



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01198**

(22) Data de depozit: **26/11/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2012 BOPI nr. **8/2012**

(73) Titular:
• **ACADEMIA ROMÂNĂ, INSTITUTUL DE
CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **GEORGESCU VASILE,
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.16, BL.6,
SC.1, ET.3, AP.15, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BACALUM FĂNICA, STR.SERGEANT
SCARLAT NR.2, BL.12, SC.2, ET.4, AP.35,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SÂRBU LILIANA, STR.VALEA OLTULUI
NR.16, BL.A 28, SC.C, AP.37, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI
NR.4, BL. B35, SC.3, ET.1, AP.39,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**M. NICULESCU Ș.A., "ALKALY EARTH
METAL SALTS AS NEUTRALIZERS OF
RED MUD FROM ALUMINA REFINING",
REV. CHIM. NR. 11, VOL. 60, 2011;
JPS 6214984 A**

(54) **PROCEDEU DE NEUTRALIZARE A REZIDUULUI DE NOROI
ROȘU, REZULTAT LA FABRICAREA ALUMINEI**



Prezenta invenție se referă la realizarea unui procedeu de neutralizare a reziduuului de noroi roșu rezultat la fabricarea aluminei, bazat pe tehnici de lucru cunoscute, aplicate în contextul prelucrării unui material complex care conține, în diverse proporții, un număr foarte mare de metale înglobate în diverși compuși.

Noroiul roșu, supranumit așa datorită conținutului important de oxid de fier, este principalul reziduu al industriei de obținere a aluminei (Al_2O_3). Anual, în industria românească de prelucrare a bauxitei se produc sute de tone de astfel de reziduuri (la obținerea unei tone de alumina rezultă 0,8...1,2 t de reziduu insolubil). Aceste reziduuri nu au fost niciodată valorificate de la înființarea Combinatului de Alumina Tulcea. Mii de tone rezultate de atunci sunt depozitate într-o haldă uriașă în mediu natural. Această haldă trebuie inundată cu apă în perioadele secetoase, pentru ca reziduurile uscate să nu fie antrenate de vânt, în caz contrar devenind un agent de poluare foarte periculos. Acest depozit de reziduuri trebuie păzit permanent, existând pericolul real de a se produce o catastrofă ecologică. Costurile pentru depozitarea acestora și de întreținere a depozitului conduc și la creșterea prețului de producție al aluminei.

În România singurul studiu în sensul neutralizării noroiului roșu, efectuat de Mihaela Niculescu și colaboratorii [J. Niculescu Ionita A. D., Filipescu L., Rev. Chim. (2009), 60, (11), p. 1189], a pus în evidență conținutul alcalin al acestuia, și un proces de neutralizare cu acid sulfuric ce reduce pH-ul la 9...8,5 unități, insuficient pentru a putea fi valorificat.

Fiind un amestec complex de oxizi metalici, valorificarea noroiului roșu este o problemă importantă pentru eficientizarea producției fabricilor de acest gen.

Conținutul de diverși compuși toxici introduși în procesul de prelucrare a minereului face ca acest reziduu să reprezinte și o problemă de mediu.

Un prim pas în realizarea ecologizării noroiului roșu, pentru a putea fi studiat și valorificat prin diverse aplicații, este acela de corectare a pH-ului, deoarece prezintă o alcalinitate foarte ridicată ($\text{pH} = 12...12,5$). Alcalinitatea mare a acestui material este acumulată în urma procesului tehnologic prin metoda Bayer, care presupune tratarea minereului de bauxită cu sodă caustică, pentru extragerea aluminei. Alcalinitatea ridicată îi conferă acestuia un grad de toxicitate mare, fiind și inutilizabil în orice proces de valorificare a sa [Bogatyrev, B. A., Zhurov, V. V, and Tsekhovsky, Yu. G., 2009, Lit. Min. Res., 44, (2), 135; Zheng K., Gerson A. R., Addai-Mensah J., and Smart R., 1997, J. Cryst. Growth, 171, (1/2), 197; Gerson A. R., and Zheng K., 1997, J. Cryst. Growth, 171, (1/2), 209; Barnes M. C., Addai/Mensah J., and Gerson A. R., 1999 "Microporous and Mesoporous Materials", 31,(3), 287; Barnes M. C., Addai-Mensah J., and Gerson A. R., 1999, Colloid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 147, (3), 283; Barnes M. C., Addai-Mensah J., and Gerson, A. R., 1999, "Microporous and Mesoporous Materials", 31, (3), 303; Barnes M. C., Addai-Mensah J., and Gerson A. R., 1999, Colloid and Surfaces, A].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este modificarea structurală a noroiului roșu în urma tratării cu acid, în scopul extracției diferitelor metale existente în amestec.

Procedeu pentru neutralizarea reziduuului de noroi roșu de la fabricarea aluminei cu acid clorhidric, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că se diluează reziduuul de noroi roșu, cu un pH de 12...12,5, cu apă deionizată, la un raport solid:lichid de 1:7, și se titrează timp de 260...300 min, într-o primă etapă cu HCl de concentrație 0,025 M, cu o viteză de 0,7...0,8 ml/min și cu agitare de 200...250 rot/min, și în a doua etapă cu HCl de concentrație 1,2 M, cu o viteză de 0,4...0,5 ml/min, cu o agitare de 300...350 rot/min, din care se obține un reziduu omogen, cu pH de 6...6,15.

Procedeu conform invenției prezintă avantajele că: este un procedeu simplu, ce reduce volumul de deșeu roșu depozitat în natură, și care se desfășoară în condiții normale, fără aport de energie termică.

RO 127745 B1

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...3, ce reprezintă:

- fig. 1, capacitatea de neutralizare a noroiului roșu cu HCl, evaluată în mmol HCl/100 g noroi roșu;

- fig. 2, imaginea SEM a probei de noroi roșu netratată cu HCl;

- fig. 3, imaginea SEM a probei de noroi roșu tratată cu HCl, conform invenției.

Prin analize chimice s-au pus în evidență fazele (tabelul 1), precum și conținutul elementelor chimice (tabelul 2) din componența noroiului roșu recoltat din diverse puncte ale depozitului de reziduuri al Combinatului de Alumină Tulcea.

Tabelul 1

Compoziția de faze a Noroiului Roșu Tulcea

Nr.	Denumirea fazei	Conținut (%)
1	Hematite	30,2
2	Cancrisilite	11,4
3	Gibbsite	10,5
4	Goethite	9,7
5	Calcite	9,2
6	Cancrinite	7,7
7	Diaspore	7,5
8	Hydrogarnet	4,7
9	Boehmite	2,3
10	Rutile	2,2
11	Amesite	2,1
12	Muscovite	1,9
13	Anatase	0,7

Tabelul 2

Conținutul de elemente chimice al Noroiului Roșu Tulcea

Nr.	Conținut metal (%)	Nr.	Conținut metal (%)
1	Fe: 27-47	7	O: 3,17-5
2	Al: 10,5-18	8	C: 1,3-2
3	Ti: 4,4-7	9	H: 0,4-1
4	Ca: 4,37-7	10	Mg: 0,33-1
5	Na: 3,74-6	11	K: 0-0,25
6	Si: 3,23-6		

Pentru stabilirea capacității de neutralizare, probele de noroi roșu în cantitate de 100 g au fost diluate cu apă deionizată într-un raport solid/lichid = 1:7. Testele de neutralizare au fost efectuate prin titrare cu HCl pe durata a 260...300 min, până la scăderea pH-ului de la 12 la 6,124.

RO 127745 B1

- 1 Titrarea s-a efectuat în două etape, sub agitare continuă:
2 1. titrare cu 100 ml HCl 0,025 M, cu o viteză de 0,7...0,8 ml/min și agitare de
3 200...250 rot/min;
4 2. titrare cu 60...70 ml HCl 1,2 M, cu o viteză de 0,4...0,5 ml/min, sub o agitare de
5 300...350 rot/min.

6 Tratarea noroiului roșu cu HCl conduce nu numai la scăderea pH-ului până la valori
7 apropiate de valoarea 6, ci și modificări structurale vizibile în imaginile obținute prin deter-
8 minări de microscopie electronică: fig. 2 pentru proba netratată, și fig. 3 pentru proba tratată
9 cu HCl după procedeul descris mai sus.

10 După corectarea pH-ului noroiului roșu către valori apropiate de 6, se pot utiliza
11 diverse procedee de extragere a diverselor metale din amestecul de faze, neutralizarea com-
12 ponentelor toxice prin tratamente chimice, sau modificarea structurii acestuia prin diverse
13 tratamente termice în funcție de scopurile urmărite. Teste preliminare efectuate de colectivul
14 de inventatori ai acestei cereri de invenție au arătat că, după neutralizarea noroiului roșu
15 (corectarea pH-ului la valori apropiate de 6 unități), amestecarea mecanică a acestuia cu
16 circa 30% caolin și calcinarea la 900...1000°C conduc la un material cu o rezistență meca-
17 nică foarte mare. Acest amestec poate fi fasonat înainte de calcinare, sub formă de plăci,
 cărămizi sau alte forme, care ar putea fi folosite în construcții, pavaje etc.

RO 127745 B1

Revendicare

1

Procedeu pentru neutralizarea reziduului de noroi roșu de la fabricarea aluminei cu acid clorhidric, **caracterizat prin aceea că** se diluează reziduul de noroi roșu, cu un pH de 12...12,5, cu apă deionizată, la un raport solid:lichid de 1:7, și se titrează timp de 260...300 min, într-o primă etapă cu HCl de concentrație 0,025 M, cu o viteză de 0,7...0,8 ml/min și cu agitare de 200...250 rot/min, și în a doua etapă cu HCl de concentrație 1,2 M, cu o viteză de 0,4...0,5 ml/min, cu o agitare de 300...350 rot/min, din care se obține un reziduu omogen, cu pH de 6...6,15.

3

5

7

9

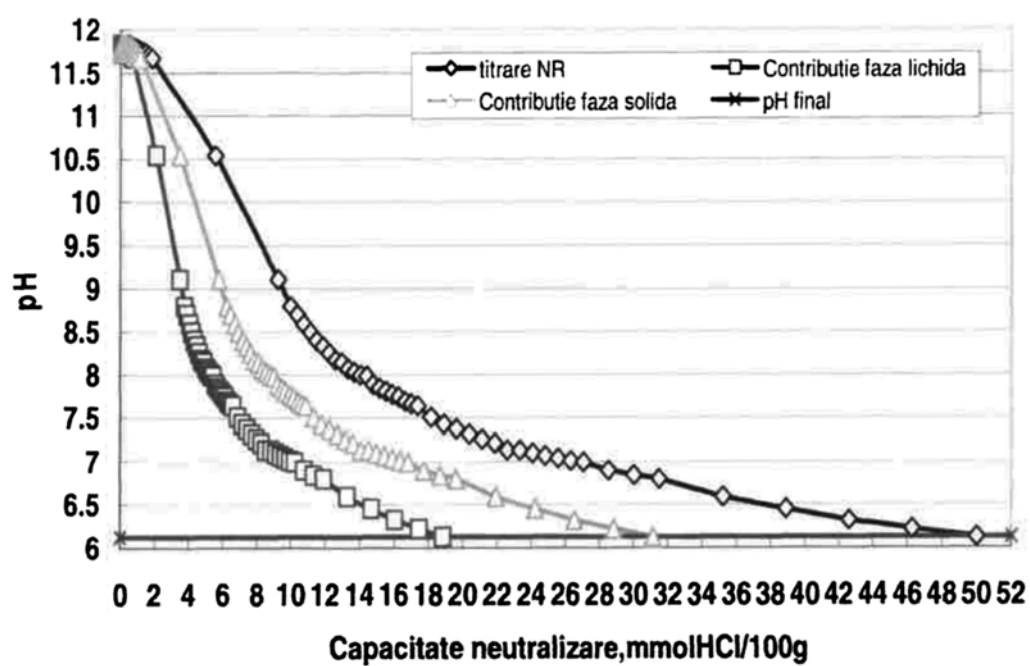


Fig. 1

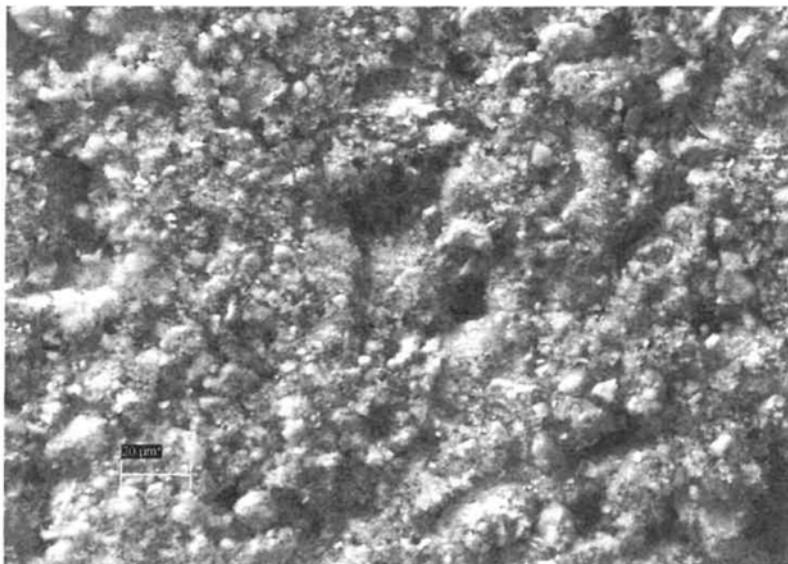


Fig. 2

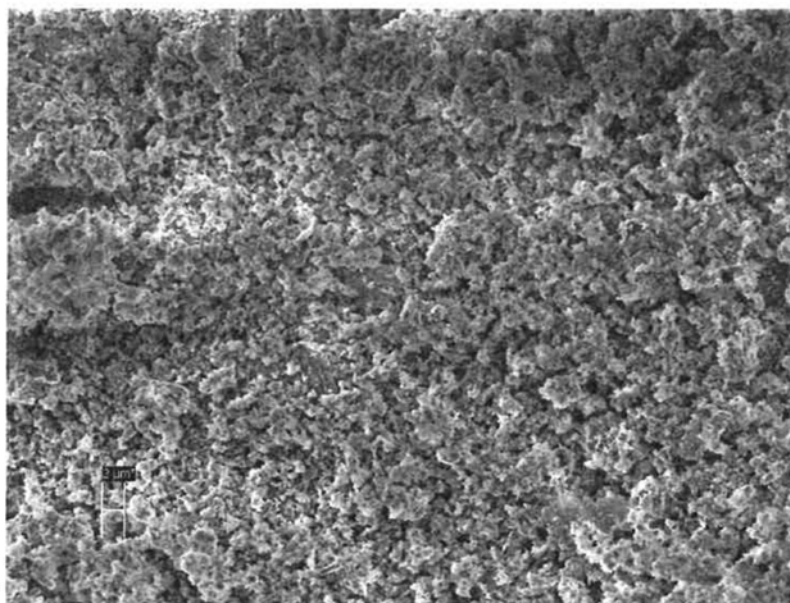


Fig. 3

