



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **11/10/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. **3/2017**

(41) Data publicării cererii:

30/04/2014

BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:

- **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- RO 122670 B1; RO 118015 B;**
- US 6548037 B1**

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



RO 129362 B1

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 circa 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. Bauxita este o materie primă scumpă și de import în multe țări, ceea ce a determinat intensificarea cercetărilor în scopul înlocuirii acesteia cu alte materii prime mai ieftine și mai ușor accesibile.

Din brevetul **RO 119710 B1** se cunoaște un agent de coagulare, pe bază de aluminiu, cu formula generală: $\text{Al}(\text{OH})_a\text{Cl}_b(\text{SO}_4)_c \cdot n\text{H}_2\text{O}$, în care raportul $\text{Cl}/\text{Al} = 1,5...3,5$. Procedeu 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.

Din brevetul **RU 2280615 (C1)** este cunoscut un procedeu de obținere a penta-hidroxiclururii de aluminiu 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 $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+} = 0,46...0,52$.

De asemenea, din brevetul **RO 122670 B1** se cunoaște un procedeu de recuperare a aluminiului din fracțiunea fină rezultată din concasarea și separarea pe sită a scoarțelor, zgurilor și cenușilor rezultate din cuptoarele de topire a deșeurilor de aluminiu.

Din brevetul **RU 2220908** este cunoscut 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 spălarea în prealabil cu apă, în vederea îndepărtării sărurilor de metale alcaline solubile, sunt solubilizate în acid clorhidric de 25%, pentru recuperarea aluminiului sub formă de coagulant $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La sfârșitul reacției, pH-ul fazei lichide atinge o valoare de 5...6.

Din brevetul **RO 122630** se cunoaște 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, unde tuful vulcanic utilizat ca suport conține circa 70% clinoptilolit și este transformat în formă sodică Tuf-Na, saturată cu ioni de sodiu, prin contactul dintre o suspensie de tuf în soluție de clorură de sodiu, iar materialul suportat pe tuf este alcătuit din săruri heteropolinucleare de aluminiu. Procedeu constă în distribuirea materialului suport constituit din tuf vulcanic într-o soluție de clorură de sodiu 1M, prepararea unei soluții

RO 129362 B1

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.	1 3 5
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor agenți de coagulare, pe bază de aluminiu din resurse secundare, generate din industria aluminiului secundar (zguri, cenuși, etc.).	7
Procedeeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeeelor 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, în contracurent, cu recircularea apelor din primul ciclu într-un nou ciclu de spălare a unei zguri proaspete sub agitare, timp de 30...60 min/treaptă de spălare, cu recuperarea sărurilor solubile NaCl și KCl în 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, uscarea și reutilizarea cristalelor în procesul de topire a deșeurilor de aluminiu; urmează valorificarea integrală a aluminiului și a celorlalte metale care-l însoțesc din zgurile negre spălate, cu dimensiuni de particulă mai mici de 0,1 mm, în două trepte de solubilizare, în prima treaptă realizându-se 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%, obținută prin adăugare de acid clorhidric concentrat 36% în suspensia de zgură: 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 h, la raport în greutate S:L = 1:2...4, menținerea timp de 3...8 h la temperatura constantă a suspensiei rezultate când are loc obținerea $AlCl_3$, care poate fi utilizat fie ca atare, drept coagulant, sub formă de soluție de 21...25 g/l, după o eventuală 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, timp de 7...10 h, la un pH final de 2,5...5, urmat de o fază de maturare a produsului rezultat din reacție, timp de 15...30 h, când se realizează solubilizarea cu randamente de 20...25% a zgurii/treaptă, 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 două trepte de solubilizare, cu maturarea policlorurii până la aducerea cantitativă în soluție a aluminiului solubil din zgura luată în lucru. Apoi are loc spălarea fazei solide pe filtru, cu apă la temperatura de 70...80°C, pentru recuperarea policlorurii aderente pe suprafața particulelor solide, urmată de spălarea avansată în contracurent, la temperatura mediului ambiant de 20...30°C, pentru îndepărtarea conținutului de clor sub 1%, uscarea și dezintegrarea reziduului. 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 h cu materialul suport constituit din TUF vulcanic (70% clinoptilolit) modificat cu sodiu; transformarea în formă sodică Tuf-Na se realizează prin contactul dintre o suspensie de Tuf în soluție de clorură de sodiu 1M. În acest scop, tuful este măcinat și sortat, reținând fracțiunea sortată cu dimensiuni de particulă < 45 mm. Tuful măcinat se distribuie într-o soluție de clorură de sodiu 1M și se agită timp de 2 h. Raportul tuf:clorură de sodiu folosit pentru obținerea tufului modificat cu sodiu este de 1:10 părți greutate.Tuful modificat se usucă la temperaturi de 50...60°C. În vederea ecologizării	9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 129362 B1

tehnologiei, se realizează solidificarea/stabilizarea în matrice silicioasă a reziduului 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 hidroliză bazică și suportare pe materiale naturale eolitice;

- se readuce integral în circuitul economic aluminiul și celelalte metale care-l însoțesc din 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 fig. 1 și 2, care reprezintă:

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

- 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 hidroliză bazică și suportare pe materiale naturale eolitice.

Exemplul 1 (cu referire la fig. 1)

Procedul, 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% SO_4^{2-}/NH_4^+ , 0,5...2,5% CO_3^{2-} , 9...12% NO_3^- , 0,4...0,5% F, 0,1...1% Cl, (provenită din amestecarea în părți egale a zgurilor prelevate de pe diverse platforme industriale și omogenizarea perfectă timp de 30 min într-un omogenizator mecanic închis etanș), peste 1000 ml apă, în vasul de spălare prevăzut cu agitare al 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 contracurent cu recircularea 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 cantitativă a sărurilor solubile și cu mărirea concentrației în NaCl și KCl a soluției, asigură și o finete 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:	1
- soluția de cloruri de sodiu și de potasiu;	3
- 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.	5
Randamentele de spălare pe fiecare treaptă, la temperatura mediului ambiant, raportate la conținutul total de Na și K prezente 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%.	7 9
Exemplul 2 (cu referire la fig. 2)	11
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 prelucurează 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.	13 15 17
În prima treaptă, în vasul de reacție al instalației de solubilizare se alimentează 2460 ml apă 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 $\text{Cl}^-/\text{Al} = 0,53$. Raportul final S:L (% greutate) este de 1:3. La început, reacția este exotermă ($T = 40...45^\circ\text{C}$), 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 h. Se constată degajarea de gaze și formarea unei spume abundente, provocată de prezența aluminiului metalic 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 de $40...45^\circ\text{C}$, timp de 4...5 h. Reacția se consideră terminată după ce formarea spumei se reduce la maximum. Timpul total de lucru în prima treaptă este de 8...10 h, când pH-ul soluției ajunge la o valoare de aproximativ 2,8...3.	19 21 23 25 27 29 31 33
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.	35 37
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 $75...85^\circ\text{C}$, temperatură care se menține constantă pe tot parcursul reacției. Amestecul se lasă să reacționeze la această temperatură timp de 6...8 h, 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 din zgura luată în lucru, în timpul procesului de solubilizare acidă la temperaturi ridicate. Cantitatea de apă din vasul de reacție (raportului	39 41 43 45 47

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 repaus, mai întâi la cald, apoi la temperatura de 30°C, timp de 16...20 h, timp în care are loc maturarea polihidroxiclorurii de aluminiu rezultate din reacție. În vederea separării fazelor, suspensia în cantitate de aproximativ 4000 g se aduce pe filtru în instalația de filtrare (o pâlnie Buchner conectată la o trompă de vid), când rezultă:

- o fază solidă, reziduul tehnologic, care se supune unui ciclu de 4 spălări cu apă, în contracurent, prin re-pulpare-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 că policlorurile obținute după faza de maturare conțin, în proporții diferite, pe lângă compusul de Al, și compuși ai altor metale, precum Fe, Mg, Zn, Mn, Ca, etc.

În condițiile utilizării, la faza de solubilizare a unei cantități de acid clorhidric corespunzătoare unui exces de acid clorhidric de 1...5%, produsul obținut, polihidroxiclorura 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 și 2, cu obținerea a circa 550 g reziduul tehnologic spălat, uscat la temperaturi de 105°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% SO_4^{2-} , 2...3 NH_4^+ , 1...1,5% CO_3 , 10...14% NO_3^- , 1...3% F, 0,03...0,05% Cl.

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

RO 129362 B1

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 în forma sodică Tuf-Na, formă saturată cu ioni de sodiu, prin distribuirea sa într-o soluție de clorură de sodiu 1M și agitare timp de 2 h. Raportul tuf:clorură de sodiu folosit este de 1:10 părți greutate. Suspensia de tuf modificat cu sodiu se separă prin filtrare și se spală până la îndepărtarea completă a ionului Cl⁻ prin reluarea cu apă proaspătă a turtei obținute pe suprafața filtrului, apoi tuful 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 2 și 4, cu obținerea unei soluții de poli-hidroxiclurură de aluminiu în cantitate de 1220 ml (d = 1,244 g/l), de compoziția: 143,73 g/l (11,55%) Al₂(OH)₅Cl, 10,15 g/l (0,81%) FeCl₃, 4,46 g/l (0,36%) MgCl₂, 2,5 g/l (0,2%) ZnCl₂, 0,73 g/l (0,06%) MnCl₂, 6,34 g/l (0,5%) CaSiO₃, 5,14 g/l (0,4%) CaCl₂. Din această soluție (cu sau fără diluare cu apă) se prepară diverse suprafețe suportate Tuf-Aln. În acest scop, se introduc cantități variabile de tuf în formă sodică de 1, 2, 4, 6 g/100 ml policlorură sau/(50 ml policlorură + 50 ml apă distilată). Suspensiile obținute se agită la temperatura ambiantă timp de 2 h, după care cele două faze se separă prin decantare/filtrare. Faza solidă se usucă la temperaturi de 50...60°C 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 tuful tratat, cu aproximativ 30%, și o creștere de aproximativ 8% pentru conținutul de siliciu. Suprafețele suportate Tuf-Al 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-Al, după contactarea a 1, 2, 4, 6 g Tuf Na/100 ml polihidroxiclurură Al sau/(50 ml polihidroxiclurură 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...300 μ 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 min, cu o viteză de rotație de 200 rot/min, urmată de agitare II, timp de 20 min, 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 min. Viteza de sedimentare a materialelor organice din ape a fost de 1,0...1,6 cm/min. În urma tratamentului, se obține un efluent limpede, incolor, și cu grad redus de impurificare. Randamentul de reducere a TOC, în funcție de gradul de incarnare al apelor, este după cum urmează: pentru compozitul de tip TNa 1, preparat prin contactarea a 1 g Tuf Na/100 ml policlorură, eficiența de coagulare a fost de 95,05%. Recircularea soluției la o nouă contactare, compozitul Tna 12 preparat cu 2 g Tuf Na/100 ml

RO 129362 B1

1 policlorură tranşa 1 implică o eficienţă de coagulare mai mică, respectiv 83,0%, aşadar, prin
recircularea soluţiei, eficienţa de coagulare scade. În cazul compozitelor de tip TNa 2
3 preparate prin contactarea a 2 g Tuf Na/100 ml policlorură, eficienţa de coagulare creşte la
94,5%. Mărirea cantităţii de Tuf la 4 g Tuf Na/100 ml policlorură, în cazul Tna 11, induce o
5 mică scădere a eficienţei de coagulare la 91,1%, iar mărirea cantităţii de Tuf la 6 g Tuf
Na/100 ml policlorură în Tna 10 are ca efect reducerea eficienţei de coagulare la 88,73%.
7 Rezultă că cea mai bună eficienţă se obţine în cazul utilizării unui raport Tuf Na:poli-
hidroxiclorură de Al = 2:100. În cazul suprafeţelor suportate Tuf-Al preparate prin contactarea
9 a 2, 4, 6 g Tuf Na cu 50 ml polihidroxiclorură de Al şi 50 ml apă distilată, utilizate la epurarea
apelor contaminate cu hidrocarburi, se constată că randamentele de reducere nu sunt
11 diminuate prin diluare 50%, eficienţa de coagulare fiind de: 92,33% în cazul compozitelor de
tip TNa 7 preparate prin suportarea a 2 g Tuf Na/50 ml policlorură/50ml apă distilată; 88,35%
13 în cazul compozitelor de tip TNa 4 preparate prin contactarea a 4 g Tuf Na/50 ml poli-
clorură/50 ml apă; şi 91,10% în cazul compozitelor de tip TNa 8 preparate prin suportarea
15 a 6 g Tuf Na/50 ml policlorură/50 ml apă.

1. Procedeu de obținere a unor agenți de coagulare, pe bază de Al, precursori de Al pentru coagulanți prehidrolizați, suportați pe structuri de tip zeolit natural condiționat, din resurse secundare, generate în industria aluminiului secundar, **caracterizat prin aceea că** se introduce amestecul de zguri negre și scoarțe rezultate la prelucrarea aluminiului secundar, care se omogenizează în prealabil, în vederea recuperării sărurilor într-un sistem de spălare în mai multe trepte, în contracurent cu recircularea apelor în prima treaptă de spălare la o nouă spălare a unei zguri proaspete într-o treaptă superioară, cu un raport în greutate S:L de 1:1, sub agitare timp de 30...60 min /treaptă, raportul final S:L/ciclu de spălare fiind de 1:4, solubilizarea aluminiului realizându-se în mediu de acid clorhidric, în sistem deschis de două trepte, în prima treaptă 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, fie o suspensie de $AlCl_3$, care, în treapta a doua de solubilizare la temperaturi de 75...85°C, timp de 6...8 h, și de maturare timp de 16...20 h la temperaturi de 70...30°C, pH final 3...4, hidrolizează până la sarea bazică polihidroxiclorigura de Al.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se inertizează reziduul tehnologic rezultat după separarea fazelor prin filtrare, spălare cu apă prin repulpare în 4 trepte, în contracurent, uscare până la o umiditate finală de 2%, dezintegrare până la dimensiuni de particulă sub 0,5 mm, prin solidificare/stabilizare în matrice liantă hidraulică, la un raport exprimat în procente pe greutate reziduu:liant de 60:40, 80:20 și 90:10; lianții fiind cimentul Portland și liantul de zgură granulată de furnal.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se obține, în etapa de filtrare a suspensiei din treapta a doua de solubilizare cu maturare, polihidroxiclorigura de aluminiu în fază lichidă, având o densitate cuprinsă între 1,11...1,28 g/l și, în funcție de cantitatea de HCl utilizată la faza de solubilizare, o compoziție cuprinsă între 120...150 g/l $Al_2(OH)_5Cl$, 3,5...6,5 g/l $Fe(OH)Cl_2$, $CaSiO_3$ 4...8 %, $(Mg, Zn, Mn)_3Cl$ (3...4, 2...3, 0,5...0,7) g/l.

(51) Int.Cl.

C01F 7/56 (2006.01),

C02F 1/40 (2006.01)

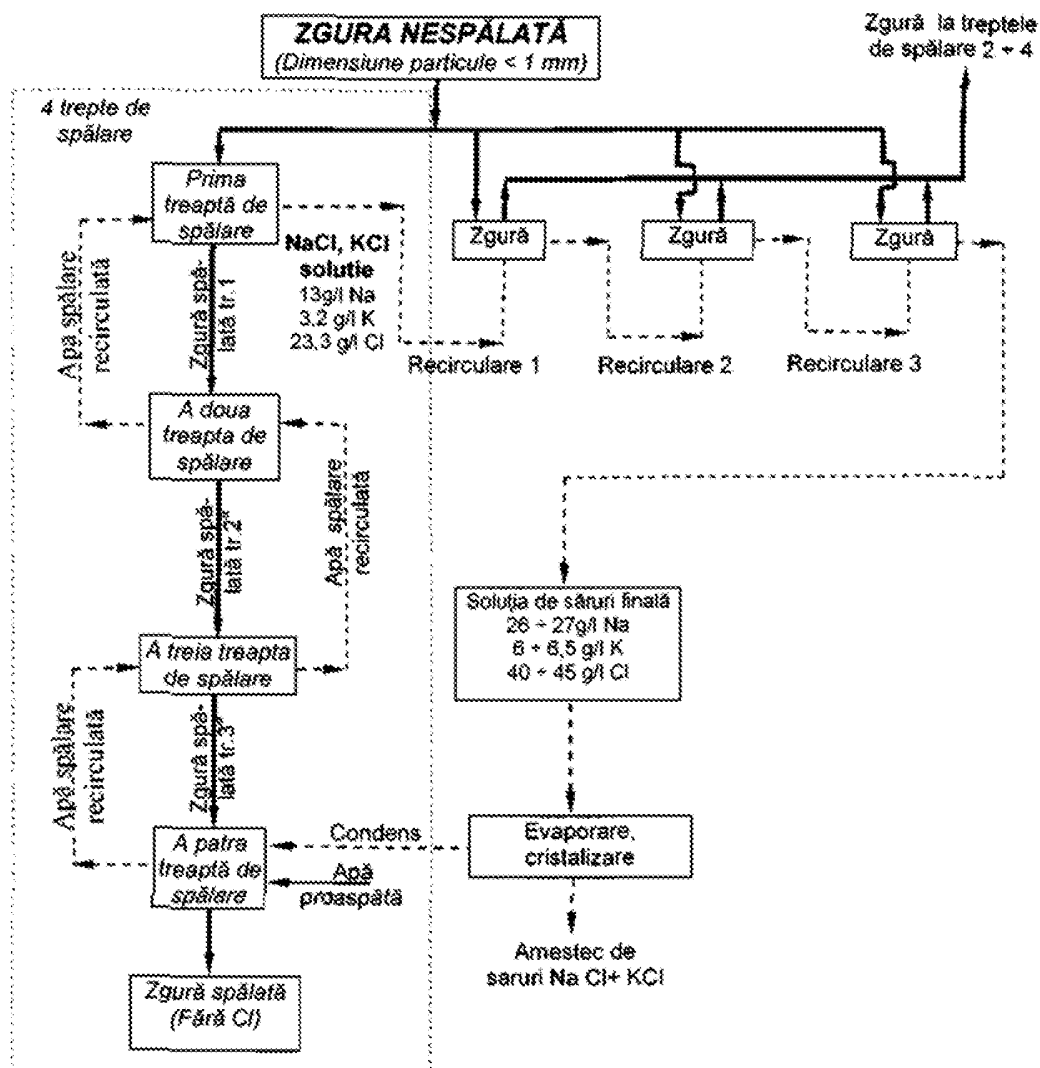


Fig. 1

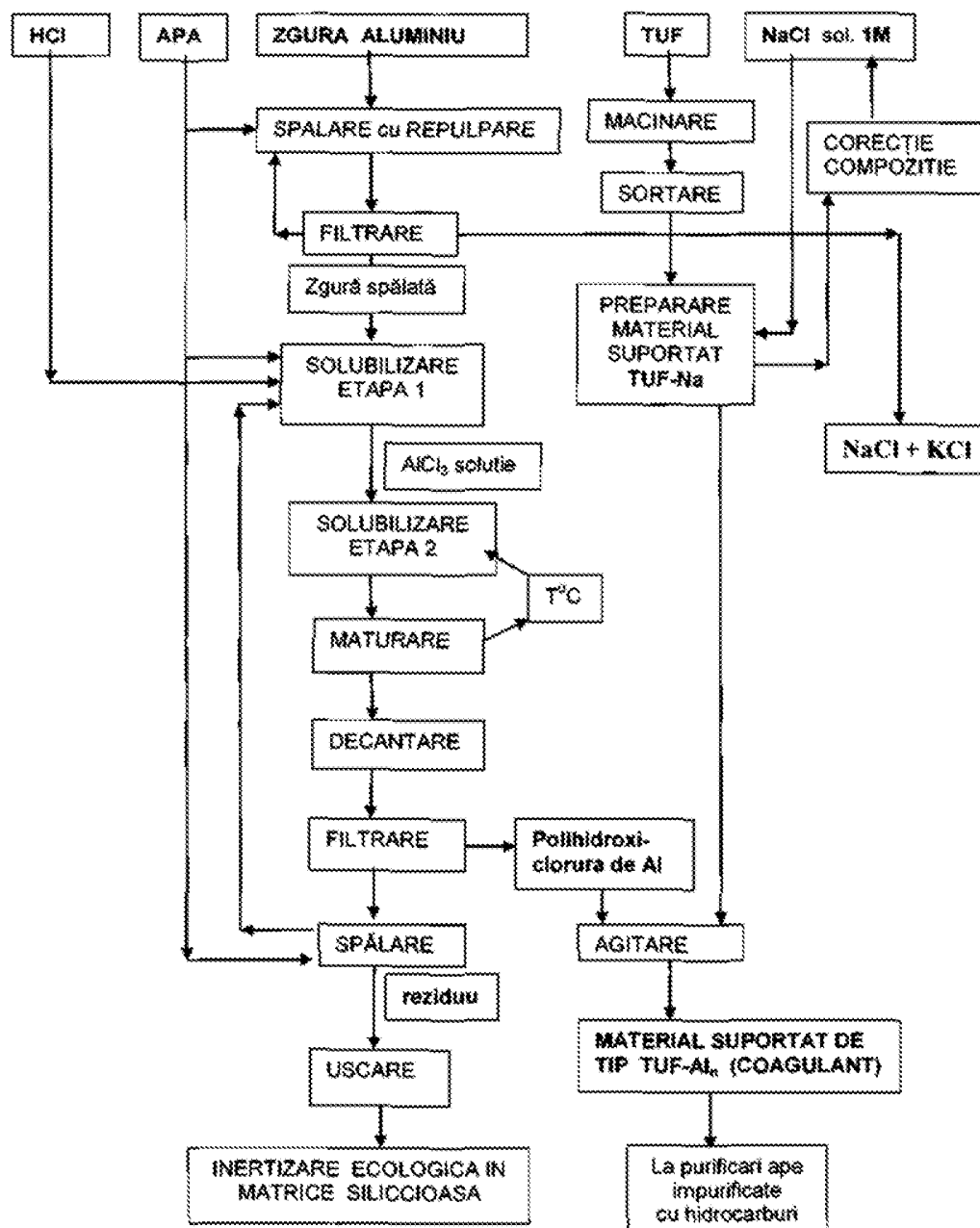


Fig. 2

