



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00897

(22) Data de depozit: 28.11.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.05.2014 BOPI nr. 5/2014

(71) Solicitant:  
• SADACHIT PRODCOM SRL,  
STR. NICOLAE TECIU NR.3, TURDA, CJ,  
RO

(72) Inventatori:  
• ROTAR IOAN MIHAI,  
STR. NICOLAE TECIU NR. 3, TURDA, CJ,  
RO;

• ABRAHAM BELA, BD.EROILOR NR.3,  
AP.12, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MIHĂLȚAN IRONIM ALIN,  
STR. MITROPOLIT ANDREI ȘAGUNA NR. 9,  
BLAJ, AB, RO;  
• CADAR OANA ALINA, STR. MIGDALULUI  
NR. 14, AP. 20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• ROMAN MARIUS, BD.MUNCII NR.87 A,  
AP.52, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• PAUL MARIA, STR. MOGOȘOAI A NR. 3,  
BL. J1, AP. 20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) TEHNOLOGIE DE NEUTRALIZARE A DEPOZITELOR DE  
RODANURA DE POTASIU DIN SITURI POLUATE ISTORIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de neutralizare a depozitelor de tiocianură de potasiu din situri poluate. Procedeu conform invenției constă din dizolvarea deșeurilor într-o soluție alcalină diluată, de hipoclorit, preparată în prealabil, cu menținerea masei de reacție sub vid la temperatura de fierbere, după care soluția având un conținut de 5g/l tiosulfat de potasiu este

răcită, cu formarea unor cristale de sulfat, cloruri și bicarbonați, și este filtrată, după care soluția limpede colectată se tratează cu hipoclorit de sodiu, pentru distrugerea avansată a tiocianatilor și a cianatilor.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



## DESCRIERE

Inventia se refera la o tehnologie de neutralizare prin clorinare a depozitelor de rodanura de potasiu / sodiu, din situri poluate istoric de pe teritoriul Romaniei (Turda, Ramnicu Valcea, Savinesti etc).

In prezent, neutralizarea cianurilor si a tiocianurilor se impune in cazul tehnologiilor de flotatie, in metalurgie, minerit. In aceste cazuri este vorba de concentratii de cianuri / tiocianuri relative mici din efluent. Neutralizarea se realizeaza cu ajutorul hipocloritului de sodiu / calciu sau al apei oxigenate.

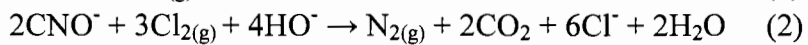
In cazul depozitelor mari de rodanura de potasiu neutralizarea cu hipoclorit de sodiu necesita rezolvarea unor probleme tehnice, de mediu si de logistica deosebite. Aceste probleme sunt generate de consumurile specifice de hipoclorit mari (min 35 kg NaOCl/kg KSCN), de instabilitatea in timp a hipocloritului, de cantitatea mare de caldura degajata din proces, de volumul mare de efluent generat etc.

Scopul prezentei inventii consta in realizarea unei tehnologii de neutralizare chimica prin clorinare a depozitelor mari de rodanuri din situri poluate istoric.

In tara, dupa informațiile noastre, nu s-a elaborat o tehnologie chimica de neutralizare chimica a depozitelor mari de rodanura.

Nici in strainatate, dupa informațiile noastre, nu sunt elaborate tehnologii chimice dedicate neutralizării cantitatilor mari de rodanura de potasiu.

Mecanismul de reactie al procesului de neutralizare prin clorinare a tiosulfatului de potasiu este:



In fig. 1 este prezentata **schema procesului tehnologic** de neutralizare prin clorinare si cristalizarea partiala a sarurilor neutre formate.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia:

- Reducerea cu cca. 15% a consumului specific de hipoclorit de sodiu;
- Neutralizarea cantitatilor mari de deseuri periculoase de rodanura de potasiu (in concentratii la limita de saturatie a solutiei);
- Eliminarea partiala din sistem a sarurilor neutre pentru mediu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, KHCO<sub>3</sub>) sub forma solida;
- Reducerea consumului de apa tehnologica.

Etapele procesului tehnologic de neutralizare prin clorinare a rodanurii de potasiu:

1. Preparare solutie de hidroxid (lesie) de sodiu 28%;
2. Preclorurarea lesiei diluate cu clorul nereactionat. Diluarea lesiei la 18% cu condensul de reactie si formare de hipoclorit de sodiu, conform reactiei:  

$$2NaOH + Cl_{2(g)} \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O \quad (3)$$
3. Dizolvare rodanura de potasiu (cca. 60g/l) in solutia alcalina de hipoclorit;
4. Barbotare clor gazos, sub recirculare si sub vacuum de cca. 30 mm coloana H<sub>2</sub>O (3 mbar). Temperatura procesului: 115°C, fara aport energetic exterior, reactiile fiind puternic exoterme;
5. Transvazare si racire solutie rezultata;

6. Filtrare solutie. Indepartarea sarurilor cristalizate

7. Tratarea (neutralizarea) finala a solutiei filtrate.

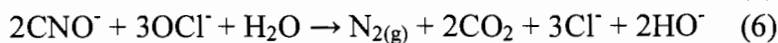
Prepararea lesiei de sodiu se face din soda caustica tehnica solida (min. 98%NaOH) sau lichida (min. 48%).

Clorul nereactionat impreuna cu vaporii de apa sunt exhaustati din coloana de neutralizare si retinuti in solutia primara de lesie. Are loc formarea unei solutii de hipoclorit de cca. 10 %.

Reactia de clorurare a lesiei de sodiu, ca si dilutia lesiei, sunt fenomene exoterme, ceea ce face ca temperatura masei de reactie in aceasta faza sa creasca la cca. 50°C. Nu se impune racirea solutiei, avand in vedere alcalinitatea ridicata.

Temperatura ridicata a solutiei diluate de hipoclorit accelereaza viteza de dizolvare a cristalelor de rodanura de potasiu. Dizolvarea se face sub amestecare continua, dozarea tiosulfatului urmarind atingerea unei concentratii de 60g/l. Dizolvarea este deasemenea favorizata de reactia cu hipocloritul format din reactia de neutralizare a clorului rezidual (3).

In aceasta etapa, procesul de reactie al rodanurii cu hipocloritul are loc dupa urmatorul mecanism:



Bioxidul de carbon nu se degaja sub forma gazoasa ci, sub influenta mediului puternic alcalin, formeaza bicarbonati ai metalelor din mediul de reactie.

In debutul etapei de neutralizare propriu-zisa prin clorinare, reactiile exoterme determina cresterea temperaturii masei de reactie, pana la fierbere. Prin mentinerea sub vacuum a procesului se elimina vaporii de apa din sistem impreuna cu clorul nereactionat, reducandu-se treptat temperatura masei de reactie.

Procesul combinat de crestere a concentratiei produsilor de reactie, de evacuare a vaporilor de apa din sistem si de scadere a temperaturii favorizeaza inceperea formarii cristalelor de sare ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ).

La atingerea unei concentratii de sub 5 g/l tiosulfat de potasiu reactia de clorinare se opreste iar solutia este transvazata, eliberand astfel coloana de barbotare pentru o noua sarja.

Solutia cu un continut de cca. 5 g/l tiosulfat este racita in vederea cristalizarii sulfatilor, clorurilor, bicarbonatilor iar apoi filtrata.

Limpedele colectat urmeaza a fi tratat cu hipoclorit de sodiu pentru distrugerea integrala a tiocianatilor si cianatilor apoi se trateaza chimic in mod clasic in vederea corectarii pH-ului.

#### Bibliografie

1. Treat B. Johnson , Irwin B. Douglass - *The Action of Chlorine on Thiocyanates*, Journal of the American Chemical Society, 1939, 61 (9)
2. J.L. Huiatt et al. – *Cyanide from mineral processing problems and research needs*, Colorado State University, Geotechnical Engineering Program, 1985

## REVENDICARE

Tehnologie de neutralizare a depozitelor de rodanura de potasiu din situri poluate istoric caracterizata prin aceea ca utilizeaza clorul gazos si permite descompunerea de cantitati mari de tiosulfat de potasiu .

Tehnologia vizeaza transformarea deseurilor periculoase in produse neutri pentru mediu.

## DESENE

FIG. 1 SCHEMA PROCESULUI TEHNOLOGIC DE NEUTRALIZARE A RODANURII DE POTASIU PRIN CLORINARE

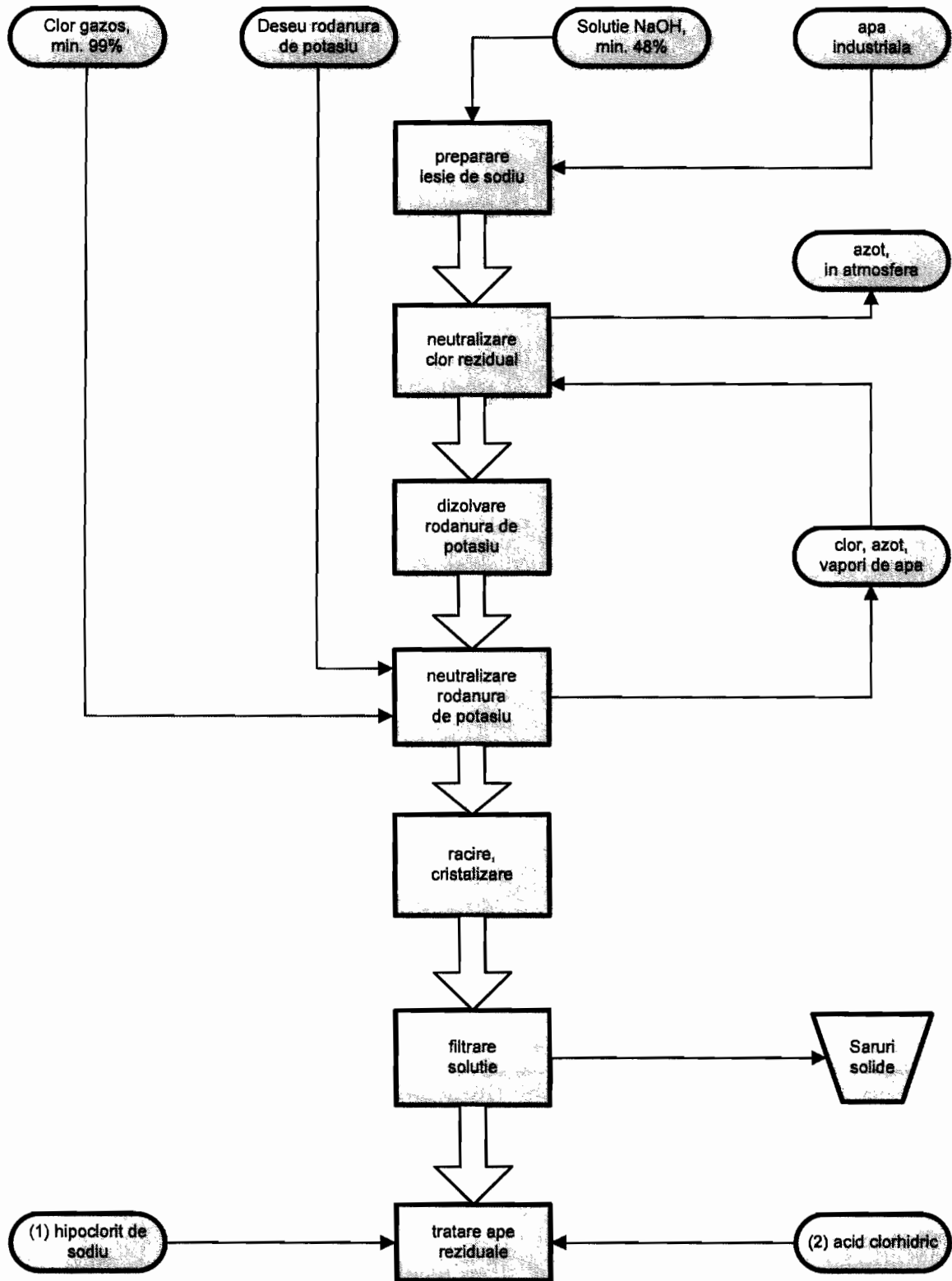


Fig.1