



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00718**

(22) Data de depozit: **11.10.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2014 BOPI nr. **4/2014**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- TEODORESCU ROMANIȚA, ȘOȘ. MIHAI BRAVU NR. 306, BL. B13D, AP. 28, ET. 7, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

- MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR. HUȘI NR. 4, BL. B 35, SC. 3, ET. 1, AP. 39, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- SARBU LILIANA, STR. VALEA OLTULUI NR. 16, BL. A28, SC. C, ET. 2, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- PURCARU VICTORIA, STR. BĂBEȘTI NR. 3, BL. 57, AP. 24, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- BACALUM FĂNICA, STR. SERGENT SCARLAT NR. 12, BL. 12, SC. 2, ET. 4, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR AGENȚI DE COAGULARE PREHIDROLIZAȚI PE BAZĂ DE ALUMINIU (CLORURI ȘI POLICLORURI), ȘUPORTAȚI PE STRUCTURI DE TIP ZEOLIT NATURAL CONDIȚIONAT**

(57) Rezumat:

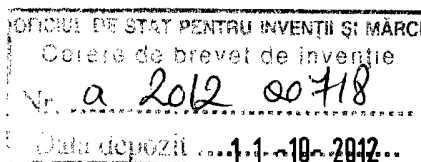
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor agenți de coagulare utilizați pentru epurarea apelor reziduale. Procedeu conform invenției constă din aceea că un amestec de zguri negre și cenuși rezultate din topirea deșeurilor de Al secundar este supus unor trepte de spălare succesive, cu apă în contracurent, cu recircularea apei de spălare timp de 30 min/treaptă, ultima treaptă de spălare fiind cu măcinare, din care se separă, prin filtrare, o soluție de clorură de sodiu și clorură de potasiu, și o fracțiune de zgură de Al care se supune solubilizării în două trepte, în HCl, a aluminiului,

cu formarea clorurii de aluminiu, în continuare se ridică gradat temperatura suspensiei de clorură de aluminiu timp de 6...8 h, până la formarea polihidroxiclururii de aluminiu, care se menține la temperatura de 30°C timp de 16...20 h, pentru maturare, după care sarea este supusă uscării până la o umiditate de 2%, produsul obținut fiind inertizat într-o matrice de liant hidraulic, într-un raport de 60...90:10...40.

Revendicări: 3
Figuri: 2

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).





PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR AGENTI DE COAGULARE PREHIDROLIZAȚI PE BAZA DE ALUMINIU (CLORURI ȘI POLICLORURI), SUPORTAȚI PE STRUCTURI DE TIP ZEOLIT NATUR AL CONDITIONAT

Invenția se referă la un procedeu de obținere din resurse secundare generate în industria aluminiului secundar (zguri, cenuși etc.) a unor agenți de coagulare pe bază de Al, precursori de Al (cloruri de Al) pentru coagulanți prehidrolizați (policloruri de Al), suportați pe structuri de tip zeolit natural condiționat, având ca scop :

- readucerea aluminiului în circuitul economic sub formă de coagulanți pentru epurarea apelor industriale impurificate în special cu substanțe organice (hidrocarburi, substanțe petrolifere, etc.),
- depoluarea mediului,
- evaluarea gradului de disponibilitate a zeoliților naturali în domeniul epurării apelor industriale încărcate cu substanțe organice.

Drept resursă secundară de aluminiu s-a utilizat fracțiunea fină rezultată din concasarea și separarea pe sită a scoarțelor , zgurilor și cenușilor care se formează la topirea în cuptoare a deșeurilor de Al secundar în topitoriile de mică și medie capacitate iar zeolitul natural utilizat ca suport a fost un tuf vulcanic indigen cu conținut de cca.70% Clinoptilolit.

Procesarea compușilor de aluminiu la diverse tipuri de coagulanți se bazează pe solubilizarea Al în mediu acid, urmată de recuperarea acestuia din soluțiile obținute prin diverse operații chimice. Metoda clasică de preparare a clorurii și policlorurii de aluminiu pornește de la bauxită, materia primă de bază, care se tratează cu acid clorhidric. Înlocuirea bauxitei materie prima scumpă și de import în multe țări a determinat intensificarea cercetărilor în scopul înlocuirii acestei materii prime cu altele mai ieftine și mai ușor accesibile. Dintre studiile dedicate obținerii unor coagulanți pe baza de aluminiu în strânsă legătură cu subiectul acestei invenții menționăm:

- Indicația bibliografică **C.A.140:324519s** , se referă la un proces de preparare a policlorurii de aluminiu pornind de la HCl rezidual și caolin de slabă calitate. În cadrul

experimentărilor efectuate s-a cercetat influența temperaturii de calcinare, a timpului de dozare a HCl, a timpului de solubilizare, a raportului Al : acid clorhidric cu stabilirea parametrilor optimi de lucru. Parametrii stabiliți sunt : temperatura de calcinare a argilei 750-800°C, timpul de calcinare 2-3 ore, raportul caolin : acid clorhidric = 1:1,75, temperatura de solubilizare 85-95°C și timpul de solubilizare 1 oră.

- O nouă tehnologie de sintetizare a policlorurii de Al **C.A. 140:326459w**, utilizează ca materii prime sulfatul de Al, CaCl_2 și varul. Produsul finit posedă un grad înalt de floclare datorită prezenței ionului sulfat.

- **C.A. 140:380214a** se referă la prepararea unui coagulant pentru purificarea apelor compus din 10-15% policlorură de aluminiu sau polihidroxid de Al, 30-35% silicați, 0,1-0,5% săruri de Fe și apă până la 100%. Coagulantul a fost preparat prin reacția unor deșeuri de catalizatori de cracare cu HCl 10-28% timp de 2-8 ore când se obține o soluție de AlCl_3 . Peste aceasta se adaugă o soluție de NaOH 10-40% și o soluție de Na_2CO_3 20-40% până la atingerea unui pH cuprins între 3,5-5. Amestecul se supune maturării timp de 24-72 ore după care se macină la 400-1000 mesh.

- Brevetul de invenție **B.I Rom. 119710 B1 Cl C 01F 7/60** se referă la un agent de coagulare pe bază de aluminiu cu formula generală: $\text{Al}(\text{OH})_a\text{Cl}_b(\text{SO}_4)_c \times n\text{H}_2\text{O}$ în care raportul Cl/Al = 1,5-3,5. Procedul de obținere a agentului de coagulare se realizează într-o singură etapă prin reacția dintre alumină, HCl și apă, în prezența sau absența unui agent de sulfatare la o temperatură de 100-200°C și o presiune cuprinsă între 1-10 bar.

- Brevetul **Russ 2,280,615**, revendică un procedul de obținere a penta-hidroxi-clorurii de aluminiu (PHCA) prin prelucrarea unui aliaj cu un conținut de aluminiu, cu soluție de acid clorhidric, care constă în aceea că, în reactorul umplut cu granule de aliaj de aluminiu, aflat într-un strat de apă, se dozează acid clorhidric 35%, menținând constantă temperatura de 40-45°C în interiorul reactorului prin reglarea vitezei de introducere a acidului clorhidric până la formarea clorurii de aluminiu, care se supune hidrolizei la temperaturi de 70-90°C cu obținerea finală a unui produs cu raportul molar $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+} = 0,46 - 0,52$.

- Brevetul **RU nr. 2,220,908** indică un procedeu de obținere a coagulanților pe bază de Al și Cl pentru purificarea apelor pornind de la zguri albe de aluminiu cu

dimensiuni de particulă mai mici de 0,1 mm care după spălare în prealabil cu apă în vederea îndepărtării sărurilor de metale alcaline solubile, sunt solubilizate în acid clorhidric de 25% pentru recuperarea aluminiului sub forma de coagulant $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La sfârșitul reacției pH-ul fazei lichide atinge o valoare de 5-6.

- Brevetul **Rom. 122630** se referă la un procedeu de obținere a materialelor suportate de tip Tuf-Aln, având ca suport tuf vulcanic indigen și drept material suportat săruri hidrolizate de aluminiu. Tuful vulcanic utilizat ca suport conține cca.70% clinoptilolit. Tuful vulcanic este transformat în forma sodică Tuf-Na, formă saturată cu ioni de sodiu, prin contactul dintre o suspensie de tuf în soluție de clorură de sodiu. Materialul suportat pe tuf este alcătuit din săruri heteropolinucleare de aluminiu care se obțin în soluții hidrolizate ale aluminiului prin baze. Procedul constă în distribuirea materialului suport constituit din tuf vulcanic într-o soluție de clorură de sodiu 1M, prepararea unei soluții hidrolizate de aluminiu, având concentrația finală de aluminiu în soluția hidrolizată de 0,1....0,2 M, pH egal cu 3....4,2 și un raport între speciile OH și Al de 2,2...2,45, adăugarea soluției hidrolizate de Al în suspensia de tuf modificat cu sodiu, astfel încât în final să se obțină o concentrație de 0,25....0,5 mg Al/ml suspensie, agitarea suspensiei de tuf modificat cu Al și uscarea acesteia la 80°C. Conform invenției soluția hidrolizată de Al se obține utilizând clorură de Al sau azotat de Al 0,1....1 M și NaOH 0,1....1 M. Dezavantajul acestor metode este acela al unor consumuri energetice mari, a unor randamente de solubilizare mai mici și al obținerii unor coagulanți impurificați.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor tipuri de coagulanți destinați purificării apelor impurificate în special cu substanțe organice diverse, prin aplicarea unui procedeu combinat, care constă în recuperarea sărurilor solubile din zgurile negre de la topitorii prin spălarea acestora într-o primă etapă cu apă cu îndepărtarea NaCl și KCl și recuperarea lor sub formă de cristale, urmată într-o a doua etapă de valorificarea integrală a aluminiului și a celorlalte metale care-l însoțesc prin solubilizarea în acid clorhidric a aluminiului solubil din zgurile spălate, separarea fazelor prin filtrare, recuperarea aluminiului sub formă de clorură de aluminiu (precursor de Al pentru coagulanți prehidrolizați - policloruri de Al), obținerea într-o a treia etapă a policlorurilor de aluminiu prin maturarea precursorilor de aluminiu (AlCl_3), în timp, la

temperaturi ridicate, contactarea sub agitare continuă într-o a patra etapă a soluției de policlorura de Al cu materialul suport constituit din tuf vulcanic modificat cu sodiu într-o soluție de clorură de sodiu 1 M și obținerea în final după decantarea în timp a fazelor a unui îngroșat, bun coagulant pentru tratarea apelor impurificate cu diverse hidrocarburi. În final se realizează solidificarea / stabilizarea reziduurilor tehnologice în matrice silicioase în vederea ecologizării tehnologiei.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor menționate anterior prin aceea că în vederea recuperării cantitative a sărurilor solubile de NaCl și KCl, amestecul de zguri perfect omogenizat se spală într-un sistem de spălare în patru trepte cu re-pulpare, urmat de o spălare cu măcinare, la temperatura mediului ambiant dar nu mai mică de 25°C, în contracurent, cu recircularea apelor din primul ciclu într-un nou ciclu de spălare a unei zguri proaspete dar pe o treaptă superioară de spălare, la un raport în greutate S:L de 1:1/treaptă și 1:4/total ciclu de spălare, sub agitare, timp de 30...60 min / treaptă de spălare, cu recuperarea sărurilor solubile NaCl și KCl într-un ciclu de 2 trepte de evaporare la 80...90°C, respectiv 70...80°C și 2 trepte de cristalizare la 35°C, respectiv 20°C, urmată de spălarea și uscarea cristalelor și reutilizarea lor în procesul de topire a deșeurilor de aluminiu; valorificarea integrală a aluminiului și a celorlalte metale care-l însoțesc din zgurile negre spălate cu o compoziție de: 30...45% Al, 0,5...4% Fe, 0,5...1,5% Cu, 0,5...1,5% Zn, 1,5...2% Mg, 0,1...0,5% Cr, Ni, 4...7% Si, ș.a., cu dimensiuni de particulă mai mici de 0,1 mm în două trepte de solubilizare, în prima treaptă se realizează amestecarea zgurilor spălate sub agitare continuă în apa de diluție a acidului clorhidric urmată de solubilizarea aluminiului solubil în soluție de acid clorhidric de 6...36% de preferință 8-10% obținută prin adăugare de acid clorhidric concentrat 36% în suspensia de zgura : apă, la temperaturi de 40...50°C, de preferință 42°C (reacție autotermă), temperatura fiind menținută constantă prin adăugarea HCl într-un interval de timp de 3-4 ore, la raport în greutate S:L=1:2...4, de preferință 1: 3, menținerea timp de 3...8 h, de preferință 5 h la temperatura constantă a suspensiei rezultate când are loc obținerea $AlCl_3$ care poate fi livrat ca atare drept coagulant sub forma de soluție de 21-25g/l după o eventuala separare prin filtrare de reziduul clorhidric, fie se introduce în treapta a doua de solubilizare ca precursor în reacția de preparare a polihidroxiclorurii de Al, la temperaturi de 75...90°C de preferință 80°C, timp

de 7-10 ore de preferință 8 ore până la un pH final de 2,5...5, de preferință 3,5 urmat de o faza de maturare a produsului rezultat din reacție timp de 15... 30 ore, de preferință 20 ore când se realizează solubilizarea cu randamente de 20-25% a zgurii / treapta, extragerea cu randamente de 30...35% a $Al_{solubil}$ / treaptă și de 55...60% a Fe_t din zgură, urmată de separarea fazelor prin filtrare și reluarea celor doua trepte de solubilizare cu maturarea policlorurii până la aducerea cantitativa în soluție a aluminiului solubil din zgura luata în lucru. În final are loc spălarea fazei solide pe filtru cu apă la temperatura de 70...80°C, la raport S:L=1:1 pentru recuperarea policlorurii aderente pe suprafața particulelor solide, urmată de spălarea avansată în contracurent, la temperatura mediului ambiant de 20-30°C, la un raport în greutate S:L=1:4 pentru îndepărtarea conținutului de clor sub 1%, uscare, dezintegrare reziduu. În final se obține o soluție de polihidroxicloruri de aluminiu și fier având compoziția și conținutul în metale cuprins între: $Al_2(OH)_5Cl$ 120 – 150 g/l, $Fe(OH)Cl_2$ 3,5-6,5 g/l, $CaSiO_3$ 4-8% (Mg, Zn, Mn) $_3(OH)_5Cl$ (3-4, 2-3, 0,5-0,7) g/l și un pH 2,5...4, care se contactează sub agitare continuă timp de 2 ore cu materialul suport constituit din TUF vulcanic (70% clinoptilolit) modificat cu sodiu. Tuful vulcanic este transformat în forma sodică Tuf-Na, forma saturată cu ioni de sodiu, prin contactul dintre o suspensie de Tuf în soluție de clorura de sodiu 1 M. În acest scop tuful este măcinat și sortat reținând fracțiunea sortată cu dimensiuni de particula <45 mm. Tuful măcinat se distribuie într-o soluție de clorura de sodiu 1M și se agită timp de 2 ore. Raportul tuf : clorura de sodiu folosit pentru obținerea tufului modificat cu sodiu este de 1:10 părți greutate. Suspensia de tuf modificat cu sodiu se separă cu îndepărtarea supernatantului iar suspensia rezultată se spală până la înlăturarea cantitativa a ionului clor prin adăugarea unui volum de apă distilată corespunzător raportului S:L inițial. Operația se realizează prin decantare – sifonare limpede și reluare cu apă proaspătă a suspensiei, după care tuf-ul modificat se usucă la temperaturi de 50-60°C. În vederea ecologizării tehnologiei se realizează solidificarea / stabilizarea în matrice silicioasă a rezidului rezultat la faza de solubilizare (în proporție de 60...90% din zgura introdusă), spălat, uscat, măcinat, care înglobează metalele ne-solubilizate, de compoziția: 20...30% Al, 1,5...2% Fe, 0,5...1% Zn, 0,6...1% Cu, 4...6% Si, 1...3% Mg, 0,5...1,5% Ca, restul metalelor sub 1%,

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- se readuc în circuitul economic sărurile solubile de NaCl+KCl prezente în zgurile de aluminiu;

- se obțin 2 tipuri de coagulanți: o soluție de AlCl_3 - 21-25 g/l posibil de utilizat ca atare la purificări de ape și nămoluri și un alt coagulant, destinat purificării apelor industriale uzate cu conținut de hidrocarburi, prin introducerea unor agenți de coagulare performanți obținuți prin etape preliminare de hidroliza bazică și suportare pe materiale naturale eolitice

- se readuce integral în circuitul economic aluminiul și celelalte metale care-l însoțesc în zgurile negre rezultate în topitoriile de aluminiu, sau în alte deșeuri de compoziție similară;

- aplicarea procedurii conduce la depoluarea mediului înconjurător și la creșterea calității vieții pe platformele respective;

- se recirculă în sistem efluenții nefurnizând alte noxe;

- se asigură un procedeu curat care îmbină armonios prelucrarea zgurilor în vederea recuperării metalelor și a readucerii lor în circuitul economic cu solidificarea / stabilizarea reziduurilor tehnologice în matrice silicioasă.

Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile care reprezintă:

- fig.1 fluxul tehnologic al fazei de spălare; și

- fig. 2 fluxul tehnologic al procedurii de recuperare a aluminiului din zgurile de Al cu obținere în final a unor agenți de coagulare performanți prin hidroliza bazică și suportare pe materiale naturale eolitice.

Exemplul 1. (cu referire la fig.1)

Procedeu, conform invenției, constă în introducerea în vederea îndepărtării avansate a clorurilor de Na și K, a 1000 g zgură cu compoziția: 30-40% Al, 0,5...1,5% Zn/Cu, 1...2% Mg, 5...12% Si, 0,02...0,05% Ni/Cr, 2...4% Fe, 4...5% Ca, 2...5% Na/K, 1...3% $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$, 0,5...2,5% CO_3^{2-} , 9...12% NO_3^- , 0,4...0,5% F, 0,1...1% Cl, (provenită prin amestecarea în părți egale a zgurilor prelevate de pe diverse platforme industriale și omogenizare perfectă timp de 30 min într-un omogenizator mecanic închis etanș), peste 1000 ml apă în vasul de spălare prevăzut cu agitare a instalației de spălare în mai multe trepte cu re-pulpare, în treapta 1 de spălare, la temperaturi de 20...30°C. Conform

fluxului tehnologic prezentat în fig.1 spălarea zgurilor se realizează în contra-curent cu re-circularea apelor din treapta 1 de spălare la o nouă spălare a unei zguri proaspete în vederea măririi conținutului de cloruri a soluțiilor finale însă într-o treaptă superioară. Raportul S:L = 1:1 se menține constant în toate treptele de spălare, raportul final S:L/ciclul de spălare = 1:4. Timpul de agitare este de 30 min/treaptă. În fiecare treaptă de spălare se utilizează apa de spălare din treapta anterioară în vederea creșterii conținutului lor în sărurile solubile de Na și K. Deoarece conținutul sărurilor solubile în zguri, este relativ mic, pentru concentrarea acestora în NaCl și KCl (cumulat aproximativ 60 g/l) în vederea valorificării prin cristalizare, se impune recircularea lor în mai multe cicluri de spălări consecutive urmând metodologia prezentată. În ultima treaptă se realizează spălarea cu măcinare într-o moară cu bile, măcinare care concomitent cu recuperarea cantitativa a sărurilor solubile, cu mărirea concentrației în NaCl și KCl a soluției asigură și o finețe avansată a materialului de peste 95% sub 1 mm.

În final suspensia rezultată în moară se filtrează în instalația de filtrare în vederea separării celor două faze:

- soluția de cloruri de sodiu și de potasiu și
- zgura de Al spălată care se introduce la faza de solubilizare acidă ținând cont de umiditatea sa remanentă sau se usucă până la constant și se dezintegrează.

Randamentele de spălare pe fiecare treaptă, la temperatura mediului ambiant, raportate la conținutul total de Na și K prezent în materia primă sunt de 8...16% randamentul final de spălare fiind de 70-75% pentru KCl și 75-80% pentru NaCl, raportat însă la Na și K solubil din zgură randamentele de spălare obținute prin aplicarea acestui sistem depășesc 95% pentru ambele săruri, conținutul de Cl în zgurile spălate fiind de circa 0,01%.

Exemplul 2. (cu referire la fig. 2)

Se repetă modul de lucru de la exemplul 1 cu obținerea a circa 985 g zgură de aluminiu spălată de sărurile solubile, măcinată și uscată, de compoziția: 30...45% Al, 0,5...1,5% Zn/Cu, 1,5...2% Mg, 5...8% Si, 0,1...0,5% Ni/Cr, 0,5...3,5% Fe, 0,5...1,5% Ca, 4...7% Si, 0,4...1,5% Na/K, 0,02...0,3% SO_4^{2-} , 2...4 NH_4^+ , 1,5...2,5% CO_3 , 9...10% NO_3^- , 0,4...0,6% F, 0,01...0,03% Cl, care se prelucrează în vederea recuperării

aluminiului cu obținere de coagulanți. Valorificarea aluminiului se realizează prin solubilizare în mediu de acid clorhidric în două trepte, la temperaturi diferite.

În prima treapta, în vasul de reacție al instalației de solubilizare se alimentează 2460 ml apa și pe porțiuni, sub agitare continuă, 985 g zgură spălată și uscată. În suspensia obținută se adaugă pentru a evita spumarea, tot pe porțiuni, 534 ml acid clorhidric concentrat cantitate corespunzătoare obținerii în final a unei soluții diluate de acid clorhidric de 7-8%, corespunzătoare necesarului stoichiometric pentru aducerea cantitativă în soluție a Al solubil din zgura luată în lucru, la un raport inițial $Cl^-/Al = 0,53$. Raportul final S:L (% greutate) este de 1: 3. La început reacția este exotermă ($T=40-45^{\circ}C$) iar temperatura se menține constantă prin dozarea corespunzătoare în timp a întregii cantități de HCl. Timpul de adăugare a acidului cu evitarea spumării și asigurarea temperaturii de lucru este de 3-4 ore. Se constată degajare de gaze și se formează o spumă abundentă provocată de prezența Al metallic și a nitrurii de aluminiu (AlN) în zgura luată în lucru care încep să se descompună în timpul procesului de solubilizare. De aceea reacția se realizează în pahare mari, sub ventilație continuă, pentru a ușura evacuarea acestora. Amestecul se lasă să reacționeze la temperatura de lucru $40-45^{\circ}C$, timp de 4-5 h. Reacția se considera terminată după ce formarea spumei se reduce la maxim. Timpul total de lucru în prima treapta este de 8-10 ore când pH-ul soluției ajunge la o valoare de aprox. 2,8-3.

În această etapă are loc reacția de dizolvare a aluminiului în acid clorhidric diluat și hidroliza de formare a clorurii de aluminiu cu un conținut de 21 – 25 g/l $AlCl_3$, produs care poate fi utilizat ca atare drept coagulant pentru purificarea apelor industriale după o eventuală separare a fazelor prin filtrare.

În treapta a doua de solubilizare are loc continuarea procesului de solubilizare a Al solubil din zgura luată în lucru, cu hidroliza clorurii de Al din suspensia rezultată în prima treaptă de solubilizare până la sarea bazică polihidroxiclorura de Al. În acest scop în vasul de reacție al instalației de solubilizare se ridică gradat temperatura suspensiei de $AlCl_3$ la $75-85^{\circ}C$ temperatura care se menține constantă pe tot parcursul reacției. Amestecul se lasă să reacționeze la această temperatură timp de 6-8 ore pentru atingerea conținutului maxim de Al solubilizat și de scădere a raportului Cl^-/Al . În timpul reacției spumarea și degajarea de gaze continuă. Efervescența este provocată de

continuarea descompunerii aluminiului metalic și a nitrurii de aluminiu (AlN) din zgura luată în lucru, în timpul procesului de solubilizare acida la temperaturi ridicate. Cantitatea de apă în vasul de reacție (raportului S:L) se menține constantă pe tot parcursul reacției prin adăugare de apă fierbinte. După terminarea reacției (pH-ul final al soluției se plasează în intervalul 3-4), suspensia obținută se lasă în repaos mai întâi la cald apoi la temperatura de 30°C timp de 16-20 ore timp în care are loc maturarea polihidroxilor de aluminiu rezultate din reacție. În vederea separării fazelor suspensia în cantitate de aprox. 4000 g se aduce pe filtru în instalația de filtrare (o pâlnie Buchner conectată la o pompă de vid) când rezulta:

- o fază solidă, reziduul tehnologic, care se supune unui ciclu de 4 spălări cu apă, în contracurent, prin repulpă-filtrare, în vederea îndepărtării avansate a ionului Cl^- , la temperatura de 20...30°C, la un raport S:L = 1:1 / treaptă. În fiecare treaptă de spălare se utilizează apa de spălare din treapta anterioară. După 4 spălări aceasta se recirculă la faza de solubilizare. Reziduul obținut pe filtru în cantitate de 600 g conține pe lângă Al nesolubilizat cea mai mare parte din impuritățile prezente în zgură;
- o fază lichidă în cantitate de 1220 ml ($d=1,244 \text{ g/l}$) de compoziția: 143,73 g/l (11,55%) $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, 10,15 g/l (0,81%) FeCl_3 , 4,46 g/l (0,36%) MgCl_2 , 2,5 g/l (0,2%) ZnCl_2 , 0,73 g/l (0,06%) MnCl_2 , 6,34 g/l (0,5%) CaSiO_3 , 5,14 g/l (0,4%) CaCl_2 .

În timpul reacției de solubilizare o serie de impurități prezente în zgură alături de Al trec în soluție astfel ca policlorurile obținute după faza de maturare conțin în proporții diferite pe lângă compusul de Al și compuși ai altor metale ca Fe, Mg, Zn, Mn, Ca,...

În condițiile utilizării la faza de solubilizare a unei cantități de acid clorhidric corespunzătoare unui exces de acid clorhidric de 1-5%, produsul obținut polihidroxilor de aluminiu are drept component principal un compus de Al cu formula: $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ și o serie de alți componenți având formula: $\text{Fe}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$, $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Mn}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Pb}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$.

Scăderea cantității de acid clorhidric sub necesarul stoichiometric favorizează formarea unei policloruri de Al având componenți cu formulă chimică: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Randamentele de solubilizare se plasează în intervalul: 40...45% pentru zgură, 50-55% pentru Al solubil și 40-45% pentru Fe.

Exemplul 3. (cu referire la fig. 2)

Se repetă modul de lucru de la exemplele 1, 2 cu obținerea a circa 550 g reziduu tehnologic spălat, uscat la temperaturi de 105⁰ C până la o umiditate finală de 2% și dezintegrat până la dimensiuni de particulă sub 0,5 mm, cu conținut de: 28...35% Al, 0,2...0,5% Zn, 0,4...0,8% Cu, 1,6...1,8% Mg, 6...8% Si, 0,02...0,05% Ni/Cr, 0,8...1,5% Fe, 0,5...0,8% Ca, 0,8...1,7%Na, 0,2...0,4% K, <0,2% SO₄²⁻, 2...3 NH₄⁺, 1...1,5% CO₃, 10...14% NO₃⁻, 1...3% F, 0,03...0,05% Cl.

În vederea ecologizării tehnologiei acest reziduu se inertizează prin solidificare/stabilizare în matrice liantă hidraulică, la un raport (% gr.) reziduu: liant de 60:40, 80:20 și 90:10. Lianții au fost cimentul Portland tip CEM /II B-M 32,5N și liantul de zgură granulată de furnal: var. Pastele întărite de reziduu-liant-apă au fost încercate la compresiune. Reziduu inertizat cu liant de zgură granulată de furnal măcinată:var în raport reziduu:liant de 60:40 a avut rezistența la compresiune de 6,9 MPa. Reziduu inertizat cu ciment Portland tip CEM II/B-M 32,5N în raport reziduu:ciment de 80:20 a avut rezistența la compresiune de 48, 6 Mpa, iar reziduu inertizat cu ciment Portland CEM II/B-M 32,5N în raport reziduu:ciment 90:10, a avut rezistența la compresiune 12,8 Mpa. Acesta ultimă variantă este mai economică si mai operativă (ciment comercial, ușor de procurat).

Exemplul 4. (cu referire la fig. 2)

Prepararea materialului suport , tuf vulcanic modificat cu sodiu.

S-a utilizat tuf vulcanic indigen : *Tuf T 10 Dej* măcinat și sortat, reținând fracțiunea sortată cu dimensiuni de particulă <45 mm, având următoarele caracteristici:

TUF / Element	Al [%]	Fe [%]	Na [%]	Ca [%]	K [%]	Mg [%]	Si [%]	H ₂ O [%]	PC [%]	Si/Al
T10 Mirsid	6,70	0,52	0,38	1,68	2,14	0,52	30,90	6,72	13,00	4,61

Tuful vulcanic este transformat in forma sodică Tuf-Na, formă saturată cu ioni de sodiu, prin distribuirea sa într-o soluție de clorură de sodiu1M și agitare timp de 2 ore. Raportul tuf : clorură de sodiu folosit este de 1:10 părți greutate. Suspensia de tuf modificat cu sodiu se separă prin filtrare si se spală până la îndepărtarea completa a ionului Cl⁻ prin reluarea cu apă proaspătă a turtei obținute pe suprafața filtrului, după

care tuf-ul modificat se usucă la temperaturi de până la 50-60° C și se dezintegrează prin mojararea aglomeratelor formate în procesul de filtrare - uscare.

Exemplul 5 (cu referire la fig. 2)

Se repetă modul de lucru de la exemplele 1, 2 și 4 cu obținerea unei soluții de polihidroxiclorură de aluminiu în cantitate de 1220 ml ($d=1,244$ g/l) de compoziția: 143,73 g/l (11,55%) $Al_2(OH)_5Cl$, 10,15 g/l (0,81%) $FeCl_3$, 4,46g/l (0,36%) $MgCl_2$, 2,5g/l (0,2%) $ZnCl_2$, 0,73g/l (0,06%) $MnCl_2$, 6,34g/l (0,5%) $CaSiO_3$, 5,14g/l (0,4%) $CaCl_2$. Din aceasta soluție (cu sau fără diluare cu apă) se prepară diverse suprafețe suportate Tuf-Aln. În acest scop se introduc cantități variabile de tuf forma sodică de 1, 2, 4, 6 g / 100 ml policlorura sau / (50 ml policlorură + 50 ml apă distilată). Suspensiile obținute se agită la temperatura ambiantă timp de 2 ore, după care se separă prin decantare / filtrare cele două faze. Faza solidă se usucă la temperaturi de 50-60° sau se utilizează sub formă de îngroșat. Fazele s-au analizat chimic în vederea stabilirii randamentului de suportare a Al pe tuful de Na. Analizele evidențiază o creștere a conținutului de aluminiu în tuf-ul tratat cu aprox.30% iar pentru conținutul de siliciu o creștere de aprox.8%. Suprafețele suportate Tuf-Alb obținute în cadrul experimentărilor au fost testate în vederea stabilirii capacității acestora de coagulare a apelor cu conținut de hidrocarburi.

Exemplul 6. (cu referire la fig. 2)

Se repetă modul de lucru de la exemplele 1, 2, 4 și 5 cu obținerea unor suprafețe suportate Tuf-Alb (după contactarea a 1, 2, 4, 6 g Tuf Na / 100 ml polihidroxiclorura Al sau / (50 ml polihidroxiclorură de Al + 50 ml apă distilată). Aceste suprafețe suportate denumite compozite TNa 1-12 au fost utilizate la epurarea apelor contaminate cu hidrocarburi. Pentru testarea caracteristicilor de coagulant a acestor compozite s-a folosit metoda standard a testului jar. S-a utilizat apa impurificată sintetic cu produse petroliere (C12-C20) cu următoarele caracteristici: pH=7.0-7.5 u.pH; conductivitate= 260-300μ S/cm, conținut de carbon organic total (TOC) = 100-250 mg/l. Testele de verificare a caracteristicilor de coagulant a compozitelor s-au efectuat în următoarele condiții: concentrația inițială a compozitelor TNa 1-12 în apa de tratat a fost de 8-16 g/l, domeniu de lucru pH=7.0-9.5 u. pH, agitare I, timp de 5 minute, cu o viteză de rotație de 200 rot/min, urmata de agitare II, timp de 20 minute, cu o viteză de rotație de 40 rot/min.

Apele tratate cu compozitele TNa 1-12, obținute conform exemplelor prezentate, au fost lăsate să sedimenteze timp de 40 minute. Viteza de sedimentare a materialelor organice din ape a fost de 1.0-1.6cm/min. În urma tratamentului, se obține un efluent limpede, incolor și cu grad redus de impurificare. Randamentul de reducere a TOC, funcție de gradul de incarnare al apelor este după cum urmează : pentru compozitul de tip TNa 1, preparat prin contactarea a 1g Tuf Na/ 100 ml policlorură, eficiența de coagulare a fost de 95,05%. Recircularea soluției la o nouă contactare, compozitul TNa12 preparat cu 2g Tuf Na / 100 ml policlorură tranșa 1 implică o eficiență de coagulare mai mică, respectiv 83,0%) deci, prin recircularea soluției eficiența de coagulare scade. În cazul compozitelor de tip TNa 2 preparate prin contactarea a 2g Tuf Na/ 100 ml policlorură eficiența de coagulare crește la 94,5%. Mărirea cantității de Tuf la 4g Tuf Na/ 100 ml policlorură în cazul TNa11 induce o mică scădere a eficienței de coagulare la 91,1% iar mărirea cantității de Tuf la 6g Tuf Na/ 100 ml policlorură în TNa10 are ca efect reducerea eficienței de coagulare la 88,73%). Rezulta că cea mai bună eficiență se obține în cazul utilizării unui raport Tuf Na : polihidroxiclaură de Al = 2 :100. În cazul suprafețelor suportate Tuf-Aln preparate prin contactarea a 2, 4, 6 g Tuf Na cu 50 ml polihidroxiclaură de Al și 50 ml apă distilată utilizate la epurarea apelor contaminate cu hidrocarburi, se constată că randamentele de reducere a TOC nu sunt diminuate prin diluare 50%, eficiența de coagulare fiind de: 92,33% în cazul compozitelor de tip TNa 7 preparate prin suportarea a 2g Tuf Na/ 50 ml policlorură / 50ml apă distilată; de 88,35% în cazul compozitelor de tip TNa 4 preparate prin contactarea a 4g Tuf Na/ 50 ml policlorură / 50 ml apă și de 91,10% în cazul compozitelor de tip TNa 8 preparate prin suportarea a 6g Tuf Na/ 50 ml policlorură / 50 ml apă.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unor agenți de coagulare pe bază de Al, precursori de Al (cloruri de Al) pentru coagulanți prehidrolizați (polihidroxiclорuri de Al), suportați pe structuri de tip zeolit natural condiționat, din resurse secundare generate în industria aluminiului secundar (zguri negre, cenuși etc.), care constă în recuperarea sărurilor solubile din zgurile negre de la topitorii prin spălarea acestora cu apă într-o primă etapă, cu îndepărtarea NaCl și KCl și recuperarea acestora sub formă de cristale, urmată într-o a doua etapă de valorificarea integrală a aluminiului și a celorlalte metale care-l însoțesc prin solubilizarea în două trepte, în acid clorhidric a aluminiului solubil din zgurile spălate, separarea fazelor prin filtrare, recuperarea aluminiului în prima treaptă sub formă de clorură de aluminiu (precursor de Al pentru coagulanți prehidrolizați - policlорuri de Al), obținerea în a doua treaptă a polihidroxiclорurilor de aluminiu prin maturarea în timp la temperaturi ridicate a precursorilor de aluminiu ($AlCl_3$), contactarea sub agitare continuă într-o a treia etapă a soluției de polihidroxiclорura de Al cu materialul suport constituit din tuf vulcanic modificat cu sodiu într-o soluție de clorură de sodiu 1 M și obținerea după decantarea în timp a fazelor a unui îngroșat, bun coagulant pentru tratarea apelor impurificate cu diverse substanțe organice și în final, solidificarea / stabilizarea reziduurilor tehnologice în matrice silicioase în vederea ecologizării procedului, **caracterizat prin aceea că**, în vederea recuperării sărurilor solubile de NaCl și KCl, amestecul de zguri perfect omogenizat în prealabil se spală într-un sistem de spălare în mai multe trepte, în contra-curent, cu re-circularea apelor din prima treapta de spălare la o nouă spălare a unei zguri proaspete însă într-o treaptă superioară, într-un raport în greutate S:L de 1:1, sub agitare timp de 30...60 min/treapta de spălare, raportul final S:L/ciclul de spălare = 1:4 (conform fluxului tehnologic prezentat în fig.1); iar solubilizarea aluminiului se realizează (conform fluxului tehnologic prezentat în fig. 2) în mediu de acid clorhidric, în sistem deschis, în două trepte, în prima treapta la o temperatură de 40...50° C, timp de 8...10 h, la un raport în greutate S:L de 1:3...5, la o concentrație a acidului de 6...30%, până la o valoare a pH-ului de 2,5...3, rezultând fie, o soluție de clorură de Al de 21-25 g/l bun coagulant pentru purificări ape industriale după o eventuală filtrare, fie o suspensie de $AlCl_3$ care în treapta a doua de solubilizare

41

– hidroliza AlCl_3 - la temperaturi de $75-85^\circ\text{C}$, timp de 6-8 ore și maturare timp de 16-20 ore la temperaturi de $70 - 30^\circ\text{C}$, pH final 3-4, hidrolizează până la sarea bazică polihidroxiclorura de Al.

2. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** în vederea ecologizării tehnologiei, reziduul tehnologic rezultat după separarea fazelor prin filtrare, spălare cu apă prin re-pulpare în 4 trepte, în contracurent, uscare până la o umiditate finală de 2%, dezintegrare până la dimensiuni de particulă sub 0,5 mm, se inertizează prin solidificare/stabilizare în matrice liantă hidrolică, la un raport (% gr.) reziduu: liant de 60:40, 80:20 și 90:10; lianții fiind cimentul Portland tip CEM /II B-M 32,5N și liantul de zgură granulată de furnal: var.

3. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** faza lichidă polihidroxiclorura de aluminiu rezultată la filtrarea suspensiei din treapta 2-a de solubilizare cu maturare are, funcție de cantitatea de HCl utilizată la faza de solubilizare o densitate cuprinsă între 1,11-1,28 g/l și compoziția/ formula:

a) 143,73 g/l (11,55%) $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, 10,15 g/l (0,81%) FeCl_3 , 4,46g/l (0,36%) MgCl_2 , 2,5g/l (0,2%) ZnCl_2 , 0,73g/l (0,06%) MnCl_2 , 6,34g/l (0,5%) CaSiO_3 , 5,14g/l (0,4%) CaCl_2 pentru o cantitate de acid corespunzătoare necesarului stoichiometric,

b) $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$, $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Mn}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Pb}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$ pentru o cantitate de acid corespunzătoare unui exces de 1-5%,

c) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pentru o cantitate de acid sub necesarul stoichiometric .

Toți coagulanții rezultați prin aplicarea acestui procedeu au o capacitate de coagulare ridicată.

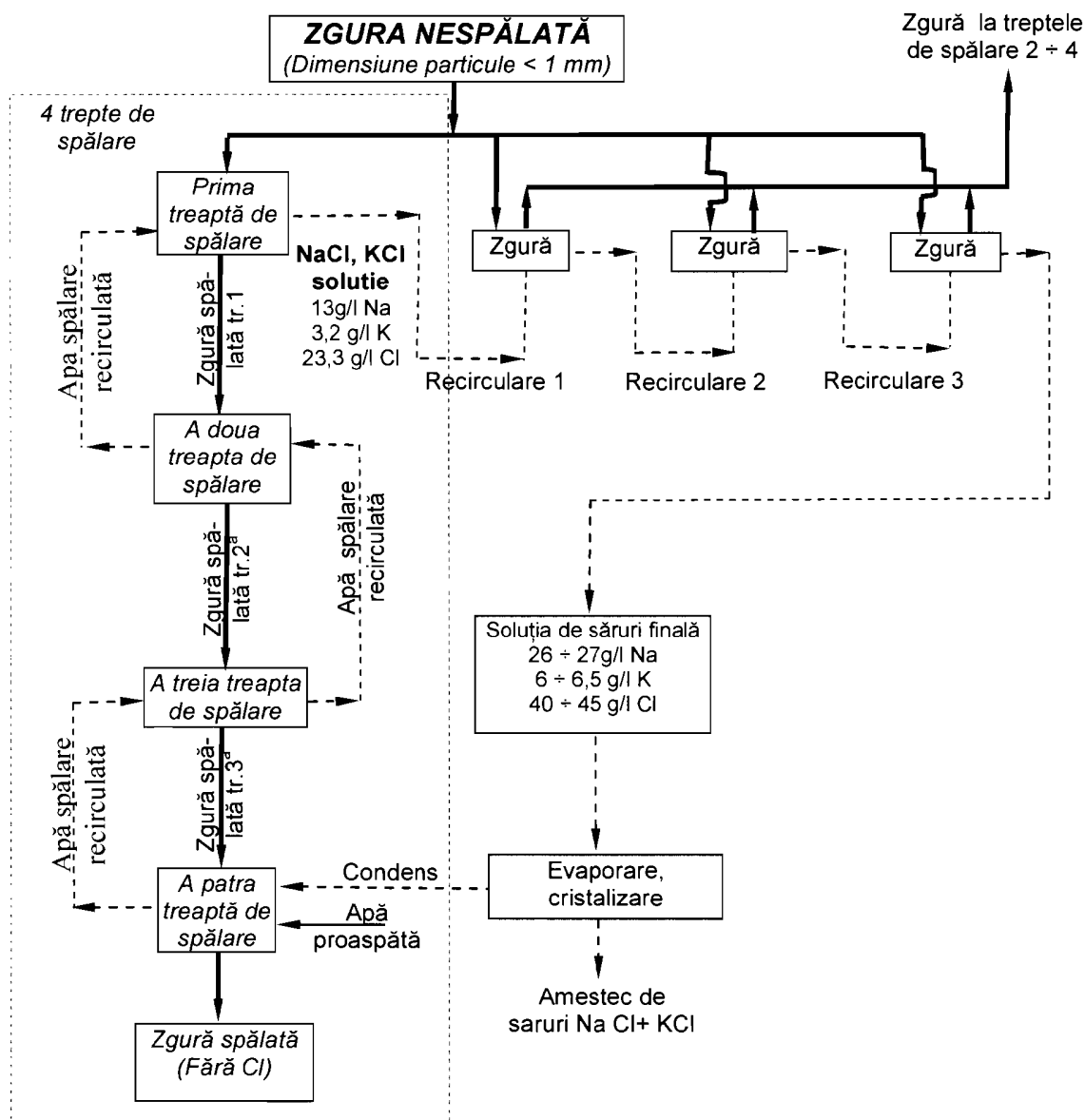


Fig.1. FLUXUL TEHNOLOGIC DE SPĂLARE A ZGURILOR ÎN 4 TREPTE, ÎN CONTRACURRENT, CU RECIRCULARE

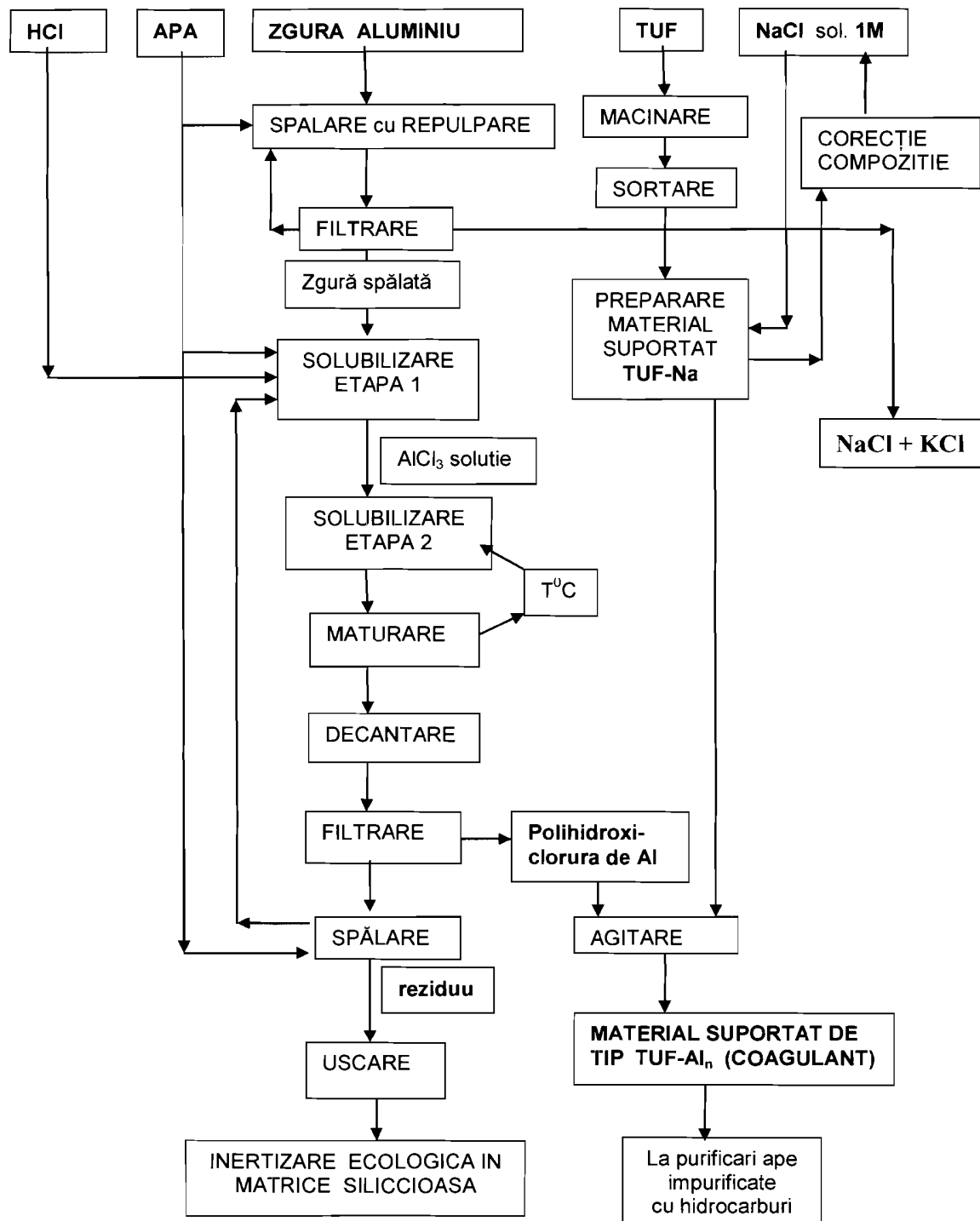


Fig. nr. 2 FLUXUL TEHNOLOGIC de obținere a suprafețelor suportate TUF – Al_n