



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00978**

(22) Data de depozit: **15.10.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2012 BOPI nr. **4/2012**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,**
BD. PROF. D. MANGERON NR. 67, IAȘI, IS,
RO

• **ȘUTEU DANIELA, STR. HAN TĂȚAR**
NR. 8, BL. 361, SC. A, ET. 7, AP. 20, IAȘI, IS,
RO;
• **ZAHARIA CARMEN, BD. REPUBLICII,**
BL. 8, SC. A, AP. 15, BUHUȘI, BC, RO;
• **MUREȘAN AUGUSTIN,**
STR. SFÂNTU LAZĂR NR. 49, BL. A 1-3,
SC. A3, ET. 3, AP. 10, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

(54) **PROCEDEU TEHNOLOGIC DE EPURARE A APELOR UZATE
TEXTILE FOLOSIND CA ADSORBANȚI DIFERITE TIPURI DE
CENUȘĂ SIMPLĂ ȘI MODIFICATĂ DE LA TERMOCENTRALE**

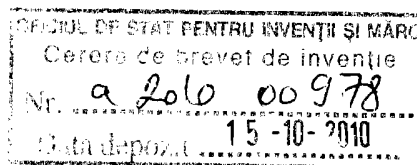
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor uzate din industria textilă. Procedeul conform invenției constă din tratarea apelor uzate având coloranți textili în concentrații de până la 500 mg/l, cu cenușă de termocentrală cu rol de adsorbant, în cantitate de 6...12 g/l de apă uzată, al cărei pH a fost corectat cu HCl 0,1 N sau cu lapte de var, în funcție de colorantul textil, la o temperatură de 19...25°C, sub agitare timp de

5...30 min, după care desfășoară faza de absorbție timp de 2...20 h, se separă fazele prin sedimentare sau filtrare-centrifugare, din care rezultă un supernatant și un filtrat care sunt prelucrate uzual, pentru deversare sau recirculare.

Revendicări: 1





PROCEDEU TEHNOLOGIC DE DECOLORARE A EFLUENȚILOR INDUSTRIALI TEXTILI FOLOSIND CA ADSORBANȚI DIFERITE TIPURI DE CENUȘĂ DE LA TERMOCENTRALE

Invenția se referă la un procedeu tehnologic de epurare care **propune adsorbția** ca treaptă tehnologică de bază urmată de separări solid/lichid și prelucrări ulterioare pertinente ale fazelor solide și lichide separate. Respectivul procedeu tehnologic este aplicabil direct în cazul efluenților generați în diferite sectoare ale procesului tehnologic de prelucrare și finisare a materialelor textile, mari consumatoare de apă industrială.

Prelucrarea industrială a materialelor textile este un proces complex, în cadrul căruia *finisarea chimică textilă* implică un mare consum de apă (aproximativ 100 m³/ tona de produs), utilizată în principal ca mediu de transport a coloranților, auxiliarelor și energiei termice. Datorită volumului efluenților, cât și faptului că circa 90 % din apa consumată se folosește pentru operații de pretratare, vopsire, imprimare și finisare), apele uzate generate de industria textilă au un grad ridicat de impurificare, astfel că această industrie reprezintă unul din cele mai poluante sectoare economice. Efluenții deversati, având compoziție variată și complexă, potențial periculoasă (i.e. diferiți coloranți reziduali, urme de auxiliari, resturi de pigmenți și materiale textile, etc.) impun aplicarea de procedee de depoluare [1-12] în vederea fie a recirculării în faza de prelucrare (micșorare încărcare efluent), fie a deversării legale, în limitele admise, în diferiți receptori (i.e. emisari naturali, rețea de canalizare). În ceea ce privește eliminarea poluanților din apele uzate provenite din industria textilă, din cauza prezenței acestora în amestec și în cantități extrem de variate în mediul poluat, este deosebit de dificilă elaborarea unor metode generale de epurare, fiind propuse scheme tehnologice dependente de compoziția și structura poluanților ca și de mediul din care provin [7, 13, 14]. Caracteristicile apelor uzate rezultate din procesele de finisare chimică textilă depind atât de natura procesului care le generează (încleiere, albire, vopsire, tratamente alcaline la cald, etc.), cât și de natura materialului textil supus finisării (bumbac, fibre proteice, poliamidice, etc.).

Chiar și în cadrul aceleiași întreprinderi textile pot apare modificări importante în ceea ce privește compoziția apelor uzate, determinate de schimbările intervenite în structura producției sau a restructurării procesului tehnologic.

În decursul timpului au fost implementate diferite metode de epurare ale acestui tip de apă uzată bazate pe procese fizice, chimice, biologice sau mixte (i.e. oxidare-reducere, floculare-coagulare, schimb ionic, ozonizare) [15-17]. Dezavantajele acestor metode care se aplică sunt legate de: consumul de reactivi chimici și de energie, complexitatea reglării și controlului operațiilor și proceselor unitare implicate în epurare, costurile relativ ridicate, etc. *Adsorbția* este una dintre metodele cu foarte bune rezultate în termeni de eficiență raportată la costuri. Principalele avantaje ale folosirii adsorbției ca proces unitar de bază în vederea obținerii de eficiențe ridicate de epurare (privind coloranți, conținut de compuși organici exprimat prin CCO, materii solide, mineralizare etc.) sunt: ușurința de operare, costurile de implementare reduse, posibilitatea utilizării adsorbantului în cantități, condiții de operare și tipuri corespunzătoare, selectabile și în funcție de structura coloranților prezenți [1, 3-12]. *Materialele adsorbante* utilizate pot fi incluse în categoria: cărbune activ, chitina, chitosan, rășini schimbatoare de ioni, poliamide, materiale polimerice anorganice [7,9,18,19]. Costul ridicat al procedeelelor lor de obținere a reorientat cercetările spre testarea materialelor ieftine și ușor de preparat, introduse în categoria “non-conventional” sau “low cost”, cum ar fi: (i) deșeuri industriale/agricole/gospodărești sau subproduse industriale/agricole (i.e. cenușă, nămol, rumeguș, fibre textile, ramuri de copac, coji, etc.) și (ii) materiale naturale (i.e. turba, cochilii de scoici, alge, lignină, lemn, etc.) [1, 3-12, 20-27]. Cenușa de la termocentrale este un astfel de material (“low cost” fiind un deșeu industrial) și este propus ca material adsorbant spre a fi utilizat sub formă de cenușă simplă în amestec sau nu cu var și/sau modificată prin procedee fizico-chimice.

Prin urmare, scopul invenției îl reprezintă utilizarea unui nou tip de material adsorbant, din categoria deșeurilor industriale, într-un procedeu cunoscut, în condiții optime de operare propuse și testate, pentru reținerea coloranților textili din efluenții industriali. Problemele pe care le rezolvă invenția constă în valorificarea unei categorii însemnate de deșeuri industriale și epurarea apelor uzate rezultate de la finisarea chimică textilă prin reținerea coloranților prezenți. Invenția are aplicabilitate în industria textilă, respectiv finisarea chimică textilă, dar și în industria de sinteză chimică a coloranților care eliberează cantități considerabile de efluenți industriali.

Treapta tehnologică (adsorbția coloranților pe cenuși și/sau cenuși modificate fizico-chimic și/sau amestecuri de cenușă și alte materiale anorganice (var)) conform invenției prezintă **urmatoarele avantaje:**

- ușurința de operare și posibilitate de aplicare directă în instalații sau construcții deja existente și funcționale,
- costuri reduse de preparare adsorbant,
- costuri reduse de operare în diferite regimuri (i.e. continue sau discontinue; statice sau dinamice),

- eficiențe ridicate de îndepărtare a coloranților și altor poluanți prioritari din apele uzate industriale textile (> 70 %),
- încadrare în limitele admise de calitate a apelor uzate epurate la deversare sau recirculare în procesul tehnologic etc.

Procedeul, conform invenției, constă în următoarele etape:

- în *prima etapă* are loc contactarea în regim cvasi-static a fazelor S/L și adsorbția: volume cunoscute de efluent apos încărcat cu substanțe chimice potențial poluante și cu materialul adsorbant solid, în prealabil cantărit și prelucrat corespunzător, cu rol de adsorbant (i.e. 6 - 12 g/L sorbent în toți efluenții testați care conțin coloranți textili) (Tabel 1 și 2). Atât efluentul cât și adsorbantul sunt inițial caracterizați (i.e. turbiditate, solide în suspensie (SS), culoare, CCO, CBO₅, ioni de metale grele, AOX, N total, P total, teste de toxicitate). Contactarea se realizează într-un bazin dreptunghiular, prevăzut superior cu un ștuț de admisie / evacuare fază lichidă (apă uzată influentă și apă epurată) și unul la partea inferioară pentru evacuarea materialului solid epuizat (încărcat cu substanțe poluante adsorbite). Timpul de contact este cel rezultat în urma studiilor de optimizare a procesului de adsorbție (i.e. minimum 120 minute, dar de obicei timp de 6 ore sau 20 ore), iar condițiile de operare sunt alese după cum urmează: temperatura de lucru se alege cea ambiantă (19-25 °C); regimul de agitare poate fi discontinuu (timp scurt de agitare, 1-4 minute, la intervale de timp de 30 minute) sau de o agitare inițială timp de 5-10 minute urmată de stoparea oricărei agitări; pH-ul optim adsorbției se controlează și reglează funcție de caracteristicile efluentului textil (i.e. pH acid având valoarea de cele mai multe ori de 4 sau 1-2 funcție de tipul de colorant textil prezent în efluent);
- în *a doua etapă* se realizează separarea prin sedimentare și/sau filtrare-centrifugare a fazelor S/L, urmată de analiza supernatantului sau filtratului (i.e. apei epurate) și sedimentului, precum și prelucrarea ulterioară a fazei apoase (i.e. oxidare avansată omogenă folosind reactiv Fenton - apă oxigenată și sulfat feros, sau radiație UV, cu/fără reglarea pH-ului înainte de deversare sau recirculare [2]) precum și a materialului solid încărcat cu substanțe colorate (i.e. folosire la obținere de materiale compozite sau incinerare după uscare și recuperare materiale utile). Eficiența procesului de epurare propus este foarte ridicată și este prezentată sintetic în Tabelul 3.

Tabel 1 Principalele caracteristici ale adsorbantului solid testat

Adsorbant	Caracteristici
Cenușă de la cărbune fără și cu cărbune adaos:	Caracterizarea chimică a cenușii de la arderea cărbunelui la societatea CET IASI - Romania a fost efectuată urmând standard SR EN 450-1:2006 iar suprafața specifică a fost determinată folosind permeabilimetrul - Blaine
Cenușă de la cărbune cu cărbune (cenușă+C)	Compoziția a avut următoarele caracteristici (%): 51,83 SiO ₂ ; 22,62 Al ₂ O ₃ ; 3,44 Fe ₂ O ₃ ; 7,52 CaO; 1,075 MgO; 2,312 SO ₃ . Alte caracteristici au fost: 7,483 % pierdere la ardere 700 °C; 12,580 % pierdere la ardere 1200°C – pierdere totală; 0,883 % umiditate la 105°C; 2155 densitate (kg/m ³); 0.75 - oversize 0.04 (fracție

	masică); suprafață specifică Blaine de 3298 (cm ² /g).
Cenușă de cărbune fără cărbune (cenușă-C)	Compoziția a fost (%): 51,21 SiO ₂ ; 15,08 Al ₂ O ₃ ; 6,28 Fe ₂ O ₃ ; 5,21 CaO; 1,09 MgO; 1,18807 SO ₃ . Alte caracteristici au fost: 1,3 % pierdere la ardere 1200°C – pierdere totală; 0,446 % umiditate la 105°C; densitate de 2518 (kg/m ³); 0,1905 - oversize 0.04 (fracție masică); suprafață specifică Blaine de 4126 (cm ² /g).
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-1h; Ads-2h; Ads-3h; Ads-4h)	Au fost folosite diferite proporții din componenții de bază (în general, 3,75 var: 6,25 cenușă), într-un reactor cu agitare magnetică, la 70°C corespunzător unor timpi de amestecare/preparare diferiți (1 oră – Ads 1h; 2 ore – Ads 2h; 3 ore – Ads 3h, și 4 ore – Ads 4h). A fost folosit var cu 97,68 % CaO activ. La preparare, au fost folosite câte 10 g cenușă zburătoare/var (2/1) și de asemenea 90 mL apă demineralizată la temperatură specifică de operare.
Cenușă de cărbune modificată fizico-chimic: Eșantioane de cenușă zburătoare tratată cu NaOH, denumite 14-1 h (Z-14) și 16 – 2 h (Z-16)	Eșantioanele 14-1h (Z-14) și 16-2h (Z-16) au fost tratate la 873 K într-un cuptor electric prin amestecarea cenușii zburătoare cu NaOH solid într-un bol de platină (cenușă zburătoare/NaOH = 1/2), răcire timp de 11 ore, diluare cu 150 mL apă distilată și fierbere pentru cristalizare timp de 3 ore la T= 373 K.

Tabel 2 Coloranți textili prezenți în apele uzate textile

Nume / C.I.	Tip de colorant/ Masa moleculară, g/mol/ Lungime de undă maximă, λ _{max}
Brilliant Red HE-3B (Reactive Red 120)/ 25810 (BRed)	anionic, bifuncțional reactiv/1463 / 530 nm
Reactive Orange 16/ 17757 (RO)	anionic reactiv/617.54 /495 nm
Methylene Blue (Basic Blue 9)/ 52015 (MB)	cationic fenotiazinic /319.85 /660 nm
Rhodamine B (Basic Violet 10)/45170 (RhB)	cationic xantenic/479.2 /550 nm

Tabel 3 Eficiențele finale de epurare la aplicarea procedurii tehnologice propus

Adsorbant	Condiții de operare / Doze optime	Eficiența de epurare pentru diferiți coloranți textili, %	
		Adsorbție + Separare S/L prin sedimentare sau filtrare- centrifugare	La evacuare finală sau recirculare
Cenușă de cărbune cu cărbune (cenușă + C)	t= 19-25°C; pH= 4 (Bred); 1 (RhB, RO); 6 (MB) t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (20-150) mg/L Bred; (9,6-153,5) mg/L RhB; (19-134) mg/L MB; (24,7- 159,25) mg/L RO; C _{adsorbant} = 12 g/L (RhB); 8 g/L (Bred, MB); 6 g/L (RO); Regim staționar, cvasi- staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	RhB: > (32 – 35) Bred: > (22 – 25) RO: > (20 – 25) MB: > (61- 65)	RhB: > (65 – 80) Bred: > (50 – 75) RO: > (50 – 75) MB: > (91- 98)
Cenușă de cărbune fără cărbune (cenușă - C)	t= 19-25°C; pH= 4; t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (20- 150) mg/L; C _{adsorbant} = 8 g/L; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	Bred: > (23 – 25)	Bred: > (50 – 75)
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-1h)	t= 19-25°C; pH= 4 (Bred); 6 (MB); t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (20-150) mg/L Bred; (19-134) mg/L MB; C _{adsorbant} = 8 g/L; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	Bred: > (81 – 85) MB: > (69 – 72)	Bred: > (90 – 98) MB: > (90 – 98)
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-2h)	t= 19-25°C; pH= 4 (Bred); 6 (MB); t _{adsorbție} = 20 ore; C _{colorant} = (20-150) mg/L Bred; (19-134) mg/L MB; C _{adsorbant} = 8 g/L; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	Bred: > (50 – 54) MB: > (62 – 65)	Bred: > (65 – 94) MB: > (75 – 98)
Amestec var și	t= 19-25°C; pH= 4 (Bred); 6 (MB); t _{adsorbție} = 20	Bred: > (78 – 80)	Bred: > (85 – 98)

cenușă de cărbune (Ads-3h)	ore; $C_{\text{colorant}} = (20-150) \text{ mg/L}$ Bred; (19-134) mg/L MB; $C_{\text{adsorbant}} = 8 \text{ g/L}$; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	MB: > (72 – 75)	MB: > (80 – 98)
Amestec var și cenușă de cărbune (Ads-4h)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; pH= 4 (Bred); 6 (MB); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ ore; $C_{\text{colorant}} = (20-150) \text{ mg/L}$ Bred; (19-134) mg/L MB; $C_{\text{adsorbant}} = 8 \text{ g/L}$; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	Bred: > (52 – 55) MB: > (63 – 65)	Bred: > (65 – 95) MB: > (73 – 95)
Cenușă de cărbune modificată fizicochimic (Z-14)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; pH= 1 (RO); 1,5 (Bred); $t_{\text{adsorbție}} = 20$ ore; $C_{\text{colorant}} = (24,7-159,25) \text{ mg/L}$ RO; (20-300) mg/L Bred; $C_{\text{adsorbant}} = 6 \text{ g/L}$; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	RO: > (16 – 20) Bred: > (43 – 45)	RO: > (70 – 95) Bred: > (65 – 95)
Cenușă de cărbune modificată fizicochimic (Z-16)	$t = 19-25^{\circ}\text{C}$; pH= 1; $t_{\text{adsorbție}} = 20$ ore; $C_{\text{colorant}} = (24,7-159,25) \text{ mg/L}$; $C_{\text{adsorbant}} = 6 \text{ g/L}$; Regim staționar, agitare intermitentă sau numai timp de 10 minute	RO: > (15 – 18)	RO: > (45 – 95)

Exemplu generalizat de experiment realizat: Volume de 25 mL de efluent textil conținând cantități variabile de colorant reactiv Roșu Briliant HE-3B (20-150 mg/L) sau alt colorant textil prezentat în Tabelul 2 și se aduc în contact cu probe de 0,2 g adsorbant (obținut prin încălzirea în cuptor, timp de 1 oră la 70°C a unui amestec de cenușă și var, 3,75 : 6,25 - var : cenusa, simbolizați Ads sau alt tip de adsorbant solid din Tabelul 1). Se corectează pH-ul la valoarea 4 sau la cea optimă indicată în Tabelul 3, prin adaos de soluție de HCl 0.1 N sau lapte de var. Sistemul se menține în contact, la temperatura la $19-25^{\circ}\text{C}$ sub agitare intermitentă, timp de 20 ore după care fazele se separă prin sedimentare și filtrare-centrifugare. Filtratul se analizează spectrofotometric la lungimea de undă caracteristică colorantului (Tabelul 2) în vederea stabilirii concentrației de colorant reținută, respectiv rămasă în faza lichidă. Se folosește în acest scop un spectrofotometru performant (de exemplu, cel folosit în laborator de tip UV-VIS Digital model S 104D/ WPA) și curba de etalonare a colorantului față de apă distilată ca martor sau soluție de referință (la lungimea de undă caracteristică colorantului, de exemplu 530 nm BRed). Gradul de reținere sau epurare a colorantului Roșu Briliant HE-3B a fost mai mare de 81 – 85 % după adsorbție și separare S/L, iar pentru ceilalți coloranți reținerile sunt indicate în Tabelul 3. După prelucrarea ulterioară a supernatantului și/sau filtratului rezultat în urma adsorbției, apelând la procedee de oxidare avansată fără sau cu neutralizare, eficiența de epurare a ajuns la (90 – 98 %).

REVENDICĂRI

Inventia *Procedeu tehnologic de decolorare a efluenților industriali textili folosind ca adsorbanți diferite tipuri de cenușă de la termocentrale* propune **adsorbția**, ca treaptă tehnologică propusă în procedeul tehnologic de epurare a apelor uzate textile folosind ca material adsorbant diferite tipuri de cenuși de la termocentrală se caracterizează prin reținerea coloranților textili prezenți în mediul apos în concentrații de până la 500 mg/L prin mecanism de adsorbție.

Procedeul a fost realizat în regim cvasi-static, care a presupus contactarea la temperatura ambiantă (19 – 25 °C) a volumelor de efluent textil (apă uzată) cu cantități bine definite de material adsorbant, un interval de timp de maxim 20 ore, urmată de separarea fazelor și analiza instrumentală (spectrofotometrică) a supernatantului/filtratului.