



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2000 00953**

(22) Data de depozit: **01.04.1999**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2007** BOPI nr. 5/2007

(30) Prioritate:

01.04.1998 GB 9807071.7;
07.08.1998 GB 9817295.0

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **GB 99/01026 01.04.1999**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 99/50182 07.10.1999**

(73) Titular:

• **ALCAN INTERNATIONAL LIMITED,**
1188 SHERBROOKE STREET WEST,
MONTREAL, QUEBEC H3A 3G2, CA

(72) Inventatori:

• **AZIZIAN FARID, 9 BENSON CLOSE,**
BICESTER, OXFORDSHIRE, GB

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

WO 96/37438

(54) **METODĂ DE TRATARE A APEI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de tratare a apei, constând în contactarea, pentru mai puțin de o oră, a apei care urmează a fi tratată, cu un produs de tratare a apei, care este un material sub formă de particule având o dimensiune medie a particulei de cel puțin 5 μm și o suprafață specifică de cel puțin 10 m^2/g ,

materialul sub formă de particule fiind alumină activată sau bauxită activată.

Revendicări: 3

Figuri: 3



1 Invenția se referă la o metodă de tratare a apei, în vederea îndepărtării materialelor
organice, cationi sau anioni și, în special, pentru îndepărtarea metalelor grele, As, Se sau F.

3 Deoarece limitele de evacuare a metalelor se restrâng, procedeele de adsorbție
pentru tratarea concentrațiilor ridicate a deșeurilor conținând metale, au devenit tot mai
5 atractive. Adsorbția dă posibilitatea îndepărtării multor metale într-un interval mai larg de pH
și până la nivele mult mai joase decât precipitarea. Suplimentar, adsorbția poate deseori
7 îndepărta metale complexate, care nu pot fi controlate prin procedee de tratare con-
venționale.

9 Un adsorbant prezent, de regulă, în procedeele de tratare a metalelor este un oxid
de fier amorf, numit ferihidrit. Un dezavantaj al unui astfel de tratament este că ferihidritul
11 formează un produs sub formă de pastă din care este greu să se recupereze apa purificată.
Pentru rezolvarea acestei probleme, s-a descris un produs de tratare a apei care constă din
13 nisip spălat, acoperit cu ferihidrit (M. Edwards și M. M. Benjamin, *Jnl. Water Poll Control Fed*,
Vol. 61, Part 9, 1989, pag. 1523-1533). Respectivul produs a fost testat și pentru îndepăr-
15 tarea arsenicului din apa potabilă (F G A Vagliasindi ș.a., *Proceedings Water Quality
Technology Conference*, Part 2, New Orleans, 12-16 Noiembrie 1995, pag. 1829-1853).

17 În Europa și USA, cantitățile admise de arsenic în apa potabilă au fost, sau în curând
vor fi, reduse de la 200 µg/l la 50 µg/l și la 20 sau 10 µg/l. Ca produs de tratare a apei pentru
19 îndepărtarea arsenicului, s-a propus alumina activată (**CA 2090989**). Particulele de alumina
activată sunt robuste și se separă ușor din apa tratată. Chiar dacă alumina activată este ea
21 însăși un adsorbant activ al arsenicului și a altor metale grele, există necesitatea unui
material mai bun. Astfel, în **WO 9637438**, sunt propuse compoziții pentru tratarea apei con-
23 ținând oxizi de lantan și alumina. Dar, oxizii de lantan sunt foarte scumpi pentru tratarea unor
volume foarte mari de apă.

25 Din lucrarea științifică "*Surface properties of Fe(OH)₃ adsorbent, prepared on
aluminium-oxide, I*", Hungarian Publication, Klara Polyak et al., University of Veszprem,
27 Department of Analytical Chemistry, jan. 1995, se cunoaște un material format din particule
de alumina și având o acoperire insolubilă de oxid feric hidratat, cu o dimensiune a parti-
29 culelor cuprinsă între 0,5 și 1,6 µm și aria suprafeței specifice a particulelor de 180 m²/g,
acesta fiind folosit la epurarea apelor contaminate cu arsen.

31 Documentul citat, dezvăluie și metoda de obținere a materialului menționat, aceasta
constând în acoperirea particulelor de alumina activată, cu un precipitat de Fe(OH)₃, prin
33 imersarea acestora într-o soluție de FeCl₃.

Metoda conform invenției înlătură dezavantajele celor cunoscute prin aceea că acea-
35 sta cuprinde contactarea, pentru mai puțin de o oră, a apei care urmează a fi tratată, cu un
produs de tratare a apei care este un material sub formă de particule având o dimensiune
37 medie a particulei de cel puțin 5 µm și o suprafață specifică de cel puțin 10 m²/g, materialul
sub formă de particule fiind alumina activată sau bauxită activată.

39 Metoda de tratare a apei, conform invenției, utilizează un material sub formă de par-
ticule, având dimensiunea medie a particulei cuprinsă între 100 și 5000 µm și suprafața
41 specifică, de cel puțin 100 m²/g.

De preferință, materialul sub formă de particule este poros și poate avea pori
43 deschiși, pori închiși sau de ambele tipuri. Produsul artificial, format din materialul sub formă
de particule este, de regulă, cilindric sau sub formă de brichete.

45 Materialul sub formă de particule este, de preferință, nemetalic și este un material
anorganic sau mineral. Materialele preferate care pot avea funcția predominantă de substrat
47 pentru acoperire cu fier feric, includ zeoliți, ferierită, mordenit, sodalit, argilă sub formă de

RO 121424 B1

bare și argile activate. Preferate sunt materialele pe bază de alumină, incluzând alumina și bauxita. Materialul sub formă de particule, sau produsul artificial format din acesta, este de preferință robust, rezistent la sfărâmare și nu poate forma o pulbere fină sau o pastă în timpul utilizării.	1 3
Particulele individuale în materialul sub formă de particule, care pot fi conglomerate de particule fine, trebuie să fie suficient de mari pentru a fi ușor separabile din apa tratată. Particulele individuale pot fi de finețe cu dimensiunea medie de 5 μm sau 10 μm , chiar dacă particulele grosiere sunt mult mai ușor de separat din apa tratată. De preferință, particulele individuale au o dimensiune medie de 100 μm până la 5000 μm , de exemplu de la 200 μm până la 1000 μm .	5 7 9
Acestea pot fi formate prin aglomerare sau peletizare sau sfărâmare.	11
Materialul sub formă de particule utilizat în prezenta invenție poate fi trihidratul de alumină ca cea produsă prin procedeul Bayer, sau alumina calcinată.	13
De preferință, este utilizată alumina activată, un produs format prin încălzirea trihidratului de alumină, la 300...800°C. Alumina activată are avantajul unei suprafețe specifice mai mari. Astfel, de exemplu, produsul comercial AA400G, are o suprafață specifică de 260...380 m^2/g . Ca alternativă, mediu poros poate fi bauxita, sau alt mineral conținând alumină cum ar fi zeolitul, argila sau hidrotalcitul. Conținutul de produse nevolatile din bauxită reprezintă de la 40 sau 50...95% în greutate din alumină împreună cu de la 3 sau 5...25% în greutate de oxid feric. Bauxita activată este un material preferat care poate fi format prin încălzirea mineralului la o temperatură în intervalul 300...800°C și, de regulă, are o suprafață specifică de la 100 sau 150...200 m^2/g . Deoarece conținutul de fier al bauxitei este prezent în, mai degrabă decât pe, suprafața particulei, în general, nu este considerată ca parte a acoperirii insolubile de fier feric a acestei invenții.	15 17 19 21 23
Materialele sub formă de particule având o suprafață specifică mare prezintă o capacitate ridicată pentru adsorbția impurităților și îndepărtarea acestora din apă. Produsul de tratare a apei conform invenției are, de preferință, o suprafață exterioară specifică de 1,0...400 m^2/g , de exemplu cel puțin 10 m^2/g , în mod particular cel puțin 100 m^2/g .	25 27
Materialul sub formă de particule poate fi prevăzut cu o acoperire de fier feric insolubilă, precipitată prin imersarea acestuia într-o soluție ferică, de exemplu o soluție apoasă de sulfat feric sau de clorură ferică. Apoi, apa este îndepărtată prin evaporare sau printr-o altă modalitate și produsul este uscat la temperatură ridicată, de exemplu la 50...500°C, de preferință 50...200°C, pentru a transforma sărurile ferice într-o acoperire de fier feric insolubilă, probabil un oxid feric hidratat sau ferihidrat. Tehnica de preparare descrisă în referința lui M. Edwards, menționată mai sus, este adecvată. Acoperirea de fier feric poate constitui de la 0,01% la 50%, de preferință 0,1% la 10%, în greutate produs de tratare a apei.	29 31 33 35 37
O metodă alternativă de realizare a unui material acoperit, aflat sub formă de particule, care s-a găsit a fi deosebit de adecvată pentru operare pe scară largă, este următoarea: alumina având un grad adecvat de activare(cum ar fi AA400G 28-48 mesh), este saturată într-o soluție ferică, de exemplu clorură ferică sau de preferință sulfat feric cu agitare periodică timp de până la aproximativ 6 h. Se adaugă soluție de hidroxid de sodiu pentru a definitiva hidroliza și a forma o acoperire insolubilă de oxid de fier feric hidratat pe alumina activată, folosind un pH-metru pentru a controla pH-ul la 7,5...8. Produsul se spală pentru a îndepărta tot materialul fin și se usucă la temperatura camerei sau la temperatură ridicată.	39 41 43 45
O metodă alternativă de obținere a unui produs de tratare a apei conform invenției, cuprinde tratarea unui minereu feros cu un lichid acid, astfel încât să se extragă fierul din minereu și apoi creșterea pH-ului lichidului astfel încât să se formeze o acoperire de fier	47

1 feric, precipitat pe suprafața minereului. De exemplu, minereul poate fi tratat cu acid clor-
hidric la un pH de aproximativ 3, și pH-ul este mărit în continuare până la aproximativ 7, cu
3 hidroxid de sodiu. Produsul rezultat este filtrat, spălat și uscat, de preferință, la temperatură
ridicată ca mai sus.

5 Produsul de tratare a apei, este un minereu feros având o acoperire de fier feric
precipitat pe suprafața sa. De preferință, minereul este bauxita, în mod particular bauxita
7 activată.

După cum se demonstrează în exemplele care urmează, produsul de tratare a apei,
9 conform prezentei invenții are o combinație de proprietăți folositoare: excelentă capacitatea
și aviditatea pentru adsorbția rapidă a impurităților anorganice din apa care trebuie tratată;
11 este un material robust care se separă ușor din apa tratată și poate fi tratat pentru recupe-
rarea impurităților anorganice, permițând astfel reutilizarea fără pierderea structurii.

13 Metoda de tratare a apei, conform invenției, cuprinde contactarea apei care trebuie
tratată, cu produsul de tratare a apei descris în prezenta invenție, urmată de recuperarea
15 apei tratate conținând o concentrație redusă de material organic, cation sau anion, în mod
particular cel puțin un metal greu, sau As sau Se sau F. Tratarea discontinuă, de regulă,
17 presupune agitarea apei care trebuie tratată cu o cotă parte de produs de tratare a apei,
cantitate care este aleasă în scopul realizării gradului dorit de purificare a apei într-un timp
19 dat, de regulă mai puțin de 1 h. Sunt, de asemenea, posibile metode continue, după cum se
cunoaște din stadiul tehnicii.

21 Condițiile optime pentru îndepărtarea materialelor organice și a materialelor anorga-
nice sunt în general diferite. În funcție de natura impurității care trebuie îndepărtată, poate
23 fi avantajoasă ajustarea pH-ul apei pentru a îmbunătăți performanța produsului de tratare a
apei. Astfel, de exemplu, arsenicul este cel mai bine îndepărtat la un pH de 5 la 7, de
25 preferință 5,5, în timp ce fluorura este cel mai bine îndepărtată la un pH de 6 la 8, de
preferință 7.

27 **Exemplul 1. Procedeu de dopare**

Ca soluții de sare ferică, inițial au fost utilizate clorură și sulfatul. Atât soluțiile de
29 clorură ferică, cât și cele de sulfat feric sunt clasificate din punct de vedere al calității pentru
apă potabilă, ca fiind adecvate în tratarea apei potabile. Soluția de clorură ferică a fost sub
31 formă de 10,58 w% ion Fe și soluția de sulfat feric a fost de 12,0 w% ion Fe.

Alumina activată AA400G (dimensiune 28 x 48 mesh; 0,3...0,6 mm) a fost dopată în
33 soluții de sare ferică conform următoarelor probe:

35 *Proba 1:* 9,5 g concentrat de clorură ferică s-a diluat până la 1000 ml cu apă distilată.
La această soluție s-au adăugat 1000 g de AA400G și suspensia s-a agitat pentru a asigura
o acoperire uniformă de sare pe alumina. Când alumina a preluat (adsorbit) tot lichidul, a fost
37 transferată într-o tavă și uscată într-o etuvă la 160°C, timp de 3 h. După acest timp de
uscarea, toate probele au avut curgere liberă. După uscarea, probele au fost spălate pentru a
39 îndepărta praful de pe suprafața acestora. De preferință, ele sunt apoi imersate în soluție
apoasă de carbonat de sodiu, timp de 24 h, pentru a asigura hidroliza aproape completă a
41 sării ferice și pentru a preveni orice îndepărtare prin spălare a sării de fier. Produsul conține
aproximativ 0,15% în greutate Fe ca Fe₂O₃.

43 *Proba 2:* 47,2 g concentrat de clorură ferică s-a diluat până la 1000 ml cu apă
distilată. La această soluție s-au adăugat 1000 g de AA400G și suspensia s-a agitat pentru
45 a asigura o acoperire uniformă de sare pe alumina. În continuare, s-a procedat la fel ca la
Proba 1. Produsul conține 0,61% în greutate Fe ca Fe₂O₃.

RO 121424 B1

<i>Proba 3:</i> 8,3 g concentrat de sulfat feric s-a diluat până la 1000 ml cu apă distilată. La această soluție s-au adăugat 1000 g de AA4OOG și suspensia s-a agitat pentru a asigura o acoperire uniformă de sare pe alumina. În continuare, s-a procedat la fel ca la Proba 1. Produsul conține aproximativ 0,15% în greutate Fe ca Fe_2O_3 .	1
<i>Proba 4:</i> 41,2 g concentrat de sulfat feric s-a diluat la 1000 ml cu apă distilată. La această soluție s-au adăugat 1000 g de AA4OOG și suspensia s-a agitat pentru a asigura o acoperire uniformă de sare pe alumina. În continuare, s-a procedat la fel ca la Proba 1. Produsul conține 0,63% în greutate Fe ca Fe_2O_3 .	3
<i>Proba 5:</i> 412 g concentrat de sulfat feric s-a diluat până la 1000 ml cu apă distilată. La această soluție s-au adăugat 1000 g de AA4OOG și suspensia s-a agitat pentru a asigura o acoperire uniformă de sare pe alumina. În continuare, s-a procedat la fel ca la proba 1. Produsul conține 6,0% în greutate Fe ca Fe_2O_3 .	5
<i>Experimente de testare</i>	7
a) Testul efectuat într-un vas a fost condus la temperatura camerei ($\sim 20^\circ\text{C}$). Materialele sub formă de particule, care au fost utilizate, au inclus alumina activată AA4OOG și AA4OOG dopată cu fier, conform procedurilor menționate mai sus. O cantitate prestabilită de material sub formă de particule, într-un interval de 0,05 g, 0,1 g, 0,5 g și 1 g, s-a cântărit într-un balon Erlenmeyer de 250 ml prevăzut cu un agitator magnetic. La acesta, s-au adăugat 200 ml de apă brută (apă contaminată) și s-a agitat magnetic timp de 10 min până la câteva zile. După agitare, soluțiile s-au filtrat folosind filtre cu membrană de 0,2 μm .	9
b) 5 g material sub formă de particule s-au plasat într-un balon prevăzut cu agitator magnetic. La acesta, s-au adăugat 1000 ml apă brută (apă contaminată) și s-a agitat magnetic timp de 1 h, timp în care, la intervale de 1, 5 și 10 min, s-au prelevat probe și s-au filtrat folosind membrane filtrante de 0,2 μm .	13
<i>Analize</i>	15
Arsenicul în soluție s-a măsurat prin spectrometrie de absorbție atomică (metodă de absorbție atomică cu generarea de hidrură), care poate detecta urme la limita de 2 $\mu\text{g/l}$, sau în condiții favorabile 0,5 $\mu\text{g/l}$.	17
Exemplul 2. Utilizarea de alumina activată acoperită cu oxid de fier pentru îndepărtarea fluorurii	19
Pentru examinarea eficienței aluminei activate, acoperită cu oxid de fier, la îndepărtarea fluorurii, comparativ cu alumina activată netratată, au fost efectuate următoarele teste.	21
1. S-a preparat o soluție conținând ~ 20 mg/l F și analizat din punct de vedere al concentrației de fluorură folosind un electrod ion selectiv.	23
2. 0,05 g, 0,1 g și 0,5 g probe de diferite materiale sub formă de particule s-au introdus în rezervoare.	25
3. S-a adăugat la fiecare rezervor 200 ml soluție de fluorură.	27
4. Folosind agitatoare magnetice, rezervoarele s-au agitat peste noapte, la temperatura camerei.	29
5. Aproximativ 50 ml suspensie s-au preluat cu seringă din fiecare rezervor și s-au filtrat.	31
6. Concentrația de fluorură din fiecare soluție filtrată s-a analizat folosind un electrod ion selectiv.	33
Mediile testate au fost:	35
- AA400G - alumina activată accesibilă comercial.	37
- Proba 2	39
- Proba 4	41
- Proba 5.	43
	45
	47
	49

Rezultate

Concentrația de fluorură inițială a fost 21 mg/l F. Rezultatele prezentate în tabelul de mai jos sunt concentrații finale de F în mg/l.

	Adăugare de material sub formă de particule		
	0,05 g	0,1 g	0,5 g
AA400G	19,5	19,0	17,3
Proba 2	15,9	11,9	12,5
Proba 4	19,0	18,1	13,2
Proba 5	19,3	18,1	11,4

Concluzii

Utilizarea de alumina activată acoperită cu fier, a dat posibilitatea îndepărtării mai bune a fluorurii, comparativ cu alumina activată netratată, în mod particular, la niveluri de adăugare medii, de 0,1 g și mai mari. Creșterea cantității de oxid de fier prezente pe suprafața aluminei activate a mărit cantitatea de fluorură îndepărtată.

Exemplul 3. Un experiment de testare efectuat într-un vas, s-a realizat ca în exemplul 1. Apa testată a fost apă reziduală conținând 26 mg/l arsenic. Materialele sub formă de particule testate au fost produsul probei 5 (exemplul 1 conținând 6,0% în greutate Fe ca Fe_2O_3), denumit AAFS50, și (pentru comparație) alumina activată comercială AA400G. 1,5 g sau 2 g material sub formă de particule, s-au menținut în contact cu 200 ml apă reziduală timp de 30 sau 60 min. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1 de mai jos.

Tabelul 1

Îndepărtarea arsenicului din apa reziduală folosind alumina activată acoperită cu fier

Mediu	greutatea materialului sub formă de particule (g)	Timp de contact (min)	Concentrația finală de arsenic (mg/l)
AAFS50	1,5	30	0,58
AA400G	1,5	30	3,32
AAFS50	2	60	0,35
AA400G	2	60	0,78

Exemplul 4. S-au efectuat experimente de testare într-un vas după cum s-a descris în exemplul 1, folosind apă de puț conținând o concentrație inițială de arsenic de 14,7 $\mu\text{g/l}$. 200 ml probă de apă s-au agitat cu diferite cantități de material sub formă de particule, la diferiți timp de contact. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Îndepărtarea arsenicului din apa de puț folosind alumină activată AA400G sau AAFS50
acoperit cu oxid de fier

Greutatea materialului sub formă de particule (g)	Timp de contact (min)	AA400G Concentrația finală de arsenic (μg/l)	AAFS50 Concentrația finală de arsenic (μg/l)
0,1	10	4	≤0,5
0,1	20	2	≤0,5
0,1	30	1,7	≤0,5
0,1	60	0,6	≤0,5
0,1	960	0,5	≤0,5
0,5	10	0,97	≤0,5
0,5	20	≤0,5	≤0,5
0,5	30	≤0,5	≤0,5
0,5	60	≤0,5	≤0,5
0,5	960	≤0,5	≤0,5
1	10	0,56	≤0,5
1	20	≤0,5	≤0,5
1	30	≤0,5	≤0,5
1	60	≤0,5	≤0,5
1	960	≤0,5	≤0,5

Exemplul 5. S-au realizat experimente de testare în vas după cum s-a descris mai sus, folosind apă de-ionizată tratată cu aproximativ 31 la 33 μg/l arsenic ca arsenat de sodiu. Cele două materiale sub formă de particule au fost cele descrise anterior, alumină activată AA400G, și alumină activată acoperită cu oxid de fier AAFS50. Diferite cantități din fiecare material sub formă de particule (0,1 g, 0,5 g și 1,0 g) s-au agitat cu 200 ml de apă de testare, diferite perioade de timp (10, 20, 30, 60 min și 16 h (960 min)). Rezultatele sunt prezentate în fig. 1 și 2 însoțitoare, care prezintă concentrația finală de arsenic funcție de timpul de contact.

Exemplul 6. Experimentele de testare în vas s-au realizat după cum s-a descris mai sus, folosind apă de-ionizată tratată cu până la 1700 μg/l arsenic ca arsenat de sodiu. Cele două materiale sub formă de particule au fost cele descrise în exemplul 5 și s-au utilizat la 0,05 g material per 1000 ml soluție de arsenic și s-au agitat 960 min. Rezultatele sunt prezentate în fig. 3.

1

Revendicări

3

1. Metodă de tratare a apei, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde contactarea, pentru mai puțin de o oră, a apei care urmează a fi tratată, cu un produs de tratare a apei care este un material sub formă de particule având o dimensiune medie a particulei de cel puțin 5 μm și o suprafață specifică de cel puțin 10 m^2/g , sau un produs artificial format prin legarea unui astfel de material sub formă de particule și având o acoperire insolubilă de oxid feric hidratat, urmată de recuperarea apei tratate având o concentrație de As mai mică de 10 $\mu\text{g/l}$, materialul sub formă de particule fiind alumină activată sau bauxită activată.

5

7

9

11

2. Metodă de tratare a apei conform revedicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialul sub formă de particule are o dimensiune medie a particulei cuprinsă între 100 și 5000 μm .

13

3. Metodă de tratare a apei conform revedicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialul sub formă de particule are o suprafață specifică de cel puțin 100 m^2/g .

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01);

C02F 1/58 (2006.01);

C02F 1/62 (2006.01)

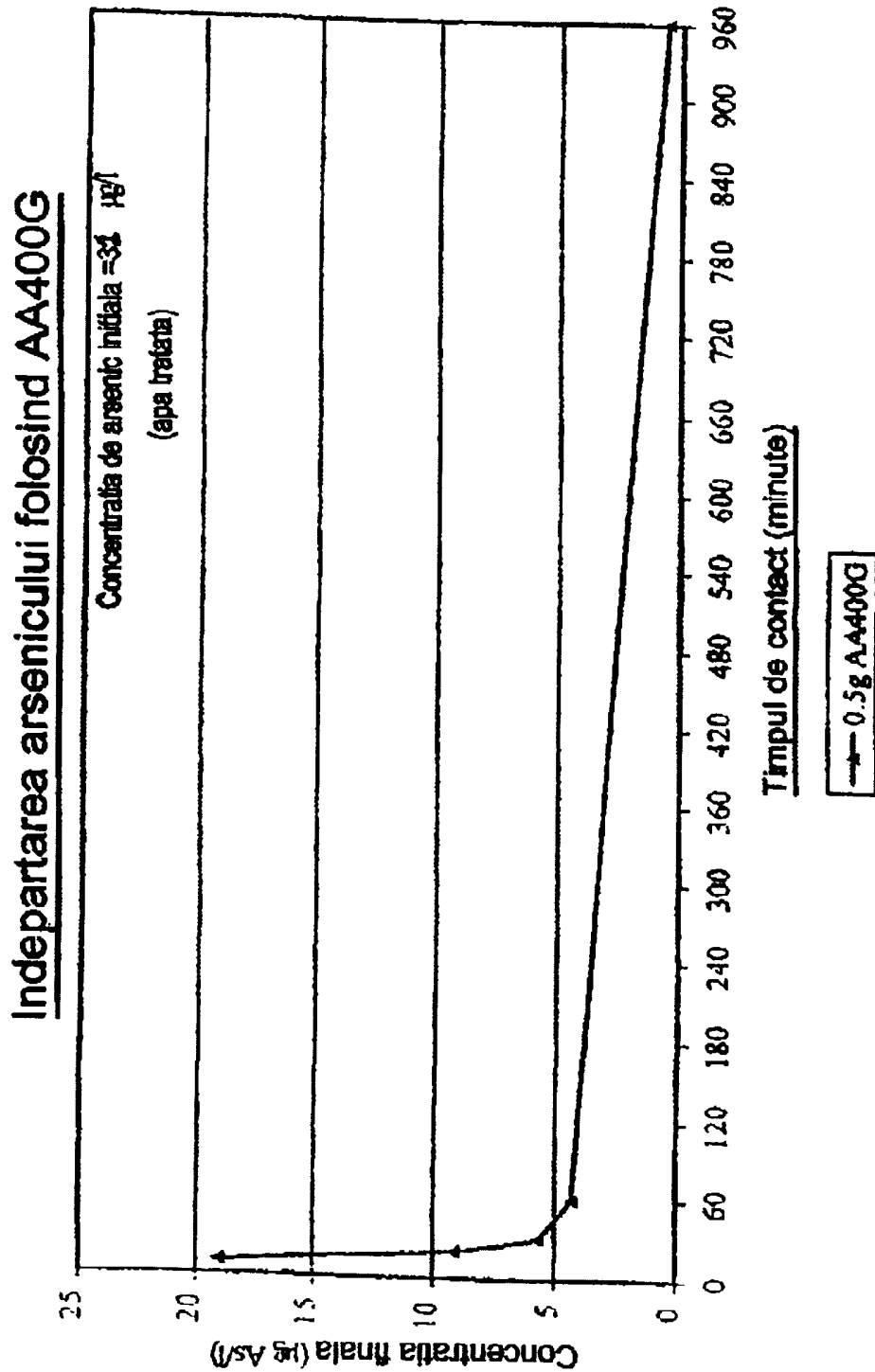


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01);

C02F 1/58 (2006.01);

C02F 1/62 (2006.01)

Indepartarea arsenicului folosind AA400G acoperit cu oxid de fier

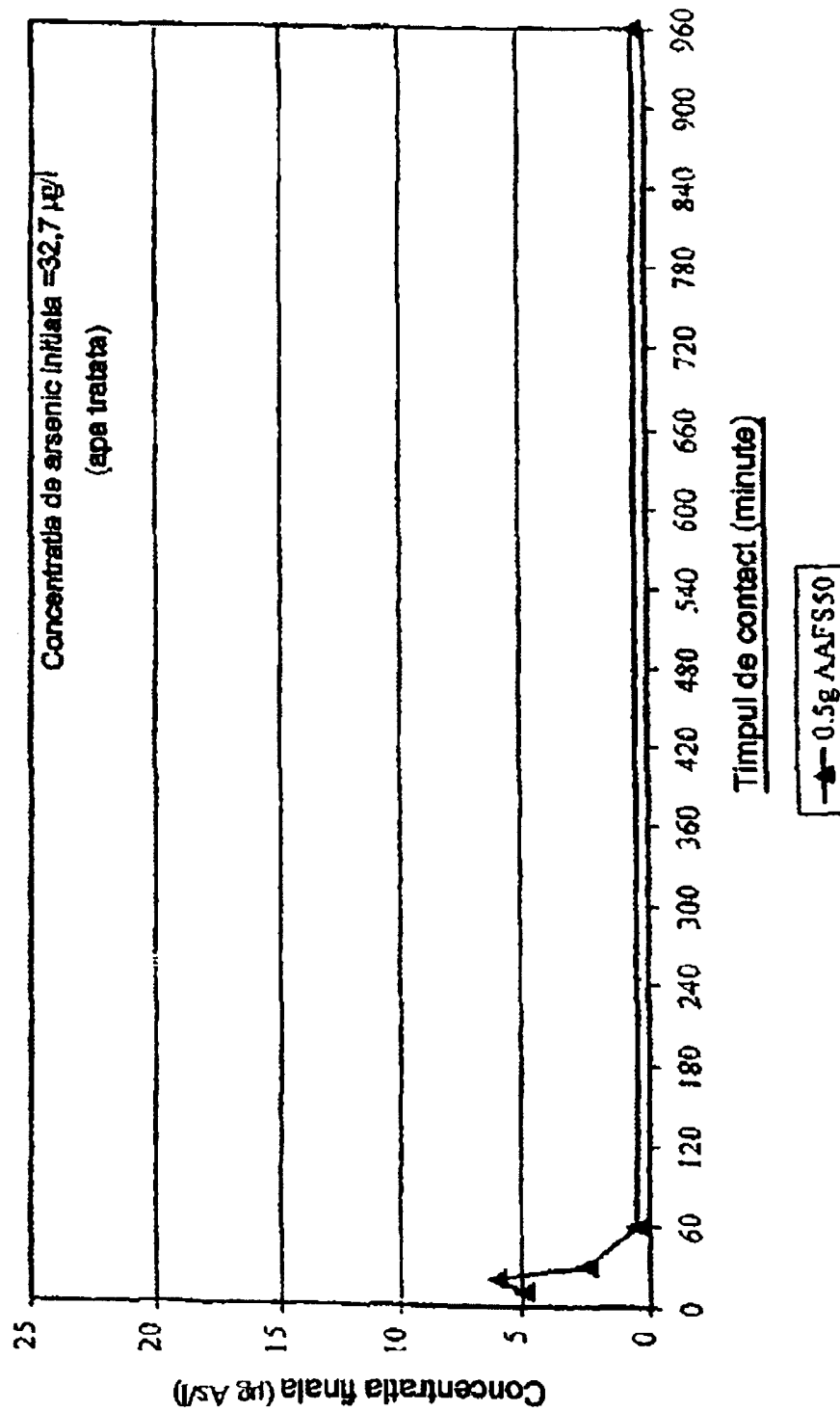


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01);

C02F 1/58 (2006.01);

C02F 1/62 (2006.01)

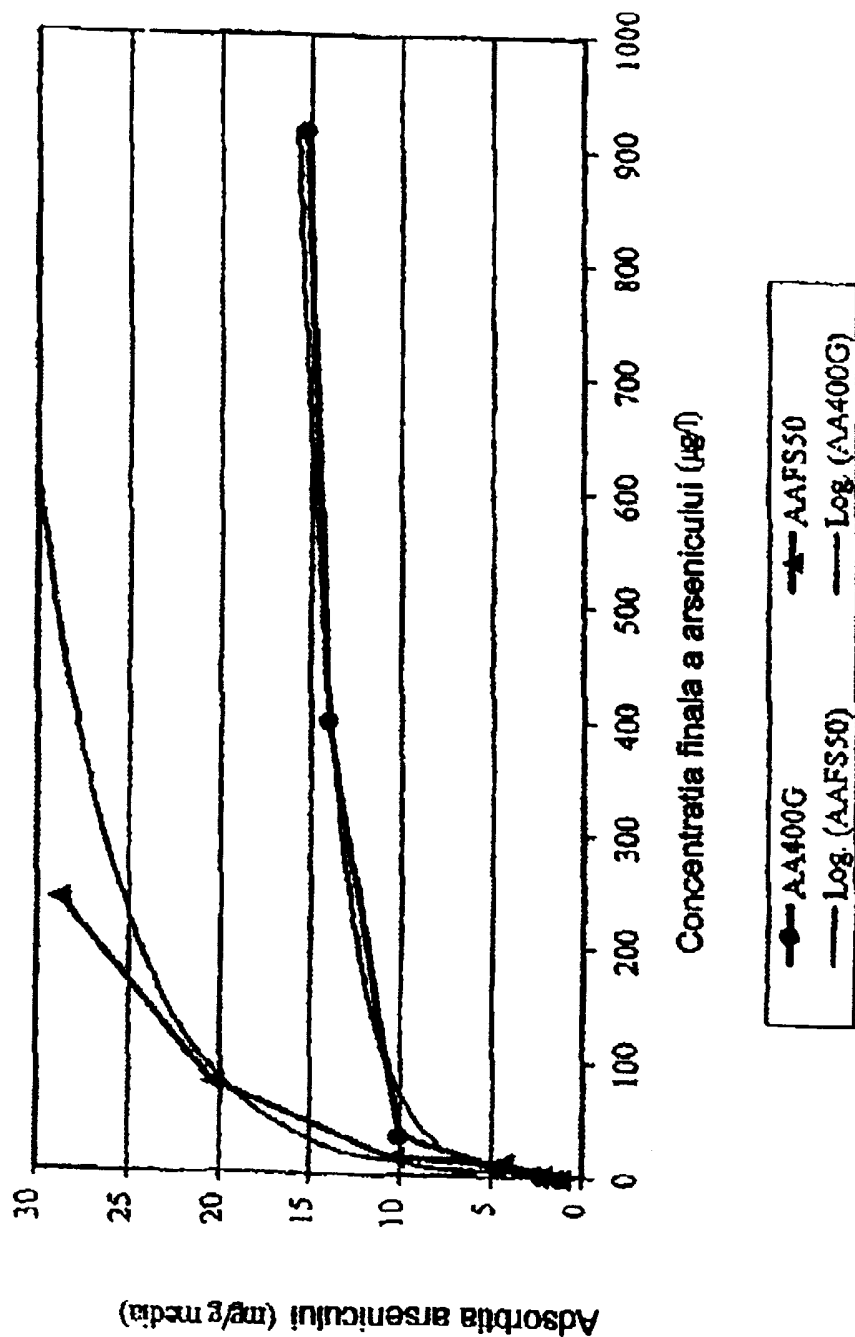
Izotermele comparative de adsorbție a arsenicului

Fig. 3

