



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00728**

(22) Data de depozit: **18.09.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2013** BOPI nr. 9/2013

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. 3/2010

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUINȚEI NR.102,
COMUNA PANTELIMON, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **GHERGHE SÂNDICA-LILIANA,
ALEEA ILIOARA NR.1, BL.PM 29, SC.C,
AP.88, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VELEA TEODOR, STR.ZAMBILELOR
NR.6, BL.60, SC.1, ET.2, AP.5, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI
NR.15, SC.A, ET.6, AP.71, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 37182; RO 76234

(54) **PROCEDEU DE PURIFICARE A ACIDULUI SULFURIC UZAT
ȘI VALORIFICAREA LUI SUB FORMĂ DE GIPS PUR**



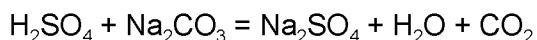
Invenția se referă la un procedeu de purificare a acidului sulfuric uzat și valorificarea acestuia sub formă de gips pur, destinat utilizării în domeniul industriei materialelor de construcții.

În procedeele convenționale de tratare a bateriilor uzate, acidul uzat scurs din baterii este neutralizat și generează atât pierderi, cât și poluarea mediului, prin nămolul rezultat la neutralizare, care se depune pe halde. Acest nămol conține sulfat de calciu impur, cu structură cristalină inadecvată valorificării.

În toate aceste tehnologii nu este însă rezolvată ecologic și economic tratarea și valorificarea acidului sulfuric rezultat la scurgerea și/sau dezmembrarea bateriilor uzate.

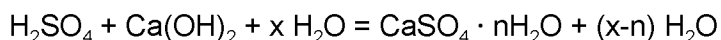
Procedeu clasic de tratare a acidului sulfuric, scurs din baterii la unitățile de colectare sau la procesatorii pentru reciclare care prelucrează baterii scurse, se face prin neutralizarea acidului în două variante:

- cu carbonat de sodiu, conform reacției:



sau

- cu lapte de var, conform reacției:



În care $n = \frac{1}{2} \dots 2$, în funcție de condițiile de reacție, care sunt urmărite cu mai multă sau mai puțină rigurozitate, în funcție de sistemul de stocare care se intenționează pentru produsul rezultat (șlam sau turta pe haldă).

Sulfatul de sodiu poate avea o valorificare comercială, prin concentrarea și purificarea soluțiilor, obținând sulfat de sodiu cristalizat, cu utilizare în industria detergentilor sau a hârtiei.

Datorită faptului că soluțiile sunt foarte diluate, sub 20%, concentrarea este scumpă, cu consumuri energetice mari. Aceste costuri ridicate pentru depoluare, în majoritatea cazurilor, afectează eficiența economică a întregului proces de reciclare a bateriilor uzate.

Pentru deșeurile solide care se depozitează în mediu pe halde de șlam sau halde pentru substanțe solide, trebuie avută în vedere atât calitatea substanțelor depozitate, cât și sistemul de depozitare, astfel încât să se respecte indicatorii de calitate ai solului, prevăzuți ca valori de referință în Ordinul MAPPM nr. 756/1997, pentru soluri cu folosință mai puțin sensibilă [**Ordinul MAPPM Nr. 756/1997 pentru soluri cu folosință mai puțin sensibilă**].

Problema care apare în cazul valorificării acidului sulfuric uzat constă în găsirea unui procedeu hidrometalurgic care să reducă în totalitate sau la minimum posibil gradul de poluare a mediului înconjurător cu deșeuri toxice (nămol, șlam), de obținere a unui produs finit valorificabil și care să fie eficient din punct de vedere economic. Valorificarea ca produs vandabil a acidului sulfuric rezidual din bateriile uzate este una dintre problemele cheie care trebuie rezolvate, în scopul ecologizării și eficientizării procesului de reciclare a bateriilor Pb - acid.

Între obiectivele principale ale noului procedeu fiind eliminarea pierderilor și a poluării, direcții posibile pentru purificarea și tratarea pentru valorificare a acidului sulfuric sunt:

- purificare prin sisteme cu membrane (de exemplu: nano filtrarea, electrodializa, dializa prin difuzie);
- precipitarea chimică cu formarea gipsului valorificabil;
- tratament biologic, prin care se biogenează H_2S .

RO 125292 B1

Tehnicile de electrodializă pot fi aplicate în scopul obținerii unui acid sulfuric purificat cu concentrația maximă de 20% H_2SO_4 , care se corectează până la 32% H_2SO_4 prin amestecarea cu acid concentrat și se utilizează la umplerea bateriilor noi.	1
Dintre procedeele avute în vedere pentru tratarea acidului sulfuric, cel cu perspectivele cele mai bune de aplicare industrială este cel de purificare prin precipitare chimică a impurităților și apoi valorificarea ca gips, pentru utilizare în industria materialelor de construcții.	3
Procedeul de purificare a acidului sulfuric uzat și valorificarea acestuia sub formă de gips pur, conform invenției, cuprinde următoarele faze (figura):	5
- precipitarea ionilor de metale grele și a arsenului sub formă de sulfuri;	7
- desulfurarea soluției rezultate după precipitarea ionilor de metale grele și a arsenului;	9
- neutralizarea acidului liber cu carbonat de calciu, cu obținerea de gips pur care să poată fi utilizat la fabricarea materialelor de construcții, cum ar fi cimentul și rigipsul;	11
- neutralizarea acidului liber cu hidroxid de calciu, cu obținerea unui gips impurificat ce va fi haldat.	13
Impuritățile care se găsesc în acid și trebuie îndepărtate în procesul de purificare sunt cuprul (40...60 ppm), stibiul (50...70 ppm) și arsenul (1...3 ppm). Precipitarea impurităților este controlată de potențialul redox. Arsenul, cuprul și stibiul pot fi precipitate, din soluția de acid sulfuric uzată, sub formă de sulfuri, cu randamente de peste 95% (conținuturile reziduale în soluție fiind : As < 1 ppm; Sb < 0,2 ppm; Cu < 0,2 ppm), atunci când procesul se desfășoară în următoarele condiții de lucru:	15
- agent de sulfurare: soluție sulfura de sodiu 90...130 g/l Na_2S (se mai pot utiliza soluții sulfura acidă de sodiu $NaHS$ sau hidrogen sulfurat;	17
- temperatura de lucru: 20...25°C;	19
- potențialul de oxido-reducere al soluției ORP < 100 mV.	21
În urma tratării soluției de acid sulfuric uzat cu soluție de Na_2S , după filtrare, se obțin:	23
- soluția de acid sulfuric care se prelucrează în continuare pentru îndepărtarea surplusului de Na_2S și H_2S , dizolvat în soluție;	25
- precipitatul de sulfuri.	27
După oxidarea cu perhidrol a sulfurii de sodiu și a hidrogenului sulfurat dizolvat în soluția de acid sulfuric, rezultă un acid cu < 6 ppm S^{2-} , la un ORP > 400 mV.	29
Experimentările privind prima treaptă de neutralizare a soluțiilor de acid sulfuric prin tratarea cu carbonat de calciu, cu obținerea unui gips pur s-au efectuat în următoarele condiții de lucru:	31
- pH-ul de neutralizare: <2;	33
- temperatura: 60...70°C;	35
- timp: 2-3 h;	37
Din punct de vedere chimic, probele de gips obținute în prima etapă de neutralizare se încadrează în clasa I, conform SR ISO 1587 (Piatra de gips pentru fabricarea lianților. Prescripții). Din punct de vedere mineralogic, difracția cu raze X a arătat ca în probele analizate a fost identificat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Caracteristicile fizico-mecanice ale cimenturilor realizate cu probele de gips obținute la neutralizarea acidului (neutralizare I) sunt comparabile cu cele ale cimenturilor realizate cu roca de gips. Prin urmare, gipsurile provenite de la tratarea componentilor lichizi rezultați în procesele de reciclare a bateriilor Pb-acid pot fi folosite în industria cimentului ca adaos regulator de priză.	39
Rezultatele experimentale, obținute la treapta a II-a de neutralizare, au pus în evidență următoarele:	41
- concentrația impurităților în apa de proces scade sub 0,1 ppm, atunci când neutralizarea soluției slab acide se face la pH > 8. La acest pH, are loc precipitarea hidrolitică în totalitate a Fe, Sb, Cd, Pb, Zn și Ni;	43
	45
	47
	49

1 - după filtrare, s-a obținut un gips impur care conține circa 3,09% Fe, acesta
neîncadrându-se în standardul SR ISO 1587. Acesta este un subprodus care nu are valoare
3 economică și se haldează. De precizat că doar 8% din cantitatea de gips obținută se
haldează, restul de 92% reprezentând gips pur, ce se poate utiliza la fabricarea materialelor
5 de construcții.

Prin aplicarea unei astfel de tehnologii, acidul uzat din baterii nu va mai fi transformat
7 într-un nămol nefolositor, care se depune pe halde, poluând solul, ci într-un produs valoros.

Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției, conform fluxului tehnologic
9 prezentat în figură.

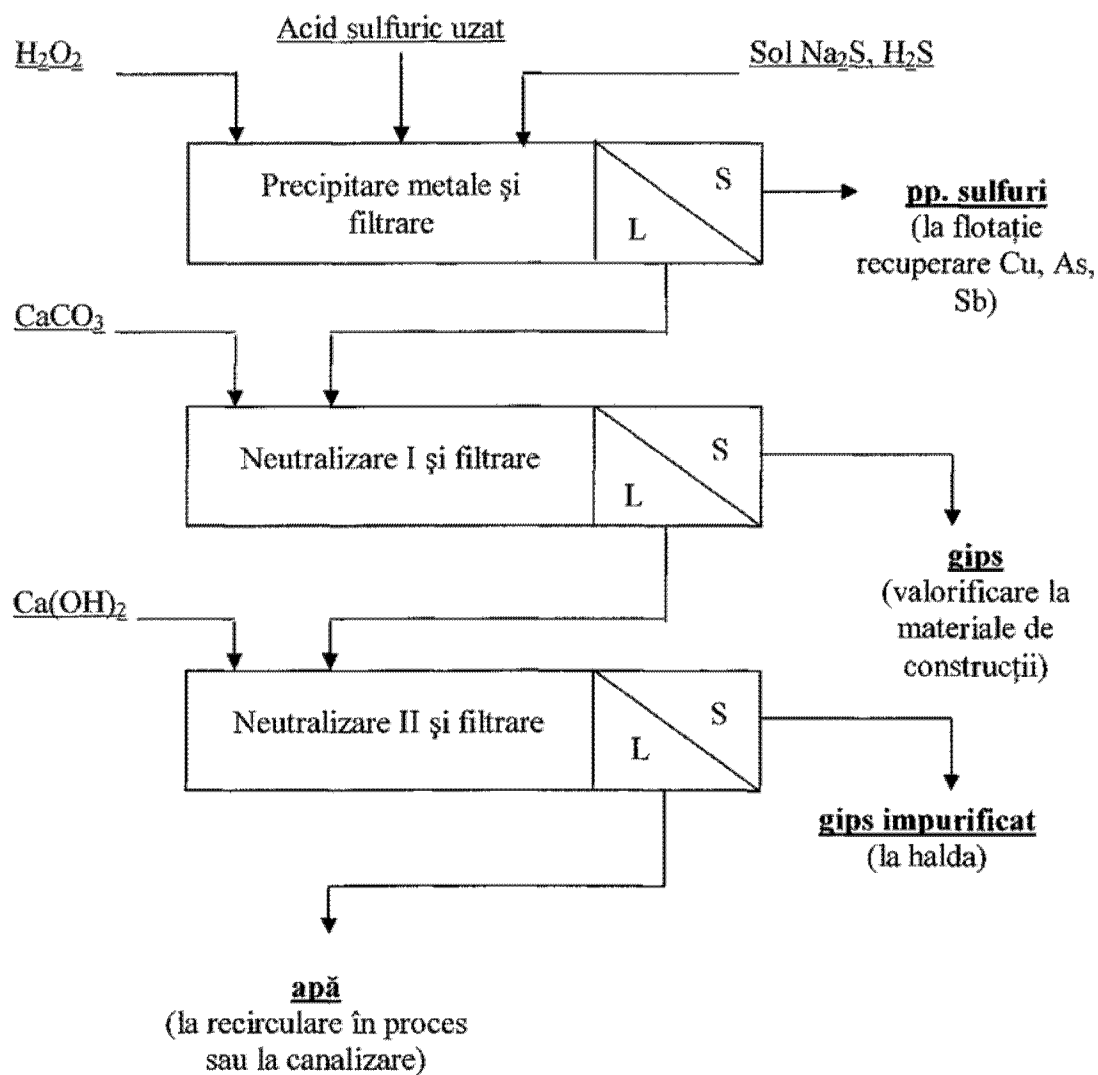
Exemplul 1. 1000 ml acid sulfuric uzat, care conține 50 ppm Cu, 60 ppm Sb, 2 ppm
11 As, se tratează cu sulfura de sodiu, la temperatura de 20°C, până când potențialul de oxido-
reducere al soluției ORP < 100 mV. După filtrare, acidul purificat se tratează în continuare
13 cu soluție de apă oxigenată, la temperatura de 20°C, până când potențialul de oxido-reducere
al soluției ORP > 400 mV. Acidul rezultat în urma desulfurării este neutralizat în prima
15 treaptă cu carbonat de calciu, la $pH < 2$, la temperatura 65°C, timp de 2 h. După filtrare, se
obține un gips pur și o soluție care este în continuare tratată în treapta a doua de
17 neutralizare, cu lapte de var. Concentrația impurităților în apa de proces scade sub 0,1 ppm,
atunci când neutralizarea soluției slab acide se face la $pH > 8$.

Exemplul 2. Se procedează ca la exemplul 1, cu deosebirea că la etapa de
19 neutralizare I, se introduce și o parte din suspensia obținută la neutralizare I (experiment I).
21 Acest lucru va determina creșterea grăunților de gips pur.

RO 125292 B1

Revendicări

	1
1. Procedeu de valorificare a acidului sulfuric uzat din bateriile de plumb-acid prin purificare și neutralizare, caracterizat prin aceea că include următoarele etape:	3
a) purificarea acidului de metale grele și arsen prin precipitare cu o soluție de sulfură de sodiu, la o temperatură de 20...25°C, până la un potențial de oxido-reducere < 100 mV;	5
b) filtrarea suspensiei rezultate;	7
c) tratarea acidului purificat cu apă oxigenată la o temperatură de 20...25°C, până la un potențial de oxido-reducere >400 mV;	9
d) neutralizarea acidului sulfuric cu carbonat de calciu până la o valoare a pH-ului >2, la o temperatură de 60...70°C, timp de 2...3 h;	11
e) filtrarea gipsului pur din soluție;	
f) tratarea soluției rezultate în etapa e, cu lapte de var, până la o valoare a pH-ului > 8, când se obține o cantitate mică de gips impur, iar concentrația impurităților din apă scade sub 0,1 ppm.	13
	15
2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că soluția rezultată după purificarea și neutralizarea acidului are un conținut de impurități sub 0,0001 g/l, atunci când neutralizarea soluției slab acide se face la pH 7,5...8.	17



Flux tehnologic de purificare a acidului sulfuric uzat și valorificarea sub formă de gips pur



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 853/2013