



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00897**

(22) Data de depozit: **28.11.2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2015** BOPI nr. **6/2015**

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

(73) Titular:
• **SADACHIT PRODCOM S.R.L.**,
STR.NICOLAE TECLU NR.3, TURDA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• **ROTAR IOAN-MIHAI**,
STR.NICOLAE TECLU 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.MOGOȘOIA NR.3, BL.J 1, AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
V.NISTREANU, "PROCESE UNITARE PENTRU TRATAREA APELOR", P.106, ED.AGIR, BUCUREȘTI, 2000;
RU 2389695 (C1); KR 960003927 (B1)

(54) **PROCEDEU DE NEUTRALIZARE A DEPOZITELOR DE RODANURĂ DE POTASIU DIN SITURI POLUATE ISTORIC**



RO 129450 B1

1 Invenția se referă la o tehnologie de neutralizare prin clorinare a depozitelor de
rodanură de potasiu/sodiu, din situri poluate istoric de pe teritoriul României (Turda, Râmnicu
3 Vâlcea, Săvinești etc.).

În prezent, neutralizarea cianurilor și a tiocianurilor se impune în cazul tehnologiilor
5 de flotație, în metalurgie, minerit. În aceste cazuri, este vorba de concentrații de cianuri/
tiocianuri relativ mici din efluent. Neutralizarea se realizează cu ajutorul hipocloritului de
7 sodiu/calciu sau al apei oxigenate.

În cazul depozitelor mari de rodanură de potasiu, neutralizarea cu hipoclorit de sodiu
9 necesită rezolvarea unor probleme tehnice, de mediu și de logistică deosebite. Aceste
probleme sunt generate de consumurile specifice de hipoclorit mari (minimum 35 kg
11 NaOCl/kg KSCN), de instabilitatea în timp a hipocloritului, de cantitatea mare de căldură
degajată din proces, de volumul mare de efluent generat etc.

13 Scopul prezentei invenții constă în realizarea unei tehnologii de neutralizare chimică
prin clorinare a depozitelor mari de rodanuri din situri poluate istoric.

15 În *Procese unitare pentru tratarea apelor*, V. Nisteanu, Editura AGIR, București,
2000, este menționată oxidarea cianurilor și a cianaților cu clor.

17 De asemenea, **RU 2389695** se referă la un procedeu de purificare a apelor reziduale
care conțin tiocianați, prin tratare cu apă oxigenată în mediu acid, în prezența oxigenului și
19 a unui catalizator.

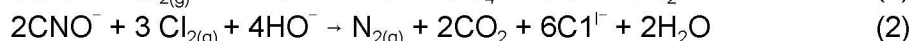
O metodă de tratare a apelor uzate care conțin tiocianați prin tratare cu oxigen în
21 bazinele cu nămol activ este descrisă în **KR 960003927**.

Tehnologiile menționate se referă la îndepărtarea cianurilor și a tiocianaților din apele
23 uzate și nu fac nicio mențiune referitoare la depozitele mari de rodanură de potasiu.

Conform informațiilor existente, nu sunt elaborate tehnologii chimice dedicate
25 neutralizării cantităților mari de rodanură de potasiu.

Procedeu conform invenției asigură o tehnologie chimică pentru neutralizarea
27 depozitelor care conțin cantități mari de rodanură de potasiu și este caracterizat prin aceea
că soluția de tiocianat de potasiu, cu un conținut de 50...70 g/l tiocianat de potasiu, obținută
29 prin dizolvarea deșeurilor de rodanură de potasiu în soluție de hipoclorit de sodiu puternic
alcalină, se neutralizează până la un conținut de 5 g/l tiocianat de potasiu cu clor gazos, sub
31 vid, la o temperatură de 105...120°C, soluția rezultată se răcește și sărurile cristaline formate
sunt separate, iar supernatantul limpede este colectat și tratat cu hipoclorit de sodiu, pentru
33 neutralizarea totală a tiocianatului de potasiu.

Mecanismul de reacție al procesului de neutralizare prin clorinare a tiocianatului de
35 potasiu este:



În figură este prezentată schema procesului tehnologic de neutralizare prin clorinare
39 și cristalizarea parțială a sărurilor neutre formate.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția:

- 41 - reducerea cu circa 15% a consumului specific de hipoclorit de sodiu;
- neutralizarea cantităților mari de deșeuri periculoase de rodanură de potasiu (în
43 concentrații la limita de saturație a soluției);
- eliminarea parțială din sistem a sărurilor neutre pentru mediu (Na_2SO_4 , NaCl ,
45 KHCO_3) sub formă solidă;
- reducerea consumului de apă tehnologică.

47 Etapele procesului tehnologic de neutralizare prin clorinare a rodanurii de potasiu:
Prepararea soluției de hidroxid (leșie) de sodiu 28%;

RO 129450 B1

Preclorurarea leșiei diluate cu clorul nereacționat. Diluarea leșiei la 18% cu condensul de reacție și formare de hipoclorit de sodiu, conform reacției:	1
$2\text{NaOH} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$	3
Dizolvare rodanură de potasiu (circa 60 g/l) în soluția alcalină de hipoclorit;	
Barbotare clor gazos, sub recirculare și sub vacuum de circa 30 mm coloana H ₂ O (3 mbari). Temperatura procesului: 115°C, fără aport energetic exterior, reacțiile fiind puternic exoterme;	5
Transvazare și răcire soluție rezultată;	7
Filtrare soluție. Îndepărtarea sărurilor cristalizate;	9
Tratarea (neutralizarea) finală a soluției filtrate.	
Prepararea leșiei de sodiu se face din sodă caustică tehnică solidă (minimum 98% NaOH) sau lichidă (minimum 48%).	11
Clorul nereacționat împreună cu vaporii de apă se evacuează din coloana de neutralizare și se rețin în soluția primară de leșie. Are loc formarea unei soluții de hipoclorit cu o concentrație de circa 10%.	13
Reacția de clorurare a leșiei de sodiu, ca și diluția leșiei, sunt fenomene exoterme, ceea ce face ca temperatura masei de reacție în această fază să crească la circa 50°C. Nu se impune răcirea soluției, având în vedere alcalinitatea ridicată.	15
Temperatura ridicată a soluției diluate de hipoclorit accelerează viteza de dizolvare a cristalelor de rodanură de potasiu. Dizolvarea se face sub amestecare continuă, dozarea tiocianatului urmărind atingerea unei concentrații de 60 g/l. Dizolvarea este, de asemenea, favorizată de reacția cu hipocloritul format din reacția de neutralizare a clorului rezidual (3).	17
În această etapă, procesul de reacție al rodanurii cu hipocloritul are loc după următorul mecanism:	19
$\text{SCN}^- + 4\text{OCl}^- + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \quad (5)$	21
$2\text{CNO}^- + 3\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 2\text{CO}_2 + 3\text{Cl}^- + 2\text{HO}^- \quad (6)$	23
Bioxidul de carbon nu se degajă sub formă gazoasă, ci sub influența mediului puternic alcalin, formează bicarbonați ai metalelor din mediul de reacție.	25
În debutul etapei de neutralizare propriu-zisă prin clorinare, reacțiile exoterme determină creșterea temperaturii masei de reacție, până la fierbere. Prin menținerea sub vacuum a procesului se elimină vaporii de apă din sistem împreună cu clorul nereacționat, reducându-se treptat temperatura masei de reacție.	27
Procesul combinat de creștere a concentrației produșilor de reacție, de evacuare a vaporilor de apă din sistem și de scădere a temperaturii favorizează începerea formării cristalelor de sare (Na ₂ SO ₄ , NaCl, KHCO ₃).	29
La atingerea unei concentrații de sub 5 g/l tiocianat de potasiu, reacția de clorinare se oprește, iar soluția este transvazată, eliberând astfel coloana de barbotare pentru o nouă șarjă.	31
Soluția cu un conținut de circa 5 g/l tiocianat este răcită în vederea cristalizării sulfaților, clorurilor, bicarbonaților, iar apoi filtrată.	33
Limpedeles colectat urmează a fi tratat cu hipoclorit de sodiu pentru distrugerea integrală a tiocianaților și a cianaților, apoi se tratează chimic în mod clasic în vederea corectării pH-ului.	35
	37
	39
	41
	43

RO 129450 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de neutralizare chimică a depozitelor de rodanură de potasiu prin oxidarea rodanurii de potasiu la tiocianat, urmată de descompunerea acestuia în produși neutri

5

caracterizat prin aceea că soluția de tiocianat de potasiu, cu un conținut de 50...70 g/l tiocianat de potasiu, obținută prin dizolvarea deșeurilor de rodanură de potasiu în soluție de

7

hipoclorit de sodiu puternic alcalină, se neutralizează cu clor gazos, sub vid, la o temperatură de 105... 120°C, până la un conținut de 5 g/l tiocianat de potasiu, soluția rezultată se răcește

9

și sărurile cristaline formate sunt separate, iar supernatantul limpede este colectat și tratat cu hipoclorit de sodiu, pentru neutralizarea totală a tiocianatului de potasiu.

