



MD 2984 F1 2006.02.28

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2984** (13) **F1**  
(51) Int. Cl.: *C02F 1/46* (2006.01)  
*C02F 1/52* (2006.01)  
*B09B 3/00* (2006.01)

**(12) BREVET DE INVENȚIE**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
(21) Nr. depozit: a 2004 0230 (22) Data depozit: 2004.09.20	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.02.28, BOPI nr. 2/2006
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	
(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; GULEA Aurelian, MD	
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD; UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

**(54) Procedeu de obținere a coagulantului mixt pentru purificarea apelor reziduale puternic poluate****(57) Rezumat:**

1 Invenția se referă la procedeele de obținere a  
coagulanților micști din deșeuri industriale care pot  
fi utilizați pentru purificarea apelor reziduale puternic  
poluate.

Procedeu revendicat constă în aceea că coagu-  
lantul mixt se obține prin amestecarea soluției de  
acid sulfuric epuizat, utilizat la decaparea acidă a  
oțelului, ce conține 120...150 g/L ioni de fier, și a  
sedimentului obținut la tratarea apei potabile, con-  
ținând hidroxid de aluminiu.

2  
5 Pentru oxidarea ionilor de fier bivalenți în ioni  
de fier trivalenți coagulantul obținut, la un  
pH=5,5...7,2 este tratat cu o cantitate stochio-  
metrică de soluție de hipoclorit de sodiu, obținută  
prin electroliza soluției de clorură de sodiu de  
10 3...5%, cu concentrarea ulterioară a coagulantului  
obținut până la 80...85% din volumul inițial.

Revendicări: 2

15

MD 2984 F1 2006.02.28

## MD 2984 F1 2006.02.28

3

### Descriere:

Invenția se referă la procedeele de obținere a coagulanților micști din deșeuri industriale pentru purificarea apelor reziduale puternic poluate.

5 Se cunoaște procedeul de obținere a coagulantului, ce conține hidroxid de aluminiu, din sedimentele de la stațiile de purificare obținute în urma tratării apei, care pot fi reciclate și folosite pentru purificarea apelor reziduale [1]. Procesul de regenerare a sedimentelor ce conțin hidroxid de aluminiu are loc prin prelucrarea electrochimică în electrolizorul compus din suprafețe anodică și catodică în prezența sărurilor de sulfat și/sau clorură de sodiu, cu obținerea soluției de bază a sărurilor de aluminiu și a soluției alcaline de aluminat de sodiu.

10 Însă, acest procedeu decurge cu un consum mare de energie, deoarece procesul de electroliză ține de epuizarea suprafeței electrodice în rezultatul încărcării electrocinetice ( $\xi$ -) a particulelor de sediment, ceea ce duce la majorarea rezistenței electrice specifice a mediului dispers tratat. În afară de aceasta, coagulantul format nu posedă proprietăți de coagulare destul de înalte în procesul de tratare a apelor reziduale.

15 Mai aproape după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de obținere a coagulantului mixt utilizat pentru purificarea apelor reziduale puternic poluate, care include amestecarea acidului utilizat și a hidroxidului de aluminiu cu obținerea coagulantului mixt [2]. Procesul decurge prin dozarea concomitentă sau consecutivă a soluțiilor. Însă coagulantul obținut este puțin efektiv, posedă proprietăți scăzute de coagulare în procesele de purificare, deoarece ionii de fier ce se conțin în acidul prelucrat se află într-o formă bivalentă de hidrolizare redusă. În afară de aceasta, coagulantul obținut este foarte diluat și nu este comod de a-l folosi în industrie.

20 Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în simplificarea procesului de preparare a coagulantului, majorarea eficacității lui și a comodității la utilizare, cât și extinderea bazei de materie primă pentru obținerea coagulantului.

25 Esența procedurii propusă constă în aceea că coagulantul mixt pentru purificarea apelor reziduale puternic poluate se obține prin amestecarea soluției de acid sulfuric epuizat cu hidroxid de aluminiu, în calitate de soluție de acid sulfuric epuizat se utilizează acidul sulfuric provenit de la decaparea acida a oțelului, ce conține 120...150 g/L ioni de fier, în calitate de sursă de hidroxid de aluminiu se folosește sedimentul obținut la tratarea apei potabile, iar coagulantul obținut, la un pH = 30 5,5...7,2 este tratat cu soluție de hipoclorit de sodiu în cantitate stoichiometrică, pentru oxidarea ionilor de fier bivalenți până la starea lor trivalentă și este concentrat până la 80...85% din volumul inițial. Hipocloritul de sodiu se obține la electroliza soluției de clorură de sodiu de 3...5%.

35 Rezultatul invenției date constă în aceea că procedeul de obținere a coagulantului poate fi realizat direct la locul de utilizare a lui într-un reactor standard, eficacitatea utilizării se datorează amestecului ce este format atât din cationi ai aluminiului și fierului în formă trivalentă, cât și din anioni de clorură și sulfat, și concomitent a unei cantități rămase de clor activ, care posedă proprietăți bacteriologice. După preparare, astfel de coagulant se menține în stare lichidă concentrată, ceea ce permite de a efectua în condiții mai bune dozarea în timpul purificării apelor reziduale.

40 În calitate de materie primă se utilizează sedimentele obținute în urma proceselor de tratare a apei ce conțin aluminiu, hidroxid de aluminiu și impurități mecanice în raport de (0,4...0,6) : 1, cât și soluție de acid sulfuric cu un conținut destul de înalt de ioni de fier (II), care apoi sunt trecuți în stare trivalentă. Aceste deșeuri au un domeniu îngust de utilizare, în cele mai frecvente cazuri sunt aruncate, impurificând mediul înconjurător. Sedimentele ce conțin aluminiu se formează în cantități destul de mari la tratarea apei cu sulfat de aluminiu ca coagulant la stațiile de purificare a apei. Consumul mediu al acestui coagulant la stațiile de purificare a apei este de la 10 până la 100 mg /l de apă prelucrată. Consumul coagulantului pentru un oraș de 500 000 de locuitori alcătuiește 45 800...1000 t/an în recalcul pentru consumul de apă potabilă timp de 24 ore 200000...250000 m<sup>3</sup>. Cantitatea de sedimente obținute în cazul acesta alcătuiește 100 mii m<sup>3</sup>/an, iar după concentrare până la umiditatea de 80...90% rămân 80...90 mii t/an, ceea ce este suficient pentru utilizarea practică.

50 Acizii utilizați constituie deșeurile de la întreprinderile de construcție a mașinilor la decaparea suprafețelor cu soluții de acid sulfuric în cazul pregătirii metalelor pentru acoperiri galvanice decorative și de protecție. Cantitatea de fier ce se acumulează în acești acizi este de 120...150 g/l, după care proprietatea corozivă a acidului scade și el este aruncat ca deșeu neutilizabil.

55 Hipocloritul de sodiu, folosit pentru oxidarea ionilor bivalenți de fier până la fier trivalent, se obține prin electroliza soluției de clorură de sodiu 3...5%, într-un electrolizor cu electrozi de volum bipolari acoperiți cu magnetit, ce se formează în spațiul dintre anozii de titan insolubili, plăcați cu dioxid de ruteniu (de tipul ORTA), și catozii din oțel inoxidabil. Intensitatea curentului la

## MD 2984 F1 2006.02.28

4

electroliză este de 3...5 A/dm<sup>2</sup> în recalcul la suprafața plană a anodului. Astfel de rezolvare tehnică permite un randament de curent al clorului activ de 100%, în soluția dată în calitate de componenți de bază servesc hipocloritul de sodiu (NaClO) cu o cantitate mică de clor molecular dizolvat (Cl<sub>2</sub>) și cloratul de sodiu (NaClO<sub>3</sub>), care sunt oxidanți puternici. La interacțiunea lor cu ionii de Fe<sup>2+</sup> are loc oxidarea rapidă până la fierul trivalent, care în procesul de hidroliză împreună cu compușii de aluminiu asigură caracteristici de coagulare înalte coagulantului obținut. Cantitatea rămasă de clor activ, la sfârșitul procesului de oxidare a ionilor de fier, asigură distrugerea microflorei și a microorganismelor, ce se conțin în apele reziduale tratate, asigurând astfel proprietăți suplimentare coagulantului obținut.

La purificarea apelor reziduale prin coagulare are loc hidroliza compușilor de aluminiu și fier, în rezultatul căreia apar compuși hidroxilici polinucleici, care posedă proprietăți de coagulare mult mai puternice, decât cationii de Al<sup>3+</sup> și Fe<sup>3+</sup>. La formele posibile se referă compușii intermediari ai aluminiului:

$$\text{Al}^{3+} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+} \rightarrow \text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+} \rightarrow \text{Al}_{24}(\text{OH})_{60}^{12+} \rightarrow \text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}$$

și fierului:

$$\text{Fe}^{3+} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_4]^{5+} + n\text{H}^+$$

Produsele hidrolizei interacționează cu anionii mono- și bivalenți (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) cu formarea compușilor complecși. Amestecul produselor hidrolizei ambelor metale și complecșii compuși formați intensifică acțiunea de coagulare reciprocă, deoarece majorează posibilitatea de formare a cenușii cu impurități, care se conțin în apa prelucrată, asigurând formarea și sedimentarea fulgilor, limpezirea și purificarea apei. Doza optimă de coagulant, care asigură atingerea efectului de limpezire dorit se determină prin metoda de coagulare de probă.

Prezența impurităților mecanice în componența coagulantului mixt obținut în procesul de purificare a apei reziduale prin coagulare asigură funcții suplimentare "tulburantului", care intensifică procesul de formare a fulgilor în sediment și grăbește procesul de sedimentare sub acțiunea forței de greutate. Compatibilitatea tuturor factorilor enumerați asigură majorarea eficacității coagulantului mixt obținut și lărgirea bazei de materie primă pentru obținerea lui.

Valoarea pH-ului coagulantului obținut de 5,5...7,2 este optimă, în limita căreia se formează sistemul suprasaturat cu produse nedizolvate, în timp ce impuritățile dizolvate se conțin în cantități minime. Concentrarea coagulantului până la umiditatea de 80...85% se efectuează prin evaporare sau printr-o altă metodă cunoscută. Această valoare a umidității asigură fluiditate bună suspensiei formate, comodă pentru dozare la purificarea apelor reziduale în utilajele standarde de dozare.

Astfel, se asigură realizarea problemei puse de către invenție: simplificarea procesului de preparare a coagulantului, majorarea eficacității și comodității la utilizarea lui, cât și extinderea bazei de materie primă pentru obținerea acestui coagulant. Majorarea eficacității de decantare a sedimentului permite de a micșora cheltuielile pentru construcția decantatoarelor la purificarea apei, costul cărora alcătuiește 40...45% din suma totală a instalației pentru purificarea apei.

### *Exemplu de realizare a invenției*

Coagulantul mixt a fost obținut prin amestecarea sedimentului dens de hidroxid de aluminiu (14,5 g/l în recalcul la sediment uscat), care conține impurități mecanice obținute în urma proceselor de limpezire și decantare la purificarea apei la stațiile de tratare a apei cu utilizarea sulfatului de aluminiu, cu soluție de acid sulfuric cu conținutul ionilor de fier (II) de 150 g/l obținut în urma procesului de decapare a oțelului, cu scopul de a asigura raportul ionilor Al : Fe de 1:1 în soluție și pH-ul în limitele 5,5...7,2. Concomitent, prin electroliza soluției de clorură de sodiu 3...5% se obține hipocloritul de sodiu cu concentrația de 12,5 g/l, care se ia în cantități stoichiometrice pentru oxidarea ionilor Fe<sup>2+</sup> până la starea trivalentă.

Apoi amestecul format se evaporă până la umiditatea de 80...85% și se utilizează pentru tratarea apelor reziduale, ce conțin substanțe suspendate (120 g/l) și impurități din clasa grăsimilor (270 mg/l). Concentrația coagulantului introdus alcătuiește 50 mg/l și 100 mg/l în recalcul la conținutul sumar de sulfat de aluminiu și sulfat de fier (III).

S-a determinat viteza comparativă de limpezire a apei într-un cilindru gradat, cu înălțimea de 30 cm, în dependență de doza coagulantului. Concomitent s-a încercat utilizarea coagulantului după condițiile celei mai apropiate soluții. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabel.

# MD 2984 F1 2006.02.28

5

Tabel

Doza coagulantu- lui, mg/l	Gradul de limpezire a apei, %					
	Timpul limpezirii, 60 min		Timpul limpezirii, 120 min		Timpul limpezirii, 240 min	
	Conform condițiilor invenției	Conform condițiilor celei mai apropiate soluții	Conform condițiilor invenției	Conform condițiilor celei mai apropiate soluții	Conform condițiilor invenției	Conform condițiilor celei mai apropiate soluții
50	41	32	66	46	87	71
100	55	46	71	57	90	79

5 După cum reiese din rezultatele obținute, eficacitatea procesului de limpezire a apei, și, corespunzător, decantarea sedimentului conform condițiilor propuse este de 1,15...1,2 ori mai mare decât conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Procedul de preparare a coagulantului conform condițiilor propuse este destul de simplu și permite de a extinde baza materiei prime folosită pentru obținerea coagulantului mixt.

10

## (57) Revendicări:

1. Procedul de obținere a coagulantului mixt pentru purificarea apelor reziduale puternic poluate, care include amestecarea soluției de acid sulfuric epuizat cu hidroxid de aluminiu, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție de acid sulfuric epuizat se utilizează acidul sulfuric provenit de la decaparea acida a oțelului, ce conține 120...150 g/L ioni de fier, în calitate de sursă de hidroxid de aluminiu se folosește sedimentul obținut la tratarea apei potabile, iar coagulantul obținut, la un pH = 5,5 ...7,2 este tratat cu soluție de hipoclorit de sodiu în cantitate stoichiometrică, pentru oxidarea ionilor de fier bivalenți până la starea lor trivalentă și este concentrat până la 80...85% din volumul inițial.

20

2. Procedul conform rev.1, **caracterizat prin aceea că** hipocloritul de sodiu se obține la electroliza soluției de clorură de sodiu de 3...5%.

25

## (56) Referințe bibliografice:

1. Елифанов Ю.В., Мацкевич Е.С., Кульский Л.А. Электрохимическая регенерация коагулянтов из осадков, образующихся при очистке сточных вод. Матер. конф. «Замкнутые технологические системы водопользования и утилизации осадков сточных вод в промышленности». Кишинёв. РДТ, 1985, с.19-20
2. Бабенков Е. Обработка воды коагулянтами. Москва, Химия, 1980, с.76-77

Şef Secție:

GUŞAN Ala

Examinator:

CIOCÎRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria