



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **122664** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)

A62D 3/33 (2007.01)
B09B 3/00
C02F 1/62 (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01)
C01B 35/12 (2006.01)
A62D 101/43 (2007.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2016 03972	(72) Винахідник(и): Ріссанен Веса (FI)
(22) Дата подання заявки: 12.09.2014	(73) Володілець (володільці): ГЛОБАЛ ЕКОПРОУСЕС СЕРВІСІЗ ОЙ, Hämeenpuisto 44 A, FI-33200 Tampere, Finland (FI)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 29.12.2020	(74) Представник: Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 20135921	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 0 352 096, A2, 24.01.1990 US 4 687 373, A, 18.08.1987 US 7 419 604, B1, 2.09.2008 JP H11 47713, A, 23.02.1999
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12.09.2013	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: FI	
(41) Публікація відомостей про заявку: 11.07.2016, Бюл.№ 13	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 28.12.2020, Бюл.№ 24	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/FI2014/050700, 12.09.2014	

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ МЕТАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб осадження металевих відходів характеризується тим, що металевий відхід, який містить одну або більше розчинених солей металів, змішують із сполукою бору та рН, корегують до величини, при якій відбувається осадження у присутності ядер осадження, необхідних для утворення боратів металів.

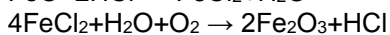
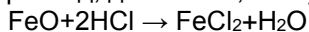
UA 122664 C2

Даний винахід відноситься до способу обробки металів, наприклад, металевих осадів. В даній заявці металеві осадки відносяться до будь-яких осадів та шлаків, які містять метал, що можуть розчинятися звідти та потрапляти в довкілля разом із водою. Цей метал може буди важким металом або іншим металом.

Травлення металів відноситься до способу видалення іржі та будь-якого невизначеного окисненого шару розчиненням у кислотах. Травленням забезпечується гомогенна поверхня, зокрема, у зварних швах, де гомогенний оксидний шар утвориться пізніше, зокрема, оксидний шар із Cr на нержавіючій сталі. При травленні зазвичай розчиняються залізо (Fe), хром (Cr), нікель (Ni) та молибден (Mo). Типова травильна ванна містить 2-4 % фторидної кислоти (HF) та 25-30 % нітратної кислоти (HNO₃). Травильна кислота може також містити хлоридну кислоту (HCl) та сульфатну кислоту (H₂SO₄). Також використовують травлення ортофосфатною кислотою (H₃PO₄) та як окислювального засобу також використовують перекис водню (H₂O₂). Зону з низьким вмістом хрому, утворену безпосередньо під оксидним шаром під час зварювання або інших робіт з гарячого формування, також видаляють травленням нержавіючої сталі.

Окрім кислотного травлення, є відомим та використовується електролітичне травлення, в якому сталеву смужку, яка потребує травлення, пропускають через розчин сульфату натрію, та свіжа сульфатна кислота, яка розчиняє оксиди з утворенням сульфатів, безперервно утворюється як результат анодної реакції. Цей спосіб є придатним, серед іншого, для безперервного травлення металеві смужки. Травильні кислоти регенерують низкою шляхів, такими як вакуумне випаровування, використання іонообмінних смол та осадження вапном (Ca(OH)₂). Також використовують електричне відокремлення у вигляді так званого електродіалізу, в якому розділові мембрани є проникними для кислот, але не для солей. Цей спосіб є вартісним. Інші способи включають, серед іншого, екстракцію рідина-рідина трибутилфосфатом (TBP).

При травленні завжди утворюється осад, який складається або з сульфатів важких металів та заліза, які розчиняються при травленні, або з їх оксидів. Зазвичай, осад утворюється, наприклад, для заліза, наступним чином:



Оксиген, необхідний для реакції, походить або з повітря, з нітратної кислоти, або переважно з перекису водню. В цьому відношенні травильна кислота регенерує сама по собі, і те саме використовують щодо інших металів, якщо переважною травильною кислотою є хлоридна кислота або фторидна кислота в комбінації з нітратною кислотою. Якщо травильна кислота є переважно сульфатною кислотою, або якщо вона присутня в достатній кількості, утворюються Fe₂(SO₄)₃ та Cr₂(SO₄)₃, а також NiSO₄. Від самого початку ці метали присутні у формі сульфатів, фторидів або нітратів, при цьому відповідні кислоти регенерують, в той час як ці сполуки заміщаються сильною сульфатною кислотою. В принципі при травленні HF+HNO₃ вся кислота регенерує сама по собі, і для окислення витрачають лише нітратну кислоту, а в системі HF+HNO₃+H₂SO₄ витрачають лише сульфатну кислоту. Сульфати можуть бути видалені кристалізацією, а/або HF та HNO₃ можуть бути видалені вакуумним випаровуванням (спосіб Outotec) та використані повторно.

Окрім травлення, металеві осадки та шлаки утворюються як відходи у різних промислових способах. При твердому хромуванні, наприклад, засоби для обробки металів вкривають хромом в гальванічному способі, який включає ванну з хромовою кислотою. Метали розчиняють у хромовій кислоті, яка використовується таким же чином, як описано у зв'язку з травленням вище. Подібні способи, які потребують згадки, також включають так звані способи декоративного покриття, наприклад, покриття чорним хромом та блискучим хромом, а також жовті, зелені, чорні та ін. пасивування. При гарячому цинкуванні метали також розчиняються та утворюють осадки та шлаки в розчинах для обробки. У промислових способах проблема довкілля внаслідок металевих відходів зазвичай вирішується також різними способами нейтралізації, де метою є переведення шкідливих металів до стану, який є якомога стабільним, шляхом їх зв'язування, наприклад, гіпсовим шламом або шлаком.

Існують чисельні патентні документи, які описують регенерацію травильних кислот, але лише декілька посилянь щодо того, як осадки, утворені з травильної кислоти, можна обробляти без перенесення їх до виробництва, які обробляють шкідливі відходи, або так званих спеціальним чином розроблених полігонів для відходів.

У Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol 234, Issue 1, pp 31-40, 2005 описують нейтралізацію травильного осаду вапном (Ca(OH)₂), обробленим при температурі 1400 °C та відновленим коксом до металевого сплаву.

В китайській заявці на патент CN01475325 A1 описують змішування травильного шламу з сировиною печі для випалювання цементу, утворюючи цементну речовину, яка більше не є шкідливою відповідно до китайських норм (у Фінляндії Cr^{6+} , який часто утворюється при виробництві цементу, необхідно обробляти Fe^{2+}).

5 В заявці на патент США 2006/0201822 A1 представлена нейтралізація травильної кислоти основами, випарювання води та розкладання солі при температурі $\sim 500^\circ\text{C}$. Летючі кислоти відновлюються, а метали перетворюються на оксиди.

У заявці на патент США 2008/0308423 A1 згадують, що боратну кислоту використовують з хлоргексидином як синергічного засобу в електролітному розчині для інгібування росту бактерій.

10 У заявці на патент США 2011/0162976 A1 згадують, що боратну кислоту використовують як каталізатора при електролітичному відновленні травильного розчину електролізом та ультразвуком.

У японській заявці на патент JP-1199370A1 описують стабілізацію свинцю, що міститься в зольному пилу, змішуванням борату лужних металів з доменним шлаком та додаванням засобу для обробки, отриманого таким чином, до зольного пилу зі сміттєспалювального заводу та додаванням води до суміші.

Kheifets, V. L.; Rotinyan, A. L.; Kozich, E. S.; Kalnina, E. N. представляють у Zhurnal Obshchei Khimii (1954), 24, 1486-90 одержання боратного комплексу в лабораторних умовах титруванням розчину сульфату нікелю з NaOH у присутності боратної кислоти (H_3BO_3).

20 Металеві осадки та шлами також зустрічаються у формі шкідливих відходів, що потребують очищення в ґрунті, часто в місцях, де використовували промислову діяльність описаного вище типу. Просочення деревини є іншою поширеною причиною металевих відходів в ґрунті, оскільки солі міді, хрому та арсену використовували у засобах для просочення. У водоймищах металеві відходи, які викликають забруднення ґрунту, можуть мати своє походження у викидах від паперової промисловості та в фарбах проти обростання на кораблях.

25 Тверді осадки або ґрунтові речовини характеризуються тим, що метал, який міститься в них, має тенденцію розчинятися внаслідок продукту осадів з відносно високою розчинністю. Отже, коли осад вступає в контакт з великими кількостями рідини, наприклад, внаслідок погодних умов, шкідливі метали вивільняються з водою у довкілля. Деякі осадки можуть погано відділятися, наприклад, внаслідок їх фізичних властивостей (наприклад, легкої ваги).

Метою даного винаходу є представлення способу, за допомогою якого розчинні металеві осадки або метали вже у розчиненій формі можуть осаджуватися у формі, яка є незворотно нерозчинною та, тим самим, не навантажує довкілля. Даний винахід відноситься, зазвичай, до способу обробки будь-яких металів, та, зокрема, металів, які є шкідливими для довкілля, таким чином, що їх переводять до форми, яка є на практиці незворотно нерозчинною, із сумішей, які також можуть містити інші сполуки, крім металів, що підлягають обробці. Зазначений метал може бути присутнім в низці сумішей, які характеризуються тим, що метал, якщо він не є вже розчинним, може розчинятися у воді та розповсюджуватися будь-де неконтрольованим чином.

40 Також метою даного винаходу є представлення способу, за допомогою якого шкідливі метали (важкі метали, інші метали) переводять до такої нерозчинної форми, у якій вони є стабільними та не призводять до ризику витоку до довкілля, при цьому їх можна обробляти, наприклад, місцево, та вони не потребують транспортування на далекі відстані до виробництва, на якому обробляють шкідливі відходи, для обробки та зберігання. Однак даний винахід також застосовується на виробництвах, які обробляють шкідливі відходи, для обробки осадів, шлаків, а також розчинів, які містять розчинені метали, переведені до них. Окрім відходів з металевих та сталевих виробництв, даний винахід також придатний для обробки металів у водоймищах для накопичування та зберігання відходів від гірничодобувної промисловості, а також металевих відходів з площ забрудненого ґрунту. Для досягнення цих цілей спосіб відповідно до даного винаходу переважно характеризується тим, що буде представлено в описовій частині п. 1 формули винаходу, що додається. Переважні варіанти здійснення даного винаходу будуть представлені в залежних пунктах формули винаходу, що додається.

Відповідно до даного винаходу метал перетворюється до твердого, практично нерозчинного (відносно наведеного металу) осаду комбінованою дією сполуки бору та pH, з використанням ядер осадження, утворених в іншій реакції осадження. Цією "іншою реакцією осадження", у якій утворюються відповідні ядра осадження, може бути осадження гідроксиду іншого металу, зазвичай, заліза, яке відбувається при більш низькому pH, ніж осадження гідроксиду металу, який досліджується, або у випадку заліза, вже утвореного борату металу. Ця інша реакція осадження, де утворюються ядра осадження, може також відбуватися поза сумішшю, в який відбувається фактичне осадження металу до нерозчинної форми; в цьому випадку отримані

ядра осадження, наприклад, борати того ж самого металу або іншого металу додають до цієї суміші ззовні.

Розчинені залізо та мідь також діють як пара таким чином, що коли присутня мідь, при збільшенні pH мідь починає осаджуватись у вигляді борату під впливом гідроксиду заліза, який вже утворився при більш низькому pH. Відповідно, осадження міді до борату починається під впливом борату міді. Відповідні пари металів або суміші декількох металів, які містять залізо, що утворює гідроксид при найменшому pH, можна використовувати відповідним чином.

Спосіб завжди потребує рідкої фази, в нормі води, у деякій формі. Сполука, яка містить один або кілька металів, що підлягають обробці (осадженню), може бути розчином, шламом або твердою сумішшю, яка містить воду. Якщо відхід, який містить метали, знаходиться у формі сухих твердих речовин, то його можна суспендувати у воді, або воду можна змішати з ним для збільшення вмісту води. Для будь-яких з цих сумішей, які можна назвати промисловою сумішшю, можна забезпечити умови, при яких утворюються ядра осадження в самій промисловій суміші, або вони можуть бути введені ззовні, як згадано вище.

В цьому контексті метали, що підлягають обробці, також відносяться до напівметалів, таких як сурма та арсен. Таким чином, даний винахід є придатним для очищення, наприклад, вод та ґрунту, забруднених арсеном.

Докладний опис винаходу

В принципі, будь-які розчинені метали можуть бути здебільшого видалені з розчинів лужним осадженням, тобто, у формі гідроксидів. Навіть можливо відокремлювати метали один від одного варіюванням pH, як проілюстровано нижче:

(наведений pH є оптимальною точкою осадження для ілюстративного іону металу)

Fe^{3+} pH 6,40 розчинність $5,8 \times 10^{-11}$ мг/л

Cr^{3+} pH 7,4 0,08 мг/л

Ni^{2+} pH 11,0 0,001 мг/л

(Ni^{2+} pH 6,4 500 мг/л)

Однак, лужне осадження не вирішує проблему як таку, оскільки метали легко повторно розчинюються з цих осадів.

В кислих умовах осадження металів взагалі є малоімовірним.

Відомо, що сполуки боратів є дуже слабкорозчинними. Добутки розчинності для сполук боратів безперечно не знайдені в літературі та сполуки боратів не утворюються простим змішуванням боратної кислоти та солі металу при нормальних умовах. Далі будуть наведені приклади аналогічних добуток розчинності для слабких кислот та металів:

арсенат $\text{Cd Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$, добуток розчинності K_{sp} при $+25^\circ\text{C}$ становить $2,2 \times 10^{-33}$,

добуток розчинності $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ $2,53 \times 10^{-33}$,

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $K_{\text{sp}}=2,05 \times 10^{-35}$,

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $K_{\text{sp}}=4,74 \times 10^{-32}$

Добуток розчинності визначається наступним чином для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ як прикладу:

$K_{\text{sp}}=[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3=2,9 \times 10^{-39}$ моль/л ($5,8 \times 10^{-11}$ мг/л), pH=6,4

У суміші боратної кислоти та, наприклад, сульфату нікелю та води, найнижчий вміст сульфату Ni становить 4,76 ваг. %; вміст боратної кислоти становить тоді 11,19 ваг. % та води 84,05 ваг. %. (Джерело: Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 3, Part 1, No. 362 [1414]). Помітно, що слабкорозчинні сполуки важких металів не можна отримувати лише змішуванням цих сполук разом при нормальній температурі. Однак, серед іншого, було описано, що борати Zn, Ni, Cr та Co існують та є дуже слабкорозчинними. (В посиланні Kirk-Othmer Vol 3, page 651, 1964 описують як Mn, Fe, Co, Ni, Cr осаджують боратною кислотою до слабкорозчинних форм.) Проте, умови, при яких відбувається осадження, не визначені.

Дуже ймовірно, що борати також діють чином, подібним до арсенатів та фосфатів тощо, хоча, здається, їх добуток розчинності не знайдені в літературі. Хоча фактичні солі боратів важких металів не утворюються, за винятком, у розплавленому стані або при високих температурах, ліганди, тобто, ланцюгові сітчасті сполуки, утворюються легко. Борати та боратна кислота є трьохвалентними, тому вони утворюють полімери, подібні AlCl_3 (The Development of Zinc Borate Production, by H. Emre Eltepe, Izmir Institute of Technology, 11/2004 Turkey).

Лабораторні тести чітко показали, що борати металів не можуть бути одержані лише перемішуванням реактивів разом, в той же час також потрібні умови постійного зростання pH з тим, щоб метали спочатку осаджувались у вигляді гідроксидів, кожний у своєму власному діапазоні осадження, та коли сполука бору, що вводять, буде присутня в цьому способі, вона прикріплювалась до гідроксидів при їх утворенні таким чином, що борати металів утворюються спільною дією pH та ядер осадження, які складаються з гідроксидів або вже утворених боратів.

Таким чином, механізм утворення боратів металів є комбінацією хімії та гідрометалургії: для початку хімічна реакція потребує ядра осадження, відоме з металургійних способів. Мабуть, це спостереження було раніше невідомим та було відкрито в зв'язку з цими експериментами. Це пояснює більшою частиною те, чому літературні дані у відношенні до отримання боратів металів такі недостатні.

Борати утворюються, коли концентрація підвищується та рН змінюється, а також після того, як були утворені відповідні ядра осадження в реакційній суміші та їх додали, щоб почати реакцію. Експерименти показали, що для більшості металів власний гідроксид металу не виступає як ядра. Замість цього, власні боратні ліганди металу виступають як ядер після того, як реакція спочатку почалась. У більшості випадків достатньо, щоб спосіб включав інший метал, для якого величина рН для осадження до гідроксиду є більш низькою, ніж рН для осадження гідроксиду металу, який передбачають борувати. Таким чином, гідроксид іншого металу відмінним чином виступає в ролі ядра осадження. Таким металом, наприклад, є залізо, яке осаджується навіть при відносно низькому рН.

Однак, це не завжди є таким простим. Кожний метал має вимірювану величину рН, при якій починається осадження до гідроксиду, та більш високу величину рН, при якій осадження є найсильнішим. Однак, для більшості металів гідроксиди починають повторно розчинятися, коли рН підвищується додатково. Таким чином, як ядра осадження слід обирати такий метал, осадження якого до гідроксиду відбувається при більш низькій величині рН, достатньо близькій до того металу, що підлягає боруванню, так, щоб не залишилось часу для повторного розчинення, або метал, для якого не відбувається повторне розчинення. Приклади останнього включають Fe, Cu, Ni та Cd. Залізо явно характеризується тим, що повторне розчинення відбувається, коли підвищується рН. Залізо також придатний в тому сенсі, що він вже міститься у великому числі сполук, що підлягають обробці. Таким чином, у промислових сумішах, рН яких поступово підвищується, або в яких рН підвищується за своєю природою, залізо, яке вже присутнє, можна використовувати як допоміжного засобу.

Лабораторні тести також показали, що коли розпочиналось утворення боратних лігандів будь-якого металу в розчині, вони утворювали ядра осадження для всіх металів, присутніх в концентраті. Отже, ядра осадження необхідні для способу та особливо важливі для початку реакції.

Якщо метали, що підлягають осадженню до боратів, не містять ніяких металів, придатних для утворення ядер осадження, або якщо лише один метал підлягає осадженню, ядра осадження можуть бути введені ззовні, зокрема, у формі вже утворених боратів.

У даному винаході було відкрито розчин для обробки шкідливих металевих осадів таким чином, що їх переводять переважним чином до повністю нешкідливої форми. Відповідно до даного способу концентрація підвищується та рН змінюється від 7 до 11,5 безперервним чином. Робочий діапазон може починатись від більш низької величини рН та закінчуватись більш високою величиною рН; іншими словами, він містить зазначений діапазон зміни рН. Підвищення може бути зупинено при величині рН, нижчій ніж 11,5, залежно від металів, що підлягають осадженню, присутніх в сполуці, що підлягає обробці.

Спосіб також включає інший варіант, в якому рН корегують постійно, якщо певний метал підлягає осадженню в борат. Таким чином, рН корегують до величини, при якій осадження в гідроксиди є найсильнішим, та забезпечується, щоб придатні ядра осадження були включені в реакцію. Якщо інші метали присутні в розчині, гідроксиди яких можна вважати придатними ядрами осадження, процес рН можна упорядкувати таким чином, щоб рН змінювався безперервним чином, поки він не досягне величини, при якій метал, що підлягає боруванню, осаджувався б найбільш сильно.

Коли борати осаджують з металу або металів, повторне розчинення, відоме з осадження гідроксидів або сульфідів, попереджують навіть, якщо рН продовжував збільшуватись. Це пояснюється добутками розчинності, які є надзвичайно низькими (10^{-32} ... 10^{-59}). Експерименти показали, що в верхньому зливів, відокремленому після осадження, вміст металів знаходиться на нульовому рівні, тому спосіб є дуже ефективним шляхом для осадження металів, зокрема, для вирішення проблем доквілля, або, наприклад, відновлення металів.

Досі метали відносились до лужноземельних металів, перехідних елементів (так званих власне металів) та постперехідних та інших металів, а також щонайменше урану з актинідів, хімічна поведінка всіх з них відповідала представленому вище.

Окрім них лужні метали та напівметали при осадженні поведуться так само, як згадані вище елементи. Однак незворотна нерозчинність не завжди може бути досягнута для лужних металів та напівметалів, але в деяких випадках боратний осад залишатиметься стабільним лише доти, поки не зміняться умови. Цей осад може стати стабільним різними шляхами, наприклад,

зв'язуванням його з гіпсовою суспензією або шлаком, або заливанням його з цементом до бетону, як пояснюватиметься додатково нижче.

У лабораторних умовах, з придатними ядрами, несподіваним чином арсен та сурма, серед інших напівметалів, були успішно боровані. Можна оцінити, що цей спосіб має особливо велике значення в цьому відношенні, оскільки, серед іншого, рівні As у водопровідній воді були значно зменшені, наприклад, в США та в Європі до 10 мкг/л, та, як планується, знижуватимуться далі до рівня 2 мкг/л. Лише в США за офіційними оцінками щорічні витрати на обробку сучасними методиками, як прогнозується, збільшаться з приблизно 270 мільйонів доларів до 2100 мільйонів доларів.

Осад або шлам, який містить металевий відхід, може в нормі бути присутніми у двох типових фазах. В рідинній фазі осад боратів металів лігандного типу може бути ізольованим від решти фази відокремлення верхнього зливу та верхнього зливу один від одного після обробки. В твердій фазі або фазі твердого типу, наприклад, як частини ґрунту, гіпсової суспензії або шлаку, відокремлення осаду також можливе, коли тверду фазу спочатку суспендують у придатну рідинну фазу. Також можливо використовувати оброблену тверду фазу або відокремлений боратний ліганд як такий, без суспендування, як інгредієнта у бетоні, та використовувати його таким чином. У будь-якому випадку борат, отриманий таким чином, є нерозчинним, а, наприклад, його зберігання не потребує ніяких особливих підтримуючих дій, наприклад, з точки зору контролю рН або тому подібного.

Таким чином, даний винахід представляє спосіб, який є недорогим з точки зору витрат на обробку та дуже ефективним для обробки металів та шкідливих для довкілля металів та важких металів у нешкідливу форму.

Сполукою бору, що підлягає використанню, може бути придатна гідроксисполука бору, або сполука, яка містить бор як оксианіону. Прикладом першого є кислоти бору (оксикислоти), зокрема, боратна кислота H_3BO_3 . Прикладом останнього є боратні солі, зокрема, борати лужних металів, такі як бура. Боратна кислота H_3BO_3 є найбільш поширеною кислотою бору та недорогою хімічною сполукою для осадження, яка здатна утворювати слабкорозчинні осади з гідроксидами металів. Бура (борат Na), в свою чергу, є частою формою бору, діючою таким же чином. Подальші зміни умов, такі як зміни рН, також не можуть впливати на осад, оскільки гідроксиди металів є незворотними осадами зі сполуками бору, осади яких утримуються разом ОН-групами. Деякі сполуки бору, в яких бор є зв'язаним з киснем, мають тенденцію до утворення ланцюгів або сіток за допомогою гідрогенових зв'язків, утворених гідроксигрупами. Осад представляє собою борат, з яким зв'язується метал, що підлягає відокремленню.

В перерахунку елементного бору на металевий еквівалент сполуку бору переважно використовують в молярному співвідношенні від 3:2 до 3:1, в залежності від необхідної швидкості видалення та хімічної структури утвореного осаду. Таким чином, бор переважно використовують в молярному співвідношенні від 3:1 до 6:1 на двохвалентний метал.

У Kirk-Othmer, Vol. 3, pp. 651, від 1964, описують, що борати важких металів утворюються при лужних умовах та що вони є дуже слабкорозчинними. Наразі знаючи, однак, що гідроксиди цих металів, гідроксиди яких самі по собі є слабкорозчинними, осаджуються в лужних умовах, авторами були представлені в дійсному винаході умови з різним рН та достатнім часом для завершення цих реакцій для утворення дуже слабкорозчинних боратів.

Даний винахід включає отримання промислової суміші з достатньою кількістю води, додавання сполуки бору до цієї суміші та підвищення рН цієї промислової суміші до необхідної величини або безперервно з гідроксиосадженням одного або декількох металів, що підлягають обробці. Нарешті, воду відокремлюють від твердих речовин, а тверді речовини, що містять борат металу в нерозчинній формі, піддають остаточному видаленню або подальшій обробці.

Однак можливо отримати промислову суміш, в якій рН підвищується сам по собі, без корекції рН ззовні.

У переважному варіанті здійснення вона забезпечується змішуванням металевого осаду з цементом або бетоном. Таким чином, необхідно використовувати реакційні суміші цементу при утворенні дуже слабкорозчинних боратів металів. Коли цемент або бетон твердіють, то вивільняється гідроксид кальцію, рідина стає лужною, а метали, що підлягають обробці, такі як важки метали, спочатку перетворюються на гідроксиди, а потім, з часом, на борати, які є дуже слабкорозчинними. Далі описуватимуться реакції відповідно до бетону, що містить цемент.

Коли цемент твердіє, то відбувається гідратація силікатів Ca; іншими словами, вміст води в бетоні зменшується при твердінні; в той же час вапно розчинюється з трикальцію силікату (C_3S), та цей силікат перетворюється до дикальцію силікату (C_2S) + $Ca(OH)_2$. Пізніше вапно перетвориться на $CaCO_3$, але це займе десятиріччя. В протилежність карбонування

відбувається відносно швидко на поверхні бетону за допомогою діоксиду карбону, що міститься в атмосфері.

Типове співвідношення вода/цемент в бетоні становить 0,3-0,45; в ідеалі воно повинно бути 0,24, оскільки ця кількість води поглинається при гідратації цементу. При співвідношенні вода/цемент 0,24 було б малоймовірно виготовляти бетон, за винятком використання так званого верстату для зачищення слябів з порожньою серцевиною. В сучасному бетоні вміст цементу становить, зазвичай, 300 кг/м³, а співвідношення вода/цемент становить 0,35. Відповідно до стандартів, бетон сягає своєї проектної міцності впродовж 28 днів при нормальній температурі +20 °С. Таким чином, поглинання води в процесі гідратації становитиме 60 % = 0,6 × 0,24 = 0,144 × (0,35 - 0,11) × 300 = 61,8 кг води на м³ бетону. Кінцевий вміст вільної води становитиме 0,35 - 0,24 = 0,11 × 300 = 33 кг на м³ бетону. Теоретично, кількість води розділяють навпіл. Однак також є вода, яку видаляють випаровуванням. Таким чином, концентрація також збільшуватиметься. Наприклад, коли сухий вміст травильного осаду становить, зазвичай, 11-12 %, кількість бетону 61,8 15 × 1,1 = 68 кг на м³ могла бути легко додана на м³ бетону.

Розрахунок вище виконано для нормального портланд-цементу. Однак, наприклад, травильний осад містить 88 % води, з якої приблизно 30 % є кислотою (HF + HNO₃), та ця кислота підлягає нейтралізації вапном, вивільненням з бетону, або вапном, що необхідно додати окремо. Отже, ця вода має вміст кислоти приблизно 18 кг = ~300 моль, яку необхідно нейтралізувати вапном (Ca(OH)₂) у кількості 150 моль = 11,1 кг. З бетону із вмістом C₃S 45 % вапно вивільняється в кількості 33 кг та ~20 кг/м³, у випадку 60 % гідратації. Помітно, що навіть в цьому відношенні можливо додати 68 кг оксидного осаду на м³ бетону, як заплановано. Крім того, осад містить солі металів приблизно в кількості 1000 мг/л = 68 г на максимальну кількість осаду, яка не є значущою в цьому розрахунку.

Також відома велика кількість інших цементів, таких як пуцоланові цементи та суперсульфатні цементи, а також алюмінатні цементи. Цікавою галуззю даного винаходу є алюмінатні цементи, які використовують для виготовлення вогнестійких конструкцій (наприклад, вогнетривкої кладки). Алюмінатні цементи сягають своєї кінцевої міцності, коли їх "підпалюють" при достатньо високій температурі. При їх змішуванні з важкими металами та сполуками бору отримують оригінальні повністю нерозчинні борати металів.

Пуцоланові цементи, в свою чергу, є такими, що вони "поглинають" вапно замість розчинення у воді, подібно до портланд-цементів. Пуцоланові цементи поглинають воду таким же чином, як і портланд-цементи; реакція являє собою $CS + Ca(OH)_2 \rightarrow CS_2$ (ця примітка є системою кодів, що використовуються хіміками з виробництва цементу для запобігання написання складних хімічних формул).

По мірі продовження гідратації рН поступово перетворюється на лужну до величини 11,5. При величині рН 6,4 розчинене залізо вже є осадженим та зв'язує більше води, коли він перетворюється на форму Fe(OH)₂ та Fe(OH)₃. Як описано вище, залізо спочатку утворює ядро осаду для інших металів, які разом із сполукою бору утворюють сітчасті сполуки. Ці сполуки утримуються разом гідрогеновим зв'язком між -ОН-групами лише таким же чином, як відбувається при виготовленні паперу, та формуються зазначені сітчасті ліганди. Ці ліганди, таким чином, є достатньо нерозчинними після того, як їх зневоднювали до певного рівня.

Утворені ліганди є вимірюваними за тим фактом, що осад важкого металу та сполука бору разом утворюють продукт, який є в'язким у порівнянні зі звичайним осадом важких металів. У даному винаході, зазвичай, використовують сполуку бору (розраховану у вигляді боратної кислоти) в молярному співвідношенні від 1,5:1 до 2:1 до оксиду металу та/або розчиненої солі металу. Типовою кінцевою сполукою є, наприклад, Me[B₃O₄(OH)₃], в якій Me = Fe, Co, Mo або Ni, або Me₂[B₃O₄(OH)₂]₃, в якій Me = Cr. Потребується декілька годин для утворення сполук, і це помітно у вигляді значного підвищення міцності пасти лігандного типу.

Даний винахід не обмежений представленими вище прикладами, але може бути модифікованим в межах об'єму формули винаходу.

Даний винахід ілюструватиметься наступними прикладами.

Приклад 1

У місці відновлення забрудненої ґрунтової площі брали зразок ґрунту в точці, яка відповідно до попередніх досліджень представляла найбільш забруднену площу. Випробувальну порцію відокремлювали від зразку та осаджували відповідно до стехіометричних розрахунків на основі загального вмісту металу зразку у попередньому дослідженні. Після осадження випробувальну порцію сушили та аналізували. Метали, які містились у зразку, та їх вміст вимірювали з використанням акредитованої лабораторії перед осадженням та після осадження. Виявилось, що були осаджені відомі важкі метали та інші метали, та у подвійному випробуванні на струшування ніякого вимірюваного вмісту їх більше знайдено не було. Крім того, навіть до

здивування було знайдено, що деякі напівметали, такі як As та Sb, також стали нерозчинними. Це було так само, як з ртуттю, який в нормі вважається проблематичним: він також осідав до нерозчинної форми. Якщо б ці результати оцінювали пізніше, то можна було б заявити, що в кінці це взагалі не було дивним: бетон містив загалом 15 різних металів та в такий придатний композиції, що нові ядра осадження були постійно доступними для наступних металів в способі відразу після того, як він почався. В цьому випробуванні чітко була помітна значущість коректного використання ядер осадження. Навіть селен, що був присутнім в бетоні, осаджувався до нерозчинної форми, хоча в нормі його класифікують як неметалевий. Однак відомо, що так званий сірий алотроп селену поводить себе як метали (проводить електрику та тепло), та за допомогою деяких термічних способів інші алотропи селену також можуть перетворюватись на сіру форму.

Приклад 2

Воду з високим вмістом сульфатів та таку, що містить декілька металів, в тому числі Mg, Ni, Al, Mn та Fe як іонів у формі розчину, pH 5,65, спочатку обробляли сполукою бору при додаванні боратної кислоти. Внаслідок буферної здатності води pH змінювався лише незначно, до величини 5,5.

Потім pH поступово підвищували з використанням NaOH, при цьому відбувалось осадження. Яскравий верхній злив, pH якого складала 10,5-11, відокремлювали з води, в той час як осад залишався в нижньому злив. З нижнього зливу виміряли наступний вміст, серед іншого (концентрація/відновлення з вихідної величини):

Mg²⁺: 119 мг/л/-48 %; Ni²⁺: 0,484 мг/л/-84 %; Al³⁺: 0,018 мг/л/-98 %; Ni²⁺: 0,13 мг/л/-99,9 %; Fe^{2+/3+}: 0,065 мг/л/-94 %.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб осадження металевих відходів у формі боратів металів, який **відрізняється** тим, що відходи, які містять розчинені солі металів, змішують зі сполукою бору, та pH корегують до величини, при якій відбувається осадження у присутності ядер осадження, необхідних для утворення боратів металів, причому pH корегують із поступовим підвищенням для осадження двох або більше металів, що містяться у відходах у формі боратів, при цьому спосіб включає: забезпечення ядер осадження, утворених в іншій реакції осадження або шляхом осадження спочатку першого металу до гідроксиду металу при першому pH для утворення ядер осадження, що відбувається при більш низькому pH, ніж осадження другого металу до гідроксиду, або шляхом додавання борату металу, що виступають як ядра осадження, та використання ядер осадження для осадження другого металу у формі борату при більш високому другому pH та використання борату другого металу як ядер осадження для осадження щонайменше першого металу у формі борату.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що зазначені ядра осадження утворюються в результаті підвищення pH.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що відходи та сполуку бору змішують з цементом або бетоном з утворенням суміші, pH якої поступово підвищується під впливом реакцій, які відбуваються в суміші.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що pH підвищують або він підвищується до величини 11,5.
5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що pH підвищують або він підвищується від величини 7.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 3-4, який **відрізняється** тим, що відходи знаходяться у формі гідроксидів металів, осаджених лугами, а осаджувальні луги одержують у результаті реакції твердіння гідралічного цементу.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що відходи знаходяться у формі осаду та/або розчинених солей, які містяться в осаді, наприклад, у розчині травильної кислоти, у формі осаду та/або розчинених солей, що містяться в осаді або в ґрунті.
8. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що цемент, який гідралічно твердіє або вивільняє вапно, або зв'язується з вапном при твердінні, або є цементом, який активується лугами, наприклад шлаковим цементом.
9. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що речовиною, яка гідралічно твердіє, є портландцемент, алюмінатний цемент або пуцолановий цемент.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 7-9, який **відрізняється** тим, що металеві відходи змішують у бетоні разом зі сполукою бору, такою як бура та/або борна кислота.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що сполуку бору, таку як бура та/або борна кислота, примішують до відходів, заздалегідь перед корекцією рН або змішуванням у бетоні.