



MD 165 Z 2010.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **165** ⁽¹³⁾ **Z**

(51) Int. Cl.: *C02F 1/42* (2006.01)
C02F 1/465 (2006.01)
C02F 5/06 (2006.01)
C02F 1/54 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 3/30 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2009 0061 (22) Data depozit: 2009.04.17	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.03.31, BOPI nr. 3/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; CLICHICI Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice de azot
amoniacal și fosfați**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice de azot amoniacal și fosfați, și poate fi folosită pentru mărirea randamentului de epurare biologică a apelor reziduale de la complexele zootehnice.

Procedeul propus include prelucrarea apelor reziduale cu eluați obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni, utilizate la dedurizarea apei cu clorură de sodiu, care se prelucrează cu hidroxid de calciu de 5...7%, se decantează, iar sedimentul format se dizolvă în acid sulfuric. La soluția obținută de sulfat de magneziu se adaugă poli-acrilamidă în următorul raport, g/L: sulfat de magneziu 30...50 și poli-acrilamidă 0,1...0,2.

2

5 Apele reziduale se prelucrează cu soluția obținută cu conținut de magneziu la un raport masic $[Mg^{2+}]$: $[NH_4^+/PO_4^{3-}]$ de (5,2...5,5) : 1 și pH = 7,0...8,5. Apoi se efectuează electroflotația la o densitate catodică a curentului de 0,1...0,3 A/dm² și epurarea finală a apelor reziduale prin prelucrarea consecutivă anaerobă și aerobă a acestora.

10 Revendicări: 1

15

MD 165 Z 2010.03.31

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice de azot amoniacal și fosfați, și poate fi folosită pentru mărirea randamentului de epurare biologică a apelor reziduale de la complexele zootehnice.

5 Este cunoscut un procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice cu utilizarea coagulanților cu conținut de ioni de fier, în special, clorura de fier [1]. Cu toate acestea, în apele reziduale se conțin, în afară de componenții organici biogeni, până la 250...450 mg/L de ortofosfați și mai mult de 1200...1500 mg/L de azotat de amoniu, care inhibă procesul de purificare biochimică, reducând eficiența sa. În același timp, clorura de fier, reacționează selectiv doar cu ortofosfații, ceea ce nu asigură eliminarea ionilor de amoniu. Precipitatul format cu un conținut ridicat de fier nu poate fi utilizat ca îngrășământ.

10 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice, care prevede electroliza, precum și separarea compușilor de magneziu, urmată de interacțiunea lor cu fosfați și amoniac, și formarea unor săruri insolubile ale complexului de amoniu-fosfat de magneziu [2]. În acest scop, în calitate de compus de magneziu este folosit hidroxidul acestuia obținut prin electroliza apei de mare însoțită de un consum sporit de energie electrică, epurarea finală se efectuează prin utilizarea rășinilor naturale. Dar în cadrul unei astfel de prelucrări ionii de magneziu se află sub formă de hidroxid de magneziu care are o solubilitate mică, de $2 \cdot 10^{-4}$ g/L, prin urmare, eficacitatea acestei metode de tratament nu este satisfăcătoare.

20 Problema pe care o rezolvă invenția constă în sporirea eficienței tratamentului biochimic al apelor reziduale de la complexele zootehnice, reducerea consumului de energie, lărgirea gamei materiilor prime de bază, reducerea prețului de cost al acestui proces, precum și asigurarea protecției mediului de deversări ale substanțelor nocive în mediul înconjurător.

25 Procedul propus include prelucrarea apelor reziduale de la complexele zootehnice de azot amoniacal și fosfați, cu o soluție cu conținut de magneziu, separarea precipitatului de magneziu-amoniu-fosfat prin electroflotație și epurarea finală a fracției lichide. În calitate de soluție cu conținut de magneziu se utilizează eluați obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate la dedurizarea apei cu clorură de sodiu, care se prelucrează cu hidroxid de calciu de 5...7%, se decantează, iar sedimentul format se dizolvă în acid sulfuric. La soluția obținută de sulfat de magneziu se adaugă poliacrilamidă în următorul raport al componentelor, g/L: sulfat de magneziu 30...50 și poliacrilamidă 0,1...0,2, apele reziduale se prelucrează cu soluția obținută cu conținut de magneziu la un raport masic $[Mg^{2+}] : [NH_4^+/PO_4^{3-}]$ de (5,2...5,5) : 1 și pH = 7,0...8,5. Electroflotația se efectuează la o densitate catodică a curentului de 0,1...0,3 A/dm², iar epurarea finală - prin prelucrarea consecutivă anaerobă și aerobă.

30 Rezultatul invenției constă în aceea că prezența în soluție a magneziului sub formă ionică solubilă, care interacționează ușor atât cu compușii fosforului, cât și cu cei ai azotului, asigură trecerea acestora într-un precipitat greu solubil, amoniu-fosfatul de magneziu.

35 Totodată, procedul propus reduce consumul energiei în timpul electrolizei apei pentru producerea reagentului cu conținut de magneziu, în timp ce la stadiul procesului de electroflotație efectuat la curent cu densitatea mică, consumul de energie este minimal. Conținutul ridicat de sulfat de magneziu obținut prin procedul propus exclude diluarea apelor uzate și o poluare secundară a lor cu cloruri, ceea ce permite utilizarea precipitatelor obținute în calitate de îngrășământ. În afara de aceasta, apa epurată permite reutilizarea acesteia în scopuri tehnologice.

40 Utilizarea eluanților apelor reziduale în locul apei de mare în calitate de materie primă de bază permite lărgirea bazei și reducerea cheltuielilor pentru acest procedeu. Compușii magneziului sunt mereu prezenți în apele subterane și arteziene, care, împreună cu compușii calciului determină duritatea apei. Pentru dedurizarea ei se aplică pe larg metoda natriu-cationării bazată pe absorbția selectivă a bicarbonaților de calciu și magneziu pe cationit, în particular pentru magneziu conform reacției: $2[Cat]Na + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow [Cat]_2Mg + 2NaHCO_3$.

45 Regenerarea cationului după uzarea capacității sale de schimb se face cu o soluție de clorură de natriu (NaCl): $[Cat]_2Mg + 2NaCl \leftrightarrow 2[Cat]Na + MgCl_2$.

50 Reacții similare au loc și cu ionii de calciu. În consecință se formează eluați care, în funcție de compoziția inițială a apei conțin de la 10 până la 15 g/L de ioni de magneziu sub formă de clorură. Acești eluați sunt niște reziduuri neutilizate de către întreprinderi, aruncate în cantități mari în sistemele de canalizare de către centralele termoelectrice, cazangerii și de către alte întreprinderi industriale care folosesc apa dedurizată.

55 Soluția concentrată de sulfat de magneziu se obține prin metoda prelucrării eluaților cu o suspensie de 5...7% de hidroxid de calciu (lapte de var), în urma prelucrării se formează precipitatul hidroxid de magneziu: $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2$.

60 Precipitatul obținut în urma sedimentării și filtrării conține până la 25% $Mg(OH)_2$ și impurități de $CaCl_2$ și $Ca(OH)_2$. Precipitatul separat se introduce într-un vas de neutralizare, după care se dizolvă în acid sulfuric pentru ca $Mg(OH)_2$ să se transforme într-o soluție de sulfat de magneziu $MgSO_4$, iar $Ca(OH)_2$ să se transforme într-un precipitat $CaSO_4$ ușor separabil de soluție.

Soluția obținută în urma neutralizării se folosește pentru eliminarea din apele reziduale a fosfaților și a azotatului de amoniu.

În urma interacțiunii ionilor de magneziu, de fosfați, precum și a celor de amoniu, în apa tratată se formează un precipitat sub formă de suspensie ultradispersă, conform reacției generale: $\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}$.

Solubilitatea compusului MgNH_4PO_4 echivalează cu $2,5 \cdot 10^{-13}$, adică $K_s(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{NH}_4^+] = 2,5 \cdot 10^{-13}$, ceea ce leagă ionii de amoniu și ortofosfați într-un compus greu solubil în apă. Un pH optim pentru acest proces este de 7,0...8,5.

Poliacrilamida introdusă în apele reziduale în cantitate de 0,01...0,02 g/L, la etapa tratării apelor uzate, servește ca flocculant și contribuie la coagularea sub formă de flocoane a particulelor mecanice prin modificarea încărcăturii electrostatice. Poliacrilamida este un polimer cu legături de carbon cu masa moleculară de peste 5000 000. Introducerea polimerului îmbunătățește procesul de separare a precipitatului prin electroflotație și limpezirea apei pentru tratarea biochimică ulterioară.

Electroflotația poate fi efectuată în aparate cu curent continuu, densitatea curentului la catod fiind de 0,3...0,5 A/dm², în calitate de electrod stabil se utilizează cel din sticlă și grafit sau din titan, acoperit cu un strat de dioxid de ruteniu (anodes Horta), sau acoperite cu un strat subțire de platină. Micile bule de hidrogen eliberate în procesul de electroliză asigură alipirea particulelor mecanice ale precipitatului atât a magneziului amoniu fosfat, cât și a particulelor care se conțin în reziduurile lichide provenite de la complexele animaliere, acest fapt are loc datorită interacțiunii electrostatice și a altor factori, particulele fiind ridicate la suprafață, apoi, utilizând o racletă, sunt dirijate spre un colector a spumei și de concentrare a precipitatului. Pe lângă aceasta, poliacrilamida introdusă în apele reziduale supuse tratării nu are doar o funcție de flocculant, dar influențează în același timp și proprietățile electrostatice ale particulelor sedimentate, contribuind la ameliorarea procesului de electroflotație în ansamblu.

Pentru a preveni nămolirea electrozilor condiționată de schimbarea caracteristicilor procesului volt-ampere (reducerea tensiunii curentului electric și creșterea tensiunii la electrozi), se efectuează schimbări periodice de polaritate, stabilite pe cale experimentală. Procesul electroflotației este realizat destul de repede, în 2...5 minute.

Important în acest proces este de asemenea și faptul că concomitent cu procesul de electroflotație mai are loc și suprimarea microflorei patogene, și a bacteriilor de putrefacție în precipitatul separat. În consecință are loc diminuarea mirosurilor neplăcute, de aceea aceste sedimente deshidratate pot fi utilizate în calitate de îngrășăminte organo-minerale ale solului pentru creșterea culturilor furajere utilizând tehnologii binecunoscute.

Apele uzate tratate în acest mod pot fi supuse ulterior curățării după metoda anaerobă-aerobă.

Astfel se asigură atingerea obiectivelor propuse, și anume, creșterea eficienței tratamentului biochimic al apelor reziduale la complexele zootehnice, reducerea volumului consumului de energie, lărgirea gamei materiilor prime, reducerea prețului de cost al acestui proces, precum și asigurarea protecției mediului de deversările nocive.

Exemplu de realizare a invenției

Au fost tratate apele reziduale impurificate de la Complexul de creștere a porcilor SA „Moldsuinproduct” (or. Orhei, Republica Moldova), care conțin în stare inițială în rezervoarele primare 1440 mg/L de azotat de amoniu și 350 mg/dm³ de ioni de ortofosfat. Pentru eliminarea amoniului și defosfatare se utilizează soluția de sulfat de magneziu, obținută conform procedurii propusă din eluanții obținuți în urma proceselor de dedurizare a apei la CET-2 din Chișinău.

Pentru prelucrarea eluanților s-a folosit o suspensie de hidroxid de calciu de 5% (lapte de var), iar precipitatul format s-a decantat și s-a dizolvat în acid sulfuric și s-a obținut o soluție de sulfat de magneziu, după care în soluția rezultată s-a introdus poliacrilamidă cu următorul conținut, g/L:

sulfat de magneziu – 50 și poliacrilamidă – 0,1.

După aceasta în soluția obținută s-au introdus agitând încontinuu ape uzate într-o cantitate suficientă pentru a asigura cantitatea de ioni $[\text{Mg}^{2+}]$ față de conținutul de ioni de amoniu și de fosfat ($[\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}]$), în raport masic egal cu 5,2:1, pH-ul apelor uzate fiind de 8,5. Apoi apele reziduale astfel tratate au fost supuse electroflotației menținând în același timp intensitatea catodică a curentului la 0,3 A/dm². Pentru comparație testele au fost efectuate în conformitate cu condițiile soluției celei mai apropiate, folosind o soluție etalon cu conținut de magneziu care imita compoziția apei de mare. După deamonizarea și defosfatarea conform procedurii propuse și conform soluției celei mai apropiate, s-a efectuat curățarea definitivă a apelor uzate prin prelucrarea consecutivă anaerobă și aerobă. Analiza chimică a apei tratate la conținutul de azot amoniacal, a fosfaților, precum și a CCO (consumul chimic de oxigen), au fost efectuate prin metodele standard. Rezultatele analizei sunt prezentate în tabelul de mai jos.

MD 165 Z 2010.03.31

5

Condiții	Compoziția elementelor								
	Azotat de amoniu (NH_4^+), mg/L			Ortofosfați (PO_4^{3-})			CCO mgO_2/L		
	Conținutul înainte de tratare	După tratarea cu reactiv	După tratarea biochimică	Conținutul înainte de tratare	După tratarea cu reactiv	După tratarea biochimică	Conținutul înainte de tratare	După tratarea cu reactiv	După tratarea biochimică
Conform invenției	1440	32	1,5	350	12	0,5	18300	15050	17
Conform celei mai apropiate soluții	1440	215	35	350	62	5,6	18300	1790075	75

- După cum se poate observa din datele tabelului, epurarea apelor reziduale de la complexul de porcine de azot amoniacal și de fosfați, efectuată după procedeul propus a asigurat o curățare care este în concordanță cu legislația ecologică privind evacuarea apelor în bazinele acvatice, și anume sunt respectați următorii parametri impuși de către normative – ionii de NH_4^+ - 2 mg/L, PO_4^{3-} - 0,5 mg/L, CCO – 25 mgO_2/L , în timp ce în termenii propuși de soluția cea mai apropiată aceste cerințe nu sunt respectate.
- În același timp, compușii de azot amoniacal și ai fosfaților rămași în precipitatul separat în urma electroflotației corespund proprietăților și compoziției necesare pentru a fi utilizați în calitate de îngrășământ chimic organo-mineral.

(57) Revendicări:

- Procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice de azot amoniacal și fosfați, care include prelucrarea acestora cu o soluție cu conținut de magneziu, separarea precipitatului de magneziuamoniufosfat prin electroflotație și epurarea finală a fracției lichide, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție cu conținut de magneziu se utilizează eluați obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate la dedurizarea apei cu clorură de sodiu, care se prelucrează cu hidroxid de calciu de 5...7%, se decantează, iar sedimentul format se dizolvă în acid sulfuric, la soluția obținută de sulfat de magneziu se adaugă poliacrilamidă în următorul raport al componentelor, g/L: sulfat de magneziu 30...50 și poliacrilamidă 0,1...0,2, apele reziduale se prelucrează cu soluția obținută cu conținut de magneziu la un raport masic $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}]$ de (5,2...5,5) : 1 și pH = 7,0...8,5, electroflotația se efectuează la o densitate catodică a curentului de 0,1...0,3 A/dm², iar epurarea finală - prin prelucrarea consecutivă anaerobă și aerobă.

(56) Referințe bibliografice:

1. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды. Москва, Высшая школа, с. 161-164
2. Лукиных Н.А. и др. Методы доочистки сточных вод. Москва, Стройиздат, 1978, с. 129-130

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2009 0061		
(22) Data depozit: 2009.04.17		
(51) IPC: Int. Cl.: C02F 1/58 (2006.01) C02F 1/463 (2006.01) Titlul: Procedeu de epurare a apelor reziduale de la complexele zootehnice de azot amoniacal și fosfați		
(71) Solicitantul: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
I. Condiția de unitate a invenției satisface		
II. Minimul de documente consultate: MD 1993-2009, EA – 1996-2009		
III. Domeniul de documentare: epurarea apelor reziduale a) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: epurarea apelor reziduale, eluați cu conținut de magneziu, rășini schimbătoare, hidroxidul de calciu, poliacrilamidă, electroflotație		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
A	Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды. Москва, Высшая школа, с. 161-164	1
A	Лукиных Н.А. и др. Методы доочистки сточных вод. Москва, Стройиздат, 1978, с. 129-130	1
A	Калужный С.В., Данилович Д.А., Ножевникова А.Н. Анаэробная биологическая очистка сточных вод. Итоги науки и техники. Биотехнология, т. 29, ВИНТИ, Москва, 1991	1
A	MD 2771, F1,2005.05.31	1
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată		D – Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării		2010.12.01
Examinatorul		Bazarenco Tatiana