu, printre care sulfatul de aluminiu, policlorură de aluminiu polihidroxii-  
clorură de aluminiu și aluminat de sodiu. Prin hidroliza acestor compuși la valori ale *pH* de  
9 la 6,5 până la 9,5 se formează produși hidroxilați ai aluminiului, solizi, ca de exemplu hidroxii-  
dul de aluminiu amorf, care se vor regăsi după separarea apei prin procedee de decantare,  
11 flotatie sau filtrare în produsul rezidual, semisolid de la separare, adică nămolul de  
coagulare:



17 Ionii asociați aluminiului în reactivul pentru tratare,  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{Cl}^-$  rămân în soluție și se  
vor regăsi în apa tratată și în faza lichidă din nămolul de coagulare, adică în apa interstițială.  
19 Nămolul de coagulare va conține în faza solidă pe lângă produșii hidroxilați ai aluminiului și  
materiiile aflate inițial în suspensie în apa brută, care sunt de tip anorganic, majoritar argile,  
21 aluminosilicați, silicați și silice și de tip organic, cu origine antropică, ca de exemplu pesticide  
sau de tip organic cu origine naturală, ca de exemplu compuși ai acizilor fulvici și humici.  
23 Nămolul se poate îngroșa gravitațional și, în unele cazuri, se îngroașă și prin filtrare sau prin  
centrifugare.

25 Conținutul de aluminiu al nămolului este de la 50 kg până la 200 kg aluminiu pentru  
1000 kg de nămol raportat ca substanță uscată determinată la 105°C.

27 De regulă, aceste nămoluri reziduale sunt depozitate ca deșeuri sau deversate în  
receptori naturali fara prelucrare și, într-o mică măsură sunt prelucrate prin diferite procedee  
29 pentru valorificarea aluminiului, de obicei prin recuperare sub formă de săruri pentru coagu-  
lare, opțiune dificilă, deoarece condițiile de calitate și puritate impuse pentru coagulanți, mai  
31 ales în cazul utilizării pentru potabilizare sunt foarte restrictive.

Alte procedee de valorificare a nămolurilor rezultate la faza de coagulare se referă  
33 la domeniul materialelor de construcții, fiind propusă utilizarea nămolului ca adaos în mortare  
și cimenturi.

35 Nămolul de la tratarea apei de suprafață prin coagulare cu săruri de aluminiu are de  
regulă o compoziție variabilă cantitativ și calitativ, datorata modificării în timp a calității apei  
37 brute și a necesității de modificare a dozelor de reactivi, astfel că recuperarea unor produși  
utili, compuși cu aluminiu, cu menținerea unor condiții de calitate constante este dificilă.

39 Este cunoscut din **US 3959133 A** un procedeu de recuperare a aluminiului sub formă  
de soluție de sulfat de aluminiu, care se obține prin acidularea cu acid sulfuric a nămolului  
41 rezultat de la tratarea apei prin coagulare cu sulfat de aluminiu și prin filtrare. Soluția de  
sulfat de aluminiu care rezultă se dirijează în cadrul procesului de tratare a apei, la faza de  
43 coagulare-floculare. Deoarece acidul sulfuric solubilizează din nămol și alte metale, ca de  
exemplu fier și mangan, se produce o acumulare a acestora în soluția de sulfat de aluminiu  
45 recuperată, care va afecta eficiența tratării apei și care limitează posibilitatea de recuperare  
în continuare a aluminiului și face necesară în cele din urmă îndepărtarea periodică a aces-  
47 tuia din sistem, ca nămol care se prelucrează suplimentar prin condiționare cu hidroxid de  
calciu înainte de depozitare ca deșeu. De asemenea, din nămolul de coagulare trec în soluția

# RO 132146 B1

acidă și alți compuși, nedoriți, și care se pot transfera în apa tratată. Acumularea acestor compuși poate afecta eficiența tratării apei și, astfel, limitează și ea posibilitatea de recuperare în continuare a aluminiului și face necesară în cele din urmă îndepărtarea periodică a acestuia din sistem. 1  
3

Documentul de brevet **US 5674402 A** descrie de asemenea un procedeu complex de recuperare a aluminiului sub formă de coagulant, prin acidulare cu acid sulfuric la cald urmată de filtrare dar și de alte faze subsecvente, care au rolul de a purifica produsul. Aluminiul se recuperează din soluția acidă sub formă de hidroxisulfat de aluminiu sau alunit prin precipitare cu hidroxid de sodiu și sulfat de sodiu, la *pH* mai mic de 4 și la o temperatură de 100...170°C, urmată de filtrare. Alunitul se prelucrează în continuare prin calcinare și ulterior prin tratare cu un acid anorganic, de exemplu acid sulfuric sau acid clorhidric, obținându-se o soluție acidă care conține aluminiu ionic și care se poate utiliza drept coagulant pentru tratarea apei. 5  
7  
9  
11  
13

Se cunoaște de asemenea din **US 3901804 A** un procedeu de recuperare a aluminiului din nămolul de la tratarea apelor uzate pentru limpezire cu compuși solubili ai aluminiului, care include o treaptă de oxidare umedă a nămolului cu aer la presiune și temperatură mare, pentru oxidarea substanțelor organice, solubilizarea hidroxidului de aluminiu fiind realizată fie cu acizi, fie cu substanțe alcaline, hidroxid de sodiu, astfel că aluminiul se recuperează ca sulfat sau clorură, respectiv ca aluminat de sodiu care se poate utiliza ca reactiv pentru coagulare, fiind exemplificat un grad de recuperare a aluminiului de maxim 87,2%, sub formă de soluție cu maxim 3,22 g Al/L, pornind de la nămol cu 5% substanță uscată și 3,69 g Al/L. 15  
17  
19  
21

Procedeele menționate mai sus, de valorificare a nămolurilor de coagulare prin recuperarea din nămol a aluminiului în scopul utilizării ca reactiv pentru coagulare, au ca dezavantaje necesitatea și complexitatea fazelor de purificare a reactivului, costul recuperării putând depăși prețul de aprovizionare cu reactivi certificați și au, în plus, ca dezavantaj posibilitatea contaminării apei tratate cu substanțe organice sau anorganice din nămolul de coagulare. 23  
25  
27

Este cunoscut și un alt procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare cu aluminiu și anume ca materie primă pentru obținerea de mortare, așa cum este menționat, de exemplu de **Zamora et. al.** în **“Valorization of Drinking Water Treatment Sludges as Raw Materials to Produce Concrete and Mortar”**, **American Journal of Environmental Sciences 4 (3): 223-228, 2008**, dar care are dezavantajul unei foarte reduse aplicabilități. 29  
31

De asemenea, pentru nămolurile reziduale cu aluminiu de la tratarea apei prin coagulare sunt propuse procedee de valorificare în domeniul epurării apelor uzate pentru îndepărtarea nutrienților, în cadrul stațiilor de epurare a apelor uzate orășenești, de exemplu pentru defosforizare (**M. Kyncl**, **“Opportunities For Water Treatment Sludge Re-Use”**, **GeoScience Engineering Volume 54, 2008, No.1 p. 11-22, ISSN 1802-5420** sau **Fabre A. et al.**, **“Gestion des boues d'eau potable chargees en CAP”**, **Agence de TEau Seine Normandie, 2007**). Pentru această alternativă de utilizare a nămolului de coagulare sunt identificate diferite dezavantaje ce pot apărea și anume probleme operaționale, ca de exemplu inhibarea nămolului activ aerob, transferul poluanților organici și anorganici, al metalelor grele și al unor metaloizi în apa epurată și inhibarea de către aluminiu a procesului biologic de fermentare anaerobă a nămolurilor orășenești finale. 33  
35  
37  
39  
41  
43

Pe de altă parte, epurarea apelor uzate industriale în scopul îndepărtării ionilor sulfat prin metoda precipitării sub formă de sulfoaluminat de calciu, etringit,  $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , metodă care utilizează diferite surse de aluminiu, este dificil de implementat în practică datorită costului ridicat al produselor care conțin aluminiu în formă 45  
47

# RO 132146 B1

1 reactivă pentru acest proces, ca de exemplu aluminat de calciu conform **EP 0250626 B1** sau  
fie aluminat de sodiu, fie de calciu conform **DE 3709950 A1** sau aluminat de sodiu, sulfat de  
3 aluminiu, clorură de aluminiu sau azotat de aluminiu din care se produce hidroxid de aluminiu  
utilizat în proces, conform **WO 98/055405 A2**. Epurarea apelor uzate industriale cu îndepăr-  
5 tarea ionilor sulfat se realizează în vederea obținerii unor concentrații remanente convenabile  
reutilizării în scop industrial sau corespunzătoare limitelor impuse pentru evacuare în  
7 receptori naturali, ca de exemplu 500 mg/L, 600 mg/L sau 1000 mg/L.

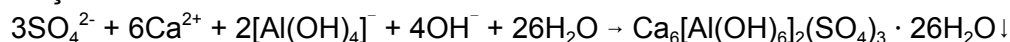
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea complecșilor cu  
9 aluminiu existenți în nămolurile de coagulare, rezultate ca deșeuri din procesele de tratare  
a apei, printr-o utilizare nouă a nămolului.

11 Procedeu, conform invenției, reduce dezavantajele menționate mai sus și constă din  
concentrarea simplă a nămolului de coagulare, prin îngroșare gravitațională sau îngroșare  
13 gravitațională și mecanică, urmată sau nu de transformarea chimică a compușilor cu alumi-  
niu din nămol cu separare ca soluție de aluminat de sodiu, precum și din contactarea produ-  
15 sului, nămol concentrat sau aluminat de sodiu, cu apa uzată industrială, cu adaos de hidroxid  
de calciu, în anumite condiții, în vederea precipitării ionilor sulfat ca etringit.

17 Procedeu poate fi aplicat pentru valorificarea nămolurilor de coagulare pentru preci-  
pitarea ionului sulfat fie din ape uzate care conțin ioni sulfat asociați majoritar cu magneziu  
19 și calciu, fie din efluenți rezultați de la tratarea cu hidroxid de calciu a apelor uzate care  
conțin inițial ioni sulfat asociați cu metale Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, fie direct din  
21 aceste ape uzate, dacă au concentrația de ioni sulfat mai mică de 2100 mg/L.

23 Procedeu, conform invenției, descris în continuare într-o primă variantă de realizare,  
prevede concentrarea nămolului sau prin îngroșare gravitațională pentru un timp de minimum  
3 zile, până la concentrații de substanță uscată de minimum 4%, sau prin îngroșare  
25 gravitațională și mecanică fie prin filtrare sub presiune de minimum 6 bar, fie prin centrifugare  
cu un factor de eficacitate G de minimum 2000, până la concentrații de substanță uscată mai  
27 mari de 15%, urmează depozitarea și menținerea nămolului concentrat astfel obținut în stare  
umedă, fără uscare, după care nămolul se trimite la o stație de epurare a apelor uzate  
29 industriale, în scopul utilizării ca material cu conținut de compuși hidroxilați ai aluminiului,  
unde se contactează cu apa uzată industrială într-o fază de reacție pentru precipitarea ionilor  
31 sulfat ca etringit, corespunzător unui raport masic de la 0,21...0,5 kg aluminiu din nămol  
pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați, la un pH de la 11,4...11,7, iar valoarea pH se  
33 obține și se menține prin adăugare de hidroxid de calciu, sub agitare mecanică cu o  
intensitate de minimum 350 W/m<sup>3</sup>, pentru un timp de reacție de la 45 min la 120 min, după  
35 care urmează o fază de separare solid-lichid de tip sedimentare sau filtrare, de la care  
rezultă apă epurată și nămol final rezidual, iar apa epurată se poate dirija, după necesitate,  
37 în funcție de condițiile concrete de utilizare sau de evacuare, la o fază de ajustare finală a  
pH-ului realizată prin barbotare de dioxid de carbon gazos, iar nămolul rezidual, care conține  
39 sulfoaluminat de calciu format la precipitarea sulfatului, precum și solide preexistente în  
nămolul de la tratarea apei prin coagulare, se dirijează la deshidratare mecanică și  
41 depozitare.

La faza de reacție pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit, ionii sulfat precipită prin  
43 reacție cu hidroxidul de aluminiu din nămol, în mediu alcalin și în prezența ionilor de calciu,  
după ecuația chimică următoare:



astfel că pot precipita teoretic maxim 5,3 kg ioni sulfat pentru 1 kg de aluminiu introdus, con-  
47 siderând că reactivitatea compușilor cu aluminiu din nămol este totală în condițiile de reacție  
sau, altfel exprimat, doza de aluminiu minimă necesară este de 0,19 kg pentru 1 kg ioni  
49 sulfat care precipită ca etringit.

# RO 132146 B1

Într-o a doua variantă de realizare a procedurii, nămolul de coagulare se concentrează gravitațional ca în prima variantă, după care se contactează cu hidroxid de sodiu, adăugat sub formă solidă sau sub formă de soluție de concentrație de la 30...50%, sub agitare cu o intensitate minimă de  $350 \text{ W/m}^3$ , la o temperatură de la 23...55°C, timp de la 15...60 min și la un raport masic de la 2...3 kg NaOH pentru 1 kg de aluminiu conținut în nămol, după care se separă, prin centrifugare cu un factor de eficacitate G de minimum 2000, un concentrat, numit primul extract, care conține aluminat de sodiu în stare dizolvată și care se stochează temporar și se poate concentra prin recontactare cu nămol de coagulare îngroșat mecanic conform descrierii primei variante de realizare până la minimum 15% substanță uscată, într-un raport masic de 1 kg extract la maximum 1 kg nămol, în aceleași condiții de reacție ca pentru primul extract, după care se separă prin centrifugare al doilea extract, și extractele se folosesc mai departe în cadrul unei stații de epurare ape uzate industriale pentru faza de precipitare a ionilor sulfat ca etringit, unde, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum  $250 \text{ W/m}^3$ , apa de epurat se contactează cu extractul cu aluminat de sodiu, corespunzător unui raport masic de la 0,19 kg până la 0,25 kg aluminiu din extract pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați și cu hidroxid de calciu introdus într-o doză de până la 2,5 kg pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați, pentru un timp de reacție de la 15 min până la 60 minute. Masa de reacție rezultată de la faza de precipitare a ionilor sulfat se trimite la o fază de separare solid-lichid prin decantare sau prin filtrare, de la care rezultă apa epurată și nămol rezidual final, dintre care apa epurată, cu o valoare *pH* așa cum rezultă din reacție, mai mare de 12, se dirijează la o fază de ajustare finală a *pH*, care se realizează prin barbotare de dioxid de carbon gazos, iar nămolul rezidual final, care conține sulfoaluminat de calciu format la precipitarea sulfatului, precum și solide preexistente în nămolul de la tratarea apei prin coagulare, se dirijează la deshidratare mecanică și depozitare.

Prin aplicarea procedurii, conform invenției, se obțin ca avantaje:

- reintroducerea în circuitul economic, cu o utilizare nouă, a aluminiului prezent ca deșeu în nămolul de coagulare;

- procesarea nămolului cu aluminiu este simplă, fără a fi nevoie de trepte de purificare complicate;

- impuritățile existente în nămolul de coagulare nu contaminează apa industrială epurată și se vor regăsi în nămolul final de la epurarea acesteia, datorită unor procese de precipitare și adsorbție pe solidele formate, cel mai important fiind etringitul;

- ieftinirea procesului de epurare cu îndepărtarea ionilor sulfat pentru ape uzate industriale.

În continuare se dau șapte exemple de realizare a procedurii de epurare conform invenției, în legătură și cu fig. 1 și fig. 2, care ilustrează viteza de precipitare a ionilor sulfat.

**Exemplul 1.** Se referă la aplicarea procedurii de valorificare a nămolurilor conform primei variante de realizare, din două surse diferite și prelevat la date diferite pentru aceeași sursă, având ca rezultat obținerea nămolului concentrat prin îngroșare gravitațională.

Nămolul de coagulare rezultat de la tratarea pentru limpezire cu sulfat de aluminiu a unei ape de suprafață la o primă stație municipală de potabilizare a apei, numită Stația 1, a fost îngroșat gravitațional timp de 3 zile, la temperatura ambientală, după care s-a separat partea superioară apoasă, limpede, iar partea îngroșată a constituit proba de nămol, numit Nămol 1, cu un conținut de substanță uscată de 4,5%, care s-a prelevat și s-a păstrat în vas închis, fără prelucrare suplimentară.

# RO 132146 B1

1 La un interval de trei luni, de la aceeași stație de tratare a apei, Stația 1, și în același  
mod descris mai sus pentru Nămolul 1, s-a obținut o altă probă de nămol îngroșat, numit  
3 Nămol 2, cu un conținut de substanță uscată de 4,9%.

5 Nămolul de coagulare de la o a doua stație municipală de potabilizare a apei, numită  
Stația 2, rezultat de la tratarea pentru limpezire cu sulfat de aluminiu și policlorură de  
7 aluminiu a unei ape de suprafață diferită față de cazul Stația 1, a fost îngroșat gravitațional  
timp de 3 zile, la temperatura ambientală, s-a separat partea superioară apoasă, limpede,  
iar partea îngroșată a constituit proba de nămol Nămol 3, cu un conținut de substanță uscată  
9 de 4,1%, care s-a prelevat și s-a păstrat în vas închis, fără prelucrare suplimentară.

11 Cele trei probe de nămol au fost analizate și valorile rezultate ale indicatorilor chimici  
sunt prezentate în Tabelul 1, din care se constată un conținut de aluminiu mai mare de 50 g  
13 pentru 1 kg de nămol exprimat ca substanță uscată.

Tabelul 1

15 Caracterizare probe de nămol îngroșat de la potabilizare

Indicator	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg
17 Nămol 1	115300	30,1	205	7061	<2	128	61,5	35100	<2	6541
Nămol 2	86360	19,9	176	5139	<2	117	58,8	30622	<2	6815
19 Nămol 3	51770	20,9	284	20138	<2	157	65,6	33480	<2	11157
Indicator	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Zn	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CCO
21 Nămol 1	933	<2	51,7	42,5	<5	<2	159885	141	8339	5,3
Nămol 2	672	<2	51,6	33,5	<5	<2	161186	143	6631	5,3
23 Nămol 3	1642	<2	71,2	33,0	<5	<2	236753	135	3048	4,9
25 Valori în mg pentru 1 kg substanță uscată, cu excepția oxidabilității, notată CCO, exprimată în g O <sub>2</sub> pentru 1 kg nămol.										

27 Probele de nămol de la Stația 1 au fost analizate și prin cromatografie de gaze cu  
spectrometru de masă, astfel fiind identificați în cantități mici, în urme, compuși de tip  
29 pesticide (din clasele organofosforice, triazinice, spiroketalamine, tioureice și piretroizi).

31 **Exemplul 2.** Se referă la aplicarea procedurii de valorificare a nămolurilor de  
coagulare cu verificarea reactivității compușilor cu aluminiu preexistenți în nămol în reacția  
de precipitare a ionilor sulfat ca etringit și cu verificarea păstrării reactivității în cazul obținerii  
33 nămolului din aceeași sursă, dar după un interval de timp, precum și cu evaluarea calității  
apei după epurare.

35 Proba de nămol de coagulare Nămol 1, produsă ca în Exemplul 1, s-a utilizat fără  
prelucrare suplimentară, ca material cu conținut de aluminiu reactiv pentru precipitarea ionilor  
37 sulfat ca etringit.

39 O apă uzată industrială, apa de mină, care conține ioni sulfat asociați majoritar cu fier,  
aluminiu, mangan, nichel și cupru s-a preepurat cu hidroxid de calciu la  $pH = 9,0$ , după care  
41 produșii formați prin precipitare, adică produși hidroxilați ai metalelor și gips s-au separat prin  
sedimentare rezultând un nămol care s-a îndepărtat și apa preepurată, numită Efluent 1,  
care are o concentrație de 1676 mg/L ioni sulfat, asociați majoritar cu ioni de calciu. Apa  
43 preepurată Efluent 1 s-a contactat cu Nămol 1, introdus în diferite doze, sub agitare meca-  
nică cu o intensitate de 350 W/m<sup>3</sup>, la temperatura de 21°C și cu adăugare de hidroxid de  
45 calciu sub formă de suspensie 5%, astfel încât să se mențină valoarea  $pH$  între 11,4 și 11,7,

# RO 132146 B1

după care apa epurată a fost separată prin sedimentare și analizată, valorile pentru dozele utilizate de Nămol 1, parametri de reacție, dozele și indicatorii chimici pentru apa epurată fiind prezentați în tabelul 2, pentru patru variante de testare. 1  
3

Pentru verificarea păstrării reactivității nămolului obținut la Stația 1, proba Nămol 2 s-a testat după aceeași procedură, cu Efluent 1, valorile pentru doze, parametri de reacție și indicatorii chimici pentru apa epurată fiind prezentați în tabelul 3. 5

S-a constatat că, prin utilizarea probelor de nămol Nămol 1 și Nămol 2, obținute conform procedurii realizat în prima variantă, ca sursă unică de aluminiu reactiv pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit, se produce scăderea prin precipitare a concentrației de ioni sulfat din apa, diferența dintre valorile concentrației ionilor sulfat din Efluentul 1 și din apa epurată, fiind dependentă de doza de Nămol 1 sau Nămol 2 și de timpul de reacție. Eficiența utilizării aluminiului din nămol este mai mare la doze mai mici și, pentru concentrații finale de ioni sulfat apropiate de valoarea limită 600 mg/l, aceasta are o valoare de la 3,1 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg Al până la 3,6 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg Al. Valoarea maximă obținută pentru eficiența de utilizare a aluminiului a fost de 4 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg Al și reprezintă 75,5% din valoarea maxim posibilă, adică 5,3 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg Al. S-a constatat că se obțin rezultate similare pentru cele două probe de nămol pentru doze comparabile de nămol care corespund unui raport aluminiu introdus față de cantitatea de ioni sulfat existenți inițial în Efluent 1, adică reactivitatea nămolului de coagulare produs ca deșeu în stația de tratare apă de suprafață se păstrează în timp. 7  
9  
11  
13  
15  
17  
19

Nămolul de coagulare recuperat are o reactivitate bună, procesul decurge rapid în primele 15 min de reacție, așa după cum se constată din fig. 1, care ilustrează, pentru cazul utilizării de Nămol 2 și o doză de nămol de 3,73 kg/m<sup>3</sup>, cinetica la faza de precipitare a ionilor sulfat ca etringit, cu scăderea în consecință a rezidului filtrat, pusă în evidență prin scăderea în timp a conductivității electrice, măsurată pe parcursul reacției. 21  
23

Tabelul 2 25

Precipitare ioni sulfat cu Nămol 1

Parametri și indicatori	Unități	Intrare, Efluent 1	Ieșire, Apa epurată			
			60	120	120	
Timp de reacție	min	-	60	120	120	
Doza nămol (ca substanță uscată)	kg/m <sup>3</sup>	-	1,71	1,71	3,15	6,3
Doza de aluminiu raportată la concentrația inițială de sulfat	kg Al/ kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	0,118		0,217	0,433
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	1676	941	882	438	218
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	814	615	603	383	503
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	27,6	5,0	1,9	3,1	5,3
Reziduu filtrat	mg/L	2580	1596	1460	894	776
Oxidabilitate, CCO-Cr	mg O <sub>2</sub> /L	-	-	-	176	264
Aluminiu consumat raportat la sulfat precipitat	kg Al/ kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	0,270	0,250	0,294	0,500
Eficiența de utilizare a aluminiului	kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / kg Al	-	3,7	4,0	3,4	2,0

Investigațiile analitice au arătat că apa epurată are un conținut mic de metale grele și metaloizi, similar efluenților obținuți după tratare cu precipitarea sulfatului cu aluminați de calciu și, așa după cum se observă din tabelul 4, pentru doze crescătoare de Nămol 1, conținutul de metale grele și metaloizi nu crește față de Efluent 1, nu se produce un transfer al acestor specii chimice de la nămol la apa epurată, care să influențeze negativ calitatea acesteia, deoarece aceste specii rămân în stare precipitată sau adsorbite în nămolul final. 43  
45  
47

Precipitare ioni sulfat cu Nămol

Parametri și indicatori	Unități	Intrare, Efluent 1	Ieșire, Apa epurată				
			10	60	15	60	90
Timp de reacție	min	-	10	60	15	60	90
Doza de nămol ca substanță uscată	kg/m <sup>3</sup>	-	1,87		3,73		
Doza de aluminiu, raportat la concentrație inițială de ioni sulfat	kg Al/ kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	0,096		0,192		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	1676	1079	924	695	507	493
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	814	572	525	398	326	312
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	27,6	0,81	0,73	0,45	0,42	1,16
Oxidabilitate, CCO-Cr	mg O <sub>2</sub> /L	-	-	123	-	-	106
Aluminiu consumat raportat la ioni sulfat precipitat	kg Al/ kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	0,270	0,212	0,345	0,286	0,278
Eficiența de utilizare a aluminiului	kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / kg Al	-	3,7	4,7	2,9	3,5	3,6

Tabelul 4

Caracterizare apa epurată după tratare cu nămol de tip Nămol 1

Indicatori	Intrare, Efluent 1	Ieșire, Apa epurată	
Doza de Nămol 1, kg/m <sup>3</sup> ca substanță uscată	0	3,15	6,3
As, mg/L	< 0,001	< 0,001	0,002
Ba, mg/L	0,013	0,050	0,043
Cd, mg/L	0,001	0,002	0,001
Co, mg/L	0,011	0,007	0,006
Cr, mg/L	< 0,001	0,001	< 0,001
Cu, mg/L	0,008	0,007	0,005
Mn, mg/L	0,019	0,008	0,002
Ni, mg/L	0,025	0,019	0,014
Pb, mg/L	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Se, mg/L	0,002	0,003	0,002
Sn, mg/L	< 0,001	< 0,001	0,003
Zn, mg/L	< 0,001	0,005	0,001

De asemenea, analiza apei epurate prin cromatografie de gaze cu spectrometru de masă nu a mai pus în evidență compușii de tip pesticide identificați în cantități mici, în urme, în nămolul de coagulare, după cum s-a specificat în exemplul 1, deoarece acești compuși rămân în faza solidă, adsorbiți pe particulele de nămol final.

**Exemplul 3.** Relevă rezultatele obținute prin aplicarea procedurii cu nămol de coagulare concentrat gravitațional și mecanic. Proba Nămol 1 obținută conform exemplului 1 a fost concentrată suplimentar prin centrifugare cu  $G = 2000$ , timp de 10 min, obținându-se



# RO 132146 B1

nămol concentrat cu 19,2% substanță uscată, care a fost utilizat ca în exemplul 2 pentru precipitarea ionilor sulfat din Efluent 1, într-o doză de 3,15 kg/m<sup>3</sup> exprimată ca substanță uscată și pentru un timp de reacție de 120 min, caz în care s-a obținut o concentrație de ioni sulfat în apa epurată de 456 mg/L, corespunzător unei eficiențe de utilizare a aluminiului de 3,3 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg Al, similar rezultatului obținut în Exemplul 1 la doza de nămol echivalentă.

**Exemplul 4.** Se referă la verificarea reactivității nămolului de coagulare obținut conform procedurii aplicat în prima variantă și pentru nămol provenit dintr-o sursă diferită de cea din exemplul 2. O apă de mină, care conține ioni sulfat asociați majoritar cu aluminiu, fier, mangan, nichel, cupru și zinc s-a pretrat cu hidroxid de calciu la un pH = 8,80, după care produșii formați prin precipitare, adică produși hidroxilați ai metalelor și gips s-au separat prin sedimentare, rezultând un nămol care s-a îndepărtat și apa preepurată, numită Efluent 2, cu o concentrație de 2036 mg/L ioni sulfat, asociați majoritar cu ioni de calciu.

Reactivitatea probei de nămol de coagulare îngroșat Nămol 3, obținut conform exemplului 1, s-a verificat pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit din Efluent 2, la o temperatură de 21°C și cu un mod de lucru ca în Exemplul 2, iar cantitatea de Nămol 3 adăugat a corespuns unei doze de nămol, ca substanță uscată, de 7,6 kg/m<sup>3</sup>, adică 0,393 kg aluminiu din nămol pentru 1 m de Efluent 2 sau 0,193 kg/kg raportat la concentrația inițială de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> și, la un timp de reacție de 60 min, s-a obținut o concentrație c(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 674 mg/L, care corespunde unei eficiențe de utilizare a aluminiului din nămol de 3,47 kg SO<sub>4</sub> 7kg Al, valoare comparabilă cu cele obținute în exemplul 2, pentru doze de aluminiu raportate la concentrația inițială de ioni sulfat de la 0,192 kg/kg până la 0,217 kg/kg. Proba Nămol 3 are o reactivitate bună, așa cum se poate constata din fig. 2, care prezintă cinetica la faza de precipitare a ionilor sulfat ca etringit cu scăderea în consecință a rezidului filtrat, pusă în evidență prin scăderea în timp a conductivității electrice, conform măsurărilor pe parcursul reacției. Procesul decurge rapid în primele 15 min de reacție, similar ca pentru alte probe de nămol, diferite, conform exemplului 2. În consecință, procedeul de valorificare a nămolurilor de coagulare, aplicat în prima variantă, este reproductibil pentru nămol din surse diferite, adică de la stații de tratare a apelor de suprafață diferite.

**Exemplul 5.** Relevă rezultatele obținute prin aplicarea procedurii, în a doua variantă de realizare, în cadrul căreia se obține un extract care conține aluminat de sodiu. Cantități măsurate de nămol de coagulare Nămol 1 obținut conform exemplului 1 s-au contactat sub agitare, cu o intensitate de 350 W/m<sup>3</sup>, cu soluție de hidroxid de sodiu 40%, corespunzător unor valori ale excesului de NaOH față de cantitatea teoretică necesară transformării aluminiului din nămol în aluminat de sodiu de la 10...160%, la temperatura de 23°C și distinct la temperatura de 55°C, pentru un timp de la 15...60 min, după care, de la fiecare șarjă s-a separat, prin centrifugare cu G = 2000 și timp de 15 min, un centrat, extractul bazic, care s-a cântărit și din care s-a determinat conținutul de aluminiu și astfel s-a calculat randamentul de extragere a aluminiului sub formă de aluminat de sodiu în extractul bazic, iar condițiile de reacție și rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5. În extract, care reprezintă de la 82...88% din masa de reacție introdusă la centrifugare, se poate recupera, în funcție de excesul de NaOH, temperatura și timpul de contact, între 42% și 71% din aluminiul existent inițial în nămolul de coagulare.

# RO 132146 B1

Tabelul 5

Randamente de extragere a aluminiului din Nămol 1 cu hidroxid de sodiu

Indicator	Test									
	A	B	C1	C2	C3	C4	D	E	F	
Temperatura, °C	23							55		
Exces NaOH, %	10	30	100				160	100	160	
Raport masic NaOH/ Al, kg/kg	1,63	1,94	2,96				3,85	2,96	3,87	
Timp de agitare, min	60		5	15	30	60	60			
Aluminiu extras, g Al/ kg extract	2,83	2,94	3,01	3,38	3,61	3,91	3,66	4,35	4,43	
Randament solubilizare Al în faza lichidă, %	52,0	53,6	55,1	61,9	66,1	72,6	68,6	81,9	79,2	
Aluminiu în extract centrat, g Al/kg nămol	2,20	2,48	2,47	2,77	2,96	3,09	3,00	3,73	3,63	
Randament recuperare Al din nămol în centrat, %	42,4	47,8	47,6	53,4	57,0	59,6	57,8	71,9	69,9	

**Exemplul 6.** Se referă la aplicarea procedurii de valorificare a nămolurilor de coagulare în a doua variantă de realizare, cu utilizarea extractului bazic cu aluminat de sodiu obținut din nămolul de coagulare pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit. Extractul obținut în conformitate cu exemplul 5 și numit E în tabelul 5, cu 4,35 g Al/kg extract, s-a adăugat, sub agitare mecanică cu o intensitate de 250 W/m<sup>3</sup>, în apa preepurată Efluent 2, obținută conform exemplului 4, corespunzător unei doze de 0,218 kg Al din nămol pentru 1 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de precipitat pentru o concentrație țintă c(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 600 mg/L, după care s-a adăugat suspensie de hidroxid de calciu 10% corespunzător unei doze de Ca(OH)<sub>2</sub> de 3,15 kg/m<sup>3</sup>, adică 2,19 kg pentru 1 kg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de precipitat și, după un timp de reacție de 60 min la temperatura de 22°C, s-au separat prin decantare un nămol rezidual final și apa, care s-a analizat și s-a supus în continuare fazei de ajustare finală a pH prin barbotare de dioxid de carbon și s-au analizat, condițiile de reacție și rezultatele obținute la aceste faze sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Precipitare ioni sulfat cu extract cu aluminat de sodiu și ajustare finală pH

Parametri de reacție și indicatori	Valori
Doza de extract E	71,7 kg/m <sup>3</sup>
Doza de aluminiu	0,313 kg/m <sup>3</sup>
Doza de Ca(OH) <sub>2</sub>	3,15 kg/m <sup>3</sup>
Concentrație inițială SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2036 mg/L
pH la faza de precipitare sulfat	12,43
Concentrație SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> după precipitare	506 mg/L
Concentrație Ca <sup>2+</sup> după precipitare sulfat	397 mg/L
Reziduu filtrat după precipitare sulfat	2568 mg/L
Eficiență de utilizare a aluminiului	4,78 kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /kg Al
Aluminiu consumat raportat la sulfat precipitat	0,209 kg Al/kg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
pH după faza de corecție finală cu CO <sub>2</sub>	7,85
Concentrație SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> după precipitare	493 mg/L
Concentrație Ca <sup>2+</sup> după corecție pH	80 mg/L
Reziduu filtrat după corecție pH	1792 mg/L

# RO 132146 B1

Eficiența utilizării aluminului conținut în extractul E, introdus la faza de precipitare a ionilor sulfat,  $4,78 \text{ kg SO}_4^{2-}/\text{kg Al}$ , reprezintă 93% din valoarea maxim posibilă, ceea ce pune în evidență reactivitatea ridicată a extractului obținut conform procedurii pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit. 1  
3

**Exemplul 7.** Extractul care conține aluminat de sodiu, obținut conform Exemplului 5, se poate concentra prin recontactare cu nămol îngroșat mecanic. Extractul obținut în conformitate cu exemplul 5 și numit E în tabelul 5 și care are  $4,35 \text{ g Al/kg extract}$  s-a contactat, cu agitare mecanică timp de 60 min la  $55^\circ\text{C}$ , într-un raport masic de 1:1 cu nămol îngroșat mecanic, cu 19,2% substanță uscată, obținut prin centrifugarea cu  $G = 2000$  pentru un timp de 10 min a probei Nămol 1, și cu hidroxid de sodiu 40%,  $3 \text{ kg NaOH/kg Al}$  din nămol, după care s-a centrifugat masa de reacție cu  $G = 2000$  pentru un timp de 15 min, obținându-se un extract concentrat cu  $12,5 \text{ g Al/kg}$ , cu o recuperare a fazei lichide de 93%, astfel că recuperarea globală a aluminiului din nămol, cumulat pe fazele de extracție, a fost de 41,2%. Concentrația de aluminiu a extractului crește, dar recuperarea totală de aluminiu scade, deoarece apa din nămolul îngroșat mecanic este înlocuită cu extract concentrat. 5  
7  
9  
11  
13  
15

# RO 132146 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare rezultate de la tratarea apelor de suprafață cu săruri de aluminiu pentru precipitarea ionilor sulfat **caracterizat prin aceea că** cuprinde concentrarea acestor nămoluri, fie fără tratare chimică, fie după o tratare cu hidroxid de sodiu, ca sursă de compuși cu aluminiu pentru precipitarea ionilor sulfat sub formă de etringit fie din ape uzate industriale care conțin ioni sulfat asociați majoritar cu magneziu și calciu, fie din efluenți rezultați de la tratarea cu hidroxid de calciu a apelor uzate care conțin inițial ioni sulfat asociați cu metale Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, fie direct din aceste ape uzate, dacă au concentrația de ioni sulfat mai mică de 2100 mg/L.

11

13

15

17

19

21

2. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** cuprinde concentrarea nămolului prin îngroșare gravitațională pentru un timp de minimum 3 zile, până la concentrații de substanță uscată de minimum 4%, rezultând un produs lichid, sau prin îngroșare gravitațională și mecanică prin filtrare sub presiune de minimum 6 bar, sau prin centrifugare cu un factor de eficacitate G de minimum 2000, până la concentrații de substanță uscată mai mari de 15%, rezultând un produs semisolid, care se menține în stare umedă, contactarea cu apa uzată pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit, corespunzător unui raport masic de la 0,21... 0,5 kg aluminiu din nămol pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați, la un pH de 11,4...11,7, adăugare de hidroxid de calciu, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum 350 W/m<sup>3</sup>, pentru un timp de reacție de la 45...120 min, separarea apei epurate prin sedimentare sau sedimentare și filtrare.

23

25

27

29

31

33

35

37

39

3. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** cuprinde concentrarea nămolului gravitațional conform revendicării 2, contactarea acestuia cu hidroxid de sodiu, adăugat sub formă solidă sau sub formă de soluție de concentrație de 30...50%, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum 350 W/m<sup>3</sup>, la temperatură de 23...55°C, timp de 15...60 min și la un raport masic între NaOH și aluminiul conținut în nămol de la 2...3 kg NaOH pentru 1 kg de aluminiu, separarea prin centrifugare cu un factor de eficacitate G de minimum 2000, de primul extract, care conține aluminat de sodiu în stare dizolvată și care se poate concentra prin recontactare cu nămol de coagulare îngroșat mecanic cu minim 15% substanță uscată, într-un raport de 1 kg extract pentru maximum 1 kg nămol, în aceleași condiții de reacție ca pentru primul extract, după care separarea prin centrifugare unui al doilea extract, folosirea extractelor mai departe în cadrul unei stații de epurare ape uzate industriale pentru precipitarea din apă a ionilor sulfat ca etringit, unde, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum 250 W/m<sup>3</sup>, contactarea apei de epurat cu extractul cu aluminat de sodiu, la un raport care corespunde la 0,19...0,25 kg aluminiu pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați și cu hidroxid de calciu introdus într-o doză de 2,5 kg pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați, pentru un timp de reacție de 15...60 min, după care urmează separarea apei epurate prin sedimentare sau sedimentare și filtrare.

41

43

4. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** apa epurată rezultată din procedeu se tratează suplimentar cu dioxid de carbon pentru micșorarea valorii pH în funcție de condițiile de utilizare sau evacuare pentru apa epurată.

(51) Int.Cl.

**C02F 11/12** (2006.01);

**B01D 45/12** (2006.01)

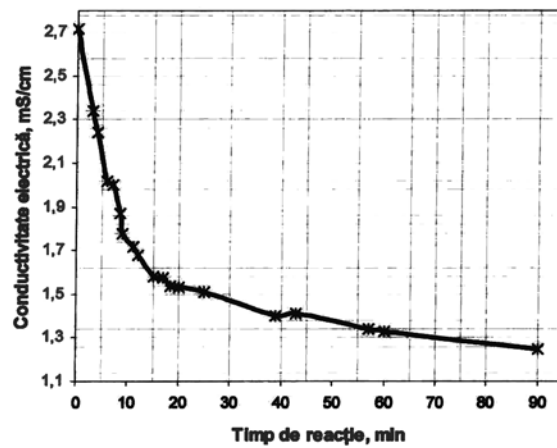


Fig. 1

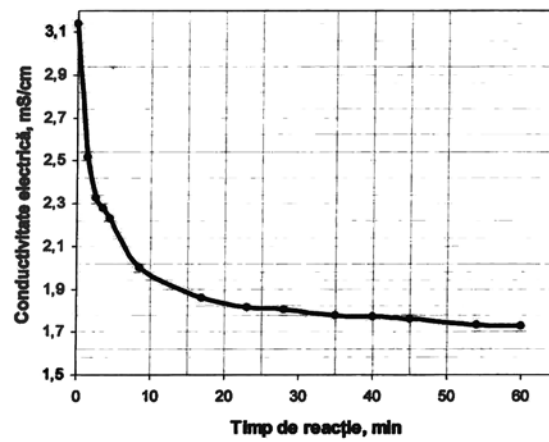


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 22/2021