



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00014**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/01/2022** BOPI nr. 1/2022

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ INCĐ - 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 VECHE NR.2, BL.41,
SC.3, ET.3, AP.55, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;*
• **BUMBAC COSTEL, STR.BÂRSĂNEȘTI**
*NR.6, BL.154, SC.2, ET.6, AP.68,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **PASCU LUOANA 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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**EP 0530826 B1; US 6206945 B1;
US 5294348**

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

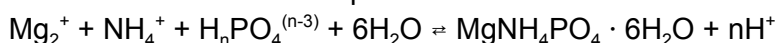


RO 134500 B1

1 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
3 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 amenda-
5 mente cu rol regulator de pH pentru sol.

Prin fermentarea anerobă a nămolului biologic și nămolului primar în stațiile de
7 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
9 solubile azot și fosfor, este dirijat în amonte de treapta biologică a stației de epurare, reali-
zând reintroducerea în fluxul de epurare a azotului și fosforului. Deoarece îndepărtarea biolo-
11 gică a azotului și fosforului are asociate consumuri energetice pentru aerare și pentru recir-
culări de apă și nămol biologic, specifice operațiilor de nitrificare, denitrificare și defos-
13 forizare, 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
15 dezintegrare a nămolului, de exemplu dezintegrare cu ultrasunete, se mărește gradul de des-
compunere a materiei organice înainte de fermentarea anaerobă, în scopul măririi producției
17 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
19 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
21 epurare, amoniul prezent în supernatantul de la deshidratare nămol se transformă prin
nitrificare în azotat și azot elementar prin denitrificare. Apa de nămol conține în mod obișnuit
23 500...1500 mg NH₄⁺/L (0,028...0,083 ion-gram/L) și 100...1300 mg PO₄³⁻/L (0,001...0,017 ion-
gram/L).

25 Recuperarea amoniului și fosforului existent ca fosfați sub formă de struvit,
MgNH₄PO₄ · 6H₂O este un procedeu cunoscut în mai multe variante de realizare, fie pentru
27 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
29 necesarul pentru precipitarea ca struvit, raport molar NH₄⁺: PO₄³⁻:Mg²⁺ = 1:1:1, astfel că, pen-
tru precipitarea amoniului ca struvit, sunt necesare adaosuri de ion fosfat și, de asemenea,
31 magneziu în forme reactive. Precipitarea struvitului are loc conform reacției chimică:



33 Precipitarea amoniului din efluenți, cu adaos de fosfat și de compuși ai magneziului
este un procedeu cunoscut de exemplu din brevetul **US 5294348 A**, care prevede utilizarea
35 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
37 fosforic sau fosfați ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, precipitarea struvitului fiind
condusă la pH = 9...11, cu adaos de hidroxid de sodiu sau de potasiu. De asemenea,
39 documentul de brevet **US 20100035308 A1** descrie un procedeu de obținere a struvitului din
efluenți industriali, prin precipitarea amoniului cu oxid de magneziu sau hidroxid de magneziu
41 și compuși de tipul acid fosforic, dihidrogenofosfat de amoniu, hidrogenofosfat de amoniu,
fosfați de sodiu sau de potasiu, la pH de la 6 la 9, cu adaos de NaOH sau KOH.

43 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
45 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 corespun-
47 zătoare, în final rezultând o creștere semnificativă a conținutului de NaCl, Na₂SO₄, KCl sau
K₂SO₄ în apă, în funcție de procedeul desfășurat efectiv. Alte dezavantaje ale procedeelelor

RO 134500 B1

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 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 Mg, poluant și care produce cruste prin precipitare. 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 un compus 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.

Procedeele 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 de calciu, 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°C, pentru formare de $MgO \cdot CaCO_3$, în prima fază, respectiv mai mari de 900°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 (**Szymanska, M.; Szara, E.; Wqs, A.; Sosulski, T; van Pruissen, 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 **EP 0530826 B1**, conform căruia amoniul existent în nămol, 200...1000 mg NH_4^+/L , este precipitat direct în nămol cu hidrogenofosfat de magneziu și MgO sau $Mg(OH)_2$, la un timp de reacție de 5...120 min, preferabil 30...60 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 și Mg și de asemenea amendării solului, recomandate pentru soluri acide.

RO 134500 B1

1 Conform invenției, procedeul constă într-o Etapăa 1, așa cum se arată în fig. 1, de
2 obținere a reactivului cu magneziu prin prelucrarea dolomitei $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, având ca faze
3 intermediare măcinarea dolomitei cu o moară cu bile, urmată de calcinarea parțială a
4 dolomitei măcinate, la temperatura de 800...830°C, în curent de aer, timp de 30...60 min, cu
5 obținerea unui compus de tip $MgO \cdot CaCO_3$, urmată de hidratarea dolomitei calcinate, care
6 se realizează în suspensie apoasă, cu un conținut de 10...15% dolomită măcinată calcinată,
7 la cald, la temperaturi de 50...70°C, cu agitare mecanică, timp de 60...120 min, obținându-se
8 un compus de tip $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$. În Etapa 2 a procedurii conform invenției, se
9 realizează precipitarea amoniului sub forma de fosfat dublu de amoniu și magneziu, din apa
10 de nămol sau direct din nămol fermentat anaerob, care se contactează cu acid fosforic și cu
11 dolomită calcinată hidratată, dozată ca suspensie, așa cum rezultă de la faza de hidratare
12 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
13 mecanică cu o intensitate de minimum 1000 W/m³, timp de 30...90 min, la temperatura de
14 20...40°C, fără adaos suplimentar de hidroxizi alcalini pentru reglarea valorii pH, și se obține
15 o suspensie care conține un amestec de nămol, struvit, carbonat de calciu și hidroxid de
16 magneziu. În Etapa 3, suspensia de struvit sau amestecul de nămol fermentat și struvit se
17 condiționează cu un polimer cationic flocluant și se deshidratează folosind un filtru presă cu
18 bandă sau cu rame, la o presiune de 5...8 bar, până la o concentrație de solide de 15...35%,
19 iar nămolul deshidratat reprezintă produsul final, care se utilizează ca fertilizant multicom-
20 ponent N-P-Ca-Mg.

21 Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin ca avantaje:
22 - scăderea costului cu materiile prime necesare precipitării struvitului din efluenți
23 uzați;

24 - protejarea resurselor primare naturale de magneziu de tip brucit sau magnezită;
25 - nu este nevoie de reactivi alcalini pentru controlul de pH;
26 - produsul obținut prin precipitare înglobează în forme utile, în totalitate, elementele
27 introduse la faza de reacție și se poate utiliza ca fertilizant și amendament alcalinizant al
28 solului.

29 - excesul de reactiv raportat la magneziu, nu se regăsește în apă sub forma de ion
30 Mg^{2+} , ci rămâne sub formă de oxid și hidroxid de magneziu, în produsul solid obținut prin
31 precipitare;

32 - nu se mărește conținutul de săruri dizolvate al apei;
33 - scăderea încărcării treptelor de epurare biologică a stațiilor de epurare, cu micșor-
34 rarea volumelor de reacție necesare și a cantității de oxigen necesar proceselor de nitrificare;
35 - nu se mărește încărcarea cu fosfat a treptei biologice;
36 - recircularea precipitatului poate asigura un exces suficient de magneziu în sistem
37 fără a se utiliza adaosuri excesive de reactiv.

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

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

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

44 - fig. 3, analiza TGA și DTG a dolomitei calcinate la 830°C, viteza de încălzire
45 10°C/min;

Exemplul 1

46 Se referă la obținerea reactivului cu magneziu pornind de la dolomita naturală
47 comercială. Dolomita comercială a fost măcinată cu o moară cu cuțite până la un diametru
48 mediu caracteristic de 50 μm, după care s-a studiat descompunerea termică cu un termo
49

RO 134500 B1

gravimetru Netzch STA 409 (TGA/DSC, T_{max} = 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 CO₂. 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 MgCO₃ · CaCO₃ de 100%, pierderile de masă ca CO₂ 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; 11

- intervalul 2: pierdere de masă 23,9% față de masa inițială a dolomitei; 11

Total: pierdere de masă totală 47,8% față de masa inițială a dolomitei. 13



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 CaCO₃/MgCO₃ > 1, posibil datorită unui conținut de calcar CaCO₃ prezent ca intruziuni în dolomită 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 min, 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 CO₂ a compusului MgO · CaCO₃, de 31,4%, deoarece prin calcinarea anterioară la 830°C a avut loc și descompunerea parțială a CaCO₃, astfel că produsul obținut este de tip MgO·CaO·CaCO₃, cu un raport molar MgO:CaO mare. 29

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...65°C, timp de 60 min, sub agitare mecanică. 33

Exemplul 2 35

Se referă la precipitarea amoniului dintr-un nămol fermentat anaerob utilizând reactivul cu magneziu obținut din dolomită comercială, conform exemplului 1. 37

O probă de nămol fermentat anaerob având 2,1% solide ca substanță uscată la 105°C, a fost analizată și s-a contactat sub agitare mecanică cu acid fosforic dozat corespunzător unui raport molar NH₄⁺:PO₄³⁻ = 1,0:0,81, ținând seama și de fosfatul existent în nămol. Timpul de contact a fost de 10 min, cu degajare de CO₂, 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 Mg:NH₄⁺ 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 h și s-au prelevat, la diferite intervale de timp, probe din masa de reacție, care s-au filtrat pe o membrană hidrofilă cu pori de 0,45 μm în vederea analizării apei. Rezultatele obținute pentru valori crescătoare ale timpului de reacție, la temperatura de lucrare de 25,5 ± 0,2°C, sunt prezentate în tabelul 1. 49

RO 134500 B1

Rezultate experimentale - precipitare struvit din nămol fermentat, cu dolomită calcinată hidratată la cald, în suspensie $[Mg]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = (1,0...1,2):1,0:0,81$

Tabelul 1

Id	Exces magneziu	Timp	pH	C(*)	NH ₄ ⁺	Mg ₂ ⁺	Ca ₂ ⁺	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 + H ₃ 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 h, 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. Dolomită 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.

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

Tabelul 2

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

*C - conductivitate electrică

**valoare calculată (conform cu doza de H₃PO₄ și concentrație inițială de fosfat în nămol)

Exemplul 3

Se referă la precipitarea amoniului dintr-un concentrat, 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 concentrat având 697 mg NH₄⁺/L s-a contactat sub agitare mecanică cu acid fosforic dozat corespunzător unui raport molar NH₄⁺:PO₄³⁻ = 1,0:0,81, ținând seama și de fosfatul existent în nămol. Timpul de contact a fost de 10 min, cu degajare de CO₂, valoarea pH stabilizându-se la valoarea de 6,18, după care, în amestecul de concentrat cu acid fosforic s-a adăugat, sub agitare, suspensie de dolomită preparată conform exemplului 1, doza de dolomită corespunzând unui raport molar Mg:NH₄⁺ = 1,2:1,0. S-a menținut agitarea mecanică timp de 1,5 h și s-au prelevat, la diferite intervale de timp, probe din masa de reacție, care s-au filtrat pe o membrană hidrofilă 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 concentrat, timpul necesar de reacție fiind de la 1 h la 1,5 h.

Rezultate experimentale - precipitare struvit din centrat municipal, cu dolomita calcinată hidratată la cald, în suspensie [Mg]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] = 1,2:1,0:0,81

Tabelul 3

Id	Exces Mg	Timp	pH	C(*)	NH ₄ ⁺	Mg ₂ ⁺	Ca ₂ ⁺	PO ₄ ³⁻
		h		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Concentrat		-			697	39,3	177	492
Concentrat + H ₃ PO ₄	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 H₃PO₄ 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 dolomita comercială utilizată și în cadrul exemplului 1, a fost măcinată și calcinată la 750°C, timp de 1 h, constatându-se o pierdere de masă 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, concentrat având 828 mg NH₄⁺/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 NH₄⁺:PO₄³⁻ = 1,0:0,76, ținând seama și de fosfatul existent în nămol.

RO 134500 B1

1 Concentratul a fost contactat mai întâi cu acid fosforic, sub agitare mecanică, timp de 10 min,
2 valoarea pH stabilizându-se la valoarea de 6,11, după care, în amestecul de concentrat cu
3 acid fosforic s-a adăugat, sub agitare, dolomita măcinată sau dolomita măcinată și calcinată,
4 în funcție de test, doza de dolomită corespunzând unui raport molar $Mg:NH_4^+$ de 1,5:1,0,
5 ținând seama și de magneziul existent natural în concentrat, 548 mg/L în acest caz. S-a
6 menținut agitarea mecanică timp de 3 h, după care din masa de reacție s-a filtrat o probă prin
7 membrană hidrofیلă cu pori de 0,45 μm pentru determinări de ioni. Rezultatele obținute,
8 prezentate în tabelul 4, arată că dolomita necalcinată practic nu este reactivă în reacția de
9 precipitare a struvitului și dolomita calcinată la temperatura de 750°C este slab reactivă,
10 datorită conținutului redus de MgO, astfel că dolomita trebuie calcinată la o temperatură de
11 800-830°C, folosindu-se curba de analiză termogravimetrică TGA a materiei prime, așa cum
12 este indicat de primul interval de descompunere, ca în fig. 2, cu formare de oxid de
13 magneziu, astfel încât să predomine ca produs de calcinare $(MgO)_n \cdot (MgCO_3)_m \cdot (CaCO_3)$,
14 $n + m = 1$ și $n \gg m$.

15

*Rezultate experimentale pentru precipitare struvit din concentrat Glina, cu dolomită sau
16 cu dolomită calcinată, $[Mg]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = 1,5:1,0:0,76$*

17

Tabelul 4

19

	Reactiv cu Mg	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%

21

RO 134500 B1

Revendicări

1. Procedeu de recuperare a amoniului din levigate și nămol municipal fermentat anaerob sub formă de fosfat dublu de amoniu și magneziu, struvit, prin precipitare cu dolomită în prezența acidului fosforic, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 3 5
- obținerea sursei de magneziu prin prelucrarea dolomitei prin măcinare, pentru a se obține un compus de tip $MgO \cdot CaCO_3$, urmată de hidratare în suspensie apoasă, la temperatura, cu agitare mecanică, pentru a se obține un compus de tip $Mg(OH)_2 \cdot CaCO_3$; 7 9
 - precipitarea amoniului sub formă de fosfat dublu de amoniu și magneziu, prin aducerea în contact a levigatului sau nămolului cu acid fosforic și cu dolomita calcinată hidratată care rezultă din etapa anterioară; 11
 - condiționarea suspensiei rezultată în etapa anterioară cu un floclulant, urmată de deshidratare prin filtrare până la o concentrație de solide de 15...35%, nămolul obținut fiind utilizat ca amendament alcalinizant pentru sol și fertilizant multicomponent N-P-Ca-Mg. 13 15
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, dolomita se macină până la un diametru caracteristic median de 50 μm , după care se calcinează în curent de aer, la o temperatură de 800...830°C, corespunzătoare temperaturii maxime caracteristice pentru primul interval de descompunere din curba de analiză termogravimetrică a dolomitei naturale, timp de 30...60 min, cu obținerea unui compus de tip $MgO \cdot CaCO_3$, 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 min. 17 19 21
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se realizează precipitarea amoniului sub formă de struvit prin contactarea apei de nămol sau direct a nămolului cu acid fosforic și cu dolomita calcinată hidratată, obținută conform revendicării 2, dozată ca suspensie, la 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, timp de 30...90 min, la o temperatură 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. 23 25 27 29
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, suspensia obținută conform revendicării 3, se condiționează cu un polimer cationic floclulant și se deshidratează prin filtrare cu filtru presă cu bandă sau cu rame, la o presiune de 5...8 bar, până la o concentrație de solide de 15...35%. 31 33

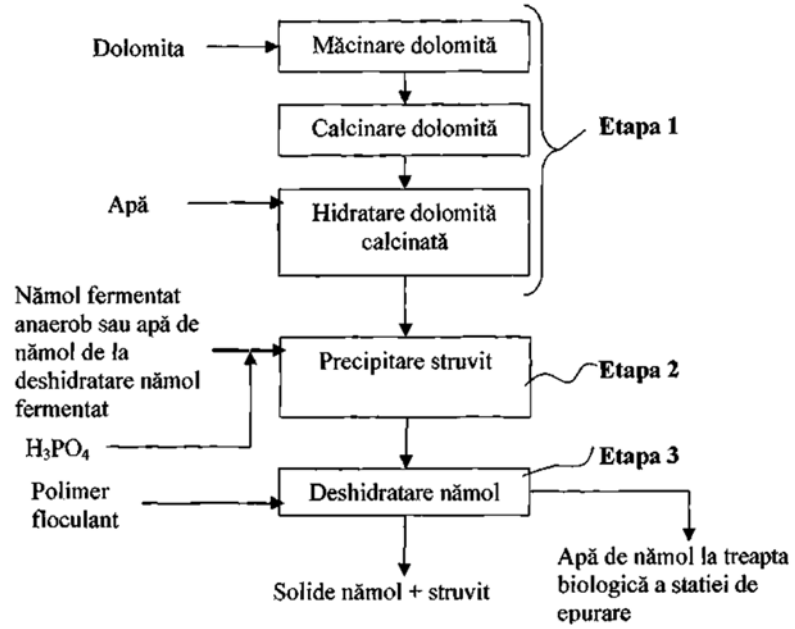


Fig. 1

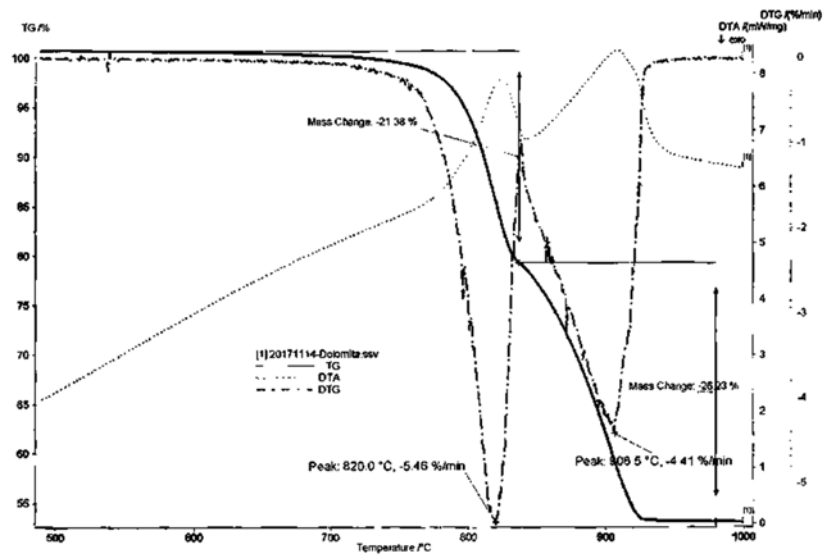


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C05F 7/00 (2006.01);

C02F 11/145 (2019.01)

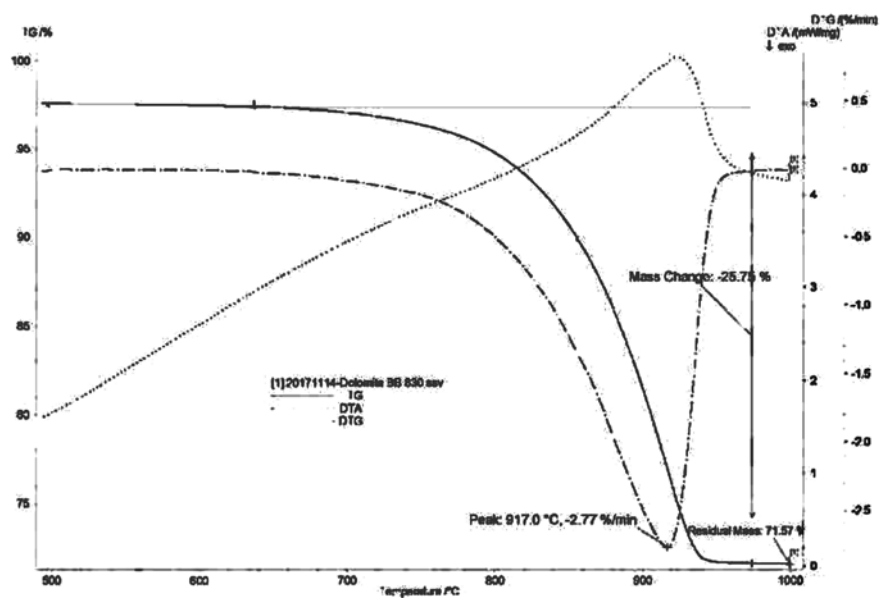


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 33/2022