



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00704

(22) Data de depozit: 22/11/2021

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. 3/2022

(71) Solicitant:
• CÂRCU-BĂILĂ CRISTIAN,
STR. TÂRGU NEAMȚ, NR. 19A, BL. TS30,
SC. 1, ET. 7, AP. 46, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CĂLUGĂR DANIEL-CONSTANTIN,
NR. 120, SAT LUNA, COMUNA LUNA, CJ,
RO

(72) Inventatori:
• CÂRCU-BĂILĂ CRISTIAN,
STR. TÂRGU NEAMȚ, NR. 19A, BL. TS30,
SC. 1, ET. 7, AP. 46, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CĂLUGĂR DANIEL-CONSTANTIN,
NR. 120, SAT LUNA, COMUNA LUNA, CJ,
RO

(54) PROCES DE EXTRAGERE A ATOMILOR "HIGH SPIN"
(CU SPIN ÎNALT) AI METALELOR NEFEROASE DIN
REZIDUURI INDUSTRIALE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la două procedee pentru extragerea elementelor cu spin înalt ai metalelor neferoase existente în reziduurile industriale. Procedeele conform invenției sunt următoarele: procedeul I constă în fierberea materiei prime într-o soluție de apă cu carbonat de sodiu și carbonat de potasiu în cantitățile cerute de echilibrarea reacțiilor până se ajunge la un pH cuprins între 10,5...11, pentru evidențierea și aducerea lor la clustere cu un număr de atomi mai mare de 2 și recuperarea elementelor cu spin înalt, în soluția de fierbere adăugându-se o cantitate cuprinsă între 50...70 grame/1600 ml din complexul chimic Alchaest CCB 1, se trece soluția prin coloana de rășini schimbătoare de ioni, iar după încărcarea rășinilor schimbătoare de ioni cu elementele de high spin dorite acestea se țin timp de o oră într-o baie de lumină UV - C de 200...300 nm, iar

procedeul II constă în topirea materiei prime cu o cantitate de două ori mai mare de bisulfat de sodiu/potasiu la o temperatură cuprinsă între 315...325°C timp de 54...60 minute, măcinarea topiturii până la starea de pulbere, dizolvarea pulberii în apă demineralizată total pentru evidențierea și aducerea lor la clustere cu un număr de atomi mai mare de 2 și recuperarea elementelor de high spin din soluția de dizolvare a topiturii, se adaugă 50...70 grame/1600 ml din complexul chimic Alchaest CCB 1, se trece soluția printr-o coloană de rășini schimbătoare de ioni, iar după încărcarea rășinilor cu elementele dorite, acestea se țin timp de o oră într-o baie de lumină UV - C de 200...300 nm.

Revendicări: 2



Proces de extragere a atomilor „high spin” (cu spin înalt) ai metalelor neferoase din reziduuri industriale

În natura metalele nu se află doar în stare metalică. Ele sunt prezente și în forma premergătoare celei metalice. Cea a unei așa zise „celule stem”. Aceasta „celulă” este starea de *high spin* a elementelor. În cazul prezentei invenții vom vorbi doar de elementele metalelor neferoase.

„Fizica particulelor elementare studiază constituenții fundamentali ai materiei și interacțiunile acestora. O particulă elementară este o particulă subatomică ale cărei proprietăți pot fi înțelese fără a presupune că ea ar avea o structură internă. În dezvoltarea fizicii cuantice, unele particule subatomice inițial considerate elementare s-au dovedit ulterior a avea o structură internă. Explorarea structurii materiei la scară din ce în ce mai mică a fost realizată experimental în procese de ciocnire la energii din ce în ce mai mari: fizica particulelor elementare este cunoscută și ca fizica energiilor înalte” (conform Wikipedia).

Aceste elemente de spin înalt se află în natură și sub forma de „perechi Cooper”:

„Cooper a arătat că o atracție arbitrară mică între electroni într-un metal poate provoca o stare pereche de electroni să aibă o energie mai mică decât Energia Fermi, ceea ce implică faptul că perechea este legată. În convențional supraconductori, această atracție se datorează electron-fonon interacțiune. Starea perechii Cooper este responsabilă de supraconductivitate, așa cum este descris în Teoria BCS dezvoltat de John Bardeen, Leon Cooper, și John Schrieffer pentru care împreună au primit Premiul Nobel în anul 1972”.

Deși asocierea Cooper este un efect cuantic, motivul asocierii poate fi văzut dintr-o explicație clasică simplificată. Un electron într-un metal se comportă în mod normal ca un particule libere. Electronul este respins de la alți electroni datorită negativului lor încărcă, dar atrage și pozitivul ioni care alcătuiesc rețeaua rigidă a metalului. Această atracție distorsionează rețeaua ionică, mișcând ușor ionii spre electron, crescând densitatea de sarcină pozitivă a rețelei din vecinătate. Această sarcină pozitivă poate atrage alți electroni. La distanțe mari, această atracție între



electroni datorită ionilor deplasați poate depăși repulsia electronilor datorită sarcinii lor negative și îi poate face să se împerecheze. Explicația riguroasă mecanică cuantică arată că efectul se datorează electron-fonon interacțiuni, fononul fiind mișcarea colectivă a rețelei încărcate pozitiv.

Energia interacțiunii de împerechere este destul de slabă, de ordinul 10^{-3} eV, iar energia termică poate rupe cu ușurință perechile. Deci, doar la temperaturi scăzute, în metal și alte substraturi, există un număr semnificativ de electroni din perechile Cooper.

Electronii dintr-o pereche nu sunt neapărat apropiați; deoarece interacțiunea este pe distanțe lungi, electronii asociați pot fi încă mulți sute de nanometri în afară. Această distanță este de obicei mai mare decât distanța medie interelectronică, astfel încât multe perechi Cooper pot ocupa același spațiu. Electronii au rotire $\frac{1}{2}$, așa sunt fermioni, cu excepția rotire totală dintr-o pereche Cooper este întreg (0 sau 1), deci este un boson compozit. Aceasta înseamnă funcții de undă sunt simetrice sub schimb de particule. Prin urmare, spre deosebire de electroni, mai multe perechi Cooper sunt permise să fie în aceeași stare cuantică, care este responsabilă pentru fenomenul de supraconductivitate.

Teoria BCS este aplicabilă și altor sisteme de fermioni, cum ar fi heliu-3. Într-adevăr, împerecherea Cooper este responsabilă pentru superfluiditate de heliu-3 la temperaturi scăzute. De asemenea, s-a demonstrat recent că o pereche Cooper poate cuprinde doi bosoni. Aici, asocierea este susținută de încălcire într-o rețea optică.

Tenacitatea tuturor perechilor Cooper dintr-un corp la „condensa”, în același stare cuantică la sol este responsabil pentru proprietățile specifice superconductivității.

Cooper a considerat inițial doar cazul formării unei perechi izolate într-un metal. Când se ia în considerare starea mai realistă a multor formațiuni de perechi electronice, așa cum este elucidat în teoria completă a BCS, se constată că împerecherea deschide un decalaj în spectrul continuu al stărilor de energie permise ale electronilor, ceea ce înseamnă că toate excitațiile sistemului



6

trebuie posedă o cantitate minimă de energie. Acest decalaj la excitații duce la supraconductivitate, deoarece excitațiile mici precum împrăștierea electronilor sunt interzise. Decalajul apare datorită efectelor multicorpului dintre electroni care simt atracția.

R. A. Ogg jr., a fost primul care a sugerat că electronii ar putea acționa ca perechi cuplate de vibrații de rețea în material. Acest lucru a fost indicat de izotop efect observat la supraconductori. Efectul izotop a arătat că materialele cu ioni mai grei (diferite izotopi nucleari) a avut temperaturi de tranziție supraconductoare mai scăzute. Acest lucru poate fi explicat prin teoria împerecherii Cooper: ionii mai grei sunt mai greu de atras și mișcat de către electroni (cum se formează perechile Cooper), ceea ce duce la o energie de legare mai mică pentru perechi”.

În chimia anorganică, până în anii '60, s-a presupus că în sărurile acestor metale prețioase se află ionii ce s-au format prin dizolvarea clusterelor cu legătura metal-metal ai atomilor de aur, rodiu, paladiu și platină. Aceasta se face prin dizolvarea metalelor în „apa regală”, eliminarea acidului azotic și precipitarea secvențială a metalelor prețioase. Așa cum spuneam, în natură, starea metalică a elementelor nu este nimic altceva decât faza finală a procesului de dobândire a stării de echilibru a acestor elemente. Pana să ajungă aici, elementele platinice trec prin trei faze: (1) cea inițială – starea de „celula stem”, adică starea de *high spin* (am explicat mai sus ce se înțelege prin acest termen în literatura de specialitate), (2) cea de *low spin* (dacă separarea între orbitali este mare, atunci orbitalii de energie joasă sunt acoperiți complet înaintea acoperirii orbitalilor înalți, conform principiului *Aufbau*; principiul *Aufbau* stipulează că în starea normală a unui atom sau ion, electronii umplu orbitalii de energie joasă, după care se umplu orbitalii de energie înaltă) și cea (3) ionică. La starea ionică se ajunge prin dizolvarea metalelor în acizi sau diferite combinații ale acestora sau în baze puternice, însă, în soluție vom avea doar cluster ce au mai mult de 11 atomi. Când numărul atomilor în aceste cluster este mai mic de 11, metalele nu se mai pot precipita; atunci vorbim de starea de diatomism a metalelor și care se datorează legăturilor extrem de puternice la nivelul orbitalilor „d” și „s”.

În mod normal, reducerea la starea metalică a clusterelor de aur care au mai mult de 11 atomi



de metal este ușor de realizat, deoarece atomii înșiși sunt distanțați unul de celălalt în săruri în mod similar cu distanța lor în metalul însuși înainte de dizolvare. Prin urmare, reducerea sării clorurii metalelor prețioase la metal se face printr-o simplă eliminare reductivă a clorurilor care sunt atașate grupului de metal. Se știe că recuperarea metalelor prețioase din soluții apoase este mult mai dificilă atunci când dimensiunea clusterului devine din ce în ce mai mică sau, de fapt, când metalul este mai bine „dizolvat”.

Din studiul comportamentului aurului și a altor metale de tranziție în soluție, se crede că aceste metale sunt agregate atomice și apar cel puțin ca diatomi în condiții normale de dizolvare. Un atom de aur, de exemplu, are o configurație orbitală de electroni cu un singur atom de $d_{10} s_1$. Când sărurile de aur provin dintr-un metal care are legătură aur-aur, sărurile conțin diatomi foarte strâns legați sau grupuri mai mari de aur. Conform chimiei acide apoase normale utilizate pentru metalele de tranziție, soluțiile de metale vor conține întotdeauna doi sau mai mulți atomi în formă de cluster.

Când se efectuează analize instrumentale, cum ar fi absorbția atomică, fluorescența cu raze X sau spectroscopia de emisie, pe soluții care conțin metale de tranziție, aceste analize se bazează pe tranziții electronice. Faptul că suprapunerea electronilor orbitalii d are loc în sarea legată metal-metal permite o analiză a multor emisii caracteristice ca și metalul însuși.

În reziduurile industriale, minereurile procesate vin, împreună cu elementele metalice, și cu aceste *high spin*-uri. Procedeele tradiționale de extragere a metalelor de interes nu pot să extragă și aceste *high spin*-uri așa cum am arătat că se întâmplă într-o simplă dizolvare în acizi sau baze puternice. Acești *high spin* ori rămân în reziduuri ori pleacă în vapori sau în fumul rezultate din calcinare chiar la început (60° Celsius), astfel că ele se pierd. În momentul în care un sistem este scos din starea de echilibru, conform legii entropiei, el va tinde spre echilibrul inițial. Așa se întâmplă și cu aceste *high spin*-uri. În momentul calcinării, toate elementele organice ce se transformă în carbon, vor oferi o legătura puternică *high spin*-urilor. Astfel, ele vor rămâne, nemetalizate, în reziduuri. Aici, intervine scopul prezentei invenții.



Procedeul descris mai jos, cu cele două metode ale sale, descrie modalitatea de extragere și metalizare a acestor *high spin*-uri. Fiindcă în reziduurile industriale acești *high spin* sunt legați cu elemente organometalice e nevoie de un mediu bazic ușor, însă capabil să rupă aceste legături dintre elemente. Ca atare, am procedat astfel:

Metoda 1

Într-un reactor se pune o cantitate de reziduu industrial cu de două ori cantitate de apă. Se adăugă carbonat de sodiu și carbonat de potasiu în cantitățile cerute de echilibrarea reacțiilor până se ajunge la un pH de 10.5- 11 (70-100 grame / 2000 ml). Se aduce totul la o temperatura de fierbere și se menține până când cantitatea de apă scade cu ¼. Soluția se filtrează și reziduuul solid se mai fierbe o dată. De data aceasta nu este nevoie să se adauge carbonații. În acest moment, soluțiile sunt încărcate cu elementele *high spin* chiar dacă unele dintre ele nu vor putea fi detectate cu metodele obișnuite de analiză chimică. Pentru aceasta ele trebuie evidențiate, duse la clustere cu un număr de atomi mai mare de 2 și recuperate. Aceasta se face adăugând complexul chimic numit Alchaest CCB 1 (50-70 grame/ 1600 ml) și Alchaest CCb 2 (13-15 grame/ 1600 ml). După evidențierea și crearea clusterelor mai sus descrise, în soluțiile de fierbere, acestea sunt trecute prin coloane de rășini schimbătoare de ioni. După încărcarea rășinilor cu elementele dorite, acestea se țin timp de o oră într-o baie de lumina UV- C de 200-300 nm. Pasul final pentru reducerea elementelor metalice dorite la stadiul de carburi ale metalelor platinice este necesara desicarea rășinilor la 45⁰ Celsius, prăjirea rășinilor la o temperatura de 1600⁰ Celsius (cu 5 grade urcare pe minut) în atmosferă de azot. Pe urma cenușa rezultată este prelucrată și topită conform tehnicilor metalurgice în vigoare.

Metoda 2

Reziduurile industriale se topesc cu de doua ori cantitatea de bisulfat de sodiu/potasiu la o temperatura de 315-325⁰ Celsius timp de 45-60 minute. Topitura se macină și pulberea obținută



se pune la dizolvat în apă „0” (apă demineralizată total). Ph-ul soluției va fi acid. Raportul apă / pulbere este făcut astfel încât tot ceea ce este solubil să treacă în apă și ceea ce este insolubil să rămână sub formă de precipitat. Soluția se filtrează cât mai bine. Aceasta soluție conține și ea elementele *high spin* de interes ce vor fi evidențiate și duse la clustere cu un număr de atomi mai mare de 2 și recuperate. Aceasta se face adăugând complexul chimic numit Alchaest CCB 1 (50-70 grame/ 1600 ml și Alchaest CCB 2 (13-15 grame/ 1600 ml). După evidențierea și crearea clusterelor mai sus descrise, în soluțiile de fierbere, acestea sunt trecute prin coloane de rășini schimbătoare de ioni. După încărcarea rășinilor cu elementele dorite, acestea se țin timp de o oră într-o baie de lumina UV- C de 200-300 nm. Pasul final pentru reducerea elementelor metalice dorite la stadiul de carburi ale metalelor platinice este necesara desicarea rășinilor la 45⁰ Celsius, prăjirea rășinilor la o temperatura de 1600⁰ Celsius (cu 5 grade urcare pe minut) în atmosfera de azot. Pe urma cenușa rezultată este prelucrată și topită conform tehnicilor metalurgice în vigoare.

Rășinile pot fi înlocuite, la nevoie, cu cartușe realizate dintr-un amestec 60-40%, 70-30% de cărbune activ și oxid de zinc, presate astfel încât să nu se desfacă la acțiunea soluției, dar să aibă și o porozitate ce lasă soluția să treacă prin ele. Aceste filtre de cărbune și zinc după încărcarea lor cu *high spin*-urile dorite, se topesc conform tehnicilor metalurgice în vigoare.

Aceste elemente *high spin* prin primul pas al acestei proceduri, sunt „coagulate” în clustere cu un număr mai mare de 5 atomi, dar mai mic decât 11 atomi. Prin adăugarea complexelor Alchaest CCB 1 și Alchaest CCB 2 ele sunt aduse la stadiul de *low spin*, ceea ce le face mai „permissive” pentru o legătură mai puternică cu carbonul ce se realizează prin calcinarea rășinilor schimbătoare de ioni. În acel moment, cel de calcinare, se formează carburile metalelor platinice. Aceste carburi nu sunt detectate prin metodele chimiei analitice, precum ar fi absorbtia atomică sau spectroscopia de emisie ci doar cu metoda fluorescenței cu raze X.



**Proces de extragere a elementelor „high spin” (cu spin înalt) ai metalelor neferoase
din reziduuri industriale**

Revendicări

Revendicarea 1:

Pentru extragerea elementelor *high spin* ai metalelor neferoase din reziduurile industriale se fierbe materia prima într-o soluție de apă cu carbonat de sodiu și carbonat de potasiu în cantitățile cerute de echilibrarea reacțiilor până se ajunge la un pH de 10.5–11. Pentru evidențierea și ducerea lor la clustere cu un număr de atomi mai mare de 2 și recuperarea elementelor de *high spin*, în soluția de fierbere conform revendicării 1, se adaugă complexul chimic numit Alchaest CCB 1 (50-70 grame/ 1600 ml), după care soluția se trece prin coloana de rășini schimbătoare de ioni conform procedurilor cunoscute în industria de profil. După încărcarea rășinilor schimbătoare de ioni cu elementele de *high spin* dorite conform revendicării 1, acestea se țin timp de o oră într-o baie de lumina UV- C de 200-300 nm

Revendicarea 2 :

Pentru extragerea elementelor *high spin* ai metalelor neferoase din reziduurile industriale, acestea se topesc cu de două ori cantitatea de bisulfat de sodiu / potasiu la o temperatura de 315-325⁰ Celsius timp de 45-60 minute. Topitura se macină și pulberea obținută se pune la dizolvat în apa „0” (apă demineralizată total). Pentru evidențierea și ducerea lor la clustere cu un număr de atomi mai mare de 2 și recuperarea elementelor de *high spin*, din soluția de dizolvare a topiturii conform revendicării 1, se adaugă complexul chimic numit Alchaest CCB 1 (50-70 grame/ 1600 ml) și se trece soluția printr-o coloană de rășini schimbătoare de ioni conform procedurilor cunoscute în industria de profil. După încărcarea rășinilor cu elementele dorite conform revendicării 1, acestea se țin timp de o oră într-o baie de lumina UV- C de 200-300 nm

