



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **20.02.2014**

(41) Data publicării cererii:  
**28.08.2015** BOPI nr. **8/2015**

(71) Solicitant:  
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de epurare recuperativă a ionului de cadmu din soluții reziduale apoase cu o concentrație de 35...1000 mgCd<sup>2+</sup>/l. Metoda conform invenției constă în tratarea soluțiilor reziduale la o temperatură de 80°C, sub agitare mecanică, timp de 15 min, cu o soluție de acid oxalic de concentrație 1 N, în exces de 10...20%, la un pH de 5...5,7, urmată de decantarea, filtrarea, spălarea cu apă distilată și

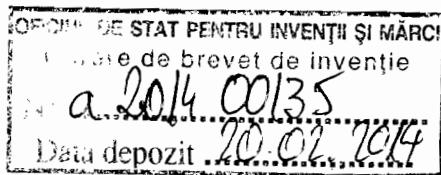
uscarea la temperatură ambientă a oxalatului de cadmu cristalizat, care este supus în continuare unei descompuneri termice la o temperatură de 280...350°C, din care rezultă oxid de cadmu pur, rândamentul de recuperare a ionului de cadmu fiind de 97,75%.

Revendicări: 2

Figuri: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





### Titlul inventiei

## METODĂ DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE CADMIU DIN SOLUȚII REZIDUALE

### Descrierea inventiei

#### **Domeniul tehnic**

Învenția se referă la o metodă de epurare recuperativă a ionului de cadmu din soluții reziduale, motivat de faptul că în multe și importante ramuri industriale se folosesc intens săruri de cadmu, oxizi, sulfuri, aliaje de cadmu sau alți compuși de cadmu. Aceste industrii sunt: în special industria spațială aeronaumatică, electronică, industria textilă, industria pigmentelor anorganici, extracția minieră, pesticide, pentru care cadmiul și combinațiile lui, în special sărurile, oxizii sau sulfurile, reprezintă materie primă importantă, pentru care se ridică problema recuperării lui avansate, reutilizarea în fluxurile tehnologice, stocarea temporară sau alte metode de gestionare eficientă a acestui metal tranzițional, recunoscut pentru toxicitatea deosebită, cumulativă pentru organisme și care face parte din lista poluanților prioritari monitorizați continuu.

#### **Stadiul tehnicii**

Se cunosc în literatura de specialitate diferite metode și procedee de extragere a ionului de cadmu bivalent din soluții reziduale, prin precipitare chimică cu agenți de precipitare 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 amorfă ale cadmiului divalent.

Concentrațiile medii ale ionilor de cadmu, provenite din soluțiile reziduale sau apele de spălare nu depășesc valori de  $3,5\text{-}35 \text{ mgCd}^{2+}/\text{L}$ , ceea ce permite tratarea chimică a acestor ape prin metodele cunoscute - neutralizarea chimică cu precipitare, coagularea - flocularea, schimbul ionic, adsorbția pe carbune, zeoliți sau alte materiale, extracția selectivă cu solvenți, procedee cu membrană, dar compușii de cadmu recuperăți prezintă inconvenientele formelor amorfă în raport cu operațiile necesare finale: decantare, filtrare, spălare, uscare.[1,2,4]

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 cadmiului [6].

Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt legate de starea amorfă a precipitatelor obținute, neuniformitatea compoziției formelor extrase, volum mare al precipitatelor și viteze reduse pentru etapele de decantare, filtrare spălarea precipitatului, instabilitate chimică la agenții atmosferici cu trecerea în forme solubile poluante ale compușilor de cadmu.

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

2014.00135  
20.01.2014  
B2

Metoda de epurare recuperativă a ionului de cadmiu din soluții reziduale conform invenției, înălțură 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 minute, 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 spălare cu apă distilată și uscare la temperatura ambientă, oxalatul de cadmiu trihidrat, cu un randament cuprins între 96-98%

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

Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:

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

Se dau în continuare exemple de realizarea invenției în legătură cu figurile:

- 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.
- fig.3. influența temperaturii asupra gradului de extragere, la exces 10% reactiv
- fig.4. influența temperaturii asupra gardului de extragere, la exces 100% reactiv
- fig.5. curbele TG, DTG, DTA, T pentru oxalatul de cadmiu obținut
- fig.6.structurea oxidul de cadmiu

### Metoda de lucru

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

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 flacără, complexonometric, analiza termogravimetrică și termodiferențială., microscop electronic.

Concentrația de ionilor de cadmiu s-a determinat complexonometric 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 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 = 8,5-9, 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 baza experimentală, urmărindu-se influența diferenților parametri de proces: pH, doza de acid oxalic și temperatura, asupra gradului de extragerea cadmiului.

Ecuația reacției de obținere a oxalatului de cadmiu cristalin, insolubil, alb, evidențiază formarea oxalatului de cadmiu trihidrat:



Eficiența recuperării cationului s-a calculat folosind formula:

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

unde:

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

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

$C_{f,Cd^{2+}}$  - 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 redate 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 minute, 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 complexometrică. Rezultatele sunt egale de 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

Eficiența recuperării cadmiului ca oxalat de cadmu trihidrat cristalizat, crește semnificativ cu creșterea valorilor de pH.

Gradul de recuperare al oxalatului de cadmu 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 maxim obținută.

În concordanță cu aceste rezultate se consideră valoarea optimă de pH pentru precipitarea cadmiului ca oxalat de cadmu 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

#### *Influența excesului de reactiv*

Rezultatele experimentale privind dependența gradului de extragere a ionului de cadmu divalent de excesul de acid oxalic, la  $20^{\circ}\text{C}$  sunt redate în tabelul 2.

**Tabelul 2** Dependența gradului de extragere a cadmiului de excesul de reactiv

Exces reactiv %	$Cd_f$ [mg/L]	Randament %
10	3,37	93,25
20	3,37	93,25
50	3,37	93,25
100	1,680	96,80

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

Pentru un exces de reactiv de 100%, eficiența eliminării și recuperării cadmiului crește moderat cu 3,25% la  $20^{\circ}\text{C}$ , iar valoarea finală a gradului de recuperare a cadmiului este de 96,80%, pentru un exces de 100% reactiv în raport cu necesarul stoechiometric.

Valoarea de 3,25%, se consideră semnificativă pentru proces.

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

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%.

### **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.

**Tabelul 3** Dependența gradului de extragere a cadmiului de temperatură

#### a)Exces 10% reactiv

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

#### b)Exces 100% reactiv

No	T°C	α , %
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 creșterii 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 minim de 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 aceeași: 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 97,75% 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 c.p.1:2 vol. Din soluția obținută cadmiul s-a determinat complexometric cu complexon III 0,05M în prezență de Eriochrome Black T în mediu tampon amoniacal, iar anionul oxalat s-a determinat permanganometric, în mediu de acid sulfuric, la cald, prin retragerea excesului de acid oxalic. Datele obținute privind compoziția chimică a oxalatului de cadmiu sunt prezentate în tabelul 3.

**Tabelul 3** Compoziția chimică a produsului separat

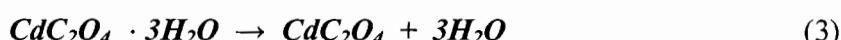
Nr.	Cd, %	$C_2O_4$ , %	$H_2O$ , %
1	44,18	34,60	21,22
2	44,16	34,58	21,26
3	44,18	34,60	21,22
Media	44,173	34,593	21,233

#### *Analiza termică*

Derivatograma oxalatului de cadmiu este prezentată în fig.5, în care:

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

Descompunerea termică a oxalatului are loc în două etape: o etapă de descompunere termică endotermă, în intervalul de temperatură 70-100°C cu pierdere procentuală de masă, 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 .



Pierdearea a 21% procente apă, corespunde unui număr număr de 3 moli de apă. Produsul obținut corespunde formulei oxalatului de cadmiu trihidrat:  $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ .

Analiza chimică prin spectrofotometrie de absorție atomică a conținutului de cadmiu din produsul recuperat corespunde cu datele experimentale oferite de analiza termică și termodiferențială.

Descompunerea oxalatului de cadmiu s-a făcut între 280-350 °C când se formează oxid de cadmiu  $CdO$ , împreună cu  $CO_2$  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.

afec  
pe

Curbele T, TG, DTG și DTA pentru oxalatul de cadmiu sunt prezentate în derivatogramă și corespund calitativ și cantitativ compusului  $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ .

Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- reactivul de precipitare, acidul oxalic este ieftin, accesibil și stabil în timp, la transport și depozitare;
- timpul necesar obținerii oxalatului de cadmiu cristalizat, este considerabil redus comparativ cu precipitarea formelor amorfe ale sărurilor de cadmiu cunoscute;
- vitezele de decantare, filtrare și spălare a precipitatului sunt net superioare comparativ cu formele amorfe folosite în alte metode;
- volum considerabil redus al precipitatului cristalizat;
- 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, carbonațiilor sau oxihidroxizilor obținute prin alte metode de recuperare și tratare;
- 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 1mg/L conform SR ISO 9822.

Revendicări

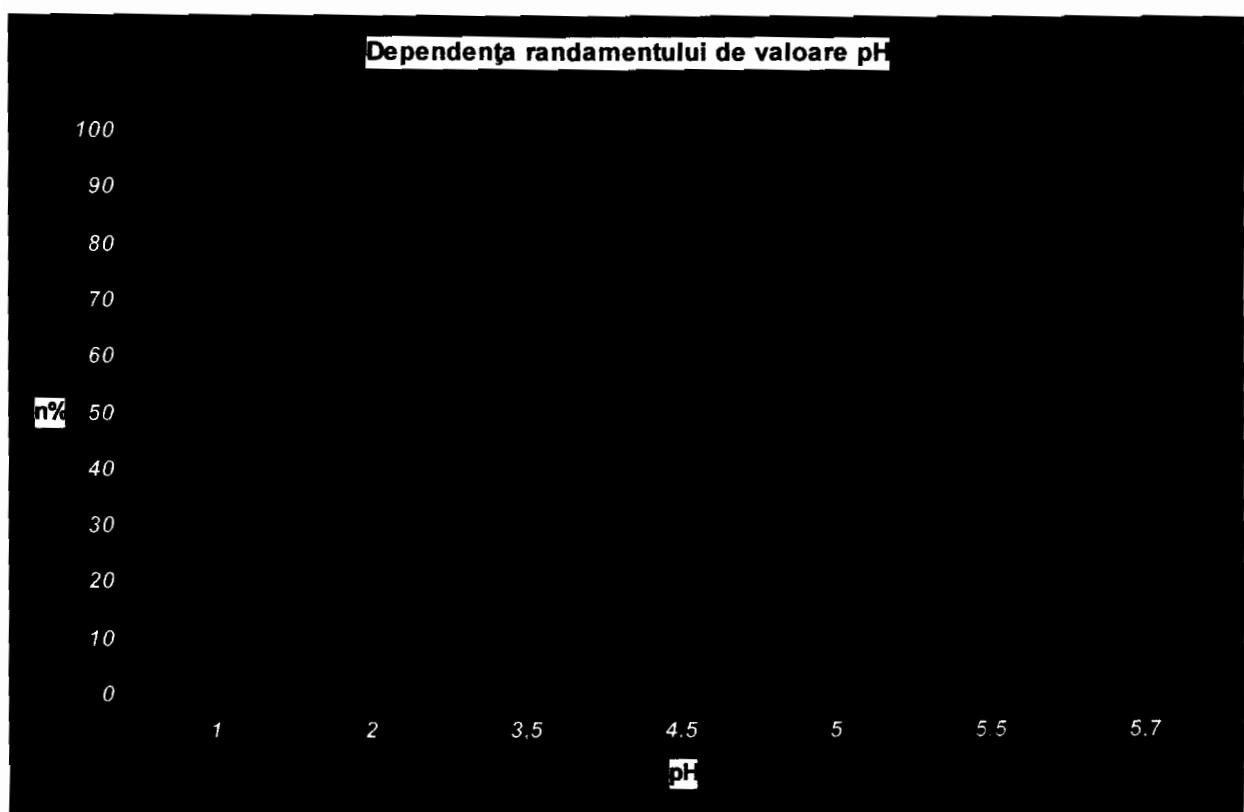
1. Metoda de epurare recuperativă a ionului de cadmiu din soluții reziduale apoase cu o concentrație cuprinsă între 35-1000 mg Cd<sup>+2</sup>/L, **caracterizată prin aceea că**, în scopul protejării calității și protecției mediului ambiant cu respectarea legislației de mediu, soluțiile apoase uzate sunt tratate la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică timp de 15 minute cu o soluție de acid oxalic de concentrație 1N, în exces de 10-20% față de necesarul stoechiometric al reacției de precipitare între cationul de cadmiu și anionul oxalat, la un pH cuprins între 5,0 -5,7 unități pH, urmată de decantarea, filtrarea, spălarea cu apă distilată și uscarea la temperatură ambiantă a oxalatului de cadmiu cristalizat, atinge un randament de recuperare a oxalatului de cadmiu cristalizat de 97,75 %.
2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, oxalatul de cadmiu cristalizat este supus operației de descompunere termică joasă, la 280-350°C, când se obține oxidul de cadmiu cu utilizări multiple: pigment anorganic, catalizator în industria de sinteză organică, obținerea de săruri anorganice, etc.

0-2014 U0135--

20-02-2014

24

### Desene explicative

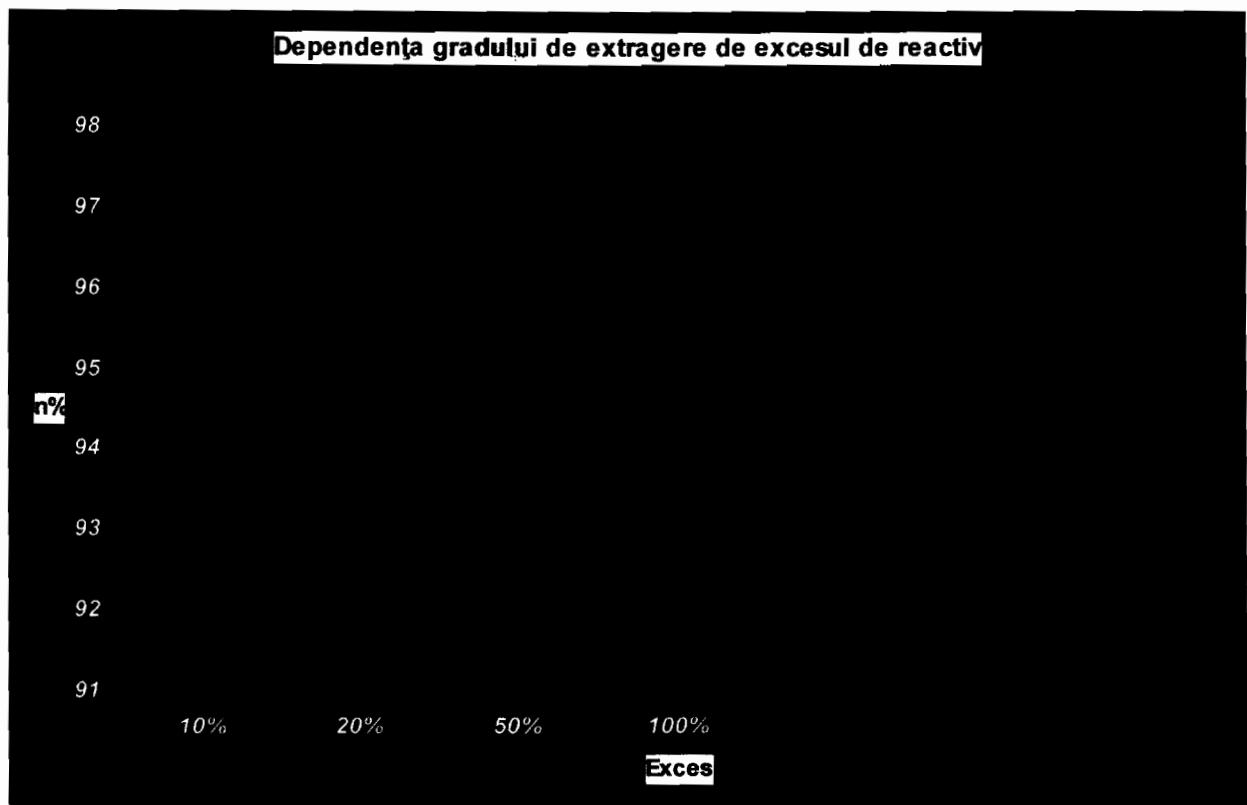


**Fig.1** Influența pH-ului asupra gradului de extragere cadmiu

AN-2014-U0135--

20-02-2014

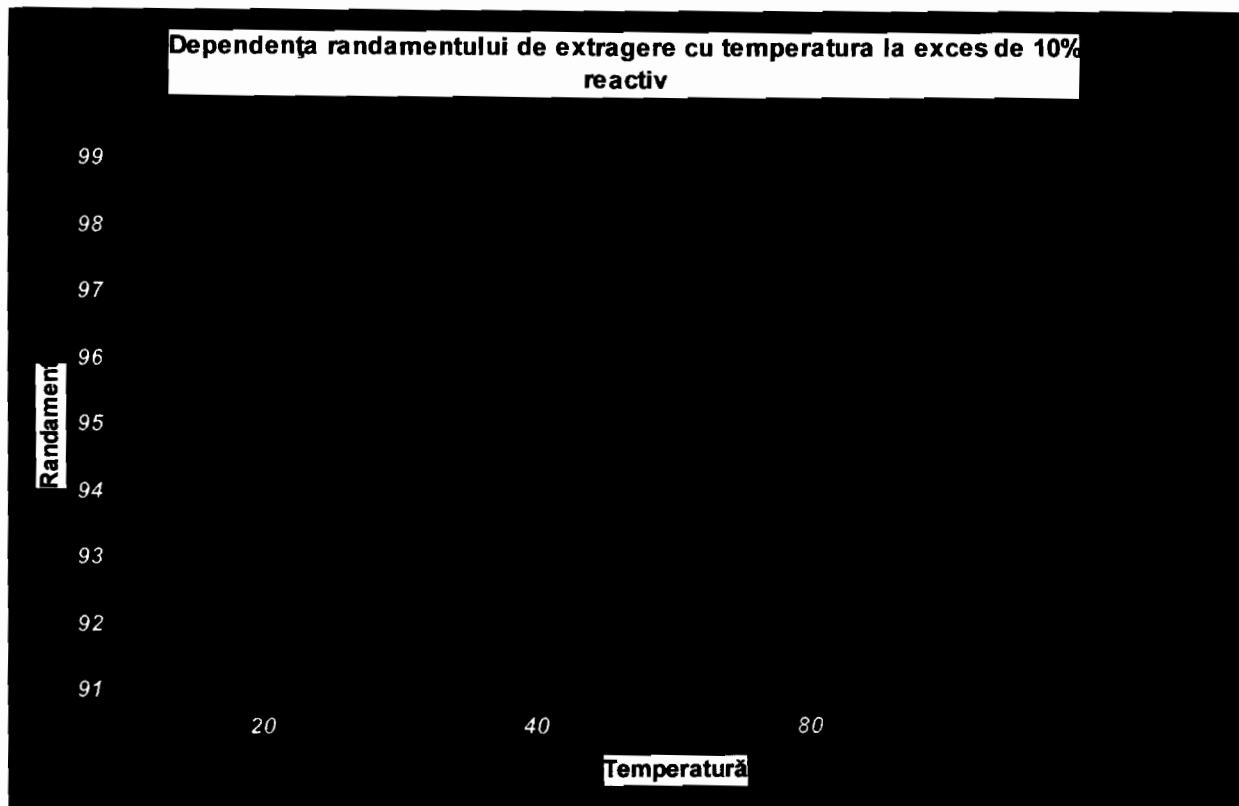
9/5



**Fig. 2** Influența excesului de reactiv asupra gradului de extragere cadmiu, la 20 °C

20  
excess  
K

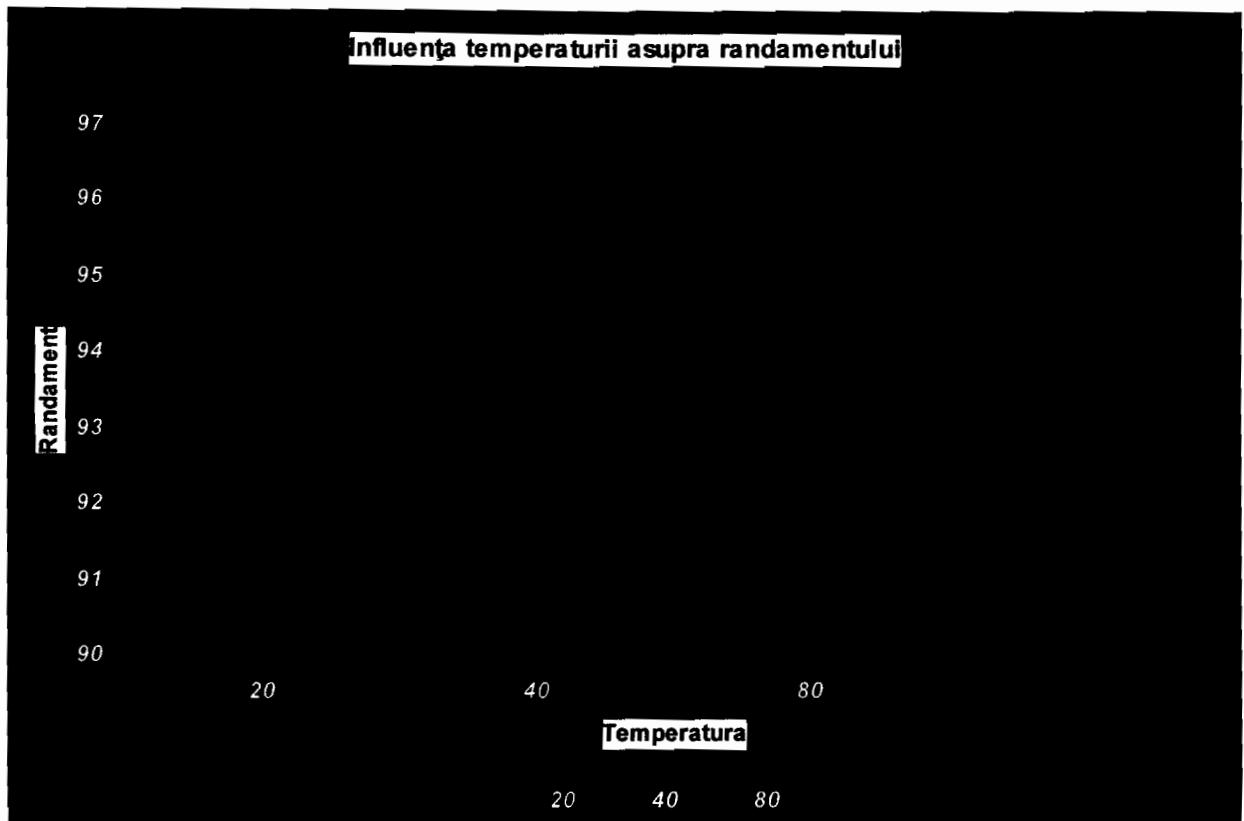
7-2014 0135--  
20-02-2014



**Fig.3** Influența temperaturii asupra gradului de extragere, la exces 10% reactiv

Opere  
Ad

α-2014 00135--  
20-02-2014

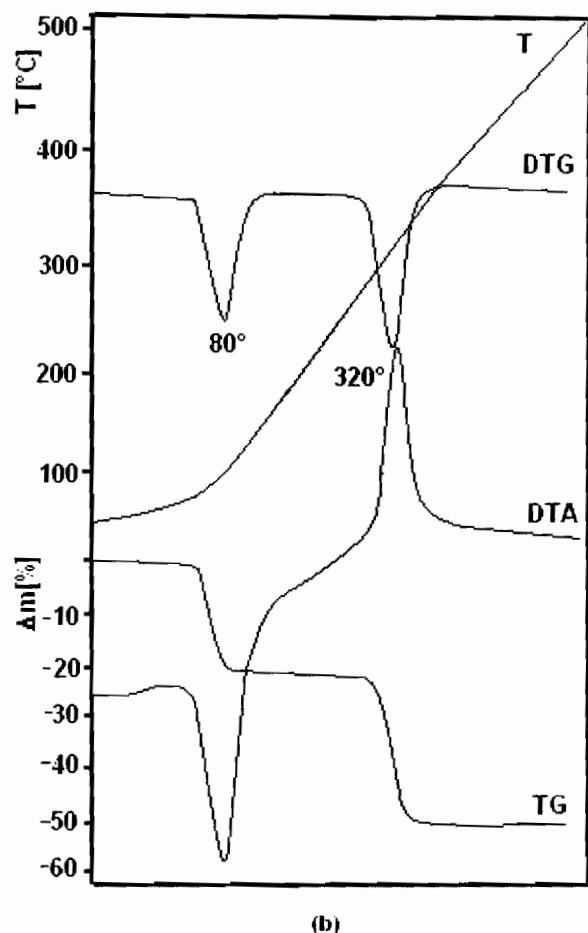


**Fig.4** Influența temperaturii asupra gradului de extragere, la exces 100% reactiv

Exercițiu  
II

9-2014 00135--  
20-02-2014

20

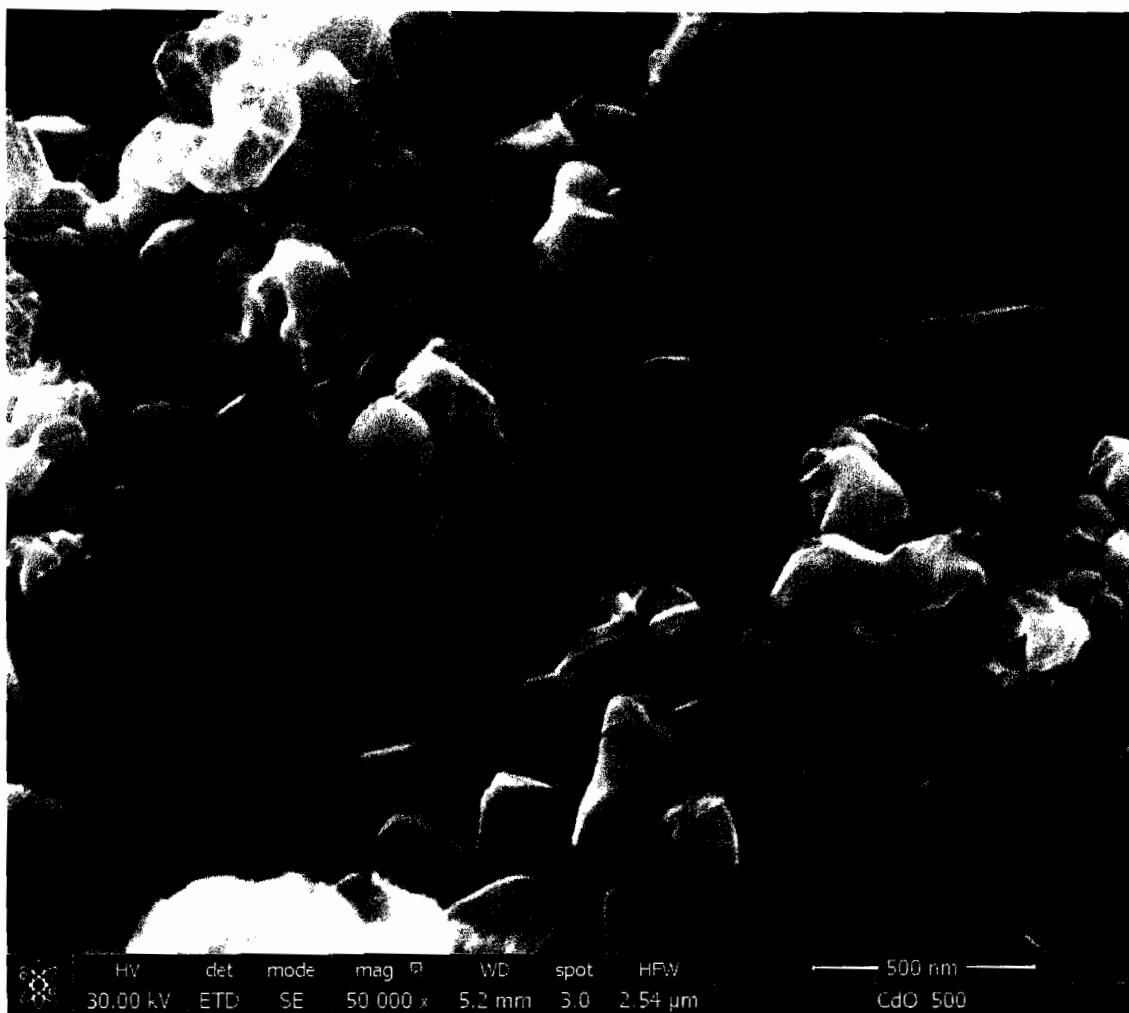


(b)

Fig.5 Derivatogramma oxalatulu de cadmiu. Curbele T, TG, DTG si DTA

Dacă  
f AC

A-2014 00135--  
20-02-2014



**Fig.6** Cristale de oxid de cadmiu

Orfice  
Ac