



(11) **RO 131973 B1**

(51) **Int.Cl.**

C22B 7/04 (2006.01),

C02F 11/00 (2006.01),

C02F 103/16 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00931**

(22) Data de depozit: **29/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2017 BOPI nr. **6/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA
MEDIULUI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR. 294, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MĂRCUȘ IULIANA MARIA, ALEEA IANCA
NR. 5, BL. V17, SC. A, AP. 16, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MÎȚIU MIHAELA ANDREEA, BD. IULIU
MANIU NR. 6C, BL. C5, SC. B, AP. 12,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MÎȚIU ILEANA, STR. POLITEHNICII NR. 5,
BL. 8, SC. A, AP. 6, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IVANOV ALEXANDRU ANTON,
STR. PETRE ANTONESCU NR. 13, BL. 12,
SC. A, AP. 29, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **DEAK GYORGY, STR. FLORILOR, BL. 43,
SC. 2, AP. 5, BĂLAN, HR, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 116489 B1; RO 114640 B1;
EP 0122658 A1**

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE SELECTIVĂ A CROMULUI,
FIERULUI ȘI ZINCULUI DIN NĂMOLURI PROVENITE
DIN ACTIVITATEA DE ACOPERIRI METALICE,
CU OBȚINEREA DE COMPUȘI UTILI**



RO 131973 B1

1 Invenția de față abordează o problemă din domeniul gestiunii deșeurilor
periculoase, și anume gestiunea nămolurilor cu o compoziție chimică complexă (în special
3 metale grele), rezultate din epurarea apelor uzate provenite din procesele de tratare și
acoperire a suprafețelor metalice, precum și alte nămoluri cu structură similară, în vederea
5 obținerii unor compuși utili care pot fi reintroduși în circuitul economic sub formă de hidroxizi
sau săruri metalice și a denocivizării nămolului periculos, în vederea depozitării acestuia în
7 condiții de siguranță pentru mediul înconjurător și sănătatea umană. Pentru a diminua gradul
de pericolozitate la eliminare și pentru a crește posibilitatea eliminării acestor tipuri de
9 nămoluri în depozite de deșeurii nepericuloase, în condiții de siguranță pentru mediu și pentru
sănătatea umană, au fost studiate în ultimii ani diverse metode de recuperare a metalelor
11 grole conținute de aceste nămoluri: încorporarea/inertizarea nămolului în matrici stabile
[F. andreola, L. Barbieri, M. Cannio, I. Lancellotti, C. Siligardi & E. Soragni, **Physical-
13 chemical Characterization Of A Galvanic Sludge And Its Inertization By Vitrification
Using Container Glass, WIT Transactions on Ecology and the Environment, Vol 92,
15 © 2006 WIT Press**], extracția componentelor valoroase (ioni metalici) și valorificarea
acestora în diverse industrii. Recuperarea componentelor valoroase din nămolurile cu
17 conținut ridicat de săruri metalice a fost demonstrată în mod eficient de către Twidwell, 1984;
Dahnke, 1986; Twidwell și Dahnke, 1988; și Shuey și Twidwell, 2001. Aceștia au arătat că
19 tehnicile convenționale hidrometalurgice sunt adecvate pentru recuperarea selectivă a
cuprului, cromului, cadmiului, cobaltului, nichelului și zincului din nămoluri. Noile tehnologii
21 au fost dezvoltate pentru separarea eficientă și economică a fierului de crom, de exemplu,
printr-un procedeu de precipitare cu un fosfat; și separarea cobaltului de puritate ridicată de
23 nichel printr-un procedeu de precipitare cu cianură [L. G. Twidwell, D. R. Dahnke,
**Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value, The European
25 Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Vol.1, No. 2,1303-0868,
2001, pp. 76-88**]. De-a lungul timpului, au fost cercetate o serie de noi tehnici de separare
27 eficientă a fierului de crom, în cea mai mare parte prin procese de precipitare. Una din cele
mai studiate tehnici de recuperare a metalelor grele (crom, cupru, fier, zinc etc.) din
29 nămolurile de galvanizare este tehnica de recuperare prin solubilizare acidă cu acid sulfuric
[Garole D.J., Garole V.J. and Dalal D.S., **Recovery of Metal Value from Electroplating
31 Sludge Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 2(3), 61-63, March (2012)**] sau acid
clorhidric și precipitare, obținându-se randamente de recuperare de peste 95% [Garole D.J.,
33 Garole V.J. and Dalal D.S., **Recovery of Metal Value from Electroplating Sludge
Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 2(3), 61-63, March (2012)**], sau prin
35 solubilizare în mediu acido-amoniacal și sulfato-amoniacal [RO116489, RO114640].

37 Procedeul, conform invenției, constă în extracția cromului, fierului și zincului prin
solubilizarea în trepte, cu obținerea de hidroxizi sau săruri metalice cu valoare economică.
39 Oxizii metalici recuperați pot fi utilizați ca pigmenți/coloranți în industria materialelor de
construcții sau în industria chimică, turta nepericuloasă, cu urme de metale, rămasă din
41 deșeu după recuperare, putând fi eliminată în depozite de deșeurii nepericuloase. Procedeul,
conform invenției se diferențiază de procedeele existente în stadiul tehnicii privind
43 recuperarea metalelor grele din nămoluri cu structură chimică complexă, prin faptul că
recuperarea cromului se realizează prin oxidarea nămolului, în mediu puternic alcalin, la un
45 pH = 12,0...12,5, o temperatură de reacție 80...90°C și o durată de reacție de 30...45 min,
iar recuperarea fierului se efectuează sub formă de fier trivalent obținut prin: oxidarea fierului
bivalent din nămol, precipitarea cantitativă la pH = 3...3,5 și separarea acestuia de zinc.

RO 131973 B1

Temperatura de reacție și timpul de reacție variază în funcție vechimea nămolului și de compoziția chimică a nămolului, în special de conținutul de crom și fier.	1
Invenția de față prezintă avantajul că este o soluție tehnică, eficientă și viabilă din punct de vedere economic, deoarece recuperarea cromului, fierului și zincului se realizează prin utilizarea unor reactivi chimici clasici utilizați frecvent în epurarea apelor uzate industriale, iar procedeul nu necesită realizarea unei instalații costisitoare. Un alt avantaj îl reprezintă diminuarea pierderilor de substanțe utile prin recuperarea și valorificarea hidroxizilor/sărurilor metalelor conținute în aceste tipuri de nămoluri, concomitent cu reducerea semnificativă a cantităților de nămol periculos format în mod curent în stațiile de epurare aferente atelierelor de acoperiri metalice și care necesită o prelucrare suplimentară pentru stabilizarea acestuia în vederea depozitării în condiții de deplină siguranță pentru mediu și pentru sănătatea umană. De asemenea, procedeul permite oxidarea concomitentă a cromului, fierului și urmelor de cianură adsorbite pe nămol și care se găsesc în mod frecvent la nămolurile vechi de galvanizare depozitate în decantoare și care necesită neutralizare în vederea reducerii gradului de pericolozitate.	3 5 7 9 11 13 15
Invenția poate fi utilizată în următoarele domenii:	
- domeniul generării deșeurilor industriale, precum și pentru gestionarea acestora;	17
- proiectarea de tehnologii și instalații de tratare a deșeurilor industriale;	
- domeniul materialelor de construcții (de exemplu industria ceramicii și a sticlei).	19
În continuare, se prezintă un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...2 anexate, care reprezintă:	21
- fig. 1, procedeul de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămoluri provenite din activitatea de acoperiri metalice;	23
- fig. 2, mod de realizare: obținerea compușilor utili pe bază de crom, fier și zinc, recuperați din nămolul provenit din activitatea de acoperiri metalice.	25
Exemplu	
<i>Recuperarea cromului (fig. 1)</i>	27
Procedeul de recuperare a cromului din nămol deshidratat, uscat la 105°C și mojarat până la particule < 90 μm și hidratat în raport S/L=1/1, se bazează pe solubilizarea cromului trivalent prin oxidarea alcalină cu hipoclorit de sodiu 12% și hidroxid de sodiu 20% adăugat pentru asigurarea unui mediu puternic alcalin (pH = 12,0...12,5), la o temperatură de reacție 80...90°C, un timp de reacție 30...45 min, cu agitare pe toată durata reacției. Consumul de reactivi este calculat pornind de la reacțiile chimice, cantitatea de nămol prelucrată și conținutul acestuia. La exces de reactiv (hipoclorit de sodiu) de 200%, randamentul de recuperare este de peste 85%. Filtrarea soluțiilor cu crom se realizează cu pompă vid, rezultând o turtă umedă cu conținut preponderent de fier și zinc, și o soluție cu cromat de sodiu care va fi supusă procedeului de obținere a pigmentilor de crom. Turta umedă obținută în urma filtrării se spală cu apă bidistilată și se filtrează din nou în vederea recuperării totale a cromului adsorbit pe turtă. Pentru obținerea pigmentului verde de crom (hidroxid de crom), cromul hexavalent prezent în soluția cu cromat este redus la crom trivalent cu piro-sulfid de sodiu 20%, în mediu acid (la un pH = 2,0...2,5), prin adăugarea de acid sulfuric 20%. Cromul trivalent este precipitat cu hidroxid de sodiu 20%, în mediu alcalin (pH = 7) sub formă de hidroxid de crom. Soluția cu precipitatul obținut este filtrată, spălată în trepte până la eliminarea substanțelor solubile care pot fi adsorbite pe turtă, urmată de uscare și obținerea pigmentului verde de crom (hidroxid de crom). Pigmentul galben de crom (cromat de plumb) se obține prin precipitarea cu acetat de plumb a cromului hexavalent din soluția cu cromat. Precipitatele se filtrează cu pompă vid, turtele se spală în trepte până la eliminarea sărurilor solubile adsorbite pe turtă, uscate și măcinate, pentru obținerea pigmentilor.	29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 131973 B1

1 *Recuperarea fierului (fig. 1)*

3 Fierul este prezent în turta obținută după recuperarea cromului, sub formă de
5 compuși de Fe (II), Fe (III) și Fe (VI) și Zn (II). Fe (VI) se obține în prima fază de recuperare
7 a cromului prin oxidarea parțială a Fe(II) la Fe(VI), de preferat sub formă de cromat de sodiu.
9 Turta de nămol se usucă la 105°C, se mojarază pentru mărirea suprafeței de reacție a
11 nămolului. Solubilizarea turtei de nămol se realizează cu acid sulfuric 20% la un
13 pH = 1,0...1,5, la o temperatură de reacție 80...90°C, un timp de reacție 30...45 min, cu
15 agitare continuă pe toată perioada reacției. Soluția rezultată se filtrează cu pompă vid,
17 rezultând o turtă umedă nepericuloasă cu urme de metale și o soluție care conține Fe(II),
19 Fe(III) și Zn(II). Reacția de oxidare a fierului bivalent la fier trivalent se realizează în două
21 etape: cu hipoclorit de sodiu 12% și hidroxid de sodiu 20% în prima fază a recuperării
23 cromului, și a doua fază de oxidare cu apă oxigenată, temperatura de reacție 80...90°C, timp
25 de reacție 30...45 min, cu agitare continuă pe toată perioada reacției. Pigmentul de fier se
27 obține prin precipitarea completă a Fe(III) din soluția obținută, cu hidroxid de sodiu 20%, la
29 pH = 3,0...3,5 temperatură de reacție ambientală, durata reacției 15 min, cu agitare continuă
pe toată perioada reacției. Randamentul de recuperare a fierului este de peste 98%.

17 Precipitatul este filtrat cu pompă vid, turta se spală în trepte pentru eliminarea
19 sărurilor solubile adsorbite pe turtă, se usucă și se macină pentru obținerea pigmentului brun
de fier (hidroxid de fier).

21 *Recuperarea zincului (fig. 1)*

21 Recuperarea zincului ca hidroxid de zinc se realizează prin precipitare din soluția
23 filtrată după recuperarea fierului, cu hidroxid de sodiu 20% crescând valoarea pH-lui de la
25 3,5 la 9...9,5, la temperatura de reacție ambientală, cu durata de reacție 15 min.

25 Precipitatul este supus filtrării, spălării și uscării. Randamentul de recuperare a
zincului este de peste 85%.

27 În fig. 2, este prezentat un mod de realizare a procedurii descris anterior și
29 rezultatele obținute în cadrul experimentărilor efectuate pentru proiectul PN 09060122 -
Cercetări privind stabilirea celor mai bune tehnici de tratare a deșeurilor industriale aplicabile
în România în conformitate cu cerințele UE.

RO 131973 B1

Revendicare

- 1
- 3
- 5
- 7
- 9
- 11
- 13
- 15
- 17
- Procedeu de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămolurile provenite din procesele de acoperire a suprafețelor metalice prin tratarea nămolurilor în vederea solubilizării metalelor conținute pentru obținerea de compuși utili, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:
- recuperarea cromului din nămolul deshidratat, uscat, măcinat și hidratat într-un raport S/L = 1/1 prin solubilizarea Cr^{3+} cu NaOCl 12% în mediu puternic alcalin, $pH = 12,0...12,5$, când se separă o soluție care conține Cr^{6+} și o turtă care este prelucrată în continuare pentru recuperarea fierului și zincului;
 - recuperarea fierului și zincului din turtă obținută în etapa anterioară prin solubilizare cu H_2SO_4 , când rezultă, după filtrare, o turtă care poate fi eliminată și o soluție care conține ionii Fe^{2+} , Fe^{3+} și Zn^{2+} din care se recuperează fierul prin tratarea soluției în vederea oxidării Fe^{2+} la Fe^{3+} într-o primă etapă cu NaOCl și NaOH și într-o a doua etapă cu H_2O_2 , urmată de precipitarea Fe^{3+} la $pH = 3,0...3,5$ cu NaOH, pentru a se obține $Fe(OH)_3$, care se separă prin filtrare, și o soluție care conține Zn^{2+} ;
 - recuperarea zincului din soluția obținută în etapa anterioară prin tratare cu NaOH până la o valoare de $pH = 9...9,5$ când precipită $Zn(OH)_2$.

(51) Int.Cl.
C22B 7/04 (2006.01);
C02F 11/00 (2006.01);
C02F 103/16 (2006.01)

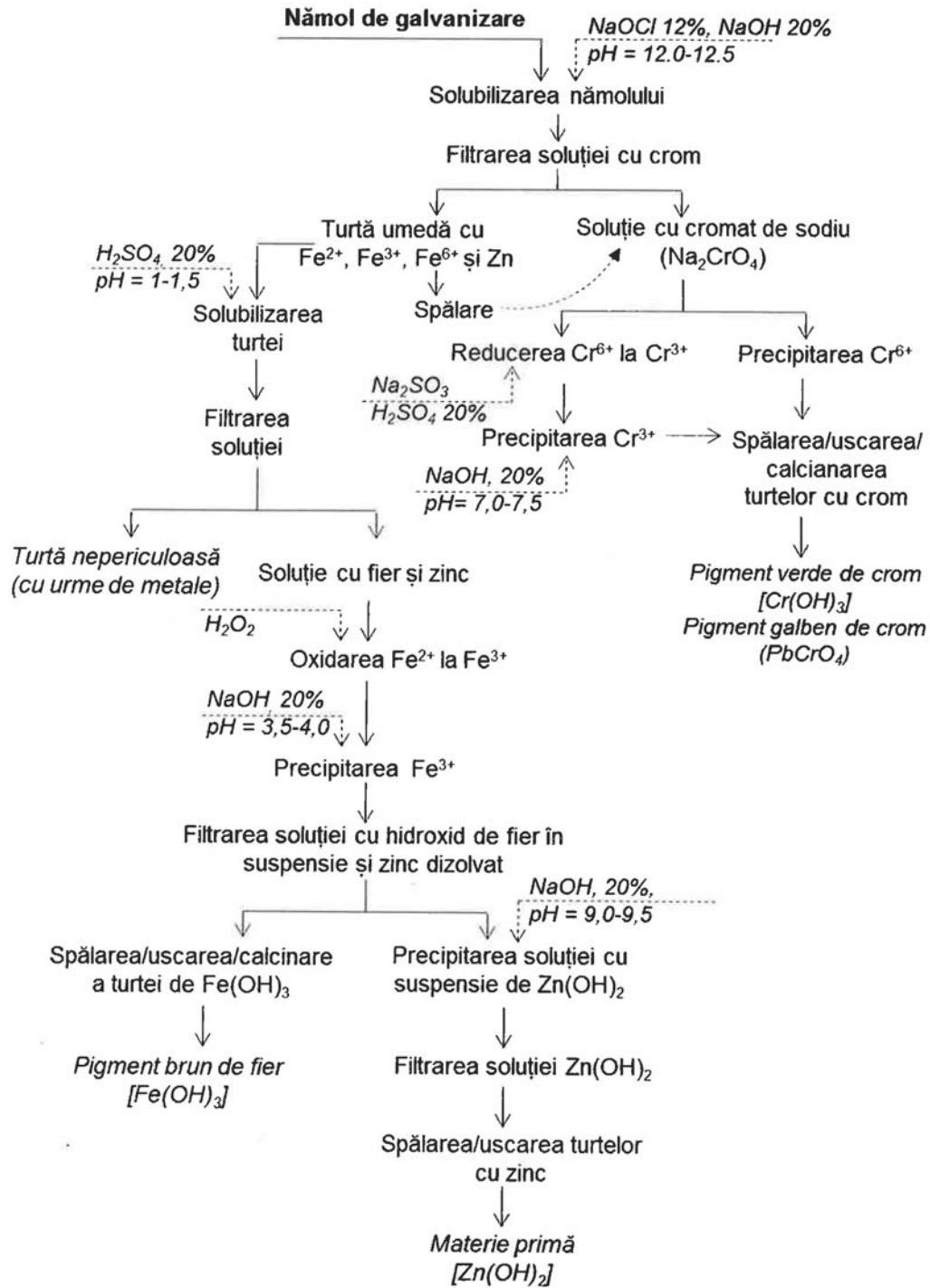


Fig. 1

(51) Int.Cl.
C22B 7/04 (2006.01);
C02F 11/00 (2006.01);
C02F 103/16 (2006.01)

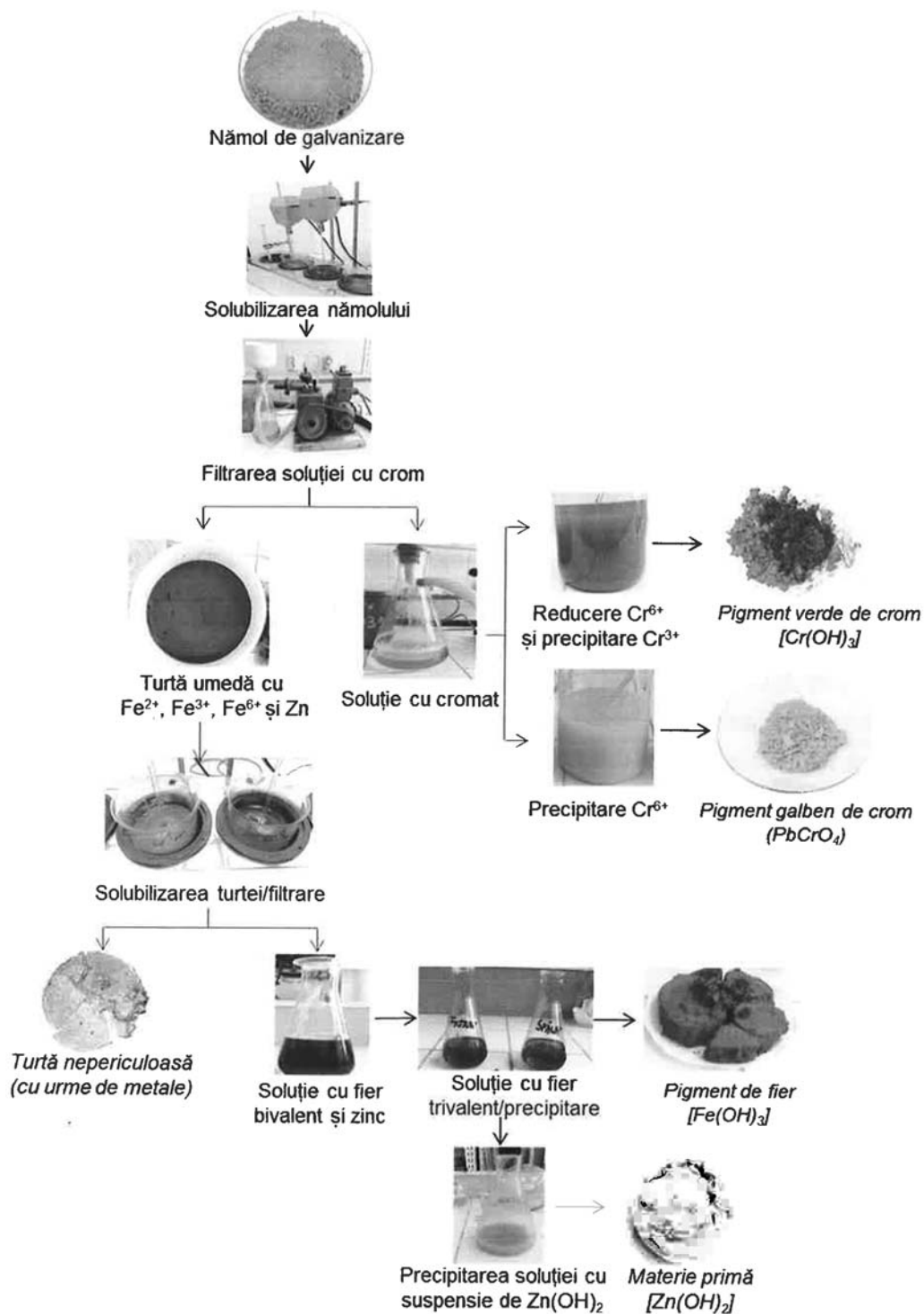


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 347/2019