



MD 1173 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1173 ⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁶: C 02 F 11/14

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 98-0100
(22) Data depozit: 1998.04.24

(42) Data publicării hotărârii
de acordare a brevetului:
1999.03.31, BOPI nr. 3/99

(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(72) Inventatori: Covaliova Olga, MD; Covaliov Victor, MD; Duca Gheorghe, MD

(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Procedeu de extragere a metalelor colorate din precipitatele apelor reziduale

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la tehnologiile de extragere a metalelor colorate și prețioase din precipitatele rezultate de la tratarea apelor reziduale și poate fi aplicată în unitățile galvanice și hidrometalurgice.

Esența invenției constă în aceea că în procedeul care include dizolvarea compușilor metalelor colorate cu reducerea lor ulterioară din soluția obținută cu ajutorul reducătorilor, la fluidizare magnetică, dizolvarea are loc la pH=8...10 și temperatura 40...70°C, la amestecare, utilizând o soluție ce conține, în g/L:

clorură de amoniu	100...150
pirofosfat de sodiu	50...100
amoniac, 25% (mL/L)	10...30.

În calitate de reducător se folosește un amestec compus din hidrat de hidrazină, formol și borohidru de sodiu, luate în raportul volumic de respectiv (10..20):(5...10):1, reducerea metalelor

2

se efectuează concomitent cu aplicarea curentului electric continuu de 3...12 V pentru acțiunea electroplasmochimică asupra soluției, iar fluidizarea magnetică are loc în câmp electromagnetic rotitor utilizand corpuri cilindrice cu lungimea de 0,45...0,55 din mărimea distanței dintre electrozi și confecționate din materiale magnetice moi și acoperite cu un strat de catalizator de nichel-cobalt.

Rezultatul tehnic al invenției constă în dizolvarea selectivă a metalelor colorate și intensificarea transferului de masă.

Revendicări: 4

5

10

15

MD 1173 G2

MD 1173 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la tehnologiile de extragere a metalelor colorate și prețioase din precipitatele rezultate de la tratarea apelor reziduale și poate fi aplicată în unitățile galvanice și hidrometalurgice.

5 Este cunoscut procedeul de prelucrare a sedimentelor ce conțin compuși ai metalelor grele, bazat pe dizolvarea acidă și reducerea electrochimică [1]. Dar acest procedeu e puțin productiv și utilizează multă energie.

10 Cel mai aproape de esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de extragere a metalelor colorate din precipitatele apelor reziduale prin dizolvarea compușilor și extragerea ulterioară la fluidizare magnetică în flux cu ajutorul reagenților reducători care conțin borohidru de sodiu [2]. Înșă acest procedeu nu posedă o selectivitate suficientă față de metalele colorate și scumpe, legat fiind de complexitatea utilajului la folosirea acizilor pentru dizolvarea precipitatelor, și la fel necesită un exces de timp pentru extragerea metalelor din soluții din cauza perioadei îndelungate de inducție a reducerii autocatalitice în condiții de laminare ale fluxului.

15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în simplificarea tehnologiei și sporirea eficacității ei pe contul selectivității procesului de extragere și utilizare a metalelor colorate din deșeurile galvanochimice.

20 Esența invenției constă în aceea că în procedeul care include dizolvarea compușilor metalelor colorate cu reducerea lor ulterioară din soluția obținută cu ajutorul reducătorilor, la fluidizare magnetică, dizolvarea are loc la pH=8...10 și temperatura 40...70°C, la amestecare, utilizând o soluție ce conține, în g/L:

clorură de amoniu	100...150
pirofosfat de sodiu	50...100
amoniac, 25% (mL/L)	10...30.

25 În calitate de reducător se folosește un amestec compus din hidrat de hidrazină, formol și borohidru de sodiu, luate în raportul volumic de respectiv (10...20):(5...10):1, reducerea metalelor se efectuează concomitent cu aplicarea curentului electric continuu de 3...12 V pentru acțiunea electropasmochimică asupra soluției, iar fluidizarea magnetică are loc în câmp electromagnetic rotitor utilizând corpuri cilindrice cu lungimea (l) de 0,45...0,55 din mărimea distanței dintre electrozi (L), confecționate din materiale magnetice moi și acoperite cu un strat de catalizator de nichel-cobalt.

30 Rezultatul tehnic al invenției constă în dizolvarea selectivă a metalelor colorate și intensificarea transferului de masă.

Exemplu de realizare a invenției

Procedeul include două stadii: primul, care constă în trecerea metalelor din precipitat în soluție, și al doilea, care include reducerea metalelor din soluția obținută.

35 În soluția de clorură de amoniu, pirofosfat de sodiu și amoniac în prealabil încălzită până la 40...70°C, cu pH 8...10 se introduce precipitatul de hidroxizi ai metalelor de la procesele de prelucrare a apelor reziduale în formă de suspensie îngroșată cu umiditatea remanentă 70...80% la agitare intensivă. Ca rezultat toate metalele colorate, cum ar fi cuprul, zincul, nichelul, cadmiul și altele, care posedă proprietăți amfotere, trec în soluție în urma formării complexilor cu amoniacul și pirofosfatul, de tipul $[Me(NH_3)_n(P_2O_7)_m]$, care sunt solubili în apă în limitele largi ale pH-ului. Un șir întreg de metale, ca fierul și cromul ce țin de metalele feroase, în aceste condiții nu trece în soluție și rămâne nedizolvat. Soluția se limpezește și se filtrează pentru a efectua stadiul doi al procedurii.

45 Filtratul se trece în reactorul cilindric din material diamagnetic, introdus în inductor, care asigură crearea câmpului electromagnetic rotitor. În interiorul reactorului la periferie se introduce catodul inelar, de exemplu, din oțel inoxidabil de tipul 12X18H9T, iar în centru, coaxial catodului se introduce un anod cilindric, executat din material stabil electrochimic, de exemplu, din titan, dioxid de ruteniu placat sau platinat. În reactor se introduc corpuri cilindrice metalice din materiale magnetice moi. În acest scop pot servi părți ale unei sârme de oțel 3 cu diametrul 1...2 mm, lungimea 0,45...0,55 din mărimea distanței interelectrodeice în reactor. Cantitatea sumară a volumului mediului tratat în reactor trebuie să constituie (0,5...1):10 pentru asigurarea intensității necesare a lichidului magneto-fluidizat și condițiile optime de contactare a acestor corpuri între ele și suprafețele de electrod. La aceste condiții malaxarea lichidului în reactor capătă un caracter turbulent.

50 Depunerea prealabilă a straturilor catalitice se efectuează pe suprafețele corpurilor metalice cilindrice în soluția de sedimentare chimică prin metoda cunoscută la compoziția, g/L

clorură de nichel

15

MD 1173 G2

4

sulfat de cobalt	15
clorură de amoniu	50
hipofosfit de sodiu	20
citrat de sodiu	100

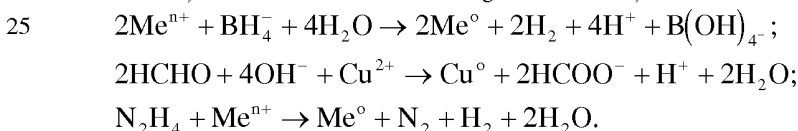
și procesul se efectuează la pH=9...10 și temperatura 90...95°C pe parcursul a 0,5...1 oră. Apoi particulele se supun aluminizării în topitura de aluminiu și leșierea ulterioară la prelucrarea cu soluție concentrată de NaOH. Stratul de acoperire format e sur-negru cu suprafață zgrunțuroasă, posedă o bună adeziune cu metalul de bază, proprietăți catalitice în procesele de cataliză eterogenă și conduce curentul electric.

5 Apoi în filtrat se introduce soluție de reagent - reducătoare concentrată, care conține hidrat de hidrazină, formol și borohidru de sodiu în raport de (10...20):(5...10):1. Cantitatea amestecului reactant-reducător se calculează reieșind din suma cantității ionilor metalici în filtrat, astfel ca raportul lor să se înscrie în limitele (1,3...1,7):1 față de reacția lor stoichiometrică de reducere. La 10 alimentarea inductorului cu curent alternativ particulele cilindrice sunt supuse unei mișcări haotice intensive și rotitoare.

La concentrarea electrozilor cu curent continuu în reactor începe procesul de electroliză în soluție. În afară de posibilitățile reducerii electrochimice a metalelor pe suprafața catodului, în 15 straturile preelectrodice (precatodice și preanodice) are loc slăbirea legăturilor în complexii metalelor, care favorizează procesul de interacțiune reactant-catalitică cu moleculele de reducători.

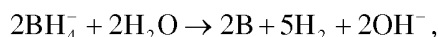
Concomitent, în urma continuității contactării corpurilor cilindrice cu suprafața electrozilor între ele în procesul magnetofluidizării lor în câmp electromagnetic rotitor, au loc microscurtcircuitări, care rezultă în efectul de "plasmă rece" însoțit de iluminarea volumului reactant. Mărima optimă a 20 tensiunii curentului continuu la electrozi constituie 10...12 V și este comparativ mică datorită majorării conductibilității comune a soluției tratate.

Condițiile turbulizării soluției, și microscurtcircuitării de contactare a corpurilor cilindrice acoperite cu un strat catodic aduc la supraîncălziri locale ale sectoarelor lichidului în procesul formării "plasmei reci", inițiază reacțiile de interacțiune a ionilor metalelor și complexilor lor cu 25 ionii reactanților reducători conform schemei generale de reacție:



30 Aceste reacții poartă un caracter eterogen autocatalitic datorită formării particulelor de metale reduse cat și utilizării corpurilor cilindrice acoperite cu strat catalitic, care catalizează procesele de reducere a metalelor în tot volumul reactorului. Reacțiile decurg în lanț și rapid în condițiile intensificării transferului de masă.

Alegerea reagenților reducători e determinată atât de specificul interacțiunii asupra metalelor extrase, cât și de prețul de cost al procesului. Astfel, borohidru de sodiu este un reducător mai puternic și universal pentru toate metalele din soluție, totodată fiind și mai scump decât ceilalți 35 reducători. El inițiază formarea particulelor catalitice active de metale în volumul soluției tratate, pe suprafața căreia se inițiază dezvoltarea proceselor de reducere. Formolul este cel mai ieftin din reagenți și reduce eficient așa metale ca cuprul, argintul și alte metale prețioase. Hidrazina bine reduce nichelul, cobaltul, zincul, cadmiul și alte metale. Totodată prezența lor concomitentă în amestecul reactant majorează acțiunea fiecăruia din ele datorită efectului sinergetic. Conținutul mic 40 de borohidru de sodiu în soluție față de alte componente reducătoare este condiționat nu numai de prețul de cost înalt, ci și de stabilitatea insuficientă în mediu slab bazic, datorită hidrolizei, care decurge după schema:



45 fapt care reduce coeficientul de utilizare în procesul dat. Însă, prezența lui în componența reagenților reducători este obligatorie, ca inițiator al reducerii metalelor pentru dezvoltarea ulterioară a reacțiilor în lanț în tot volumul de reacție sub influența altor reducători.

Cantitatea sporită de reagenți reducători față de cea stoichiometrică este determinată de hidroliza parțială, care micșorează folosirea reducătorilor cu 30...60%, fapt caracteristic pentru tipul 50 dat de procese și care este condiționat de necesitatea extragerii metalelor din soluție la gradul maxim posibil. Astfel, asupra procesului de reducere a metalelor, conform soluției propuse, concomitent se suprapun câteva efecte fizice și fizico-chimice:

MD 1173 G2

5

- reducerea electrochimică a metalelor la catod și slăbirea concomitentă a legăturii cu complexul amoniacal în regiunea preelectrodică, care ușurează decurgerea reacției catalitice de reducere a metalelor sub acțiunea reagenților reducători:

5 - campul electromagnetic rotativ poligradient, ciocnirile particulelor între ele în volumul lichidului și transportul de masă intens, care, de asemenea, influențează slăbirea legăturilor covalente din complecși, fapt care asigură un grad mai înalt de decurgere a reacțiilor de reducere a metalelor până la concentrația reziduală minimă în soluția tratată;

10 - loviturile electrohidraulice și supraîncălzirile locale cu formarea “plasmei reci” însoțite de fluorescență care apare în momentul scurtcircuitelor în rezultatul mișcării haotice a particulelor metalice care sunt conductori de ordinul doi;

- cataliza eterogenă accelerată de electrocataliză în momentul contactării corpurilor cilindrice pe suprafața căruia este situat un strat catalitic activ, iar natura reacțiilor de reducere este catalitică și posedă un caracter autocatalitic.

15 Toate aceste efecte în totalitate produc o decurgere rapidă a procesului de reducere a metalelor în formă dispersă, precipitate sub formă de praf negru, care după filtrare și uscare se poate utiliza, spre exemplu, cu adaosuri în procesele metalurgiei pulberilor.

Soluția amoniacală purificată după corectare se poate recicla în procesul tehnologic de extragere a metalelor conform procedurii descrise.

20 *Exemplu.* Precipitatul rezultat în urma procesului de tratare cu reagenți a apelor reziduale policomponente din cadrul producerii galvanochimice după deshidratarea pe filtru conține, în % mas.:

hidroxid de nichel	5,1
hidroxid de cupru	12,7
hidroxid de zinc	2,1
hidroxid de crom (III)	0,8
hidroxid de fier (III)	3,8
sulfat și carbonat de calciu (total)	10,6

a fost tratat la o agitare intensivă în soluția amoniacală care conține în g/L:

clorură de amoniu	100-150
pirofosfat de sodiu	50-100
amoniac	10-30

la temperatura 40...70°C.

25 Partea precipitatului nedizolvată, care conține compuși greu solubili ai calciului, fierului (III) și cromului (II) a fost filtrată, iar filtratul a fost tratat cu un amestec de reducători, care conține borohidru de sodiu, formol și hidrat de hidrazină conform condițiilor invenției prin acțiunea electroplasmochimică asupra soluției. Pentru comparație s-au folosit condițiile procesului descris în analogul proxim.

Rezultatele experiențelor sunt prezentate în tabel.

30

Nr.	Condițiile primului stadiu al procedurii					Condițiile stadiului 2 al procedurii					Gradul de extragere a metalelor din sediment, %		
	Conținutul soluției, g/L			pH	Temp., °C	Raportul NaBH ₄ :CH ₃ O: N ₂ H ₄	Tensiunea pe electrod, V	Raportul I/L	Concentr. volumică a particulelor	Raport $\frac{C_{red}}{C_{met}}$	Ni	Cu	Zn
	NH ₄ Cl	Na ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ OH										
1	150	50	10	8	40	1:10:10	5	0,5	1	1,3:1	99,6	99,6	98,5
2	100	100	30	10	70	1:5:20	12	0,55	0,5	1,71	99,7	99,5	98,8
3	125	75	20	9	60	1:10:20	9	0,45	0,5	1,5:1	99,6	99,6	98,8
4	125	75	20	10	60	1:10:20	12	0,5	0,75	1,5:1	99,7	99,7	99,0
5	Conform analogului proxim										99,5	96,5	89,0

Din datele prezentate rezultă că condițiile de decurgere a procesului de extracție a metalelor colorate din precipitatele apelor reziduale a producerii galvanochimice conform procedurii propus

MD 1173 G2

6

sunt optime. În acest caz gradul de extragere a metalelor comparativ cu analogul proxim este ceva mai înalt, el fiind selectiv față de metalele colorate, mai ieftin, mai simplu în realizare și este legat de condițiile îmbunătățite datorită excluderii stadiului de tratare acidă a precipitatului. Intensificarea procesului conform procedurii propus are loc pe baza totalității factorilor fizici și fizicochimici, care asigură o decurgere completă a procesului de reducere a metalelor în formă dispersă și consum minim de reagenți reducători.

10

15 (57) Revendicări:

1. Procedeu de extragere a metalelor colorate din precipitatele apelor reziduale prin dizolvarea compușilor lor și reducerea ulterioară a metalelor cu ajutorul reducătorului care conține borohidru de sodiu la fluidizare magnetică, **caracterizat prin aceea că** dizolvarea se efectuează cu o soluție apoasă, ce conține, în g/L:

clorură de amoniu	100...150
pirofosfat de sodiu	50...100
amoniac, 25% (mL/L)	10...30

20 la pH=8...10 și temperatura 40...70°C, la amestecare, cu separarea ulterioară a părții nedizolvate a precipitatului, iar reducătorul conține suplimentar hidrat de hidrazină și formol luați în raportul volumic cu borohidru de sodiu respectiv de (10...20):(5...10):1 și reducerea metalelor se efectuează la trecerea curentului electric continuu cu tensiunea la electrozi 3...12 V, totodată fluidizarea magnetică are loc în câmp electromagnetic rotitor cu utilizarea corpurilor cilindrice din materialele magnetice moi acoperite cu un strat de catalizator, având lungimea de 0,45...0,55 din mărimea distanței dintre electrozi.

25 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul volumului corpurilor cilindrice la volumul mediu prelucrat se află în limitele (0,5...1):10.

30 3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** corpurile cilindrice sunt acoperite cu un strat catalitic de nichel-cobalt.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** reducătorii se introduc într-un exces de 1,3...1,7 ori față de cantitatea stoichiometrică necesară pentru reducerea cantității sumare a ionilor de metale colorate din soluție.

35

(56) Referințe bibliografice:

1. Бунин В.И. и др. Технология переработки шламов сточного состава гальванических и травильных производств. В сб. "Охрана окружающей среды от отходов гальванического производства". Москва, МДНТП, 1990, с.124-125
2. MD 488 G2

Șef secție: CRECE TOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR Tudor

Redactor: ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 98-0100	
(22) Data depozit: 24.04.1998	
(54) Titlul : Procedeu de extragere a metalelor colorate din precipitatele apelor reziduale Termeni caracteristici în limba română: precipitatele apelor reziduale, metale colorate, dizolvare, reducere	
. Indicii clasificărilor de brevete : (51) Int. Cl. : C 02 F 11/14 MD Perioada: 1993-24.04.1998..... Brevete: 488..... Cereri publicate: ...lipsă..... Cereri nepublicate:...lipsă..... BEA Perioada:..... Brevete:...lipsă..... Cererilipsă..... Examinator Jovmir Tudor Data 24.12.1998	