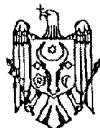




MD 3941 C2 2009.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3941** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01)
C02F 1/465 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2008 0256 (22) Data depozit: 2008.10.06	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.07.31, BOPI nr. 7/2009
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu combinat de epurare a apelor galvanice uzate cu reutilizarea metalelor**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la procedeele combinate de epurare a apelor uzate, în particular a apelor galvanice uzate.

Procedeeul, conform invenției, include tratarea apelor cu soluție de peroxid de hidrogen cu o concentrație de 10...20 mg/L, iradierea cu radiație ultravioletă cu o intensitate de 15...20 J/cm²·min, alcalinizarea apelor până la un pH de precipitare a hidroxizilor insolubili ai metalelor grele în camera

2

5 catodică a electrolizorului la o densitate a curentului de 1...2 A/dm², concomitent cu acidularea unui electrolit din săruri auxiliare în camera anodică, combinarea electroflotării cu filtrarea precipitatului, dizolvarea lui în anolit și reutilizarea soluției obținute în procesele galvanice.

10 Revendicări: 1
Figuri: 1

MD 3941 C2 2009.07.31

Descriere:

Invenția se referă la procedeele combinate de epurare a apelor uzate, în particular a apelor galvanice uzate.

5 Este cunoscut procedeul de epurare a apelor galvanice, care include prelucrarea electrochimică a acestora într-un electrolizor cu multiple camere cu membrane ionice prin care trec ionii sub acțiunea câmpului electric [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în randamentul mic al procesului, cheltuieli sporite energetice și necesitatea unei epurări preliminare suplimentare a apelor prin diverse metode chimice, fizice sau electrice.

10 Cea mai apropiată soluție de procedeu revendicat include formarea fazei disperse a hidroxizilor insolubili ai metalelor grele în camera catodică și electroflotarea acestora. În acest scop apele uzate sunt admise în camera catodică a electrocorectorului pH-ului, unde datorită electrolizei apei are loc alcalinizarea apei până la pH-ul de formare a hidroxizilor metalelor grele. În camera anodică, separată de cea catodică printr-o membrană, are loc acidularea apei cu obținerea unui anolit pentru prelucrarea produselor de flotare [2].

15 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că nu se ține cont de prezența în componența apelor uzate a substanțelor organice tensioactive, care se introduc în electrolizi pentru conferirea luciului suprafețelor metalice prelucrate și omogenizarea lor în timpul proceselor galvanice. De obicei, ele trec din electrolizi de galvanizare în apele uzate și se absorb pe suprafața electrozilor, influențând negativ procesul electrochimic de epurare a apelor uzate și reutilizarea metalelor rare și neferoase. Astfel, acest procedeu nu asigură regenerarea metalelor grele și neferoase din apele uzate, adică un proces galvanic fără deșeuri, din cauza formării unor produse de flotare impurificate cu resturi de substanțe organice.

25 Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în recuperarea metalelor neferoase și rare prin extragerea lor selectivă din apele uzate printr-un procedeu galvanic ecologic.

Procedeul, conform invenției, constă în tratarea apelor cu soluție de peroxid de hidrogen cu o concentrație de 10...20 mg/L, iradierea cu radiație ultravioletă cu o intensitate de 15...20 J/cm²·min, alcalinizarea apelor până la un pH de precipitare a hidroxizilor insolubili ai metalelor grele în camera catodică a electrolizorului la o densitate a curentului de 1...2 A/dm², concomitent cu acidularea unui electrolit din săruri auxiliare în camera anodică, combinarea electroflotării cu filtrarea precipitatului, dizolvarea lui în anolit și reutilizarea soluției obținute în procesele galvanice.

30 Rezultatul invenției constă în aceea că, datorită iradierii apelor uzate în prezența peroxidului de hidrogen și a compușilor metalelor grele, în apă decurg procese fotochimice de descompunere catalitică a substanțelor organice cu descompunerea lor completă până la CO₂, H₂O sau săruri minerale. În acest caz, procesele de descompunere se intensifică datorită formării unui șir de radicali activi sub influența iradierii ultraviolete în sistemul [Meⁿ⁺→Me⁽ⁿ⁻¹⁾⁺/H₂O₂/UV] conform mecanismului Fenton.

35 Apele uzate, care conțin un amestec format din substanțe organice și compuși ai metalelor grele, din capacitatea 1 sunt admise pentru prelucrare distructivă în reactorul 2, dotat cu o lampă de iradiere UV 3.

40 În procesul fotocatalitic de prelucrare a apelor uzate ionii metalelor grele joacă rolul de catalizatori ai reacțiilor de disproporționare a moleculelor de peroxid de hidrogen sub acțiunea radiației ultraviolete cu formarea radicalilor [•]OH, [•]OH₂ și O₂^{•-}. Astfel, radicalii [•]OH și [•]OH₂ posedă o energie liberă înaltă, care din punct de vedere termodinamic manifestă proprietăți pronunțate de oxidare a substanțelor organice, conform reacției generale RH + [•]OH→R[•] + H₂O.

45 Radicalul O₂^{•-} posedă proprietăți de oxidant și reducător, de aceea el restabilește ușor compuși organici ce posedă proprietăți de acceptor.

Ulterior apele reziduale cu un conținut relativ redus de compuși ai metalelor rare sau neferoase de cca 10...500 mg/L, sunt supuse prelucrării electrochimice în flux în spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă, în timp ce spațiul anodic este completat cu electrolit, ce conține soluție de săruri auxiliare ale electrolitelor din băile galvanice, care, de obicei, sunt introduse în componența acestora pentru sporirea conductibilității electrice a electrolitului, a funcției tampon sau pentru ameliorarea proceselor anodice. În calitate de substanțe auxiliare în procesele de nichelare galvanică, de obicei, se folosesc sulfatul de sodiu, acidul boric și clorura de sodiu.

55 În urma electrolizei moleculelor de apă și formării grupelor hidroxil libere (OH⁻) are loc alcalinizarea catolitului și precipitarea hidroxizilor insolubili ai metalelor grele, care sunt separați prin filtrare, folosind un filtru granulat cu încărcătură flotantă din polistiren spumat sau de alt tip.

60 Concomitent cu aceasta, în procesul recirculării electrolitului prin spațiul anodic are loc acidularea lui treptată până la valoarea pH-ului de 2,0...2,5. După finisarea ciclului de filtrare și acumulare a hidroxizilor metalelor în cantitate echivalentă cantității acidului format, cu ajutorul armaturii de închidere are loc transferarea procesului la ciclul de regenerare. În acest scop, suspensia hidroxizilor metalelor extrase și electrolitul acidulat se transferă în reactorul-agitator, unde are loc dizolvarea hidroxizilor. Soluția obținută poate fi utilizată pentru corectare, fiind introdusă repetat în electrolit, asigurându-se principiul tehnologiilor cu cantități reduse de deșeuri.

MD 3941 C2 2009.07.31

4

În calitate de lămpi de radiație UV pot fi utilizate lămpile de tip ДРТ-240, ДРТ-400 și analogice lor; în calitate de diafragmă pentru schimbul ionic este utilizată membrana de tipul MK-41; catodi din oțel inoxidabil de tipul X12H9T; anodi din titan, placat cu dioxid de ruteniu. Filtrul granulat reprezintă granule sferice de polistiren spumat sau particule de șunghit plutitor cu dimensiunea granulelor de 0,8...1,0 mm, care pot fi condensate datorită drenajului superior. Un astfel de filtru posedă rezistență galvanică redusă în regim de filtrare și se regenerează ușor cu un flux invers de apă. Datorită acestui fapt, apa tratată astfel nu conține substanțe poluante, iar soluția obținută poate fi utilizată multiplu în procese galvano-tehnice de spălare pentru suplinirea reactivilor consumați la acoperirea articolelor.

Astfel, este asigurată purificarea fotocatalitică distrucțională a apelor uzate la producerea galvanică a compușilor organici și concomitent recuperarea selectivă a metalelor, iar apa epurată poate fi utilizată repetat în operațiuni de spălare în producerea galvanică. Acest procedeu poate fi realizat practic pentru toate procesele galvanice și electroliții folosiți pentru nichelare, zincare, pentru acoperire cu cadmiu, argint.

Exemplu de realizare a invenției

Proba de apă uzată în procesul de nichelare electrochimică cu electrolit standard de sulfat Wats, care conține în stare inițială în g/L: sulfat de nichel - 140, sulfat de sodiu - 70, acid boric - 30, clorură de sodiu - 4, precum și adaosuri organice pentru omogenizarea și înmuierea suprafețelor: 1,4-butildiol - 1,0, zaharină - 1,0, acid barbituric - 0,1 și acid izopropilnaftalinsulfat - 0,01, se supune diluării în proporții de 100 și 200 de ori până la concentrații reale ale băii de colectare. Ulterior în soluție se introduce peroxid de hidrogen cu concentrația de 10 mg/L și se supune iradierii UV cu intensitatea specifică de 20 J/cm²·min. Apoi se prelucrează electrochimic catalitic în electrolizorul cu diafragmă la densitatea curentului de 2 A/dm² în condițiile propuse (până la pH=9,5, care se află în limitele pH-ului de formare a hidratului ionilor de nichel). Datorită efectului de electroflotare și a fluxului de apă tratată hidroxidul de nichel se concentrează în partea inferioară a filtrului.

În calitate de anolit a fost utilizată soluția, care conține în g/L: sulfat de sodiu - 70, acid boric - 30, clorură de sodiu - 4, valoarea inițială a pH-ului anolitului constituind 5,5, în condiții analogice de electroliză se produce acidularea anolitului circulant până la pH=2,0, după care anolitul și catolitul se amestecă.

Conținutul sumar al substanțelor organice în apa tratată și în sedimentele de hidroxizi se stabilește conform valorii consumului chimic de oxigen (CCO), precum și conținutul de nichel în apa uzată și în concentratul obținut după amestecarea cu anolit se stabilește după metode standard.

Concomitent se efectuează experiențe conform condițiilor descrise în soluția cea mai apropiată.

Rezultatele experiențelor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr. d/o	Condiții	Apa inițială		Concentratul		Apa epurată	
		CCO, mg O ₂ /L	Ni ²⁺ , g/L	CCO, mg O ₂ /L	Ni ²⁺ , g/L	CCO, mg O ₂ /L	Ni ²⁺ , g/L
1.	Conform invenției propuse	21,5	0,56	urme	37,8	lipsă	lipsă
		12,6	0,28	lipsă	35,6	lipsă	lipsă
2.	Conform celei mai apropiate soluții	21,5	0,56	26,5	12,3	15,8	0,38

Rezultatele experiențelor demonstrează că condițiile propuse asigură recuperarea selectivă din apele uzate a metalelor cu obținerea unui concentrat cu un conținut sporit de ioni ai metalelor în comparație cu soluția cea mai apropiată, ceea ce permite utilizarea lui în calitate de soluție de corectare pentru suplinirea consumului de reagenți în procesele galvanice. Apa epurată, datorită lipsei substanțelor poluante, satisface condițiile de utilizare repetată în operații de spălare. În ansamblu invenția propusă satisface cerințele unei produceri galvanice ecologic pure.

(57) Revendicări:

- 5 Procedeu combinat de epurare a apelor galvanice uzate cu reutilizarea metalelor, care include
tratarea apelor cu soluție de peroxid de hidrogen cu o concentrație de 10...20 mg/L, iradierea cu
radiație ultravioletă cu o intensitate de 15...20 J/cm²·min, alcalinizarea apelor până la un pH de
precipitare a hidroxizilor insolubili a metalelor grele în camera catodică a electrolizorului la o
densitate a curentului de 1...2 A/dm², concomitent cu acidularea unui electrolit din săruri auxiliare în
camera anodică, combinarea electroflotării cu filtrarea precipitatului, dizolvarea lui în anolit și
reutilizarea soluției obținute în procesele galvanice.
- 10

(56) Referințe bibliografice:

1. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. Металлургия, Москва, 1980, стр. 145-150
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. ПИП Глобус, Москва, 1998, стр. 199-200

Șef Secție:

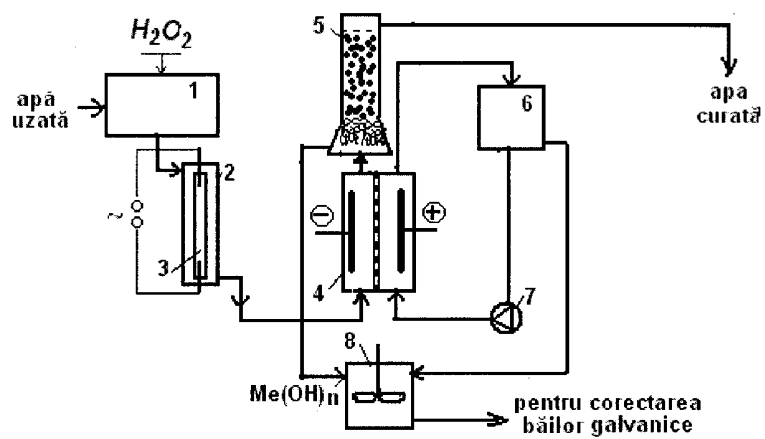
GROSU Petru

Examinator:

CIOCARLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0256		
(22) Data depozit: 2008.10.06		
(51): Int. Cl.⁸: C02F 1/32 (2006.01) C02F 1/465 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01) C02F 9/06 (2006.01) C02F 101/20 (2006.01) C02F 101/30 (2006.01) C02F 103/16 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu combinat de epurare a apelor galvanice uzate cu reutilizarea metalelor (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici: a) limba română: „procedeu combinat”, „ape uzate galvanice”, reutilizare. b) limba engleză: „combined method”, „waste galvanic water”, reutilisation.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. ⁸)		
MD 1994-2008		
EA 1995-2008		
SU 1970-1991, inclusiv și colecția „nepublică”)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 3096 G2 31.07.2006	1
A	MD 3097 G2 31.07.2006	1
A	US 5573676 A 12.11.1996	1
A	US 5523001 A 04.06.1996	1
A	MD 2983 G2 28.02.2006	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		12.05.2009
Examinatorul		CIOCARLAN Alexandru

736 / FC / 05.0 / A / 3 / I /