

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia prelucrării și utilizării nămolurilor cu un conținut complicat ce include precipitate multicomponente ale hidroxizilor metalelor grele - fier, crom, nichel, cupru, zinc etc., care se formează sub formă de deșuri multizitate în instalațiile de purificare a apelor și poate fi întrebuințată la întreprinderile industriale, care au producții galvanice și de corodare sau în punctele regionale de prelucrare a deșeurilor întreprinderilor industriale. Astfel de deșuri fac parte din prima categorie de toxicitate, prezentând un pericol pentru o impurificare repetată a mediului ambiant.

Sunt cunoscute procedee de prelucrare a precipitatelor, ce conțin compuși ai metalelor grele, ce se extrag prin dizolvare [1]. Însă aceste procedee sunt energointensive și nu asigură utilizarea metalelor separate.

Cel mai apropiat de invenția propusă în ce privește esența tehnică și rezultatele obținute este procedeul de extragere a metalelor grele din precipitatele apelor reziduale ce constă în dizolvarea părții solide a nămolurilor, cu o ulterioară neutralizare a soluției cu reactive chimice pentru separarea metalelor sub formă de compuși [2]. Însă acest procedeu nu este suficient de efektiv, deoarece nu se asigură nivelul necesar de extragere a metalelor grele din precipitat și este legat de formarea repetată a hidroxizilor metalelor, care solicită o prelucrare suplimentară pentru a fi utilizate.

Esența invenției constă în aceea că în procedeul propus de extragere a metalelor grele din precipitatele apelor reziduale pe calea dizolvării lor în acid sulfuric și eliminându-le, ulterior, cu agenți chimici, dizolvarea în acid sulfuric se efectuează cu o prelucrare suplimentară cu anhidridă sulfurică în stare gazoasă, luată în cantitatea stoichiometrică la conținutul cantitativ al compușilor fierului (III) și obținerea pH-ului mediului prelucrat până la 4,5-6,5, iar în calitate de agenți chimici în procesul de separare a metalelor se folosește amestecul de reducători: hipofosfit de sodiu și borohidru de sodiu în proporție de (5-10):1 și procesul se desfășoară în formă de curent cu viteza liniară de 0,05-0,1 m/min., aplicându-se curenți de frecvență înaltă, consumul de energie fiind de 1,5-2,0 kJ/dm³ și lichefierea magnetică a mediului prelucrat se efectuează din contul mișcării intensive a corpurilor sferice, sinterizate din hexaferit de bariu și magnetizate până la saturare. Pe lângă aceasta cantitatea de amestec de agenți chimici reducători introdusă în cantitatea totală a ionilor metalelor din soluție constituie (1,5-2,0):1 din stoichiometria reacțiilor de reducere.

Rezultatul tehnic al invenției constă în sporirea eficacității procesului de neutralizare a nămolurilor din apele reziduale, ce conțin metale grele, reducându-le până la starea elementară în formă dispersă, pentru posibilitatea utilizării, de exemplu, în calitate de suplimente aliate în procesele metalurgiei prafulor.

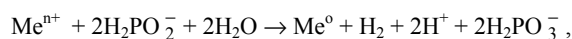
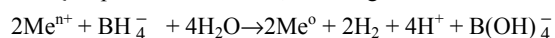
Invenția se explică prin schema propusă în fig.1. Procesul se desfășoară în două reactoare (1) și (2), unite consecutiv unul cu altul printr-o conductă (3). Reactoarele conțin șarjă magnetică de formă sferică (4' și 4'') și solenoizi (5' și 5''), care sunt amplasați pe partea exterioră a reactoarelor.

Reactorul (1) are un tub de admisie (6) prin care se introduce suspensia de hidroxizi și de introducere a SO₂ gazos (7) și înzestrat cu dozatorul (8) pentru introducerea soluției de H₂SO₄. Reactorul (2) este înzestrat cu inductorul curentului de frecvență înaltă (9), cu dozatoarele (10) pentru introducerea soluției de reducători și cu un ra cord (11) pentru evacuarea suspensiei metalelor reduse.

Conform invenției, nămolurile galvano-chimice, ce conțin amestec al hidroxizilor metalelor și, de asemenea, compușii de balast ai calciului, manganului și ai altor metale, se prelucrează în reactorul (1), datorită barbotării SO₂ gazos și acidulării mediului cu soluție de acid sulfuric din dozatorul (8) până la un pH de 4,5-6,5 pentru dizolvarea precipitatului. Sub influența ionilor SO₃²⁻, care se formează în soluție, are loc trecerea momentană a ionilor de Fe(III) în ioni de Fe(II).

Condițiile lichefierii magnetice a mediului dispers asigură schimbul intensiv de masă, intensificând trecerea tuturor hidroxizilor metalelor, ce se conțin în nămoluri, în starea lor ionică. Valoarea pH se stabilește după valoarea minimală a pH-ului de obținere a hidroxizilor metalelor, ce se conțin în ele, în dependență de natura și concentrația lor, care sunt egale: pentru ionii de crom(III) - 4,5; pentru ionii de nichel - 6,5. Pentru lichefierea magnetică în volumul suspensiei se introduc corpuri sferice (4) cu diametrul de 3-8 mm, obținute din hexaferat de bariu sinterizat. Magnetizate până la saturație și introduse în câmp electromagnetic variabil, generat de solenoidul (5), care este amplasat pe partea exterioră a reactorului, corpurile sferice se aduc într-o mișcare haotică intensivă, ceea ce duce la dizolvarea rapidă a tuturor hidroxizilor metalelor. O influență considerabilă asupra procesului dat o are și câmpul magnetic poligradient apărut, condiționând activizarea structurilor coloidale ale hidroxizilor, trecându-le în stare excitată, ceea ce duce nu numai la accelerarea dizolvării lor în mediu slab acid a apei, dar și pregătește ionii metalelor pentru etapa următoare de reducere chimico-catalitică până la starea lor elementară.

Apoi procesul se realizează în reactorul (2), în care se introduc din dozator (10) soluțiile amestecate de reducători - borohidru de sodiu și hipofosfitul de sodiu, care asigură reducerea ionilor metalelor, conform reacțiilor tipice:



în care Meⁿ⁺ - Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ și altele.

Deoarece particulele reduse ale acestor metale posedă proprietăți catalitice, atunci pe suprafața lor au loc următoarele procese de reducere a metalelor și reacția dată își manifestă caracterul autocatalitic și decurge în timp scurt. În același timp particulele disperse ale metalelor reduse posedă susceptibilitate magnetică și sunt supuse încălzirii în câmpul curentului de frecvență înaltă (C.F.Î.), ceea ce intensifică și mai mult procesele sumare autocatalitice de reducere a tuturor ionilor metalelor grele din volumul prelucrat al soluției. Schimbul de masă intensiv în condițiile lichefierii magnetice asigură decurgerea rapidă a procesului de reducere și micșorează cheltuielile neproductive ale reagenților-reducători.

Utilizarea curentului de frecvență înaltă este reliefată și de faptul că o astfel de încălzire este locală pentru accelerarea reacției catalitice de reducere a metalelor și nu necesită cheltuieli de energie pentru încălzirea volumului întreg de soluție.

În plus, câmpul electromagnetic de frecvență înaltă, ca și în condițiile lichefierii magnetice, este un factor de excitare a structurii electronice a atomilor componentelor intrate în reacție din soluție, asigurând astfel sporirea eficacității reacționării lor.

În calitate de sursă a oscilațiilor electromagnetice de frecvență înaltă poate fi folosit generatorul EĂĐÇ-30 sau altul analogic acestuia. Cheltuielile energetice specifice ce revin la o unitate de volum a soluției prelucrate alcătuiesc 1,5-2,0 kJ/dm³.

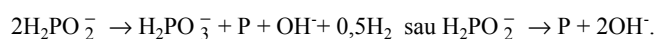
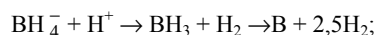
Lichefierea magnetică asigură nu numai schimbul de masă intensiv, ci ca în câmpul C.F.Î. are loc excitarea învelișului electronic al ionilor metalelor în soluție și a anionilor reagenților-reducători, sporind astfel activitatea lor chimică în rezultatul căreia reacția de reducere a metalelor până la starea lor elementară decurge destul de repede. Procesul acesta este însoțit de reacția secundară de eliminare a hidrogenului. În aceste condiții hidrogenul în momentul inițial de eliminare, înainte de molizare, se află în forma unor

protoni activi, care în câmpul magnetic, de asemenea, se află în stare excitată și pot lua parte la reacțiile de reducere a metalelor din soluție. Aceasta sporește coeficientul utilizării reagenților-reducători pentru efectuarea reacțiilor speciale de reducere.

Utilizarea amestecului de reagenți-reducători este dictată atât din punct de vedere tehnic, cât și din considerații economice, deoarece hipofosfitul de sodiu este mai ieftin decât borohidridul de sodiu. Cu toate că fiecare dintre acești reagenți asigură reducerea fiecărui metal din subgrupa-d, totodată ei posedă proprietăți selective referitor la aceste metale. Borohidridul de sodiu, ca cel mai activ dintre ei, inițiază repede începutul reacției de reducere mai întâi de toate a ionilor de nichel sau cobalt cu formarea particulelor primare ale acestor metale. Procesele ulterioare de reducere a ionilor metalelor se desfășoară pe suprafața catalitic-activă a particulelor metalice primare reduse prin interacțiunea eterogenă a ionilor metalelor cu ionii hipofosfitului de sodiu. Astfel, în amestec reagenții-reducători completează și suprapun reciproc proprietățile reducătoare ale lor, asigurând eficacitatea comună de reducere a metalelor.

Acest proces se desfășoară până la reducerea totală a ionilor metalelor din soluție și sedimentarea lor în formă de precipitat negru, care se desparte de soluție și se trimite la utilizare. Consumul amestecului reagenților-reducători la conținutul sumar al compușilor metalelor grele în nămoluri trebuie să constituie (1,5-2,0):1 de la stoichiometria

reacției de reducere a lor. Acesta e legat de aceea, că concomitent cu reacțiile speciale decurg și reacții paralele, care aduc la reducerea borului și fosforului elementar:



Prezența borului și fosforului elementar în componența metalelor disperse reduse din nămoluri nu numai nu împiedică la utilizarea lor, de exemplu, în procesele metalurgiei de prafuri, dar și favorizarea ameliorarea proprietăților produselor finale, deoarece formează fazele borurilor de tipul Fe_2B sau ale fosfurilor de tipul Fe_3P .

Astfel, metalele grele extrase din precipitatele multicomponente de hidroxizi din apele reziduale, conform condițiilor invenției propuse, pot fi utilizate mai efectiv în industria metalurgică adiacentă. Soluția purificată, care nu mai conține compuși ai metalelor grele, poate fi neutralizată și supusă îngropării ca deșeu netoxic.

Exemplu. Precipitatul din instalațiile de purificare în urma epurării cu reagenți a apelor reziduale ale industriei galvanice, ce conține, în % de masă:

hidroxid de nichel	3,3
hidroxid de cupru	1,1
hidroxid de fier (III)	4,2
hidroxid de zinc	1,2
hidroxid de crom (III)	1,3
suma de sulfat și carbonat de calciu	10,6

și care se află în starea inițială în formă de suspensie, se transporta la reactor și se asigura lichefierea magnetică, la barbotarea anhidridei sulfuroase gazoase. Apoi se introducea soluție de acid sulfuric până la un anumit pH pentru dizolvarea completă a precipitatului.

Soluția, formată astfel, se trecea la reactorul analogic doi, înzestrat suplimentar cu inductorul C.F.Î., în care se doza soluția amestecului de reducători-borohidridul de sodiu și hipofosfit de sodiu în cantitate, ce ar asigura eliminarea tuturor metalelor grele din soluție în forma unui precipitat negru, sedimentat repede, care se supune deshidratării și uscării.

După rezultatele prelucrării se analizează gradul extragerii fiecăria dintre metalele grele.

Conform datelor obținute (tab.), condițiile propuse de desfășurare a procesului extragerii metalelor grele din precipitatele apelor reziduale sunt optime. Dacă se micșorează cantitatea de SO_2 introdusă astfel ca ea să fie mai mică decât cantitatea stoichiometrică pentru reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II), gradul extragerii fierului din precipitate se micșorează. La deplasarea pH-ului spre partea acidă față de limitele permise gradul extragerii tuturor metalelor, de asemenea, se micșorează, ceea ce este legat de consumul neproductiv al reagenților-reducători la hidroliză. În cazul măririi pH-ului mai sus de limitele începutului formării hidraților metalelor în particular, în cazul dat a hidroxidului de crom (exp.6), gradul extragerii acestui metal are valoare joasă, deoarece cromul în astfel de condiții se extrage nu în starea lui redusă până la metal, dar în formă de hidroxid, în timp ce extragerea celorlalte metale este destul de înaltă.

Astfel, condițiile propuse de extragere a metalelor grele din precipitatele multicomponente ale apelor reziduale, care conțin compuși ai metalelor grele în formă de amestec al hidroxizilor, asigură sporirea eficacității procesului prin reducerea lor până la starea dispersă elementară. Aceasta creează posibilitatea utilizării lor, în special, în calitate de suplimente de aliene în procesele metalurgiei de prafuri.

Tabel

N. d./o.	Condițiile primei etape de prelucrare			Condițiile etapei a doua de prelucrare			Gradul de extragere a compușilor metalelor grele, %				
	Cantitatea de SO ₂ , g/dm ³	pH	Viteza curentului, m/min.	Raportul $\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_2}{\text{NaBH}_4}$	Raportul $\frac{\text{red.}}{\text{met.}}$	Consumul energ. specific, kJ/dm ³	nichel	cupru	fier	zinc	crom
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	35	4,5	0,1	10:1	2:1	1,5	99,5	96,6	96,7	95,8	95,0
2	40	4,5	0,05	5:1	2:1	2,0	99,2	96,5	96,6	94,3	94,8
3	40	4,5	0,1	5:1	1,5:1	1,5	97,5	94,3	96,7	92,8	92,5
4	30	4,5	0,05	10:1	1,5:1	2,0	97,5	92,0	75,0	89,0	93,6
5	35	4,0	0,1	10:1	2:1	1,0	84,0	38,0	74,0	28,0	61,0
6	35	6,5	0,1	5:1	1,5:1	2,5	95,0	91,3	90,3	84,6	58,5
7	Conform condițiilor prototipului						74,3	68,3	83,5	39,8	53,5