



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00931

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

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

(71) Solicitant:
• 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;

• MIȚIU MIHAELA ANDREEA,
BD. IULIU MANIU NR. 6C, BL. C5, SC. B,
AP. 12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• MIȚIU 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămoluri provenite din activitatea de acoperiri metalice. Procedeu conform invenției constă în oxidarea nămolului la pH 12,0...12,5 cu hipoclorit de sodiu, urmată de fazele de filtrare, spălare, precipitare a cromului trivalent sau hexavalent din soluția de cromat; în continuare, precipitatele sunt spălate pentru obținerea pigmentilor de tip hidroxid de crom și cromat de plumb; turta rămasă se solubilizează cu acid sulfuric la pH 1...1,5, se tratează cu apă oxige-

nată și hidroxid de sodiu la pH 3,0...3,5, pentru precipitarea fierului trivalent și recuperarea pigmentului de tip hidroxid de fier; soluția filtrată după recuperarea fierului se tratează cu hidroxid de sodiu 20% la pH 9...9,5 pentru precipitarea zincului sub formă de hidroxid de zinc.

Revendicări: 1
Figuri: 2



PROCEDEU DE RECUPERARE SELECTIVĂ A CROMULUI, FIERULUI ȘI ZINCULUI DIN NĂMOLURI PROVENITE DIN ACTIVITATEA DE ACOPERIRI METALICE, CU OBTINEREA DE COMPUȘI UTILI

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția de față abordează o **problematică din domeniul gestiunii deșeurilor periculoase** și anume gestiunea nămolurilor cu o compoziție chimică complexă (în special 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 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 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 nămoluri în depozite de deșeuri nepericuloase, în condiții de siguranță pentru mediu și pentru sănătatea umană au fost studiate în ultimii ani diverse metode de recuperare a metalelor grele conținute de aceste nămoluri: încorporarea/inertizarea nămolului în matrici stabile [2], extracția componentelor valoroase (ioni metalici) și valorificarea acestora în diverse industrii. Recuperarea componentelor valoroase din nămolurile cu conținut ridicat de săruri metalice a fost demonstrat în mod eficient de către Twidwell, 1984; Dahnke, 1986; Twidwell și Dahnke, 1988; și Shuey și Twidwell, 2001. Aceștia au arătat că tehnicile convenționale hidrometalurgie sunt adecvate pentru recuperarea selectivă a cuprului, cromului, cadmiului, cobaltului, nichelului și zincului din nămoluri. Noile tehnologii 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 nichel printr-un procedeu de precipitare cu cianură [3]. De-a lungul timpului, au fost cercetate o serie de noi tehnici de separare 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 nămolurile de galvanizare este tehnica de recuperare prin solubilizare acidă cu acid sulfuric [4,5] sau acid clorhidric și precipitare, obținându-se randamente de recuperare de peste 95% [5], sau prin solubilizare în mediu acido-amoniacal și sulfato-amoniacal. [6,7]

Procedeu, conform invenției, constă în extracția cromului, fierului și zincului prin solubilizarea în trepte, cu obținerea de hidroxizi sau săruri metalice cu valoare economică. Oxizii metalici recuperați pot fi utilizați ca pigmenți/coloranți în industria materialelor de construcții sau în industria chimică, turta nepericuloasă, cu urme de metale, ramasă din deșeu după recuperare putând fi eliminată în depozite de deșeuri nepericuloase. Procedeu, conform invenției se diferențiază de procedeele existente în stadiul tehnicii privind 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 pH = 12.0-12.5, temperatură de reacție 80-90 °C și o durată de reacție de 30-45 de minute și 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. 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.

Reprezentarea schematică a invenției, și modul de obținere a rezultatelor sunt prezentate după cum urmează:

Figura nr. 1 – Procedeu de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămoluri provenite din activitatea de acoperiri metalice

Figura nr. 2 – Mod de realizare: obținerea compușilor utili pe bază de crom, fier și zinc, recuperați din nămol provenit din activitatea de acoperiri metalice

Recuperarea cromului (figura nr. 1)

Procedeu 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); temperatură de reacție 80-90 °C, timp de reacție 30-45 minute, 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 procedurii 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

pirosulfid de sodiu 20%, în mediu acid (la un pH=2,0-2,5) prin adăgarea 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 obținere a 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.

Recuperarea fierului (figura nr. 1)

Fierul este prezent în turta obținută după recuperarea cromului, sub formă de compuși de Fe (II), Fe (III) și Fe (VI) și Zn (II). Fe (VI) se obține în prima fază de recuperare a cromului prin oxidarea parțială a Fe(II) la Fe(VI) sub formă de perferat de sodiu. Turta de nămol se usucă la 105 °C, se mojarează pentru mărirea suprafeței de reacție a nămolului. Solubilizarea turtei de nămol se realizează cu acid sulfuric 20% la un pH = 1,0–1,5, temperatură de reacție 80-90 °C, timp de reacție 30-45 minute, timp de reacție 30-45 minute, cu agitare continuă pe toată perioada reacției. Soluția rezultată se filtrează cu pompă vid, rezultând o turtă umedă nepericuloasă cu urme de metale și o soluție care conține Fe(II), Fe(III) și Zn(II). Reacția de oxidare a fierului bivalent la fier trivalent se realizează în două etape: în prima etapă cu hipoclorit de sodiu 12 % și hidroxid de sodiu 20% în prima faza a recuperării cromului și a doua fază de oxidare cu apă oxigenată: temperatura de reacție 80-90°C, timp de reacție 30-45 minute, cu agitare continuă pe toată perioada reacției. Pigmentul de fier se obține prin precipitarea completă a Fe(III) din soluția obținută, cu hidroxid de sodiu 20%, la pH = 3.0–3,5 temperatură de reacție ambientală, durata reacției 15 minute, cu agitare continuă pe toată perioada reacției. Randamentul de recuperare a fierului este de peste 98 %.

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

Recuperarea zincului (figura nr. 1)

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

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

În *figura nr. 2* este prezentat un mod de realizare a procedurii descris anterior și rezultatele obținute în cadrul experimentărilor efectuate pentru proiectul PN 09 06 01 22 - Cercetări privind stabilirea celor mai bune tehnici de tratare a deșeurilor industriale aplicabile în România în conformitate cu cerințele UE.

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 lui în vederea depozitării în condiții de deplină siguranță pentru mediu și pentru sănătatea umană.

De asemenea, procedeul permite oxidarea concomitentă a cromului, fierului și a 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 .

În continuare sunt enumerați **factorii interesați** și potențiali beneficiari ai invenției:

- agenți economici implicați în domeniul generării deșeurilor industriale precum și a celor implicați în gestionarea acestora;
- proiectanți de tehnologii și instalații de tratare a deșeurilor industriale;
- agenți economici implicați în domeniul materialelor de construcții (de exemplu industria ceramicii și a sticlei)

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

REVENDICARE

Procedeul de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămoluri provenite din activitatea de acoperiri metalice, cu obținerea de compuși utili, **se caracterizează prin aceea că** recuperarea cromului se realizează prin *oxidarea* nămolului, *în mediu puternic alcalin*, la un pH = 12.0-12.5, temperatură de reacție 80-90 °C și o durată de reacție de 30-45 de minute. De asemenea, procedeul **se caracterizează prin faptul că** 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.

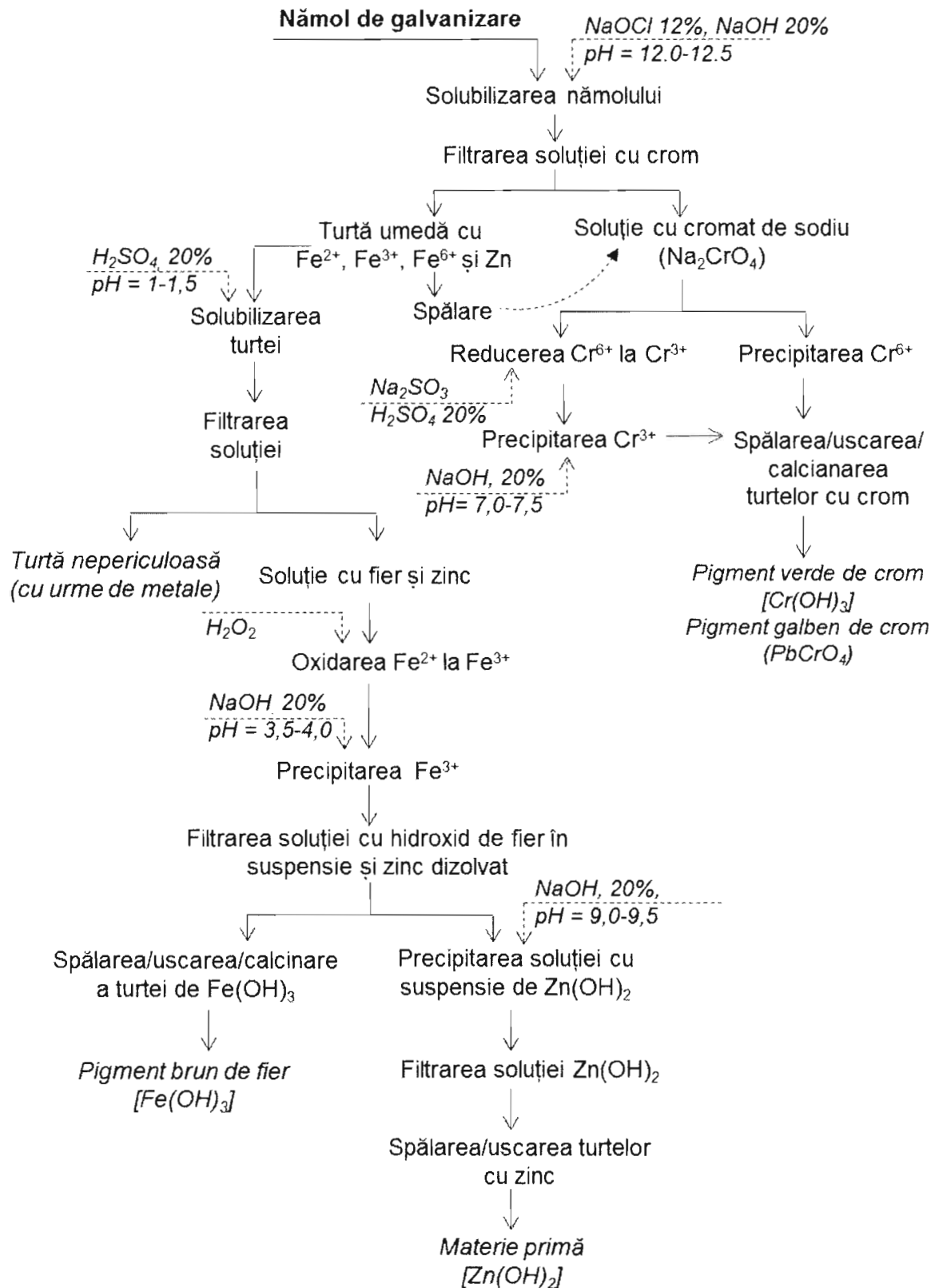


Figura nr. 1 – Procedeu de recuperare selectivă a cromului, fierului și zincului din nămoluri provenite din activitatea de acoperiri metalice

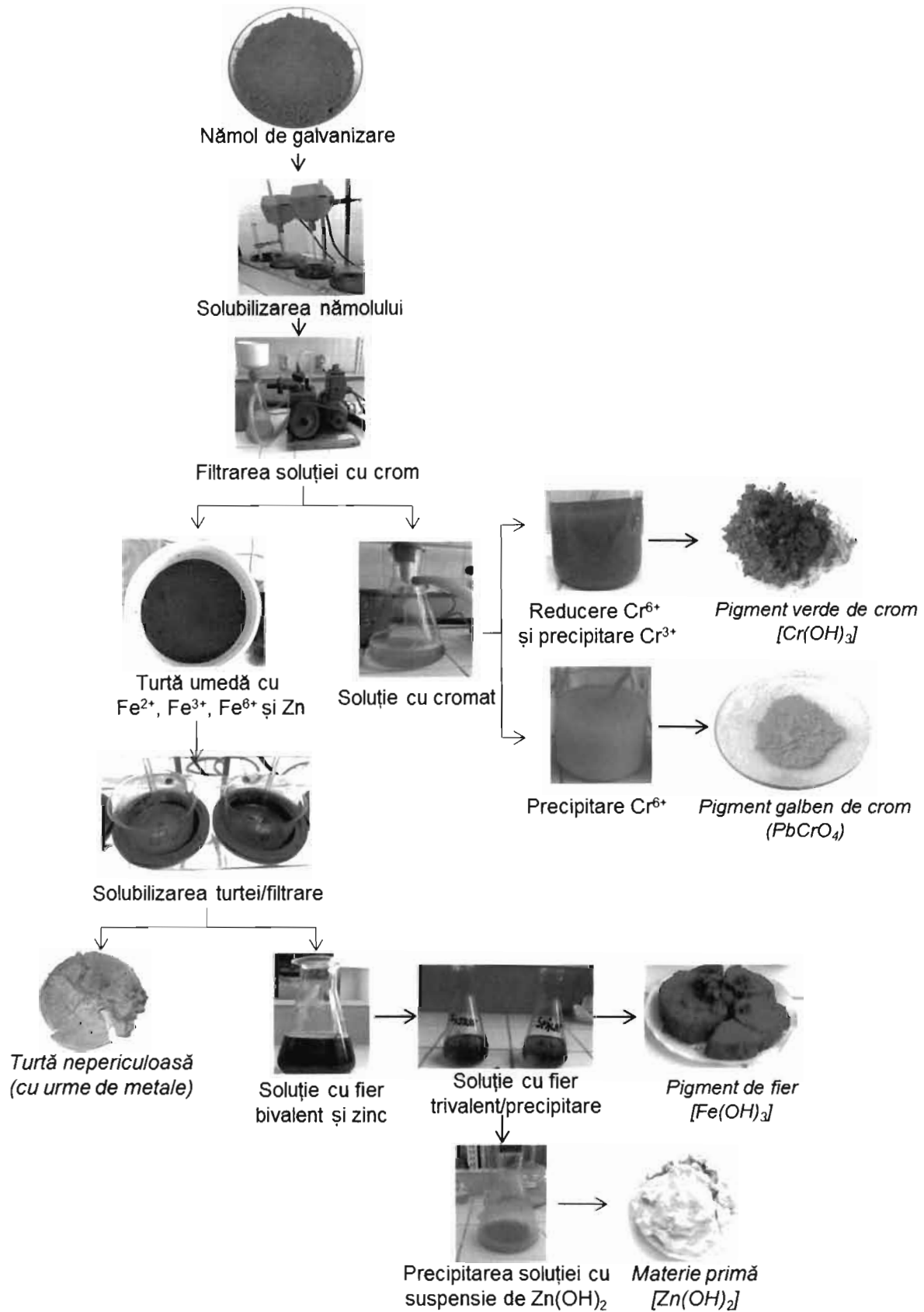


Figura nr. 2 – Mod de realizare: obținerea compușilor utili pe bază de crom, fier și zinc, recuperați din nămol provenit din activitatea de acoperiri metalice