



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00084

(22) Data de depozit: 06.02.2012

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DIN ORADEA,
STR.UNIVERSITĂȚII NR.1, ORADEA, BH,
RO

(72) Inventatori:
• GAVRIȘ GEORGETA,
STR. STRUGURILOR NR.28, ORADEA, BH,
RO;
• STĂNĂȘEL OANA DELIA,
STR. BEIUȘULUI NR. 8, ORADEA, BH, RO

(54) METODĂ DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE
PLUMB DIN SOLUȚII REZIDUALE

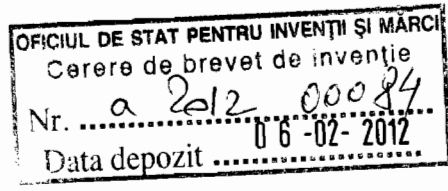
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de epurare a unor soluții reziduale, pentru recuperarea ionului de plumb divalent. Metoda conform invenției constă din extragerea ionilor de plumb din soluții reziduale, apoase, cu o concentrație de ioni de plumb de 40...1000 mg Pb²⁺/L, cu o soluție 0,5 M de acid oxalic în exces de 10...22%, la pH de 4,5...5,5, cu separarea și uscarea oxalatului de plumb anhidru, cristalizat, care, în continuare, este

supus descompunerii termice la o temperatură de 320°C, din care rezultă oxidul de plumb divalent, având stabilitate chimică la agenți atmosferici și puritate ridicată.

Revendicări: 2
Figuri: 3





Titlul invenției

METODĂ DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE PLOMB DIN SOLUȚII REZIDUALE

Descrierea invenției

Domeniul tehnic

Invenția se referă la o metodă de epurare recuperativă a ionului de plumb divalent din soluții reziduale ale industriei galvanice în special, sau din alte procese industriale generatoare de soluții reziduale cu ioni de plumb divalent, întrucât industria galvanică, industria electrotehnică și ramurile conexe acesteia, folosesc intens tehnologia de acoperire electrochimică cu plumb, din care rezultă ape de spălare cu conținut scăzut de plumb, dar și soluții reziduale cu o concentrație ridicată de plumb, pentru care se impune tratarea și recuperarea plumbului.

Stadiul tehnicii

În literatura de specialitate există și se cunosc diferite metode și procedee de epurare și extragere a ionului de plumb divalent din soluții reziduale prin precipitare chimică, sub formă de precipitate amorfe, cu agenți de precipitare clasici: NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ 10%, Na₃PO₄, cu sau fără agenți de coagulare și floclare chimică-săruri de fier, săruri de aluminiu și adjuvanți de coagulare.

Concentrațiile inițiale ale ionului de plumb s-au măsurat într-un domeniu larg de valori, cuprinse între 40-1000 mg Pb²⁺/L, legislația de mediu impunând obligativitatea tratării soluțiilor reziduale și controlul concentrației ionului de plumb în conformitate cu SR ISO 8288-2002.

Dezavantajele reținerii plumbului prin metodele de precipitare chimică sunt în legătură cu starea amorfă obținută, neuniformitatea de compoziție a formelor extrase, volumul mare al precipitatului sării de plumb, viteza de decantare, filtrare și spălare redusă, instabilitatea chimică la agenți atmosferici urmată de trecerea precipitatului extras în forme solubile, poluante pentru sol și ape.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la stabilirea condițiilor optime ale epurării soluțiilor reziduale cu ioni de plumb divalent, în concentrație de 40-1000 mg Pb²⁺/L, rezultate de la operația de plumbuire electrochimică în mediu de acid azotic și azotat de sodiu, în scopul valorificării plumbului sub formă de oxalat de plumb, concomitent cu rezolvarea problemelor de protecția calității mediului conform legislației.

Metoda de epurare recuperativă a ionului de plumb din soluții reziduale conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că, ionul metalic este extras și recuperat sub formă de oxalat cristalizat anhidru de plumb, cu un randament de extragere de 98,88% în condiții optime de pH, cuprinse în intervalul 4,5-5,5 unități pH, la un exces moderat de 10-22% acid oxalic ca reactiv de precipitare, la temperatura mediului 20 °C, concentrația reziduală a ionului de plumb rămas după extragere în soluțiile deversate fiind sub 1mg Pb²⁺/L, iar pentru obținerea oxidului de plumb divalent se face o descompunere termică joasă a oxalatului de plumb, la temperatura de 320°C.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile:

- fig.1, dependența gradului de extragere a plumbului de excesul de acid oxalic;
- fig. 2, spectrele FT-IR ale oxalatului de plumb obținut;
- fig. 3, curbele TG, DTG, DTA, T pentru oxalatul de plumb obținut.

[Handwritten signature]

Metoda de lucru

Se utilizează soluții și reactivi de calitate Merck, Amex, Fluka, în concentrații determinate: azotat de plumb 1000 mg Pb/L și acid oxalic 0,5M în rapoarte bine definite, la o temperatură și pH bine determinat, sub continuă agitare, timp de 10-15 minute.

Precipitatul cristalin de oxalat de plumb obținut este decantat, filtrat, spălat și uscat.

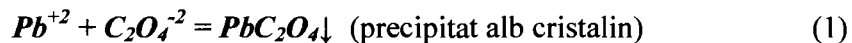
Analiza chimică a concentrației ionului de plumb și a produsului recuperat –oxalatul de plumb - s-a făcut prin tehnici de analiză adecvate: titimetric, spectrofotometrie de absorbție atomică cu flacără, analiză spectrală FT-IT, analiză termogravimetrică și termodiferențială.

Concentrația ionilor de plumb s-a determinat complexometric prin titrare cu complexon III 0,05M, în soluție tampon amoniacală de pH=10, față de indicatorul Eriocrom negru T (erio T) și prin absorbție atomică pe un spectrofotometru Thermoelectron M Serie M5 Dual, în conformitate cu SR ISO 8288-2002. Toate soluțiile necesare analizelor chimice au fost soluții volumetriche de factor F=1. Filtratele și apele de spălare rezultate după recuperarea oxalatului de plumb s-au neutralizat cu soluție de lapte de var 10% până la atingerea valorii de pH 8,5-9, conform legislației de mediu.

Parametrii și condițiile tehnice pentru măsurători de precizie ale concentrației inițiale și finale ale cationului de plumb în cazul spectrofotometrului Thermoelectron M Serie M5 Dual au fost: L-217,0 nm, flacără aer-acetilenă: 15,7mm (înălțimea flăcării), debit de acetilenă 0,9L/min, numărul de citiri: 3.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a făcut pe un derivatograf tip Pauluk&Paulik&Erdely C 1200 MOM Ungaria, iar analiza FT-IR pe un spectrofotometru Jable Jasco.

Condițiile optime de epurare recuperativă a ionilor de plumb sub formă de oxalat de plumb s-au stabilit pe bază experimentală, urmărindu-se influența diferiților parametri de proces: pH, doza de acid oxalic, temperatura, asupra gradului de extragere a plumbului.



Eficiența recuperării cationului s-a calculat folosind formula:

$$\alpha, \% = \frac{C_{i,Me^{2+}} - C_{f,Me^{2+}}}{C_{i,Me^{2+}}} \cdot 100 \quad (2)$$

în care:

α - gradul de recuperare, în procente, %;

$C_{i,Me^{2+}}$ - concentrația cationului de plumb, în [mg Pb²⁺/L], înainte de precipitarea cu acid oxalic;

$C_{f,Me^{2+}}$ - concentrația cationului de plumb, în [mgPb²⁺/L], după precipitarea ca oxalat.

Datele experimentale referitoare la dependența gradului de extragere de valoarea pH-ului sunt redată în tabelul 1.

Influența pH-ului

În tabelul 1 este redată dependența gradului de extragere a plumbului de pH-ul masei de reacție la 20 °C la un exces de 10% acid oxalic, timp de reacție 10 minute, sub agitare mecanică, 300 rot/min.

Valorile de pH ale masei de reacție au fost măsurate în domeniul de pH: 1,0-6,5.

28

Conținutul de plumb rămas după precipitarea chimică s-a controlat și prin metoda complexonometrică. Rezultatele sunt apropiate de cele obținute prin metoda absorbției atomice cu flacăra. Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Dependența gradului de extragere a plumbului de pH

No. Exp.	pH	Absorbanță	Pb ⁺² final [mg/L]	RSD (%)	α (%)
1	6,5	0,185	1,090	0,3	98,88
2	5,5	0,185	1,090	0,3	98,88
3	4,5	0,185	1,090	0,3	98,88
4	3,5	0,296	1,768	0,6	98,23
5	2,5	0,296	1,768	0,6	98,23
6	1	0,3	1,790	0,6	98,21

Eficiența recuperării plumbului ca oxalat de plumb anhidru cristalizat crește ușor cu creșterea valorilor de pH.

Gradul de recuperare al oxalatului de plumb crește cu 0,67% de la pH=1 la pH=4,5 unde atinge valoarea maximă 98,88%. În domeniul de pH 4,5-6,5, gradul de recuperare rămâne constant la valoarea sa maximă. În concordanță cu aceste rezultate se consideră valoarea optimă de pH pentru precipitarea plumbului ca oxalat de plumb: pH= 4,5-5,5.

Influența excesului de reactiv

Datele experimentale privind dependența gradului de extragere a ionului de plumb divalent de excesul de acid oxalic sunt redate în fig.1

Din aspectul graficului prezentat în figura 1 rezultă că gradul de recuperare a ionului de plumb este îmbunătățit prin creșterea excesului de reactiv de precipitare. Pentru un exces de reactiv de 100%, eficiența eliminării și recuperării plumbului crește numai cu 0,26%, iar valoarea finală a gradului de recuperare a plumbului este de 99,12%. Valoarea de 0,26%, se poate considera nesemnificativă pentru proces.

Din rezultatele obținute rezultă că excesul optim de reactiv de precipitare pentru precipitarea plumbului se află în intervalul:10-22% acid oxalic 0,5M, iar gradul de recuperare este 98,88%.

Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra gradului de recuperare a plumbului la 20, 40 și 70-80°C, pH optim și exces optim de reactiv este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2. Dependența gradului de extragere a plumbului de temperatură

no.	T, °C	α, %
1	20	98,88
2	40	98,88
3	70 - 80	99,20

Din valorile prezentate în tabelul 2 rezultă că în cazul precipitării la 70-80°C, influența temperaturii asupra gradului de recuperare este nesemnificativă și nejustificabilă din punctul de vedere al economicității metodei de epurare recuperativă.

Recuperarea plumbului sub formă de oxalat de plumb cristalizat este avantajoasă, atingând un grad de extragere de 99,2% la 70-80°C. Din punct de vedere tehnic poate fi

Signature

considerat un proces eficient, condus la temperatura mediului de 20°C și un randament de recuperare de 98,88%.

Pentru concentrațiile ionului de plumb de 40, 400, 800 mg Pb⁺² /L, cuprinse în intervalul analizat de valori: 40-1000mg Pb⁺²/L, condițiile de precipitare, decantare filtrare și spălare sunt identice, iar valorile parametrilor de lucru sunt aceleași: pH =4,5-5,5, excesul de acid oxalic: 10-22% față de necesarul stoichiometric, temperatura de lucru 20°C. Gradul de extragere maxim realizat atinge valoarea 98,88% pentru fiecare caz în parte.

Pentru realizarea unui grad maxim de extragere a ionilor de plumb divalent sub formă de oxalat de plumb cristalizat anhidru din soluții reziduale este necesar să se realizeze următoarele condiții optime ale metodei de epurare recuperativă: pH=4,5-5,5, excesul de acid oxalic, E =10-22%, temperatura, T =20°C. În aceste condiții, gradul de extragere –recuperare a ionilor de plumb atinge valoarea maximă, α=98,88%.

Analiza chimică a oxalatului de plumb

O cantitate bine determinată din produsul spălat și uscat s-a dizolvat la cald într-o soluție de acid azotic c.p.1:2. Din soluția obținută plumbul s-a determinat complexometric cu complexon III 0,05M în prezență de ErioT și în mediu tampon amoniacal, iar anionul oxalat s-a determinat permanganometric în mediu de acid sulfuric.

Datele obținute privind compoziția chimică a oxalatului de plumb sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3. Compoziția chimică a produsului separat

PbC ₂ O ₄	Pb ⁺² , (%)	C ₂ O ₄ ⁻² , (%)
Teoretic	70,18	29,82
Practic	69,41	30,02
	69,38	30,04

Valorile procentuale obținute corespund formulei chimice a oxalatului de plumb anhidru:

PbC₂O₄

Analiza spectrală FT-IR

Spectrul FT-IR a produsului extras, obținut prin metoda epurării recuperative propusă, confirmă și el prezența grupării oxalat în formula produsului analizat. Datele privind structura compusului obținut prin analiza FT-IR, folosind un spectrometru Jable Jasco, sunt prezentate în fig.2.

Analiza spectrului IR este reprezentativă pentru anionul oxalat, între numerele de undă specifice compusului studiat. Vibrația de la 99 cm⁻¹ corespunde legăturii C-C. Liniile spectrale cuprinse între 1650-1200 cm⁻¹ sunt atribuite benzii de vibrație corespunzătoare legăturilor C=O și C-C. Ultima bandă de vibrație este foarte largă datorită legăturii O-H. Se pot vedea în spectru deformațiile legăturilor δ_{H-O-H} între 1700-1640 cm⁻¹ și δ_{O-H} de la 1450 la 1210cm⁻¹.

Analiza termică

Derivatograma oxalatului de plumb este prezentată în fig.3, în care:

- TG reprezintă variația greutății probei analizate cu temperatura T,
- DTG reprezintă derivata funcției TG,
- DTA reprezintă derivata efectului termic A, cu temperatura.

Descompunerea termică a oxalatului este prezentată în următoarea ecuație de reacție:



Din fig. 3 se observă că domeniul de temperatură în care are loc procesul termic corespunde ecuației (3).

Datele obținute pe baza derivatogramei arată că oxalatul de plumb corespunde formei anhidre: PbC_2O_4 , conform rezultatului analizei chimice și spectrale.

Descompunerea oxalatului de plumb s-a făcut la 350°C , când se formează oxid de plumb PbO , împreună cu CO_2 și CO , gaze care părăsesc sistemul. În acest fel este posibilă obținerea oxidului de plumb în stare curată, fără impurități. Curbele T, TG, DTG și DTA pentru oxalatul de plumb sunt prezentate în fig. 3 și corespund calitativ și cantitativ compusului PbC_2O_4 , la fel ca rezultatele analizei chimice.

Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:

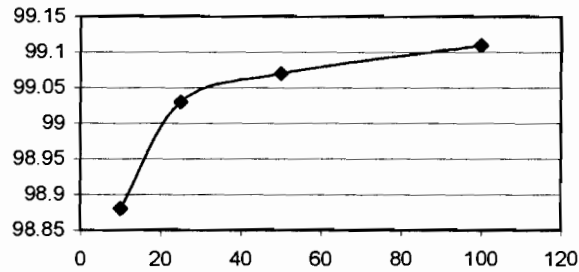
- se folosește ca reactiv de precipitare acidul oxalic, ieftin și accesibil
- timpul necesar obținerii oxalatului de plumb cristalin este considerabil redus comparativ cu precipitarea formelor amorfe ale sărurilor de plumb cunoscute
- vitezele de decantare, filtrare și spălare ale precipitatului sunt net superioare comparativ cu formele amorfe folosite în alte metode
- volum considerabil redus al precipitatului cristalizat
- puritate înaltă a oxalatului de plumb
- formă cristalină și anhidră a produsului recuperat
- stabilitate chimică la agenți atmosferici (umiditate, căldură, lumină, bioxid de carbon)
- apele de filtrare, spălare sunt neutralizate cu lapte de var până la pH 8,5-9, iar concentrația remanentă a ionilor de plumb este sub 1mg/L conform SR ISO 9822.

Revendicări

1. Metoda de epurare recuperativă a ionului de plumb din soluții reziduale apoase cu ioni de plumb divalent cu o concentrație a ionului de plumb cuprinsă între 40-1000 mg Pb^{2+}/L , **caracterizată prin aceea că**, în scopul protejării calității și protecției mediului ambiant cu respectarea legislației de mediu, soluțiile apoase uzate sunt tratate la temperatura camerei, 20°C, sub agitare mecanică timp de 10 minute cu o soluție de acid oxalic de concentrație 0,5 M, în exces de 10-22% față de necesarul stoichiometric al reacției de precipitare între cationul de plumb și anionul oxalat, la un pH cuprins între 4,5-5,5 unități pH, urmată de decantarea, filtrarea, spălarea cu apă distilată și uscarea la temperatura ambiantă a oxalatului de plumb anhidru, cristalizat, atinge un randament de obținere a oxalatului de plumb anhidru de 98,88% .
2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, oxalatul de plumb anhidru cristalizat este supus operației de descompunere termică joasă, la 320°C, când se obține oxidul de plumb divalent cu utilizări multiple: pigment anorganic, catalizator în industria de sinteză organică, obținerea de săruri anorganice etc.

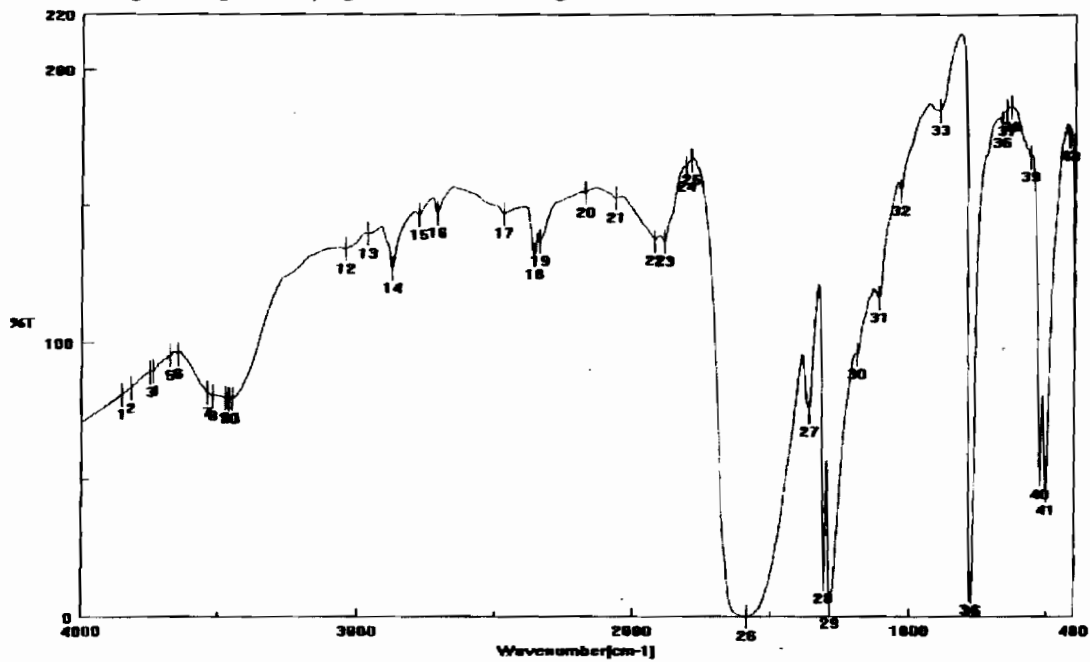
Desene explicative

α , grad de extragere, %



Exces acid oxalic%

Fig.1. Dependența gradului de extragere a Pb^{2+} de excesul de acid oxalic



Date/Time 05.10.2007 10:54
Operator
File Name Memory#2
Sample Name PbAc
Comment

1: 3851.15, 80.9680	2: 3818.36, 83.2966	3: 3748.94, 89.1521
4: 3739.40, 89.6413	5: 3675.68, 95.2252	6: 3647.70, 95.8283
7: 3541.63, 81.7864	8: 3521.38, 80.4342	9: 3477.03, 79.8008
10: 3454.49, 79.4452	11: 3460.99, 79.5451	12: 3043.12, 134.1548
13: 2964.05, 139.6450	14: 2875.34, 127.1123	15: 2778.92, 146.3944
16: 2713.35, 147.1213	17: 2472.29, 147.0308	18: 2380.44, 132.1303
19: 2341.16, 136.9703	20: 2176.27, 154.5372	

Fig. 2. Analiza spectroscopică în infraroșu a oxalatului de plumb

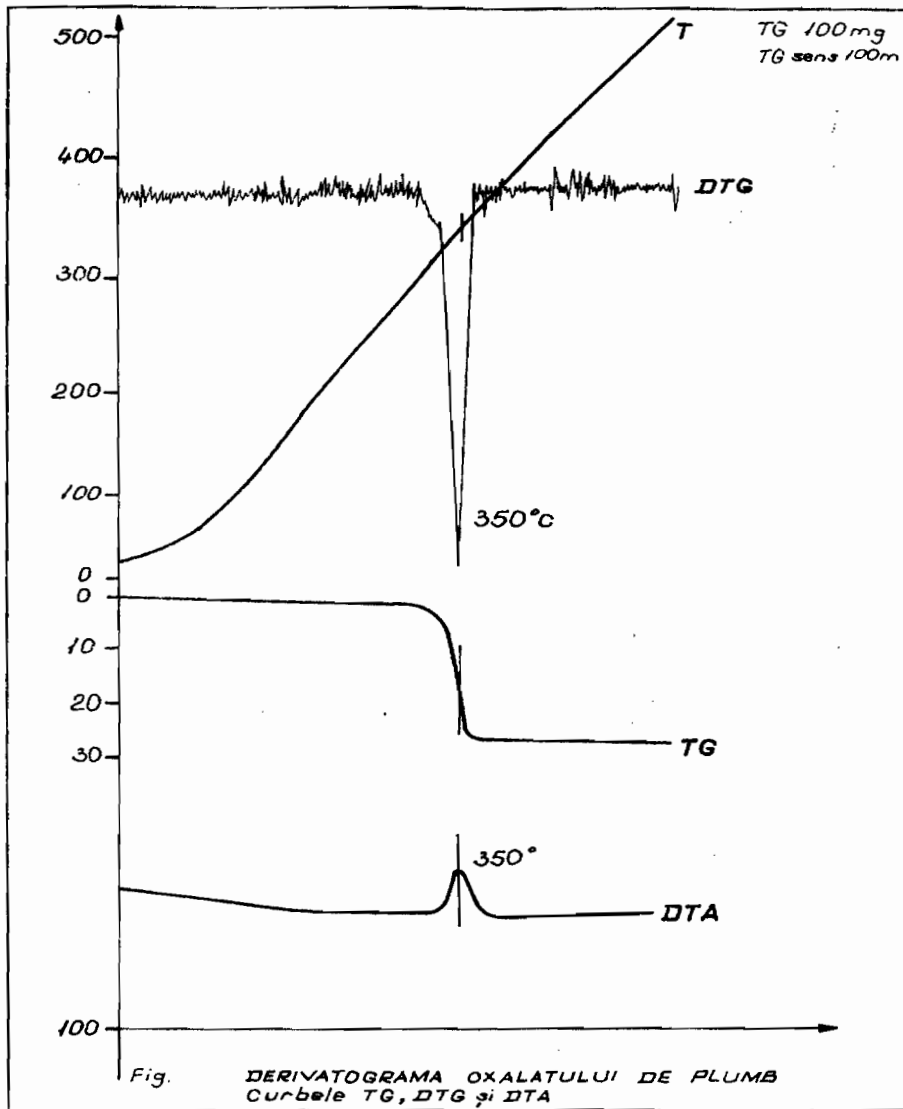


Fig. 3. Derivatograma oxalatului de plumb

Alpaca