



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00639

(22) Data de depozit: 23.07.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.01.2012 BOPI nr. 1/2012

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA, STR. DR. A. PĂUNESCU PODEANU NR. 144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

- VELEA TEODOR, STR. ZAMBILELOR NR. 6, BL. 60, SC. 1, ET. 2, AP. 5, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

- STANCIU DOINA, STR. MARIA GHICULEASA NR. 45, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI NR. 15, SC. A, ET. 6, AP. 71, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- LUNGU PETRICĂ CRISTIAN, CALEA MOȘILOR NR. 241, BL. 47, SC. 3, ET. 7, AP. 92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- ZAROSCHI VALER NICOLAE, ALEEA PRAVĂȚ, NR. 6, BL. M2, SC. A, ET. 5, AP. 21, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- MIRICA MARIUS CONSTANTIN, CALEA ȘAGULUI NR. 45, ET. 9, AP. 38, TIMIȘOARA, TM, RO;
- IORGA MIRELA IOANA, STR. MARTIR ANTON FLORIAN, BL. C11, SC. B, AP. 1, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU EPURAREA AVANSATĂ A LEVIGATELOR ȘI APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE METALE GRELE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru epurarea levigatelor și a apelor reziduale cu conținut de ioni de metale grele. Procedeu conform invenției constă dintratarea apelor reziduale în două trepte, prin coagulare și flotare la un pH de 10...13, într-o celulă de electroliză cu catod de fier și anod consumabil, din aluminiu sau fier, sub formă de bară, la o densitate de curent de 500...550 A/mp, o tensiune de până la 30 V, timp de 10...60 min, la temperatura ambiantă, urmată de purificare în celulă de descărcare cu bule de oxigen

cu debit de 2...5 l/min, introdus prin electrozi perforați imersați în lichid, utilizând pulsuri de înaltă tensiune de 1...3 kV, cu rată de repetiție de 15...25 kHz, timp de 10...15 min, cu obținerea unor ape purificate ce se încadrează în valorile limită admisibile pentru evacuare în receptori naturali sau ape de canalizare.

Revendicări: 2  
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art. 32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).



## PROCEDEU PENTRU EPURAREA AVANSATĂ A LEVIGATELOR ȘI A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE METALE GRELE

### DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la un procedeu de epurare a levigatelor și a apelor reziduale prin care se realizează îndepărtarea avansată a ionilor de metale grele și este destinat utilizării în domeniul metalurgiei, mineritului, chimiei și construcțiilor de mașini.

Sunt cunoscute, procedeul clasic de tratare a apelor reziduale slab acide prin care are loc reducerea ionilor de As, Sb și Cu sub formă de sulfuri prin adaosuri de compuși ai sulfului ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ), urmată de precipitarea hidrolitică a ionilor de metale grele Cu, Ni, Fe, Zn, Pb etc. prin adaosuri de substanțe alcaline cum ar fi  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  și procedeul care utilizează schimbători de ioni

Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje:

- nu este asigurată eliminarea ionilor de metale grele sub valorile limită admisibile la evacuare în receptori naturali NTPA-011/2002 sau în rețelele de canalizare și direct în stațiile de epurare NTPA-002/2002
- îndepărtarea ionilor de metale grele se face la pH-uri ale soluției de până la 9, fapt care necesită după epurare o tratare suplimentară prin acidulare la pH 7 cu acid sulfuric pur
- necesită instalații cu gabarit mare
- la procedeele cu schimbători de ioni, aceștia se regenerează periodic, obținând eluate, care constituie noi poluanți și trebuie tratați.

De asemenea se cunosc numeroase procedee și instalații pentru epurarea apelor menajere și a celor reziduale industriale în special a apelor galvanice uzate bazate pe diferite tehnici cum ar fi: tratarea prin ozonare în prezența unui catalizator aflat sub formă de pulbere sau sub formă de extrudate, tratarea prin adaosuri de agenți de coagulare și flotație, tratarea prin electrocoagulare – electroflotație utilizând anod din Al sau Fe consumabili, tratarea cu ajutorul ultrasunetelor în prezența unui agent de coagulare care asigură coagularea și flocularea, purificarea utilizând descărcările luminescente în bule de gaz (plasma) și purificarea biologică. Procedeele menționate mai sus prezintă o serie de avantaje și dezavantaje cum ar fi:

- sunt aplicate pentru diferite tipuri de ape reziduale menajere sau industriale, impurificate cu substanțe anorganice și organice
- pentru procedeele cu agenți de coagulare: se introduc odată cu cationii metalici utili procesului și anioni care impurifică soluția

- pentru procedeele cu agenți de coagulare generați in-situ (electrocoagulare): purificarea nu este completă, sânt îndepărtate doar impuritățile înglobate (prin coprecipitare sau înglobare mecanică) în flocoanele formate.

Nici unul din aceste procedee, aplicate singular nu rezolvă corespunzător purificarea levigatelor și a apelor reziduale de metale grele

Scopul invenției este de a promova un procedeu de epurare a levigatelor și a apelor reziduale cu conținut de metale grele care să asigure următoarele deziderate:

- îndepărtarea avansată a ionilor de metale grele (As, Cu, Pb, Sb, Zn, Cr, Ni, Cd)
- recircularea, cel puțin parțială a apelor în circuitul tehnologic, și/sau evacuarea în rețelele de canalizare ale orașului sau în receptori naturali a apelor purificate.
- costuri relativ scăzute și posibilitatea automatizării complete

Problema tehnică , pe care o rezolvă invenția, este de a promova un procedeu integrat de epurare a levigatelor și apelor reziduale care se face în două etape, prin flotație folosind electroflotocoagularea cu anodi din Al sau Fe urmată de epurarea avansată în descărcări luminescente în bule de gaz (oxigen)- plasma.

În continuare invenția este prezentată cu referire la figura 1 care reprezintă fluxul tehnologic al procedeeului.

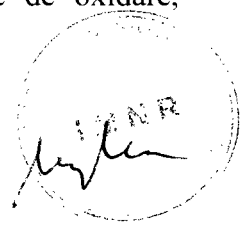
Procedeul de epurare a levigatelor și apelor reziduale conform invenției cuprinde următoarele faze:

1. Separarea ionilor prin electroflotocoagularea: levigatele sau apele reziduale sunt tratate la un pH bine stabilit, într-un reactor (celulă electrochimică) prevăzut cu anod din aluminiu sau fier și catod din fier conectate la o sursă de curent continuu reglabilă, când are loc coagularea și flotarea ionilor de metale și a impurităților aflate în suspensie și colectarea lor la suprafața lichidului sub forma unei spume.

2. Filtrarea suspensiei: spuma colectată de la suprafața lichidului este filtrată cu obținerea unei soluții care se recirculă la celula de electroliză și a unui precipitat cu conținut de metale grele care poate fi introdus la topirea concentratelor sau deșeurilor oxidice cu conținut de metale.

3. Filtrarea soluției purificate: soluția evacuată din celula de electroliză este filtrată cu obținerea unei soluții care se tratează în continuare în reactorul cu plasmă și a unui precipitat.

4. Separarea avansată a ionilor în plasmă gaz: soluția filtrată provenită de la tratarea prin electroflotocoagulare este preluată în reactorul de purificare în plasmă și supusă impulsurilor electrice de înaltă tensiune generate în prezența unui flux de gaz oxidant (oxigen, aer). Plasma creată în interiorul bulelor de gaz din apropierea catodului determină realizarea de condiții catalitice care facilitează interacția gaz-lichid. Plasma inițiază reacții chimice de oxidare, reducere, producere de nano-particule, extracția metalelor din lichid, etc.



5. Filtrarea soluției tratate în plasma-gaz: soluția evacuată din reactorul de purificare este filtrată și introdusă în circuitul de evacuare în receptori naturali sau rețele de canalizare.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției conform fluxului tehnologic prezentat în figura nr.1

#### Exemplu nr.1

2000 ml de soluție levigat obținută de la levigarea zgurilor rezultate de la topirea reducătoarea grilelor și pastelor sulfato-oxidice, care conține 1,92 mg/l As; 0,2 mg/l Cu; 1,4 mg/l Pb; 4,5 mg/l Sb; 0,67 mg/l Zn; 0,10 mg/l Ni; a fost tratată prin alimentare continuă într-o celulă de electroliză de dimensiuni 100 x 20 x 1000 mm prevăzută cu catod din fier de formă plată (10 x 100 mm) și anod detașabil din aluminiu sau fier de formă rotundă ( d=3mm, L=100 mm ) alimentată la o sursă de curent continuu, la o densitate de curent de 600 A/m<sup>2</sup> timp de 60 minute, la temperatura ambiantă. Soluția și precipitatul format, evacuate din celula de electroliză au fost filtrate. După proces a rezultat cca. 2,2 g precipitat care se poate recircula în procesul de topire a deșeurilor cu conținut de plumb și o apă impură care se tratează în continuare în reactorul cu plasmă alimentat cu impulsuri de înaltă tensiune:2-3 kV, frecvența de repetiție a impulsurilor: 21 KHz, factorul de încărcare 50%, fluxul de oxigen: 3l/min, durata tratamentului cu descărcări electrice pulsate de înaltă tensiune: 15 minute.

După filtrare a rezultat o apă care conține: < 0,01 mg/l As; < 0,2 mg/l Cu; < 0,2 mg/l Pb; 1,6 mg/l Sb; 0,28 mg/l Zn; < 0,1 mg/l Ni

#### Exemplu 2

2000 ml de apă impurificată obținută de la neutralizarea acidului sulfuric rezidual rezultat de la dezmembrarea bateriilor de acumulator uzați, care conține 0,2 mg/l As; 0,018 mg/l Cu; 1,23 mg/l Pb; 1,79mg/l Sb; 0,43 mg/l Zn; 0,11 mg/l Ni a fost tratată prin alimentare continuă într-o celulă de electroliză alimentată la o sursă de curent continuu, la o densitate de curent de 600 A/m<sup>2</sup> timp de 60 minute, la temperatura ambiantă. Soluția și precipitatul format, evacuate din celula de electroliză au fost filtrate. După proces a rezultat cca. 1,5 g precipitat care se recirculă în procesul de topire a deșeurilor cu conținut de plumb și o apă impură care se tratează în continuare în reactorul cu plasmă cu impulsuri de înaltă tensiune: 1-1.5 kV, frecvența de repetiție a impulsurilor: 15 KHz, factorul de încărcare : 50%, fluxul de oxigen: 2l/min, durata tratamentului cu descărcări electrice pulsate de înaltă tensiune: 10 minute.

După filtrare a rezultat o apă care conține: < 0,01 mg/l As; < 0,01 mg/l Cu; < 0,05 mg/l Pb; 0,44 mg/l Sb; 0,042 mg/l Zn; < 0,05 mg/l Ni



23-07-2010

**REVENDICĂRI**

1. Procedeu pentru epurarea avansată a levigatelor și apelor reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele (As, Cu, Pb, Sb, Zn, Na, Ca), caracterizat prin aceea că, levigatele și apele reziduale din metalurgia plumbului secundar sunt purificate în două trepte, prin coagulare și flotare la un pH cuprins între 10-13, într-o celulă de electroliză cu catod de fier cu suprafață plată (10x100 mm) și anod de aluminiu sau fier sub formă de bară ( $d = 3$  mm și  $L = 100$  mm), consumabili, la o densitate de curent de cca.  $500 - 650$  A/m<sup>2</sup>, tensiune în domeniul 0-30V, timp de 10 - 60 minute, la temperatura ambiantă, urmată de purificarea în celula de descărcare în bule de gaz (oxigen; 2-5 l/min) introduse prin electrozi perforați imersați în lichid, utilizând pulsuri de înaltă tensiune 1-3 kV cu rata de repetiție 15-25 kHz, timp de 10-15 minute.

2. Procedeu conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că apa rezultată după epurare are un conținut de metale grele de :  $< 0,01$  mg/l As;  $< 0,2$  mg/l Cu;  $< 0,2$  mg/l Pb; 1,6 mg/l Sb; 0,28 mg/l Zn;



FIGURA NR.1

Flux tehnologic – Procedeu de epurare a levigatelor și a apelor reziduale cu conținut de metale grele

