



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00366**

(22) Data de depozit: **24/05/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2020** BOPI nr. **12/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(73) Titular:  
• **PRO AIR CLEAN ECOLOGIC S.A.**,  
**STR. SULINA NR.6/B, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **STRÎMBEANU NICOLAE MARIAN**,  
**STR.VADUL CRIȘULUI NR.37, TIMIȘOARA,**  
**TM, RO;**  
• **DEMETROVICI LAURENȚIU AMOS**  
**TADEUS, SAT PĂDURENI,**  
**COMUNA PĂDURENI, TM, RO;**  
• **LAZAROVICI MARCEL**,  
**STR. PELBARTUS NR. 1, TIMIȘOARA, TM,**  
**RO;**  
• **COSTIȘOR OTILIA, BD.CETĂȚII NR.62,**  
**SC.A, AP.22, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **CSEH LILIANA, STR. ARIADNA NR. 14/A,**  
**TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **SZERB ELISABETA ILDYKO,**  
**STR. STELELOR NR. 6, AP. 39,**  
**TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **PASCU LEOANA FLORENTINA,**  
**STR. PLUTONIER RADU GHEORGHE**  
**NR.38, BL.VN8, PARTER, AP.3, SECTOR 3,**  
**BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ANDRES LADISLAU**,  
**ALEEA MARTIR ISTVAN ANDREI NR. 10,**  
**AP. 4, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **MĂȘU SMARANDA**,  
**STR. TUDOR VLADIMIRESCU NR. 178-180,**  
**DUMBRĂVIȚA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RECUPERAREA AVANSATĂ A**  
**PRODUSELOR UTILE DIN DEȘEURILE DE**  
**CATALIZATORI UZAȚI, ACRONIM**  
**REMACAT, CONTRACT 110/2014, COD**  
**PROIECT: PN-II-PT- PCCA- 2003-4-0612;**  
**REZUMAT AN 2014 PROIECT**  
**RECUPERAREA AVANSATĂ A**  
**PRODUSELOR UTILE DIN DEȘEURILE DE**  
**CATALIZATORI UZAȚI, ACRONIM**  
**REMACAT, CONTRACT 110/2014, COD**  
**PROIECT: PN-II-PT-PCCA-2013-4-0612;**  
**US 3877932; BACK A. E. "PRECIPITATION**  
**OF COPPER FROM DILUTE SOLUTIONS**  
**USING PARTICULATE IRON", JOURNAL**  
**OF METALS, VOL. 27, 1967;**  
**AGRAWAL R. D. ET AL. "THEORETICAL**  
**CONSIDERATIONS OF CEMENTATION OF**  
**COPPER WITH IRON", JOURNAL OF THE**  
**SOUTH AFRICAN INSTITUTE OF MINING**  
**AND METALLURGY, 1982;**  
**WO 9400390 A1; US 3884682**

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECUPERAREA**  
**ȘI VALORIFICAREA TUTUROR MATERIALELOR**  
**REZULTATE DIN PRELUCRAREA INTEGRALĂ A**  
**DEȘEURILOR DE CATALIZATORI UZAȚI, PE BAZĂ**  
**TETRACLOROALUMINAT DE CUPRU DIZOLVAT**  
**ÎN SOLVENT DE TIP ALCHILBENZEN**



# RO 132255 B1

1 Invenția se referă la un procedeu și o instalație de recuperare avansată a produselor  
2 utile (toluen și cupru metalic) din deșeurile periculoase de catalizator organic, pe bază de  
3 tetracloroaluminat de cupru dizolvat într-un solvent de tip alchilbenzen, utilizat la separarea  
4 selectivă a monoxidului de carbon rezultat prin arderea hidrocarburilor, concomitent cu obține-  
5 rea unui nou coagulant anorganic compozit, format din clorură ferică și clorură de aluminiu în  
6 amestec. Procedeeul revendicat rezolvă integral atât problema denocivizării unui deșeu foarte  
7 periculos pentru mediu și populație în același timp cu recuperarea sub forme exploatabile  
8 industrial a fiecăruia component existent în complexul organic.

9 Procedeeul de separare selectivă a monoxidului de carbon prin complexarea/decom-  
10 plexarea acestuia pe tetracloroaluminat de cupru ( $\text{CuAlCl}_4$ ) dizolvat într-un solvent organic  
11 potrivit a fost dezvoltat și comercializat inițial de compania americană Tenneco în anul 1976,  
12 iar din anul 1983, trustul KTI din Minnesota a devenit proprietarul exclusiv al brevetului, licenței  
13 și tehnologiei [**Keller, A., Schendel, R., The use of COSORB II to recover high purity carbon  
14 monoxide from a feed gas, Kinetics Technology International Corporation, California,  
15 AICHE Summer Meeting, August 23, 1988**]. În prezent există câteva zeci de capacități  
16 operaționale în unități chimice de prelucrare a hidrocarburilor, cu capacități situate între 270 și  
17 5500  $\text{Nm}^3/\text{h}$  de CO recuperat.

18 Procesul tehnologic propriu-zis de separare selectivă a acestuia constă în barbotarea  
19 fluxului de gaze arse în curentul de lichid ce conține catalizatorul complex, urmată de reacția  
20 sa specifică CO, izolându-l astfel pe acesta de celelalte componente rezultate la oxidarea  
21 parțială a metanului, sau a altor hidrocarburi. La separarea monoxidului de carbon prin  
22 procedeeul descris se poate recupera mai mult de 99% din CO conținut în fluxul gazos  
23 [**Rahmani, F., Bayar, M., ș.a., Iranian J. Chem. Eng., 7(3), 29-48, 2010**].

24 Procedeeul a fost ulterior extins ca aplicație și la separarea selectivă a unor olefine,  
25 alchine, sau a anumitor componente aromatice utilizând același catalizator și aceeași tehnolo-  
26 gie [**US3651159, US 3647843, US 3592865, US 3754047, US 3755487**].

27 În oricare din aceste aplicații, catalizatorul este un complex bimetalic de tip:



28 unde:

- 29 -  $M_I$  - metal din grupa IB cel mai adesea Cu(I);
- 30 -  $M_{II}$  - Al(III);
- 31 - X - ion halogen, în mod curent,  $\text{Cl}^-$ ;
- 32 - ALB - derivat alchilbenzen, de obicei toluen.

33 Catalizatorul poate suferi cicluri de complexări/decomplexări o perioadă îndelungată. În  
34 timp însă, are loc otrăvirea lui prin acumularea de produși secundari de alchilare și a derivaților  
35 organici cu sulf, sau prin polimerizare.

36 Datorită cantităților ridicate de metale, precum și a solventului organic, catalizatorul uzat  
37 constituie un deșeu foarte periculos ce nu poate fi eliminat prin procedee consacrate sau stocat  
38 în celule de tratare, deoarece provoacă o poluare apreciabilă. În plus, prin hidroliza clorurii  
39 complexe la contactul cu atmosfera el pune în libertate acid clorhidric gazos cu caracter nociv  
40 pentru mediu, coroziv asupra materialelor, dar și cu toxicitate ridicată pentru oameni și animale.

41 În aceste condiții, colectivul de autori propune spre brevetare un procedee de  
42 denocivizare a deșeurilor de catalizatori epuizați din gama menționată, având ca rezultate  
43 economice concomitente recuperarea solventului organic la o puritate care îl face apt  
44 reintroducerii în circuitul industrial, a metalului din grupa I-B ca element cu puritatea de peste  
45 95%, precum și a aluminiului sub forma unui coagulant dicomponent, utilizabil în procese de  
46 epurare a apelor reziduale.

# RO 132255 B1

- Până în prezent, pe plan mondial, s-au formulat mai multe procedee de recuperare a cuprului și toluenului din astfel de deșeuri, după cum urmează:
- a. Procedeu I al companiei Tenneco Chemicals [US 3845188] a propus separarea cuprului prin tratarea catalizatorului uzat cu amoniac anhidru, cu obținerea clorurii cuproase sub formă de precipitat și a  $\text{NH}_3\text{AlCl}_3$  în toluen. Utilizarea amoniacului gazos la  $-25^\circ\text{C}$  a făcut ca acest procedeu să nu fie fezabil și nici eficient.
  - b. Procedeu II al companiei Tenneco Chemicals (brevetat în 1976) [US 3960910], s-a bazat pe tratarea catalizatorului epuizat cu soluție apoasă de clorură de amoniu 10% cu obținerea complexului cupro-amoniacal  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$  și reducerea acestuia la cupru metalic prin cementare cu aluminiu. Randamentele scăzute precum și pierderea aluminiului prin deversare a arătat ineficiența economică și ecologică a tehnologiei care de fapt, nici nu s-a aplicat la nivel industrial.
  - c.) Procedeu III al companiei Tenneco Chemicals (brevetat în anul 1979) [US 4153669] a propus neutralizarea catalizatorului uzat cu o soluție alcalină, respectiv hidroxidul unui metal alcalin până la pH 6-7 cu formare oxidului de cupru și a hidroxidului de aluminiu. A avut loc separarea celor două faze: organică și anorganică. Faza organică s-a incinerat, iar faza anorganică s-a tratat cu soluție apoasă de hidrosulfură de sodiu (NaHS) cu obținerea unui amestec de polisulfuri de tip  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  care s-a deversat în celule de acumulare. Metoda este ineficientă deoarece nu se recuperează nici măcar metalele conținute în catalizatorul epuizat și conduce la poluarea mediului.
  - d. Procedeu IV al companiei Tenneco Chemicals [US 4153452] s-a bazat pe o altă metodă de valorificare a cuprului, mult mai eficientă și anume tratarea catalizatorului uzat cu o soluție de HCl diluat sau cu apă în vederea separării fazei organice de cea anorganică. Faza organică a fost incinerată, iar faza anorganică s-a tratat cu aluminiu, rezultând cuprul sub formă de pulbere. Faza apoasă rezultată în urma separării cuprului se tratează cu soluție de NaOH, cu formarea hidroxidului de aluminiu care s-a evacuat la canalizare, metoda fiind ineficientă datorită randamentului scăzut de recuperare a cuprului, absenței valorificării celorlate materiale utile din catalizatorul epuizat și poluării mediului cu cantități importante de ioni de aluminiu.
  - e. Procedeu I al companiei Dow Chemical (brevetat în anul 1981) [US 4249939] se bazează pe o metodă de recuperare a cuprului cu randament îmbunătățit de separare a acestuia. Procedeu presupune tratarea cu apă a catalizatorului organic pentru a trece cuprul sub formă de halogenură, și separarea fazei apoase de faza organică, apoi oxidarea clorurii cuproase la clorură cuprică, mai favorabilă cementării cu metale aflate înaintea sa în seria potențialelor, cum ar fi aluminiul și separarea cuprului metalic, ușor de realizat din amestecul apos ce conține clorura de aluminiu.
  - f. O variantă a procedeuului I al companiei Dow Chemical se bazează pe tratarea deșeurilor de catalizator cu soluție de acid clorhidric 1-6 molar, eliminând astfel etapa oxidării  $\text{Cu}^+$  la  $\text{Cu}^{2+}$ , celelalte faze rămânând identice.
  - g. Un procedeu posibil de tratare a oxiclururii de aluminiu rezultate din tratarea catalizatorului complex cu apă [Plecas, I.B., Dimovic, S., Immobilization of industrial waste in cement-bentonite clay matrix, Bull. Mater Sci., 175-178, 27, 2004] după separarea cuprului, propune imobilizarea sa într-o matrice de tip ciment Portland - bentonită sub forma unui material de construcții neconvențional.
  - h. Pe plan intern, problema catalizatorilor uzați de acest tip a fost abordată în cadrul unui contract de cercetare al colectivului de autori cu Dolj Chim Craiova [Bucur, I., Nistor, D., ș.a., Neutralizarea ecologică a solventului COSORB, The third International Conference Ecological Chemistry, Abstracts, 322, Tipografia Academiei de Științe din Moldova,

1 **Chișinău, Republica Moldova, 2005**]. Acesta se referă doar la neutralizarea ecologică a  
solventului organic și a ionilor metalici sub forma unor săruri despre care se afirmă că sunt  
3 importante, reproducând fragmente din procedeele citate la paragrafele a-f. Nu se cunoaște  
stadiul de punere în aplicare a rezultatelor acestor cercetări, dar modul de abordare nu aduce  
5 nicio schimbare legată de valorificarea aluminiului sau a toluenului.

În toate cazurile deci se recurge la neutralizarea componentelor în vederea deversării  
7 **[US 4153452, US 4249939]** fără a fi menționată vreo tehnologie unitară care să aibă ca rezultat  
și valorificarea aluminiului **[US 4153669, US 4153452, US 4249939, Plecas, I.B., Dimovic,  
9 S., Immobilization of industrial waste in cement-bentonite clay matrix, Bull. Mater Sci.,  
175-178, 27, 2004, Bucur, I., Nistor, D., ș.a., Neutralizarea ecologică a solventului  
11 COSORB, The third International Conference Ecological Chemistry, Abstracts, 322,  
Tipografia Academiei de Științe din Moldova, Chișinău, Republica Moldova, 2005]**.

În anul 1981 Compania Dow Chemical **[US 4249939]** a îmbunătățit metoda de recupe-  
rare a cuprului, prin creșterea randamentului de separare a metalului ca atare, dar nu au fost  
15 evidențiate rezultate ale unor studii de valorificare a aluminiului sau/și toluenului.

Din cele prezentate succint mai sus reiese cu claritate faptul că nici unul din procedeele  
17 de tratare a deșeurilor de catalizator pe bază de tetracloroaluminat de cupru dizolvat în toluen  
nu rezolvă în totalitate problema denocivizării lor și nici pe aceea a recuperării cât mai avansate  
19 a produselor utile, concomitent cu reducerea cvasi-totală a deșeurilor care necesită mijloace  
de eliminare sau stocare prin intermediul unor procedee speciale, consumatoare de resurse.  
21 În consecință, dezavantajele majore și comune ale tuturor procedeele citate sunt:

- recuperarea parțială a unui singur produs util (toluen, sau cupru), celelalte componente  
23 regăsindu-se sub formă de deșeuri specifice fiecărei tehnologii de recuperare;

- generarea de noi deșeuri periculoase, proprii fiecărei tehnologii de recuperare parțială;

25 - regăsirea integrală a clorurii de aluminiu (circa 70% din cantitatea totală de catalizator)  
sub formă de soluții deșeu de concentrații diferite de la caz la caz, dar la fel de poluante și  
27 corosive, a căror unică destinație este stocarea în deponee speciale pentru deșeuri periculoase;

- asigurarea condițiilor de păstrare în deponee speciale (închidere etanșă a recipientelor  
29 cu soluție  $AlCl_3$ , pentru evitarea hidrolizei la contact cu umiditatea atmosferică, respectiv  
schimbarea periodică a acestora datorită înaltei coroziuni, prin fragilizarea materiilor recipien-  
31 telor de păstrare), ceea ce generează cheltuieli suplimentare mult timp după epuizarea duratei  
de viață a catalizatorului însuși.

33 Față de toate procedeele anterioare de tratare a deșeurilor nocive de catalizatori uzați,  
procedeul unitar de reciclare integrală și valorificare a tuturor componentelor sale (a cărei  
35 schemă tehnologică este prezentată în fig. 1) face primul obiect al invenției și cuprinde  
următoarele faze:

37 1. Separarea fazei organice de faza apoasă.

39 2. Obținerea toluenului de puritate minimum 99% (complet reutilizabil în sinteza organică  
sau producția de solvenți).

41 3. Recuperarea cuprului ca pulbere metalică prin reacția de cementare a fazei apoase  
utilizând deșeuri de tablă din fier provenite de la incinerarea ambalajelor cu conținut de  
substanțe periculoase.

43 4. Recuperarea integrală a conținutului de aluminiu al catalizatorului epuizat prin  
obținerea unui reactiv de coagulare compozit Al (III) - Fe (III), astfel încât prin procedeul propus  
45 se elimină deversarea apelor reziduale cu conținut de aluminiu III.

# RO 132255 B1

Al doilea obiect al invenției îl constituie instalația unitară de recuperare a produselor utile din deseurile de catalizator epuizat pentru îndeplinirea scopurilor menționate la punctele 1-4 și prezentate în fig. 2...8, care cuprinde:	1 3
- instalația secvențială de tratare primară a deșeurilor de catalizator (fig. 2) formată din următoarele utilaje mai importante:	5
- un reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator;	
- o pompă de recirculare pentru soluție de hidroxid de sodiu 20%;	7
- o pompă de alimentare pentru catalizator uzat;	
- un ejector pentru absorbția gazelor acide în soluție de NaOH 20%;	9
- o cuvă cu soluție de hidroxid de sodiu 20%;	
- un vas de alimentare cu catalizator uzat;	11
- un exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare.	
- instalația secvențială pentru separarea fazei apoase de faza organică (fig. 3) formată din următoarele utilaje mai importante:	13
- un vas de omogenizare și alimentare a centrifugii trifazice prevăzut cu agitator;	15
- o centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid);	
- o bandă transportoare pentru evacuarea nămolului;	17
- o pompă pentru alimentarea centrifugii trifazice;	
- o pompă de alimentare a vasului de omogenizare;	19
- două vase de colectare a fazelor organică și anorganică;	
- o cuvă pentru colectarea nămolului.	21
- instalația secvențială de distilare a fazei organice pentru obținerea toluenului de puritate minimă 99% (fig. 4) formată din următoarele utilaje mai importante:	23
- un vas de colectare a fazei organice cu umplutură de hidroxid de sodiu solid și sulfat de sodiu anhidru;	25
- două pompe de umplere a vaselor de alimentare a blazurilor de distilare;	
- două vase de alimentare a blazurilor de distilare;	27
- două coloane de distilare;	
- două condensatoare de toluen de la coloanele de distilare;	29
- un vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat;	
- instalația secvențială pentru recuperarea cuprului ca turbureală metalică prin reacția de cementare a fazei apoase, conținând ioni de aluminiu și cupru, prin utilizarea unor deșeuri de tablă din fier provenite de la incinerarea ambalajelor cu conținut de substanțe periculoase (fig. 5...8) formate din:	31 33
- linie de recuperare propriu-zisă a cuprului metalic, (fig. 5) cuprinzând următoarele utilaje:	35
- un vas de stocare a soluției apoase cu conținut de cupru;	37
- o pompă de alimentare a cuvelor cu soluție apoasă cu conținut de clorură de cupru și aluminiu;	39
- trei cuve de obținere a cuprului metalic;	
- un rezervor pentru stocarea soluției de coagulant compozit, rezultat din cementarea cuprului cu fier.	41
- o linie de spălare a cuprului obținut (fig. 6) care este formată din următoarele utilaje:	43
- o bandă transportoare a cuprului rezultat în urma procesului de cementare cu fier;	45
- o tobă de spălare a cuprului fin divizat de soluția transportată odată cu el;	

# RO 132255 B1

- 1 - o linie de centrifugare a cuprului spălat (fig. 7) formată din următoarele utilaje:  
2 - o bandă transportoare a cuprului rezultat în urma procesului de  
3 cementare cu fier;  
4 - o centrifugă de separare a cuprului fin divizat.  
5 - o linie de uscare a cuprului spălat și centrifugat (fig. 8) formată din următoarele utilaje:  
6 - o bandă transportoare;  
7 - o tobă de uscare prin insuflare de aer cald.

8 Cel de-al treilea obiect al invenției îl constituie coagulantul dicomponent, pe bază de Al  
9 (III) și Fe (III), obținut sub formă de soluție de concentrație 16...18 g/dm<sup>3</sup> Al<sup>3+</sup> și cea 25 g/dm<sup>3</sup>  
10 Fe<sup>3+</sup> direct din cementarea fazei apoase cu clorură de cupru și aluminiu, în instalația secvențială  
11 prezentată în fig. 5.

12 Avantajele procedurii unitare de tratare recuperativă a deșeurilor de catalizator organo-  
13 metalic care face obiectul prezentei cereri de brevet sunt următoarele:

14 I. Obținerea toluenului de puritate min 99% (complet reutilizabil în sinteze organice, sau  
15 producția de solvenți).

16 II. Recuperarea cuprului ca pulbere metalică prin reacția de cementare a fazei apoase  
17 utilizând deșuri de tablă din fier provenite de la incinerarea ambalajelor cu conținut de  
18 substanțe periculoase.

19 III. Recuperarea integrală a conținutului de aluminiu al existent în catalizatorul uzat prin  
20 obținerea unui reactiv de coagulare compozit Al (III) - Fe (III), astfel încât prin procedeul propus  
21 se elimină deversarea apelor reziduale cu conținut de aluminiu III.

22 IV. Minimizarea absolută a cantității de deșuri periculoase reprezentate de catalizatorul  
23 epuizat, ca atare, sau de cele rezultate din prelucrările lui parțiale, având drept scop  
24 recuperarea toluenului și/ sau cuprului.

25 Sunt arătate în continuare 4 exemple de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...8 care  
26 reprezintă:

27 - fig. 1, schema fluxului tehnologic general a procesului de recuperare a produselor utile  
28 din deșeurile de catalizator epuizat de tip  $M_1M_{II}X_n^*ALB$ ;

29 - fig. 2, schema instalației secvențiale de tratare-hidrolizare a deșeurilor de catalizator  
30 epuizat;

31 - fig. 3, schema instalației secvențiale de separare a fazei organice de faza anorganică;

32 - fig. 4, schema instalației secvențiale de distilare a fazei organice în vederea obținerii  
33 toluenului;

34 - fig. 5, schema instalației secvențiale de recuperare a cuprului metalic și producere a  
35 coagulantului compozit pe bază de fier și aluminiu.

36 - fig. 6, schema liniei secvențiale de spălare a cuprului metalic recuperat;

37 - fig. 7, schema liniei secvențiale de centrifugare a cuprului metalic spălat;

38 - fig. 8, schema liniei secvențiale de uscare a cuprului metalic fin divizat.

39 Toate schemele secvențiale fac parte dintr-un singur proces tehnologic original de  
40 tratare a deșeurilor de catalizator de tip  $M_1M_{II}X_n^*ALB$  epuizat în vederea recuperării produselor  
41 utile, a cărei schemă tehnologică generală este prezentată în fig. 1.

42 **Exemplul 1.** *Separarea deșeurilor de catalizator epuizat în două faze, anorganică,*  
43 *respectiv organică*

44 Catalizatorul de tip  $M_1M_{II}X_n^*ALB$  uzat se prezintă în stare lichidă, de culoare maronie,  
45 cu miros puternic de acid clorhidric și toluen.

46 În scopul stabilirii eficienței maxime a metodei de separare a fazelor, probe alicote din  
47 catalizatorul uzat s-au tratat cu soluție NaOH 12%, soluție Ca(OH)<sub>2</sub> 10%, respectiv apă distilată.

# RO 132255 B1

Instalația de laborator utilizată pentru separarea fazelor a constat dintr-un balon cu trei 1  
gâturi de capacitate 1 L, pâlnie de picurare cu egalizarea presiunii de 500 ml, termometru, vas 3  
pentru captarea gazelor de reacție, agitator magnetic și baie de răcire. Pentru filtrare s-au 3  
utilizat o pâlnie Buchner și un vas de colectare a filtratului, iar pentru separarea fazelor o pâlnie 5  
de separare și vase de colectare a fazelor. 5

În faza de laborator s-a tratat catalizatorul uzat cu soluție apoasă de NaOH de 7  
concentrație 12% în raport volumic 1:1. Reacția este exotermă, fiind însoțită și de degajarea 7  
unei cantități apreciabile de acid clorhidric. Din acest motiv instalația a fost prevăzută cu un 9  
dispozitiv pentru captarea gazelor rezultate și un sistem pentru neutralizarea lor. Procesul de 9  
distrugere a complexului alchilbenzen-metalic cu soluție NaOH 12% decurge cu formarea 11  
hidroxizilor corespunzători, respectiv  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  și  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [15-18], care au precipitat. La sfârșitul 11  
procesului de neutralizare și încetarea degajării acidului clorhidric, amestecul de reacție s-a 13  
prezentat sub forma unei mase gelatinoase care a înglobat faza organică, iar dacă se mărește 13  
valoarea raportului volumetric soluție bazică/catalizator uzat, masa de reacție se va prezenta 15  
sub forma unui lichid vâscos în amestec cu o fază solidă. Se impune separarea precipitatului 15  
prin filtrare și ulterior separarea fazelor. Filtrarea se dovedește a fi foarte dificilă și nerealizabilă 17  
datorită vâscozității ridicate a amestecului de reacție [19-21]. 17

O altă metodă de neutralizare s-a realizat prin utilizarea soluției  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentrație 19  
10%. Instalația experimentală a fost similară celei utilizate pentru neutralizarea cu soluție de 19  
NaOH 50%. Tratamentul s-a realizat până la atingerea unei valori a  $\text{pH} = 6-7$  cu soluția de 21  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  amintită, iar în final cu apă pentru fluidizarea masei de reacție. În urma acestui proces 21  
a rezultat o fază apoasă, una organică și un strat de precipitat. S-a procedat mai întâi la filtrarea 23  
compușilor insolubili și ulterior la separarea fazelor. 23

S-a constatat în pâlnia de separare prezența a trei straturi: stratul superior, format din 25  
faza organică, un strat intermediar și un strat inferior, de natură anorganică. 25

Separarea celor două faze nu este netă, iar prezența precipitatului la interfața dintre ele 27  
conduce la colmatarea pâlniei și separarea incompletă. 27

După ce toluenul, component majoritar al fazei organice, s-a recuperat din stratul 29  
superior, straturile intermediar și inferior au fost tratate în continuare cu soluție de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  10% 29  
până la  $\text{pH} = 9$ . Precipitatul format, constituit din hidroxizii metalelor, s-a filtrat pe hârtie de filtru. 31  
Substantul s-a trecut din nou în pâlnia de separare în vederea recuperării conținutului rezidual 31  
de fază organică. 31

Cea de-a treia metodă de hidroliză a catalizatorului uzat în scopul separării toluenului 33  
de conținutul anorganic s-a realizat cu apă. Instalația experimentală a fost formată dintr-un 35  
balon, un sistem etanș de preluare a gazelor, agitare și răcire cu apă și gheață. În balon s-a 35  
introdus apă distilată, după care s-a adăugat catalizatorul uzat cu o pâlnie de picurare, 37  
menținând temperatura la  $80^\circ\text{C}$ , sub agitare energetică pe tot parcursul procesului. HCl degajat 37  
a fost neutralizat prin barbotare într-un vas cu soluție de NaOH 20%. Reacția este puternic 39  
exotermă, dar prin reglarea debitului de alimentare răcirea a fost asigurată în condiții optime. 39

Amestecul rezultat sub formă lichidă a fost supus separării în componente prin 41  
intermediul unei pâlnii de separare. Au rezultat două faze, una apoasă care a conținut dizolvate 41  
sărurile metalice și cealaltă organică, bogată în principal în toluen. 41

Pentru optimizarea fazei de hidroliză după procedeul descris anterior s-a impus 43  
determinarea raportului volumetric catalizator uzat/apă, astfel încât valoarea acestuia să fie 45  
acceptabilă atât din punct de vedere tehnic, cât și economic [Szerb E.I., Cseh L., ș.a., Cooper 45  
**nanoparticles' synthesis from used complex catalysts, 19<sup>th</sup> Romanian International 47  
Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE 2015, Sibiu, Romania, 2-5 47  
septembrie 2015, Aparaschivei D., Cretu C., ș.a., Copper(I) complexes for DSSC 49  
applications, 19<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical 49  
Engineering, RICCE 2015, Sibiu, Romania, 2-5 septembrie 2015]. 49**

# RO 132255 B1

1 Într-o primă încercare experimentală, s-a încărcat vasul de reacție cu un volum de  
0,25 dm<sup>3</sup> apă și s-a picurat cu o pâlnie de picurare un volum aproximativ egal de catalizator uzat  
3 (echivalent 0,335 kg,  $\rho = 1340 \text{ kg/m}^3$ ) sub agitare energetică, asigurându-se răcirea prealabilă  
în intervalul 2...3°C. Gazele de reacție au fost preluate într-o soluție de NaOH 20%. După  
5 adăugarea întregului volumului de catalizator, agitarea s-a menținut aproximativ 30 min, până  
când nu s-a mai degajat HCl gazos. La separarea fazelor s-au mai adăugat 0,1 dm<sup>3</sup> apă  
7 distilată, astfel încât raportul volumetric între faza apoasă și faza organică a fost, în final, de  
1,25:1.

9 De culoare brun-roșcată, faza organică s-a prezentat sub forma unui lichid cu densitatea  
856 kg/ m<sup>3</sup>.

11 Analiza fazei organice s-a realizat utilizând un gaz-cromatograf Hewlett Packard HP  
6890 cuplat cu spectrometru de masă HP 5973. Gaz-cromatograful a fost echipat cu o coloană  
13 ZB-5MS, de 30 m lungime și diametru intern de 0,25 mm, iar grosimea fazei staționare în  
coloană este de 0,25  $\mu\text{m}$ . Faza staționară din coloană este un amestec format din 95%  
15 dimetilpolisiloxan și 5% fenil-arilen. Timpul mort a fost de 1,2 min. Programul de încălzire utilizat  
a fost de 6 grade pe minut, în intervalul de temperatură 50...300°C.

17 În urma analizei GC/MS (gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă) s-a  
obținut următoarea compoziție procentuală (tabelul 1):

- 19 - 84,46 % toluen (RT = 1,9);  
- 10,10% produși de oxidare ai toluenului (RT = 21...23 derivați ai bis-(metilfenil) cetonei,  
21 RT = 28-32 derivați ai trimetilrietil alcoolului);  
- 5,30% xileni (RT = 3-4);  
23 - 0,10% benzen (RT = 1,3).  
- 0,04% altele.

25 Faza anorganică, având densitatea de 1348 kg/m<sup>3</sup>, se prezintă tot sub forma unui lichid  
de culoare brun-roșcată. Determinarea compoziției fazei apoase s-a realizat pe probe  
27 mineralizate cu acid azotic și acid clorhidric (raport volumetric 1:3), conform standardelor în  
vigoare. Concentrațiile ionilor metalici puși în evidență sunt prezentate în tabelul 2.

## Rezultatele analizei GS/MS a fazei organice

Tabelul 1

Pic	Timp de retenție [s]	Aria picului [ $10^{-6} \text{ m}^2$ ]	Aria [%]
1	1,323	59577	0,081
2	1,946	62040506	84,466
3	2,632	196840	0,268
4	2,832	256827	0,35
5	3,021	1320320	1,798
6	3,346	359668	0,49
7	4,318	156802	0,213
8	4,455	165834	0,226
9	21,659	704812	0,96
10	22,407	190586	0,259



*Tabelul 1 (continuare)* 1

Pic	Timp de retenție [s]	Aria picului [ $10^{-6} \text{ m}^2$ ]	Aria [%]	
11	22,882	543778	0,74	3
12	23,316	1284443	1,749	
13	23,665	124753	0,17	5
14	28,146	146443	0,199	
15	28,734	392714	0,535	7
16	29,317	393223	0,535	
17	29,872	141317	0,192	9
18	30,083	354484	0,483	
19	30,729	1807869	2,461	11
20	31,369	2215855	3,017	
21	31,992	593709	0,808	13

Evaluarea concentrațiilor ionilor metalici din probele mineralizate în prealabil s-a realizat cu spectrometrul de absorbție atomică prevăzut cu sursă continuă pentru analiza simultană, sau secvențială a elementelor, High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer ContrAA 700 respectând standardele în vigoare [**SR ISO 11466-1999, SR EN ISO 11885-2009**]. 15

Deșeurile de catalizator uzate sunt livrate în recipiente de tip IBC cu volumul de  $1 \text{ m}^3$ . Ele trebuie tratate în vederea valorificării componentelor sale principale. Instalația tehnologică pusă la punct și modul ei de operare urmează metoda optimizată de tratare realizată în laborator. 17

Astfel, într-un reactor etanș prevăzut cu manta și agitare s-au încărcat prin intermediul unei pompe aproximativ  $0,25 \text{ m}^3$  de apă. S-au pornit sistemele lui de agitare și de răcire. S-a procedat la dozarea catalizatorului uzat cu ajutorul unei pompe din teflon. 21

*Concentrațiile ionilor metalici din faza apoasă*

*Tabelul 2* 25

Nr. crt.	Ion metalic	Concentrație [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	
1	$\text{Cu}^{2+}$	97,370	29
2	$\text{Al}^{3+}$	39,830	
3	$\text{Zn}^{2+}$	0,022	31
4	$\text{Cr}^{3+}$	$< 0,030$	
5	$\text{Ni}^{2+}$	0,0085	33
6	$\text{Mn}^{2+}$	$< 0,0005$	
7	$\text{Fe}^{2+}$	0,0017	35

Debitul a fost ajustat în funcție de căldura degajată în procesul de hidroliză. Gazele din sistem au fost captate și barbotate în soluție de NaOH de concentrație 20%, în exces 200% față de HCl rezultat, aflată într-un recipient închis. 37

# RO 132255 B1

1 Amestecul de reacție obținut a fost supus separării cu ajutorul unui separator de faze.  
2 Faza organică s-a stocat în vederea distilării recuperative a toluenului, iar faza anorganică  
3 pentru prelucrarea în scopul izolării cuprului metalic și obținerii concomitente a agentului de  
4 coagulare compozit pe bază de ioni Fe(III) și Al(III).

5 Datorită rezultatelor fazei de cercetare laborator/micropilot au fost proiectate instalațiile  
6 secvențiale de tratare și hidroliză a deșeurilor de catalizator epuizat, respectiv de separare a  
7 fazei organice de fază anorganică, ale căror scheme sunt prezentate în fig. 2, respectiv 3.

8 Astfel, în reactorul 1, prevăzut cu manta și agitator (fig. 2) se dozează prin intermediul  
9 pompei 3 atât catalizatorul complex organic uzat, cât și apa de rețea, sau mai bine apă  
10 recirculată de la faza de epurare a procesului tehnologic general. Gazele acide, bogate în HCl,  
11 sunt trimise la barbotare prin intermediul ejectorului 4, în rezervorul 5, plin cu soluție de NaOH  
12 20%, recirculată cu ajutorul pompei 2. Condițiile în atmosfera de lucru sunt menținute în limitele  
13 CMA prin intermediul exhaustorului 7. Amestecul de faze hidrolizate este evacuat din reactor prin  
14 robinetul 8, iar apa de răcire este admisă/evacuată din mantaua acestuia prin robinetii 9,  
15 respectiv 10.

16 Principalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de tratare-hidrolizare  
17 a deșeurilor de catalizator epuizat sunt prezentate în tabelul 3.

18 Instalația de tratare și hidroliză a deșeurilor de catalizator lucrează în regim discontinuu,  
19 iar bilanțul de materiale pe șarjă este următorul:

20 Intrate:

21 - deșeu catalizator ..... 200 kg;

22 - apă ..... 250 kg.

23 Ieșite :

24 - fază organică + soluție anorganică ..... 450 kg.

25 Faza organică și soluția anorganică rezultate în urma hidrolizei sunt trimise apoi în  
26 rezervorul de stocare 16 al instalației de separare (fig. 3). Din acesta sunt preluate de pompă  
27 15 pentru expediere la omogenizare în vasul de amestecare și omogenizare 11. Prin intermediul  
28 pompei 14, amestecul de lichide este antrenat la centrifuga separatoare trifazică 12, unde are  
29 loc separarea fazei organice de cea anorganică, respectiv de nămolul format din sedimentele  
30 acumulate în timp la utilizarea catalizatorului organo-metalic. Transferul nămolului se face cu  
31 ajutorul benzii transportoare 13 către haba de depozitare și evacuare 17.

## 32 *Principalele caracteristici ale instalației de tratare a deșeurilor de catalizator*

33 *Tabelul 3*

35 Nr. Crt.	36 Caracteristica	37 UM	38 Valoare
37 1	39 Consum de energie electrică (agitator reactor, pompă de recirculare apă de răcire, pompă de recirculare soluție NaOH 20%, exhaustor și iluminat)	40 kwh	41 30
42 2	43 Consum apă de rețea sau recirculată de la stația de tratare	44 m <sup>3</sup> /h	45 0,25
46 3	47 Cantitatea de deșeu de catalizator prelucrat	48 kg/h	49 200
50 4	51 Volumul de apă recirculată în sistemul de răcire al reactorului	52 m <sup>3</sup> /h	53 6
54 5	55 Volumul de soluție de hidroxid de sodiu 20% recirculat în sistemul de neutralizare al gazelor acide	56 m <sup>3</sup> /h	57 6

# RO 132255 B1

Rezultatul acestor prime secvențe din procesul tehnologic general, de hidroliză a catalizatorului și separare în fază organică, respectiv faza anorganică, sunt supuse prelucrărilor specifice ulterioare. 1 3

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de separare a fazei organice de faza anorganică sunt prezentate în tabelul 4. 5

## *Principalele caracteristici ale instalației de separare a fazei organice de faza anorganică* 7

*Tabelul 4* 9

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (pompă de alimentare a vasului de omogenizare, pompă de alimentare a centrifugei trifazice, bandă transportoare și iluminat)	kwh	30
2	Debitul maxim de alimentare al centrifugei trifazice	m <sup>3</sup> /h	3

 11 13 15

Instalația de separare a celor două faze (organică și anorganică) poate lucra atât în regim continuu, cât și discontinuu, iar bilanțul de materiale raportat la șarja introdusă în lucru la etapa anterioară de tratare-hidroliză este următorul: 17 19

Intrate:

- amestec soluție organică și anorganică ..... 450 kg. 21

leșite:

- fază organică ..... 115 kg; 23

- fază anorganică ..... 335 kg.

**Exemplul 2. Distilarea recuperativă a toluenului** 25

După cum s-a arătat, faza organică izolată prin procesul de hidroliză prezentat la exemplul precedent a fost supusă analizei de laborator, fiind evidențiată pe lângă toluen prezența altor hidrocarburi (xileni, benzen) și a unor produși de oxidare a hidrocarburilor. 27

În aceste condiții s-a realizat în laborator distilarea fazei organice în vederea separării toluenului. 29

Într-un balon cu volumul de 250 cm<sup>3</sup>, prevăzut cu trei găuri, refrigerent ascendent, termometru și cuib de încălzire, s-au introdus 100 cm<sup>3</sup>, volum măsurat exact, fază organică. În urma distilării s-au obținut 92,56 cm<sup>3</sup> toluen distilat și 7,44 cm<sup>3</sup> (8,56 g) reziduu de blaz. Toluenu pur a fost distilat din faza organică într-un interval de temperatură cuprins între 109,6...111,6°C. 31 33

[\*\*\* **Manualul Inginerului Chimist, Vol. II, Ed. Tehnică București, 1973, Becker H., Berger W., ș.a., Organicum, Ed. Științifică și Enciclopedică București, 1982, Armarego W.L.F., Perrin D.D., Purification of laboratory chemicals, IV<sup>th</sup> Edition, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1996**]. 35 37

În urma încercărilor din laborator, s-a stabilit faptul că metoda de separare a toluenului pur de calitate superioară a necesitat distilarea dublă. Aceasta a constat în distilarea fazei organice pe o coloană, după care distilatul a fost supus rafinării pe altă coloană de distilare identică. 39 41

Analiza toluenului s-a realizat în București, la Centrul de Chimie Organică „C. D. Nenițescu” al Academiei Române, Datele pentru 4 probe obținute din 4 distilări diferite sunt prezentate în tabelul 5. 43

Analizele au fost efectuate folosind un gaz-cromatograf cuplat cu spectrometru de masă AGILENT 5975B (quadrupol) pe o coloană capilară RP-5 ms de lungime 30 m, cu diametrul interior 0,25 mm și film fază staționară cu grosime de 0,25 μm. 45 47

# RO 132255 B1

## Caracteristicile toluenului purificat prin dublă distilare

Tabelul 5

Nr. Crt.	Puritate [%]				Conținut de apă	Compuși cu sulf	Interval de distilare
	Toluen	Benzen	Xileni	o,p-clortoluen			
1	98,60	0,11	1,06	0,11	0,03	fără	110,45 + 112,25
2	99,04	0,07	1,08	0,84	0,05	fără	110,37 + 111,97
3	98,55	0,14	1,22	0,06	0,03	fără	110,20 + 112,00
4	98,85	0,13	0,96	0,03	0,03	fără	110,50 + 112,30

Recuperarea și rafinarea toluenului astfel conduse în laborator au condus la proiectarea și realizarea unei instalații de profil după schema secvențială din fig. 4.

În conformitate cu aceasta, faza organică separată prin centrifugare în cadrul secvenței tehnologice anterioare este stocată în rezervorul 18, umplut până la 1/3 cu amestec 1:1 de fulgi de sodă caustică și sulfat de sodiu anhidru, în vederea eliminării totale a urmelor de apă antrenate prin centrifugare. Din acest rezervor, faza organică este trimisă prin intermediul pompei 19 în vasul de alimentare a blazului coloanei de distilare primară 20, de unde materialul lichid este trimis pe cale gravitațională pe talerul de alimentare al coloanei de distilare primară 21. Coloana poate fi echipată cu talere propriu-zise, sau cu umplutură, echivalente a cinci talere teoretice [**Strătuilă C., Fraționarea, principii și metode de calcul, Ed. Tehnică, București 1986, Dutkai E.P., Coloane cu umplutură în tehnologia chimică, Ed. Tehnică, București 1977**].

Vaporii rezultați prin distilarea primară sunt condensați sub formă de toluen lichid brut în condensatorul 22, care este un schimbător de căldură multitubular, răcit cu apă recirculată. Toluenu brut astfel separat este stocat în rezervorul 23.

Din punct de vedere constructiv, ansamblul coloanei de rafinare a toluenului brut este identic celui destinat distilării sale primare. Astfel, prin intermediul pompei 24 este alimentat vasul de lucru 25 al coloanei de rafinare 26, din care ajunge pe talerul de alimentare al acesteia tot pe cale gravitațională. Condensarea vaporilor purificați se face prin intermediul schimbătorului de căldură 27, răcit cu apă recirculată, iar toluenu astfel obținut, de puritate minimă 98,5% este stocat în rezervorul 28.

Reziduurile de blaz de la coloanele de distilare 21 și 26 sunt trimise continuu la alimentarea camerei de post-combustie a unui incinerator de deșeuri speciale și toxice existent în apropierea instalației de prelucrare a catalizatorului uzat.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de distilare a fazei organice sunt prezentate în tabelul 6.

## Principalele caracteristici ale instalației de distilare a fazei organice

Tabelul 6

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de abur de joasă presiune (4, 5 bar)	kg/h	100
2	Consum de energie electrică (pompe recirculare apă de răcire și iluminat)	kwh	10
3	Consum de aer comprimat pentru pompele pneumatice de alimentare a vaselor de lucru	m <sup>3</sup> /h	5

*Tabelul 6 (continuare)*

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
4	Volumul de apă recirculată în sistemul de răcire al schimbătoarelor de căldură	m <sup>3</sup> /h	6
5	Cantitatea de fază organică prelucrată	kg/h	50
6	Cantitatea de solvent recuperat	kg/h	45

Instalația de distilare a fazei organice lucrează în regim continuu, iar bilanțul de materiale raportat la șarja inițială este următorul:

Intrate:

- fază organică ..... 115 kg.

leșite:

- toluen distilat ..... 105 kg;

- reziduu blaz ..... 10 kg.

**Exemplul 3. Recuperarea cuprului metalic și producerea coagulantului compozit dicomponent pe bază de FeCl<sub>3</sub> și AlCl<sub>3</sub>**

Faza anorganică separată după procedeul descris la exemplul 1 al prezentei cereri de brevet conține 97,4 kg/m<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> și 39,8 kg/m<sup>3</sup> Al<sup>3+</sup>. Pentru a valorifica ionii metalici s-a procedat la recuperarea cuprului metalic prin cementare cu fier astfel încât trecerea acestuia sub formă solubilă alături de aluminiu să poată constitui un reactiv de coagulare cu relevanță în tehnologia epurării apelor reziduale.

Acest obiectiv secundar urmărește și valorificarea superioară a unor deșeuri de fier rezultate din incinerarea ambalajelor de tablă impurificate cu deșeuri periculoase, astfel încât să se obțină un agent de coagulare mixt Al(III)-Fe(III). S-a optat pentru utilizarea fierului la faza de reducere a cuprului (II) la cupru metalic din două motive:

(i) fierul este un metal cu potențial de reducere mai mic decât al cuprului, conform seriei potențialelor electrochimice [8, 12, 29];

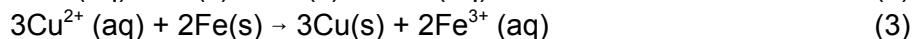
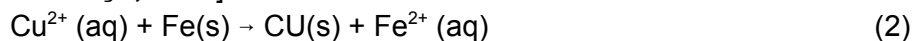
(ii) prezența ionilor Fe(III) permite obținerea agentului de coagulare mixt Al(III)-Fe(III), cu spectru mai larg de aplicare decât al sărurilor metalelor respective considerate separat și utilizate pe scară largă în scopul limpezirii apelor.

În contextul încercărilor experimentale s-au utilizat deșeuri de fier constând în tablă de diferite grosimi. După pregătirea eșantioanelor de fier prin decapare (tratare cu acid fosforic de concentrație 40%) acestea au fost imersate în faza anorganică I, diluată în prealabil cu cantități variabile de apă, realizându-se practic înlocuirea ionilor de cupru cu ioni de fier. S-a procedat apoi la separarea prin filtrare a cuprului metalic și s-a obținut în final o soluție apoasă de coagulant care a conținut ioni de aluminiu și fier.

S-a procedat ulterior la optimizarea metodei de recuperare a cuprului metalic. S-au stabilit astfel raportul optim apă/soluție anorganică inițială și timpul minim de depunere a metalului. Determinările experimentale au decurs după cum urmează: într-un pahar Berzelius s-au introdus 20 cm<sup>3</sup> fază anorganică, la care s-au adăugat 40 cm<sup>3</sup> apă și fierul metalic sub formă de plăcuță (1,5 g). După un timp de reacție de 72 h, plăcuța de fier a fost îndepărtată, spălată cu apă distilată, uscată și cântărită (0,15 g) iar cuprul metalic s-a izolat prin filtrarea soluției apoase. Prin diferență, s-a stabilit deci că a reacționat cantitatea de 1,35 g (0,0241 moli) fier metalic. Cuprul metalic depus a fost spălat cu apă și uscat, apoi cântărit. S-a obținut cantitatea de 1,81 g (0,0283 moli). Prin urmare, raportul molar între fierul metalic introdus și

# RO 132255 B1

1 cuprul metallic obținut este de 0.75:1. În acest context, reacțiile cele mai probabile care au loc  
în procesul de cementare pot fi [Nenițescu C.D., Chimie Generală, Ed. Didactică și  
3 Pedagogică, București, 1972]:



5 Raportul molar teoretic între fierul metallic introdus și cuprul metallic obținut este de 1:1  
7 pentru ecuația (2) și respectiv 0,66:1 pentru ecuația (3), dar la pH-ul de reacție este prepon-  
derentă, în mod evident reacția (3).

9 Comparând rapoartele molare teoretice și raportul molar obținut se poate afirma că, în  
primă instanță, se formează ambele specii de ioni ai fierului, după care ionul feros se oxidează  
11 în timp cu oxigenul dizolvat în apă, precum și în contact cu atmosfera. Pentru cuprul recuperat  
s-a găsit prin tehnica AAS puritatea de 99,4%.

13 În tabelul 7 sunt prezentate caracteristicile fazei anorganice, după eliminarea cuprului.  
Au fost supuse analizelor de laborator două probe provenite din două serii de tratare a cataliza-  
15 torului uzat. În funcție de parametrii proceselor tehnologice aplicate, au rezultat faze anorganice  
în care conținutul de metale utile (fier și aluminiu) se situează în anumite domenii de  
17 concentrații.

Pentru caracterizarea fazei anorganice s-au analizat următorii indicatori:

19 - pH-ul de mare importanță în procesele de coagulare și în stabilitatea agentului de  
coagulare;

21 - conținutul de fier și aluminiu - cele 2 specii utile, care au proprietăți coagulante concen-  
trațiile metalelor grele - prezența lor poate imprima un caracter toxic apei epurate sau nămolului  
23 de coagulare în aplicațiile descrise la exemplul 4 al prezentei cereri de brevet;

25 - în funcție de procesele anterioare (separarea fazei organice, eliminarea cuprului) se  
obțin faze anorganice în care concentrațiile ionilor utili (fier și aluminiu) variază între anumite  
limite.

27 Probele de fază anorganică analizate au simbolurile FA1 și FA2. Testele de coagulare  
descrie la exemplul 4 s-au efectuat cu coagulantul obținut din faza anorganică FA1.

29 *Caracterizarea fazelor anorganice (FA1 și FA2) după înlocuirea cuprului cu fier*

31 *Tabelul 7*

Nr. crt.	Încercare executată	UM	FA1 Valori determinate	FA2 Valori determinate	Metoda de încercare
1	pH		2,18	1-2	
2	Cupru	mg/dm <sup>3</sup>	712,2	1,0	SR ISO 8288-01
3	Cadmiu	mg/dm <sup>3</sup>	< 0,02	< 0,04	SR ISO 8288-01
4	Crom total	mg/dm <sup>3</sup>	1,24	23,4	SREN 1233-03
5	Nichel	mg/dm <sup>3</sup>	1,13	5,8	SR ISO 8288-01
6	Zinc	mg/dm <sup>3</sup>	1,16	8,9	SR ISO 8288-01
7	Plumb	mg/dm <sup>3</sup>	0,24	1,0	SR ISO 8288-01
8	Mangan	mg/dm <sup>3</sup>	64,6	40,3	SR 8662/2-96
9	Aluminiu	g/dm <sup>3</sup>	17,5	16,0	SREN ISO 11885:09
10	Fier	g/dm <sup>3</sup>	28	24,8	SR 13315-96/C 91: 2008

# RO 132255 B1

Observații:	1
- concentrațiile ionilor de $Al^{3+}$ și $Fe^{3+}$ se situează între 160...175 $kg/m^3$ , respectiv 250...280 $kg/m^3$ ; aceste concentrații sunt suficient de mari ca să permită utilizarea ca agent de coagulare a fazei anorganice astfel obținute în urma separării cuprului;	3
- mediul puternic acid ( $pH = 1-2$ ) păstrează ionii metalici sub formă solubilă, utilizabilă direct în procesele de coagulare;	5
- conținutul de metale grele este relativ redus, comparativ cu ionii de fier și aluminiu; în aceste condiții aportul lor în apa reziduală este nesemnificativ.	7
Concentrațiile ionilor metalici din soluția apoasă s-au stabilit pe probe mineralizate cu $HNO_3/HCl$ (raport volumetric 1:3) prin metoda spectrometriei de absorbție atomică, respectând standardele în vigoare. Aparatul utilizat a fost un spectrometru de absorbție atomică cu sursă continuă pentru analiza simultană sau secvențială a elementelor, High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer ContrAA 700.	9 11 13
Faza de recuperare a cuprului urmată de etapele de spălare, centrifugare și uscare astfel realizate în laborator, au condus la proiectarea și realizarea unor instalații de profil după schemele secvențiale din fig. 5...8.	15
În conformitate cu aceasta, faza anorganică rezultată la centrifugare (fig. 3) se depozitează în vasul de stocare 29 (fig. 5) și se alimentează cu ajutorul pompei 30 vasele de recuperare a cuprului 31, 32, 33. După alimentarea vaselor de recuperare a cuprului cu soluție anorganică, se introduce deșeurile de tablă de fier rezultate în urma incinerării ambalajelor metalice contaminate cu substanțe periculoase și se lasă în repaus maximum 3 zile. La sfârșitul perioadei de repaus se recuperează cuprul sub formă de pulbere la partea inferioară a vaselor de recuperare. Soluția rezultată se golește gravitațional printr-un filtru cartuș și se utilizează drept coagulant, iar deșeurile de tablă în exces se îndepărtează manual sau cu ajutorul unui electromagnet dacă este cazul. Procedul de recuperare a cuprului prin cementare cu deșeurile din tablă de fier este foarte economic pentru că nu utilizează energie electrică, iar fierul rezultă în urma incinerării ambalajelor metalice contaminate cu substanțe periculoase. Singurele inconveniente ale acestei metode constau în funcționarea discontinuă și timpul îndelungat al procesului de cementare.	17 19 21 23 25 27 29
Principalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de recuperare a cuprului sunt prezentate în tabelul 8.	31

## *Principalele caracteristici ale instalației de recuperare a cuprului*

*Tabelul 8*

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare	35
1	Consum de energie electrică (pompa de umplere a vaselor de recuperare a cuprului și iluminat)	kwh	3	37
2	Capacitatea maximă a cuvelor	$m^3$	3	39

Instalația de recuperare a cuprului lucrează în regim discontinuu, iar bilanțul de materiale raportat la șarja inițială este următorul:	41	
Intrate:		
- fază anorganică	335 kg;	43
- deșeu tablă fier	18 kg.	
leșite:		45
- cupru recuperat murdar	22,5 kg;	
- coagulant	335,5 kg.	47

# RO 132255 B1

Cuprul rezultat în etapa anterioară (fig. 5), necesită o spălare eficientă pentru îndepărtarea ionilor metalici și în special a ionilor clorură, care incomodează foarte mult după uscare atât la depozitare cât și la topire datorită caracterului foarte coroziv. În continuare, după etapa de obținere a cuprului sub formă de pulbere umedă, acesta este încărcat cu banda transportoare 34 în utilajul de spălat cuprul 35 (fig. 6). În urma spălării rezultă cupru umed cu urme de ioni clorură și apă reziduală care este tratată ulterior în stația de epurare.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de spălare a cuprului sunt prezentate în tabelul 9.

Instalația de spălare a cuprului lucrează în regim continuu, iar bilanțul de materiale raportat la etapa anterioară este următorul:

Intrate:

- cupru recuperat murdar ..... 22,5 kg;

- apă de spălare ..... 225 kg;

leșite:

- cupru spălat ..... 22,5 kg;

- apă uzată (se recirculă după tratare) ..... 225 kg.

## Principalele caracteristici ale instalației de spălare a cuprului

Tabelul 9

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (bandă transportoare, utilaj de spălat cuprul și iluminat)	kwh	15
2	Consum de apă pentru spălarea cuprului	m <sup>3</sup> /h	1
3	Cantitatea de cupru spălată	kg/h	100

Cuprul umed obținut după etapa de spălare se încarcă cu banda transportoare 36 în centrifuga discontinuă 37 (fig. 7). Procesul de centrifugare este discontinuu și rezultă în urma lui cupru cu conținut scăzut de umiditate și o cantitate de apă reziduală care se tratează ulterior în aceeași stație de epurare cu apa reziduală rezultată din procesul de spălare. Această etapă de centrifugare este importantă datorită faptului că astfel metalul va avea un conținut mic de umiditate, ceea ce determină un consum redus de energie în etapa următoare de uscare.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de centrifugare a cuprului sunt prezentate în tabelul 10.

## Principalele caracteristici ale instalației de centrifugare a cuprului

Tabelul 10

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (bandă transportoare, centrifugă și iluminat)	kwh	15
2	Cantitatea de cupru centrifugată	kg/h	1000



# RO 132255 B1

Instalația de centrifugare a cuprului lucrează în regim discontinuu, iar bilanțul de materiale raportat la etapa anterioară este următorul: 1

Intrate: 3

- cupru spălat . . . . . 22,5 kg.

leșite: 5

- cupru umed . . . . . 20 kg;

- apă uzată . . . . . 2,5 kg. 7

Etapa finală de prelucrare o reprezintă uscarea propriu-zisă a cuprului cu conținut mic de umiditate. Pentru aceasta, metalul încă umed este încărcat cu banda transportoare 38 în uscătorul cu aer cald în contracurent 39 (fig. 8). În urma procesului de uscare rezultă cupru uscat care se ambalează în vederea trimerii ulterioare la o topitorie de metale neferoase și aer 11 umed care este evacuat în atmosferă.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de uscare a cuprului sunt prezentate în tabelul 11. 13

## *Principalele caracteristici ale instalației de uscare a cuprului*

*Tabelul 11* 17

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (bandă transportoare, utilaj de uscare și iluminat)	kwh	15
2	Cantitatea de cupru uscată	kg/h	1000

Instalația de uscare a cuprului lucrează în regim continuu, iar bilanțul de materiale raportat la etapa anterioară este următorul: 25

Intrate:

- cupru umed . . . . . 20 kg. 27

leșite:

- cupru uscat . . . . . 19,5 kg; 29

- apă evaporată . . . . . 0,5 kg.

În tabelul 12 sunt prezentate principalele caracteristici constructive și tehnice ale utilajelor din întregul proces unitar de tratare a deșeurilor de catalizator metalic dicomponent dizolvat în toluen și recuperare a produselor utile. 33

Recapitulând, cele 2 etape majore de obținere a fazei anorganice care poate fi utilizată drept coagulant anorganic sunt: separarea fazei organice și, respectiv, recuperarea cuprului utilizând pentru aceasta deșeurile de tablă din fier. Procesul de eliminare a cuprului prin reducere la cupru metalic cu ajutorul fierului conduce practic la înlocuirea în soluție a ionilor de cupru cu ioni de fier, adică la obținerea unui reactiv cu eficiență ridicată în procese de coagulare. 37

Din determinările efectuate asupra compoziției soluției anorganice prezentate mai sus, rezultă că aceasta întrunește condițiile de concentrație ale speciilor utile și de stabilitate chimică necesare unui coagulant fără a impune măsuri de condiționare suplimentară a produsului comercial. 41

Având în vedere faptul că coagulantul obținut conține două specii utile - ioni de fier și de aluminiu - care generează și efecte sinergice în anumite condiții, produsul final poate fi denumit "coagulant anorganic compozit". 45

# RO 132255 B1

**Exemplul 4. Stabilirea performanțelor coagulantului compozit în procesul de coagulare a apelor reziduale în scopul eliminării încărcării organice și a turbidității**

Posibilitatea valorificării coagulantului compozit depinde de eficiența lui în procesele de coagulare față de coagulanții clasici (săruri de fier sau aluminiu). De aceea, colectivul de autori și-a propus testarea produsului pe ape reziduale rezultate din diferite industrii sau activități economice. Principalii indicatori urmăriți în testele de coagulare sunt: turbiditatea, conținutul de substanțe organice, conținutul de suspensii.

*Principalele caracteristici constructive și tehnice ale utilajelor din procesul unitar de tratare a deșeurilor de catalizator de tip  $M_1M_{II}X_n$ \*ALB și recuperare a produselor utile*

Tabelul 12

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1.	Volumul reactorului de tratare-hidroliză	m <sup>3</sup>	1
2.	Diametrul interior	m	0,5
3.	Suprafața de schimb termic	m <sup>2</sup>	2,8
4.	Înălțimea	m	1,3
5.	Frecvența rotației agitatorului	rot/ min	60
6.	Volumul vasului de omogenizare	m <sup>3</sup>	1,5
7.	Diametrul interior	m	0,6
8.	Înălțimea	m	1,3
9.	Frecvența rotației agitatorului	rot/ min	120
10.	Capacitatea de prelucrare a centrifugei trifazice	m <sup>3</sup> /h	0,5-3
11.	Turația de lucru	rot/ min	5600
12.	Puterea	kw	7,5-11
13.	Volumul blazelor de distilare	m <sup>3</sup>	0,1
14.	Suprafața de schimb termic	m <sup>2</sup>	1
15.	Înălțimea coloanei de distilare	m	3
16.	Suprafața de schimb termic al schimbătoarelor de căldură	m <sup>2</sup>	2
17.	Volumul cuvelor de recuperare al cuprului	m <sup>3</sup>	1-3
18.	Suprafața de schimb ionic Cu <sup>2+</sup> /Cu	m <sup>2</sup>	6
19.	Suprafața activă a utilajului pentru spălat cuprul	m <sup>2</sup>	16
20.	Diametrul tamburului	m	1
21.	Lungimea tamburului	m	5
22.	Frecvența rotației	rot/ min	1
23.	Capacitatea centrifugei de reducere a conținutului de apă din cupru	kg	200

*Tabelul 12 (continuare)*

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare	
24.	Diametrul centrifugei	m	1	
25.	Turația de lucru	rot/ min	5600	
26.	Suprafața activă a utilajului pentru uscat cuprul	m <sup>2</sup>	16	
27.	Diametrul tamburului	m	1	
28.	Lungimea tamburului	m	5	
29.	Frecvența rotației	rot/ min	1	
30.	Aportul de căldură furnizat în tamburul rotativ	MJ/h	10	
31.	Debitul de aer cald necesar uscării cuprului	m <sup>3</sup> /h	500	

Obiectivele etapei de stabilire a dozei de agent de coagulare și a pH-ului optim de hidroliză au fost:

- înlăturarea cât mai înaintată a suspensiilor fine și coloidale, respectiv a turbidității, a unei părți din încărcarea organică, a microorganismelor etc;
- reducerea salinității prin precipitarea compușilor insolubili;
- reducerea cantității de nămol rezultat la coagulare;
- reducerea costurilor.

În epurarea apelor uzate, pentru determinarea dozei de coagulant și a pH-ului optim de hidroliză se utilizează metoda Jar Test. Prin aceasta se poate evalua în paralel însă și eficiența tipului de agent de coagulare, parametrul caracteristic urmărit fiind turbiditatea reziduală măsurată în proba tratată după floculare și sedimentare [30, 31].

Prin turbiditate se înțelege efectul optic de împrăștiere a unui flux luminos la trecerea lui printr-un fluid cu particule în suspensie. Turbiditatea este determinată de prezența particulelor fine și coloidale: argile, nisipuri, materie organică și anorganică fin divizată, în majoritate foarte stabile la sedimentare.

Măsurarea turbidității are la bază principiul nefelometriei, iar valorile ei se exprimă în unități NTU (Nephelometric Turbidity Units) [Elimelech M., **Effect of Particle Size on Kinetics of Particle Deposition under Attractive Double Layer Interactions**, J. of Colloid and Interface Science, 164, 190-199, 1994, Letterman R.D., Amirtharajah A. O., **Coagulation and Flocculation in Water Quality and treatment 5<sup>th</sup> edition**, (Letterman R.D., ed.) 6.1-6.65, Mc. Graw Hill Inc. New York, 1999, Masu S., Zamfiroiu E., **Coagularea cu adaos de reactivi-procedeu de tratare și eliminare a impurităților din ape cu ajutorul sărurilor hidrolizate**, Ed. Eurobit, ISBN 978-973-670-284-1, Timișoara, 2007, Sahu O.P., Chaudhari P.K., **Rewiew on Chemical Treatment of Industrial Waste Water J. Appl. Sci. Environ. Manage., Vol. 17, 241-257, 2013**].

1 grad NTU reprezintă turbiditatea dată de adaosul a 0,5 mg/dm<sup>3</sup> formazină în apă bidistilată.

#### 4.1 Caracteristicile inițiale ale apelor reziduale studiate

Pentru efectuarea testelor s-au folosit 3 tipuri de ape uzate: ape uzate industriale cu conținut de hidrocarburi (A1 și A2); ape reziduale de la o unitate industrială de imprimare tipografică și serigrafică; ape reziduale de la o unitate de industrie alimentară (producție băuturi răcoritoare). În tabelele 13-15 sunt prezentate caracteristicile inițiale ale apelor respective.

# RO 132255 B1

## Caracteristicile inițiale ale apelor uzate cu conținut de hidrocarburi

Tabelul 13

Nr. crt.	Parametru	Apele uzate industriale cu conținut de hidrocarburi	
		Apă uzată A1	Apă uzată A2
1	Culoare aparentă	Brună	brună
2	Culoare reală	slab gălbuie	slab gălbuie
3	Miros	produse petroliere	produse petroliere
4	Aspect	turbure, cu peliculă, picături emulsionate de produse petroliere	turbure, cu peliculă, picături emulsionate de produse petroliere
Caracteristicile apelor uzate după separarea gravitațională			
5	pH	7,16	7,91
6	Turbiditate, [°NTU]	33,5	72,5
7	CCO-Cr, [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	161,3	515,35
8	Produse petroliere [mg/dm <sup>3</sup> ]	95,9	526,0
9	TOC, [mg C/dm <sup>3</sup> ]	32,76	99,34
10	*Absorbanța la $\lambda = 254$ nm, A254, [cm <sup>-1</sup> ]	0,639	2,230

\* Probe filtrate prin hârtie de filtru

## Caracteristicile unei ape uzate provenite dintr-o unitate de imprimarie

Tabelul 14

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1	Culoare aparentă	neagră
2	Culoare reală	neagră
3	Miros	Dulceag
4	Aspect	dispersie fină de agent de imprimare, care trece parțial prin hârtia de filtru
5	pH	7,05
6	Turbiditate, [°NTU]	Nu se poate determina
7	CCO-Cr, [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	25000
8	Suspensii [g/dm <sup>3</sup> ]	10,45
9	TOC, [mg C/dm <sup>3</sup> ]	3600
10	*Absorbanța la $\lambda = 254$ nm, A254, [cm <sup>-1</sup> ]	Nu se poate determina
11	*Absorbanța la $\lambda = 436$ nm, A436, [cm <sup>-1</sup> ]	Nu se poate determina

\* Probe filtrate prin hârtie de filtru.

# RO 132255 B1

*Caracteristicile unei ape uzate provenite  
din industria alimentară (băuturi răcoritoare)*

*Tabelul 15*

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1	Culoare aparentă	Galben-brună
2	Culoare reală	incoloră
3	Miros	Produse organice
4	Aspect	turbure, sistem stabil de suspensii fine
5	pH	7,11
6	Turbiditate, [°NTU]	52,5
7	CCO-Cr, [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	671,5
8	Suspensii [g/dm <sup>3</sup> ]	1,94
9	TOC, [mg C/dm <sup>3</sup> ]	173,7
10	*Absorbanța la $\lambda = 254$ nm, A <sub>254</sub> , [cm <sup>-1</sup> ]	0,49
11	*Absorbanța la $\lambda = 436$ nm, A <sub>436</sub> , [cm <sup>-1</sup> ]	0,02

\* Probe filtrate prin hârtie de filtru.

## *4.2 Determinarea eficienței la coagularea cu coagulant dicomponent a apelor uzate, comparativ cu coagulantul clasic pe bază de clorură ferică*

S-a utilizat coagulant compozit în diluție 1:10, cu un conținut de 2,8 g/dm<sup>3</sup> fier și 1,7 g/dm<sup>3</sup> aluminiu.

### *4.2.1. Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape cu conținut mediu de produse petroliere (apa reziduală A1)*

În tabelul 16 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de coagulant compozit pentru apa A 1 prin metoda Jar Test. Apa A 1 cu conținut de 95,9 mg/dm<sup>3</sup> produse petroliere prezintă un palier de minimum al turbidității reziduale situat între 11,0...12,5 NTU la utilizarea agentului de coagulare dicomponent în domeniul de concentrație 15,9...41,0 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Se observă din tabel că pentru extremitatea palierului corespunzător dozei minime de agent de coagulare, de 15,9 mg/dm<sup>3</sup>, cantitatea de metal rezidual din proba tratată a fost de 0,6 mgAl<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>.

Creșterea dozei de agent de coagulare la 25,0 mg/dm<sup>3</sup> a determinat reducerea turbidității la 11,0 NTU, dar a avut dezavantajul că în apa tratată s-a regăsit o cantitate de Al<sup>3+</sup> de 3,5 ori mai ridicată decât în proba tratată cu cantitatea de agent de coagulare minimă necesară formării palierului de turbiditate. În consecință, s-a stabilit că doza optimă de coagulant are valoarea alocată de 15,9 mg [Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>], care caracterizează punctul de formare a palierului de minimum al turbidității.

După cum se arată în tabel, probele tratate cu coagulant compozit rămân colorate în galben, astfel încât este foarte probabil ca unele componente petroliere din apa A1 să nu se elimine prin utilizarea Fe<sup>3+</sup> ca agent de coagulare. Pentru doze mai ridicate decât 41,0 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> se reface sistemul coloidal.

# RO 132255 B1

*Determinarea dozei optime de coagulant dicomponent. pentru apa A1,  
prin metoda Jar Test, pH-de coagulare = 7,5*

Tabelul 16

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza de coagulant [mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ] [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ] Total [mg Fe <sup>3+</sup> + Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	2,8 1,7 4,5	5,6 3,5 9,1	9,8 6,1 15,9	15,4 9,6 25,0	25,2 15,8 41,0	28,0 17,5 45,5
2	Culoare	Galben	Galben	Galben Pai	Galben Pai	Galben	Slab galben
3	Turbiditate reziduală [NTU]	30,2	21,2	12,5	11,0	11,0	25,7
4	Eficiența reducere [%]	10,0	36,7	62,7	67,2	67,2	23,2
5	Conținut rezidual de Al [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]			0,6	2,11		

În tabelul 17 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de clorură ferică pentru apa A 1 prin metoda Jar Test. Probele tratate cu clorură ferică rămân de asemenea colorate în galben. Aceasta conduce la ideea că o parte din componentele evidențiate ca produse petroliere în apa A1 nu poate fi eliminată prin utilizarea ionului feric ca agent de coagulare deoarece fie continuă să existe ca atare, fie formează chelați colorați în nuanțe de galben pe parcursul coagulării prin complexarea fierului.

Doza minimă de atingere a palierului eficiențelor turbidității a fost de 9,2 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Valorile eficienței procesului de coagulare pentru palierul format în domeniu dozelor 9,2...23,0 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> s-au înscris între 64,1...75,5% calculate față de indicatorul turbiditate. Din punct de vedere al reducerii a acesteia se poate afirma că doză optimă de reactiv este reprezentată de valoarea minimă a cantității de agent de coagulare de 9,2 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> corespunzătoare formării palierului de minimum al turbidității Pentru reducerea avansată a încărcării organice din apele tratate se recomandă însă o doză de agent de coagulare de 23,0 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. La doze superioare acestei valori, sistemul coloidal tinde să se refacă în apa supusă tratamentului de epurare.

*Determinarea dozei optime de agent de coagulare clorură ferică  
pentru apa A1 prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5*

Tabelul 17

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	4,6	9,2	13,8	18,4	23,0	27,6
2	Culoare	Galben	Galben	Galben	Galben	Galben	Galben
3	Turbiditate reziduală [NTU]	16,2	12,0	12,0	8,2	8,2	23,0
4	Eficiența reducerii turbidității [%]	51,6	64,1	64,1	75,5	75,5	31,5

# RO 132255 B1

4.2.2 Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape cu conținut ridicat de produse petroliere (apa A2) 1

În tabelul 18 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de coagulant dicomponent pentru apa A 2 prin metoda Jar Test. 3

5  
Determinarea dozei optime de coagulant compozit pentru apa A2  
prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5 7

Tabelul 18

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate cu coagulant				
		1	2	3	4	5
1	Doza [mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> Total [mg Fe <sup>3+</sup> + Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	15,4 + 9,6 25,0	25,2 + 15,8 41,0	36,4 + 22,6 59,0	47,6 ± 29,7 77,3	55,4 34,6 90,0
2	Culoare	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
3	Turbiditate reziduală [NTU]	25,5	18,7	2,5	15,5	31,5
4	Eficiența reducerii turbidității [%]	64,8	74,2	97,0	76,8	56,5

În tabelul 19 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de clorură ferică pentru apa A2 prin metoda Jar Test. 21

În cazul acestei ape, doza optimă pentru reducerea turbidității de la valoarea de 72,5 NTU la 18,7 NTU s-a determinat ca fiind 47,0 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Eficiența de reducere a turbidității a fost de 64,8%. Palierul de minimum al valorilor turbidității raportat la cantitatea de agent de coagulare compozit s-a format la doze situate în domeniul 41,0...77,3 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Pentru doze mai ridicate decât 77,3 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> sistemul coloidal tinde să se refacă. 23

Doza optimă pentru reducerea turbidității de la 72,5 NTU la 15,5 NTU s-a stabilit pentru concentrația de la 32,2 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Eficiența de reducere a fost de 76,8%. Palierul turbidității minime s-a format pentru valori situate în domeniul 32,2...78,2 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Pentru supradoze de clorură ferică se reface sistemul coloidal. 25

27  
Determinarea dozei optime de agent de coagulare clorură ferică pentru apa A2,  
prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5 35

Tabelul 19 37

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate cu coagulant					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [mg Fe <sup>3+</sup> ]	23,0	32,2	46,0	59,8	78,2	84,1
2	Culoare	galben	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
3	Turbiditate reziduală [NTU]	35,0	15,5	15	5,5	5,5	27,5
4	Eficiența reducere [%]	57,1	76,8	76,6	92,4	92,4	62,0

# RO 132255 B1

4.2.3. Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape uzate provenite dintr-o unitate de imprimerie tipografică și serigrafică

În tabelul 20 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de coagulant dicomponent pentru epurarea apelor uzate din imprimerie.

*Determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de coagulant dicomponent pentru ape uzate provenite dintr-o imprimerie tipografică și serigrafică. pH de coagulare = 7,5*

Tabelul 20

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate				
					4*	5*
1	Doza [mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ] [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ] Total [mg Fe <sup>3+</sup> + Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	11,2 + 6,8 18,0	16,8 + 10,2 27,0	33,4 + 21,0 54,4	47,6 + 29,8 77,4	56,0 + 34,0 90,0
2	Culoare	Probele filtrate sunt de culoare neagră Coagulare incompletă			Slab galben	Slab galben
3	Turbiditate reziduală [NTU]				20,9	15,0
4	Eficiența reducere [%]	-	-	-	-	-
5	Suspensii [g/dm <sup>3</sup> ]	-	9,0	8,3	1,68*	1,34*
6	Eficiența reducere [%]	-	13,8	29,6	83,9	87,1
7	Conținut rezidual de Al [mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	-	-	-	1,75	22,0

\* Probe filtrate; în apa filtrată continuă procesul de coagulare și se formează suspensii care sedimentează în timp (5...6 h).

Agent de coagulare: 1 ml soluție conține 2,8 mg Fe<sup>3+</sup> și 1,7 mg Al<sup>3+</sup>. Determinările analitice ale parametrilor probelor de apă epurate s-a efectuat după filtrarea celor coagulate la doza optimă

Aceste ape uzate conțin 10,45 g/dm<sup>3</sup> suspensii coloidale și fine. Adăosul crescător de coagulant compozit a determinat reducerea treptată a cantității lor în apa reziduală. Cu toate acestea, apa rămâne puternic încărcată cu materie organică astfel că, datorită culorii, împiedică determinarea turbidității. Suspensiile nu se depun. La filtrarea probelor coagulate au rezultat în cazul utilizării dozelor de agent de coagulare în domeniul 39,1...86,9 mg metal/dm<sup>3</sup> filtrate puternic încărcate cu particule care trec prin porii hârtiei de filtru.

Mărirea dozei de agent de coagulare la 77,4 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> a determinat destabilizarea sistemului coloidal din apa tratată îmbunătățind condițiile de filtrare. Filtratul obținut conține 1,68 g/dm<sup>3</sup> suspensii, respectiv cu 83,6% mai puține decât proba inițială de apă. Cantitatea de Al<sup>3+</sup> rezidual a fost de 1,75 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Mărirea dozei de coagulant compozit a determinat îmbunătățirea capacității de filtrare, datorită faptului că flocculele formate în timpul coagulării au



# RO 132255 B1

fost mai mari și mai ușor de filtrat, însă odată cu mărirea dozei de coagulant compozit la 90 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> a crescut și cantitatea de aluminiu rezidual din proba tratată cu o cantitate proporțională cu aportul aluminiului cu agentul de coagulare.

Doza optimă de coagulant compozit a fost de 77,4 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal.

În tabelul 21 se prezintă variația dozei de agent de clorură ferică pentru ape uzate din imprimărie tipografică și serigrafică în procesul de stabilire a dozei optime prin metoda Jar Test.

*Determinarea dozei optime de agent de coagulare clorură ferică pentru ape uzate din imprimărie, prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5*

Tabelul 21

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [mg Fe/dm <sup>3</sup> ]	18,4	36,8	55,2	73,8	92,0	113,6
2	Culoare	Probele filtrate sunt de culoare neagră. Coagulare incompletă					Slab galben
3	Turbiditate [NTU]	-	-	-	-	-	13,0
4	Eficien.a reducerii [%]	-	-	-	-	-	-
5	Suspensii [g/dm <sup>3</sup> ]	-	-	7,5	6,4	3,6	1,55*
6	Eficiența reducerii [%]	-	-	28,0	38,5	65,5	85,5

\*Probe filtrate; în apa filtrată continuă procese de coagulare și se formează suspensii care decantează în timp (5...6 h).

Agentul de coagulare: 1ml soluție conține 4,6 mg Fe<sup>3+</sup>. Analiza probei de apă tratată s-a efectuat după filtrarea probelor.

Doza de clorură ferică la care proba tratată formează floccule grele ce sunt reținute pe hârtia de filtru a fost de 113,6 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. La această valoare, cantitatea de suspensii s-a redus cu 85,5% ajungând la 1,55 g/dm<sup>3</sup>. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal inițial.

**4.2.4. Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape uzate provenite din industria alimentară (băuturi răcoritoare)**

În tabelul 20 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de coagulant dicomponent pentru epurarea apelor uzate dintr-o fabrică de băuturi răcoritoare. În cazul acestei ape doza optimă pentru reducerea turbidității de la 52,5 NTU la 15,4 NTU a fost de 20,5 mg metal/l dm<sup>3</sup>. La stabilirea dozei optime s-a ținut cont de cantitatea de aluminiu rezidual care a fost minimă (0,7 mg/dm<sup>3</sup>). Eficiența procesului de limpezire a atins valoarea de 70,6%, iar cea privitoare la cantitatea de suspensii eliminată a fost de 46,4%.

Palierul de minimum al turbidității raportat la doza de coagulant compozit s-a format pentru valori ale concentrației situate în domeniul 20,5...45,0 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Cantitatea de Al<sup>3+</sup> rezidual crește însă considerabil în probele de apă tratate cu supradoze de agent de coagulare.

# RO 132255 B1

Determinarea dozei optime de coagulant dicomponent pentru ape uzate  
din unitatea de fabricare a băuturilor răcoritoare, prin metoda Jar Test,  
pH de coagulare = 7,5

Tabelul 22

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate					
1	[mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> mgAl <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	5,6 + 3,4	8,4 + 5,1	12,6 + 7,9	16,8 + 10,5	28,0 17	36,4 22,6
	Doza [mg Fe <sup>3+</sup> + Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	9,0	13,5	20,5	27,3	45	59,0
2	Turbiditate reziduală [NTU]	45,5	28,8	15,4	10,2	8,2	37,0
3	Eficiența reducerii [%]	13,3	45,1	70,6	80,6	84,4	29,5
4	Suspensii [g/l]	1,5	1,5	1,04	0,5	0,4	-
5	Eficiența reducerii [%]	22,6	22,6	46,4	74,7	79,3	-
6	Conținut rezidual de Al <sup>3+</sup> mg/dm <sup>3</sup>	-	-	0,7	-	-	33,0

Agent de coagulare: 1 ml soluție conține 2,8 mg Fe și 1,7 mg Al. Analiza probei de apă epurată s-a efectuat după filtrarea probelor.

Doza optimă de coagulant dicomponent a fost de 20,5 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal.

În tabelul 23 sunt prezentate datele experimentale privind determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de clorură ferică pentru ape uzate provenite din unitatea de fabricare a băuturilor răcoritoare.

Doza optimă pentru reducerea turbidității de la 52,5 NTU la 15,0 NTU s-a stabilit a fi 25 mg Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Eficiența de reducere turbidității a fost de 71,4%, iar a cantității de suspensii de 61,3%. Palierul de minimum al turbidității raportat la cantitatea de clorură ferică s-a format pentru doze situate în domeniul îngust 25,3...32,2 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>.

Doza optimă de clorură ferică a fost de 25,3 mg Fe<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal din apele uzate.

Agent de coagulare 1 cm<sup>3</sup> soluție conține 4,6 mg Fe<sup>3+</sup>. Analiza probelor de apă coagulate s-a efectuat după filtrarea lor.

Determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de agent de coagulare clorură ferică  
pentru ape uzate din provenite dintr-o unitate de fabricare a băuturilor răcoritoare,  
pH de coagulare = 7,5

Tabelul 23

Nr. Crt.	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [mg Fe <sup>3+</sup> / dm <sup>3</sup> ]	6,9	13,8	18,6	25,3	32,2	39,1
2	Turbiditate reziduală [NTU]	46,8	40,7	20,6	15,0	10,5	29,7
3	Eficiența reducerii [%]	10,5	22,2	60,1	71,4	80,0	43,4
4	Suspensii [g/dm <sup>3</sup> ]	1,7	1,5	0,9	0,75	0,7	-
5	Eficiența reducerii [%]	10,3	22,6	53,6	61,3	64,0	-

# RO 132255 B1

## 4.3. Concluzii privind testarea agentului de coagulare compozit

Testarea agentului de coagulare compozit din punct de vedere al eficienței de reducere a materiilor aflate în suspensie, exprimate atât prin intermediul turbidității cât și ca atare a fost efectuată prin utilizarea a trei feluri de ape uzate, cu materii în suspensie diferite, provenite din activități industriale diversă.

În tabelul 24 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute la tratarea apelor reziduale cu doze optime de agent de coagulare cu ioni de fier și aluminiu și, respectiv, cu clorură ferică.

### *Analiza comparativă a rezultatelor testelor de coagulare cu clorură ferică, respectiv coagulant dicomponent*

Tabelul 24

Nr. Crt.	Parametri	Probe optime					
		Apa A1 cu produse petroliere		Apa reziduală de la imprimărie tipografică și serigrafică		Apa reziduală de la unitatea de fabricare băuturi răcoritoare	
		Doza optimă		Doza optimă		Doza optimă	
		FeCl <sub>3</sub> [mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	Coagulant compozit [mgMe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	FeCl <sub>3</sub> [mgFe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	Coagulant compozit [mg Me <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	FeCl <sub>3</sub> [mg Fe <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	Coagulant compozit [mg Me <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup> ]
1	Doza	9,2	15,9	113,6	77,4	25,3	20,5
2	Turbiditate NTU]	12,0	12,5	13,0	20,9	15,0	15,4
3	Eficiența reducerii [%]	64,1	62,7	-	-	71,4	71,0
4	Suspensii [g/dm <sup>3</sup> ]	-	-	1,55	1,08	0,75	1,04
5	Eficiența reducerii [%]	-	-	85,5	83,9	61,3	48,4
6	Conținut rezidual de Al [mg Al <sup>3</sup> / dm <sup>3</sup> ]	-	0,6	-	1,75	-	0,7

\*În apa filtrată continuă procese de coagulare și se formează suspensii decantabile.

Pe baza rezultatelor testelor prezentate mai sus se pot formula următoarele concluzii:

- coagulantul compozit rezultat din prelucrarea recuperatică a deșeurilor de catalizator organic bimetalic epuizat poate fi utilizat pentru etapa de coagulare a unei game largi de ape uzate cu diferite concentrații și compoziții de impurificatori de natură organică;
- eficiențele de reducere a turbidității sunt similare pentru probele de apă tratate cu doze optime de agent de coagulare compozit și, respectiv, clorură ferică
- eficiențele de reducere a turbidității au fost cuprinse între 62,7...71,4%;
- eficiențele de reducere a cantităților de suspensii sunt foarte apropiate pentru probele de apă tratate cu doze optime de agent de coagulare compozit, respectiv clorură ferică;
- eficiențele de reducere a turbidității și a cantităților de suspensii variază funcție de de compoziția și concentrația poluanților;

# RO 132255 B1

1 - dozele optime de coagulant sunt mai mari pentru coagulantul compozit față de cele  
înregistrate în cazul utilizării clorurii ferice în aplicațiile pe ape poluate cu produse petroliere, dar  
3 mai mici în cazul celorlalte două ape reziduale. Se dovedește astfel efectul sinergie al  
coagulantului compozit în cazul prezenței ambelor specii ( $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Al}^{3+}$ ) în compoziția agentului  
5 de coagulare;

- la utilizarea dozei optime stabilite în conformitate cu turbiditatea reziduală minimă,  
7 dorită, cantitatea de aluminiu rezidual a fost cuprinsă între 0,6...1,75 mg/dm<sup>3</sup>.

Lista indicilor din fig. 2-7

Lista indicilor de la fig. 2:

1. Reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator ancoră
2. Pompă recirculare hidroxid de sodiu 20%
3. Pompă alimentare catalizator uzat
4. Sistem tip ejector pentru absorbția gazelor acide
5. Cuvă cu hidroxid de sodiu 20%
6. Vas de alimentare cu catalizator uzat
7. Exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare
8. Robinet de golire reactor
9. Robinet admisie apă de răcire reactor
10. Robinet evacuare apă de răcire reactor

Lista indicilor de la fig. 3:

11. Vas de omogenizare și alimentare a centrifugei trifazice prevăzut cu agitator
12. Centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid)
13. Bandă transportoare pentru evacuarea nămolului
14. Pompă pentru alimentarea centrifugei trifazice
15. Pompă de alimentare a vasului de omogenizare
16. Vas de colectare a fazelor organice și anorganice
17. Cuvă pentru colectarea nămolului

Lista indicilor de la fig. 4:

18. Vas de colectare a fazei organice cu umplutură de hidroxid de sodiu fulgi și  
sulfat de sodiu anhidru
- 19, 24. Pompe de umplere a vaselor de alimentare a blazurilor de distilare
- 20, 25. Vase de alimentare a blazurilor de distilare
- 21, 26. Coloane de distilare
- 22, 27. Schimbătoare de căldură
23. Vas de colectare a toluenului cu umplutură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat  
de sodiu anhidru
28. Vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat

Lista indicilor de la fig. 5:

29. Vas de stocare cu soluție anorganică
30. Pompă de alimentare a cuvelor cu soluție anorganică
- 31, 32, 33. Cuve de recuperare a cuprului

Lista indicilor de la fig. 6:

34. Bandă transportoare
35. Utilaj pentru spălat cuprul

Lista indicilor de la fig. 7:

36. Bandă transportoare
37. Centrifugă

Lista indicilor de la fig. 8:

38. Bandă transportoare
39. Uscător

# RO 132255 B1

## Revendicări

1. Procedeu de recuperare a tuturor materialelor utile din catalizatorii uzați de tip tetracloroaluminat prin solubilizare într-un solvent de tip alchilbenzen, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:
- hidroliza apoasă a deșeurilor de catalizatori într-un raport masic 1,00:1,25 catalizator epuizat:apă cu menținerea temperaturii de reacție la o valoare constantă de 80°C în vederea separării fazei organice, formată din alchilbenzen liber, de faza apoasă care conține ioni de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Cl}^-$ ;
  - separarea celor două faze rezultate în etapa a prin centrifugare trifazică având ca rezultat izolarea alchilbenzenului purificat conținut în catalizator, de faza anorganică limpede cu conținut de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Cl}^-$  și nămol rezidual incinerabil, la un raport masic alchilbenzen:fază anorganică: nămol de 1,00:2,90:0,09;
  - distilarea fazei organice purificate rezultate prin centrifugarea trifazică după etapa b pentru recuperarea întregii cantități de alchilbenzen cu puritate minimă 98,50% pentru recircularea acestuia în circuitul economic;
  - recuperarea avansată cuprului metalic din soluția apoasă obținută în etapa b sub formă fin divizată, prin cementare cu deșeuri de fier vechi la pH 2,0 și un raport molar Cu:Fe de 0,66:1,00 când rezultă și o soluție care conține 16,0...17,5 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Al}^{3+}$  și 24...28 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Fe}^{3+}$  care poate fi utilizată sub formă de coagulant lichid în procese de coagulare-floculare a apelor reziduale;
  - spălarea cu apă a cuprului metalic fin divizat obținut în etapa d la un raport masic cupru:apă 1:10 urmată de separare prin filtrare și uscare.
2. Instalație pentru realizarea procedeuului descris în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este compusă din:
- un modul de hidroliză a deșeurilor de catalizatori uzați constituit dintr-un reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator ancoră (1), o pompă recirculare a soluției de hidroxid de sodiu 20% (2), o altă pompă alimentare cu catalizator uzat (3) un sistem tip ejector pentru absorbția gazelor acide (4) o cuvă cu soluție de hidroxid de sodiu 20% (5), un alt vas de alimentare cu catalizator uzat (6) un exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare (7), un robinet de golire a reactorului (8), un robinet pentru admisia apei de răcire în mantaua reactorului (9), un robinet evacuare a apei de răcire din mantaua reactorului (10);
  - un modul de separare a fazei organice de faza anorganică constituit dintr-un vas de omogenizare și alimentare a centrifugei trifazice prevăzut cu agitator (11), o centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid) (12), o bandă transportoare pentru evacuarea nămolului (13), o pompă pentru alimentarea centrifugei trifazice (14), o pompă de alimentare a vasului de omogenizare (15), un vas de colectare a fazelor organică și anorganică (16), o cuvă pentru colectarea nămolului (17);
  - un modul de distilare a fazei organice în vederea obținerii alchilbenzenului pur constituit dintr-un vas de colectare a fazei organice cu umplutură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru (18), o pompă de umplere vasului de alimentare a blazului coloanei de distilare (19), un vas de alimentare a blazului coloanei de distilare (20), o coloană de distilare (21), un schimbător de căldură (22), un vas de colectare a alchilbenzenului cu umplutură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru (23), o pompă de umplere a vasului de alimentare a blazului coloanei de rafinare (24), un vas de alimentare a blazului coloanei de rafinare (25), o coloană de rafinare (26), un schimbător de căldură (27), un vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat (28);

# RO 132255 B1

- 1 d. un modul de recuperare a cuprului metalic și producere a soluției cu caracter de  
3 coagulantului compozit dicomponent constituit dintr-un vas de stocare a soluției anorganice (29),  
o pompă de alimentare a cuvelor cu soluție anorganică (30) și trei cuve identice de recuperare  
a cuprului prin cementare cu fier vechi (31), (32), (33);
- 5 e. un modul de spălare a cuprului metalic recuperat constituit dintr-o bandă transpor-  
toare (34) și un utilaj pentru spălat cuprul metalic (35);
- 7 f. un modul de centrifugare a cuprului metalic spălat constituit dintr-o bandă transpor-  
toare (36) și o centrifugă (37).
- 9 g. un modul de uscare a cuprului metalic centrifugat constituit dintr-o bandă transpor-  
toare (38) și un uscător cu aer cald (39).
- 11 3. Coagulant compozit dicomponent obținut sub formă de soluție lichidă din etapa d a  
13 procedurii descris în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are un conținut maxim de  
ioni de  $\text{Cu}^+ < 1 \text{ mg/dm}^3$ , un conținut de ioni  $\text{Al}^{3+}$  de  $16...17,5 \text{ g/dm}^3$  și un conținut de ioni  $\text{Fe}^{3+}$  de  
 $24...28 \text{ g/dm}^3$  și o valoare de  $\text{pH} = 2$ .

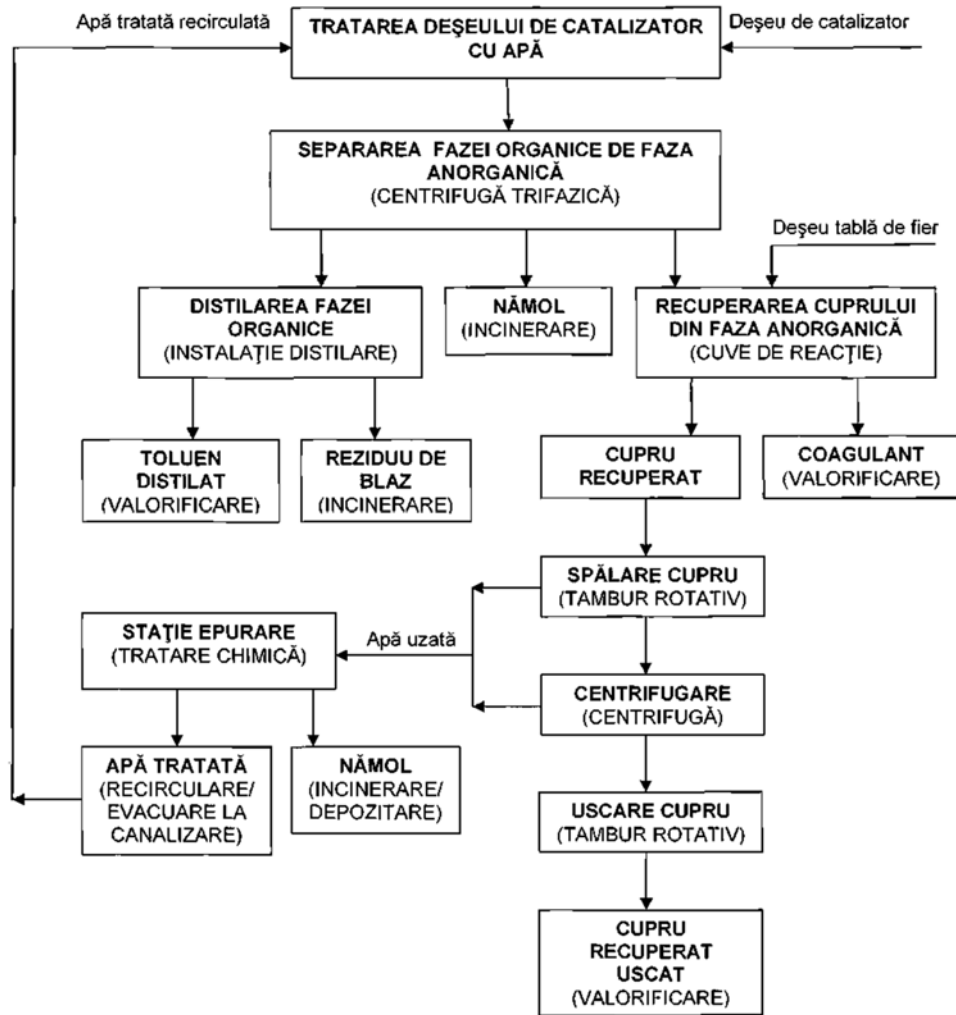


Fig. 1

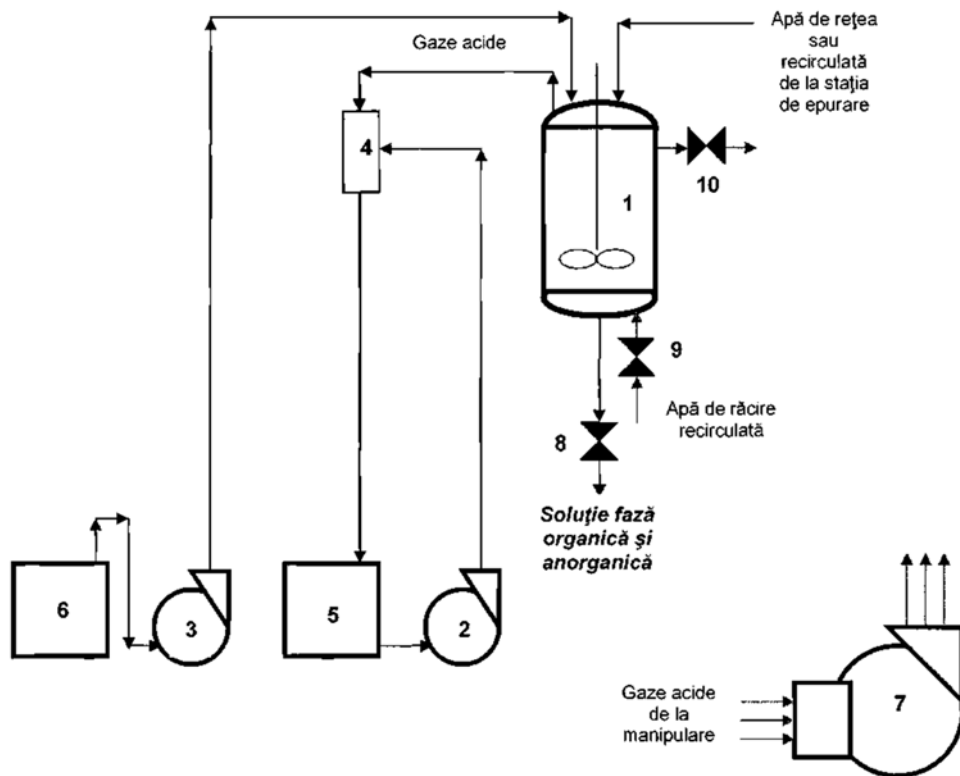


Fig. 2



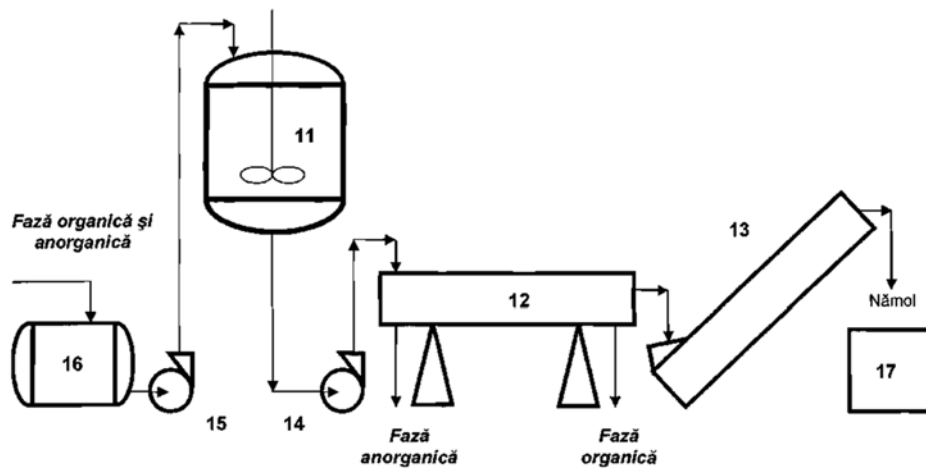


Fig. 3

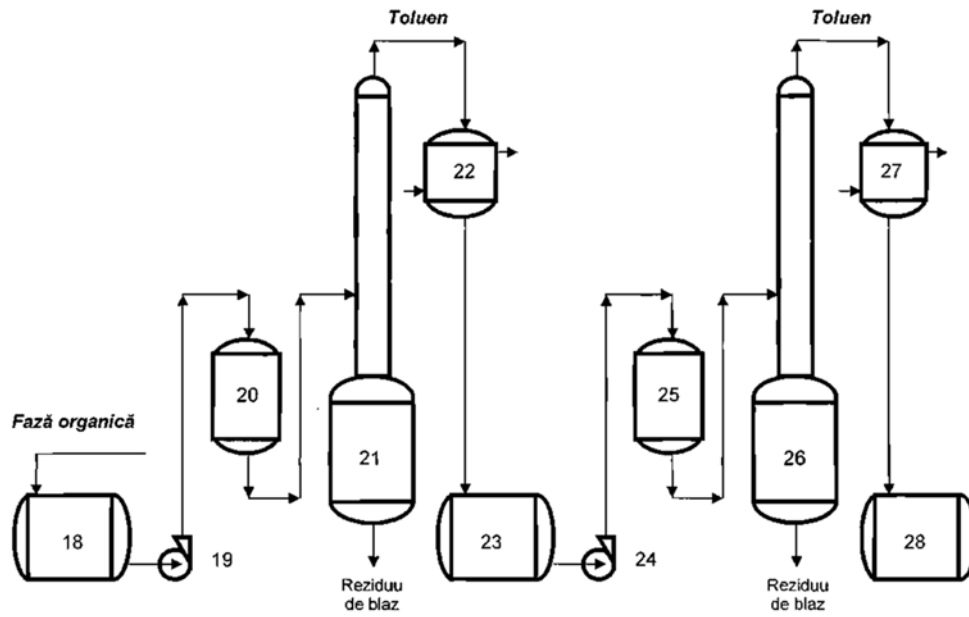


Fig. 4

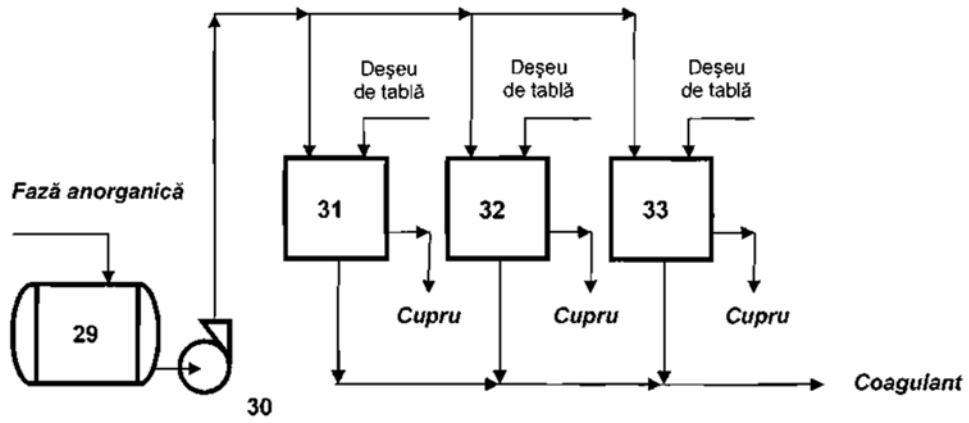


Fig. 5

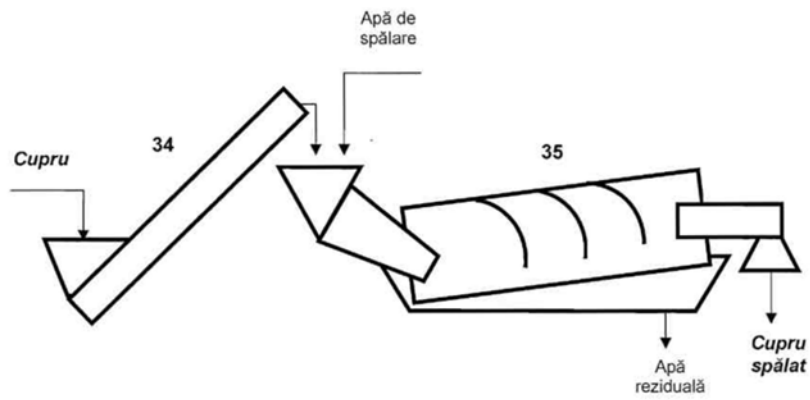


Fig. 6

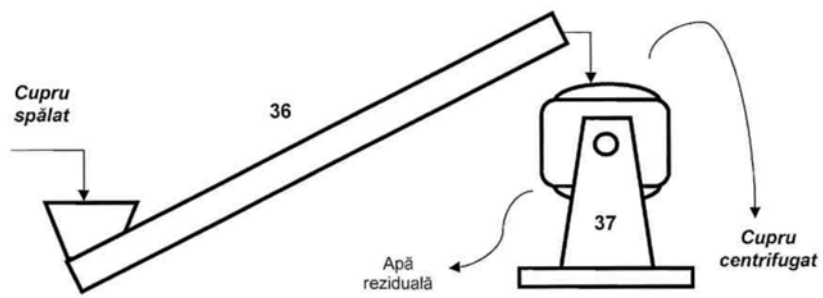


Fig. 7

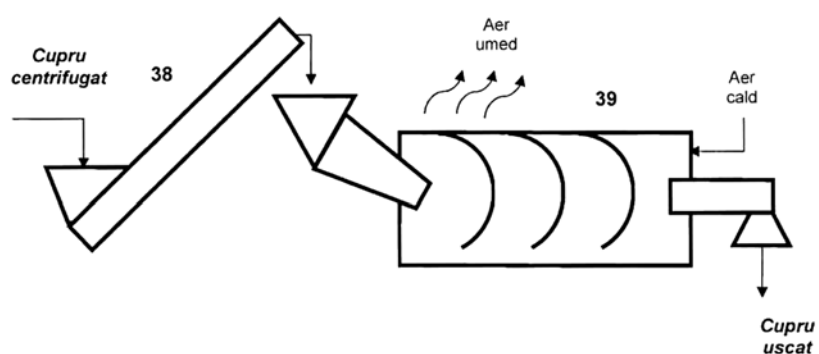


Fig. 8