



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00366

(22) Data de depozit: 24/05/2016

(41) Data publicării cererii:
29/11/2017 BOPI nr. 11/2017

(71) Solicitant:
• PRO AIR CLEAN ECOLOGIC S.A.,
STR. SULINA NR.6/B, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• STRÎMBEANU NICOLAE MARIAN,
STR. VADUL CRIȘULUI NR.37, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• DEMETROVICI LAURENȚIU AMOS
TADEUS, SAȚ PĂDURENI,
COMUNA PĂDURENI, TM, RO;
• LAZAROVICI MARCEL,
STR. PELBARTUS NR. 1, TIMIȘOARA, TM,
RO;
• COSTIȘOR OTILIA, BD.CEȚĂȚII NR.62,
SC.A, AP.22, TIMIȘOARA, TM, RO;

• CSEH LILIANA, STR. ARIADNA NR. 14/A,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• SZÉRB ELISABETA ILDYKO,
STR. STELELOR NR. 6, AP. 39,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• PAȘCU LEOANA FLORENTINA,
STR. PLUTONIER RADU GHEORGHE
NR. 8, BL. VN, PARTER, AP. 3, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ANDRÉS LADISLAU,
ALEEA MARTIR ISTVAN ANDREI NR. 10,
AP. 4, TIMIȘOARA, TM, RO;
• MĂȘU SMARANDA,
STR. TUȚOR VLADIMIRESCU NR. 178-180,
DUMBRĂVIȚA, TM, RO

Data publicării raportului de documentare:
29/11/2017

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECUPERAREA
ȘI VALORIFICAREA TUTUROR MATERIALELOR
REZULTATE DIN PRELUCRAREA INTEGRALĂ
A DEȘEURILOR DE CATALIZATORI UZAȚI, PE BAZĂ
TETRACLOROALUMINAT DE CUPRU DIZOLVAT
ÎN SOLVENT DE TIP ALCHILBENZEN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și o instalație pentru recuperarea produselor utile: toluen și cupru metalic din deșeuri de catalizatori uzați. Procedeu conform invenției constă în tratarea primară a deșeurilor de catalizator pe bază de tetracloroaluminat de cupru dizolvat în toluen cu apă, pentru precipitarea ionilor metalici, separarea fazelor prin filtrare și apoi centrifugare trifazică, din care rezultă o fază organică, o fază anorganică, și nămol, distilarea fazei organice pentru obținerea toluenului de puritate minimă 99% și a unui reziduu de blaz, recuperarea cuprului metalic din faza anorganică prin cementare cu deșeuri de fier și prelucrarea fazei lichide conținând Fe^{3+} și Al^{3+} pentru obținerea unui reactiv de coagulare compozit și recuperarea cuprului ca pulbere metalică care se valorifică. Instalația conform invenției este formată din linii tehnologice secvențiale pentru fiecare etapă de procedeu, conform invenției.

Revendicări inițiale: 3

Revendicări amendate: 3

Figuri: 8

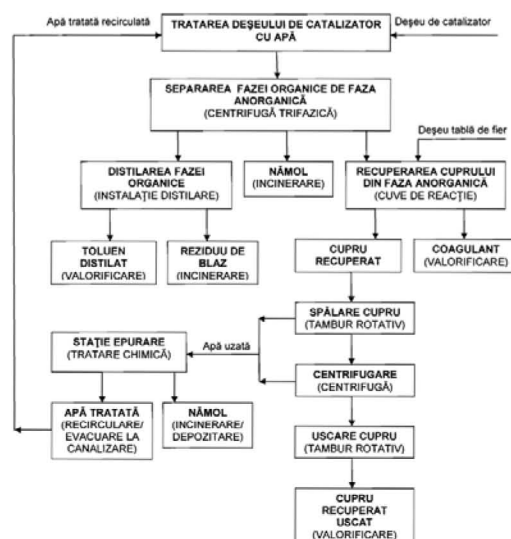


Fig. 1

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).



126

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2016 00386
Data depozit	24-05-2016

**PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECUPERAREA ȘI
VALORIFICAREA TUTUROR MATERIALELOR REZULTATE
DIN PRELUCRAREA INTEGRALĂ A DEȘEURILOR
DE CATALIZATORI UZAȚI PE BAZĂ DE
TETRACLOROALUMINAT DE CUPRU DIZOLVAT
ÎN SOLVENT DE TIP ALCHILBENZEN**

Rezumat Invenția se referă la un procedeu și o instalație de recuperare avansată a produselor utile (toluen și cupru metalic) din deșeurile periculoase de catalizator organic, pe bază de tetracloroaluminat de cupru dizolvat într-un solvent de tip alchilbenzen, utilizat la separarea selectivă a monoxidului de carbon rezultat prin arderea hidrocarburilor, concomitent cu obținerea unui nou coagulant anorganic compozit, format din clorură ferică și clorură de aluminiu în amestec. Procedeeul revendicat rezolvă integral atât problema denocivizării unui deșeu foarte periculos pentru mediu și populație în același timp cu recuperarea sub forme exploatabile industrial a fiecăruia component existent în complexul organic.

Procedeeul de separare selectivă a monoxidului de carbon prin complexarea / decomplexarea acestuia pe tetracloroaluminat de cupru (CuAlCl_4) dizolvat într-un solvent organic potrivit a fost dezvoltat și comercializat inițial de compania americană Tenneco în anul 1976, iar din anul 1983, trustul KTI din Minnesota a devenit proprietarul exclusiv al brevetului, licenței și tehnologiei [1]. În prezent există câteva zeci de capacități operaționale în unitati chimice de prelucrare a hidrocarburilor, cu capacități situate între 270 și 5500 Nm^3/h de CO recuperat.

Procesul tehnologic propriu-zis de separare selectivă a acestuia constă în barbotarea fluxului de gaze arse în curentul de lichid ce conține catalizatorul complex, urmată de reacția sa specifică CO, izolându-l astfel pe acesta de celelalte componente rezultate la oxidarea parțială a metanului, sau a altor hidrocarburi. La separarea monoxidului de carbon prin procedeeul descris se poate recupera mai mult de 99% din CO conținut în fluxul gazos [2].

Procedeeul a fost ulterior extins ca aplicație și la separarea selectivă a unor olefine, alchine, sau a anumitor componente aromatice utilizând același catalizator și aceeași tehnologie [3-7].

În oricare din aceste aplicații, catalizatorul este un complex bimetalic de tip:



unde:

- M_I - metal din grupa IB cel mai adesea Cu(I),
- M_{II} - Al(III)
- X - ion halogen, în mod curent, Cl^- .
- ALB – derivat alchilbenzen, de obicei toluen

Catalizatorul poate suferi cicluri de complexări / decomplexări o perioadă îndelungată. În timp însă, are loc otrăvirea lui prin acumularea de produși secundari de alchilare și a derivaților organici cu sulf, sau prin polimerizare.

Datorită cantităților ridicate de metale, precum și a solventului organic, catalizatorul uzat constituie un deșeu foarte periculos ce nu poate fi eliminat prin procedee consacrate sau stocat în celule de tratare, deoarece provoacă o poluare apreciabilă. În plus, prin hidroliza clorurii complexe

la contactul cu atmosfera el pune în libertate acid clorhidric gazos cu caracter nociv pentru mediu, coroziv asupra materialelor, dar și cu toxicitate ridicată pentru oameni și animale.

În aceste condiții, colectivul de autori propune spre brevetare un procedeu de denocivizare a deșeurilor de catalizatori epuizați din gama menționată, având ca rezultate economice concomitente recuperarea solventului organic la o puritate care îl face apt reintroducerii în circuitul industrial, a metalului din grupa I-B ca element cu puritatea de peste 95%, precum și a aluminiului sub forma unui coagulant dicomponent, utilizabil în procese de epurare a apelor reziduale.

Până în prezent, pe plan mondial, s-au formulat mai multe procedee de recuperare a cuprului și toluenului din astfel de deșeuri, după cum urmează:

a.) Procedeu I al companiei Tenneco Chemicals [8] a propus separarea cuprului prin tratarea catalizatorului uzat cu amoniac anhidru, cu obținerea clorurii cuproase sub forma de precipitat și a NH_3AlCl_3 în toluen. Utilizarea amoniacului gazos la $-25\text{ }^\circ\text{C}$ a făcut ca acest procedeu să nu fie fezabil și nici eficient.

b.) Procedeu II al companiei Tenneco Chemicals (brevetat în 1976) [9], s-a bazat pe tratarea catalizatorului epuizat cu soluție apoasă de clorură de amoniu 10% cu obținerea complexului cupro-amoniacal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ și reducerea acestuia la cupru metalic prin cementare cu aluminiu. Randamentele scăzute precum și pierderea aluminiului prin deversare a arătat ineficiența economică și ecologică a tehnologiei care de fapt, nici nu s-a aplicat la nivel industrial

c.) Procedeu III al companiei Tenneco Chemicals (brevetat în anul 1979) [10] a propus neutralizarea catalizatorului uzat cu o soluție alcalină, respectiv hidroxidul unui metal alcalin până la pH 6-7 cu formare oxidului de cupru și a hidroxidului de aluminiu. A avut loc separarea celor două faze: organică și anorganică. Faza organică s-a incinerat, iar faza anorganică s-a tratat cu soluție apoasă de hidrosulfură de sodiu (NaHS) cu obținerea unui amestec de polisulfuri de tip Cu_xS_y care s-a deversat în celule de acumulare. Metoda este ineficientă deoarece nu se recuperează nici măcar metalele conținute în catalizatorul epuizat și conduce la poluarea mediului.

d.) Procedeu IV al companiei Tenneco Chemicals [11] s-a bazat pe o altă metodă de valorificare a cuprului, mult mai eficientă și anume tratarea catalizatorului uzat cu o soluție de HCl diluat sau cu apă în vederea separării fazei organice de cea anorganică. Faza organică a fost incinerată, iar faza anorganică s-a tratat cu aluminiu, rezultând cuprul sub formă de pulbere. Faza apoasă rezultată în urma separării cuprului se tratează cu soluție de NaOH, cu formarea hidroxidului de aluminiu care s-a evacuat la canalizare, metoda fiind ineficientă datorită randamentului scăzut de recuperare a cuprului, absenței valorificării celorlalte materiale utile din catalizatorul epuizat și poluării mediului cu cantități importante de ioni de aluminiu.

e.) Procedeu I al companiei Dow Chemical (brevetat în anul 1981) [12] se bazează pe o metodă de recuperare a cuprului cu randament îmbunătățit de separare a acestuia. Procedeu presupune tratarea cu apă a catalizatorului organic pentru a trece cuprul sub formă de halogenură, și separarea fazei apoase de faza organică, apoi oxidarea clorurii cuproase la clorură cuprică, mai favorabilă cementării cu metale aflate înaintea sa în seria potențialelor, cum ar fi aluminiul și separarea cuprului metalic, ușor de realizat din amestecul apos ce conține clorura de aluminiu.

f.) O variantă a procedeuului I al companiei Dow Chemical se bazează pe tratarea deșeurilor de catalizator cu soluție de acid clorhidric 1-6 molar, eliminând astfel etapa oxidării Cu^+ la Cu^{2+} , celelalte faze rămânând identice.

g.) Un procedeu posibil de tratare a oxiclururii de aluminiu rezultate din tratarea catalizatorului complex cu apă [13] după separarea cuprului, propune imobilizarea sa într-o matrice de tip ciment Portland – bentonită sub forma unui material de construcții neconvențional

h.) Pe plan intern, problema catalizatorilor uzați de acest tip a fost abordată în cadrul unui contract de cercetare al colectivului de autori cu Dolj Chim Craiova [14]. Acesta se referă doar la neutralizarea ecologică a solventului organic și a ionilor metalici sub forma unor săruri despre care se afirmă că sunt importante, reproducând fragmente din procedeele citate la paragrafele a-f. Nu se cunoaște stadiul de punere în aplicare a rezultatelor acestor cercetări, dar modul de abordare nu aduce nici o schimbare legată de valorificarea aluminiului sau a toluenului.

În toate cazurile deci se recurge la neutralizarea componentelor în vederea deversării [11-12] fără a fi menționată vreo tehnologie unitară care să aibă ca rezultat și valorificarea aluminiului [10-14]

În anul 1981 Compania Dow Chemical [12] a îmbunătățit metoda de recuperare a cuprului, prin creșterea randamentului de separare a metalului ca atare, dar nu au fost evidențiate rezultate ale unor studii de valorificare a aluminiului sau/ și toluenului.

Din cele prezentate succint mai sus reiese cu claritate faptul că nici unul din procedeele de tratare a deșeurilor de catalizator pe bază de tetracloroaluminat de cupru dizolvat în toluen nu rezolvă în totalitate problema denocivizării lor și nici pe aceea a recuperării cât mai avansate a produselor utile, concomitent cu reducerea cvasi-totală a deșeurilor care necesită mijloace de eliminare sau stocare prin intermediul unor procedee speciale, consumatoare de resurse. În consecință, dezavantajele majore și comune ale tuturor procedeelelor citate sunt:

- recuperarea parțială a unui singur produs util (toluen, sau cupru), celelalte componente regăsindu-se sub formă de deșeuri specifice fiecărei tehnologii de recuperare
- generarea de noi deșeuri periculoase, proprii fiecărei tehnologii de recuperare parțială
- regăsirea integrală a clorurii de aluminiu (cca 70% din cantitatea totală de catalizator) sub formă de soluții deșeu de concentrații diferite de la caz la caz, dar la fel de poluante și corosive, a căror unică destinație este stocarea în depozite speciale pentru deșeuri periculoase
- asigurarea condițiilor de păstrare în depozite speciale (închidere etanșă a recipientelor cu soluție $AlCl_3$, pentru evitarea hidrolizei la contact cu umiditatea atmosferică, respectiv schimbarea periodică a acestora datorită înaltei coroziuni, prin fragilizarea materiilor recipientelor de păstrare), ceea ce generează cheltuieli suplimentare mult timp după epuizarea duratei de viață a catalizatorului însuși.

Față de toate procedeele anterioare de tratare a deșeurilor nocive de catalizatori uzați, **procedeul unitar de reciclare integrală și valorificare a tuturor componentelor sale (a cărui schemă tehnologică este prezentată în figura 1) face primul obiect al invenției și cuprinde următoarele faze:**

1. Separarea fazei organice de faza apoasă.
2. Obținerea toluenului de puritate min 99%. (complet reutilizabil în sinteza organică sau producția de solvenți)
3. Recuperarea cuprului ca pulbere metalică prin reacția de cementare a fazei apoase utilizând deșeuri de tablă din fier provenite de la incinerarea ambalajelor cu conținut de substanțe periculoase.
4. Recuperarea integrală a conținutului de aluminiu al catalizatorului epuizat prin obținerea unui reactiv de coagulare compozit Al (III) – Fe (III), astfel încât prin procedeul propus se elimină deversarea apelor reziduale cu conținut de aluminiu III.

Al doilea obiect al invenției îl constituie instalația unitară de recuperare a produselor utile din deșeurile de catalizator epuizat pentru îndeplinirea scopurilor menționate la punctele 1-4 și prezentate în figurile 2-8, care cuprinde:

○ Instalația secvențială de tratare primară a deșeurilor de catalizator (figura 2) formată din următoarele utilaje mai importante:

- Un reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator
- O pompă de recirculare pentru soluție de hidroxid de sodiu 20%
- O pompă de alimentare pentru catalizator uzat
- Un ejector pentru absorbția gazelor acide în soluție de NaOH 20%
- O cuvă cu soluție de hidroxid de sodiu 20%
- Un vas de alimentare cu catalizator uzat
- Un exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare

○ Instalația secvențială pentru separarea fazei apoase de faza organică (figura 3) formată din următoarele utilaje mai importante:

- Un vas de omogenizare și alimentare a centrifugii trifazice prevăzut cu agitator
- O centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid)
- O bandă transportoare pentru evacuarea nămolului
- O pompă pentru alimentarea centrifugii trifazice
- O pompă de alimentare a vasului de omogenizare
- Două vase de colectare a fazelor organică și anorganică
- O cuvă pentru colectarea nămolului

○ Instalația secvențială de distilare a fazei organice pentru obținerea toluenului de puritate minimă 99% (figura 4) formată din următoarele utilaje mai importante:

- Un vas de colectare a fazei organice cu umplutură de hidroxid de sodiu solid și sulfat de sodiu anhidru
- Două pompe de umplere a vaselor de alimentare a blazurilor de distilare
- Două vase de alimentare a blazurilor de distilare
- Două coloane de distilare
- Două condensatoare de toluen de la coloanele de distilare
- Un vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat

○ Instalația secvențială pentru recuperarea cuprului ca tulpureală metalică prin reacția de cimentare a fazei apoase, conținând ioni de aluminiu și cupru, prin utilizarea unor deșeuri de tablă din fier provenite de la incinerarea ambalajelor cu conținut de substanțe periculoase (figurile 5-8) formate din:

▪ O Linie de recuperare propriu-zidă a cuprului metalic,(figura 5) cuprinzând următoarele utilaje:

- Un vas de stocare a soluției apoase cu conținut de cupru

- O pompă de alimentare a cuvelor cu soluție apoasă cu conținut de clorură de cupru și aluminiu
 - Trei cuve de obținere a cuprului metalic
 - Un rezervor pentru stocarea soluției de coagulant compozit, rezultat din cementarea cuprului cu fier.
- O linie de spălare a cuprului obținut (figura 6) care este formată din următoarele utilaje:
- O bandă transportoare a cuprului rezultat în urma procesului de cementare cu fier
 - O tobă de spălare a cuprului fin divizat de soluția transportată odată cu el
- O linie de centrifugare a cuprului spălat (figura 7) formată din următoarele utilaje:
- O bandă transportoare a cuprului rezultat în urma procesului de cementare cu fier
 - O centrifugă de separare a cuprului fin divizat
- O linie de uscare a cuprului spălat și centrifugat (figura 8) formată din următoarele utilaje:
- O bandă transportoare
 - O tobă de uscare prin insuflare de aer cald

Cel de-al treilea obiect al invenției îl constituie coagulantul dicomponent, pe bază de Al (III) și Fe (III), obținut sub formă de soluție de concentrație 16-18 g/dm³ Al³⁺ și cca 25 g/dm³ Fe³⁺ direct din cementarea fazei apoase cu clorură de cupru și aluminiu, în instalația secvențială prezentată în figura 5.

Avantajele procedurii unitare de tratare recuperativă a deșeurilor de catalizator organo-metalic care face obiectul prezentei cereri de brevet sunt următoarele:

- I. Obținerea toluenului de puritate min 99%. (complet reutilizabil în sinteze organice, sau producția de solvenți)
- II. Recuperarea cuprului ca pulbere metalică prin reacția de cementare a fazei apoase utilizând deșeuri de tablă din fier provenite de la incinerarea ambalajelor cu conținut de substanțe periculoase.
- III. Recuperarea integrală a conținutului de aluminiu al existent în catalizatorul uzat prin obținerea unui reactiv de coagulare compozit Al (III) – Fe (III), astfel încât prin procedeul propus se elimină deversarea apelor reziduale cu conținut de aluminiu III.
- IV. Minimizarea absolută a cantității de deșeuri periculoase reprezentate de catalizatorul epuizat, ca atare, sau de cele rezultate din prelucrările lui parțiale, având drept scop recuperarea toluenului și/ sau cuprului.

Sunt arătate în continuare 4 exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile 1-8 care reprezintă:

- Figura 1. Schema fluxului tehnologic general a procesului de recuperare a produselor utile din deșeurile de catalizator epuizat de tip $M_1M_{II}X_n*ALB$.
- Figura 2. Schema instalației secvențiale de tratare-hidrolizare a deșeurilor de catalizator epuizat
- Figura 3. Schema instalației secvențiale de separare a fazei organice de faza anorganică
- Figura 4. Schema instalației secvențiale de distilare a fazei organice în vederea obținerii toluenului
- Figura 5. Schema instalației secvențiale de recuperare a cuprului metalic și producere a coagulantului compozit pe bază de fier și aluminiu.
- Figura 6. Schema liniei secvențiale de spălare a cuprului metalic recuperat
- Figura 7. Schema liniei secvențiale de centrifugare a cuprului metalic spălat
- Figura 8. Schema liniei secvențiale de uscare a cuprului metalic fin divizat

Toate schemele secvențiale fac parte dintr-un singur proces tehnologic original de tratare a deșeurilor de catalizator de tip $M_1M_{II}X_n*ALB$ epuizat în vederea recuperării produselor utile, a cărei schemă tehnologică generală este prezentată în figura 1.

Exemplul1. Separea deșeurilor de catalizator epuizat în două faze, anorganică, respectiv organică

Catalizatorul de tip $M_1M_{II}X_n*ALB$ uzat se prezintă în stare lichidă, de culoare maronie, cu miros puternic de acid clorhidric și toluen.

În scopul stabilirii eficienței maxime a metodei de separare a fazelor, probe alicote din catalizatorul uzat s-au tratat cu soluție NaOH 12%, soluție $Ca(OH)_2$ 10%, respectiv apă distilată.

Instalația de laborator utilizată pentru separarea fazelor a constat dintr-un balon cu trei gături de capacitate 1 litru, pâlnie de picurare cu egalizarea presiunii de 500 ml, termometru, vas pentru captarea gazelor de reacție, agitator magnetic și baie de răcire. Pentru filtrare s-au utilizat o pâlnie Buchner și un vas de colectare a filtratului, iar pentru separarea fazelor o pâlnie de separare și vase de colectare a fazelor.

În faza de laborator s-a tratat catalizatorul uzat cu *soluție apoasă de NaOH de concentrație 12%* în raport volumic 1:1. Reacția este exotermă, fiind însoțită și de degajarea unei cantități apreciabile de acid clorhidric. Din acest motiv instalația a fost prevăzută cu un dispozitiv pentru captarea gazelor rezultate și un sistem pentru neutralizarea lor. Procesul de distrugere a complexului alchilbenzen-metalic cu soluție NaOH 12% decurge cu formarea hidroxizilor corespunzători, respectiv $Cu(OH)_2$ și $Al(OH)_3$ [15-18], care au precipitat. La sfârșitul procesului de neutralizare și încetarea degajării acidului clorhidric, amestecul de reacție s-a prezentat sub forma unei mase gelatinoase care a înglobat faza organică, iar dacă se mărește valoarea raportului volumetric soluție bazică/ catalizator uzat, masa de reacție se va prezenta sub forma unui lichid vascos în amestec cu o fază solidă. Se impune separarea precipitatului prin filtrare și ulterior separarea fazelor. Filtrarea se dovedește a fi foarte dificilă și nerealizabilă datorită vâscozității ridicate a amestecului de reacție [19-21].

O altă metodă de neutralizare s-a realizat prin utilizarea *soluției $Ca(OH)_2$ de concentrație 10%*. Instalația experimentală a fost similară celei utilizate pentru neutralizarea cu soluție de NaOH 50%. Tratamentul s-a realizat până la atingerea unei valori a pH = 6-7 cu soluția de $Ca(OH)_2$ amintită, iar în final cu apă pentru fluidizarea masei de reacție. În urma acestui proces a

rezultat o fază apoasă, una organică și un strat de precipitat. S-a procedat mai întâi la filtrarea compușilor insolubili și ulterior la separarea fazelor.

S-a constatat în pâlnia de separare prezența a trei straturi: stratul superior, format din faza organică, un strat intermediar și un strat inferior, de natură anorganică.

Separarea celor două faze nu este netă, iar prezența precipitatului la interfața dintre ele conduce la colmatarea pâlniei și separarea incompletă.

După ce toluenul, component majoritar al fazei organice, s-a recuperat din stratul superior, straturile intermediar și inferior au fost tratate în continuare cu soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10% până la pH = 9. Precipitatul format, constituit din hidroxizii metalelor, s-a filtrat pe hârtie de filtru. Substantul s-a trecut din nou în pâlnia de separare în vederea recuperării conținutului rezidual de fază organică.

Cea de-a treia metodă de hidroliză a catalizatorului uzat în scopul separării toluenului de conținutul anorganic s-a realizat cu apă. Instalația experimentală a fost formată dintr-un balon, un sistem etanș de preluare a gazelor, agitare și răcire cu apă și gheață. În balon s-a introdus apă distilată, după care s-a adăugat catalizatorul uzat cu o pâlnie de picurare, menținând temperatura la 80°C , sub agitare energetică pe tot parcursul procesului. HCl degajat a fost neutralizat prin barbotare într-un vas cu soluție de NaOH 20%. Reacția este puternic exotermă, dar prin reglarea debitului de alimentare răcirea a fost asigurată în condiții optime.

Amestecul rezultat sub formă lichidă a fost supus separării în componente prin intermediul unei pâlnii de separare. Au rezultat două faze, una apoasă care a conținut dizolvate sărurile metalice și cealaltă organică, bogată în principal în toluen.

Pentru optimizarea fazei de hidroliză după procedeul descris anterior s-a impus determinarea raportului volumetric catalizator uzat/ apă, astfel încât valoarea acestuia să fie acceptabilă atât din punct de vedere tehnic, cât și economic [20, 21].

Într-o primă încercare experimentală, s-a încărcat vasul de reacție cu un volum de $0,25 \text{ dm}^3$ apă și s-a picurat cu o pâlnie de picurare un volum aproximativ egal de catalizator uzat (echivalent $0,335 \text{ kg}$, $\rho = 1340 \text{ kg/m}^3$) sub agitare energetică, asigurându-se răcirea prealabilă în intervalul $2\text{-}3^\circ\text{C}$. Gazele de reacție au fost preluate într-o soluție de NaOH 20%. După adăugarea întregului volumului de catalizator, agitarea s-a menținut aprox. 30 min, până când nu s-a mai degajat HCl gazos. La separarea fazelor s-au mai adăugat $0,1 \text{ dm}^3$ apă distilată, astfel încât raportul volumetric între faza apoasă și faza organică a fost, în final, de $1,25 : 1$.

De culoare brun-roșcată, faza organică s-a prezentat sub forma unui lichid cu densitatea 856 kg/m^3 .

Analiza fazei organice s-a realizat utilizând un gaz-cromatograf Hewlett Packard HP 6890 cuplat cu spectrometru de masă HP 5973. Gaz-cromatograful a fost echipat cu o coloană ZB-5MS, de 30 m lungime și diametru intern de $0,25 \text{ mm}$, iar grosimea fazei staționare în coloană este de $0,25 \mu\text{m}$. Faza staționară din coloană este un amestec format din 95% dimetilpolisiloxan și 5% fenil-arilen. Timpul mort a fost de 1,2 minute. Programul de încălzire utilizat a fost de 6 grade pe minut, în intervalul de temperatură $50\text{-}300^\circ\text{C}$.

În urma analizei GC/MS (gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă) s-a obținut următoarea compoziție procentuală (tabelul 1):

84,46 % toluen (RT = 1.9),

10,10% produși de oxidare ai toluenului (RT = 21-23 derivați ai bis-(metilfenil)cetonei, RT = 28-32 derivați ai trimetiltriethyl alcoolului),

5,30% xileni (RT = 3-4)

0,10% benzen (RT = 1.3).

0,04% altele

Faza anorganică, având densitatea de 1348 kg/m^3 , se prezintă tot sub forma unui lichid de culoare brun-roșcată. Determinarea compoziției fazei apoase s-a realizat pe probe mineralizate cu acid azotic și acid clorhidric (raport volumetric 1:3), conform standardelor în vigoare. Concentrațiile ionilor metalici puși în evidență sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1. Rezultatele analizei GS/MS a fazei organice

Pic	Timp de retenție [s]	Aria picului [10^{-6} m^2]	Aria [%]
1	1.323	59577	0.081
2	1.946	62040506	84.466
3	2.632	196840	0.268
4	2.832	256827	0.35
5	3.021	1320320	1.798
6	3.346	359668	0.49
7	4.318	156802	0.213
8	4.455	165834	0.226
9	21.659	704812	0.96
10	22.407	190586	0.259
11	22.882	543778	0.74
12	23.316	1284443	1.749
13	23.665	124753	0.17
14	28.146	146443	0.199
15	28.734	392714	0.535
16	29.317	393223	0.535
17	29.872	141317	0.192
18	30.083	354484	0.483
19	30.729	1807869	2.461
20	31.369	2215855	3.017
21	31.992	593709	0.808

Evaluarea concentrațiilor ionilor metalici din probele mineralizate în prealabil s-a realizat cu spectrometrul de absorbție atomică prevăzut cu sursă continuă pentru analiza simultană, sau secvențială a elementelor, High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer ContrAA 700 respectând standardele în vigoare [22, 23]

Deșeurile de catalizator uzat este livrat în recipiente de tip IBC cu volumul de 1 m^3 . El trebuie tratat în vederea valorificării componentelor sale principale. Instalația tehnologică pusă la punct și modul ei de operare urmează metoda optimizată de tratare realizată în laborator.

Astfel, într-un reactor etanș prevăzut cu manta și agitare s-au încărcat prin intermediul unei pompe aprox $0,25 \text{ m}^3$ de apă. S-au pornit sistemele lui de agitare și de răcire. S-a procedat la dozarea catalizatorului uzat cu ajutorul unei pompe din teflon.

Tabelul 2. Concentrațiile ionilor metalici din faza apoasă

Nr. crt.	Ion metalic	Concentrație[kg/m ³]
1	Cu ²⁺	97,370
2	Al ³⁺	39,830
3	Zn ²⁺	0,022
4	Cr ³⁺	< 0,030
5	Ni ²⁺	0,0085
6	Mn ²⁺	< 0,0005
7	Fe ²⁺	0,0017

Debitul a fost ajustat în funcție de căldura degajată în procesul de hidroliză. Gazele din sistem au fost captate și barbotate în soluție de NaOH de concentrație 20%, în exces 200% față de HCl rezultat, aflată într-un recipient închis.

Amestecul de reacție obținut a fost supus separării cu ajutorul unui separator de faze. Faza organică s-a stocat în vederea distilării recuperative a toluenului, iar faza anorganică pentru prelucrarea în scopul izolării cuprului metalic și obținerii concomitente a agentului de coagulare compozit pe bază de ioni Fe(III) și Al(III).

Datorită rezultatelor fazei de cercetare laborator/ micropilot au fost proiectate instalațiile secvențiale de tratare și hidroliză a deșeurilor de catalizator epuizat, respectiv de separare a fazei organice de faza anorganică, ale căror scheme sunt prezentate în figurile 2, respectiv 3.

Astfel, în reactorul 1, prevăzut cu manta și agitator (figura 2) se dozează prin intermediul pompei 3 atât catalizatorul complex organic uzat, cât și apa de rețea, sau mai bine apă recirculată de la faza de epurare a procesului tehnologic general. Gazele acide, bogate în HCl, sunt trimise la barbotare prin intermediul ejectorului 4, în rezervorul 5, plin cu soluție de NaOH 20%, recirculată cu ajutorul pompei 2. Condițiile în atmosfera de lucru sunt menținute în limitele CMA prin intermediul exhaustorului 7. Amestecul de faze hidrolizate este evacuat din reactor prin robinetul 8, iar apa de răcire este admisă/ evacuată din mantaua acestuia prin robinetii 9, respectiv 10.

Principalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de tratare-hidrolizare a deșeurilor de catalizator epuizat sunt prezentate în tabelul 3.

Instalația de tratare și hidroliză a deșeurilor de catalizator lucrează în regim discontinuu, iar bilanțul de materiale pe șarjă este următorul:

Intrate:

-deșeu catalizator.....200 kg
-apă.....250 kg

leșite :

-fază organică + soluție anorganică.....450 kg

Faza organică și soluția anorganică rezultate în urma hidrolizei sunt trimise apoi în rezervorul de stocare 16 al instalației de separare (figura 3). Din acesta sunt preluate de pompa 15 pentru expediere la omogenizare în vasul de amestecare și omogenizare 11. Prin intermediul pompei 14, amestecul de lichide este antrenat la centrifuga separatoare trifazică 12, unde are loc separarea fazei organice de cea anorganică, respectiv de nămolul format din sedimentele

acumulate în timp la utilizarea catalizatorului organo-metalic. Transferul nămolului se face cu ajutorul benzii transportoare 13 către haba de depozitare și evacuare 17.

Tabelul 3. Principalele caracteristici ale instalației de tratare a deșeurilor de catalizator

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (agitator reactor, pompă de recirculare apă de răcire, pompă de recirculare soluție NaOH 20%, exhaustor și iluminat)	kwh	30
2	Consum apă de rețea sau recirculată de la stația de tratare	m ³ /h	0,25
3	Cantitatea de deșeu de catalizator prelucrat	kg/h	200
4	Volumul de apă recirculată în sistemul de răcire al reactorului	m ³ /h	6
5	Volumul de soluție de hidroxid de sodiu 20% recirculat în sistemul de neutralizare al gazelor acide	m ³ /h	6

Rezultatul acestor prime secvențe din procesul tehnologic general, de hidroliză a catalizatorului și separare în fază organică, respectiv fază anorganică, sunt supuse prelucrărilor specifice ulterioare.

Principalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de separare a fazei organice de faza anorganică sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Principalele caracteristici ale instalației de separare a fazei organice de faza anorganică

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (pompă de alimentare a vasului de omogenizare, pompă de alimentare a centrifugei trifazice, bandă transportoare și iluminat)	kwh	30
2	Debitul maxim de alimentare al centrifugei trifazice	m ³ /h	3

Instalația de separare a celor două faze (organică și anorganică) poate lucra atât în regim continuu, cât și discontinuu, iar bilanțul de materiale raportat la șarja introdusă în lucru la etapa anterioară de tratare-hidroliză este următorul:

Intrate:

-amestec soluție organică și anorganică.....450 kg

leșite:

- fază organică.....115 kg

- fază anorganică.....335 kg

Exemplul 2. Distilarea recuperativă a toluenului

După cum s-a arătat, faza organică izolată prin procesul de hidroliză prezentat la exemplul precedent a fost supusă analizei de laborator, fiind evidențiată pe lângă toluen prezența altor hidrocarburi (xileni, benzen) și a unor produși de oxidare a hidrocarburilor.

În aceste condiții s-a realizat în laborator distilarea fazei organice în vederea separării toluenului.

Într-un balon cu volumul de 250 cm³, prevăzut cu trei găuri, refrigerent ascendent, termometru și cuib de încălzire, s-au introdus 100 cm³, volum măsurat exact, fază organică. În urma distilării s-au obținut 92,56 cm³ toluen distilat și 7,44 cm³ (8.56 g) reziduu de blaz. Toluenu pur a fost distilat din faza organică într-un interval de temperatură cuprins între 109,6 – 111,6°C. [24-26]

În urma încercărilor din laborator, s-a stabilit faptul că metoda de separare a toluenului pur de calitate superioară a necesitat distilarea dublă. Aceasta a constat în distilarea fazei organice pe o coloană, după care distilatul a fost supus rafinării pe altă coloană de distilare identică.

Analiza toluenului s-a realizat în București, la Centrul de Chimie Organică „C. D. Nenițescu” al Academiei Române, Datele pentru 4 probe obținute din 4 distilări diferite sunt prezentate în tabelul 5.

Analizele au fost efectuate folosind un gaz-cromatograf cuplat cu spectrometru de masă AGILENT 5975B (quadropol) pe o coloană capilară RP-5ms de lungime 30 m, cu diametrul interior 0.25 mm și film fază staționară cu grosime de 0.25 μm.

Tabelul 5. Caracteristicile toluenului purificat prin dublă distilare.

Nr. Crt.	Puritate [%]				Continut de apa	Compusi cu sulf	Interval de distilare
	Toluen	Benzen	Xileni	o,p- clortoluen			
1	98.60	0.11	1.06	0.11	0,03	fără	110,45 ÷ 112,25
2	99.04	0.07	1.08	0.84	0,05	fără	110,37 ÷ 111,97
3	98.55	0.14	1.22	0.06	0,03	fără	110,20 ÷ 112,00
4	98.85	0.13	0.96	0.03	0,03	fără	110,50 ÷ 112,30

Recuperarea și rafinarea toluenului astfel conduse în laborator au condus la proiectarea și realizarea unei instalații de profil după schema secvențială din figura 4.

În conformitate cu aceasta, faza organică separată prin centrifugare în cadrul secvenței tehnologice anterioare este stocată în rezervorul 18, umplut până la 1/3 cu amestec 1:1 de fulgi de sodă caustică și sulfat de sodiu anhidru, în vederea eliminării totale a urmelor de apă antrenate prin centrifugare. Din acest rezervor, faza organică este trimisă prin intermediul pompei 19 în vasul de alimentare a blazului coloanei de distilare primară 20, de unde materialul lichid este trimis pe cale gravitațională pe talerul de alimentare al coloanei de distilare primară 21. Coloana poate fi echipată cu talere propriu-zise, sau cu umplutură, echivalente a cinci talere teoretice [27, 28].

Vaporii rezultați prin distilarea primară sunt condensați sub formă de toluen lichid brut în condensatorul 22, care este un schimbător de căldură multitubular, răcit cu apă recirculată. Toluenu brut astfel separat este stocat în rezervorul 23.

Din punct de vedere constructiv, ansamblul coloanei de rafinare a toluenului brut este identic celui destinat distilării sale primare. Astfel, prin intermediul pompei 24 este alimentat vasul de lucru 25 al coloanei de rafinare 26, din care ajunge pe talerul de alimentare al acesteia tot pe cale gravitațională. Condensarea vaporilor purificați se face prin intermediul schimbătorului de căldură 27, răcit cu apă recirculată, iar toluenu astfel obținut, de puritate minimă 98,5% este stocat în rezervorul 28.

Reziduurile de blaz de la coloanele de distilare 21 și 26 sunt trimise continuu la alimentarea camerei de post-combustie a unui incinerator de deșeuri speciale și toxice existent în apropierea instalației de prelucrare a catalizatorului uzat.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de distilare a fazei organice sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Principalele caracteristici ale instalației de distilare a fazei organice

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de abur de joasă presiune (4,5 bar)	kg/h	100
2	Consum de energie electrică (pompe recirculare apă de răcire și iluminat)	kwh	10
3	Consum de aer comprimat pentru pompele pneumatice de alimentare a vaselor de lucru	m ³ /h	5
4	Volumul de apă recirculată în sistemul de răcire al schimbătoarelor de căldură	m ³ /h	6
5	Cantitatea de fază organică prelucrată	kg/h	50
6	Cantitatea de solvent recuperat	kg/h	45

Instalația de distilare a fazei organice lucrează în regim continuu, iar bilanțul de materiale raportat la șarja inițială este următorul:

Intrate:

-fază organică.....115 kg

Ieșite:

-toluen distilat.....105 kg

-reziduu blaz.....10 kg

Exemplul 3 Recuperarea cuprului metalic și producerea coagulantului compozit dicomponent pe bază de FeCl₃ și AlCl₃.

Faza anorganică separată după procedeul descris la exemplul 1 al prezentei cereri de brevet conține 97,4 kg/m³ Cu²⁺ și 39.8 kg/m³ Al³⁺. Pentru a valorifica ionii metalici s-a procedat la recuperarea cuprului metalic prin cementare cu fier astfel încât trecerea acestuia sub formă solubilă alături de aluminiu să poată constitui un reactiv de coagulare cu relevanță în tehnologia epurării apelor reziduale.

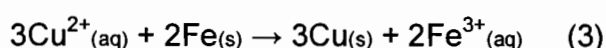
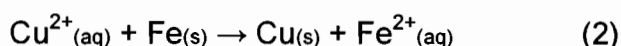
Acest obiectiv secundar urmărește și valorificarea superioară a unor deșeuri de fier rezultate din incinerarea ambalajelor de tablă impurificate cu deșeuri periculoase, astfel încât să se obțină un agent de coagulare mixt Al(III)-Fe(III). S-a optat pentru utilizarea fierului la faza de reducere a cuprului (II) la cupru metalic din două motive:

(i) fierul este un metal cu potențial de reducere mai mic decât al cuprului, conform seriei potențialelor electrochimice [8, 12, 29]

(ii) prezența ionilor Fe(III) permite obținerea agentului de coagulare mixt Al(III)-Fe(III), cu spectru mai larg de aplicare decât al sărurilor metalelor respective considerate separat și utilizate pe scară largă în scopul limpezirii apelor.

În contextul încercărilor experimentale s-au utilizat deșeuri de fier constând în tablă de diferite grosimi. După pregătirea eșantioanelor de fier prin decapare (tratate cu acid fosforic de conc. 40%) acestea au fost imersate în faza anorganică I, diluată în prealabil cu cantități variabile de apă, realizându-se practic înlocuirea ionilor de cupru cu ioni de fier. S-a procedat apoi la separarea prin filtrare a cuprului metalic și s-a obținut în final o soluție apoasă de coagulant care a conținut ioni de aluminiu și fier.

S-a procedat ulterior la optimizarea metodei de recuperare a cuprului metalic. S-au stabilit astfel raportul optim apă/ soluție anorganică inițială și timpul minim de depunere a metalului. Determinările experimentale au decurs după cum urmează: într-un pahar Berzelius s-au introdus 20 cm³ fază anorganică, la care s-au adăugat 40 cm³ apă și fierul metalic sub formă de plăcuță (1,5 g). După un timp de reacție de 72 ore, plăcuța de fier a fost îndepărtată, spălată cu apă distilată, uscată și cântărită (0,15 g) iar cuprul metalic s-a izolat prin filtrarea soluției apoase. Prin diferență, s-a stabilit deci că a reacționat cantitatea de 1,35 g (0,0241 moli) fier metalic. Cuprul metalic depus a fost spălat cu apă și uscat, apoi cântărit. S-a obținut cantitatea de 1,81 g (0,0283 moli). Prin urmare, raportul molar între fierul metalic introdus și cuprul metalic obținut este de 0.75:1. În acest context, reacțiile cele mai probabile care au loc în procesul de cementare pot fi [18]:



Raportul molar teoretic între fierul metalic introdus și cuprul metalic obținut este de 1:1 pentru ecuația (2) și respectiv 0.66:1 pentru ecuația (3), dar la pH-ul de reacție este preponderentă, în mod evident reacția (3).

Comparând rapoartele molare teoretice și raportul molar obținut se poate afirma că, în primă instanță, se formează ambele specii de ioni ai fierului, după care ionul feros se oxidează în timp cu oxigenul dizolvat în apă, precum și în contact cu atmosfera. Pentru cuprul recuperat s-a găsit prin tehnica AAS puritatea de 99.4%.

În tabelul 7 sunt prezentate caracteristicile fazei anorganice, după eliminarea cuprului. Au fost supuse analizelor de laborator două probe provenite din două serii de tratare a catalizatorului uzat. În funcție de parametrii proceselor tehnologice aplicate, au rezultat faze anorganice în care conținutul de metale utile (fier și aluminiu) se situează în anumite domenii de concentrații.

Pentru caracterizarea fazei anorganice s-au analizat următorii indicatori:

- pH – ul – de mare importanță în procesele de coagulare și în stabilitatea agentului de coagulare
- conținutul de fier și aluminiu – cele 2 specii utile, care au proprietăți coagulante
- concentrațiile metalelor grele – prezența lor poate imprima un caracter toxic apei epurate sau nămolului de coagulare în aplicațiile descrise la exemplul 4 al prezentei cereri de brevet
- în funcție de procesele anterioare (separarea fazei organice, eliminarea cuprului) se obțin faze anorganice în care concentrațiile ionilor utili (fier și aluminiu) variază între anumite limite.

Probele de fază anorganică analizate au simbolurile FA1 și FA2. Testele de coagulare descrise la exemplul 4 s-au efectuat cu coagulantul obținut din faza anorganică FA1.

Tabelul 7. Caracterizarea fazelor anorganice (FA1 și FA2) după înlocuirea cuprului cu fier

Nr. crt.	Încercare executată	UM	FA1 Valori determinate	FA2 Valori determinate	Metoda de Încercare
1	pH		2,18	1-2	
2	Cupru	mg/dm ³	712,2	1,0	SR ISO 8288-01
3	Cadmium	mg/dm ³	<0,02	<0,04	SR ISO 8288-01
4	Crom total	mg/dm ³	1,24	23,4	SR EN 1233-03
5	Nichel	mg/dm ³	1,13	5,8	SR ISO 8288-01
6	Zinc	mg/dm ³	1,16	8,9	SR ISO 8288-01
7	Plumb	mg/dm ³	0,24	1,0	SR ISO 8288-01
8	Mangan	mg/dm ³	64,6	40,3	SR 8662/2-96
9	Aluminiu	g/dm ³	17,5	16,0	SR EN ISO 11885:09
10	Fier	g/dm ³	28	24,8	SR 13315-96/ C 91: 2008

Observații:

- concentrațiile ionilor de Al³⁺ și Fe³⁺ se situează între 160 – 175 kg/m³, respectiv 250 – 280 kg/m³; aceste concentrații sunt suficient de mari ca să permită utilizarea ca agent de coagulare a fazei anorganice astfel obținute în urma separării cuprului;
- mediul puternic acid (pH = 1 – 2) păstrează ionii metalici sub formă solubilă, utilizabilă direct în procesele de coagulare;
- conținutul de metale grele este relativ redus, comparativ cu ionii de fier și aluminiu; în aceste condiții aportul lor în apa reziduală este nesemnificativ

Concentrațiile ionilor metalici din soluția apoasă s-au stabilit pe probe mineralizate cu HNO₃/ HCl (raport volumetric 1:3) prin metoda spectrometriei de absorbție atomică, respectând standardele în vigoare. Aparatul utilizat a fost un spectrometru de absorbție atomică cu sursă continuă pentru analiza simultană sau secvențială a elementelor, High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer ContrAA 700.

Faza de recuperare a cuprului urmată de etapele de spălare, centrifugare și uscare astfel realizate în laborator, au condus la proiectarea și realizarea unor instalații de profil după schemele secvențiale din figurile 5 - 8.

În conformitate cu aceasta, faza anorganică rezultată la centrifugare (figura 3) se depozitează în vasul de stocare 29 (figura 5) și se alimentează cu ajutorul pompei 30 vasele de recuperare a cuprului 31, 32, 33. După alimentarea vaselor de recuperare a cuprului cu soluție anorganică, se introduce deșeurile de tablă de fier rezultate în urma incinerării ambalajelor metalice contaminate cu substanțe periculoase și se lasă în repaus maxim 3 zile. La sfârșitul perioadei de repaus se recuperează cuprul sub formă de pulbere la partea inferioară a vaselor de recuperare. Soluția rezultată se golește gravitațional printr-un filtru cartuș și se utilizează drept coagulant, iar deșeurile de tablă în exces se îndepărtează manual sau cu ajutorul unui electromagnet dacă este cazul. Procedul de recuperare a cuprului prin cimentare cu deșeurile din tablă de fier este foarte economic pentru că nu utilizează energie electrică, iar fierul rezultă în urma incinerării ambalajelor metalice contaminate cu substanțe periculoase. Singurele inconveniente ale acestei metode constau în funcționarea discontinuă și timpul îndelungat al procesului de cimentare.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de recuperare a cuprului sunt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8. Principalele caracteristici ale instalației de recuperare a cuprului

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (pompă de umplere a vaselor de recuperare a cuprului și iluminat)	kwh	3
2	Capacitatea maximă a cuvelor	m ³	3

Instalația de recuperare a cuprului lucrează în regim discontinuu, iar bilanțul de materiale raportat la șarja inițială este următorul:

Intrate:

- fază anorganică.....335 kg
- deșeu tablă fier.....18 kg

leșite:

- cupru recuperat murdar.....22,5 kg
- coagulant.....335,5 kg

Cuprul rezultat în etapa anterioară (figura 5), necesită o spălare eficientă pentru îndepărtarea ionilor metalici și în special a ionilor clorură, care incomodează foarte mult după uscare atât la depozitare cât și la topire datorită caracterului foarte coroziv. În continuare, după etapa de obținere a cuprului sub formă de pulbere umedă, acesta este încărcat cu banda transportoare 34 în utilajul de spălat cuprul 35 (figura 6). În urma spălării rezultă cupru umed cu urme de ioni clorură și apă reziduală care este tratată ulterior în stația de epurare.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de spălare a cuprului sunt prezentate în tabelul 9.

Instalația de spălare a cuprului lucrează în regim continuu, iar bilanțul de materiale raportat la etapa anterioară este următorul:

Intrate:

- cupru recuperat murdar.....22,5 kg
- apă de spălare.....225 kg

leșite:

- cupru spălat..... 22,5 kg
- apă uzată (se recirculă după tratare).....225 kg

Tabelul 9. Principalele caracteristici ale instalației de spălare a cuprului

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (bandă transportoare, utilaj de spălat cuprul și iluminat)	kwh	15
2	Consum de apă pentru spălarea cuprului	m ³ /h	1
3	Cantitatea de cupru spălată	kg/h	100

Cuprul umed obținut după etapa de spălare se încarcă cu banda transportoare 36 în centrifuga discontinuă 37 (figura 7). Procesul de centrifugare este discontinuu și rezultă în urma lui cupru cu conținut scăzut de umiditate și o cantitate de apă reziduală care se tratează ulterior în aceeași stație de epurare cu apa reziduală rezultată din procesul de spălare. Aceasta etapă de centrifugare este importantă datorită faptului că astfel metalul va avea un conținut mic de umiditate, ceea ce determină un consum redus de energie în etapa următoare de uscare.

Principalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de centrifugare a cuprului sunt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10. Principalele caracteristici ale instalației de centrifugare a cuprului

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (bandă transportoare, centrifugă și iluminat)	kwh	15
2	Cantitatea de cupru centrifugată	kg/h	1000

Instalația de centrifugare a cuprului lucrează în regim discontinuu, iar bilanțul de materiale raportat la etapa anterioară este următorul:

Intrate:

- cupru spălat..... 22,5 kg

leșite:

- cupru umed.....20 kg
- apă uzată.....2,5 kg

Etapă finală de prelucrare o reprezintă uscarea propriu-zisă a cuprului cu conținut mic de umiditate. Pentru aceasta, metalul încă umed este încărcat cu banda transportoare 38 în

uscătorul cu aer cald în contracurent 39 (figura 8). În urma procesului de uscare rezultă cupru uscat care se ambalează în vederea trimerii ulterioare la o topitorie de metale neferoase și aer umed care este evacuat în atmosferă.

Pincipalele consumuri de energie și materiale necesare în etapa de uscare a cuprului sunt prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11. Principalele caracteristici ale instalației de uscare a cuprului

Nr. Crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1	Consum de energie electrică (bandă transportoare, utilaj de uscare și iluminat)	kwh	15
2	Cantitatea de cupru uscată	kg/h	1000

Instalația de uscare a cuprului lucrează în regim continuu, iar bilanțul de materiale raportat la etapa anterioară este următorul:

Intrate:

-cupru umed.....20 kg

Ieșite:

-cupru uscat.....19,5 kg

-apă evaporată.....0,5 kg

În tabelul 12 sunt prezentate principalele caracteristici constructive și tehnice ale utilajelor din întregul proces unitar de tratare a deșeurii de catalizator metalic dicomponent dizolvat în toluen și recuperare a produselor utile.

Recapitulând, cele 2 etape majore de obținere a fazei anorganice care poate fi utilizată drept coagulant anorganic sunt: separarea fazei organice și, respectiv, recuperarea cuprului utilizând pentru aceasta deșeurii de tablă din fier. Procesul de eliminare a cuprului prin reducere la cupru metalic cu ajutorul fierului conduce practic la înlocuirea în soluție a ionilor de cupru cu ioni de fier, adică la obținerea unui reactiv cu eficiență ridicată în procese de coagulare.

Din determinările efectuate asupra compoziției soluției anorganice prezentate mai sus, rezultă că aceasta întrunește condițiile de concentrație ale speciilor utile și de stabilitate chimică necesare unui coagulant fără a impune măsuri de condiționare suplimentară a produsului comercial.

Având în vedere faptul că coagulantul obținut conține două specii utile – ioni de fier și de aluminiu – care generează și efecte sinergice în anumite condiții, produsul final poate fi denumit “coagulant anorganic compozit”.

Exemplul 4 Stabilirea performanțelor coagulantului compozit în procesul de coagulare a apelor reziduale în scopul eliminării încărcării organice și a turbidității

Posibilitatea valorificării coagulantului compozit depinde de eficiența lui în procesele de coagulare față de coagulanții clasici (săruri de fier sau aluminiu). De aceea, colectivul de autori și-

a propus testarea produsului pe ape reziduale rezultate din diferite industrii sau activități economice. Principalii indicatori urmăriți în testele de coagulare sunt: turbiditatea, conținutul de substanțe organice, conținutul de suspensii.

Tabelul 12. Principalele caracteristici constructive și tehnice ale utilajelor din procesul unitar de tratare a deșeurilor de catalizator de tip $M_1M_{II}X_n^*ALB$ și recuperare a produselor utile

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
1.	Volumul reactorului de tratare-hidroliză	m^3	1
2.	Diametrul interior	m	0,5
3.	Suprafața de schimb termic	m^2	2,8
4.	Înălțimea	m	1,3
5.	Frecvența rotației agitatorului	rot/ min	60
6.	Volumul vasului de omogenizare	m^3	1,5
7.	Diametrul interior	m	0,6
8.	Înălțimea	m	1,3
9.	Frecvența rotației agitatorului	rot/ min	120
10.	Capacitatea de prelucrare a centrifugei trifazice	m^3/h	0,5-3
11.	Turația de lucru	rot/ min	5600
12.	Puterea	kw	7,5-11
13.	Volumul blazelor de distilare	m^3	0,1
14.	Suprafața de schimb termic	m^2	1
15.	Înălțimea coloanei de distilare	m	3
16.	Suprafața de schimb termic al schimbătoarelor de căldură	m^2	2
17.	Volumul cuvelor de recuperare al cuprului	m^3	1-3
18.	Suprafața de schimb ionic Cu^{2+}/Cu	m^2	6
19.	Suprafața activă a utilajului pentru spălat cuprul	m^2	16
20.	Diametrul tamburului	m	1
21.	Lungimea tamburului	m	5
Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoare
22.	Frecvența rotației	rot/ min	1
23.	Capacitatea centrifugei de reducere a conținutului de apă din cupru	kg	200
24.	Diametrul centrifugei	m	1
25.	Turația de lucru	rot/ min	5600
26.	Suprafața activă a utilajului pentru uscat cuprul	m^2	16
27.	Diametrul tamburului	m	1
28.	Lungimea tamburului	m	5
29.	Frecvența rotației	rot/ min	1
30.	Aportul de căldură furnizat în tamburul rotativ	MJ/h	10
31.	Debitul de aer cald necesar uscării cuprului	m^3/h	500

Obiectivele etapei de stabilire a dozei de agent de coagulare și a pH-ului optim de hidroliză au fost:

- înlăturarea cât mai înaintată a suspensiilor fine și coloidale, respectiv a turbidității, a unei părți din încărcarea organică, a microorganismelor, etc;
- reducerea salinității prin precipitarea compușilor insolubili;
- reducerea cantității de nămol rezultat la coagulare;
- reducerea costurilor.

În epurarea apelor uzate, pentru determinarea dozei de coagulant și a pH-ului optim de hidroliză se utilizează metoda Jar Test. Prin aceasta se poate evalua în paralel însă și eficiența tipului de agent de coagulare, parametrul caracteristic urmărit fiind turbiditatea reziduală măsurată în proba tratată după floculare și sedimentare [30, 31].

Prin turbiditate se înțelege efectul optic de împrăștiere a unui flux luminos la trecerea lui printr-un fluid cu particule în suspensie. Turbiditatea este determinată de prezența particulelor fine și coloidale: argile, nisipuri, materie organică și anorganică fin divizată, în majoritate foarte stabile la sedimentare.

Măsurarea turbidității are la bază principiul nefelometriei, iar valorile ei se exprimă în unități NTU (Nephelometric Turbidity Units) [32 -35].

1 grad NTU reprezintă turbiditatea dată de adaosul a 0,5 mg/dm³ formazină în apă bidistilată.

4.1 Caracteristicile inițiale ale apelor reziduale studiate

Pentru efectuarea testelor s-au folosit 3 tipuri de ape uzate: ape uzate industriale cu conținut de hidrocarburi (A1 și A2); ape reziduale de la o unitate industrială de imprimare tipografică și serigrafică; ape reziduale de la o unitate de industrie alimentară (producție băuturi răcoritoare). În tabelele 13-15 sunt prezentate caracteristicile inițiale ale apelor respective.

Tabelul 13. Caracteristicile inițiale ale apelor uzate cu conținut de hidrocarburi

Nr. crt.	Parametru	Apele uzate industriale cu conținut de hidrocarburi	
		Apă uzată A1	Apă uzată A2
1	Culoare aparentă	Brună	brună
2	Culoare reală	slab gălbuie	slab gălbuie
3	Miros	produse petroliere	produse petroliere
4	Aspect	turbure, cu peliculă, picături emulsionate de produse petroliere	turbure, cu peliculă, picături emulsionate de produse petroliere
Caracteristicile apelor uzate după separarea gravitațională			
5	pH	7,16	7,91
6	Turbiditate,[°NTU]	33,5	72,5
7	CCO-Cr, [mgO ₂ /dm ³]	161,3	515,35
8	Produse petroliere[mg/dm ³]	95,9	526,0
9	TOC, [mg C/dm ³]	32,76	99,34
10	*Absorbanța la λ=254nm, A254,[cm ⁻¹]	0,639	2,230

* Probe filtrate prin hârtie de filtru.

Tabelul 14. Caracteristicile unei ape uzate provenite dintr-o unitate de imprimarie

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1	Culoare aparentă	neagră
2	Culoare reală	neagră
3	Miros	Dulceag
4	Aspect	dispersie fină de agent de imprimare, care trece parțial prin hârtia de filtru
5	pH	7,05
6	Turbiditate, [°NTU]	Nu se poate determina
7	CCO-Cr, [mgO ₂ /dm ³]	25000
8	Suspensii [g /dm ³]	10,45
9	TOC, [mg C/dm ³]	3600
10	*Absorbanța la $\lambda=254\text{nm}$, A254, [cm ⁻¹]	Nu se poate determina
11	*Absorbanța la $\lambda=436\text{nm}$, A436, [cm ⁻¹]	Nu se poate determina

* Probe filtrate prin hârtie de filtru.

Tabelul 15. Caracteristicile unei ape uzate provenite din industria alimentară (băuturi răcoritoare)

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1	Culoare aparentă	Galben-brună
2	Culoare reală	incoloră
3	Miros	Produse organice
4	Aspect	turbure, sistem stabil de suspensii fine
5	pH	7,11
6	Turbiditate, [°NTU]	52,5
7	CCO-Cr, [mgO ₂ /dm ³]	671,5
8	Suspensii [g /dm ³]	1,94
9	TOC, [mg C/dm ³]	173,7
10	*Absorbanța la $\lambda=254\text{nm}$, A254, [cm ⁻¹]	0,49
11	*Absorbanța la $\lambda=436\text{nm}$, A436, [cm ⁻¹]	0,02

* Probe filtrate prin hârtie de filtru.

4.2 Determinarea eficienței la coagularea cu coagulant dicomponent a apelor uzate, comparativ cu coagulantul clasic pe bază de clorură ferică

S-a utilizat **coagulant compozit** în diluție 1:10, cu un conținut de 2,8 g/dm³ fier și 1,7 g/dm³ aluminiu

4.2.1. Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape cu conținut mediu de produse petroliere (apa reziduală A1)

În tabelul 16 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de coagulant compozit pentru apa A 1 prin metoda Jar Test. Apa A 1 cu conținut de 95,9 mg/dm³ produse petroliere prezintă un palier de minimum al turbidității reziduale situat între 11,0 - 12,5 NTU la utilizarea agentului de coagulare dicomponent în domeniul de concentrație 15,9 - 41,0 mg Fe³⁺ + Al³⁺/dm³. Se observă din tabel că pentru extremitatea palierului corespunzător dozei minime de agent de coagulare, de 15,9 mg/dm³, cantitatea de metal rezidual din proba tratată a fost de 0,6 mg Al³⁺/dm³.

Creșterea dozei de agent de coagulare la 25,0 mg/dm³ a determinat reducerea turbidității la 11,0 NTU, dar a avut dezavantajul că în apa tratată s-a regăsit o cantitate de Al³⁺ de 3,5 ori mai ridicată decât în proba tratată cu cantitatea de agent de coagulare minimă necesară formării palierului de turbiditate. În consecință, s-a stabilit că doza optimă de coagulant are valoarea aloearea de **15,9 mg [Fe³⁺ + Al³⁺/ dm³]**, care caracterizează punctul de formare a palierului de minimum al turbidității.

După cum se arată în tabel, probele tratate cu coagulant compozit rămân colorate în galben, astfel încât este foarte probabil ca unele componente petroliere din apa A1 să nu se elimine prin utilizarea Fe³⁺ ca agent de coagulare. Pentru doze mai ridicate decât 41,0 mg Fe³⁺ + Al³⁺/dm³ se reface sistemul coloidal.

Tabelul 16. Determinarea dozei optime de coagulant dicomponent. pentru apa A1, prin metoda Jar Test, pH-de coagulare = 7,5

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza de coagulant	2,8	5,6				
	[mg Fe ³⁺ /dm ³]	1,7	3,5	9,8	15,4	25,2	28,0
	[mg Al ³⁺ /dm ³]	4,5	9,1	6,1	9,6	15,8	17,5
	Total [mg Fe ³⁺ + Al ³⁺ /dm ³]			15,9	25,0	41,0	45,5
2	Culoare	Galben	Galben	Galben Pai	Galben pai	Galben	Slab galben
3	Turbiditate reziduală [NTU]	30,2	21,2	12,5	11,0	11,0	25,7
4	Eficiența reducere [%]	10,0	36,7	62,7	67,2	67,2	23,2
5	Conținut rezidual de Al [mg Al ³⁺ /dm ³]			0,6	2,11		

În tabelul 17 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de clorură ferică pentru apa A 1 prin metoda Jar Test. Probele tratate cu clorură ferică rămân de asemenea colorate în galben. Aceasta conduce la ideea că o parte din componentele evidențiate ca produse petroliere în apa A1 nu poate fi eliminată prin utilizarea ionului feric ca agent de coagulare deoarece fie continuă să existe ca atare, fie formează chelați colorați în nuanțe de galben pe parcursul coagulării prin complexarea fierului.

Doza minimă de atingere a palierului eficiențelor turbidității a fost de 9,2 mg Fe³⁺/dm³. Valorile eficienței procesului de coagulare pentru palierul format în domeniu dozelor 9,2 - 23,0 mgFe³⁺/dm³ s-au înscris între 64,1-75,5% calculate față de indicatorul turbiditate. Din punct de vedere al reducerii a acesteia se poate afirma că doză optimă de reactiv este reprezentată de

valoarea minimă a cantității de agent de coagulare de $9,2 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ corespunzătoare formării palierului de minimum al turbidității Pentru reducerea avansată a încărcării organice din apele tratate se recomandă însă o doză de agent de coagulare de $23,0 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$. La doze superioare acestei valori, sistemul coloidal tinde să se refacă în apa supusă tratamentului de epurare.

Tabelul 17. Determinarea dozei optime de agent de coagulare clorură ferică pentru apa A1 prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [$\text{mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$]	4,6	9,2	13,8	18,4	23,0	27,6
2	Culoare	Galben	Galben	Galben	Galben	Galben	Galben
3	Turbiditate reziduală [NTU]	16,2	12,0	12,0	8,2	8,2	23,0
4	Eficiența reducerii turbidității [%]	51,6	64,1	64,1	75,5	75,5	31,5

4.2.2 Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape cu continut ridicat de produse petroliere (apa A2)

În tabelul 18 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de coagulant dicomponent pentru apa A 2 prin metoda Jar Test.

Tabelul 18. Determinarea dozei optime de coagulant compozit pentru apa A2 prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate cu coagulant				
		1	2	3	4	5
1	Doza [$\text{mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ $\text{mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$]	15,4+	25,2+	36,4+	47,6+-	55,4
	Total	9,6	15,8	22,6	29,7	34,6
	[$\text{mg Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}/\text{dm}^3$]	25,0	41,0	59,0	77,3	90,0
2	Culoare	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
3	Turbiditate reziduală [NTU]	25,5	18,7	2,5	15,5	31,5
4	Eficiența reducerii turbidității [%]	64,8	74,2	97,0	76,8	56,5

În tabelul 19 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime de clorură ferică pentru apa A 2 prin metoda Jar Test.

În cazul acestei ape, doza optimă pentru reducerea turbidității de la valoarea de 72,5 NTU la 18,7 NTU s-a determinat ca fiind **41,0 $\text{mg Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}/\text{dm}^3$** . Eficiența de reducere a turbidității a

fost de 64,8%. Palierul de minimum al valorilor turbidității raportat la cantitatea de agent de coagulare compozit s-a format la doze situate în domeniul 41,0-77,3 mg Fe³⁺+ Al³⁺/dm³. Pentru doze mai ridicate decât 77,3 mg Fe³⁺+ Al³⁺/dm³ sistemul coloidal tinde să se refacă.

Doza optimă pentru reducerea turbidității de la 72,5 NTU la 15,5 NTU s-a stabilit pentru concentrația de la **32,2 mg Fe³⁺/dm³**. Eficiența de reducere a fost de 76,8%. Palierul turbidității minime s-a format pentru valori situate în domeniul 32,2-78,2 mg Fe³⁺/dm³. Pentru supradoze de clorură ferică se reface sistemul coloidal.

Tabelul 19. Determinarea dozei optime de agent de coagulare clorură ferică pentru apa A2, prin metoda Jar Test, pH de coagulare = 7,5

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate cu coagulant					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [mg Fe ³⁺]	23,0	32,2	46,0	59,8	78,2	84,1
2	Culoare	galben	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
3	Turbiditate reziduală[NTU]	35,0	15,5	15	5,5	5,5	27,5
4	Eficiența reducere[%]	57,1	76,8	76,6	92,4	92,4	62,0

4.2.3. Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape uzate provenite dintr-o unitate de imprimărie tipografică și serigrafică

În tabelul 20 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de coagulant dicomponent pentru epurarea apelor uzate din imprimărie.

Tabelul 20. Determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de coagulant dicomponent pentru ape uzate provenite dintr-o imprimărie tipografică și serigrafică. pH de coagulare = 7,5.

Nr	Parametrii	Probe tratate				
		1	2	3	4*	5*
1	Doza					
	[mg Fe ³⁺ /dm ³]	11,2+	16,8+	33,4+	47,6+	56,0+
	[mg Al ³⁺ /dm ³]	6,8	10,2	21,0	29,8	34,0
	Total [mg Fe ³⁺ + Al ³⁺ /dm ³]	18,0	27,0	54,4	77,4	90,0
2	Culoare	Probele filtrate sunt de culoare neagra. Coagulare incompleta			Slab galben	Slab galben
3	Turbiditate reziduală[NTU]	-	-	-	20,9	15,0
4	Eficiența reducere [%]	-	-	-	-	-
5	Suspensii [g/dm ³]	-	9,0	8,3	1,68*	1,34*
6	Eficiența reducere [%]	-	13,8	29,6	83,9	87,1
7	Conținut rezidual de Al [mg Al ³⁺ /dm ³]				1,75	22,0

* Probe filtrate; în apa filtrată continuă procesul de coagulare și se formează suspensii care sedimentează în timp (5-6 ore).

Agent de coagulare: 1ml soluție conține 2,8 mg Fe^{3+} și 1,7 mg Al^{3+} . Determinările analitice ale parametrilor probelor de apă epurate s-a efectuat după filtrarea celor coagulate la doza optimă

Aceste ape uzate conțin 10,45 g/dm³ suspensii coloidale și fine. Adăosul crescător de coagulant compozit a determinat reducerea treptată a cantității lor în apa reziduală. Cu toate acestea, apa rămâne puternic încărcată cu materie organică astfel că, datorită culorii, împiedică determinarea turbidității. Suspensiile nu se depun. La filtrarea probelor coagulate au rezultat în cazul utilizării dozelor de agent de coagulare în domeniul 39,1- 86,9 mg metal/ dm³ filtrate puternic încărcate cu particule care trec prin porii hârtiei de filtru.

Mărirea dozei de agent de coagulare la 77,4 mg $Fe^{3+} + Al^{3+}/dm^3$ a determinat destabilizarea sistemului coloidal din apa tratată îmbunătățind condițiile de filtrare. Filtratul obținut conține 1,68 g/dm³ suspensii, respectiv cu 83,6% mai puțin decât proba inițială de apă. Cantitatea de Al^{3+} rezidual a fost de 1,75 mg Al^{3+}/dm^3 . Mărirea dozei de coagulant compozit a determinat îmbunătățirea capacității de filtrare, datorită faptului că floculele formate în timpul coagularii au fost mai mari și mai ușor de filtrat, însă odată cu mărirea dozei de coagulant compozit la 90 mg $Fe^{3+} + Al^{3+}/dm^3$ a crescut și cantitatea de aluminiu rezidual din proba tratată cu o cantitate proporțională cu aportul aluminiului cu agentul de coagulare.

Doza optimă de coagulant compozit a fost de 77,4 mg $Fe^{3+} + Al^{3+}/dm^3$. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal.

În tabelul 21 se prezintă variația dozei de agent de clorură ferică pentru ape uzate din imprimărie tipografică și serigrafică în procesul de stabilire a dozei optime prin metoda Jar Test.

Tabelul 21. Determinarea dozei optime de agent de coagulare clorură ferică pentru ape uzate din imprimărie, prin metoda Jar Test, pH-de coagulare = 7,5.

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [mg Fe/dm ³]	18,4	36,8	55,2	73,8	92,0	113,6
2	Culoare	Probele filtrate sunt de culoare neagră. Coagulare incompleta					Slab galben
3	Turbiditate [NTU]	-	-	-	-	-	13,0
4	Eficiența reducerii [%]	-	-	-	-	-	-
5	Suspensii [g/dm ³]	-	-	7,5	6,4	3,6	1,55*
6	Eficiența reducerii [%]	-	-	28,0	38,5	65,5	85,5

*Probe filtrate; în apa filtrată continuă procese de coagulare și se formează suspensii care decantează în timp (5-6 ore).

. Agentul de coagulare: 1ml soluție conține 4,6 mg Fe^{3+} . Analiza probei de apă tratată s-a efectuat după filtrarea probelor.

Doza de clorură ferică la care proba tratată formează flocule grele ce sunt reținute pe hârtia de filtru a fost de 113,6 mg Fe^{3+}/dm^3 . La această valoare, cantitatea de suspensii s-a redus cu 85,5% ajungând la 1,55 g/dm³. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal inițial.

4.2.4. Testarea comparativă a coagulantului compozit pe ape uzate provenite din industria alimentară (băuturi răcoritoare)

În tabelul 20 sunt prezentate rezultatele obținute pentru determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de coagulant dicomponent pentru epurarea apelor uzate dintr-o fabrică de băuturi răcoritoare. În cazul acestei ape doza optimă pentru reducerea turbidității de la 52,5 NTU la 15,4 NTU a fost de 20,5 mg metal/dm³. La stabilirea dozei optime s-a ținut cont de cantitatea de aluminiu rezidual care a fost minimă (0,7mg/dm³). Eficiența procesului de limpezire a atins valoarea de 70,6%, iar cea privitoare la cantitatea de suspensii eliminată a fost de 46,4%.

Palierul de minimum al turbidității raportat la doza de coagulant compozit s-a format pentru valori ale concentrației situate în domeniul 20,5-45,0 mg Fe³⁺+ Al³⁺/dm³. Cantitatea de Al³⁺ rezidual crește însă considerabil în probele de apă tratate cu supradoze de agent de coagulare.

Tabelul 22. Determinarea dozei optime de coagulant dicomponent pentru ape uzate din unitatea de fabricare a băuturilor racoritoare, prin metoda Jar Test, pH-de coagulare = 7,5

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	[mg Fe ³⁺ /dm ³ + mgAl ³⁺ /dm ³]	5,6+	8,4+	12,6+	16,8+	28,0	36,4
		3,4	5,1	7,9	10,5	17	22,6
	Doza [mg Fe ³⁺ +Al ³⁺ /dm ³]	9,0	13,5	20,5	27,3	45	59,0
2	Turbiditate reziduală[NTU]	45,5	28,8	15,4	10,2	8,2	37,0
3	Eficiența reducerii [%]	13,3	45,1	70,6	80,6	84,4	29,5
4	Suspensii [g/l]	1,5	1,5	1,04	0,5	0,4	-
5	Eficiența reducerii [%]	22,6	22,6	46,4	74,7	79,3	-
6	Conținut rezidual de Al ³⁺ mg/dm ³			0,7			33,0

Agent de coagulare: 1ml soluție conține 2,8 mg Fe³⁺ și 1,7 mg Al³⁺. Analiza probei de apă epurată s-a efectuat după filtrarea probelor.

Doza optimă de coagulant dicomponent a fost de 20,5 mg Fe³⁺+ Al³⁺/dm³. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal.

În tabelul 23 sunt prezentate datele experimentale privind determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de clorură ferică pentru ape uzate provenite din unitatea de fabricare a băuturilor răcoritoare.

Doza optimă pentru reducerea turbidității de la 52,5 NTU la 15,0 NTU s-a stabilit a fi 25 mg Fe³⁺+ Al³⁺/dm³. Eficiența de reducere turbidității a fost de 71,4 %, iar a cantității de suspensii de 61,3%. Palierul de minimum al turbidității raportat la cantitatea de clorură ferică s-a format pentru doze situate în domeniul îngust 25,3-32,2 mg Fe³⁺/dm³

Doza optimă de clorură ferică a fost de 25.3 mg Fe³⁺/dm³. Pentru supradoze de agent de coagulare se reface sistemul coloidal din apele uzate.

Agent de coagulare 1 cm³ soluție conține 4,6 mg Fe³⁺. Analiza probelor de apă coagulate s-a efectuat după filtrarea lor.

Tabelul 23. Determinarea prin metoda Jar Test a dozei optime de agent de coagulare clorură ferică pentru ape uzate din provenite dintr-o unitate de fabricare a băuturilor răcoritoare, pH-de coagulare = 7,5

Nr. Crt	Parametrii	Probe tratate					
		1	2	3	4	5	6
1	Doza [$\text{mg Fe}^{3+} / \text{dm}^3$]	6,9	13,8	18,6	25,3	32,2	39,1
2	Turbiditate reziduală[NTU]	46,8	40,7	20,6	15,0	10,5	29,7
3	Eficiența reducerii [%]	10,5	22,2	60,1	71,4	80,0	43,4
4	Suspensii [g/dm^3]	1,7	1,5	0,9	0,75	0,7	-
5	Eficiența reducerii [%]	10,3	22,6	53,6	61,3	64,0	-

4.3. Concluzii privind testarea agentului de coagulare compozit

Testarea agentului de coagulare compozit din punct de vedere al eficienței de reducere a materiilor aflate în suspensie, exprimate atât prin intermediul turbidității cât și ca atare a fost efectuată prin utilizarea a trei feluri de ape uzate, cu materii în suspensie diferite, provenite din activități industriale diversă.

În tabelul 24 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute la tratarea apelor reziduale cu doze optime de agent de coagulare cu ioni de fier și aluminiu și, respectiv, cu clorură ferică .

Tabelul 24. Analiza comparativă a rezultatelor testelor de coagulare cu clorură ferică, respectiv coagulant dicomponent

Nr. Crt	Parametri	Probe optime					
		Apa A1 cu produse petroliere		Apa reziduală de la imprimărie tipografică și serigrafică		Apa reziduală de la unitatea de fabricare băuturi răcoritoare	
		Doza optimă		Doza optimă		Doza optimă	
		FeCl_3 [$\text{mg Fe}^{3+} / \text{dm}^3$]	Coagulant compozit [$\text{mgMe}^{3+} / \text{dm}^3$]	FeCl_3 [$\text{mgFe}^{3+} / \text{dm}^3$]	Coagulant compozit [$\text{mgMe}^{3+} / \text{dm}^3$]	FeCl_3 [$\text{mgFe}^{3+} / \text{dm}^3$]	Coagulant compozit [$\text{mgMe}^{3+} / \text{dm}^3$]
1	Doza	9,2	15,9	113,6	77,4	25,3	20,5
3	Turbiditate NTU]	12,0	12,5	13,0	20,9	15,0	15,4
4	Eficiența reducerii [%]	64,1	62,7	-	-	71,4	71,0
5	Suspensii [g/dm^3]	-	-	1,55	1,08	0,75	1,04
6	Eficiența reducerii [%]	-	-	85,5	83,9	61,3	48,4
7	Conținut rezidual de Al [$\text{mg Al}^3 / \text{dm}^3$]	-	0,6	-	1,75	-	0,7

*In apa filtrată continua procese de coagulare si se formeaza suspensii decantabile

Pe baza rezultatelor testelor prezentate mai sus se pot formula urmatoarele concluzii:

- coagulantul compozit rezultat din prelucrarea recuperatică a deșeurilor de catalizator organo-bimetalic epuizat poate fi utilizat pentru etapa de coagulare a unei game largi de ape uzate cu diferite concentrații și compoziții de impurificatori de natură organică;
- eficiențele de reducere a turbidității sunt similare pentru probele de apă tratate cu doze optime de agent de coagulare compozit și, respectiv, clorură ferică
- eficiențele de reducere a turbidității au fost cuprinse între 62,7-71,4%.
- eficiențele de reducere a cantităților de suspensii sunt foarte apropiate pentru probele de apă tratate cu doze optime de agent de coagulare compozit, respectiv clorură ferică
- eficiențele de reducere a turbidității și a cantităților de suspensii variază funcție de de compoziția și concentrația poluanților
- dozele optime de coagulant sunt mai mari pentru coagulantul compozit față de cele înregistrate în cazul utilizării clorurii ferice în aplicațiile pe ape poluate cu produse petroliere, dar mai mici în cazul celorlalte două ape reziduale. Se dovedește astfel efectul sinergic al coagulantului compozit în cazul prezenței ambelor specii (Fe^{3+} și Al^{3+}) în compoziția agentului de coagulare.
- la utilizarea dozei optime stabilite în conformitate cu turbiditatea reziduală minimă, dorită, cantitatea de aluminiu rezidual a fost cuprinsă între 0,6-1,75 mg/dm³.

LISTA INDICILOR DIN FIGURILE 2-7

Lista indicilor de la figura 2:

1. Reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator ancoră
2. Pompă recirculare hidroxid de sodiu 20%
3. Pompă alimentare catalizator uzat
4. Sistem tip ejector pentru absorbția gazelor acide
5. Cuvă cu hidroxid de sodiu 20%
6. Vas de alimentare cu catalizator uzat
7. Exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare
8. Robinet de golire reactor
9. Robinet admisie apă de răcire reactor
10. Robinet evacuare apă de răcire reactor

Lista indicilor de la figura 3:

11. Vas de omogenizare și alimentare a centrifugei trifazice prevăzut cu agitator
12. Centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid)
13. Bandă transportoare pentru evacuarea nămolului
14. Pompă pentru alimentarea centrifugei trifazice
15. Pompă de alimentare a vasului de omogenizare
16. Vas de colectare a fazelor organice și anorganice
17. Cuvă pentru colectarea nămolului

Lista indicilor de la figura 4:

18. Vas de colectare a fazei organice cu umplutură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru
- 19,24. Pompe de umplere a vaselor de alimentare a blazurilor de distilare
- 20,25. Vase de alimentare a blazelor de distilare
- 21,26. Coloane de distilare
- 22,27. Schimbătoare de căldură
23. Vas de colectare a toluenului cu umplutură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru
28. Vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat

Lista indicilor de la figura 5:

29. Vas de stocare cu soluție anorganică
30. Pompă de alimentare a cuvelor cu soluție anorganică
- 31,32,33. Cuve de recuperare a cuprului

Lista indicilor de la figura 6:

34. Bandă transportoare
35. Utilaj pentru spălat cuprul

Lista indicilor de la figura 7:

- 36. Bandă transportoare
- 37. Centrifugă

Lista indicilor de la figura8:

- 38. Bandă transportoare
- 39. Uscător

REVENDICĂRI

1. Procedeu de tratare a deșeurilor de catalizatori utilizați de tip tetracloroaluminat de cupru dizolvat într-un solvent organic prin tratare primară, separarea fazelor urmată de recuperarea substanțelor utile caracterizat prin aceea că cuprinde următoarele etape:

a) tratrea primară a deșeurilor de catalizatori uzați pentru precipitarea ionilor metalici;

b) separarea fazelor prin filtrare și apoi centrifugare trifazică când rezultă o fază organică, o fază anorganică și nămol care va fi trimis la incinerare;

c) distilarea fazei organice pentru obținerea toluenului care este valorificat și a unui reziduu de blaz care este incinerat; și

c) recuperarea cuprului metalic din faza anorganică obținută în etapa b) prin cementare cu deșeuri de fier când rezultă o fază solidă care constă din cupru metalic și o fază lichidă care conține Fe^{3+} și Al^{3+} care va fi prelucrată pentru obținerea unui coagulant;

d) spălarea cu apă a cuprului obținut în etapa c) urmată de separare prin filtrare și uscare.

2. Instalație unitară pentru realizarea procedurii descris în revendicarea 1, caracterizată prin aceea că are în componență:

a) o instalație secvențială de tratare primară a deșeurilor de catalizatori uzați constituită dintr-un reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator ancoră (1), o pompă recirculare hidroxid de sodiu 20% (2), o altă pompă alimentare cu catalizator uzat (3) un sistem tip ejector pentru absorbția gazelor acide (4) o cuvă cu hidroxid de sodiu 20% (5), un alt vas de alimentare cu catalizator uzat (6) un exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare (7), un robinet de golire a reactorului (8), un robinet pentru admisia apei de răcire în mantaua reactorului (9), un robinet evacuare a apei de răcire din mantaua reactorului (10).

b) o instalație secvențială de separare a fazei organice de faza anorganică constituită dintr-un vas de omogenizare și alimentare a centrifugei trifazice prevăzut cu agitator (11), o centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid) (12), o bandă transportoare pentru evacuarea nămolului (13), o pompă pentru alimentarea centrifugei trifazice (14), o pompă de alimentare a vasului de omogenizare (15), un vas de colectare a fazelor organică și anorganică (16), o cuvă pentru colectarea nămolului (17).

c) o instalație secvențială de distilare a fazei organice în vederea obținerii toluenului constituită dintr-un vas de colectare a fazei organice cu umplură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru (18), o pompă de umplere vasului de alimentare a blazului coloanei de distilare (19), un vas de alimentare a blazului coloanei de distilare (20), o coloană de distilare (21), un schimbător de căldură (22), un vas de colectare a toluenului cu umplură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru (23), o pompă de umplere a vasului de alimentare a blazului coloanei de rafinare (24), un vas de alimentare a blazului coloanei de rafinare (25), o coloană de rafinare (26), un schimbător de căldură (27), un vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat (28).

d) o instalație secvențială de recuperare a cuprului metalic și producere a coagulantului compozit dicomponent care este constituită din vasul de stocare a soluției (fazei)

anorganice (29), o pompă de alimentare a cuvelor cu soluție anorganică (30) și trei cuve identice de recuperare a cuprului (31), (32), (33)

e). o instalație secvențială de spălare a cuprului metalic recuperat formată dintr-o bandă transportoare (34) și un utilaj pentru spălat cuprul metalic (35).

f). o instalație secvențială de centrifugare a cuprului metalic spălat alcătuită dintr-o bandă transportoare (36) și o centrifugă (37).

g). o instalație de uscare a cuprului metalic centrifugat formată dintr-o bandă transportoare (38) și un uscător cu aer cald (39).

3. Coagulant lichid dicomponent obținut prin concentrarea fazei lichide rezultate în etapa c) a procedurii descris în revendicarea 1 caracterizat prin aceea că conține 16..18 g/l Al^{3+} și până la 25 g/l Fe^{3+} .

Figura 1. Schema tehnologică generală a proceselor parțiale de tratare a deșeurilor de catalizatori uzați de tip $M_1M_{II}X_n \cdot ALB$

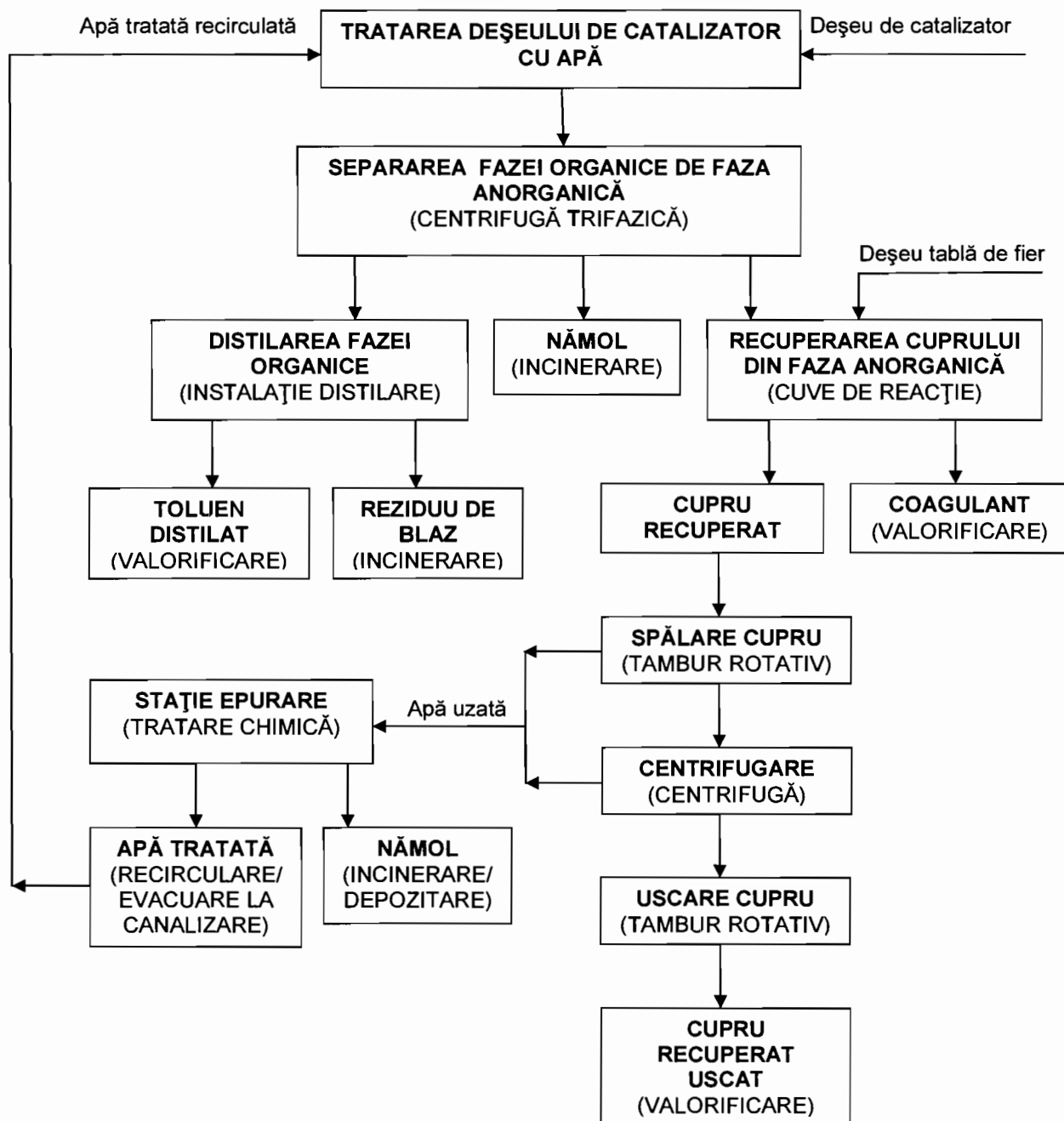
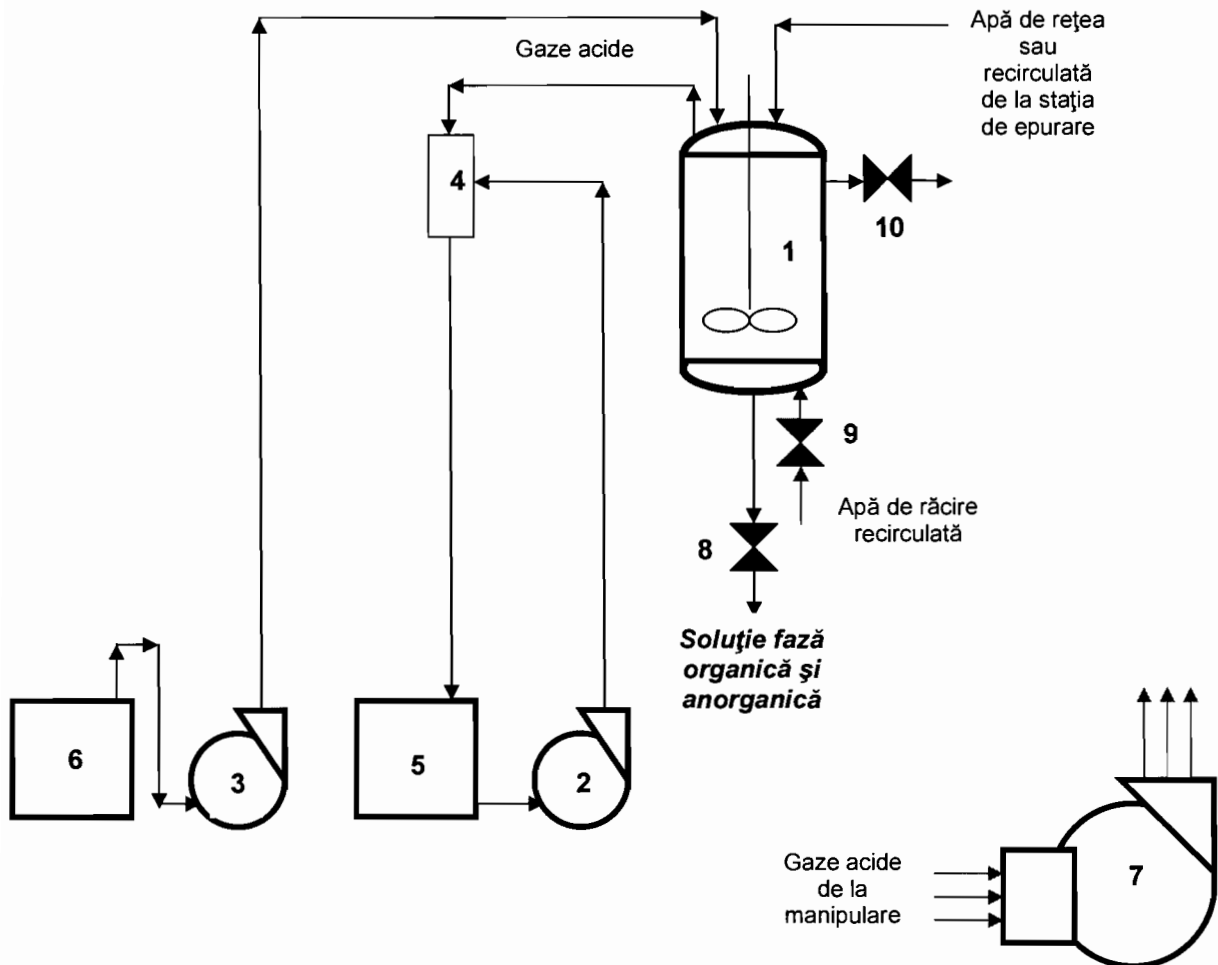


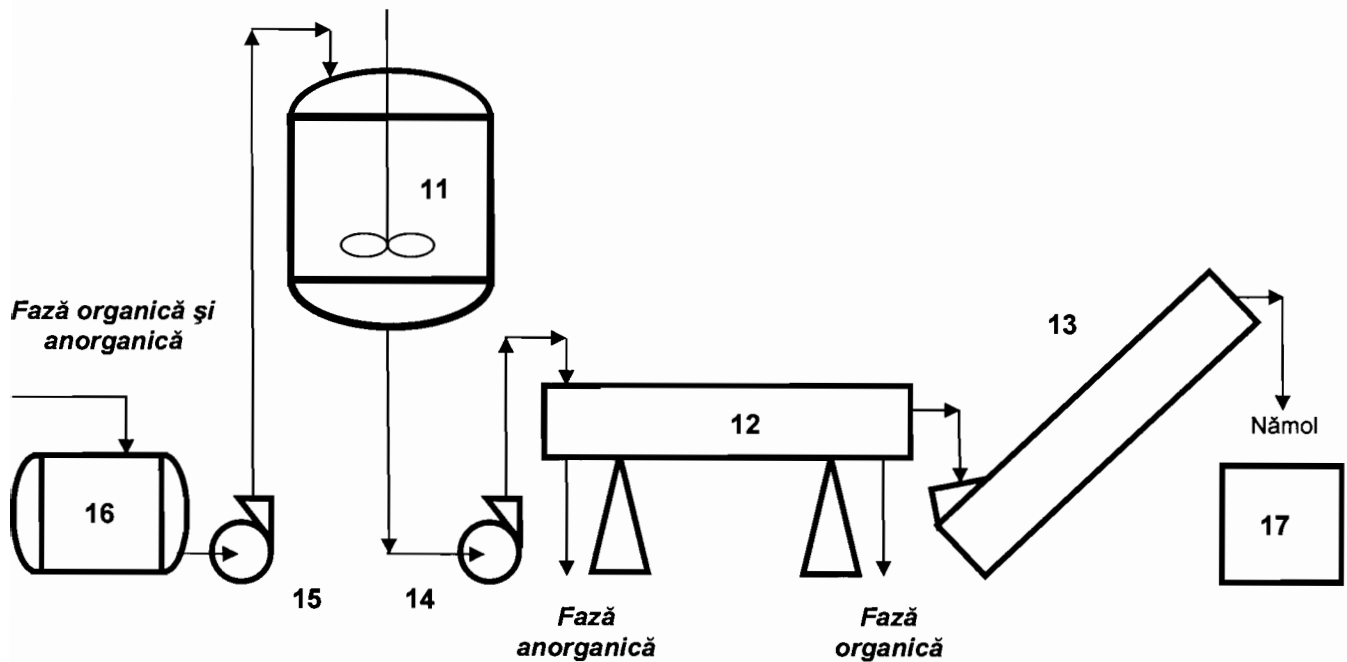
Figura 2. Schema instalației secvențiale de tratare-hidrolizare a deșeurilor de catalizator epuizat de tip $M_I M_{II} X_n^* ALB$



LEGENDĂ

1. Reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator ancoră
2. Pompă recirculare hidroxid de sodiu 20%
3. Pompă alimentare catalizator uzat
4. Sistem tip ejector pentru absorbția gazelor acide
5. Cuvă cu hidroxid de sodiu 20%
6. Vas de alimentare cu catalizator uzat
7. Exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare
8. Robinet de golire reactor
9. Robinet admisie apă de răcire reactor
10. Robinet evacuare apă de răcire reactor

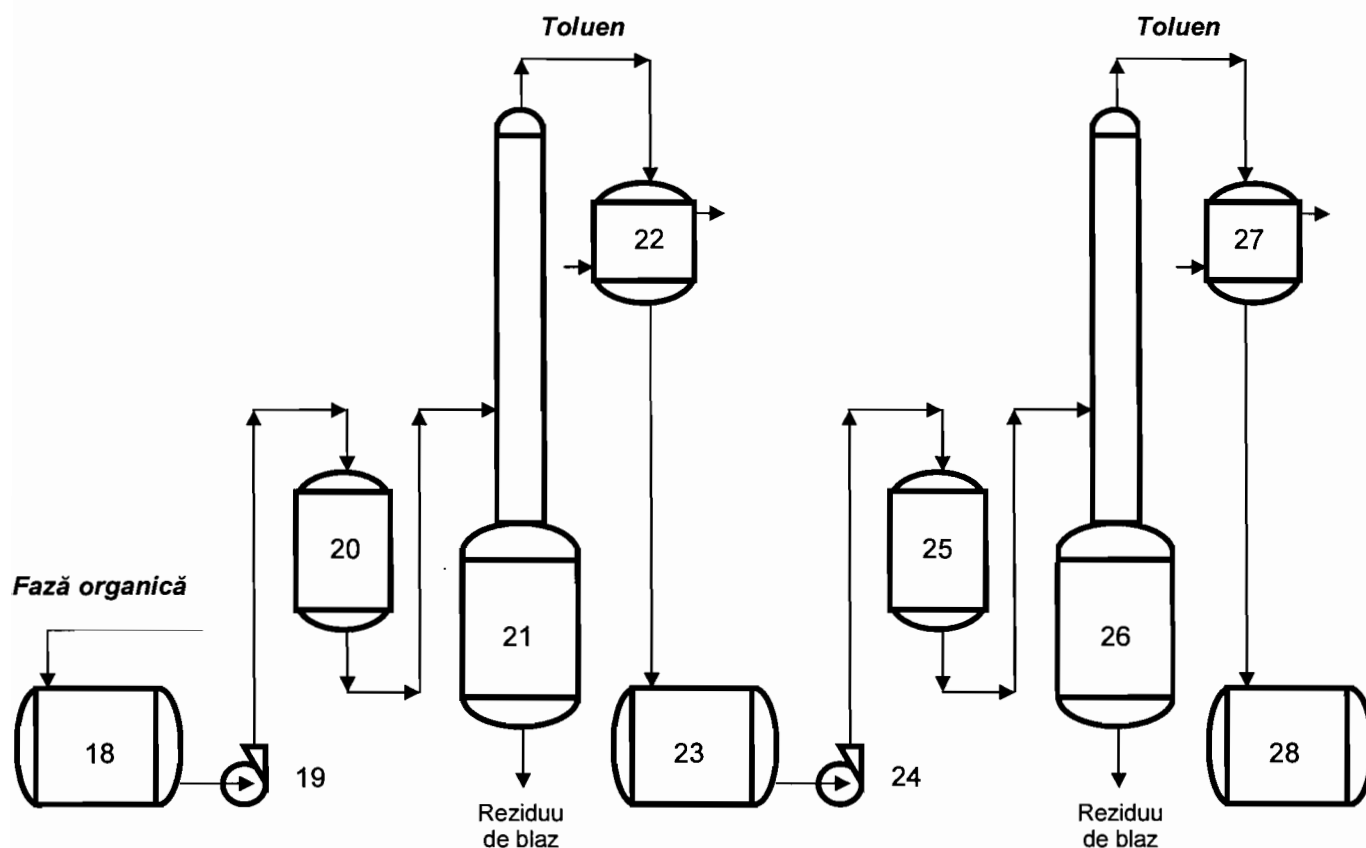
Figura 3. Schema instalației secvențiale de separare a fazei organice de faza anorganică



LEGENDĂ

- 11. Vas de omogenizare și alimentare a centrifugei trifazice prevăzut cu agitator
- 12. Centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid)
- 13. Bandă transportoare pentru evacuarea nămolului
- 14. Pompă pentru alimentarea centrifugei trifazice
- 15. Pompă de alimentare a vasului de omogenizare
- 16. Vas de colectare a fazelor organice și anorganice
- 17. Cuvă pentru colectarea nămolului

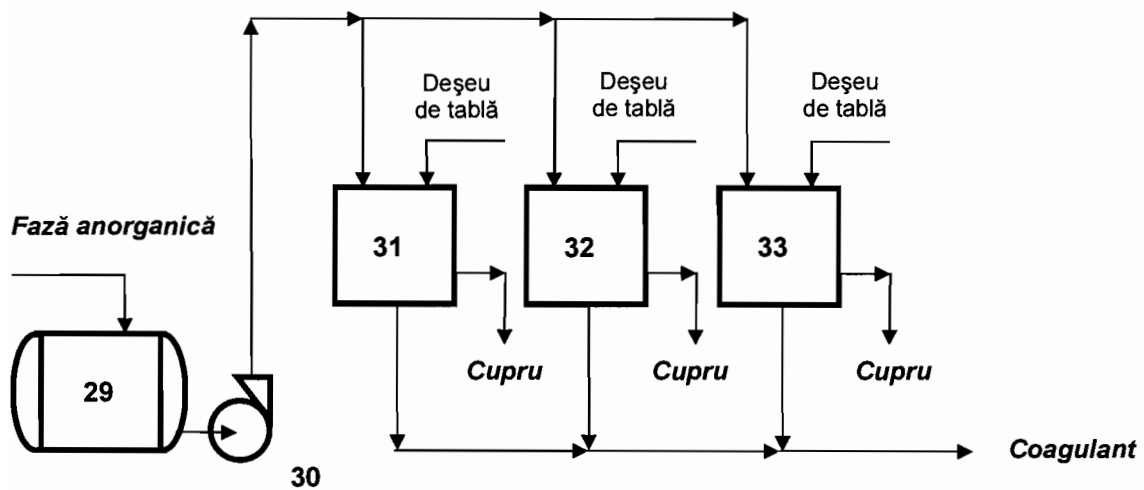
Figura 4. Schema instalației secvențiale de distilare a fazei organice în vederea obținerii toluenului



LEGENDĂ

- 18. Vas de colectare a fazei organice cu umplură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru
- 19,24. Pompe de umplere a vaselor de alimentare a blazurilor de distilare
- 20,25. Vase de alimentare a blazelor de distilare
- 21,26. Coloane de distilare
- 22,27. Schimbătoare de căldură
- 23. Vas de colectare a toluenului cu umplură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru
- 28. Vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat

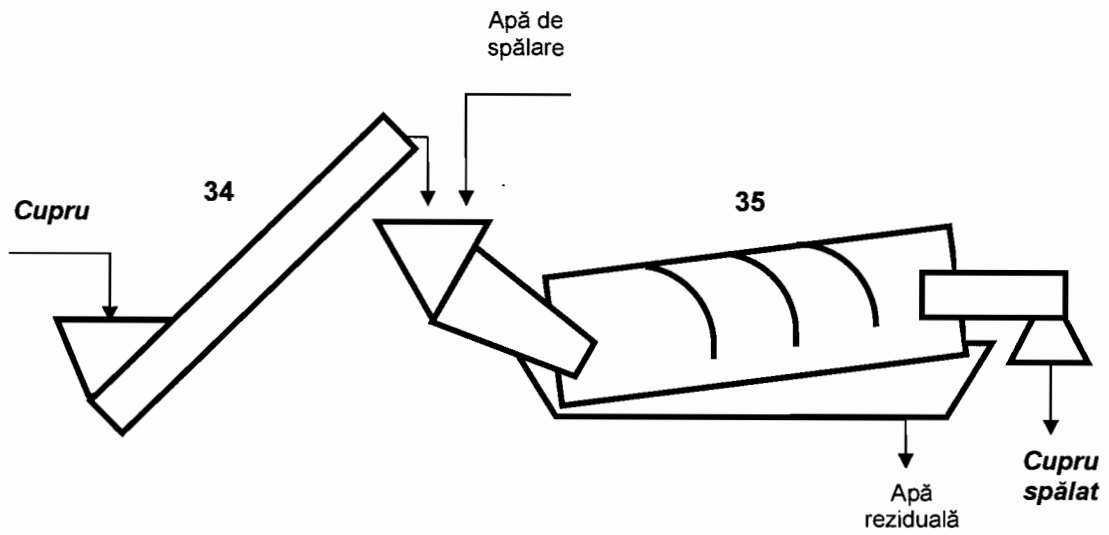
Figura 5. Schema instalației secvențiale de recuperare a cuprului metalic și producere a coagulantului compozit



LEGENDĂ

- 29. Vas de stocare cu soluție anorganică
- 30. Pompă de alimentare a cuvelor cu soluție anorganică
- 31,32,33. Cuve de recuperare a cuprului

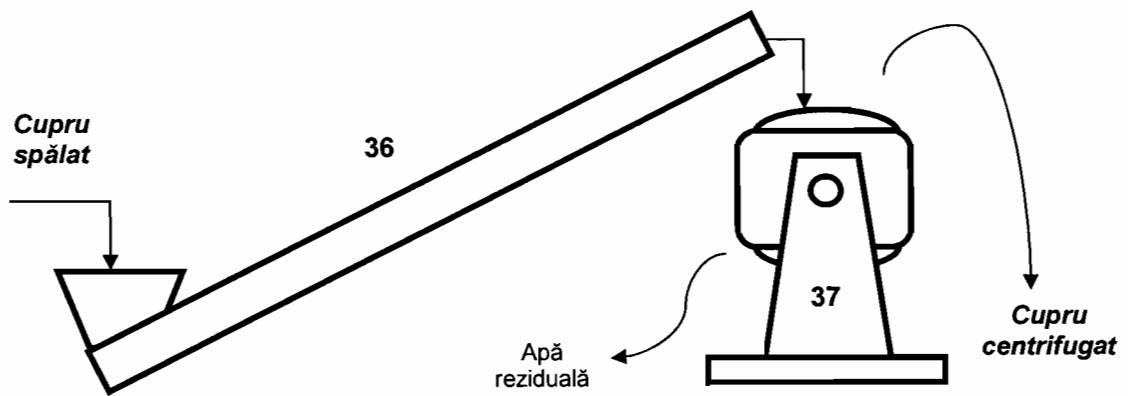
Figura 6. Schema instalației secvențiale de spălare a cuprului metalic recuperat



LEGENDĂ

- 34. Bandă transportoare
- 35. Utilaj pentru spălat cuprul

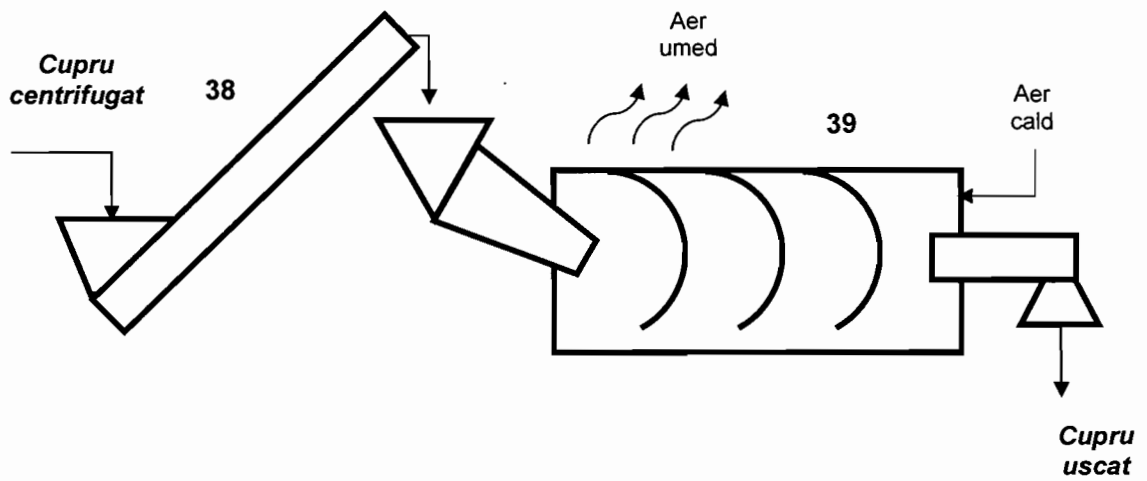
Figura 7. Schema instalației secvențiale de centrifugare a cuprului metalic spălat



LEGENDĂ

- 36. Bandă transportoare
- 37. Centrifugă

Figura 8. Schema instalației secvențiale de uscare a cuprului metalic fin divizat



LEGENDĂ

- 38. Bandă transportoare
- 39. Uscător

**PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECUPERAREA ȘI
VALORIFICAREA TUTUROR MATERIALELOR REZULTATE
DIN PRELUCRAREA INTEGRALĂ A DEȘEURILOR
DE CATALIZATORI UZAȚI PE BAZĂ DE
TETRACLOROALUMINAT DE CUPRU DIZOLVAT
ÎN SOLVENT DE TIP ALCHILBENZEN**

**Completări la referatul tehnic depus pe lângă cererea de brevet
nr. a 2016 00366 cu data de depozit 24.05.2016**

Urmare a observațiilor din raportul de documentare cu opinie scrisă menționăm următoarele:

Procedeul revendicat diferă de procedeele menționate în documentele [D 1 - D 12], prin aceea că, spre deosebire de ele, asigură recuperarea integrală a componentelor din deșeul de catalizatori de tipul complexului tetracloroaluminat de cupru dizolvat în alchilbenzen, sub formă de materiale cu valoare economică, respectiv cupru metalic și soluție cu caracter de coagulant compozit, pe bază de ioni de fier și aluminiu, utilizabilă în epurarea apelor reziduale.

De asemenea, procedeul revendicat este singurul care asigură protecția mediului înconjurător prin respectarea principiilor economiei circulare și nu generează deșeuri a căror depozitare ecologică ar implica valori suplimentare ale costurilor prin aceea că:

- Doar prin procedeul revendicat se exclude generarea oricăror noi deșeuri periculoase, proprii fiecărei tehnologii parțiale de recuperare descrise în semnalările bibliografice.
- Numai prin procedeul revendicat se evită complet regăsirea integrală a cantității de clorură de aluminiu (cca 75% din cantitatea totală de catalizator) sub forma unor deșeuri lichide puternic poluante și corosive, a căror unică destinație în orice altă alternativă tehnologică este stocarea în deponee speciale pentru deșeuri periculoase.
- Doar prin procedeul revendicat sunt realizate economii însemnate de resurse financiare, altfel necesare pentru asigurarea condițiilor de păstrare în siguranță în deponee special destinate (închidere etanșă a recipientelor cu soluție $AlCl_3$, pentru evitarea hidrolizei la contactul cu umiditatea atmosferică, schimbarea periodică a acestor ambalaje cu altele noi datorită înaltei coroziuni, etc.).
- Numai prin procedeul revendicat sunt evitate complet cheltuielile pe termen nedefinit generate de manopera suplimentară, precum și de supravegherea în condiții stricte de siguranță pentru mediu și populație după epuizarea duratei de viață a catalizatorului însuși.

REVENDICĂRI

1. Procedeul unic de recuperare a tuturor materialelor utile din catalizatori uzați de tip tetracloroaluminat solubilizat în sovent de tip alchilbenzen, caracterizat prin următoarea succesiune de operații tehnologice tip:

- a. Hidroliza apoasă a deșeurilor de catalizatori în raport masic 1,00:1,25 catalizator epuizat:apă, cu menținerea temperaturii de reacție la valoarea constantă de 80°C, în vederea separării fazei organice, formată din alchilbenzen liber, de cea apoasă care conține ioni de Cu^+ , Al^{3+} și Cl^- .
- b. Separarea celor două faze precizate la punctul a prin operația de centrifugare trifazică, având ca rezultat izolarea alchilbenzenului purificat conținut în catalizator, de faza anorganică limpede cu conținut de Cu^+ , Al^{3+} și Cl^- și nămol rezidual incinerabil, la un raport masic alchilbenzen : faza anorganică: nămol de 1,00 : 2,90 : 0,09.
- c. Distilarea fazei organice purificate rezultate prin centrifugarea trifazică după procedeul b în vederea recuperării întregii cantități de alchilbenzen cu puritate minimă 98,50 %, pentru redarea acestuia în circuitul economic.
- d. Recuperarea avansată ($\text{Cu}^+ < 1 \text{ mg/ dm}^3$) din soluția apoasă rezultată la operația b, conținând Cu^+ , Al^{3+} și Cl^- a cuprului metalic sub formă fin divizată prin cementarea cu deșeuri de fier vechi la $\text{pH} \approx 2,0$ și raport molar Cu: Fe de 0,66:1,00 având ca rezultat simultan obținerea unei soluții cu 16,0-17,5 g/ dm^3 Al^{3+} , respectiv 24-28 g/ dm^3 Fe^{3+} , utilizabilă direct sub formă de coagulant lichid în procedee de coagulare-floculare a apelor reziduale diverse.
- e. Spălarea cu apă rece la un raport masic 1:10 a cuprului metalic fin divizat obținut prin procedeul de cementare descris la operația d și uscarea acestuia în vederea redării circuitului economic.

Procedeul revendicat este în prezent singurul bazat pe principiile economiei circulare prin care se poate realiza recuperarea integrală a componentelor deșeurilor de catalizatori de tipul complexului tetracloroaluminat de cupru dizolvat în alchilbenzen, sub formă de componente cu valoare economică, respectiv cupru metalic și soluție cu caracter de coagulant compozit, pe bază de ioni de fier și aluminiu, utilizabilă în epurarea apelor reziduale.

Procedeul revendicat este singurul care nu generează reziduuri proprii în procesul recuperării componentelor sale.

2. **Instalația unitară concepută pentru realizarea procedeeului unic care face obiectul revendicării 1, caracterizată prin aceea că are în componență, conform indicilor menționați în lista atașată:**

a. O instalație secvențială de hidroliză a deșeurilor de catalizator uzat realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: un reactor prevăzut cu manta de răcire și agitator ancoră (1), o pompă de recirculare a soluției de hidroxid de sodiu 20% (2), o altă pompă de alimentare cu catalizator uzat (3) un sistem tip ejector pentru absorbția gazelor acide (4) o cuvă cu soluție de hidroxid de sodiu 20% (5), un alt vas de alimentare cu catalizator uzat (6) un exhaustor pentru absorbția și neutralizarea gazelor rezultate la manipulare (7), un robinet de golire a reactorului (8), un

robinet pentru admisia apei de răcire în mantaua reactorului (9), un robinet de evacuare a apei de răcire din mantaua reactorului (10).

b. O instalație secvențială de separare a fazei organice de faza anorganică realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: un vas de omogenizare și alimentare a centrifugii trifazice prevăzut cu agitator (11), o centrifugă trifazică (solid-lichid-lichid) (12), o bandă transportoare pentru evacuarea nămolului (13), o pompă pentru alimentarea centrifugii trifazice (14), o pompă de alimentare a vasului de omogenizare (15), un vas de colectare a fazelor organice și anorganice (16), o cuvă pentru colectarea nămolului (17).

c. O instalație secvențială de distilare a fazei organice în vederea obținerii alchilbenzenului pur realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: un vas de colectare a fazei organice cu umplură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru (18), o pompă de umplere vasului de alimentare a blazului coloanei de distilare (19), un vas de alimentare a blazului coloanei de distilare (20), o coloană de distilare (21), un schimbător de căldură (22), un vas de colectare a alchilbenzenului cu umplură de hidroxid de sodiu fulgi și sulfat de sodiu anhidru (23), o pompă de umplere a vasului de alimentare a blazului coloanei de rafinare (24), un vas de alimentare a blazului coloanei de rafinare (25), o coloană de rafinare (26), un schimbător de căldură (27), un vas de colectare a toluenului purificat și neutralizat (28).

d O instalație secvențială de recuperare a cuprului metalic prin reacția de cementare cu deșeuri de fier vechi și producere a soluției cu caracter de coagulant compozit dicomponent, pe bază de ioni de fier și aluminiu realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: un vas de stocare a soluției (fazei) anorganice cu conținut de clorură cuproasă și clorură de aluminiu (29), o pompă de alimentare a cuvelor cu această soluție anorganică (30) și trei cuve identice de recuperare a cuprului prin reacția de cementare cu deșeuri de fier vechi (31), (32), (33)

e. O instalație secvențială de spălare a cuprului metalic recuperat realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: o bandă transportoare (34) și un utilaj cu tambur pentru spălarea cuprului metalic (35).

f. O instalație secvențială de centrifugare a cuprului metalic spălat realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: o bandă transportoare (36) și o centrifugă (37).

g. O instalație de uscare a cuprului metalic centrifugat realizată din utilaje tip, dimensionate după necesități și achiziționate de pe piață, cu următoarea structură: o bandă transportoare (38) și un uscător cu aer cald (39).

3. Coagulant compozit dicomponent obținut direct sub formă de soluție lichidă la operația d. a procedului din revendicarea 1, coagulant caracterizat prin $\text{pH} = 2$, conținut maxim de ioni de $\text{Cu}^I < 1 \text{ mg/dm}^3$, conținut de ioni Al^{3+} cuprins între 16-17,5 g/dm^3 și conținut de ioni Fe^{3+} cuprins între 24-28 g/dm^3 .



Serviciul Examinare de Fond: Chimie-Farmacie

Cont IBAN: RO29 TREZ 7032 0F36 5000 XXXX
Trezoreria Sector 3, București
Cod fiscal: 4266081

RAPORT DE DOCUMENTARE

CBI nr. a 2016 00366	Data de depozit: 24/05/2016	Data de prioritate
----------------------	-----------------------------	--------------------

Titlul invenției	PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA TUTUROR MATERIALELOR REZULTATE DIN PRELUCRAREA INTEGRALĂ A DEȘEURILOR DE CATALIZATORI UZAȚI PE BAZĂ TETRACLOROALUMINAT DE CUPRĂ DIZOLVAT ÎN SOLVENT DE TIP ALCHILBENZEN
------------------	--

Solicitant	PRO AIR CLEAN ECOLOGIC S.A., STR. SULINA NR.6/B, TIMIȘOARA, RO
------------	--

Clasificarea cererii (Int.Cl.)	C22B 15/00 (2006.01)
--------------------------------	----------------------

Domenii tehnice cercetate (Int.Cl.)	C22B, B01J
-------------------------------------	------------

Colecții de documente de brevet cercetate	CS, ROPATENT, EPODOC, ESPACENET
Baze de date electronice cercetate	
Literatură non-brevet cercetată	INTERNET

Documente considerate a fi relevante

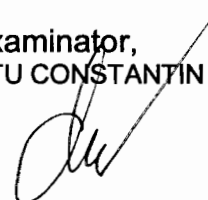
Categoria	Date de identificare a documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
Y	Recuperarea avansată a produselor utile din deseurile de catalizatori uzati, acronim: REMACAT, contract 110/2014, Cod proiect: PN-II-PT-PCCA-2013-4-0612 , accesibil la adresa: http://acad-icht.tm.edu.ro/granturi/REMACAT/RezumatREMACATetapa2.pdf , tot documentul	1,2,3
Y	Rezumat an 2014 proiect Recuperarea avansată a produselor utile din deseurile de catalizatori uzati, acronim: REMACAT, contract 110/2014, Cod proiect: PN-II-PT-PCCA-2013-4-0612 , accesibil la adresa: http://acad-icht.tm.edu.ro/granturi/REMACAT/RezumatREMACAT.pdf tot documentul	1,2,3
Y	US 3877932 (ELGES, CARL H., [US], 15 aprilie 1975 (15/04/1975), tot documentul	1

Strada Ion Ghica nr. 5, Sector 3, Cod 030044, București
Telefon centrală: +40-21-306.08.00/01/02/.../28/29
Fax: +40-21-312.38.19
E-mail: office@osim.ro
www.osim.ro

Documente considerate a fi relevante - continuare		
Categoria	Date de identificare a documentelor și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
Y	Back, A.E. Precipitation of copper from dilute solutions using particulate iron, JOURNAL OF METALS-27, may 1967, accesibil la adresa: http://infohouse.p2ric.org/ref/25/24941.pdf	1
Y	Agrawal, R.D. et al.: Theoretical considerations of the cementation of copper with iron, JOURNAL OF THE SOUTH AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, April, 1982, accesibil la adresa: https://www.saimm.co.za/Journal/v082n04p106.pdf , tot documentul	1
Y	WO 9400390A1, (EIKEBROKK, Bjornar, [NO]) 06 ianuarie 1994 (01/06/1994), tot documentul	3
Y	US 3884682 (Griffith, W. A. et al. [US]), 20 mai 1975 (20/05/1975), tot documentul	2
Unitatea invenției (art.19)		
Observații:		

Data redactării: 28.12.2016

Examinator,
NEAMTU CONSTANTIN



Litere sau semne, conform ST.14, asociate categoriilor de documente citate	
<p>A - Document care definește stadiul general al tehnicii și care nu este considerat de relevanță particulară;</p> <p>D - Document menționat deja în descrierea cererii de brevet de invenție pentru care este efectuată cercetarea documentară;</p> <p>E - Document de brevet de invenție având o dată de depozit sau de prioritate anterioară datei de depozit a cererii în curs de documentare, dar care a fost publicat la sau după data de depozit a acestei cereri, document al cărui conținut ar constitui un stadiu al tehnicii relevant;</p> <p>L - Document care poate pune în discuție data priorității/lor invocată/e sau care este citat pentru stabilirea datei de publicare a altui document citat sau pentru un motiv special (se va indica motivul);</p> <p>O - Document care se referă la o dezvăluire orală, utilizare, expunere, etc;</p>	<p>P - Document publicat la o dată aflată între data de depozit a cererii și data de prioritate invocată;</p> <p>T - Document publicat ulterior datei de depozit sau datei de prioritate a cererii și care nu este în contradicție cu aceasta, citat pentru mai buna înțelegere a principiului sau teoriei care fundamentează invenția;</p> <p>X - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este luat în considerare singur;</p> <p>Y - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este combinat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași categorie, o astfel de combinație fiind evidentă unei persoane de specialitate;</p> <p>& - document care face parte din aceeași familie de brevete de invenție.</p>