



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00084**

(22) Data de depozit: **06.02.2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2014** BOPI nr. **10/2014**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RU 2237735 (C1); CN 103022594 (A)**

(54) **METODĂ DE RECUPERARE A IONULUI DE PLUMB DIN  
SOLUȚII REZIDUALE APOASE**



# RO 128731 B1

1 Inventția se referă la o metodă de recuperare a ionului de plumb divalent din soluții  
reziduale ale industriei galvanice, în special, sau din alte procese industriale, generatoare  
3 de soluții reziduale cu ioni de plumb divalent, întrucât industria galvanică, industria electro-  
tehnică și ramurile conexe ale acestora folosesc intens tehnologia de acoperire electro-  
5 chimică 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 impun tratarea și recuperarea  
7 plumbului.

În literatura de specialitate, există și se cunosc diferite metode și procedee de  
9 epurare și extragere ale ionului de plumb divalent din soluții reziduale, prin precipitare  
chimică, sub formă de precipitate amorfe, cu agenți de precipitare clasici: NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
11 Ca(OH)<sub>2</sub> 10%, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cu sau fără agenți de coagulare și floculare chimică, cu săruri de  
fier, săruri de aluminiu și adjuvanți de coagulare.

13 Concentrațiile inițiale ale ionului de plumb s-au măsurat într-un domeniu larg de  
valori, cuprinse între 40 și 1000 mg Pb<sup>2+</sup>/L, legislația de mediu impunând obligativitatea  
15 tratării soluțiilor reziduale și controlul concentrației ionului de plumb, în conformitate cu SR  
ISO 8288-2002.

17 Din **RU 2237735 C2**, se cunoaște un procedeu de obținere a plumbului metalic, care  
constă în recuperarea și rafinarea plumbului. Procedeu constă în procesarea concentratului  
19 de plumb, pentru a se obține compușii plumbului, și tratarea termică a acestora, la  
200...600°C. Procesarea concentratului constă în tratarea cu acid azotic 4 N, pentru a se  
21 obține o soluție la care se adaugă acid oxalic și amoniac la pH 11...12, pentru a precipita  
oxalatul de plumb. Oxalatul de plumb, tratat termic înainte de a fi redus, este tratat cu acid  
23 azotic 2,5 N, rezultând o soluție, după care, reducerea oxalatului astfel tratat este realizată  
cu hidrogen la 500...600°C. În acest mod, se obține plumb, sub formă metalică pură, cu  
25 pierderi minime.

De asemenea, din **CN 103022594 A**, este cunoscută o metodă de obținere a sulfa-  
27 tului de plumb tetrabazic, din deșeuri de la baterii. Metoda cuprinde etapele de procesare a  
cimentului de plumb, din deșeurile de la baterii, obținerea unui citrat sau oxalat de plumb și  
29 a amestecului de sulfat de plumb.

Dezavantajele reținerii plumbului prin metodele de precipitare chimică sunt în legătură  
31 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  
33 chimică față de agenții atmosferici, care este urmată de trecerea precipitatului extras în  
forme solubile, poluante pentru sol și ape.

35 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  
37 Pb<sup>2+</sup>/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  
39 rezolvarea problemelor de protecție a calității mediului, conform legislației.

Metoda de epurare recuperativă a ionului de plumb din soluții reziduale, conform  
41 invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că soluțiile reziduale apoase sunt  
tratate, la temperatura camerei, sub agitare mecanică timp de 10 min, cu o soluție de acid  
43 oxalic cu o concentrație de 0,5 M, într-un exces de 10...22% față de necesarul stoichiometric,  
la un pH cuprins între 4,5 și 5,5 unități de pH, precipitatul de oxalat de plumb este decantat,  
45 filtrat, spălat cu apă distilată, uscat la temperatura camerei, rezultând, în final, cu un randa-  
ment de 98,88%, oxalat de plumb anhidru, cristalin, care poate fi supus ulterior unei operații  
47 de descompunere termică joasă, la o temperatură de 320°C, pentru a se obține oxidul de  
plumb divalent.

# RO 128731 B1

Ionul metallic 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 1 mg Pb<sup>2+</sup>/L, iar pentru obținerea oxidului de plumb divalent, se face o descompunere termică, joasă, a oxalatului de plumb, la temperatura de 320°C.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- se folosește, ca reactiv de precipitare, acidul oxalic, ieftin și accesibil, timpul necesar obținerii oxalatului de plumb cristalin fiind considerabil redus comparativ, cu precipitarea formelor amorfe ale sărurilor de plumb, cunoscute;

- vitezele de decantare, de filtrare și de 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);

- concentrația remanentă a ionilor de plumb este sub 1 mg/L, conform SR ISO 9822.

Se dau, în continuare, 6 exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 până la 3, care reprezintă:

- 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 și T, pentru oxalatul de plumb, obținut.

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

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

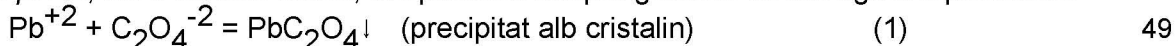
Analiza chimică a concentrației ionului de plumb și a produsului recuperat - oxalatul de plumb - s-a făcut prin tehnici de analiză adecvate: titrimetric, spectrofotometrie de absorbție atomică cu flacără, analiză spectrală FT-IT, analiză termogravimetrică și termodiferențială.

Concentrația ionilor de plumb s-a determinat complexometric prin titrare cu complexon III 0,05 M, în soluție tampon amoniacală la 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 de 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: 15,7 mm (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-ul, doza de acid oxalic, temperatura asupra gradului de extragere a plumbului.



# RO 128731 B1

1 Eficiența recuperării cationului s-a calculat folosind formula:

$$3 \quad \alpha, \% = \frac{C_{i, Me^{2+}} - C_{f, Me^{2+}}}{C_{i, Me^{2+}}} \cdot 100 \quad (2)$$

5 în care:

7  $\alpha$  - gradul de recuperare, în procente, %;

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

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

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

## 15 *Influența pH-ului*

17 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 min, sub agitare mecanică, 300 rot/min.

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

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

23 *Tabelul 1*

25 *Dependența gradului de extragere a plumbului de pH*

Nr. experimentului	pH	Absorbantă	Pb <sup>2+</sup> final [mg/L]	RSD (%)	$\alpha$ (%)
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	1,79	0,6	98,21

33 Eficiența recuperării plumbului, ca oxalat de plumb anhidru, cristalizat, crește ușor, odată cu creșterea valorilor pH-ului.

35 Gradul de recuperare al oxalatului de plumb crește cu 0,67% de la pH = 1 la pH = 4,5, unde atinge valoarea maximă de 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 a pH-ului pentru precipitarea plumbului ca oxalat de plumb la pH = 4,5...5,5.

## 37 *Influența excesului de reactiv*

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

43 Din aspectul graficului prezentat în fig. 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 a 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.

# RO 128731 B1

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

Nr.	T, °C	$\alpha$ , %
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 recuperare.

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

Pentru concentrațiile ionului de plumb de 40, 400, 800 mg Pb<sup>+2</sup> /L, cuprinse în intervalul analizat de valori: 40...1000 mg Pb<sup>+2</sup>/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 de 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 recuperare: pH=4,5...5,5, excesul de acid oxalic E =10...22%, temperatura T =20°C. În aceste condiții, gradul de extragere - recuperare al ionilor de plumb atinge valoarea maximă,  $\alpha$  = 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 0,05 M, 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 <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pb <sup>+2</sup> , (%)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> %
Teoretic	70,18	29,82
Practic	69,41	30,02
	69,38	30,04

# RO 128731 B1

1 Valorile procentuale obținute corespund formulei chimice a oxalatului de plumb  
anhidru:  $\text{PbC}_2\text{O}_4$

## 3 *Analiza spectrală FT-IR*

5 Spectrul FT-IR al produsului extras, obținut prin metoda propusă conform invenției,  
confirmă și acesta prezența grupării oxalat în formula produsului analizat. Datele privind  
7 structura compusului obținut prin analiza FT-IR, folosind un spectrometru Jable Jasco, sunt  
prezentate în fig. 2.

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

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

- 15 - TG reprezintă variația greutății probei analizate cu temperatura T;
- DTG reprezintă derivata funcției TG;
- 17 - DTA reprezintă derivata efectului termic A, cu temperatura. Descompunerea termică  
a oxalatului este prezentată în următoarea ecuație de reacție:



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

23 Datele obținute pe baza derivatogramei, arată că oxalatul de plumb corespunde formei  
anhidre:  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ , conform rezultatului analizei chimice și spectrale.

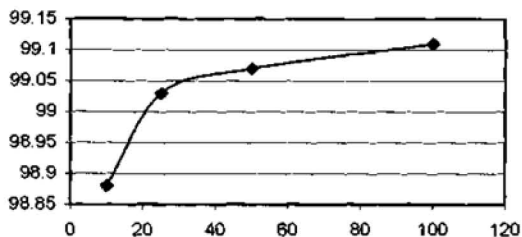
25 Descompunerea oxalatului de plumb s-a făcut la  $350^\circ\text{C}$ , când se formează oxid de  
plumb PbO, împreună cu  $\text{CO}_2$  și CO, gaze care părăsesc sistemul. În acest fel, este posibilă  
obținerea oxidului de plumb în stare curată, fără impurități. Curbele T, TG, DTG și DTA, pentru  
27 oxalatul de plumb, sunt prezentate în fig. 3 și corespund, calitativ și cantitativ, compusului  
 $\text{PbC}_2\text{O}_4$ , la fel ca rezultatele analizei chimice.

# RO 128731 B1

## Revendicare

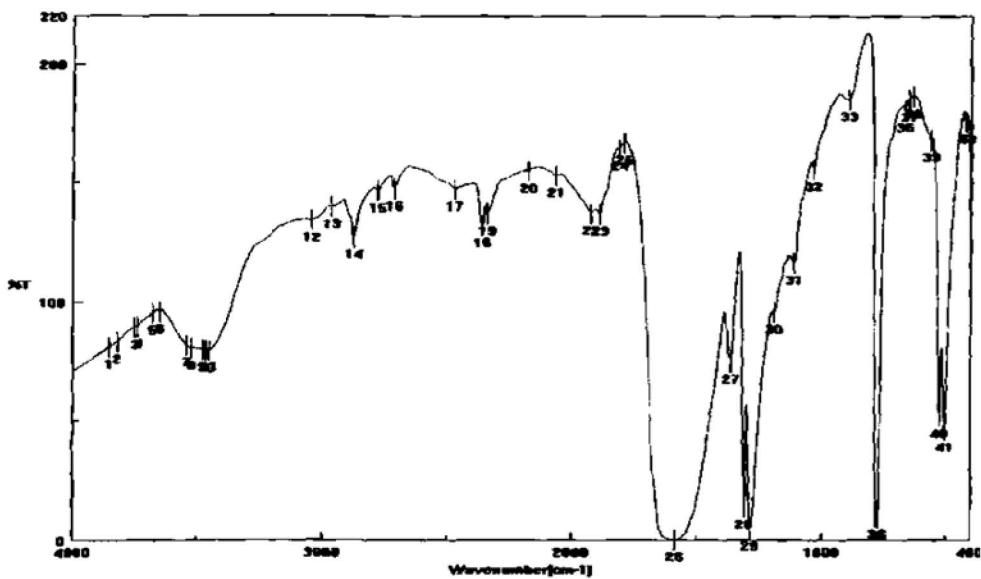
	1
Metodă de recuperare a plumbului din soluțiile reziduale apoase care conțin plumb divalent într-o concentrație de 40...1000 mg Pb <sup>2+</sup> /l, cu recuperarea plumbului sub formă de oxalat, <b>caracterizată prin aceea că</b> soluțiile reziduale apoase sunt tratate, la temperatura camerei, sub agitare mecanică, timp de 10 min, cu o soluție de acid oxalic cu o concentrație de 0,5 M, într-un exces de 10...22% față de necesarul stoichiometric, la un pH cuprins între 4,5 și 5,5 unități de pH, precipitatul de oxalat de plumb este decantat, filtrat, spălat cu apă distilată, uscat la temperatura camerei, rezultând, în final, cu un randament de 98,88%, oxalat de plumb anhidru, cristalin, care poate fi supus ulterior unei operații de descompunere termică joasă, la o temperatură de 320°C, pentru a se obține oxidul de plumb divalent.	3 5 7 9 11

$\alpha$ , grad de extragere, %



Exces acid oxalic%

Fig. 1



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

1: 3651.15, 80.0580	2: 3518.35, 83.2966	3: 3748.94, 69.1521
4: 3735.40, 69.6413	6: 3575.65, 95.2252	8: 3047.70, 95.8283
7: 3541.63, 81.7364	8: 3521.38, 80.4342	9: 3477.03, 79.9009
10: 3454.48, 79.4452	11: 3460.99, 79.5451	12: 3043.12, 134.1548
13: 2884.05, 139.6450	14: 2878.34, 127.1123	15: 2779.62, 146.3944
16: 2713.35, 147.1213	17: 2472.29, 147.0305	18: 2390.44, 132.1303
19: 2341.16, 136.9703	20: 2176.27, 154.5372	

Fig. 2



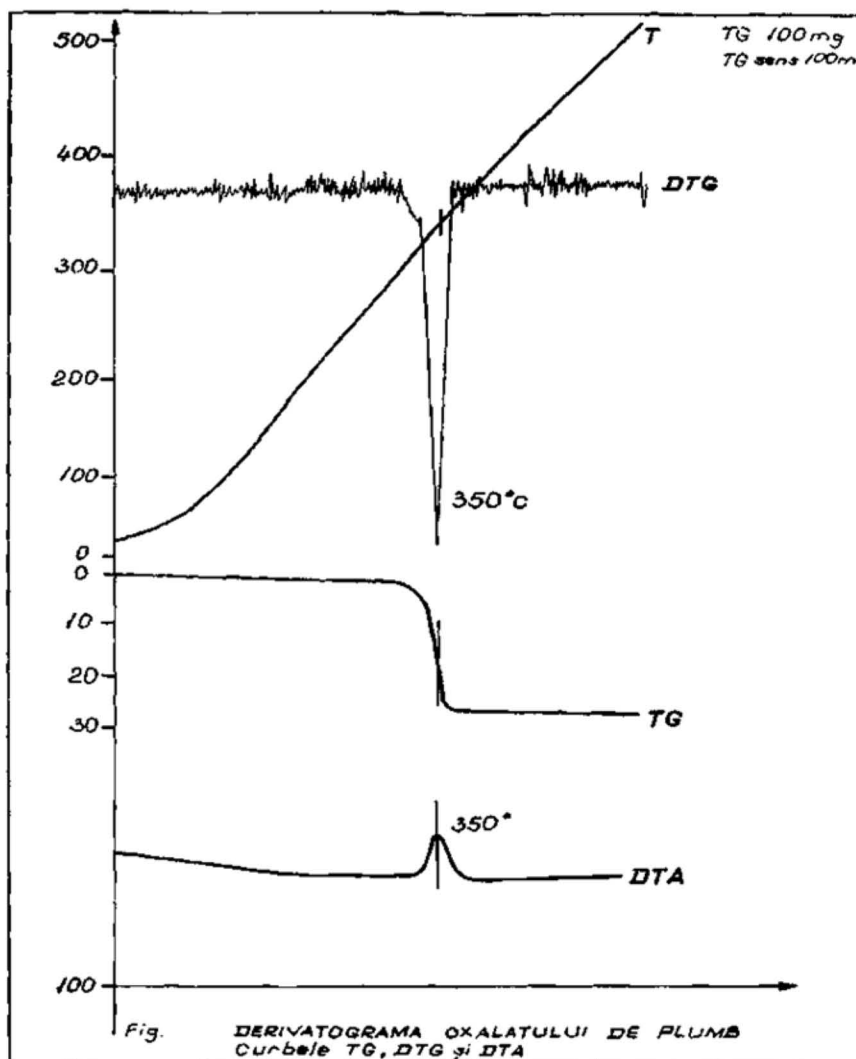


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 707/2014