



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00700**

(22) Data de depozit: **22/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(73) Titular:

- **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI**,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI**,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE -IMNR**,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO;
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI
(INFLPR)**, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO;
- **EDAS EXIM S.R.L.**, STR. BANAT NR. 23,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- **ZĂVOIANU RODICA**, BD. BUCUREȘTII
NOI NR.93-97, BL.B 3, SC.B, ET.2, AP.54,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **SÂRBU LILIANA**, STR. VALEA OLTULUI
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- **PAVEL OCTAVIAN DUMITRU**,
STR.CORNETULUI, NR. 6, BLOC 20, SC.1,
ETAJ 1, AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;
- **CRUCEANU ANCA**, BD.TINERETULUI
NR.55, BL.66, SC.B, ET.3, AP.50,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- **BRADU CORINA**, STR.MĂCELARI NR.19,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

- **OLARU ELENA ALINA**,
STR. BREZOIANU ION, NR. 47-49, SC. C,
AP.64, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **SÂRBU ANDREI**, STR.VALEA OLTULUI
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- **SANDU TEODOR**, STR. PARÂNGULUI
NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **BACALUM FANICA**, STR.SERGEANT
SCARLAT NR.2, BL.12, AP.35, SC.2,
ET.4,SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- **ZAHARIA ANAMARIA**,
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **MARA ELEONORA LUMINITA**, STR.HUSI,
NR.4, BL. B 35, SCARA 3, ETAJ 1, AP.9,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- **BÎRJEGA RUXANDRA**,
STR. GENERAL AV.ANDREI POPOVICI,
NR. 6 A, SC.A, AP.14, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **COSAȘU DAN**, STR. FELICIA RACOVIȚĂ
NR. 2-4, ET. 3, AP. 5, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **OLARU ANDREEA GABRIELA**,
STR. BURNIȚEI, NR.60 L, AP.21,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **MARIOARA CRISTINA MARIA**,
STR.CIOCĂRLIEI, NR.32, BL.D 24, SC.A,
ET.4, AP.28, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- E. POULIN, J.-F. BLAIS, G. MERCIER**,
"TRANSFORMATION OF RED MUD FROM
ALUMINUM INDUSTRY INTO A
COAGULANT FOR WASTEWATER
TREATMENT", HYDROMETALLURGY,
VOL. 92, PP. 16-25, 2008; CN 103723807 A;
WO 03/050043 A2

(54) **PROCEDEU DE TRATARE CU OXIDANȚI-COAGULANȚI
GENERAȚI DIN NĂMOL ROȘU A APELOR CU ÎNCĂRCARE
ORGANICĂ MARE**



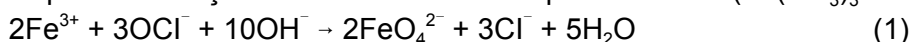
RO 133166 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de tratare cu oxidanți coagulanți generați din nămol
roșu a apelor cu încărcare organică mare cu aplicabilitate în tratarea apelor rezultate de la
3 crescătorii de animale, abatoare, tăbăcării și fabrici din industria alimentară și a medica-
mentelor, utilizând un sistem format dintr-un compozit de tip ferat obținut prin tratarea cu apă
5 oxigenată și acid sulfuric a suspensiilor de nămol roșu rezultat ca deșeu la producerea
aluminei și un adjuvant de coagulare obținut prin fixarea de nămol roșu pe spumă ceramică
7 din tuf zeolitic sintetizată prin gel-casting.

Tratarea convențională a apelor reziduale cu încărcare organică mare, implică un
9 proces de oxidare în care se utilizează ca agenți de oxidare compuși cu clor (Cl_2 , hipocloritul
de sodiu, dioxidul de clor) și/sau ozonul și un proces de coagulare - floclurare în care agenții
11 de coagulare clasici sunt săruri de fier trivalent (sulfat sau clorură), și sulfatul de aluminiu ca
în brevetul **US 7384573 B2**. Eficacitatea procesului de tratare a apelor reziduale prin oxidare-
13 coagulare este influențată de viteza de desfășurare a procesului de floclurare precum și de
calitatea flocoanelor formate. Adjuvanții de coagulare folosiți în mod obișnuit sunt polimeri
15 sintetici, polimeri naturali, bentonite ca atare sau în amestec. Acest tip de produse se intro-
duc în cantități relativ mici pentru a minimiza cantitatea de deșeu și pentru a nu influența cos-
17 tul procesului. Pentru ca adăugarea acestor produse chimice specifice procesului de oxidare
coagulare să influențeze într-o măsură mică viața microorganismelor utilizate în procesele
19 ulterioare de tratare a apelor este necesară o selectare riguroasă a lor. Tratamentele se
realizează în unități de flotație cu aer dizolvat (DAF).

21 Calitatea apelor reziduale provenite de la crescătorii de animale, abatoare, tăbăcării
și fabrici din industria alimentară și a medicamentelor precum și normele impuse apelor
23 deversate impun utilizarea unor substanțe chimice cât mai eficiente și care să prezinte cât
mai puține riscuri pentru floră și faună. Astfel în cazul proceselor de oxidare s-au dezvoltat
25 oxidanții de tip ferat, FeO_4^{2-} , care reprezintă un oxidant mai puternic decât oxidanții
clasici menționați anterior (după cum se vede din variația potențialelor redox:
27 FeO_4^{2-} (2,2 eV) > O_3 (2,03 eV) > H_2O_2 (1,78 eV) > MnO_4^{2-} (1,68 eV) > Cl_2 (1,36 eV) > O_2
(dizolvat) (1,23 eV) > ClO_2 (0,95 eV)), fiind totodată considerați a fi oxidanți „verzi” deoarece
29 după tratamentul cu ferat nu apar deloc produși secundari toxici iar în urma procesul redox
Fe(VI) este redus la Fe(III) care este un coagulant/floclulant foarte bun care poate fi capabil
31 să îndepărteze impuritățile nedegradabile după cum rezultă din brevetul **US 5284642**. Există
trei variante conceptual diferite de preparare a feratului: (a) metoda electrochimică ce
33 utilizează electrozi consumabili din oțel și hidroxid de sodiu ca electrolit (**Jiang J. Q.,
Stanford C., Alsheyab M., The online generation and application of ferrate (VI) for
35 sewage treatment- A pilot scale trial, Separation and Purification Technology 68 (2009)
227-231**), care prezintă dezavantajul că necesită consum mare de energie, utilizare de soluții
37 alcaline superconcentrate și dispozitive specifice; b) metoda de oxidare termică în care
sinteza feratilor se realizează prin reacția dintre oxizii de fier și oxizi ai metalelor alcaline în
39 atmosferă inertă sau prin tratarea Fe(0) cu peroxizi ai metalelor alcaline în atmosferă lipsită
de oxigen la temperaturi înalte, dezavantajul acestui procedeu constând în consumuri
41 energetice ridicate și existența riscului de explozii ca urmare a descompunerii peroxizilor așa
cum se arată în brevetele **US 4385045**, **US 4551326**; (c) metoda oxidării compușilor cu
43 Fe(III) în mediu bazic folosind diverși agenți de oxidare sub formă de soluții apoase.

În cazul folosirii metodei de oxidare a compușilor cu Fe(III) sunt procedee ca în
45 brevetele **US 5746994**, **US 5284642** în care sinteza feratului alcalin se realizează în două
etape: într-o primă etapă are loc oxidarea Cl_2 gazos în mediu alcalin cu obținerea NaClO
47 care în etapa a doua acționează în continuare asupra sării de Fe ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ conform reacției:



RO 133166 B1

Linia de sinteză a feratului presupune existența unei camere de amestecare și a unei camere de reacție. Dezavantajele acestor procedee sunt acelea că utilizarea clorului gazos pentru obținerea NaClO determină atât creșterea gradului de coroziune și de toxicitate cât și a costurilor de producție prin mărirea numărului de utilaje necesare sintezei. Un alt dezavantaj este acela că oxidarea cu hipocloriți presupune utilizarea de soluții caustice foarte concentrate și conduce la obținerea unui compozit de tip ferat care în urma utilizării ca oxidant va avea efecte negative datorate formării de produși secundari clorurați gazoși așa cum se arată în brevetul **US 5746994**. În alt procedeu descris în cererea de brevet **US 2016/03260011 A1** se prepară un compozit de tip ferat folosind un amestec format din: sare de fier, A, (cloruri sau azotați sau sulfați de Fe(II) sau Fe(III)); agenți de activare, B (bicromat sau permanganat de potasiu fie separate fie în amestec); agenți de alcalinizare, C (hidroxid sau carbonat sau bicarbonat de sodiu sau potasiu); agent de oxidare, D (apă oxigenată, ozon, hipoclorit de sodiu sau potasiu, clorat, perclorat, persulfat sau monopersulfat de potasiu) în rapoartele de mai jos: A:B = 1:0,001...1:10, A:C = 1:2...1:20, A:D = 1:0,1...1:10. Dezavantajul acestui procedeu este lucrul în condiții de alcalinitate ridicată prin folosirea unor cantități mari de agenți de alcalinizare precum și utilizarea agenților de activare pentru potențarea acțiunii agenților de oxidare. Conform procedeelelor descrise în brevetele **US 5746994**, **WO 03/050043**, oxidarea sărurilor de Fe(III) se realizează cu monoperoxosulfat prin adaos de KOH 6M (la pH 6-8), raportul monoperoxosulfat:Fe fiind de 0,8:1...2,5:1. Se izolează feratul stabilizat cu K₂SO₄ și apoi se îndepărtează urmele de apă. Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea unor soluții alcaline foarte concentrate și unei secvențe de operații pentru concentrare și deshidratare. Procedeu descris în brevetul **WO 2008/151041** permite obținerea feraților metalelor alcaline și alcalino-pământoase (stabilizați sau nu) pornind de la oxizi sau săruri de fier provenite din diferite surse (naturală, sintetică sau din rezidii) prin tratare cu KOH și cu H₂O₂ sau K₂O₂/Na₂O₂ și stabilizare cu Si sau Al. Principalul dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că este necesară purificarea prealabilă a oxizilor sau sărurilor înainte de a fi folosite în procesul de oxidare. Conform brevetului **WO 2001/093548** se prepară ferații metalelor alcaline sau alcalino-pământoase folosind același procedeu de oxidare ca în brevetul **WO 2008/151041** cu deosebirea că sursa de fier se limitează la oxizi sau hidroxizi de Fe naturali, sintetici sau proveniți din nămolurile rezultate la tratarea apelor cu ferat, sau din industria de fabricare a aluminei, sau de la tratarea minereului de laterită pentru extragerea Ni sau Co, care de asemenea necesită purificare prealabilă înainte de a fi supuși oxidării.

În urma tratării apelor cu ferat, speciile de Fe(VI) sunt reduse la Fe(III) care precipită sub formă de hidroxid feric ce poate la rândul său să acționeze drept coagulant capabil să îndepărteze impuritățile nedegradabile. Acțiunea acestuia poate fi amplificată prin adaosul de adjuvanți de coagulare.

În cazul unor ape cu încărcare organică mare s-au utilizat până în prezent amestecuri de adjuvanți de coagulare de natură organică ca atare sau în amestec cu adjuvanți de natură anorganică.

Folosirea adjuvanților de coagulare care sunt doar de natură organică (clorura de polialchilidimetilamoniu, poliamine cuaternare și/sau amidon și pulbere de cărbune activ ca în brevetul **US 8021556 B2** s-a aplicat la ape reziduale provenite de la spălătorii, industrie alimentară, imprimerii prezintă dezavantajul creșterii concentrației de compuși organici în apă.

RO 133166 B1

1 Utilizarea amestecului de adjuvanți de coagulare de natură organică și anorganică
cum ar fi clorura de 2-hidropropil-N,N-dimetilamoniu, clorhidrat de aluminiu și polielectroliti
3 anionici ca în cererea de brevet **US 0075339A1/2013** este limitată la tratarea apelor de la
spălătoriile industriale și prezintă dezavantajul că poate conduce la creșterea conținutului de
5 compuși organici, în timp ce utilizarea adjuvanților de coagulare de tip polimer cationic-silicat
în raport de 1:1-20 ca în brevetul **US 5015391** este limitată la tratarea apelor contaminate
7 cu uleiuri provenite din industria de alimentație.

O altă variantă de utilizare a adjuvanților de coagulare doar de natură anorganică
9 este prezentată în brevetul **WO 03/050043** ce se referă la un procedeu pentru tratarea apelor
în scopul îndepărtării impurităților și a microorganismelor periculoase. Tratamentul utilizează
11 ferat în prezența speciilor de Al polimerizabile ca adjuvant de coagulare în raport exprimat
ca Fe(VI):Al = 1:2...1:4 la pH 6-8. Speciile de Al polimerizabile se obțin prin hidroliza
13 $Al_2(SO_4)_3$ în mediu bazic. Dezavantajul acestui procedeu îl reprezintă introducerea
suplimentară de Al care prin însumare afectează calitatea apelor deversate.

15 Procedeu propus în prezenta invenție pentru tratarea prin oxidare-coagulare a apelor
cu încărcare organică mare provenind din oricare industrie prelucrătoare de produse
17 organice pentru care valoarea consumului chimic de oxigen determinat prin metoda cu bicromat
de potasiu (CCO_{cr}) este situată între limitele 5000-12000 mg/L și valoarea consumului
19 biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5) este între limitele 3500-6000 mg/L, înlătură dezavan-
tajele procedeelor cunoscute, prin aceea că apa este tratată preliminar printr-un procedeu
21 mecanic de trecere prin site pentru îndepărtarea materiilor în suspensie, după care este
trecută într-un bazin de tratare secundară prevăzut cu un agitator mecanic, un sistem de
23 aerare, un sistem de dozare a agentului de oxidare-coagulare, și un sistem de dozare a
adjuvantului de coagulare solid unde se adaugă agent de oxidare-coagulare, sub formă de
25 suspensie ce conține Fe(VI) solubil preparat conform invenției, în raport volumic agent de
oxidare/apă reziduală situat între limitele 1/50...1/150 și adjuvant de coagulare de tip nămol
27 roșu fixat pe spumă ceramică preparat conform invenției, în proporție de 0,3...0,7%, se agită
puternic și se aerează cu un debit de aer de 80...120 L/h timp de 10 min, apoi se micșorează
29 debitul de aer la 20...40 L/h și se micșorează viteza de agitare menținându-se acest regim
15 min, după care se oprește admisia de aer și agitarea, se lasă să sedimenteze, și se
31 obține o apă tratată caracterizată prin aceea că valorile $CCOCr$ și CBO_5 sunt de 8...11 ori
mai mici decât la apa inițială, și o cantitate de sediment ce reprezintă între 0,35 și 0,75% din
33 masa tratată.

Procedeu propus conform invenției se caracterizează prin aceea că utilizează un
35 agent de oxidare-coagulare de tip ferat ce conține Fe(VI) solubil obținut într-un vas de reacție
situat în proximitatea instalației de tratare a apelor reziduale, în care se prepară mai întâi un
37 amestec de acid sulfuric concentrat (95%) și apă oxigenată (30%), raportul între volume
putând fi cuprins în domeniul $H_2SO_4:H_2O_2 = 1,5:1...3,5:1$, care se răcește la o temperatură
39 între 10...20°C, peste care se adaugă o cantitate de suspensie de nămol roșu (fără a fi uscat
sau pretratată în prealabil) rezultat la prelucrarea bauxitei în care concentrațiile gravimetrice
41 ale următoarelor elemente variază astfel: Fe între 15 și 32%, Al între 4 și 12%, Na între 1-
4%, Ca între 0,5 și 15%, Si între 1 și 5%, Ti între 0,5 și 5%, iar densitatea suspensiei se încad-
43 drează în limitele 1,3...1,8 g/cm³, astfel încât raportul între volumul soluției acide și volumul
de suspensie de nămol roșu să fie situat între limitele 3:1...1,5:1, și se continuă agitarea timp
45 de 10...30 min menținând temperatura sub 20°C, după care se adaugă un volum de soluție
de $Ca(OH)_2$ (1,5...3,2%) de 5...11 ori mai mare decât volumul suspensiei existente,
47 menținând temperatura sub 20°C și continuând agitarea timp de 15...60 min, obținându-se

RO 133166 B1

o suspensie în care concentrația de Fe(VI) solubil este cuprinsă între 0,4...9 mg/mL care poate fi utilizată direct, fără a parcurge o altă etapă de separare sau purificare. Procedul propus conform invenției se caracterizează prin aceea că utilizează un adjuvant de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spumă ceramică din tuf zeolitic cu conținut de clinoptilolit între 65...75% care este caracterizat prin aceea că se prepară mai întâi suportul de tip spumă ceramică introducând într-un reactor prevăzut cu agitare mecanică tuf zeolitic, (fracția 0,04...1 mm), și dispersant soluție apoasă de poli-acrilat de amoniu (PAANH₄), astfel încât raportul volumic solid:lichid să fie 1:1, concentrația de tuf zeolitic să fie cuprinsă între 50...70%, și concentrația de PAANH₄ în amestec să fie între 1...3,6%, amestec care este supus unei agitări puternice timp de 30 min...1 h la temperatura camerei, după care, se micșorează intensitatea agitării, se adaugă sub agitare lentă un volum de acid acrilic egal cu 1/5...1/2 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 5% de N, N'-metilen bis acrilamidă (MBA) egal cu 1/4...1/1,5 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 2% de metabisulfid de sodiu (MS) egal cu 1/8...1/5 din volumul de lichid inițial, după care se trece la agitarea puternică a amestecului timp de 2 min, apoi se micșorează viteza de agitare, se adaugă un volum de soluție apoasă 2% de persulfat de potasiu (KPS) egal cu volumul de soluție apoasă de metabisulfid de sodiu adăugat anterior, se repornește agitarea puternică timp de 2 min, apoi se oprește agitarea și suspensia se toarnă imediat într-o formă pregătită, care se încălzește timp de 15...25 min la temperatura de 45...60°C, pentru gelifiere, după care se mai lasă timp de 100...140 min, la temperatura camerei (20...25°C), corpul solid rezultat se scoate din formă, se lasă la preuscat în aerul încojurător, la temperatura camerei (20...25°C) timp de 24...30 h, apoi corpul solid preuscat se introduce în etuvă la temperatura de 110...120°C, timp de 2...3 h, apoi corpul solid uscat este introdus într-un cuptor care se încălzește cu o viteză de 10°C/min până se atinge temperatura de 900°C, menținându-se apoi această temperatură încă 3...4 h, după care se întrerupe încălzirea și se scoate corpul solid din cuptor lăsându-se să se răcească în convecție naturală obținându-se astfel suportul de spumă ceramică care este introdus într-un recipient de plastic perforat care se imersează într-o suspensie omogenizată prin agitare magnetică puternică (300...500 rot/min) obținută dintr-o masă egală de suspensie de nămol roșu de la fabricarea aluminei care a fost diluată în prealabil cu apă în proporție de 1,5:1...5:1, se menține recipientul imersat în suspensie timp de 3...5 h sub agitare puternică, apoi spuma ceramică pe care s-au fixat microparticulele de nămol roșu, este extrasă din recipient și este uscată în etuvă timp de 18...24 h la 90...100°C, după care este calcinată la 440...480°C timp de 16...18 h.

Originalitatea prezentei invenții constă în: (a) utilizarea deșeurilor nămol roșu provenit de la fabricarea aluminei ca sursa de fier în locul sărurilor sintetice de fier(III) (azotați, cloruri sau sulfați) sau a oxizilor de fier (Fe₂O₃) pentru obținerea atât a compozitelor tip ferat cât și a adjuvanților de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spuma ceramică din tuf zeolitic cu conținut de clinoptilolit și (b) utilizarea simultană a compozitelor și adjuvanților de coagulare obținute din nămol roșu în tratarea apelor cu încărcare organică mare.

Avantajele procedurii propuse, datorită folosirii deșeurilor de nămol roșu și a parametrilor de lucru sunt:

- economia de materii prime de sinteză;
- costul scăzut al sursei de fier;
- posibilitatea valorificării concomitente atât a fierului cât și a altor elemente cum ar fi aluminiu și calciu care se găsesc în compoziția haldelor de nămol roșu, fără a fi necesar să se facă în prealabil o separare a acestora;
- evitarea etapelor de purificare pentru izolarea compușilor de tip ferat în stare solidă;

RO 133166 B1

1 - valorificarea simultană a capacității de oxidare cât și a capacității de coagulare și
adsorbție a sistemelor compozit ferat-ajuvant de coagulare generate din nămol roșu;

3 - procedeul propus asigură o formulare capabilă să distrugă microorganismele, să
degradeze oxidativ impurități organice și să îndeparteze totodată particulele coloidale.

5 Se dau în continuare exemple de realizare a invenției fără a fi considerate ca fiind
limitative.

7 **Exemplul 1. Obținerea Fe(VI) solubil din nămol roșu**

Într-un reactor prevăzut cu dispozitiv de agitare și sistem de răcire se introduce acid
9 sulfuric 95% peste care se adaugă sub agitare apă oxigenată 30% până se ajunge la un
raport volumic $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$ răcind amestecul astfel încât temperatura să fie sub $20^\circ C$,
11 apoi se adaugă lent suspensie de nămol roșu care conține Fe 15%, Al 12%, Na 4%, Ca
0,5%, Si 1%, Ti 5%, iar densitatea suspensiei este de $1,3 \text{ g/cm}^3$ până se ajunge la un raport
13 volumic $(H_2SO_4 + H_2O_2):NR = 1,5:1$ menținând în continuare temperatura la $20^\circ C$, se con-
tinuă agitarea timp de 15 min, după care se adaugă o soluție de $Ca(OH)_2$ 3,2% până se
15 atinge un raport volumic $Ca(OH)_2:(H_2SO_4 + H_2O_2 + NR) = 11:1$, rezultând o suspensie ce
conține 9,4% anioni SO_4^{2-} , 0,6% H_2O_2 , 1,96% CaO și 4,9% nămol roșu, care este agitată în
17 continuare timp de 15 min menținând temperatura sub $20^\circ C$, perioadă în care se iau probe
la intervale de 5-10 min pentru a se determina, prin metoda spectrofotometrică, concentrația
19 de Fe(VI) solubilizat.

21 **Exemplul 2. Obținerea Fe(VI) solubil din nămol roșu**

Într-un reactor prevăzut cu dispozitiv de agitare și sistem de răcire se introduce acid
21 sulfuric 95% peste care se adaugă sub agitare apă oxigenată 30% până se ajunge la un
raport volumic $H_2SO_4:H_2O_2 = 3,5:1$ răcind amestecul astfel încât temperatura să fie de $10^\circ C$,
23 apoi se adaugă lent suspensie de nămol roșu care conține Fe 32%, Al 4%, Na 1%, Ca 15%,
Si 5%, Ti 0,5%, iar densitatea suspensiei este de $1,8 \text{ g/cm}^3$ până se ajunge la un raport
25 volumic $(H_2SO_4 + H_2O_2):NR = 3,5:1$ menținând în continuare temperatura la $10^\circ C$, se continuă
agitarea timp de 30 min, după care se adaugă o soluție de $Ca(OH)_2$ 1,2% până se atinge un
27 raport volumic $Ca(OH)_2:(H_2SO_4 + H_2O_2 + NR) = 5:1$, rezultând o suspensie ce conține 9,9%
anioni SO_4^{2-} , 0,7% apă oxigenată, 0,4% CaO și 4,7% nămol roșu, care este agitată în
29 continuare timp de 60 min menținând temperatura la $10^\circ C$, perioadă în care se monitorizează
concentrația de Fe(VI) solubilizat la fel ca la exemplul 1.

31 **Exemplul 3. Obținerea Fe(VI) solubil din nămol roșu**

Într-un reactor prevăzut cu dispozitiv de agitare și sistem de răcire se introduce acid
33 sulfuric 95% peste care se adaugă sub agitare apă oxigenată 30% până se ajunge la un
raport volumic $H_2SO_4:H_2O_2 = 2,33:1$ răcind amestecul astfel încât temperatura să fie $15^\circ C$,
35 apoi se adaugă lent suspensie de nămol roșu care conține 17,8% Fe, 4,6% Al, 1% Na,
12,2% Ca, 2% Si și 1,3% Ti și are densitatea $1,45 \text{ g/cm}^3$ până se ajunge la un raport volumic
37 $(H_2SO_4 + H_2O_2):NR = 2:1$ menținând în continuare temperatura la $15^\circ C$, se continuă agitarea
timp de 15 min, după care se adaugă o soluție de $Ca(OH)_2$ 1,8% până se atinge un raport
39 volumic $Ca(OH)_2:(H_2SO_4 + H_2O_2 + NR) = 7:1$, rezultând o suspensie ce conține 7,9% SO_4^{2-} ,
41 0,6% apă oxigenată, 0,6% CaO și 4,6% nămol roșu care este agitată în continuare timp de
45 min menținând temperatura la $20^\circ C$, perioadă în care se monitorizează concentrația de
43 Fe(VI) solubilizat la fel ca la exemplul 1.

45 **Exemplul 4. Obținere adjuvant de coagulare din nămol roșu**

Pentru obținerea adjuvantului de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spumă cera-
mică din tuf zeolitic se parcurg două etape. În prima etapă, se prepară suportul de tip spumă
47 ceramică. În acest scop, într-un reactor prevăzut cu agitare mecanică se introduc: tuf zeolitic
(ce conține 75% clinoptilolit fracția 0,04-1 mm), și dispersant soluție apoasă de poli-acrilat de

RO 133166 B1

amoniu (PAANH₄), astfel încât raportul volumic solid:lichid să fie 1:1, concentrația de tuf zeolitic să fie 50%, și concentrația de PAANH₄ în amestec să fie 1,0%. Amestecul este supus unei agitări puternice timp de o oră la temperatura camerei. Apoi, se micșorează intensitatea agitării, se adaugă sub agitare lentă un volum de acid acrilic egal cu 1/2 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 5% de N, N'-metilen bis acrilamidă (MBA) egal cu 1/1,5 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 2% de metabisulfid de sodiu (MS) egal cu 1/5 din volumul de lichid inițial, după care se trece la agitare puternică a amestecului timp de 2 min. După cele două minute de agitare puternică, se micșorează viteza de agitare, se adaugă un volum de soluție apoasă 2% de persulfat de potasiu (KPS) egal cu volumul de soluție apoasă de metabisulfid de sodiu adăugat anterior și apoi se repornește agitare puternică timp de 2 min. După aceea, se oprește agitare și suspensia se toarnă imediat într-o formă pregătită, care se încălzește timp de 15 min la temperatura de 60°C, pentru gelifiere, după care se mai lasă timp de 100 min, la temperatura camerei (20-25°C), pentru definitivarea reacției. Apoi, corpul solid rezultat se scoate din formă și se lasă la preuscat în aerul încojurător, la temperatura camerei (20-25°C) timp de 24 h. După preuscarea, corpul solid se introduce în etuvă la temperatura de 120°C, unde se lasă timp de 2 h. Apoi corpul solid uscat este introdus într-un cuptor și se pornește încălzirea cu o viteză de 10°C/min până se atinge temperatura de 900°C, menținându-se apoi această temperatură încă 4 h, după care se întrerupe încălzirea și se scoate corpul solid din cuptor lăsându-se să se răcească în convecție naturală. Se obține astfel o spumă ceramică cu o porozitate de 75% și un diametru mediu al porilor de 0,77 mm, având compoziția chimică exprimată ca oxizi 1,4% Fe₂O₃, 15,0% Al₂O₃, 69,2% SiO₂, 2,9% CaO, 0,9% MgO, 0,9% Na₂O, 2,9% K₂O, 0,2% TiO₂, 0,14% SO₄, 2,2% CO₃.

În a doua etapă, se face fixarea nămolului roșu pe suportul de spumă ceramică. În acest scop, într-un pahar Berzelius se cântărește un volum măsurat de suspensie de nămol roșu de la fabricarea aluminei având caracteristicile prezentate în exemplul 1 a cărui masă este egală cu masa spumei ceramice din tuf zeolitic. Peste acesta se adaugă un volum de apa de 5 ori mai mare decât volumul suspensiei inițiale și se omogenizează amestecul sub agitare magnetică puternică. Se introduce spuma ceramică într-un recipient din plastic perforat prin care să poată pătrunde suspensia. Se imersează recipientul cu spuma ceramică în paharul ce conține suspensia diluată de nămol roșu evitându-se contactul cu fundul paharului pentru a permite agitare continuă a suspensiei și accesul acesteia în recipient din toate direcțiile. Se menține recipientul imersat în suspensie timp de 5 h sub agitare puternică. După aceea spuma ceramică pe care s-au fixat microparticulele de nămol roșu, este extrasă din recipient și este uscată în etuvă timp de 18 h la 100°C, după care este calcinată la 440°C timp de 18 h, obținându-se astfel un adjuvant de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spumă ceramică din tuf zeolitic ce conține: 5,2% Fe₂O₃; 14,9% Al₂O₃; 65,6% SiO₂; 0,9% CaO; 0,7% MgO; 0,4% Na₂O; 2,7% K₂O; 0,4% TiO₂; 0,15% SO₄; 1,9% CO₃.

Exemplul 5. Obținere adjuvant de coagulare din nămol roșu

Într-un reactor prevăzut cu agitare mecanică se introduce tuf zeolitic, conținând 65% clinoptilolit (fracția 0,04-1 mm), și dispersant soluție apoasă de poli-acrilat de amoniu (PAANH₄), astfel încât raportul volumic solid:lichid să fie 1:1, concentrația de tuf zeolitic să fie de 70%, și concentrația de PAANH₄ în amestec să fie 3,6%, amestec care este supus unei agitări puternice timp de 30 min la temperatura camerei, după care, se micșorează intensitatea agitării, se adaugă sub agitare lentă un volum de acid acrilic egal cu 1/5 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 5% de N, N'-metilen bis acrilamidă (MBA) egal cu 1/4 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 2% de metabisulfid de sodiu (MS) egal cu 1/8 din volumul de lichid inițial, după care se trece la agitare

RO 133166 B1

1 puternică a amestecului timp de 2 min, apoi se micșorează viteza de agitare, se adaugă un
volum de soluție apoasă 2% de persulfat de potasiu (KPS) egal cu volumul de soluție apoasă
3 de metabisulfid de sodiu adăugat anterior, se repornește agitare puternică timp de 2 min,
apoi se oprește agitare și suspensia se toarnă imediat într-o formă pregătită, care se
5 încălzește timp de 25 min la temperatura de 45°C, pentru gelifiere, după care se lasă
timp de 140 min, la temperatura camerei (20-25°C), corpul solid rezultat se scoate din formă,
7 se lasă la preuscat în aerul încojurător, la temperatura camerei (20-25°C) timp de 30 h, apoi
corpul solid preuscat se introduce în etuvă la temperatura de 110°C, timp de 3 h, apoi corpul
9 solid uscat este introdus într-un cuptor care se încălzește cu o viteză de 10°C/min până se
atinge temperatura de 900°C, menținându-se apoi această temperatură încă 3 h, după care
11 se întrerupe încălzirea și se scoate corpul solid din cuptor lăsându-se să se răcească în
convecție naturală. Se obține astfel o spumă ceramică cu o porozitate de 81% și un diametru
13 mediu al porilor de 0,83 mm, având compoziția chimică exprimată ca oxizi 1,1% Fe₂O₃;
15 15,6% Al₂O₃; 70,5% SiO₂; 3,5% CaO; 1,2% MgO; 1,3% Na₂O; 3,3% K₂O; 0,1% TiO₂; 0,2%
SO₄; 2,6% CO₃.

Apoi, suportul de spumă ceramică care este introdus într-un recipient de plastic
17 perforat care se imersează într-o suspensie omogenizată prin agitare magnetică puternică
(300-500 rot/min) obținută dintr-o masă egală de suspensie de nămol roșu de la fabricarea
19 aluminei care a fost diluată în prealabil cu apă în proporție de 1,5:1, se menține recipientul
imersat în suspensie timp de 3 h sub agitare puternică, apoi spuma ceramică pe care s-au
21 fixat microparticulele de nămol roșu, este extrasă din recipient și este uscată în etuvă timp
de 24 h la 90°C, după care este calcinată la 480°C timp de 16 h. În final se obține adjuvant
23 de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spumă ceramică din tuf zeolitic ce conține 4,8%
Fe₂O₃; 15,3% Al₂O₃; 62,5% SiO₂; 1,5% CaO; 0,9% MgO; 0,7% Na₂O; 3,0% K₂O; 0,3% TiO₂;
25 0,16% SO₄; 2,3% CO₃.

Exemplul 6. Obținere adjuvant de coagulare din nămol roșu

27 Pentru obținerea adjuvantului de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spumă
ceramică din tuf zeolitic se prepară mai întâi suportul de tip spumă ceramică la fel ca în
29 exemplul 4. Apoi, pentru fixarea nămolului roșu pe suportul de spumă ceramică, se
cântărește într-un pahar Berzelius un volum măsurat de suspensie de nămol roșu de la fabri-
31 carea aluminei având caracteristicile prezentate la exemplul 2, a cărui masă este egală cu
masa spumei ceramice din tuf zeolitic. Peste acesta se adaugă un volum de apă de 2 ori mai
33 mare decât volumul suspensiei inițiale și se omogenizează amestecul sub agitare magnetică
puternică timp de 15 min, urmând apoi același protocol de lucru ca în exemplul 4. La final
35 se obține un adjuvant de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spuma ceramică din tuf zeolitic
ce conține 5,7% Fe₂O₃; 15,2% Al₂O₃; 63,2% SiO₂; 2,5% CaO; 0,8% MgO; 0,5% Na₂O; 2,9%
37 K₂O; 0,3% TiO₂; 0,2% SO₄; 2,0% CO₃.

Exemplul 7. Tratare apa cu încărcare organică mare

39 Un volum de apă reziduală provenind de la o instalație de obținere a suplimentelor
alimentare având caracteristicile prezentate în tabelul 1 este tratat mai întâi prin procedee
41 mecanice prin trecerea prin site pentru îndepărtarea materiilor în suspensie după care este
introdus într-un bazin de tratare secundară prin oxidare - coagulare prevăzut cu un agitator
43 mecanic, un sistem de aerare, un sistem de dozare a agentului de oxidare-coagulare și un
sistem de dozare a adjuvantului de coagulare solid. Se adaugă agentul de oxidare-coagulare
45 suspensie ce conține ferat solubil preparat conform exemplului 1 în raport volumic agent de
oxidare:apă reziduală 1:150 și adjuvant de coagulare preparat conform exemplului 4 în pro-
47 porție de 0,3%. Se agită puternic și se aerează cu un debit de aer de 80L/h timp de 10 min,
apoi se micșorează debitul de aer la 20 L/h și se micșorează viteza de agitare menținându-
49 se acest regim 15 min, după care se oprește admisia de aer și agitare și se lasă să

RO 133166 B1

sedimenteze. Se obține o cantitate de reziduu solid în proporție de 0,62% din masa amestecului tratat. În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile apei inițiale, și caracteristicile acestei ape după tratarea prin procedeul de oxidare-coagulare conform invenției, comparativ cu rezultatele obținute la tratarea aceleiași ape printr-o tehnologie convențională (DAF). Eficiența în îndepărtarea compușilor organici este reflectată prin scăderea CCOCr cu 92,2% și a CBO5 cu 89,6% față de apa inițială.

Exemplul 8. Tratare apa cu încărcare organică mare

Un volum de apă reziduală având caracteristicile prezentate în tabelul 1 este tratat mai întâi prin procedee mecanice la fel ca în exemplul 7 după care este tratat prin oxidare-coagulare adăugând agentul de oxidare-coagulare suspensie compozit de tip ferat preparat conform exemplului 2 în raport volumic agent de oxidare:apă reziduală 1:50 și adjuvant de coagulare preparat conform exemplului 5 în proporție de 0,7%, se agită puternic și se aerează cu un debit de aer de 120 L/h timp de 10 min, apoi se micșorează debitul de aer la 240 L/h și se micșorează viteza de agitare menținându-se acest regim 15 min, după care se oprește admisia de aer și agitarea și se lasă să sedimenteze. Se obține sediment în proporție de 0,72% din masa supusă tratării. În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile apei inițiale, și caracteristicile acestei ape după tratarea prin procedeul de oxidare-coagulare conform invenției, comparativ cu rezultatele obținute la tratarea aceleiași ape printr-o tehnologie convențională (DAF). Eficiența în îndepărtarea compușilor organici este reflectată prin scăderea CCOCr cu 93,6% și a CBO5 cu 92% față de apa inițială.

Exemplul 9. Tratare apa cu încărcare organică mare

Un volum de apă reziduală având caracteristicile prezentate în tabelul 1 este tratat mai întâi prin procedee mecanice la fel ca în exemplul 7, după care se adaugă agentul de oxidare-coagulare suspensie compozit de tip ferat preparat conform exemplului 3 în raport volumic agent de oxidare:apă reziduală 1:62,5 și adjuvant de coagulare preparat conform exemplului 6 în proporție de 0,65%. Se agită puternic și se aerează cu un debit de aer de 90 L/h timp de 10 min, apoi se micșorează debitul de aer la 30 L/h după care se procedează la fel ca în exemplul 7. Suspensia se limpezește în mai puțin de 5 min și se separă apa tratată în vederea ultrafiltrării. Se obține sediment în proporție de 0,7% din masa supusă tratării. În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile apei inițiale, și caracteristicile acestei ape după tratarea prin procedeul de oxidare-coagulare conform invenției, comparativ cu rezultatele obținute la tratarea aceleiași ape printr-o tehnologie convențională (DAF). Eficiența în îndepărtarea compușilor organici este reflectată prin scăderea CCOCr cu 92,6% și a CBO₅ cu 91,2% față de apa inițială.

Tabelul 1

Parametrii	Exemplul 7			Exemplul 8			Exemplul 9		
	Apa inițială	DAF	ROC	Apa inițială	DAF	RO C	Apa inițială	DAF	RO C
CCOCr (mg/L)	8413	6383	655	9652	7323,1	615	11053	8386	816
CBO5 (mg/L)	3701,7	2809	385	4440	3268	355	5305	4025	465
N _T (mg/L)	563	407	263	596	435	335	472	410	358
P _{total} (mg/L)	50	39,5	0,7	27,6	11,2	0,22	24,3	12,9	0,27
pH(upH)	6,2	7,2	7,62	6,5	7,0	7,15	6,1	6,9	6,94

RO 133166 B1

Revendicări

1

3 1. Procedeu de tratare prin oxidare-coagulare a apelor cu încărcare organică mare
5 provenind din oricare industrie prelucrătoare de produse organice, **caracterizat prin aceea**
5 **că**, cuprinde următoarele etape:

(i) îndepărtarea mecanică a materiilor în suspensie prin trecerea pe site; și

7 (ii) tratarea apelor uzate rezultate din etapa anterioară prin adăugarea unui agent de
9 oxidare-coagulare de tip ferat, sub formă de suspensie care conține Fe(VI), într-un raport
11 volumetric agent de oxidare:apă reziduală de 1:50...1:150 și adjuvant de coagulare de tip
13 nămol roșu fixat pe spumă ceramică în proporție de 0,3...0,7%, urmată de agitare puternică
și aerare cu un debit de aer de 80...120 L/h timp de 10 min, după care se micșorează viteza
de agitare și debitul de aer la 20...40 L/h menținându-se acest regim 15 min, apoi se oprește
admisia de aer și agitarea și se lasă să sedimenteze materiile în suspensie rezultând în final
o apă cu o încărcare organică de 8...11 ori mai mică decât încărcarea inițială.

15 2. Procedeu de obținere a agentului de oxidare-coagulare de tip ferat pentru a fi
17 folosit în procedeul de tratare a apelor cu încărcare organică mare conform revendicării 1,
caracterizat prin aceea că, cuprinde obținerea unui amestec de acid sulfuric concentrat
19 95% și apă oxigenată 30%, într-un raport volumetric $H_2SO_4:H_2O_2$ de 1,5:1...3,5:1 care se
răcește la o temperatură mai mică de 20°C, la care se adaugă, sub agitare, o suspensie de
21 nămol roșu rezultat la prelucrarea bauxitei cu o densitate de 1,3...1,8 g/cm³ și un conținut de:
23 Fe de 15...32%, într-o cantitate astfel încât raportul volumetric dintre soluția acidă și
suspensia de nămol roșu să fie situat între 3:1 și 1,5:1, și se continuă agitarea timp de
25 10...30 min menținându-se temperatura sub 20°C, după care se adaugă un volum de 5...11
ori mai mare decât volumul suspensiei existente de soluție de 1,5...3,2% Ca(OH)₂,
menținându-se temperatura sub 20°C și continuând agitarea timp de 15...60 min, obținându-
se o suspensie care conține 0,4...9 mg/mL Fe(VI).

27 3. Procedeu de obținere a unui adjuvant de coagulare de tip nămol roșu fixat pe
29 spumă ceramică pentru a fi folosit în procedeul de tratare a apelor cu încărcare organică
mare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

(i) obținerea suportului de tip spumă ceramică prin obținerea unui amestec de format
31 din 50...70% tuf zeolitic, fracția 0,04...1 mm și 1...3,6% poli-acrilat de amoniu sub formă de
soluție apoasă, într-un raport volumetric solid:lichid de 1:1, care este supus unei agitări
33 puternice timp de 30...60 min la temperatura camerei, după care, se reduce intensitatea
agitării și se adaugă sub agitare lentă un volum de acid acrilic egal cu 1/5...1/2 din volumul
35 de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 5% de N, N'-metilen bis acrilamidă egal cu
1/4...5 din volumul de lichid inițial, un volum de soluție apoasă 2% de metabisulfid de sodiu
37 egal cu 1/8...1/5 din volumul de lichid inițial, apoi se agită puternic timp de 2 min, după care
se reduce viteza de agitare și se adaugă un volum de soluție apoasă 2% de persulfat de
39 potasiu egal cu volumul de soluție apoasă de metabisulfid de sodiu adăugat anterior, se
repornește agitarea puternică timp de 2 min, apoi se oprește agitarea și se face gelifierea
41 prin încălzire timp de 15...25 min la temperatura de 45...60°C, apoi corpul solid rezultat se
menține timp de 110...140 min la temperatura camerei, după care se scoate din formă, se
43 pre-usucă la temperatura camerei timp de 24...30 h, apoi se usucă la 120°C, timp de 2...3 h,
după care se încălzește cu o viteză de 10°C/min până la 900°C, menținându-se apoi această
45 temperatură încă 3...4 h, apoi se lasă să se răcească în convecție naturală obținându-se
astfel suportul de spumă ceramică; și

RO 133166 B1

(ii) fixarea nămolului roșu pe suportul de ceramică obținut anterior prin imersarea într-o suspensie omogenizată prin agitare puternică, 300...500 rot/min, obținută dintr-o masă egală cu a suportului, de suspensie de nămol roșu de la fabricarea aluminei care a fost diluată în prealabil cu apă în proporție de 1,5:1...5,0:1, menținerea în suspensie timp de 3...5 h sub agitare puternică, apoi spuma ceramică pe care s-au fixat microparticulele de nămol roșu, este uscată timp de 18...24 h la 90...100°C, apoi este calcinată la 440...480°C timp de 16...18 h, rezultând un adjuvant de coagulare de tip nămol roșu fixat pe spumă ceramică.	1 3 5 7
---	------------------



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 76/2022