



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00135**

(22) Data de depozit: **20/02/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:  
**28/08/2015** BOPI nr. 8/2015

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA DIN ORADEA,**  
*STR.UNIVERSITĂȚII NR.1, ORADEA, BH,*  
*RO*

(72) Inventatori:  
• **GAVRIȘ GEORGETA,**  
*STR.STRUGURILOR NR.28, ORADEA, BH,*  
*RO;*

• **CĂRĂBAN ALINA-MARIA,**  
*STR. ALEXANDRU ODOBESCU NR. 4,*  
*BL. PB 69, AP. 18, ORADEA, BH, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**G. GAVRIȘ, M. STOIA, O. STĂNĂȘEL ȘI**  
**S. HODISAN, "COMPARATIVE STUDY ON**  
**LEAD(II) AND CADMIUM(II) RECOVERY**  
**FROM SOLUTIONS BY CHEMICAL**  
**PRECIPITATION", CHEMICAL BULLETIN**  
**OF POLITEHNICA UNIVERSITY OF**  
**TIMIȘOARA, VOL. 55(69), 2010;**  
**CN 103084384 (A)**

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



# RO 130507 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de epurare recuperativă a ionului de cadmiu din soluții  
reziduale, motivat de faptul că în multe și importante ramuri industriale se folosesc intens săruri  
3 de cadmiu, oxizi, sulfuri, aliaje de cadmiu sau alți compuși de cadmiu. Aceste industrii sunt, în  
special, industria spațială aeronautică, electronică, industria textilă, industria pigmentilor  
5 anorganici, extracția minieră, obținerea pesticidelor, pentru care cadmiul și combinațiile lui, în  
special sărurile, oxizii sau sulfurile, reprezintă o materie primă importantă, motiv pentru care se  
7 ridică problema recuperării lui avansate, reutilizarea în fluxurile tehnologice și stocarea  
temporară sau alte metode de gestionare eficientă a acestui metal tranzițional, recunoscut  
9 pentru toxicitatea deosebită, cumulativă pentru organisme și care face parte din lista poluanților  
prioritari monitorizați continuu.

11 Se cunosc, în literatura de specialitate, diferite metode și procedee de extragere a  
ionului de cadmiu bivalent din soluții reziduale, prin precipitare chimică cu agenți de precipitare  
13 clasici:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  10%,  $\text{NaOH}$  5...10%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cu sau fără coagulare și floculare chimică, prin  
a căror aplicare se obțin precipitate amorfe ale cadmiului bivalent.

15 **G. Gavriș, M. Stoia, O. Stănășel și S. Hodisan, "Comparative Study on Lead(II) and  
Cadmium(II) Recocery from Solutions by Chemical Precipitation", Chemical Bulletin of  
17 "Politehnica" University of Timișoara, vol. 55 (69), 2, 2010** se referă la recuperarea  
cadmiului și plumbului din soluții reziduale prin precipitare chimică ca oxalat de cadmiu și plumb,  
19 utilizând acidul oxalic 0,5 M, ca reactiv de precipitare. Recuperarea cadmiului este considerată  
a fi optimă la o temperatură de 75°C, sub agitare, timp de 10 min, la un pH de 4,5 și cu un exces  
21 de reactant care a fost de 340% pentru un randament de recuperare maxim de 78,5%.  
Descompunerea oxalatului de cadmiu are loc în două etape, una de la 70 la 100°C și cea de  
23 a doua în domeniul 280...350°C. În acest procedeu, recuperarea cadmiului are loc în prezența  
plumbului ceea ce duce la împiedicarea sterică, fapt care este deranjant pentru procedeul de  
25 recuperare.

27 **CN 103084384 (A)** care se referă la un procedeu de îndepărtare a cadmiului din sol prin  
eluarea acestuia cu o soluție de acid oxalic de concentrație 0,05...1% în greutate, într-un raport  
soluție de eluție:sol de 10:1.

29 Concentrațiile medii ale ionilor de cadmiu, provenite din soluțiile reziduale sau din apele  
de spălare, nu depășesc valori de 3,5...35 mg  $\text{Cd}^{2+}/\text{L}$ , ceea ce permite tratarea chimică a  
31 acestor ape prin metodele cunoscute - neutralizarea chimică cu precipitare, coagularea-  
flocularea, schimbul ionic, adsorbția pe cărbune, zeoliți sau alte materiale, extracția selectivă  
33 cu solvenți, procedee cu membrană, dar compușii de cadmiu recuperați prezintă incon-  
veniente formelor amorfe în raport cu operațiile necesare finale: decantare, filtrare, spălare,  
35 uscare [**Burtică G., Vlaicu I., A. Negrea A., Pode R., V. Pode, D. Micu: Tehnologii de tratare  
a efluenților reziduali, Ed. Politehnnica, pp. 282-292, 2000, Mauchauffee S., Meux E.,  
37 Schneider M.: Separation and Purification Technology. 2008, 62920, pp. 394-400, Ahmad  
S., Khalid N and Daud M.: Adsorption stuidies of lead on lateritic minerals from aqueous  
39 media, Sep. Sci. Technol, 2002, Vol.37 (2), pp. 343-362, Khalid N., Ahmad S., Kiani S. N.  
and Ahmen J.: removal of lead from aqueous solutions using rice husk, Sep.Sci.  
41 Technol., 1998, Vol.33, (15), pp. 2349-2362].**

43 Recuperarea cadmiului din bateriile uzate de Cd-Ni se face cu leșierea componentelor  
metalice în soluție acidă concentrată, urmată de prelucrarea soluțiilor reziduale, optimizarea pH-  
ului și recuperarea electrochimică a cadmiului, în aliaj cu nichel, fără obținerea separată a  
45 cadmiului [**M. N. Ștefănuț., A. Căta, P. Sfirloagă: Electrochemical recovery of Nickel and  
Cadmium from Spent Ni-Cd Batteries, Buletinul Științific al universității "Politehnica"  
47 Timișoara, Seria CHIMIE ȘI INGINERIA MEDIULUI, Vol. 53(67), 1-2, pp. 265-268 2008].**

# RO 130507 B1

Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt legate de starea amorfă a precipitatelor obținute, neuniformitatea compoziției formelor extrase, volumul mare al precipitatelor și viteze reduse pentru etapele de decantare, filtrare și spălare a precipitatului, și instabilitatea chimică la agenții atmosferici cu trecerea în forme solubile poluante ale compușilor de cadmiu. 1  
3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la stabilirea condițiilor optime ale epurării soluțiilor reziduale cu ioni de cadmiu, prin tratarea acestora cu soluție de acid oxalic, în scopul valorificării cadmiului, concomitent cu respectarea legislației de mediu, eliminarea poluării cu ioni de cadmiu. 5  
7

Procedeul de epurare recuperativă a ionului de cadmiu din soluții reziduale, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că soluțiile reziduale ale ionului de cadmiu, cu o concentrație medie de cadmiu, cuprinsă între 35...1000 mg Cd<sup>2+</sup>/L, sunt tratate la temperatura de 20°C sub agitare mecanică, timp de 15 min, cu o soluție de acid oxalic 1N, în exces de 10% față de necesarul stoichiometric al reacției de precipitare dintre cationul de cadmiu și anionul oxalat, la un pH optim cuprins în intervalul de pH 5,0...5,7, când se obține, după decantare, filtrare și spălare cu apă distilată și uscare la temperatura ambiantă, oxalatul de cadmiu trihidrat, cu un randament cuprins între 96...98%. 9  
11  
13  
15

Oxalatul de cadmiu trihidrat este supus descompunerii termice joase, la o temperatură cuprinsă între 280...350°C, pentru a se obține oxid de cadmiu. 17

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje: 19

- precipitare rapidă la temperatura camerei a oxalatului de cadmiu cristalizat; 21
- viteze de decantare, filtrare și spălare mari;
- volum considerabil redus al precipitatului de oxalat de cadmiu;
- puritate înaltă a produsului obținut; 23
- formă cristalină a compusului de cadmiu recuperat;
- stabilitate chimică la agenți atmosferici (umiditate, căldură, lumină, dioxid de carbon). 25

Se dau, în continuare, 7 exemple de realizarea invenției, în legătură cu fig. 1...6, care reprezintă: 27

- fig. 1, influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de extragere a cadmiului;
- fig. 2, influența excesului de reactiv asupra gradului de extragere, la 20°C; 29
- fig. 3, influența temperaturii asupra gradului de extragere, la exces 10% reactiv;
- fig. 4, influența temperaturii asupra gradului de extragere, la exces 100% reactiv; 31
- fig. 5, curbele TG, DTG, DTA, T pentru oxalatul de cadmiu obținut;
- fig. 6, structura oxidul de cadmiu. 33

## *Metoda de lucru*

Se utilizează soluții și reactivi de calitate Merck, Amex, Fluka, în concentrații determinate: soluție de 1000 mg Cd<sup>2+</sup>/L - preparată din azotat de cadmiu tetrahidrat - și acid oxalic 1N în rapoarte bine definite, la o temperatură și un pH bine determinat, sub continuă agitare, timp de 15 min. Precipitatul cristalin de oxalat de cadmiu obținut este decantat, filtrat, spălat și uscat. 35  
37  
39

Analiza chimică a concentrației ionului de cadmiu și a produsului recuperat - oxalatul de cadmiu trihidrat, s-a făcut prin tehnici de analiză adecvate: spectrofotometrie de absorbție atomică cu flacăra, complexonometric, analiza termogravimetrică și termodiferențială, microscop electronic. 41  
43

Concentrația ionilor de cadmiu s-a determinat complexonometric prin titrare cu complexon III 0,05 M, în soluție tampon amoniacală de pH = 10, față de indicatorul Eriocrom negru T (erio T) și prin absorbție atomică pe un spectrofotometru Thermolectron M Serie M5 Dual, în conformitate cu SR ISO 8288-2002. 45  
47

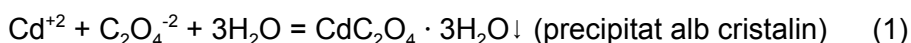
# RO 130507 B1

Toate soluțiile necesare analizelor chimice au fost soluții volumetrice de factor  $F = 1$ . Filtratele și apele de spălare rezultate după recuperarea oxalatului de cadmiu s-au neutralizat cu soluție de lapte de var 10%, până la obținerea valorii de  $pH = 8,5 \dots 9$ , conform legislației de mediu.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a făcut pe un derivatograf tip Pauluk&Paulik&Erdely C 1200 MOM Ungaria, iar analiza microscopică a oxidului de cadmiu s-a făcut pe un microscop electronic.

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

Ecuția reacției de obținere a oxalatului de cadmiu cristalizat, insolubil, alb, evidențiază formarea oxalatului de cadmiu trihidrat:



Eficiența recuperării cationului s-a calculat folosind formula:

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

unde:

$\alpha$  - gradul de extragere, randament de recuperare, în procente, %.

$C_i, Me^{2+}$  - concentrația inițială a cationului de cadmiu, în  $[mgCd^{2+}/L]$ , înainte de precipitarea cu acid oxalic.

$C_f, Me^{2+}$  - concentrația finală a cationului de cadmiu în  $[mgCd^{2+}/L]$ , 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 cadmiului de  $pH$ -ul masei de reacție la  $20^\circ C$ , la un exces de 10% acid oxalic 1 N, timp de reacție 15 min, sub agitare mecanică, 300 rot/min.

Valorile  $pH$ -ului masei de reacție au fost măsurate în domeniul de  $pH$ : 1,0...5,7 unități  $pH$ . Conținutul de cadmiu rămas după precipitarea chimică s-a controlat și prin metoda complexonometrică. Rezultatele sunt egale cu cele obținute prin metoda absorbției atomice cu flacără.

Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 1:

*Tabelul 1*

*Dependența gradului de extragere a cadmiului de pH*

No. Exp.	$pH$	$Cd^{+2}_f$ [mg/L]	(%)
1	5,7	3,37	93,25
2	5,5	3,371	93,25
3	5,0	3,371	93,25
4	4,5	5,00	90,20
5	3,5	5,62	88,76
6	2,0	39,7	20,60
7	1	47,20	5,62

# RO 130507 B1

Eficiența recuperării cadmiului ca oxalat de cadmiu trihidrat cristalizat crește semnificativ cu creșterea valorilor de pH. 1

Gradul de recuperare al oxalatului de cadmiu trihidrat crește cu 87,63% de la pH = 1 la pH = 5,5, unde atinge valoarea maximă 93,25%. În domeniul de pH 5...5,7, gradul de recuperare rămâne constant la valoarea sa maximă, obținută. 3 5

În concordanță cu aceste rezultate, se consideră valoarea optimă de pH pentru precipitarea cadmiului ca oxalat de cadmiu trihidrat: pH = 5...5,7. Datele experimentale privind dependența gradului de extragere a cadmiului de pH-ul masei de reacție sunt prezentate în fig. 1. 7

## *Influența excesului de reactiv* 9

Rezultatele experimentale privind dependența gradului de extragere a ionului de cadmiu bivalent de excesul de acid oxalic, la 20°C sunt redată în tabelul 2. 11

*Tabelul 2* 13

*Dependența gradului de extragere a cadmiului de excesul de reactiv*

Exces reactiv %	Cd <sub>f</sub> [mg/L]	Randament %
10	3,37	93,25
20	3,37	93,25
50	3,37	93,25
100	1,680	96,80

 15 17 19

Valorile determinate pentru conținutul de cadmiu final și cele calculate pentru valoarea randamentului de recuperare a cadmiului, arată că gradul de recuperare a ionului de cadmiu este îmbunătățit prin creșterea excesului de reactiv de precipitare. 21 23

Pentru un exces de reactiv de 100%, eficiența eliminării și recuperării cadmiului crește moderat cu 3,25% la 20°C, iar valoarea finală a gradului de recuperare a cadmiului este de 96,80%, pentru un exces de 100% reactiv în raport cu necesarul stoichiometric. Valoarea de 3,25% se consideră semnificativă pentru proces. 25 27

Rezultatele experimentale privind influența excesului de reactiv asupra randamentului de extragere a cadmiului sunt prezentate în fig. 2. 29

Din rezultatele obținute rezultă că excesul optim de reactiv de precipitare pentru precipitarea cadmiului este de 100% acid oxalic 1N, iar gradul de recuperare este 96,80%. 31

## *Influența temperaturii*

Influența temperaturii asupra gradului de recuperare a cadmiului la 20, 40 și 80°C, pH optim și excesul de reactiv de 10% și 100%, este prezentată în tabelul 3: 33 35

*Tabelul 3*

*Dependența gradului de extragere a cadmiului de temperatură*

a) Exces 10% reactiv 39

No	T°C	α, %
1	20	93,25
2	40	96,80
3	80	97,75

 41 43

b) Exces 100% reactiv

No	T°C	$\alpha$ ,%
1	20	96,80
2	40	96,62
3	80	92,58

Din valorile prezentate în tabelul 3, rezultă că, în cazul precipitării la cald, 40...80°C, și 10% exces de reactiv, influența temperaturii asupra gradului de recuperare este evidențiată printr-o creștere cu 4,5% a randamentului de recuperare-extragere a cadmiului: de la 93,25 la 97,75%.

La cald, 40...80°C și exces de reactiv de 100%, recuperarea cadmiului înregistrează o scădere a eficienței procesului, ca urmare a solubilizării produsului recuperat cu creșterea temperaturii și a tăriei ionice a masei de reacție: crește concentrația reactivului de precipitare, de la 10% exces, la 100% exces.

Recuperarea cadmiului sub formă de oxalat de cadmiu trihidrat cristalizat este avantajoasă, atingând un grad de extragere de 97,75% la 80°C și la un exces de minimum 10% reactiv de precipitare. Din punct de vedere tehnic, este considerat un proces eficient. Pentru concentrațiile ionului de cadmiu de 35, 350, 700 mg Cd<sup>+2</sup>/L, cuprinse în intervalul analizat de valori 35...1000 mg Cd<sup>+2</sup>/L, condițiile de precipitare, decantare, filtrare și spălare sunt identice, iar valorile parametrilor de lucru sunt aceleași: pH = 5,0...5,7, excesul de acid oxalic 10% față de necesarul stoichiometric, temperatura de lucru 80°C. Gradul de extragere maxim realizat atinge valoarea 91,15% pentru fiecare caz în parte. Influența temperaturii asupra gradului de extragere a cadmiului este prezentată în fig. 3, 4.

Pentru realizarea unui grad maxim de extragere a ionilor de cadmiu divalent sub formă de oxalat de cadmiu cristalizat din soluții reziduale, este necesar să se realizeze următoarele condiții optime ale metodei de epurare recuperativă: pH = 5,0...5,7, excesul de acid oxalic, E = 10%, temperatura, T = 80°C. În aceste condiții, gradul de extragere - randamentul de recuperare a ionilor de cadmiu atinge valoarea maximă,  $\alpha = 97,75\%$ .

#### *Analiza chimică a oxalatului de cadmiu*

O cantitate bine determinată și pregătită pentru analiza chimică din oxalatul de cadmiu cristalizat s-a dizolvat, la cald, într-o soluție de acid azotic cp. 1:2 vol. Din soluția obținută cadmiul s-a determinat complexometric cu complexon III 0,05M, în prezență de ErioT, în mediu tampon amoniacal, iar anionul oxalat s-a determinat permanganometric, în mediu de acid sulfuric, la cald, prin retitrarea excesului de acid oxalic. Datele obținute privind compoziția chimică a oxalatului de cadmiu sunt prezentate în tabelul 4:

Tabelul 4

#### *Compoziția chimică a produsului separat*

Nr.	Cd, %	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %
1	44,18	34,60	21,22
2	44,16	34,58	21,26
3	44,18	34,60	21,22
Media	44,173	34,593	21,233

# RO 130507 B1

<i>Analiza termică</i>	1
Derivatograma oxalatului de cadmiu este prezentată în fig. 5, în care:	
- TG reprezintă variația greutății probei analizate cu temperatura T;	3
- DTG reprezintă derivata funcției TG;	
- DTA reprezintă derivata efectului termic A, cu temperatura T.	5
Descompunerea termică a oxalatului are loc în două etape: o etapă de descompunere termică endotermă, în intervalul de temperatură 70...100°C cu pierderea procentuală de masă de 21%, și o etapă exotermă de reacție, în domeniul de temperatură 280...350°C, cu o pierdere de masă de 27%. Prima etapă reprezintă pierderea apei de cristalizare, iar etapa a doua corespunde cu descompunerea oxalatului anhidru de cadmiu la oxid de cadmiu, conform ecuațiilor de reacție:	7 9 11
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (3)$	
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CdO} + \text{CO}_2 + \text{CO} \quad (4)$	13
Pierderea a 21% procente apă corespunde unui număr de 3 mol de apă. Produsul obținut corespunde formulei oxalatului de cadmiu trihidrat: $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Analiza chimică prin spectrofotometrie de absorbție atomică a conținutului de cadmiu din produsul recuperat corespunde cu datele experimentale oferite de analiza termică și termodiferențială.	15 17
Descompunerea oxalatului de cadmiu s-a făcut între 280...350°C când se formează oxid de cadmiu CdO, împreună cu $\text{CO}_2$ și CO, gaze care părăsesc sistemul. În acest fel este posibilă obținerea oxidului de cadmiu în stare pură, fără impurități. Forma cristalină a oxidului de cadmiu obținut este pusă în evidență cu ajutorul microscopului electronic.	19 21
Curbele T, TG, DTG și DTA pentru oxalatul de cadmiu sunt prezentate în derivatogramă și corespund calitativ și cantitativ compusului $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .	23
Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:	
- reactivul de precipitare, acidul oxalic este ieftin, accesibil și stabil în timp, la transport și depozitare;	25
- timpul necesar obținerii oxalatului de cadmiu cristalizat, este considerabil redus comparativ cu precipitarea formelor amorfe ale sărurilor de cadmiu cunoscute;	27
- vitezele de decantare, filtrare și spălare a precipitatului sunt net superioare comparativ cu formele amorfe folosite în alte metode;	29
- volum considerabil redus al precipitatului cristalizat;	31
- puritate înaltă a oxalatului de cadmiu;	
- oxalatul de cadmiu cristalizat prezintă stabilitate chimică la agenți atmosferici - umiditate, căldură, lumină, bioxid de carbon - comparativ cu formele amorfe clasice ale hidroxizilor, carbonaților sau oxihidroxizilor obținute prin alte metode de recuperare și tratare;	33 35
- apele de filtrare, spălare sunt neutralizate cu lapte de var până la pH 8,5...9, iar concentrația remanentă a ionilor de cadmiu este sub 1 mg/L conform SR ISO 9822.	37

# RO 130507 B1

## Revendicări

1

3

5

7

9

11

1. Procedeu de epurare recuperativă a ionului de cadmiu din soluții reziduale apoase cu o concentrație cuprinsă între 35...1000 mg Cd<sup>+2</sup>/L prin precipitare sub formă de oxalat, **caracterizat prin aceea că** soluțiile apoase uzate sunt tratate la o temperatură de 80°C, sub agitare mecanică timp de 15 min, cu o soluție de acid oxalic de concentrație 1N, în exces de 10...20% față de necesarul stoichiometric al reacției de precipitare între cationul de cadmiu și anionul oxalat, la un pH cuprins între 5,0...5,7 unități pH, precipitatul astfel obținut se decantează, se filtrează, se spală cu apă distilată și se usucă la temperatura camerei rezultând oxalat de cadmiu cristalizat, randamentul de recuperare a cadmiului din soluțiile reziduale apoase este de 97,75%.

13

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** oxalatul de cadmiu cristalizat recuperat este supus operației de descompunere termică, la o temperatură de 280...350°C, când se obține oxidul de cadmiu care poate fi utilizat în diferite domenii.



(51) Int.Cl.

**C02F 1/26** (2006.01),

**C02F 101/20** (2006.01),

**C01G 11/00** (2006.01)

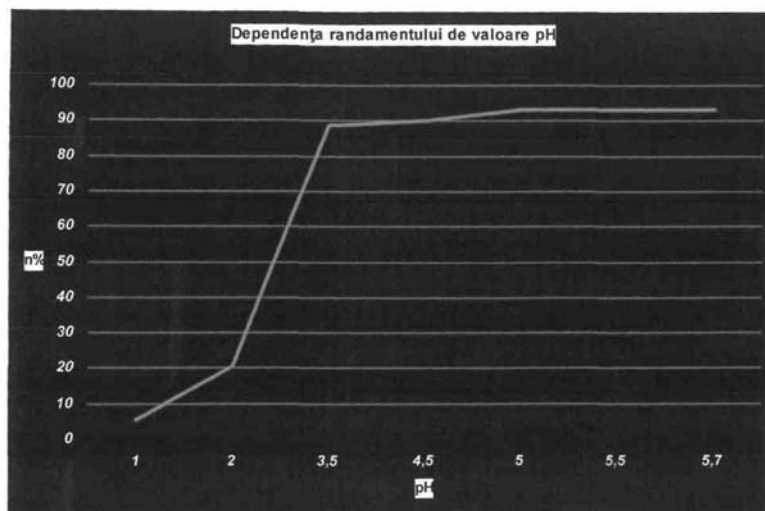


Fig. 1

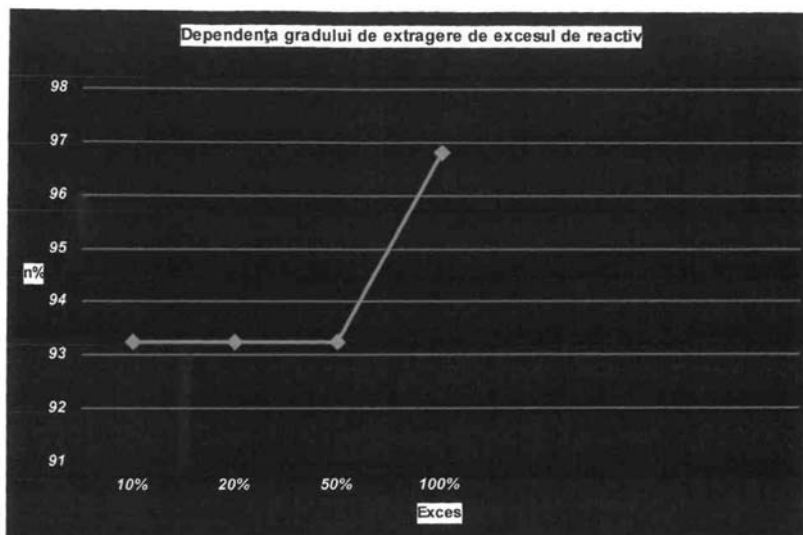


Fig. 2

(51) Int.Cl.

**C02F 1/26** (2006.01);

**C02F 101/20** (2006.01);

**C01G 11/00** (2006.01)

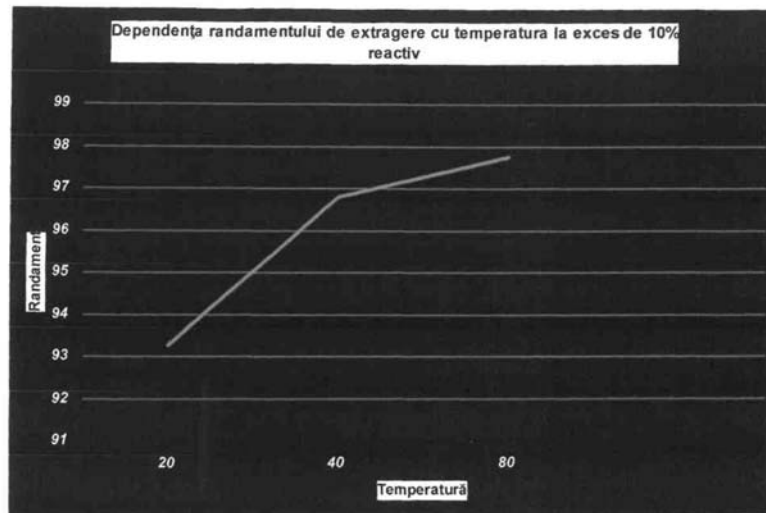


Fig. 3

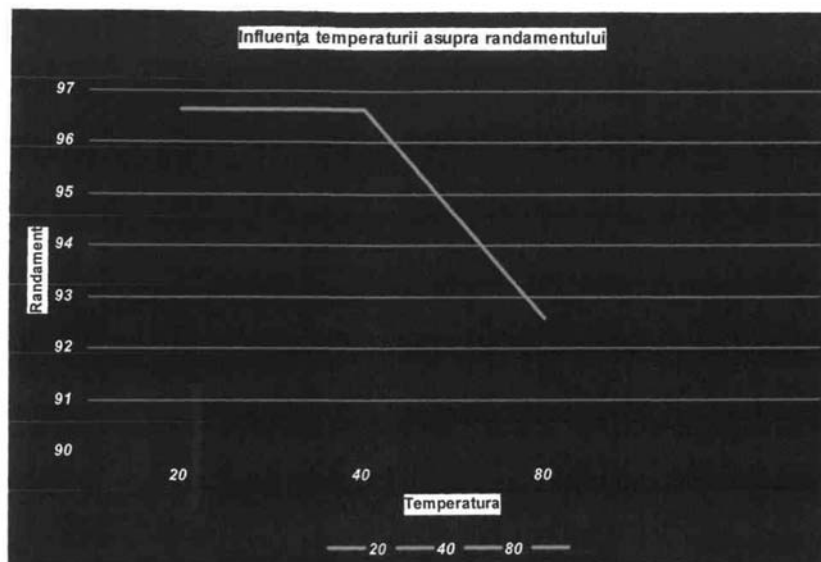


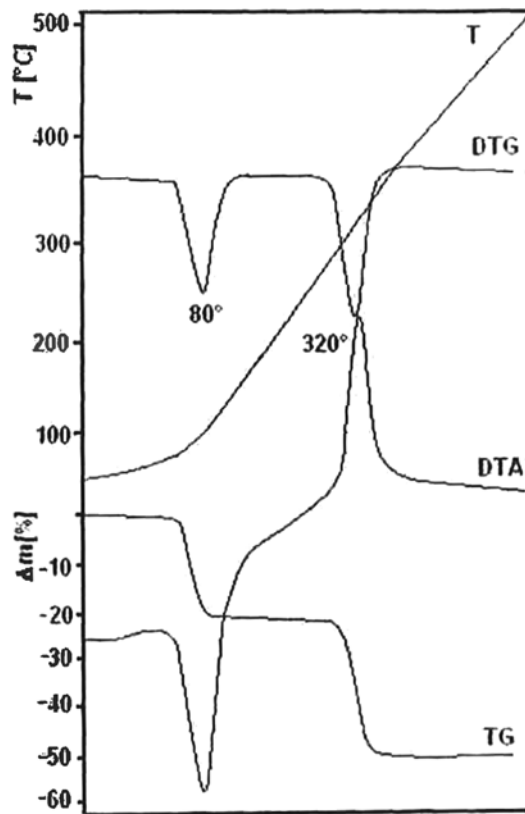
Fig. 4

(51) Int.Cl.

C02F 1/26 (2006.01);

C02F 101/20 (2006.01);

C01G 11/00 (2006.01)



(b)

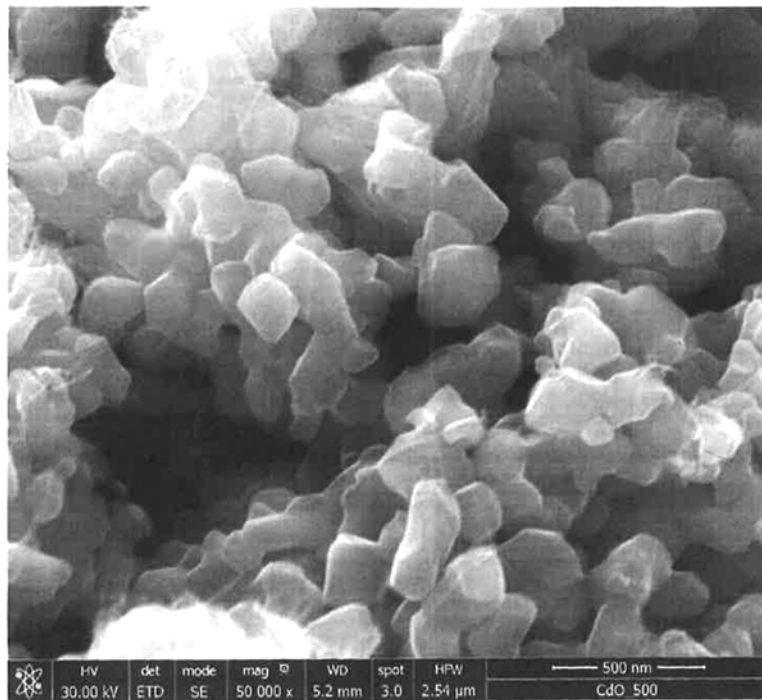
Fig. 5

(51) Int.Cl.

**C02F 1/26** (2006.01),

**C02F 101/20** (2006.01),

**C01G 11/00** (2006.01)



**Fig. 6**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 274/2019