



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00014

(22) Data de depozit: 16/01/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/10/2020 BOPI nr. 10/2020

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ INCD - ECOIND,  
STR. DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI  
NR. 71-73, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• KEMA TRONIC S.R.L.,  
B-DUL REPUBLICII, NR.3/3, BAIA MARE,  
MM, RO

(72) Inventatori:  
• DINU LAURENȚIU RĂZVAN,  
STR.CERNIȘOARA 21-25, BL.60, AP.19,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• PĂTROESCU ION VIOREL,  
STR. FOCȘANI NR.6, BL.M 196, AP.50,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• BĂDESCU VALERIU ROBERT,  
STR.DRUMUL BINELUI, NR.39, BL.73,  
AP.75, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CRISTEA NICOLAE IONUȚ,  
ALEEA CETATEA VECHĂ NR.2, BL.41,  
SC.3, ET.3, AP.55, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BUMBAC COSTEL, STR.BĂRSĂNEȘTI  
NR.6, BL.154, SC.2, ET.6, AP.68,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• PASCU LEOANA FLORENTINA,  
STR. PLUTONIER RADU GHEORGHE  
NR.38, BL.VN8, PARTER, AP.3, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• ȘTEFĂNESCU MIHAI,  
BD.1 DECEMBRIE 1918 NR.68, BL.U 25,  
SC.1, ET.6, AP.60, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• DAMIAN CONSTANTIN, STR. VIILOR  
NR. 1, BAIA MARE, MM, RO

(54) PROCEDEU DE RECUPERARE A AMONIULUI DIN LEVIGATE  
ȘI NĂMOL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tratare a nămolului municipal fermentat cu obținerea unor produși utilizabili ca fertilizanți și amendamente alcalinizante pentru sol. Procedeu, conform invenției, constă în precipitarea cu dolomită calcinată hidratată la cald a ionului amoniu în prezență de acid fosforic, din nămol municipal fermentat anaerob sau apă de nămol de la deshidratarea nămolului fermentat anaerob, sub formă de fosfat dublu de amoniu și magneziu, struvit, după care amestecul de

nămol fermentat și struvit se condiționează cu un polimer cationic flocculant și se deshidratează la o presiune de 5...8 bar, până la o concentrație de solide de 15...35%, rezultând nămol deshidratat care se aplică pe sol ca amendament regulator de pH și fertilizant multi-component N-P-Ca-Mg.

Revendicări: 5  
Figuri: 3



## PROCEDEU DE RECUPERARE A AMONIULUI DIN LEVIGATE SI NAMOL

### DESCRIERE

Invenția se referă la un procedeu de precipitare cu dolomită a ionului amoniu din nămol municipal fermentat anaerob și din apa de nămol, sub formă de fosfat dublu de amoniu și magneziu, struvit, în scopul reducerii încărcării stațiilor de epurare biologică și în scopul recuperării amoniului cu obținerea unor produși utilizabili ca fertilizanți și amendamente cu rol regulator de pH pentru sol.

Prin fermentarea anerobă a nămolului biologic și nămolului primar în stațiile de epurare municipale rezultă nămolul stabilizat anaerob. În mod normal, supernatantul de la operația de deshidratare a nămolului stabilizat, adică apa de nămol, care conține sub forme solubile azot și fosfor, este dirijat în amorte de treapta biologică a stației de epurare, realizând reintroducerea în fluxul de epurare a azotului și fosforului. Deoarece îndepărtarea biologică a azotului și fosforului are asociate consumuri energetice pentru aerare și pentru recirculări de apă și nămol biologic, specifice operațiilor de nitrificare, denitrificare și defosforizare, este preferabilă reținerea acestora din apa de nămol, ideal sub formă de produse fertilizante, valorificabile în cadrul unei economii circulare. În plus, dacă prin procedee de dezintegrare a nămolului, de exemplu dezintegrare cu ultrasunete, se mărește gradul de descompunere a materiei organice înainte de fermentarea anaerobă, în scopul mării producției de biogaz, se produce și o mărire a concentrației de azot și de fosfor în apa de nămol fermentat. Azotul și fosforul se vor regăsi după fermentarea nămolului inclusiv sub forme mineralizate, ca amoniu în echilibru cu amoniac, respectiv ca fosfați și fosfați acizi, în funcție de pH. În practica curentă, prin reintroducere în fluxul de tratare biologică al stației de epurare, amoniul prezent în supernatantul de la deshidratare nămol se transformă prin nitrificare în azotat și azot elemental prin denitrificare. Apa de nămol conține în mod obișnuit 500...1500 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L (0,028...0,083 ion-gram/L) și 100...1300 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L (0,001...0,017 ion-gram/L).

Recuperarea amoniului și fosforului existent ca fosfați sub forma de struvit, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> • 6H<sub>2</sub>O este un procedeu cunoscut în mai multe variante de realizare, fie pentru recuperarea amoniului, fie pentru recuperarea cu precădere a fosfatului. De regulă, în apa de nămol amoniul este excedentar atât față de fosfat, cât și față de magneziu, relativ la necesarul pentru precipitarea ca struvit, raport molar NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:Mg<sup>2+</sup> = 1:1:1, astfel că, pentru precipitarea amoniului ca struvit, sunt necesare adaosuri de ion fosfat și, de asemenea, magneziu în forme reactive. Precipitarea struvitului are loc după reacția chimică



Precipitarea amoniului din efluenți, cu adaos de fosfat și de compuși ai magneziului este un procedeu cunoscut de exemplu din brevetul **US5294348A**, care prevede utilizarea ca surse de magneziu a oxidului de magneziu, clorurii de magneziu sau sulfatului de magneziu, pe de o parte și, pe de altă parte, utilizarea ca surse de ion fosfat a acidului fosforic sau fosfați ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, precipitarea struvitului fiind condusă la  $\text{pH} = 9 \dots 11$ , cu adaos de hidroxid de sodiu sau de potasiu. De asemenea, documentul de brevet **US20100035308A1** descrie un procedeu de obtinere a struvitului din efluenți industriali, prin precipitarea amoniului cu oxid de magneziu sau hidroxid de magneziu și compuși de tipul acid fosforic, dihidrogenofosfat de amoniu, hidrogenofosfat de amoniu, fosfați de sodiu sau de potasiu, la  $\text{pH}$  de la 6 la 9, cu adaos de NaOH sau KOH.

Procedeele menționate mai sus, au ca dezavantaje introducerea în apă a unor ioni care nu participă la formarea struvitului și care măresc reziduul filtrat, adică totalul solidelor dizolvate, remanente în sistemul apos după precipitarea amoniului și fosfatului ca struvit, așa cum este cazul ionilor clorură sau sulfat, în cazul folosirii sărurilor de magneziu corespunzătoare, în final rezultând o creștere semnificativă a conținutului apei de NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KCl sau  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , în funcție de procedeu desfășurat efectiv. Alte dezavantaje ale procedeelelor menționate sunt legate de costurile raportate la unitatea de masă de element utilizabil, magneziu, chiar dacă reactivii cu magneziu se comercializează pe piață la prețuri aparent mici. De asemenea, costurile cresc datorită excesului de reactiv cu magneziu, de regulă recomandat a fi 20%, necesar pentru precipitarea cu conversii mai mari de 90% a amoniului și fosfatului, precum și datorită costului aferent reactivului alcalin necesar corecției de  $\text{pH}$ , hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu. Excesul de magneziu necesar unor conversii acceptabile la struvit, ale amoniului și fosfatului se pierde în apă și se regăsește ca ion  $\text{Mg}^{2+}$ , poluant și care produce prin precipitare cruste. De asemenea, dezavantajele acestor procedee sunt legate de viteza redusă de reacție în cazul utilizării oxidului sau hidroxidului de magneziu.

Obiectivul invenției este de a reduce dezavantajele procedeelelor menționate, prin înlocuirea compușilor cu magneziu utilizați conform stadiului tehnicii, cu altul, mai ieftin.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a produce și utiliza o sursă mai ieftină de magneziu, pornind de la dolomită, sub formă de compus cu reactivitate suficientă cu fosfat și amoniu, cu formare de struvit, la timp rezonabil de reacție, fără a introduce în apă săruri și cu obținerea unui produs final în care există, alături de struvit, sub forme utile, și alți componenți, ai sursei de magneziu, în stare solidă.

Procedeul conform invenției exploatează în primul rând o particularitate a dolomitei, și anume aceea că descompunerea termică a acesteia se produce în două faze, prima fază corespunde formării oxidului de magneziu MgO, iar a doua disocierii carbonatului de calciu cu formare de oxid CaO, astfel că se poate obține prin calcinare parțială un compus de tip  $MgO \cdot CaCO_3$ , ideal cu o reactivitate similară cu a oxidului de magneziu comercial și care nu eliberează ioni de calciu în condițiile de reacție necesare pentru precipitarea amoniului ca struvit. Vitezele maxime de descompunere termică a dolomitei corespund unor valori ale temperaturii de circa  $800^\circ C$ , pentru formare de  $MgO \cdot CaCO_3$  în prima fază, respectiv mai mari de  $900^\circ C$  pentru formare de  $MgO \cdot CaO$  în a doua fază (**R.M. McIntosh, H.J. Sharp, F.W. Wilburn, *The thermal decomposition of dolomite, Thermochim. Acta 165 (1999) 281–296***). Conform invenției, se utilizează doze de fosfat substoechiometrice raportat la amoniu, în vederea obținerii unor concentrații de fosfat mici după precipitarea amoniului, mai mici decât cele existente în apa de nămol fermentat, astfel că nu se mărește sarcina stației de epurare relativ la fosfat și fosfor total.

Utilizarea ca fertilizator azot-fosfor fie a struvitului obținut prin precipitarea amoniului din apa de nămol fermentat anaerob, fie a nămolului fermentat deshidratat, precum și a amestecului de struvit cu nămol deshidratat este cunoscută în prezent, așa cum se arată în diferite documente tehnice (**Szymańska, M.; Szara, E.; Wąs, A.; Sosulski, T.; van Pruisen, G.W.; Cornelissen, R.L. *Struvite - An Innovative Fertilizer from Anaerobic Digestate Produced in a Bio-Refinery. Energies 2019, 12, 296. doi:10.3390/en12020296*, Albiach, R., Canet, R., Pomares, R., Ingelmo, F., 2001, *Organic matter composition, aggregate stability and biological activity in a horticultural soil fertilized with different rates of two sewage sludge during ten years, Bioresources Technology, 77, pp 109-114***), precum și în brevetul **EP0530826B1**, conform căruia amoniul existent în nămol,  $200 \dots 1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ , este precipitat direct în nămol cu hidrogenofosfat de magneziu și MgO sau  $Mg(OH)_2$ , la un timp de reacție de  $5 \dots 120 \text{ min}$ , preferabil  $30 \dots 60 \text{ min}$ , astfel că se obține o suspensie de struvit și biosolide, care se deshidratează împreună, iar produsul solid se folosește ca fertilizant pentru sol. Sunt de asemenea cunoscute îngrășăminte azotoase, multicomponent, de tip nitrocalcar, amestecuri de azotat de amoniu și calcar sau azotat de amoniu și dolomită, destinate fertilizării cu azot și cationi esențiali  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$  și de asemenea amendării solului, recomandate pentru soluri acide.

Conform invenției, procedeul constă într-o **Etapa 1**, așa cum se arată în Figura 1, de obținere a reactivului cu magneziu prin prelucrarea dolomitei  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ , având ca faze intermediare măcinarea dolomitei cu o moară cu bile, urmată de calcinarea parțială a

dolomitei măcinată, la temperatura de 800...830°C, în curent de aer, timp de 30...60 min, cu obținerea unui compus de tip  $MgO \cdot CaCO_3$ , urmată de hidratarea dolomitei calcinate, care se realizează în suspensie apoasă, cu un conținut de 10...15 % dolomită măcinată calcinată, la cald, la temperaturi de 50...70°C, cu agitare mecanică, timp de 60...120 minute, obținându-se un compus de tip  $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$ . În **Etapa 2** a procedurii conform invenției, se realizează precipitarea amoniului sub forma de fosfat dublu de amoniu și magneziu, din apa de nămol sau direct din nămol fermentat anaerob, care se contactează cu acid fosforic și cu dolomită calcinată hidratată, dozată ca suspensie, așa cum rezultă de la faza de hidratare din **Etapa 1**, cu rapoarte molare  $Mg:NH_4^+:PO_4^{3-}$  de (1,1...1,2):1,0:(0,75...0,81), cu agitare mecanică cu o intensitate de minimum 1000 W/m<sup>3</sup>, timp de 30...90 minute, la temperatura de 20...40°C, fără adaos suplimentar de hidroxizi alcalini pentru reglarea valorii pH, și se obține o suspensie care conține un amestec de nămol, struvit, carbonat de calciu și hidroxid de magneziu. În **Etapa 3**, suspensia de struvit sau amestecul de nămol fermentat și struvit se condiționează cu un polimer cationic flocculant și se deshidratează folosind un filtru presă cu bandă sau cu rame, la o presiune de 5...8 bar, până la o concentrație de solide de 15...35%, iar nămolul deshidratat reprezintă produsul final, care se utilizează ca fertilizant multicomponent N-P-Ca-Mg.

Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin ca avantaje:

- scăderea costului cu materiile prime necesare precipitarii struvitului din efluenți uzați;
- protejarea resurselor primare naturale de magneziu de tip brucit sau magnezită;
- nu este nevoie de reactivi alcalini pentru controlul de pH;
- produsul obținut prin precipitare înglobează în forme utile, în totalitate, elementele introduse la faza de reacție și se poate utiliza ca fertilizant și amendament alcalinizant al solului. Excesul de reactiv raportat la magneziu, nu se regăsește în apă sub forma de ion  $Mg^{2+}$ , ci rămâne sub formă de oxid și hidroxid de magneziu, în produsul solid obținut prin precipitare;
- nu se mărește conținutul de săruri dizolvate al apei;
- scăderea încărcării treptelor de epurare biologică a stațiilor de epurare, cu micșorarea volumelor de reacție necesare și a cantității de oxigen necesar proceselor de nitrificare;
- nu se mărește încărcarea cu fosfat a treptei biologice;
- recircularea precipitatului poate asigura un exces suficient de magneziu în sistem fără a se utiliza adaosuri excesive de reactiv.

În continuare se dau patru exemple de realizare a procedurii conform invenției, în legătură și cu figurile 1...3, care ilustrează:

Fig. 1 - Schema de flux pentru precipitarea cu dolomită a amoniului sub formă de struvit, din nămol fermentat anaerob sau apă de nămol de la deshidratare nămol fermentat;

Fig. 2 - Analiza termogravimetrică TGA și analiza termogravimetrică derivativă DTG a dolomitei comerciale, viteza de încălzire 10°C/min;

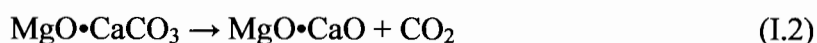
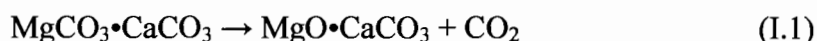
Fig. 3 - Analiza TGA și DTG a dolomitei calcinate la 830°C, viteza de încălzire 10°C/min;

**Exemplul 1.** Se referă la obținerea reactivului cu magneziu pornind de la dolomită naturală comercială. Dolomita comercială a fost măcinată cu o moară cu cuțite până la un diametru caracteristic median de 50μm, după care s-a studiat descompunerea termică cu un termogravimetru Netzch STA 409 (TGA/DSC, T<sub>max</sub>= 1500°C). Rezultatele analizei termogravimetrice TGA și DTG sunt prezentate în Fig. 2, în care se pot observa două intervale de descompunere până la 1000°C, primul la 650....830°C și al doilea la 830...930°C, corespunzătoare formării oxidului de magneziu, cu temperatura maximă caracteristică de 830°C și, respectiv, descompunerii carbonatului de calciu la oxid de calciu, ambele cu eliminare de CO<sub>2</sub>. Vitezele maxime de descompunere corespund temperaturilor de 820°C și respectiv 906,5°C conform curbei DTG. Pierderea de masă corespunzătoare primului interval de temperatură este 21,4% și de 26,2% pentru al doilea interval, în total 47,6%. Teoretic, la un conținut de MgCO<sub>3</sub>•CaCO<sub>3</sub> de 100%, pierderile de masă ca CO<sub>2</sub> pentru cele două stadii de descompunere, așa cum sunt reprezentate de ecuațiile (I.1) și (I.2), sunt:

Intervalul 1: pierdere de masă 23,9% față de masa inițială a dolomitei;

Intervalul 2: pierdere de masă 23,9% față de masa inițială a dolomitei;

Total: pierdere de masă totală 47,8% față de masa inițială a dolomitei.



Pierderea de masă totală teoretică este în concordanță cu cea observată practic conform analizei TGA, dar pe faze se observă o deplasare a pierderii de masă către cea de-a doua, corespunzătoare unui raport molar CaCO<sub>3</sub> / MgCO<sub>3</sub> > 1, posibil datorită unui conținut de calcar CaCO<sub>3</sub> prezent ca intruziuni în dolomita naturală. De altfel, conform analizei XRF, dolomita comercială utilizată are un raport Ca/Mg = 1,9 g/g, mai mare decât 1,65 g/g, valoarea teoretică. În continuare, dolomita măcinată s-a calcinat la temperatura maximă corespunzătoare primului interval de descompunere conform curbei TGA, la 830°C, timp de 60 minute, folosind o viteză de încălzire a cuptorului de 10°C/min. Pierderea de masă a dolomitei prin calcinare în cuptor a fost de 26%. Analiza termogravimetrică TGA a dolomitei semicalcinate, produsă prin calcinare la 830°C, prezentată în Fig. 3, indică pierderi de masă de 25,8%, până la 1000°C, majoritar peste 830°C. Pierderea totală de masă este de 25,8%, mai mică decât pierderea de masă teoretică, corespunzătoare descompunerii cu eliminare de CO<sub>2</sub> a compusului MgO•CaCO<sub>3</sub>, de 31,4%, deoarece prin calcinarea anterioară la 830°C a avut loc și

descompunerea parțială a  $\text{CaCO}_3$ , astfel că produsul obținut este de tip  $\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaCO}_3$ , cu un raport molar  $\text{MgO}:\text{CaO}$  mare.

Dolomita calcinată, după răcire, a fost depozitată în vas închis. Înainte de utilizarea ulterioară pentru precipitarea amoniului ca struvit a fost adusă sub formă de suspensie în apă cu 10% solide, care a fost încălzită și menținută la  $55\text{...}65^\circ\text{C}$ , timp de 60 min, sub agitare mecanică.

**Exemplul 2.** Se referă la precipitarea amoniului dintr-un nămol fermentat anaerob utilizând reactivul cu magneziu obținut din dolomita comercială, conform Exemplului 1.

O probă de nămol fermentat anaerob având 2,1% solide ca substanță uscată la  $105^\circ\text{C}$ , a fost analizată și s-a contactat sub agitare mecanică cu acid fosforic dozat corespunzător unui raport molar  $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1,0:0,81$ , ținând seama și de fosfatul existent în nămol. Timpul de contact a fost de 10 minute, cu degajare de  $\text{CO}_2$ , pH-ul stabilizându-se la valoarea 5,86. În continuare, în amestecul de nămol fermentat cu acid fosforic s-a adăugat, sub agitare, suspensie de dolomită preparată conform Exemplului 1, doza de dolomită corespunzând unui raport molar  $\text{Mg}:\text{NH}_4^+$  de la 1,2:1,0 sau 1,1:1,0 sau 1,0 la 1,0 în funcție de testul indicat în Tabelul 1. S-a menținut agitarea mecanică timp de 1,5 ore și s-au prelevat, la diferite intervale de timp, probe din masa de reacție, care s-au filtrat pe o membrană hidrofiliă cu pori de  $0,45\ \mu\text{m}$  în vederea analizării apei. Rezultatele obținute pentru valori crescătoare ale timpului de reacție, la temperatura de lucrude  $25,5\pm 0,2^\circ\text{C}$ , sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1** - Rezultate experimentale - precipitare struvit din nămol fermentat, cu dolomita calcinată hidratată la cald, în suspensie,

$$[\text{Mg}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = (1,0\text{...}1,2):1,0:0,81$$

Id	Exces magneziu	Timp	pH	C (*)	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$
		h		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Nămol inițial	-	-	7,31	7,22	1563	35,6	200	1328
Nămol + $\text{H}_3\text{PO}_4$	-	0	5,86	7,13	1563	35,6	200	6667(**)
Test 1	20%	0,5	7,92	2,81	149	38,1	161	64,1
	20%	1,0	9,35	2,01	100	55,9	208	30,3
	20%	1,5	9,66	2,03	77,5	88,4	272	5,6
Test 2	10%	0,5	6,89	3,53	283	54,6	140	533
Test 2	10%	1,0	7,51	2,85	214	59,0	416	191
Test 3	0%	1,5	7,78	2,64	147	48,7	211	381

\* C este conductivitatea electrică

\*\* valoare calculată (doza acid fosforic + concentrație inițială de fosfat în nămol)

Prin hidratare la cald, reactivitatea dolomitei calcinate devine suficientă, astfel încât un exces de dolomită de 20%, raportat la Mg și timp de reacție 30 min sau un exces magneziu de 10% și timp de reacție de 60 min sunt condiții de reacție suficiente pentru a se obține

conversii foarte bune pentru amoniu și fosfat, cu valoarea remanentă pentru fosfat mult mai mică decât în apa din nămol. Comparativ, se pot urmări în Tabelul 2 rezultatele obținute la teste martor, cu durate mari de reacție, de 4 ore, realizate pentru precipitarea amoniului din nămolul fermentat anaerob cu dolomită măcinată și calcinată la 830°C, ca mai sus în Exemplul 2, dar care este adăugată sub ca atare la faza de reacție, adică fără a fi hidratată în suspensie, la cald. Dolomita calcinată, dar nehidratată, este reactivă, dar este necesar un timp mare de reacție pentru obținerea unor conversii acceptabile ale amoniului la struvit și, concomitent, conversii avansate ale fosfatului, până la concentrații finale mici, inclusiv în comparație cu valoarea concentrației de fosfat inițială, în apa din nămol. De aceea, este necesară faza de hidratare la cald, în urma căreia reactivitatea dolomitei calcinate crește semnificativ.

**Tabelul 2** - Rezultate experimentale - precipitare struvit cu dolomită macinată calcinată,  $[Mg]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = (2,2...1,1):1,0:0,81$

Timp de reacție	pH	C (*)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<b>0 h</b>	5,65	7,55	1512	21,3	265	6500 (**)
$[Mg]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = 2,2:1,0:0,75$						
<b>4 h</b>	10,12	2,55	172	287	279	126
$[Mg]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = 1,50:1,0:0,75$						
<b>4 h</b>	8,59	3,15	403	48	149	311
$[Mg]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = 1,10:1,0:0,75$						
<b>2 h</b>	7,81	3,82	463	18,4	162	1063
<b>4 h</b>	8,23	3,57	415	18,1	171	853

\* C - conductivitate electrică

\*\* valoare calculată (conform cu doza de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și concentrație inițială de fosfat în nămol)

**Exemplul 3.** Se referă la precipitarea amoniului dintr-un centrat, apă de nămol rezultată de la deshidratarea la nivel industrial a nămolului fermentat anaerob în cadrul unei stații de epurare municipale. Exemplul ilustrează utilizarea reactivului cu magneziu obținut conform Exemplului 1 din dolomită naturală comercială.

O probă de centrat având 697 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L s-a contactat sub agitare mecanică cu acid fosforic dozat corespunzător unui raport molar NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 1,0:0,81, ținând seama și de fosfatul existent în namol. Timpul de contact a fost de 10 minute, cu degajare de CO<sub>2</sub>, valoarea pH stabilizându-se la valoarea de 6,18, după care, în amestecul de centrat cu acid fosforic s-a adăugat, sub agitare, suspensie de dolomită preparată conform Exemplului 1, doza de dolomită corespunzând unui raport molar Mg:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 1,2:1,0. S-a menținut agitarea mecanică timp de 1,5 ore și s-au prelevat, la diferite intervale de timp, probe din masa de reacție, care s-au filtrat pe o membrană hidrofiliă cu pori de 0,45 μm în vederea analizării apei.



Rezultatele obținute pentru valori crescătoare ale timpului de reacție sunt prezentate în Tabelul 3. Și pentru apa de nămol se obțin conversii foarte bune pentru amoniu și fosfat, cu valoarea remanentă pentru fosfat mult mai mică decât în centrat, timpul necesar de reacție fiind de la 1h la 1,5h.

**Tabelul 3** - Rezultate experimentale - precipitare struvit din centrat municipal, cu dolomită calcinată hidratată la cald, în suspensie  
[Mg]:[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]:[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] = 1,2:1,0:0,81

Id	Exces Mg	Timp	pH	C (*)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
		h		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Centrat		-			697	39,3	177	492
Centrat + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0%	0	6,18	4,42	697	39,3	177	2977(**)
Proba 1	21%	0,5	7,70	2,67	261	32,6	175	447
Proba 2	21%	1,0	8,75	2,10	179	16,8	90,4	118
Proba 3	21%	1,5	9,34	1,77	125	33,9	141	6,4

C\* - conductivitate electrică

\*\* valoare calculată (conform cu doza de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și concentrație inițială fosfat în nămol)

**Exemplul 4.** Exemplul ilustrează comparativ reactivitatea dolomitei și dolomitei calcinate în funcție de temperatura de procesare a dolomitei.

O probă de dolomită comercială utilizată și în cadrul Exemplului 1, a fost măcinată și calcinată la 750°C, timp de 1 h, constatându-se o pierdere de masa la calcinare de 6,1%. A fost folosită de asemenea o probă de dolomită obținută prin măcinare și calcinare la 830°C, ca în Exemplul 1.

O probă de apă de nămol, centrat având 828 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L rezultat de la deshidratarea la nivel industrial a nămolului fermentat anaerob în cadrul unei stații de epurare municipale, s-a contactat, sub agitare mecanică, cu acid fosforic dozat corespunzător unui raport molar NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 1,0:0,76, ținând seama și de fosfatul existent în nămol. Centratal a fost contactat mai întâi cu acid fosforic, sub agitare mecanică, timp de 10 minute, valoarea pH stabilizându-se la valoarea de 6,11, după care, în amestecul de centrat cu acid fosforic s-a adăugat, sub agitare, dolomită macinată sau dolomită măcinată și calcinată, în funcție de test, doza de dolomită corespunzând unui raport molar Mg:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1,5:1,0, ținând seama și de magneziul existent natural în centrat, 548 mg/L în acest caz. S-a menținut agitarea mecanică timp de 3 ore, după care din masa de reacție s-a filtrat o probă prin membrană hidrofیلă cu pori de 0,45 μm pentru determinări de ioni. Rezultatele obținute, prezentate în Tabelul 4, arată că dolomita necalcinată practic nu este reactivă în reacția de precipitare a struvitului și dolomita calcinată la temperatura de 750°C este slab reactivă, datorită conținutului redus de MgO, astfel că dolomita trebuie calcinată la o temperatură de 800-830°C, folosindu-se curba

de analiză termogravimetrică TGA a materiei prime, așa cum este indicat de primul interval de descompunere, ca în Fig. 2, cu formare de oxid de magneziu, astfel încât să predomine ca produs de calcinare  $(\text{MgO})_n \cdot (\text{MgCO}_3)_m \cdot (\text{CaCO}_3)$ ,  $n+m = 1$  și  $n \gg m$ .

**Tabelul 4** - Rezultate experimentale pentru precipitare struvit din centrat Glina, cu dolomită sau cu dolomită calcinată,  $[\text{Mg}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1,5:1,0:0,76$

	Reactiv cu Mg	$\text{NH}_4^+$	Conversie amoniu
Test 1	Dolomită calcinată la 830°C	281	66,1%
Test 2	Dolomită calcinată la 750°C	536	35,3%
Test 3	Dolomită (necalcinată)	724	12,6%

## REVENDICĂRI

1. Procedeu de precipitare cu dolomită a ionului amoniu din nămol municipal fermentat anaerob și din apa de nămol, sub formă de fosfat dublu de amoniu și magneziu, struvit, **caracterizat prin aceea că** dolomita se prelucrează prin calcinare parțială urmată de hidratare la cald și se folosește ca reactiv cu magneziu pentru precipitarea ionului amoniu în prezență de fosfat.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dolomita se macină până la un diametru caracteristic median de 50  $\mu\text{m}$ , după care se calcinează în curent de aer, la temperatura de 800...830°C, corespunzătoare temperaturii maxime caracteristică pentru primul interval de descompunere din curba de analiza termogravimetrică a dolomitei naturale, timp de 30...60 min, cu obținerea unui compus de tip  $\text{MgO}\cdot\text{CaCO}_3$ , care se hidratează în suspensie apoasă cu un conținut masic de 10...15% de dolomită măcinată calcinată, la cald, la temperaturi de 50...70°C, cu agitare mecanică, timp de 60...120 minute, obținându-se un compus de tip  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$ .
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se realizează precipitarea amoniului sub formă de struvit, fie din apa de nămol, fie direct din nămol fermentat anaerob, care se contactează cu acid fosforic și cu dolomită calcinată hidratată, obținută conform revendicării 2, dozată ca suspensie, la rapoarte molare  $\text{Mg}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  de (1,1...1,2):1,0:(0,75...0,81), cu agitare mecanică cu o intensitate de minimum 1000  $\text{W}/\text{m}^3$ , timp de 30...90 minute, la temperatura de 20...40°C, fără adaos suplimentar de hidroxizi alcalini pentru reglarea valorii pH, și se obține un amestec de nămol, struvit, carbonat de calciu și hidroxid de magneziu.
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pentru precipitarea struvitului se lucrează la valoarea pH care rezultă prin dozarea dolomitei modificate, obținută conform revendicării 2, fără adaos de alți reactivi alcalini.
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** suspensia de struvit sau amestecul de nămol fermentat și struvit, obținute conform revendicării 3, se condiționează cu un polimer cationic floclulant și se deshidratează folosind un filtru presă cu bandă sau cu rame, la o presiune de 5...8 bar, până la o concentrație de solide de 15...35%, iar nămolul deshidratat reprezintă produsul final, care se aplică pe sol ca amendament alcalinizant și fertilizant multicomponent N-P-Ca-Mg.

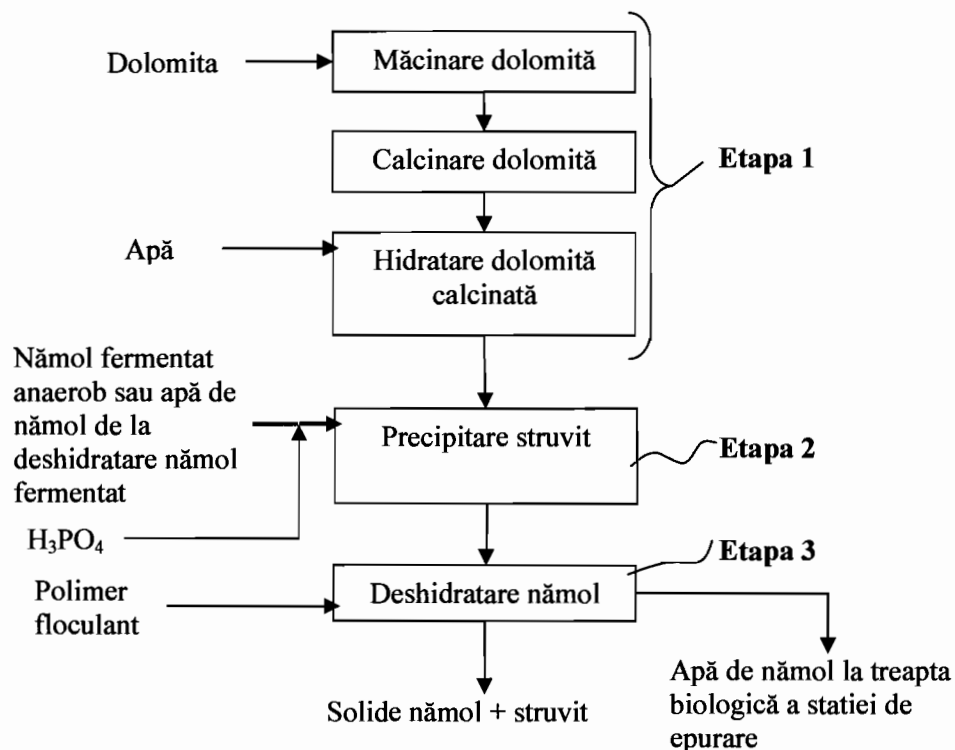


Fig. 1

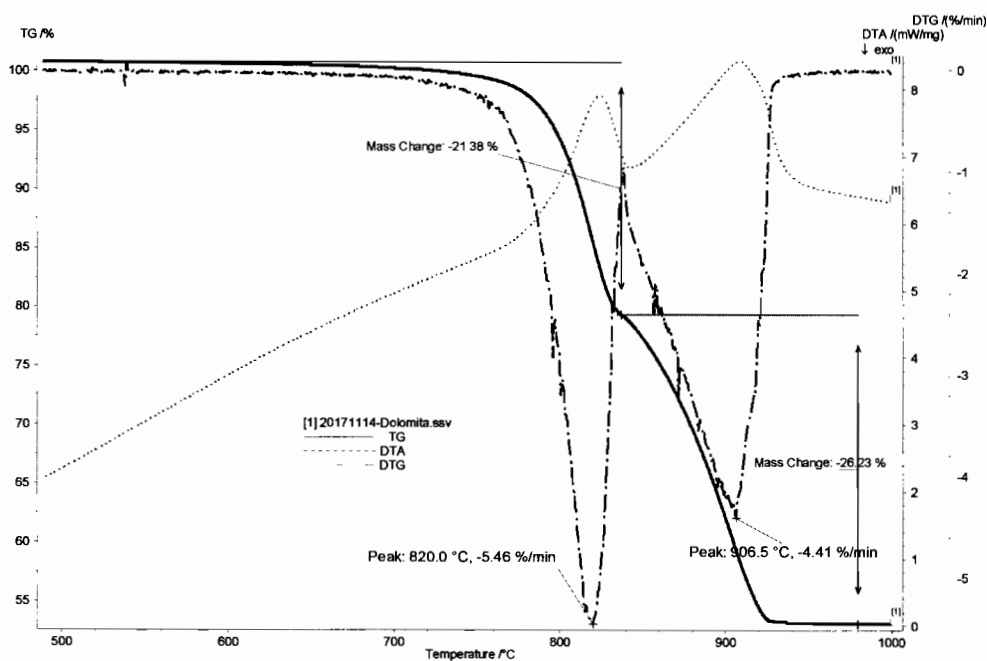


Fig. 2

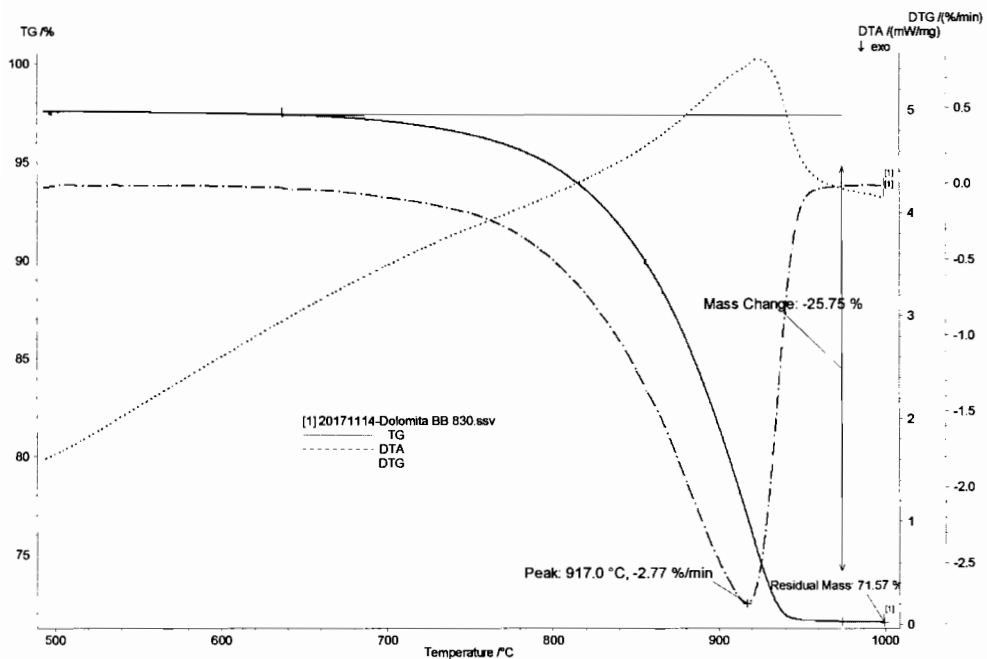


Fig. 3