



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

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

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

(71) Solicitant:
• **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 VECHIE 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******

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare rezultate în urma tratării apelor de suprafață cu săruri de aluminiu, ca sursă de compuși reactivi cu Al pentru procese de epurare a apelor uzate și anume pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit. Procedeu conform invenției constă în concentrarea gravitațională sau gravitațională și mecanică a nămolului, care fie se folosește mai departe pentru precipitarea din apa uzată a ionilor sulfat, care se contactează cu nămol concentrat, sub agitare mecanică, cu un raport de 0,21...0,50 kg Al pentru 1 kg sulfat, precum și cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la $\text{pH} = 11,4...11,7$, timp

de 45...120 min, fie din nămolul concentrat gravitațional se obține un extract prin contactare cu NaOH, cu o doză de 2...3 kg NaOH pentru 1 kg de Al, la o temperatură de 23...55°C, timp de 15...60 min, și centri-fugare, care se folosește mai departe pentru precipitarea ionilor sulfat din apă uzată, cu un raport de 0,19...0,25 kg Al pentru 1 kg SO_4^{2-} și cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cu o doză maximă de 2,5 kg pentru 1 kg ioni sulfat și un timp de reacție de 15...60 min.

Revendicări: 4
Figuri: 2

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).

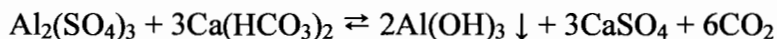
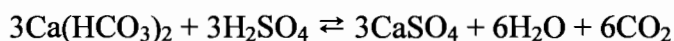
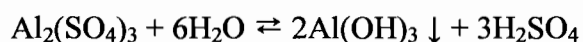


PROCEDEU DE VALORIFICARE A NĂMOLURILOR DE COAGULARE REZULTATE DE LA TRATAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ CU SĂRURI DE ALUMINIU

DESCRIERE

Invenția 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 industriale a acestor nămoluri ca sursă de compuși cu aluminiu reactivi pentru procese de epurare a apelor uzate și anume pentru precipitarea ionilor sulfat.

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



Ionii asociați aluminiului în reactivul pentru tratare, SO_4^{2-} și Cl^- rămân în soluție și se vor regăsi în apa tratată și în faza lichidă din nămolul de coagulare, adică în apa interstițială. Nămolul de coagulare va conține în faza solidă pe lângă produșii hidroxilați ai aluminiului și materiile aflate inițial în suspensie în apa brută, care sunt de tip anorganic, majoritar argile, 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. Nămolul se poate îngroșa gravitațional și, în unele cazuri, se îngroșă și prin filtrare sau prin centrifugare.

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.

De regulă, aceste nămoluri reziduale sunt depozitate ca deșuri sau deversate în receptori naturali fara prelucrare și, într-o mică măsură sunt prelucrate prin diferite procedee pentru valorificarea aluminiului, de obicei prin recuperare sub formă de săruri pentru coagulare,



opțiune dificilă, deoarece condițiile de calitate și puritate impuse pentru coagulanți, mai ales în cazul utilizării pentru potabilizare sunt foarte restrictive.

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

Nămolul de la tratarea apei de suprafață prin coagulare cu săruri de aluminiu are de regulă o compoziție variabilă cantitativ și calitativ, datorată modificării în timp a calitatii apei 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.

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 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 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 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 acestuia 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 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.

Brevetul **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 alunat 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. Alunatul 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.

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,



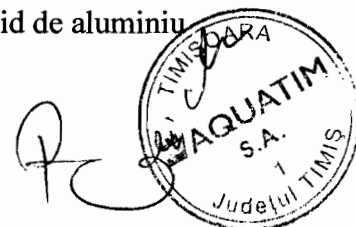
pentru oxidarea substantelor organice, solubilizarea hidroxidului de aluminiu fiind realizata fie cu acizi, fie cu substanțe alcaline, hidroxid de sodiu, astfel că aluminiul se recuperează ca sulfat sau clorură, respectiv ca aluminat de sodiu care se pot utiliza ca reactivi pentru coagulare, fiind exemplificat 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.

Procedeele mentionate 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 depasi 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.

Este cunoscut și un alt procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare cu aluminiu și anume ca materie primă pentru obținerea de mortare, asa 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.

De asemenea, pentru nămolurile reziduale cu aluminiu de la tratarea apei prin coagulare sunt propuse procedee de valorificare în domeniul epurării apelor uzate pentru îndepartarea 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 chargées en CAP, Agence de l'Eau 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.

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 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 aluminiu, clorură de aluminiu sau azotat de aluminiu din care se produce hidroxid de aluminiu



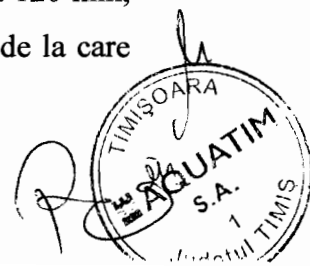
utilizat în proces, conform **WO 98/055405**. Epurarea apelor uzate industriale cu îndepărtarea ionilor sulfat se realizează în vederea obținerii unor concentrații remanente convenabile reutilizării în scop industrial sau corespunzătoare limitelor impuse pentru evacuare în receptori naturali, ca de exemplu 500 mg/L, 600 mg/L sau 1000 mg/L.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în valorificarea compușilor cu aluminiu existenți în nămolurile de coagulare, rezultate ca deșeu din procesele de tratare a apei pentru limpezire cu săruri ale aluminiului, printr-o utilizare nouă a nămolului, ca sursă de material reactiv pentru precipitarea ionilor sulfat din ape uzate industriale sub formă de sulfoaluminat de calciu, etringit.

Procedeul, conform invenției, reduce dezavantajele menționate mai sus și constă din concentrarea simplă a nămolului de coagulare, prin îngroșare gravitațională sau îngroșare gravitațională și mecanică, urmată sau nu de transformarea chimică a compușilor cu aluminiu din nămol cu separare ca soluție de aluminat de sodiu, precum și din contactarea produsului, 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.

Procedeul poate fi aplicat pentru valorificarea nămolurilor de coagulare pentru precipitarea ionului sulfat fie din ape uzate 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.

Procedeul, 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 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 mari de 15%, 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 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 sulfat ca etringit, corespunzător unui raport masic de la 0,21 kg până la 0,5 kg aluminiu din nămol pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați, la pH de la 11,4 până la 11,7, iar valoarea pH se obține și se menține prin adăugare de hidroxid de calciu, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum 350 W/m^3 , pentru un timp de reacție de la 45 min la 120 min, după 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, 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 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.

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

$3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Ca}^{2+} + 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \downarrow$, astfel ca pot precipita teoretic maxim 5,3 kg ioni sulfat pentru 1 kg de aluminiu introdus, considerând 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 sulfat care precipită ca etringit.

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% până la 50%, sub agitare cu o intensitate minimă de 350 W/m^3 , la temperatură de la 23°C până la 55°C , timp de la 15 min până la 60 min și la un raport masic de la 2 kg până la 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 centrat, 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 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 $\text{pH} = 12$, 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 contaminatează 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.

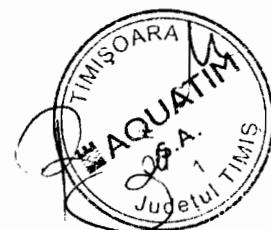
În continuare se dau șapte exemple de realizare a procedurii de epurare conform invenției, în legătură și cu Figura 1 și Figura 2, care ilustrează viteza de precipitare a ionilor sulfat.

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.

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 **Nămol 2**, cu un conținut de substanță uscată de 4,9%.

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 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 de 4,1%, care s-a prelevat și s-a păstrat în vas închis, fără prelucrare suplimentară.



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 pentru 1 kg de nămol exprimat ca substanță uscată.

Tabelul 1 – Caracterizare probe de nămol îngrosat de la potabilizare

Indicator	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg
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
Nămol 3	51770	20,9	284	20138	< 2	157	65,6	33480	< 2	11157
Indicator	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Zn	SO ₄ ²⁻	CCO
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
Nămol 3	1642	< 2	71,2	33	< 5	< 2	236753	135	3048	4,9

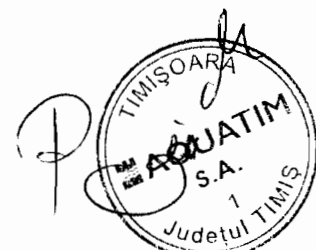
Valori în mg pentru 1 kg substanță uscată,
cu excepția oxidabilității, notată CCO, exprimată în g O₂ pentru 1 kg nămol.

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 pesticide (din clasele organofosforice, triazinice, spiroketalamine, tioureice și piretroizi).

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 nămolului din aceeași sursă, dar după un interval de timp, precum și cu evaluarea calității apei după epurare.

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 sulfat ca etringit.

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 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 preepurată **Efluent 1** s-a contactat cu **Nămol 1**, introdus în diferite doze, sub agitare mecanică cu o intensitate de 350 W/m³, la temperatura de 21 °C și cu adăugare de hidroxid de calciu sub formă de suspensie 5%, astfel încât să se mențină valoarea pH între 11,4 și 11,7, după care apa epurată a fost separată prin sedimentare și analizată, valorile pentru dozele utilizate de **Nămol 1**, parametrii de reacție, dozele și indicatorii chimici pentru apa epurată fiind prezentați în Tabelul 2, pentru patru variante de testare.



Pentru verificarea pastrării 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 indicatori chimici pentru apa epurată fiind prezentate în Tabelul 3.

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 SO₄²⁻/kg Al până la 3,6 kg SO₄²⁻/kg Al. Valoarea maximă obținută pentru eficiența de utilizare a aluminiului a fost de 4 kg SO₄²⁻/kg Al și reprezintă 75,5% din valoarea maxim posibilă, adică 5,3 kg SO₄²⁻/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.

Nămolul de coagulare recuperat are o reactivitate bună, procesul decurge rapid în primele 15 min de reacție, așa după cum se constată din Figura 1, care ilustrează, pentru cazul utilizării de **Nămol 2** și o doză de nămol de 3,73 kg/m³, 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.

Tabelul 2 - Precipitare ioni sulfat cu **Nămol 1**

Parametri și indicatori	Unități	Intrare, Efluent 1	Ieșire, Apa epurată			
			60	120	120	120
Timp de reacție	min	-	60	120	120	120
Doza nămol (ca substanță uscată)	kg/m ³	-	1,71	1,71	3,15	6,3
Doza de aluminiu raportată la concentrația inițială de sulfat	kg Al /kg SO ₄ ²⁻	-	0,118		0,217	0,433
SO ₄ ²⁻	mg/L	1676	941	882	438	218
Ca ²⁺	mg/L	814	615	603	383	503
Mg ²⁺	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 ₂ /L	-	-	-	17,6	26,4
Aluminiu consumat raportat la sulfat precipitat	kg Al /kg SO ₄ ²⁻	-	0,270	0,250	0,294	0,500
Eficiența de utilizare a aluminiului	kg SO ₄ ²⁻ /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 aluminati 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.

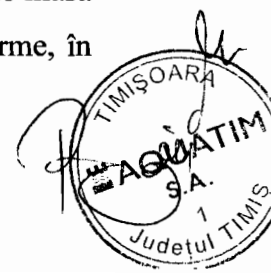
Tabelul 3 - Precipitare ioni sulfat cu Nămol 2

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 ³	-	1,87		3,73		
Doza de aluminiu, raportat la concentrație inițială de ioni sulfat	kg Al /kg SO ₄ ²⁻	-	0,096		0,192		
SO ₄ ²⁻	mg/L	1676	1079	924	695	507	493
Ca ²⁺	mg/L	814	572	525	398	326	312
Mg ²⁺	mg/L	27,6	0,81	0,73	0,45	0,42	1,16
Oxidabilitate, CCO-Cr	mg O ₂ /L	-	-	123	-	-	106
Aluminiu consumat aportat la ioni sulfat precipitat	kg Al/ kg SO ₄ ²⁻	-	0,270	0,212	0,345	0,286	0,278
Eficiența de utilizare a aluminului	kg SO ₄ ²⁻ /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	
		3,15	6,3
Doza de Nămol 1, kg/m ³ 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 minute, obținându-se 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 $3,15 \text{ kg/m}^3$ 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 $3,3 \text{ kg SO}_4^{2-}/\text{kg Al}$, 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 pretratată cu hidroxid de calciu la $\text{pH} = 8,80$, 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.

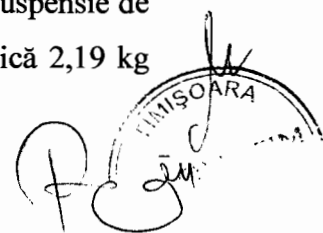
Reactivitatea probei de nămol de coagulare îngroșat **Nămol 3**, obținut conform Exemplului 1, s-a verificat pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit din **Efluent 2**, la o temperatură de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ și cu un mod de lucru ca în Exemplul 2, iar cantitatea de **Nămol 3** adăugat a corespuns unei doze de nămol, ca substanță uscată, de $7,6 \text{ kg/m}^3$, adică $0,393 \text{ kg}$ aluminiu din nămol pentru 1 m^3 de **Efluent 2** sau $0,193 \text{ kg/kg}$ raportat la concentrația inițială de SO_4^{2-} și, la un timp de reacție de 60 minute, s-a obținut o concentrație $c(\text{SO}_4^{2-}) = 674 \text{ mg/L}$, care corespunde unei eficiențe de utilizare a aluminiului din nămol de $3,47 \text{ kg SO}_4^{2-}/\text{kg Al}$, valoare comparabilă cu cele obținute în Exemplul 2, pentru doze de aluminiu raportate la concentrația inițială de ioni sulfat de la $0,192 \text{ kg/kg}$ până la $0,217 \text{ kg/kg}$. Proba **Nămol 3** are o reactivitate bună, așa cum se poate constata din Figura 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 măsurătorilor 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^3 , 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% la 160%, la temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ și distinct la temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, pentru un timp de la 15 min la 60 minute, după care, de la fiecare sarjă s-a separat, prin centrifugare cu $G = 2000$ și timp de 15 minute, un concentrat, 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% până la 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.

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, $^\circ\text{C}$	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 concentrat, 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 concentrat, %	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^3 , în apa preepurată **Efluent 2**, obținută conform Exemplului 4, corespunzător unei doze de 0,218 kg Al din nămol pentru 1 kg SO_4^{2-} de precipitat pentru o concentrație țintă $c(\text{SO}_4^{2-}) = 600 \text{ mg/L}$, după care s-a adăugat suspensie de hidroxid de calciu 10% corespunzător unei doze de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de $3,15 \text{ kg/m}^3$, adică 2,19 kg



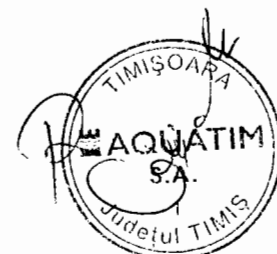
pentru 1 kg SO_4^{2-} de precipitat și, după un timp de reacție de 60 min la temperatura de 22 °C, s-au separat prin decantare un nămol rezidual final și apa, care s-a analizat și s-a supus în continuare fazei de ajustare finală a pH prin barbotare de dioxid de carbon și s-a analizat, condițiile de reacție și rezultatele obținute la aceste faze fiind 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 ³
Doza de aluminiu	0,313 kg/m ³
Doza de Ca(OH) ₂	3,15 kg/m ³
Concentrație inițială SO_4^{2-}	2036 mg/L
pH la faza de precipitare sulfat	12,43
Concentrație SO_4^{2-} după precipitare	506 mg/L
Concentrație Ca^{2+} după precipitare sulfat	397 mg/L
Reziduu filtrat după precipitare sulfat	2568 mg/L
Eficiență de utilizare a aluminiului	4,78 kg SO_4^{2-} /kg Al
Aluminiu consumat raportat la sulfat precipitat	0,209 kg Al/ kg SO_4^{2-}
pH după faza de corecție finală cu CO ₂	7,85
Concentrație SO_4^{2-} după precipitare	493 mg/L
Concentrație Ca^{2+} după corecție pH	80 mg/L
Reziduu filtrat după corecție pH	1792 mg/L

Eficiența utilizării aluminiului conținut în extractul E, introdus la faza de precipitare a ionilor sulfat, 4,78 kg SO_4^{2-} /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.

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 g Al/kg extract s-a contactat, cu agitare mecanică timp de 60 minute la 55 °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 Namol 1, și cu hidroxid de sodiu 40%, 3 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 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.



REVENDICĂRI

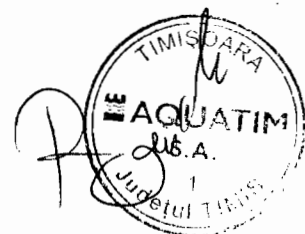
1. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare rezultate de la tratarea apelor de suprafață cu săruri de aluminiu pentru limpezire, **caracterizat prin aceea că** aceste nămoluri se concentrează și se utilizează, fie fără tratare chimică, fie după o tratare cu hidroxid de sodiu, ca sursă de compuși 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.

2. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** nămolul se concentrează sau 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 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 mari de 15%, rezultând un produs semisolid, care se menține în stare umedă, după care produsul se folosește mai departe la o stație de epurare a apelor uzate industriale, unde se contactează cu apa uzată pentru precipitarea ionilor sulfat ca etringit, corespunzător unui raport masic de la 0,21 kg până la 0,5 kg aluminiu din nămol pentru 1 kg ioni sulfat care trebuie precipitați, la pH de la 11,4 până la 11,7, valoare pH care se obține și se menține prin adăugare de hidroxid de calciu, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum 350 W/m^3 , pentru un timp de reacție de la 45 min la 120 min, după care se separă apa epurată prin sedimentare sau sedimentare și filtrare.

3. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** nămolul se concentrează gravitațional conform revendicării 2, după care se contactează cu hidroxid de sodiu, adăugat sub formă solidă sau sub formă de soluție de concentrație de la 30% până la 50%, sub agitare mecanică cu o intensitate de minimum 350 W/m^3 , la temperatură de la $23 \text{ }^\circ\text{C}$ până la $55 \text{ }^\circ\text{C}$, timp de la 15 min până la 60 min și la un raport masic între NaOH și aluminiul conținut în nămol de la 2 kg până la 3 kg NaOH pentru 1 kg de aluminiu, după care se separă, prin centrifugare cu un factor de eficacitate G de minimum 2000, un concentrat, 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 se separă prin centrifugare al doilea extract, și extractele se folosesc 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^3 , apa de epurat se contactează cu extractul cu aluminat de sodiu, la un raport care corespunde la 0,19 kg până la 0,25 kg aluminiu 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, după care se separă apa epurată prin sedimentare sau sedimentare și filtrare.

4. Procedeu de valorificare a nămolurilor de coagulare, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că apa epurată conform revendicarilor 2 sau 3 se tratează suplimentar cu dioxid de carbon pentru micșorarea valorii pH în funcție de condițiile de utilizare sau evacuare pentru apa epurată.



3

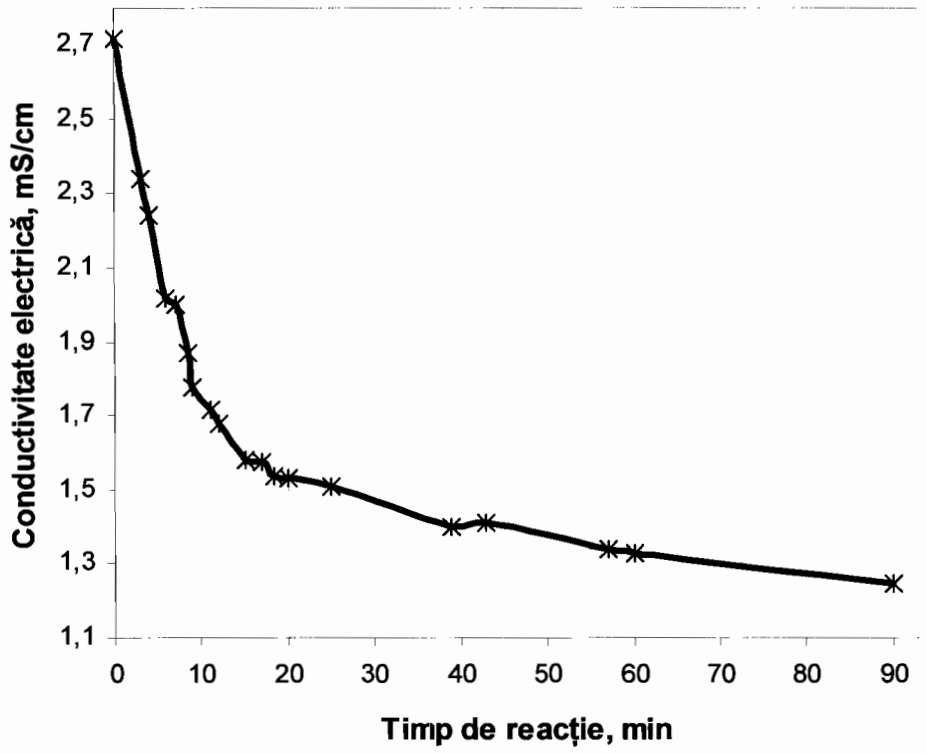


FIGURA 1

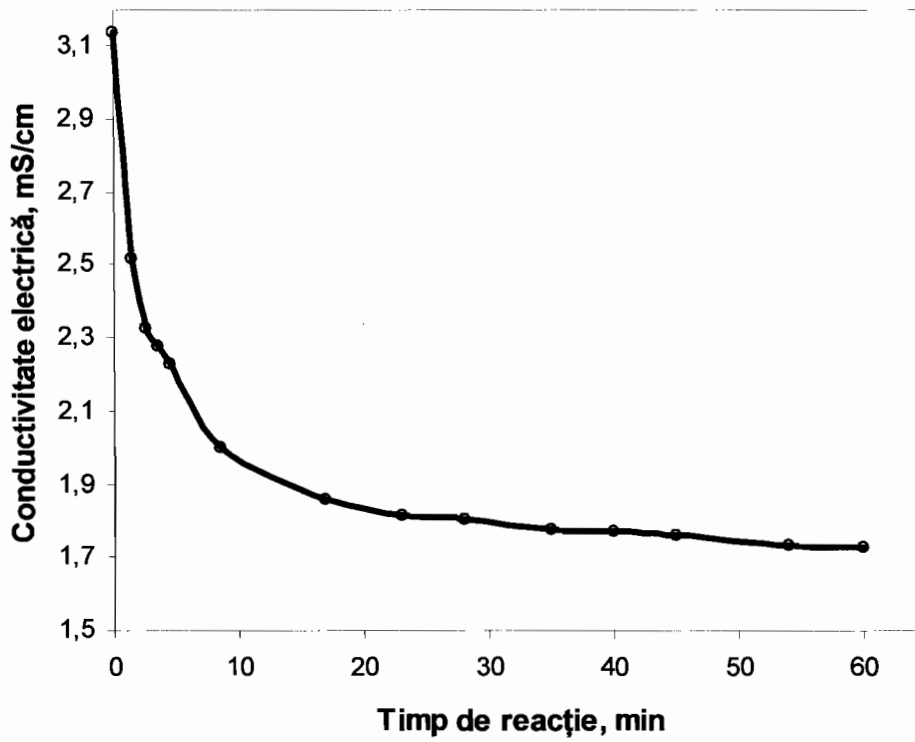


FIGURA 2

