



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00965**

(22) Data de depozit: **28/09/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2013 BOPI nr. **4/2013**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;**
- **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, BD.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.36-46, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ BUCUREȘTI CENTRUL DE CERCETARE ȘI EXPERTIZARE MATERIALE SPECIALE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **SÂRBU LILIANA, STR.VALEA OLTULUI NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **ZĂVOIANU RODICA, BD.BUCUREȘTII NOI NR.93-97, BL.B 3, SC.B, ET.2, AP.54, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI NR.4, BL.B 35, SC.3, ET.1, AP.39, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BACALUM FĂNICA, STR. SERGENT SCARLAT NR. 12, BL. 12, SC. 2, ET. 4, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BADILIȚA VIOREL, STR. GURA IALOMITEI NR. 3, BL. PC9, SC. A, AP. 6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **VLADUȚIU LIANA MARIA, BD. LIBERTĂȚII NR. 1, BL. A1, SC. 4, ET. 6, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **GEORGESCU D. VASILE, BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.16, BL.6, SC.1, AP.15, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CRUCEANU ANCA, BD.TINERETULUI NR.55, BL.66, SC.B, ET.3, AP.50, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **GHERGHE SÂNDICA LILIANA, ALEEA ILIOARA NR. 1, BL. PM29, SC.C, AP. 88, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BĂJENARU IRINA GENTIANA, ALEEA ALUNILOR NR. 5, BL. 11, ET. 1, AP. 10, VĂLENII DE MUNTE, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

WO 93/16003; US 2011/0030957

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A DEȘEULUI DE NOROI ROȘU**



1 Prezenta invenție se referă la realizarea unui procedeu de tratare a deșeurilor de noroi roșu, cu utilizarea apelor de proces.

3 Noroiul roșu este principalul produs secundar rezultat în procesul de obținere industrială a aluminiului prin procedeul Bayer, prin care minereul de bauxită este tratat cu soluții
5 concentrate de NaOH, la temperatura de 150...230°C și la presiune. În timpul procesului, aluminiul reacționează cu NaOH pentru a forma aluminat de sodiu, cu eliminarea suspensiei
7 de noroi roșu deșeu. Cantitatea de noroi roșu generată pe tona de Al depinde de tipul de bauxită folosit, și poate fi de 0,3 t până la 2,5 t. Constituentele principale ale noroiului roșu sunt:
9 Fe_2O_3 (30...60%), Al_2O_3 (10...20%), SiO_2 (3...50%), Na_2O (2...10%), CaO (2...8%), TiO_2 (urme - 10%). Datorită prezenței NaOH și Na_2CO_3 (1...6%, exprimate în mod curent ca Na_2O), deșeu
11 de noroi roșu este un material cu alcalinitate ridicată, al cărui pH variază de obicei în intervalul 10,5...13 u. pH. Deși poate fi o sursă valoroasă de materii prime, datorită oxizilor metalici pe
13 care îi conține, prezența sodiului îngreunează recuperarea acestora. De obicei, noroiul roșu se depozitează ca suspensie (15...40%) în denivelări de teren sau bazine special amenajate.
15 Stocarea unui astfel de material ridică o serie de probleme de mediu, în principal din cauza posibilității solubilizării compușilor alcalini în apele subterane, în timpul perioadelor ploioase, și
17 împrăștierea particulelor foarte fine în aer, în timpul perioadelor secetoase [Newson, T.; Dyer, T.; Adam, C; Sharp, S. J. *Geotech. & Geoenviron. Eng.* 2006, 132:2,143-151].

19 Depozitarea în siguranță a acestui material necesită soluții tehnice pentru colectarea scurgerilor, în vederea prevenirii contaminării solului și a apelor subterane. Praful format pe
21 suprafața uscată a haldei de reziduuri ce conține predominant Na_2CO_3 poate pune în pericol viața oamenilor și a viețuitoarelor prin inhalare. Proprietățile fizice și chimice (pH-ul ridicat,
23 dimensiunile mici ale particulelor) limitează eforturile de stocare, dar și de utilizare viitoare. Neutralizarea acestui tip de material impune atât neutralizarea fazei lichide interparticule, cât
25 și a fazelor minerale cu potențial alcalin.

Neutralizarea alcalinității noroiului roșu, asociată cu tratamente adecvate transformării
27 în produse utile, permite atât rezolvarea unor problemelor legate de contaminarea mediului înconjurător, cât și a aspectelor economice legate de managementul materiilor prime și al
29 resurselor. Strategiile de neutralizare care se pot folosi și care au diferite grade de eficiență sunt:

31 1. Adăugarea de acizi minerali (de obicei H_2SO_4 sau HCl), pentru a reduce pH-ul până la 10,5 u.pH, asigură o stocare sigură [US 4913835], dar prezintă dezavantajul că este o
33 opțiune scumpă, cu excepția cazului în care se dispune de un surplus de acid mineral.

35 2. Utilizarea suspensiei de noroi roșu pentru reținerea compușilor cu sulf sau azot din emisiile industriale [US 4222992].

37 3. Adăugarea unor cantități ridicate de apă de mare (raport masic 13/1 apă/NR), pentru reducerea de pH de la 12,5 la 8,5 (multe fabrici de aluminiu fiind aproape de mare) sau soluții
39 saline concentrate, obținute prin evaporarea apei de mare, sau prin utilizarea unor ape acide de mină sau saramuri bogate în Ca^{+2} sau Mg^{+2} , care vor reacționa cu ionii OH^- , CO_3^{2-} , oxalat $(\text{COO})_2^{2-}$, prezenți în reziduul de noroi roșu [WO 02/34673 și C. Hanahan, D. McConchie,
41 P. John, R. Creeiman, M. Clark, C. Stocksiek *Environ. Eng. Sci.* 21, 2004, 125-138]. O analiză a procesului de neutralizare cu apă de mare arată faptul că acesta generează cu circa
43 20% mai mult CO_2 și are nevoie de circa 44% mai multă energie electrică decât procesul de neutralizare cu var [D. Tuazon, G. D. Corder, *Resources, Conservation and Recycling* 52,
45 2008, 1307-1314].

47 4. Tratamentul cu var în prezența materialelor carbonice (cocs) permite recuperarea fierului, asigurând numai o neutralizare superficială a particulelor [US 4045537].

5. O altă cale de a neutraliza noroiul roșu este tratarea acestuia cu CO₂ [D. Bonenfant, 1
L. Kharoune, S. Sauve, R. Hausler, P. Niquette, M. Mimeault, M. K. haroune, Ind. Eng.
Chem. Res. 47 ,2008, 7617-7622; S. Khaitan, D. A. Dzombak, G. V. Lowry, J. Environ. Eng. 3
135 (2009) 433-438].

Se cunoaște faptul că emisiile de CO₂ contribuie în cea mai mare măsură la fenomenul 5
global de încălzire și de acidifiere a întinderilor de apă. CO₂ este un produs secundar al
proceselor de combustie, și creează probleme operaționale, economice și de mediu. Reducerea 7
riscului pentru apariția modificărilor climatice și de mediu se poate realiza prin reținerea CO₂
atmosferic cu ajutorul unor deșeuri industriale: cenușă zburătoare (fină) de cărbune, cenușa 9
grea, zgură de la fabricarea oțelului, cenușa de la furnalele cu aer suflat, ciment sfărâmat, praf
de ciment de la cuptoarele de var, realizându-se în felul acesta și o ecologizare a acestora 11
[US 2005/007694 sau WO 2005/086843]. Gazele reziduale provenite din diferite procese
industriale (centrale pentru producerea energiei electrice prin combustia gazului metan, a 13
cărbunelui, a petrolului, instalații de lichefiere a gazelor naturale, industria cimentului, oțelării)
cu diverse conținuturi de CO₂ [US 2011/0030957 A1] sunt ecologizate prin sechestrarea CO₂ 15
în suspensii apoase (circa 30% solid) în care există cationi Ca²⁺ și Mg²⁺. În funcție de natura
resursei de stocare a CO₂, cantitățile reținute variază în limitele 0,012...0,247g/cm³. 17

O variantă de reducere a conținutului de CO₂ din gazele emise în atmosferă o constituie 19
carbonatarea fluxurilor lichide (provenite din procesul Bayer de obținere a aluminiului) la
40...100°C, urmărindu-se recuperarea dawssonitului de Na, NaAl(OH)₂CO₃ din aceste fluxuri 21
[US 4036931].

O cale pentru reducerea alcalinității noroiului roșu spălat, în prealabil, este folosirea CO₂ 23
din fluxul de gaze arse reziduale, provenite din procesul Bayer [WO 1993/16003], la presiuni
de 40 atm. Procesul permite o recuperare a sodei introduse inițial, și a produselor de desilicare
(DSP) introduse în procesul Bayer de obținere a aluminiului. 25

Invenția se referă la obținerea unui material oxidic cu alcalinitate redusă, prin prelucrarea 27
deșeurilor de noroi roșu provenit din diferite tipuri de bauxită, cu utilizarea apelor de proces în
sinteza unor structuri de tip hidrotalcit.

Structurile de tip hidrotalcit pot fi descrise de formula generală Mg_{x-y}M^{II}_yAl₁₋ 29
M^{III}_u(OH)_{2(x+1)}Az^{y-} · wH₂O, în care: M^{II} poate fi un cation bivalent, cum ar fi Ca²⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Cu²⁺,
Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺; M^{III} este un cation trivalent (Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺), Az^{y-} este un anion anorganic (OH⁻, 31
Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻) sau organic (ionii carboxilat, dodecilsulfonat etc.), cu sarcina y și fracția molară
z, sau o combinație de diferiți anioni având aceeași sarcină sau sarcini diferite, x poate avea 33
diferite valori cuprinse în intervalul 1,6...8, y poate avea valori cuprinse între 0 și 8, u poate avea
valori cuprinse între 0 și 1, w poate avea valori între 0,5 și 4 [F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, 35
„Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application" Catalysis
Today 11 (1991), 173-301]. Compușii din această clasă au proprietăți bazice și de schimbător 37
de anioni, fiind utilizați în diferite scopuri, cum ar fi: moderatori de aciditate în produsele
farmaceutice, adsorbanti, schimbători de ioni, catalizatori bazici, stabilizatori pentru polimeri etc. 39

Întrucât răspândirea lor în formă naturală este redusă, în ultimii ani s-au utilizat diverse 41
modalități de sinteză, cum ar fi:

- metoda precipitării la pH variabil (metoda creșterii pH);
- metoda precipitării la pH constant (în condiții de suprasaturare scăzută sau ridicată; 43
denumită și metoda coprecipitării, pentru a indica faptul că toți cationii precipită simultan);
- metoda depunerii (prin reacții de precipitare, sinteză hidrotermală, reacții de hidroliză, 45
schimb anionic, reconstrucție structurală, metode electrochimice).

Coprecipitarea este metoda cea mai folosită pentru prepararea unor cantități mari de compuși de tip hidrotalcit, permițând obținerea unei cristalinități mai ridicate, particule cu dimensiuni mai mici și suprafețe specifice mai mari decât atunci când precipitarea se face la pH variabil. În cazul coprecipitării la suprasaturare ridicată și pH constant, pH -ul se menține, de asemenea, constant, dar soluțiile cu ioni de $M(II)$ și $M(III)$ sunt adăugate foarte rapid peste soluția ce conține $NaHCO_3$ și $NaOH$. Se obțin solide mai puțin cristaline, datorită numărului mare de germeni de cristalizare [F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, „Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application" *Catalysis Today* 11 (1991), 173-301].

Soluțiile cu ioni de $M(II)$ și $M(III)$ pot fi preparate din azotați, cloruri sau sulfați ai acestor metale. Pentru o preparare tipică prin coprecipitare în condiții de suprasaturare scăzută, se prepară o soluție în care concentrația ionilor metalici $M(II) + M(III)$ este 1,5 M și raportul molar $M(II)/M(III)$ cuprins în intervalul 4/1...1,8/1, denumită soluția A, și o soluție denumită soluția B, ce conține o concentrație 4,4 M ioni $M(I)$ ($M(I)$ - metal alcalin, și 1 M ioni CO_3^{2-} , preparată din $M^{(I)}OH$ și $M^{(I)}_2CO_3$ (raportul molar $M^{(I)}OH/M^{(I)}_2CO_3 = 2,5/1$).

O problemă pe care o rezolvă prezenta invenție este asocierea îmbunătățirii caracteristicilor chimice și morfologice deșeurilor de noroi roșu destinat diferitelor utilizări, cu valorificarea apelor rezultate din procesul de tratare în sinteza unor compuși de tip hidrotalcit.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că deșeurile industriale de noroi roșu uscat la $60^\circ C$, timp de 1...3 h, transformat într-o suspensie apoasă cu pH de 10...13 u. pH , și o conductivitate de 3260...16260 $\mu S/cm$, și în care raportul solid/lichid este de 1/10...1/2, este prelucrat prin trecerea cu un debit de 280...290 ml/min, la temperatura de $20...25^\circ C$ și presiune atmosferică, a unui curent de gaze reziduale care conțin CO_2 în concentrație volumică de 2...20%, timp de 60...150 min, iar după atingerea unei valori a pH -ului suspensiei de 7,1...8,0 u. pH , se oprește alimentarea cu gaze reziduale, se lasă să se definitiveze reacția timp de 1...4 h, după care se reia barbotarea de gaze reziduale ce conțin CO_2 în concentrație volumică de 2...20%, cu debitul de 280...290 ml/min, prin suspensia de noroi roșu, timp de 50...95 min, cu atingerea unui pH de 6,1...7.5 u. pH , după care se oprește alimentarea cu gaze reziduale cu conținut de CO_2 , se lasă să se definitiveze reacția timp de încă 1...4 h, se reia timp de 40...65 min barbotarea de gaze reziduale ce conțin CO_2 în concentrație volumică de 2...20%, cu debitul de 280...290 ml/min, prin suspensia de noroi roșu, după care suspensia neutralizată se separă, prin filtrare la vid, în fracție solidă oxidică, neutralizată, și fracție apoasă de proces, după care fracția solidă oxidică, neutralizată, fie se usucă în curent de aer la $90...105^\circ C$, fie este supusă unei operații de amestecare cu un amestec de zeolit natural cu clinoptilolit, silicat natural de magneziu sub formă de serpentinit, sau orice alt silicat de magneziu similar, silicat de aluminiu sub formă de caolin și/sau montmorillonit, silicat de sodiu sub formă de soluție apoasă cu concentrație 30%, adăugată ca liant, cu metil celuloză soluție apoasă 2%, cu oleină tip A formator de porozitate și restul apă, astfel încât fracția lichidă a acestui amestec să fie cuprinsă în domeniul 23...28% de greutate, calculate raportat la întreaga masă de solide, după care amestecul se fasonază sub forma unor extrudate cilindrice cu lungimi de până la 50 mm, care se lasă la uscat în aer circa 24 h, după care extrudatele aranjate sub forma unui pat cu o grosime de circa 8 mm se supun unei a doua operații de uscare, mai avansate, în etuva electrică, în aer, la $105^\circ C$, timp de 3 h, apoi extrudatele uscate rezultate se calcinează în cuptor electric la $650^\circ C$, un timp de circa 2...4 h, pentru îndepărtarea fazei lichide reziduale și îndepărtarea adaosurilor organice folosite la extrudare, iar o parte din fracția apoasă de proces, rezultată după separarea prin filtrare de faza

solidă oxidică, în funcție de compoziția chimică, este amestecată cu săruri ale metalelor bivalente, M^{II} , respectiv, trivalente M^{III} , care pot fi azotați, cloruri sau sulfatați, pentru a forma soluția A în care concentrația $M^{II} + M^{III}$ este de 1,5 M și raportul molar M^{II}/M^{III} este cuprins în intervalul 8/1...1,5/1, și, de asemenea, o altă parte din fracția apoasă de proces se amestecă apoi cu baze de tipul $M'OH$, în care M' este metal alcalin, și cu carbonați M'^2CO_3 , pentru a forma soluția B caracterizată prin concentrația ionilor de metal alcalin de 4,4 M și a ionului CO_3^{2-} de 1 M, și un raport molar $M'OH/M'^2CO_3$ de 2,5/1, după care soluția A și soluția B se amestecă sub agitare, gelul format se lasă la macerat sub agitare la 60°C, timp de 18 h, după care precipitatul format se separă prin filtrare la vid, se spală cu apă până când conductivitatea apei de spălare scade sub 0,3 mS/cm, se usucă la 90°C, timp de 24 h, pentru a rezulta solidul de tip hidrotalcit, care, după calcinare la 460°C, timp de 18 h, conține oxizi micști M^{II} - M^{III} cu raportul M^{II} - M^{III} de 3/1.

Prin aplicarea prezentei invenții se obțin următoarele avantaje:

- se utilizează ca agent de neutralizare gaz rezidual provenit din centrale pentru producerea energiei electrice prin combustia gazului metan, a cărbunelui, a petrolului, instalații de lichefiere a gazelor naturale, industria cimentului, oțelării, instalații de incinerare a diferitelor deșeuri;

- se obține un material oxidic ce se încadrează în normele EN 12457-2, privind levigarea în ceea ce privește valoarea pH-lui suspensiei apoase $S/L = 1/10$ ce permite utilizarea fie ca material adsorbant, destinat tratării apelor industriale uzate, fie ca matrice anorganică, pentru obținerea compozitelor polimerice cu diferite destinații (materiale de construcții, înlocuitor de lemn);

- prin valorificarea apelor de proces se fac economii de materii prime necesare obținerii structurilor de tip hidrotalcit, scăzând totodată și consumul de apă;

- prin obținerea unui material cu caracteristici chimice și morfologice corespunzătoare diverselor utilizări, se crește gradul de utilizare a deșeurilor depozitate în haldă, cu diminuarea efectelor asupra procesului de solubilizare/scurgere în timp, cu implicații asupra mediului și apelor subterane;

- prin aplicarea tratamentului de reducere a alcalinității și de omogenizare a structurii morfologice crește posibilitatea utilizării acestui deșeu în domenii diferite (aplicații de mediu, obținere de compozite polimerice, polimeri conductivi) și, implicit, reducerea volumului de deșeu depozitat în apropierea producătorilor de aluminiu;

- diminuarea cantității de gaze cu efect de seră, emise în atmosferă, precum și efectele folosirii altor tipuri de agenți de neutralizare care pot duce la apariția unor produse secundare cu influență asupra ciclului de viață a produsului noroi roșu neutralizat;

- un avantaj economic și ecologic al invenției este faptul că procedeul de neutralizare se desfășoară la temperatura de 20...25°C și presiune atmosferică, fără aport suplimentar de energie termică și energie pentru realizarea presiunilor ridicate;

- un alt avantaj al invenției este faptul că permite atât prelucrarea deșeurilor stocate în timp, cât și suspensia de noroi în soluție mază, preluată din fluxul industrial de obținere a aluminiului, înainte de a fi trimisă ca deșeu la haldă;

- spre deosebire de **WO 1993/16003**, procedeul propus în această invenție nu necesită o fază de spălare inițială a deșeurilor de noroi roșu.

În cele ce urmează, fără a le considera limitative, se prezintă 5 exemple de realizare a invenției (în legătură cu figura și tabelele 1 și 2).

Caracteristicile suspensiilor inițiale și finale, corespunzătoare momentului inițial și final al fiecărei etape de neutralizare, referitoare la exemplele 1...3

Exemplu	Neutralizare		pH_i u. pH	pH_f u. pH	Conductivitate _i , $\mu S/cm$	Conductivitate _f , $\mu S/cm$
	Etapa	Durata, min				
1	I	60	10,620	7,273	3260	2765
	II	50	9,040	6,078	2768	2498
	III	40	8,478	6,987	2501	2380
2	I	150	11,839	7,776	16253	9200
	II	95	9,227	7,728	9123	8360
	III	50	8,340	7,717	8369	8450
3	I	93	10,620	7,030	3260	2675
	II	78	9,125	7,321	2678	2390
	III	65	8,657	7,169	2393	2150

Exemplul 1

Într-un reactor de sticlă cu capacitate de 2 l, prevăzut cu sistem de agitare cu dublă paletă (100 rpm), cu sistem de alimentare și evacuare a fluxului de gaze, și cu control al pH -ului și al conductivității, se introduc 300 g de deșeu noroi roșu preluat din haldă și uscat la 60°C timp de 1 până la 3 h, de preferat 2 h, care se dispersează în apa (conductivitate 240...300 $\mu S/cm$) aflată în reactor (suspensia 1). Suspensia 1 se caracterizează printr-un raport solid/lichid 1/3,5. Noroiul roșu introdus în reactor provine dintr-un amestec de reziduuri rezultat la prelucrarea mai multor tipuri de bauxite (Al = 10,5% {faze mineralogice: gipsit 11%, diaspora 9%, Boemit 3%}; Fe = 27%), are un conținut de metale monovalente și bivalente aflate în raportul $\Sigma Me^+/\Sigma Me^{++} = 1,059$, și o distribuție granulometrică trimodală cu următoarea repartitie volumetrică a dimensiunilor particulelor: 0,4...2 μm - 20,3%, 2...38 μm - 71,8%, 38...80 μm - 7,9%. Suspensia 1 are un $pH = 10,785$ u. pH și o conductivitate de 3260 $\mu S/cm$.

În vasul de reacție în care se află suspensia 1 se introduce cu un debit de 283 ml/min un amestec de gaze ce conține CO_2 (10%, v/v). Tratamentul suspensiei 1 cu amestecul de gaze se face la temperatura camerei (25°C) și la presiune atmosferică, în trei etape de neutralizare separate între ele prin două etape de definitivare a echilibrului ionic, de câte 2 h fiecare. Fiecare etapă de neutralizare se consideră încheiată când valoarea pH -ului rămâne constantă timp de 5 min. În tabelul 1 sunt date valorile pH -ului și ale conductivității suspensiei 1 corespunzătoare momentului inițial și final al fiecărei etape de reacție.

Cantitatea de CO_2 folosită la neutralizarea suspensiei 1 a fost de 131,7 mmol/kg de substanță solidă uscată. Materialul rezultat după filtrare și uscare la 105°C, timp de 2 h, are un conținut de metale monovalente și bivalente aflate în raportul $\Sigma Me^+/\Sigma Me^{++} = 0,768$, o distribuție granulometrică trimodală cu următoarea repartitie volumetrică a dimensiunilor particulelor: 0,4...2 μm - 19,1%, 2...38 μm - 66,6%, 38...80 μm - 13,7%. Întrucât prin dispersarea materialului neutralizat în apa deionizată, la un raport S/L = 1/10, se obține o suspensie apoasă caracterizată printr-un pH de 8,4 u. pH și conductivitate de 423 $\mu S/cm$, rezultă că acesta poate fi utilizat ca adsorbant pentru aplicații de mediu.

Exemplul 2

Într-un reactor de sticlă cu capacitate de 2 l, prevăzut cu sistem de agitare cu dublă paletă (100 rpm), cu sistem de alimentare și evacuare a fluxului de gaze, și cu control al pH-ului și al conductivității, se introduc 300 g de deșeu noroi roșu direct din suspensia de noroi preluată din fluxul industrial de obținere a aluminiului, la care se adaugă apă de canal (conductivitate 240...300 $\mu\text{S/cm}$), pentru a atinge raportul solid/lichid (1/3,5) (suspensia 2). Suspensia de noroi roșu preluată din fluxul industrial de obținere a aluminiului provine de la prelucrarea unei bauxite cu conținut ridicat de gipsit ($\text{Al} = 8,2\%$ {faze mineralogice: gipsit 31%}; $\text{Fe} = 31\%$), și este caracterizată de un conținut de metale monovalente și bivalente aflate în raportul $\Sigma\text{Me}^+/\Sigma\text{M}^{++} = 1,537$, și o distribuție granulometrică bimodală, cu următoarea repartitie volumetrică a dimensiunilor particulelor: 0,4...2 μm - 23,3%, 2...60 μm - 76,7%. Valorile pH-ului și conductivității suspensiei 2 sunt: pH = 11,839 u.pH, conductivitatea = 16253 $\mu\text{S/cm}$.

În vasul de reacție în care se află suspensia 2 se introduce, cu un debit de 283 ml/min, un amestec de gaze ce conține CO_2 (10%, v/v). Tratamentul suspensiei 2 din vasul de reacție cu amestecul de gaze se face la temperatura camerei (25°C) și la presiune atmosferică, în trei etape de neutralizare, separate între ele prin două etape de definitivare a echilibrului ionic, de câte 2 h fiecare. Fiecare etapă de neutralizare se consideră încheiată când valoarea pH-ului rămâne constantă timp de 5 min. În tabelul 1 sunt date valorile pH-ului și ale conductivității suspensiei 2 corespunzătoare momentului inițial și final al fiecărei etape de reacție.

Cantitatea de CO_2 folosită la neutralizarea suspensiei 2 de noroi roșu a fost de 400,5 mmol/kg de substanță solidă uscată. Materialul rezultat după filtrare are un conținut de metale monovalente și bivalente aflate în raportul $\Sigma\text{Me}^+/\Sigma\text{M}^{++} = 1,233$, și o distribuție granulometrică bimodală cu următoarea repartitie volumetrică a dimensiunilor particulelor: 0,4...2 μm - 35,3%, 2...60 μm - 64,7%. Întrucât, prin dispersarea materialului neutralizat în apă deionizată la un raport S/L = 1/10, se obține o suspensie apoasă caracterizată printr-un pH de 8,6 u.pH și conductivitate de 719 $\mu\text{S/cm}$, rezultă că acesta poate fi utilizat ca adsorbant pentru aplicații de mediu.

Exemplul 3

În vasul de reacție folosit în exemplele 1 și 2 se introduce suspensia 1 și se alimentează cu un debit de 288 ml/min, un amestec de gaze ce conține CO_2 (5,5%, v/v). Tratamentul se realizează în aceleași condiții de temperatură, presiune, succesiune a etapelor de neutralizare și definitivare a echilibrului ionic ca cele prezentate în exemplul 1. În tabelul 1 sunt date valorile pH-ului și ale conductivității suspensiei corespunzătoare momentului inițial și final al fiecărei etape de reacție.

Cantitatea de CO_2 folosită la neutralizarea suspensiei 3 de noroi roșu a fost de 142,7 mmol/kg de substanță solidă uscată. Materialul rezultat după filtrare și uscare la 105°C, timp de 2 h, are un conținut de metale monovalente și bivalente aflate în raportul $\Sigma\text{Me}^+/\Sigma\text{M}^{++} = 0,775$, o distribuție granulometrică trimodală cu următoarea repartitie volumetrică a dimensiunilor particulelor: 0,4...2 μm - 18,4%, 2...38 μm - 66,7%, 38...80 μm - 14,9%. Întrucât, prin dispersarea materialului neutralizat în apă deionizată la un raport S/L = 1/10, se obține o suspensie apoasă caracterizată printr-un pH de 8,3 u.pH și conductivitate de 396 $\mu\text{S/cm}$, rezultă că acesta poate fi utilizat ca adsorbant pentru aplicații de mediu.

Exemplul 4

Noroiul roșu neutralizat conform procedurii descrise în exemplul 2, sub formă de pulbere cu granulația sub 40 μm , în cantitate de 142 g, se introduce într-un amestecător mecanic prevăzut cu palete, unde este amestecat cu 10 g zeolit natural cu clinoptilolit - (Ca , Fe , K , Mg , Na)₃₋₆Si₃Al₆O₇₂ · 24H₂O, 7g silicat natural de magneziu sub formă de serpentinit - (Mg , Fe , Ca)₃(Si, Al)₂O₅(OH)₄ sau orice alt silicat de magneziu similar, 24 g silicat de aluminiu sub forma

RO 128290 B1

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ caolin și/sau montmorillonit (Na , K , Ca) (Al , Mg , Fe)₂, Si , $\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, adăugat pentru îmbunătățirea plasticității amestecului, 2,5 g Na_2SiO_3 sub formă de soluție apoasă cu concentrație 30%, adăugată ca liant, 4 g MC soluție apoasă 2% (metil celuloză), 10 g oleină tip A formator de porozitate și în rest apă, astfel încât fracția lichidă a amestecului să fie cuprinsă în domeniul 23...28% de greutate, calculate ca raport la întreaga masă de solide, după care amestecul crud, obținut sub forma unei paste maleabile, se modelează prin trecerea printr-o filieră cu secțiune rotundă, cu diametrul de 1,5 mm, sub forma unor extrudate cilindrice cu lungimi de până la 50 mm, care se lasă la uscat în aer circa 24 h, după care extrudatele, aranjate sub forma unui pat cu o grosime de circa până la 8 mm, se supun unei a doua operații de uscare, mai avansate, în etuva electrică, în aer, la 105°C, timp de 3 h, după care extrudatele uscate se calcinează în cuptor electric cu rezistențe la 650°C, un timp suficient de circa 2...4 h, pentru îndepărtarea fazei lichide reziduale și îndepărtarea adaosurilor organice folosite la extrudare. Se obțin extrudate cilindrice cu secțiune rotundă, cu diametrul de circa 1,5 mm, poroase, cu porozitate deschisă de până la 55...60%, cu pori interconectați, caracterizați prin capacitate bună de adsorbție, în special pentru medii lichide apoase.

Exemplul 5

Sinteza unui compus tip hidrotalcit cu raport $\text{M(II)}/\text{M(III)} = 3/1$ se realizează folosind ca materie primă apele rezultate în urma operației de separare a solidului noroi roșu, neutralizat conform metodelor descrise în exemplele 1 și 2, ale căror caracteristici și compoziție sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Compoziția și caracteristicile apelor rezultate în urma operației de separare a solidului noroi roșu neutralizat conform metodelor descrise în exemplele 1 și 2

Exemplul 1	Compoziție mg/L	pH (u.pH)	Conductivitate (mS/cm)
Al	10,7	9,62	2,38
Fe	0,026		
Na	10		
K	660		
Ca	15		
HCO_3^-	1510		
Exemplul 2	Compoziție mg/L	pH (u.pH)	Conductivitate (mS/cm)
Al	0,5	9,25	8,45
Fe	0		
Na	16		
K	2600		
Ca	20		
Mg	0,12		
HCO_3^-	4980		

RO 128290 B1

Ținând cont de compoziția apelor rezultate în urma operației de separare a solidului noroi roșu neutralizat conform metodelor descrise în exemplele 1 și 2, se calculează ce cantitate de săruri de metal bivalent $M(II)$ și metal trivalent $M(III)$, și ce cantitate de $M^{(I)}OH$, respectiv, $M^{(I)}_2CO_3$ trebuie utilizate pentru obținerea soluțiilor A și, respectiv, B, folosite la sinteza solidelor de tip hidrotalcit, pentru a respecta condițiile impuse de rețeta de preparare.

Ținând cont de pH-ul bazic al apelor ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelul 2, acestea nu vor putea fi folosite în sinteza hidrotalcitilor în calitate de soluție A. Cu toate acestea, având în vedere faptul că în compoziția lor sunt incluse atât metale bivalente (Ca, Mg), cât și metale trivalente (Al, Fe), la prepararea soluției A va trebui să se țină cont de existența acestora, astfel încât în amestecul de reacție să se păstreze raportul molar caracteristic pentru compusul de tip hidrotalcit care se dorește a fi preparat, respectiv, $M(II)/M(III) = 3$. Soluția A trebuie să aibă concentrația $M(II) + M(III)$ de 1,5 M și raportul molar $M(II)/M(III) = 3/1$. În 720 ml soluție A trebuie să se găsească 1,08 moli $M(II) + M(III)$.

Dacă se folosesc pentru preparare 720 ml apă rezultată în urma operației de separare a solidului noroi roșu neutralizat conform metodei descrise în exemplul 1, aceasta conține 0,0003 moli $M(III)$ sub formă de Al (II) și Fe(III), și 0,0003 moli $M(II)$ sub formă de Ca(II), deci însumat 0,0006 moli $M(II) + M(III)$. Pentru a respecta compoziția impusă soluției A, trebuie adăugați $1,08 - 0,0006 = 1,0794$ moli $M(II) + M(III)$. Pentru preparare se aleg $M(II) = Mg$ și $M(III) = Al$ sub formă de azotați. Se calculează câți moli sare de Al și, respectiv, Mg sunt necesari pentru cei 720 ml de soluție conform formulei: Moli Al(III) = $(1,0794/4) - 0,0003 = 0,26955$, Moli Mg(II) = $0,26955 \cdot 3 - 0,0006 = 0,80805$. Se verifică raportul $M(II)/M(III) = (0,80805 + 0,0003)/(0,26955 + 0,0003) = 2,995$. Se înmulțește numărul de moli Al(III) cu Masa moleculară a $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, și numărul de moli de Mg(II) cu masa moleculară a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, și rezultă 101,0759 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și, respectiv, 207,1032 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Dacă se folosesc pentru preparare 720 ml apă rezultată în urma operației de separare a solidului noroi roșu neutralizat conform metodei descrise în exemplul 2, aceasta conține 0,00001 moli $M(III)$ sub formă de Al(III) și 0,00036 moli $M(II)$ sub formă de Ca(II), deci însumat 0,00037 moli $M(II) + M(III)$. Pentru a respecta compoziția impusă soluției A, trebuie adăugați $1,08 - 0,00037 = 1,07963$ moli $M(II) + M(III)$. Pentru preparare se aleg $M(II) = Mg$ și $M(III) = Al$ sub formă de azotați. Se calculează câți moli de sare de Al și, respectiv, Mg sunt necesari pentru cei 720 ml de soluție conform formulei: Moli Al(III) = $(1,07963/4) - 0,00001 = 0,2699$; Moli Mg(II) = $0,2699 \cdot 3 - 0,00037 = 0,80933$. Se verifică raportul $M(II)/M(III) = (0,80933 + 0,00037)/(0,2699 + 0,00001) = 2,999$. Se înmulțește numărul de moli Al(III) cu Masa moleculară a $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, și numărul de moli de Mg(II) cu masa moleculară a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, și rezultă 101,2062 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectiv, 207,4313 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Ținând cont de pH-ul și compoziția apelor ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelul 2, acestea vor fi folosite în sinteza pentru prepararea soluției B, caracterizată prin aceea că are o concentrație a ionilor de metal alcalin $M^{(I)}$ 4,4 M și o concentrație 1 M ioni CO_3^{2-} .

Conform acestei condiții, în 720 ml soluție B ar trebui să existe 3,168 moli metal alcalin $M^{(I)}$ și 0,72 moli ioni CO_3^{2-} .

În 720 ml apă provenită de la experimentul 1 există 0,012 moli $M^{(I)}$ și 0,009 moli ioni CO_3^{2-} . Pentru a obține soluția B, se mai adaugă $0,72 - 0,009 = 0,711$ moli ioni CO_3^{2-} sub formă de Na_2CO_3 anhidru (0,711 moli = 79,632 g). Ținând cont că 79,632 g de Na_2CO_3 anhidru conțin 1,422 moli metal alcalin $M^{(I)}$, și că în soluție există deja 0,012 moli $M^{(I)}$, pentru a ajunge la concentrația de $M^{(I)}$ de 4,4 M, la 720 ml soluție mai trebuie să se adauge: $3,168 - 0,012 - 1,422 = 1,734$ moli $M^{(I)}$ sub formă de NaOH (1,734 moli = 69,36 g).

RO 128290 B1

1 În 720 ml apă provenită de la experimentul 2 există 0,048 moli $M^{(I)}$ și 0,059 moli ioni CO_3^{2-} . Pentru a obține soluția B, se mai adaugă $0,72 - 0,059 = 0,661$ moli ioni CO_3^{2-} sub formă
3 de Na_2CO_3 anhidru ($0,661 \text{ moli} = 74,032 \text{ g}$). Ținând cont că $74,032 \text{ g}$ de Na_2CO_3 anhidru conțin
5 $1,322$ moli metal alcalin $M^{(I)}$, și că în soluție există deja $0,048$ moli $M^{(I)}$, pentru a ajunge la concentrația de $M^{(I)}$ de $4,4M$, la 720 ml soluție mai trebuie să se adauge: $3,168 - 0,048 - 1,322 =$
7 $= 1,798$ moli $M^{(I)}$ sub formă de $NaOH$ ($1,798 \text{ moli} = 71,92 \text{ g}$).

7 Într-un reactor de sticlă cu capacitate de 2 l , prevăzut cu sistem de agitare magnetică
(600 rpm), cu sistem de alimentare a reactanților lichizi și cu control al pH -ului și al
9 conductivității, se introduc 200 ml apă distilată al cărei pH se corectează la 10 u. pH prin
adăugarea unei cantități din soluția B. După aceea se adaugă concomitent, cu debite egale,
11 soluțiile A și B, cu ajutorul a două pompe microdozatoare. După precipitare, gelul se lasă la
maturat la $60^\circ C$ timp de 18 h , sub agitare. După aceea, precipitatul se separă prin filtrare la vid,
13 se spală cu apă distilată până când conductivitatea apei de spălare scade sub $0,3 \text{ mS/cm}$, se
usucă la $90^\circ C$ timp de 24 h , rezultând solidul de tip hidrotalcit. Prin calcinarea acestuia la $460^\circ C$,
15 timp de 18 h , rezultă oxizi miciști $Mg-Al$ cu raport $Mg/Al = 3/1$. După uscare, din apa de la
exemplul 1 s-au obținut $98,8042 \text{ g}$ compus tip HT, iar din apa de la exemplul 2 s-au obținut
17 $81,633 \text{ g}$ compus HT. În figură sunt prezentate difractogramele de raze X pentru compușii tip
HT obținuți din apele provenite în urma tratamentelor prezentate în exemplul 1 și exemplul 2,
19 comparativ cu difractograma unui compus tip HT preparat prin metoda standard de
coprecipitare. Maximele de difracție și indicii Miller sunt indicați în figură și corespund unei rețele
21 hexagonale cu simetrie romboedrală $R3m$ tipică structurii lamelare a hidrotalcitului (fișier JCPDF
70-2151 [PDF4+-JCPDF files (2009), International Center for Diffraction Data (ICDD),
23 Newtown Square, PA, USA]), cu o distanță interlamelară care depinde de compoziția anionică
în primul rând, și care se situează în jur de $3 \text{ \AA}$ pentru hidrotalcitii cu Mg^{2+} și Al^{3+} , și cu grupuri
25 anionice de CO_3^{2-} și OH^- .

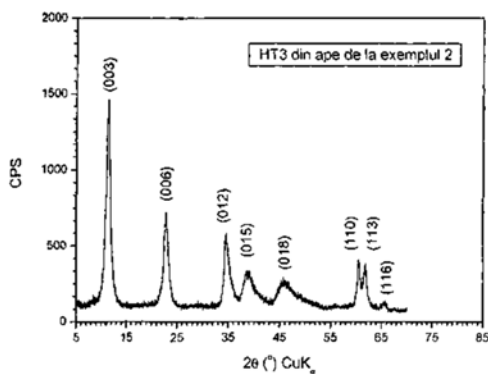
1. Procedeu de tratare a deșeurilor de noroi roșu cu gaze reziduale cu conținut de CO_2 și cu utilizarea apelor de proces, **caracterizat prin aceea că** deșeurii industriali de noroi roșu uscat la 60°C , timp de 1...3 h, transformat într-o suspensie apoasă cu pH de 10...13 u. pH și o conductivitate de 3260...16260 $\mu\text{S/cm}$, și în care raportul solid/lichid este de 1/10...1/2, este prelucrat prin trecerea, cu un debit de 280...290 ml/min, la temperatura de $20\text{...}25^\circ\text{C}$ și presiune atmosferică, a unui curent de gaze reziduale care conțin CO_2 în concentrație volumică de 2...20%, timp de 60...150 min, iar după atingerea unei valori a pH -ului suspensiei de 7,1...8,0 u. pH , se oprește alimentarea cu gaze reziduale, se lasă să se definitiveze reacția timp de 1...4 h, după care se reia barbotarea de gaze reziduale ce conțin CO_2 în concentrație volumică de 2...20%, cu debitul de 280...290 ml/min, prin suspensia de noroi roșu, timp de 50...95 min, cu atingerea unui pH de 6,1...7,5 u. pH , după care se oprește alimentarea cu gaze reziduale cu conținut de CO_2 , se lasă să se definitiveze reacția timp de încă 1...4 h, se reia timp de 40...65 min barbotarea de gaze reziduale ce conțin CO_2 în concentrație volumică de 2...20%, cu debitul de 280...290 ml/min, prin suspensia de noroi roșu, după care suspensia neutralizată se separă prin filtrare la vid, în fracție solidă oxidică neutralizată, și fracție apoasă de proces, după care fracția solidă oxidică neutralizată fie se usucă în curent de aer la $90\text{...}105^\circ\text{C}$, fie este supusă unei operații de amestecare cu un amestec de zeolit natural cu clinoptilolit, silicat natural de magneziu sub formă de serpentinit, sau orice alt silicat de magneziu similar, silicat de aluminiu sub formă de caolin și/sau montmorillonit, silicat de sodiu sub formă de soluție apoasă cu concentrație 30%, adăugată ca liant, cu metil celuloză soluție apoasă 2%, cu oleină tip A formator de porozitate și restul apă, astfel încât fracția lichidă a acestui amestec să fie cuprinsă în domeniul 23...28% de greutate, calculat raportat la întreaga masă de solide, după care amestecul se fasonază sub forma unor extrudate cilindrice, cu lungimi de până la 50 mm, care se lasă la uscat în aer circa 24 h, după care extrudatele, aranjate sub forma unui pat cu o grosime de circa 8 mm, se supun unei a doua operații de uscare, mai avansate, în etuva electrică, în aer, la 105°C , timp de 3 h, după care extrudatele uscate rezultate se calcinează în cuptor electric la 650°C , timp de circa 2...4 h, pentru îndepărtarea fazei lichide reziduale, și îndepărtarea adaosurilor organice.

2. Procedeu de tratare a deșeurilor de noroi roșu cu gaze reziduale cu conținut de CO_2 și cu utilizarea apelor de proces, conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** o parte din fracția apoasă de proces, rezultată după separarea prin filtrare de faza solidă oxidică, în funcție de compoziția chimică, este amestecată apoi cu săruri ale metalelor bivalente M^{II} , respectiv, trivalente M^{III} , care pot fi azotați, cloruri sau sulfați, pentru a forma soluția A în care concentrația $\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}}$ este de 1,5 M, și raportul molar $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ este cuprins în intervalul 8/1...1,5/1, și, de asemenea, o altă parte din fracția apoasă de proces se amestecă apoi cu baze de tipul $\text{M}'\text{OH}$, în care M' este metal alcalin, și cu carbonați $\text{M}'_2\text{CO}_3$ pentru a forma soluția B caracterizată prin concentrația ionilor de metal alcalin de 4,4 M, și a ionului CO_3^{-2} de 1 M, și un raport molar $\text{M}'\text{OH}/\text{M}'_2\text{CO}_3$ de 2,5/1, după care soluția A și soluția B se amestecă sub agitare, gelul format se lasă la macerat sub agitare la 60°C , timp de 18 h, după care precipitatul format se separă prin filtrare la vid, se spală cu apă până când conductivitatea apei de spălare scade sub 0,3 mS/cm, se usucă la 90°C , timp de 24 h, pentru a rezulta solidul de tip hidrotalcit, care, după calcinare la 460°C , timp de 18 h, va conține oxizi micști $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}$ cu raportul $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ de 3/1.

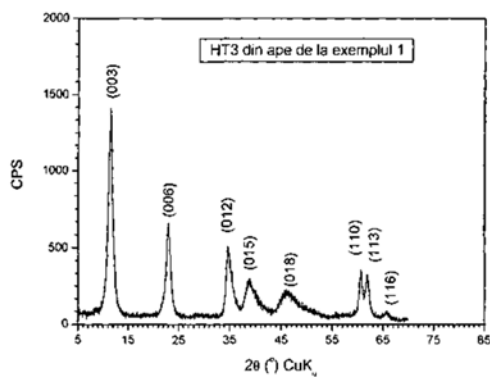
(51) Int.Cl.

C02F 11/00 (2006.01),

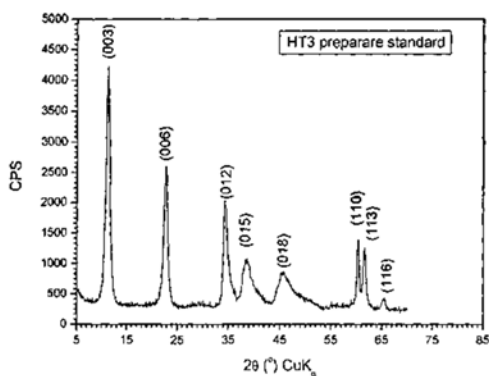
C09K 3/32 (2006.01)



Simetrie romboedrica R3m
Parametrii de retea
 $a = 3.057 \text{ \AA}$; $c = 23.251 \text{ \AA}$



Simetrie romboedrica R3m
Parametrii de retea
 $a = 3.052 \text{ \AA}$; $c = 23.060 \text{ \AA}$



Simetrie romboedrica R3m
Parametrii de retea
 $a = 3.068 \text{ \AA}$; $c = 23.608 \text{ \AA}$



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 161/2018