



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00176

(22) Data de depozit: 10/03/2015

(41) Data publicării cererii:  
26/02/2016 BOPI nr. 2/2016

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

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

• BUNGĂU SIMONA GABRIELA,  
STR.NICOLAE BELDICEANU NR. 11,  
ORADEA, BH, RO;  
• FILIP SANDA MONICA,  
STR. EPISCOP IOAN SUCIU NR. 12,  
BL. PC6, ET. 3, AP. 8, ORADEA, BH, RO;  
• CĂRĂBAN ALINA-MARIA,  
STR. ALEXANDRU ODOBESCU NR. 4,  
BL. PB 69, AP. 18, ORADEA, BH, RO

(54) METODĂ DE RECUPERARE A MANGANULUI DIN SOLUȚII  
REZIDUALE

(57) Rezumat:

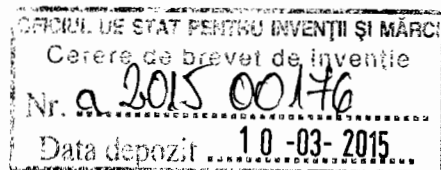
Invenția se referă la o metodă de recuperare a manganului bivalent din soluții reziduale, provenite de la operația de fosfatare a suprafețelor metalice în industria galvanică. Metoda conform invenției constă în tratarea soluțiilor reziduale apoase la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică timp de 20 min, cu o soluție de acid oxalic de concentrație 0,5 M, în exces 15%, la un pH 5...5,5, precipitatul de oxalat de mangan dihidrat

este decantat, filtrat, spălat cu apă distilată, uscat la temperatura camerei, rezultând, cu un randament de 92,5%, oxalat de mangan dihidrat cristalin, care este descompus la o temperatură de 250...350°C, dând naștere trioxidului de mangan de înaltă puritate.

Revendicări: 1  
Figuri: 6



26



**Titlul invenției**

**METODĂ DE RECUPERARE A MANGANULUI DIN SOLUȚII REZIDUALE**

**Descrierea invenției**

**Domeniul tehnic**

Invenția se referă la metoda de recuperare a manganului bivalent din soluțiile reziduale provenite de la operația de fosfatare a suprafețelor metalice în industria galvanică sau din alte procese industriale generatoare de soluții reziduale cu ioni manganoși, întrucât industria galvanică și industria constructoare de mașini cu subramurile lor, folosesc pe scară largă operația de fosfatare cu săruri solubile de mangan divalent, sub forma fosfaților primari manganoși solubili, din care rezultă ape de spălare cu conținut scăzut de mangan, dar și soluții reziduale cu concentrații mai mari de ioni manganoși, pentru care este necesară recuperarea manganului și tratarea soluțiilor reziduale.

În literatura de specialitate din domeniu se cunosc și se practică diferite metode, procedee și tehnologii de epurare și recuperare a ionului manganos din diverse tipuri de soluții reziduale, preferându-se tratarea și recuperarea ionului manganos prin aerare la pH > 9, schimbul ionic pe rășini schimbătoare de ioni-cationiți, precipitare chimică cu agenți clasici de precipitare: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> 10%, carbonat sau fosfat de sodiu, împreună cu agenți de coagulare și floculare chimică, aplicate în cazul unor concentrații de 0,5-25mg Mn/L. Concentrația remanentă a ionului manganos în efluentul deversat a fost analizată conform standardelor, în conformitate cu SR ISO 8662/70 [1-5]

Recuperarea manganului conținut în șlamul provenit din industria de medicamente, în mod special șlamul de la fabricarea zaharinei, constă într-o etapă de spălare cu apă distilată și îndepărtarea impurităților solubile, la temperaturi de 20-50 °C, urmată de o filtrare. Turta astfel obținută este tratată cu o soluție de acid sulfuric 20-30%, la raport solid:lichid de 1:3...1:4,5, folosindu-se acid oxalic drept agent reducător, pentru reducerea manganului la valența 2, etapă urmată de o nouă filtrare. Soluția filtrată cu conținut de sulfat de mangan este prelucrată în mod cunoscut pentru recuperarea manganului sub formă de carbonat de mangan. Brevet: RO NR 116075 B1 [15].

În Patent US 779058, solubilizarea șlamului feromanganos din tehnologia minieră, cu conținut ridicat de mangan și fier, permite obținerea unui lichid tehnologic cu conținut de sulfați sau cloruri de metale, la un raport bine definit șlam: acid sulfuric sau clorhidric.

Sărurile solubile de mangan și fier, în mediu acid, se extrag în formă solidă insolubilă prin tratare și precipitare cu fero sau fericianură de sodiu sau potasiu, la un raport soluție de săruri, soluție de precipitare optim față de necesarul stoichiometric. Faza solidă, insolubilă cu conținut ridicat de mangan și fier este tratată la fierbere cu o soluție caustică concentrată 20-40°B de sodiu sau potasiu. Astfel, are loc solubilizarea precipitatelor de fero sau fericianură de mangan și fier și trecerea metalelor în mediu puternic alcalin, la cald, în forme insolubile de oxihidroxizi de mangan și fier, care sunt

separați prin decantare, filtrare, spălare. Soluția alcalină se poate recircula pentru o nouă solubilizare în condițiile corectării minime a concentrației de alcalii, iar concentratul solid obținut de mangan și fier se poate folosi în industria pigmentilor, la elaborarea oțelurilor manganoase. [16]

Recuperarea manganului pe cale electrolitică, sub formă de dioxid de mangan electrolitic, este un proces energointensiv, consumator de curent electric, deoarece se lucrează la o densitate de curent de 100A/m<sup>2</sup>, la un timp de electroliză de 72 ore și temperatură de 90°C, pentru un volum de lucru de 1,1L și până la această fază sunt necesare purificări repetate ale soluției inițiale cu conținut de mangan: precipitare la pH controlat cu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, separări și spălări pentru eliminarea impurităților.[17].

Dezavantajele reținerii și recuperării manganului prin metodele de precipitare sunt în legătură cu starea amorfă a hidroxidului obținut, volumul mare al precipitatului, viteza de decantare, filtrare și spălare redusă, precum și de instabilitatea chimică la agenți de oxidare și agenți atmosferici, urmată de trecerea precipitatului inițial extras, în forme mai solubile, de compoziție neunitară și neuniformă, poluante pentru ape și sol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, se referă la selectarea și stabilirea condițiilor optime de recuperare a manganului sub formă de oxalat de mangan dihidrat insolubil, cristalizat, pentru un domeniu al concentrației ionilor de mangan cuprins între 25-500 mgMn/L. Intervalul de concentrație pentru care s-a aplicat metoda, corespunde valorilor medii ale conținutului de mangan din soluțiile reziduale de la operația de fosfatare chimică pe suport metalic, din industria galvanică și constructoare de mașini.

Metoda de recuperare a manganului din soluții reziduale cu ioni de mangan divalent conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că:

a) ionul manganos este extras și recuperat sub formă de oxalat de mangan dihidrat, cristalizat, insolubil, cu un randament de recuperare de 92,5%, în condiții optime de pH, cu un exces minim de reactiv de tratare-acid oxalic 1N, în regim termic de 70-80 °C, la un timp de reacție de 20 minute, sub agitare mecanică 300 rot/min.

b) oxalatul de mangan recuperat se poate descompune termic la temperatură joasă, iar în scopul obținerii trioxidului de mangan de înaltă puritate se face o descompunere termică a produsului recuperat, la temperatura de 250-500 °C.

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

- fig.1, dependența randamentului de recuperare a manganului de pH-ul masei de reacție
- fig. 2, dependența randamentului de recuperare a manganului de excesul de acid oxalic 1N.
- fig.3, dependența randamentului de recuperare a manganului de temperatura procesului
- fig. 4 spectrul FT-IR-RXD al oxalatului de mangan- MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O
- fig. 5 curbele TG, DTA la descompunerea termică a MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, la 500°C
- fig.6. Spectrul FT-IR al trioxidului de mangan-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Metoda de lucru:

Soluțiile pentru analiza chimică și reactivii utilizați au fost de calitate Merck, Amex și Fluka în concentrații volumetrice determinate: complexon III 0,05M, soluție tampon amoniacală pH 10, indicator metalocromic Erio T (eriocrom negru T), acid

*Al. O. O. O.*  
*[Signature]*

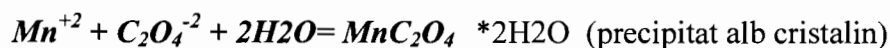
ascorbic, soluție etalon 1gMn/L. Analiza volumetrică a conținutului de mangan s-a făcut prin titrare complexometrică, punctul de echivalență fiind observat prin virajul culorii soluției de la roșu la albastru net, stabil și prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu flacăra cu spectrofotometrul Thermoelectron M Serie M5 Dual.[6]. Analiza spectrală FT-IR a oxalatului de mangan s-a făcut pe spectrofotometrul Jable-Jasco XR, iar pentru analiza termică s-a folosit o termobalanță cu patru zecimale, de precizie +/- 0,2mg [7-14].

Soluția cu conținut de ioni manganosi se tratează la un pH bine determinat, sub continua agitare, la un raport bine definit ion manganos: acid oxalic 1N, la temperatură și timp de reacție controlat.

Precipitatul cristalin de oxalat de mangan dihidrat obținut este decantat, filtrat, spălat și uscat. Apele de spălare se prind într-un balon cotat de 200 ml din care se determină manganul remanent.

Condițiile optime de tratarea soluțiilor reziduale cu ioni de mangan sub formă de  $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  s-au stabilit experimental, urmărindu-se influența parametrilor de proces: pH-ul masei de reacție, doza optimă de acid oxalic 1N, temperatura.

Ecuția reacției de recuperare a manganului sub formă de oxalat de mangan dihidrat este:



Eficiența recuperării cationului s-a calculat folosind formula:

$$\eta\% = \frac{Mn_{initial} [mg] - Mn_{final} [mg]}{Mn_{initial}} * 100$$

în care:

$Mn_{initial}$  = cantitatea inițială de mangan, exprimată în mg.

$Mn_{final}$  = cantitatea finală de mangan exprimată în mg, după precipitarea ca oxalat de mangan

Randamentul de recuperare a manganului se exprimă procentual.

Datele experimentale referitoare la dependența randamentului de recuperare de valoarea pH-ului sunt prezentate în tabelul 1.

#### **A. Influența pH-ului masei de reacție și a excesului de reactiv**

În tabelul 1 este prezentată dependența randamentului de recuperare a manganului funcție de pH-ul masei de reacție la 20 °C, timp de reacție de 20 minute și la un exces de reactiv de 10% față de necesarul stoechiometric al ecuației reacției chimice. Valorile de pH ale masei de reacție au fost măsurate în domeniul 1-5,5 unități pH.

Conținutul de mangan remanent s-a determinat pe cale volumetrică, complexometrică. Rezultatele sunt confirmate și de analiza prin absorbție atomică cu flacăra.

*[Handwritten signature]*  
S. Filip

**Tabelul 1.** Dependența randamentului de recuperare funcție de pH-ul masei de reacție

| pH   | Vc [ml] | Mnf [mg] | R, % |
|------|---------|----------|------|
| 1    | 4,3     | 47,3     | 5,4  |
| 2,5  | 2,60    | 28,65    | 42,7 |
| 3,5  | 1,85    | 20,35    | 59,3 |
| 4,5  | 1,85    | 20,35    | 59,3 |
| 5    | 1,6     | 17,6     | 64,8 |
| 5,25 | 1,6     | 17,6     | 64,8 |
| 5,5  | 1,6     | 17,6     | 64,8 |

Datele experimentale sunt favorizante pentru conducerea procesului de recuperare a manganului în medii moderate de pH. Pentru valori mici ale pH-ului masei de reacție, randamentele de recuperare au valori mici, între 5-43% pentru intervalul de pH 1-2,5 unități pH.

Creșterea pH-ului masei de reacție spre valori de 5-5,5, este urmată de eficientizarea procesului cu creșterea randamentului de la 42,7% la 64,8%. Valorile obținute sunt convenabile pentru o aciditate moderată și un randament crescut.

Se poate considera că procesul decurge bine în intervalul optim de 5.0-5.5 unități pH.

**Tabelul 2.** Influența excesului de reactiv asupra randamentului de recuperare mangan

| Exces de reactiv, % | Vc [ml] | Mnf [mg] | R, % |
|---------------------|---------|----------|------|
| 10                  | 1,6     | 17,6     | 64,8 |
| 15                  | 1,036   | 11,4     | 77,2 |
| 20                  | 1,35    | 14,85    | 70,0 |
| 50                  | 1,5     | 16,5     | 67,0 |
| 100                 | 1,8     | 19,8     | 60,4 |

Valorile obținute experimental arată că optimizarea procesului de tratare și recuperare a manganului, decurge bine odată cu creșterea moderată a excesului de reactiv, de la 10% la 15% față de necesarul stoichiometric.

Un exces mai mare de 15% reactiv de tratare nu este benefic, randamentul de tratare și recuperare scade, ca urmare a tendinței de dizolvare a precipitatului de oxalat de mangan în masa de reacție de tărie ionică mai mare. Din aceste considerente, s-a ales valoarea optimă de 15% exces de reactiv.

**Tabelul 3.** Influența temperaturii asupra randamentului de recuperare a manganului

| Temperatura C | Vc[ml] | Mnf[mg] | R,%  |
|---------------|--------|---------|------|
| 20            | 1,036  | 11,4    | 77,2 |
| 40            | 1,036  | 11,4    | 77,2 |
| 60            | 0,66   | 7,29    | 84,3 |
| 80            | 0,34   | 3,75    | 92,5 |

*Al. Popescu*  
S. Popescu

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra randamentului de tratare a soluțiilor reziduale cu ioni de mangan, arată creșterea randamentului de recuperare la valori superioare, 92,5% , pentru un regim termic de 80 °C față de temperatura mediului. Randamentul crește cu 15,3 procente, de la 77,2% la 92,5% ceea ce determină eficientizarea metodei și aplicabilitatea ei în condițiile optime determinate de creșterea temperaturii procesului.

Pentru concentrațiile ionului de mangan de 25, 250 și 500 mg Mn/L, cuprinse în domeniul analizat de valori: 25-500 mgMn/L, condițiile de precipitare, decantare, filtrare și spălare sunt identice, iar valorile parametrilor optimi de proces sunt aceiași: pH 5,0-5,5, excesul de acid oxalic 15% față de necesarul stoichiometric, la temperatura de lucru de 80 °C.

Gradul de recuperare maxim realizat atinge valoare de 92,5% pentru fiecare caz în parte.

### **B. Analiza spectrală și termică a oxalatului de mangan cristalizat dihidrat.**

Stabilirea formulei moleculare și compoziției chimice a produsului recuperat rezultă din analiza spectrală FT-IR și RXD pe un domeniu adecvat al lungimii de undă.

O bandă de absorbție largă în jurul lungimii de undă 3380 cm<sup>-1</sup> corespunde la o vibrație de alungire νO-H. Această observație furnizează dovezi legate de prezența legăturilor chimice cu H<sub>2</sub>O în oxalatul de mangan. Picul de absorbție s-a scindat la 1653 cm<sup>-1</sup> și 1624 cm<sup>-1</sup>, cauzat de vibrația de deformare simetrică și asimetrică a grupării carbonil, este legată de existența compusului [Mn(O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O]

În concordanță cu literatura, COO necoordinat caracterizat de o bandă de absorbție datorat vibrațiilor de alungire la 1750 - 1700 cm<sup>-1</sup>, se modifică la lungime de undă mai mică și se scindează în două benzi, când se combină ionii metalici cu ioni de tip oxalat (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>.

Vibrațiile de deformare a apei, apar ca benzi de absorbție în jurul lungimii de undă 1600, cm<sup>-1</sup> uneori mascat ca dublet. Picul ascuțit de absorbție la 1363 și 1300 cm<sup>-1</sup> se datorează unor vibrații de alungire ν<sub>s</sub>(C-O) și vibrației de deformare δ(OCO). Picul de la 815 cm<sup>-1</sup> poate fi atribuit vibrației de deformare a grupei O-CO, iar picul ascuțit de la 494 cm<sup>-1</sup> este caracteristic vibrației de alungire a legăturii Mn-O. Astfel, spectrul de absorbție FT-IR confirmă formarea compusului [Mn(O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O]

Analiza spectrală de raze RXD, confirmă aceeași formulă și compoziție pentru produsul recuperat: [Mn(O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O]

Analiza spectrală FT-IR pentru produsul obținut prin descompunere termică la 500 °C a oxalatului de mangan dihidrat, confirmă obținerea trioxidului de mangan, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pentru care, în conformitate cu datele din literatură, picurile de 612 și 529cm<sup>-1</sup>, sunt atribuite vibrațiilor legăturii Mn-O-Mn, asimetrice și respective simetrice. Poziția picului la 4000 cm<sup>-1</sup>, este atribuită benzii de vibrație Mn-O-Mn.

Difractograma produsului obținut prin descompunere termică la 500 °C a oxalatului de mangan dihidrat, confirmă și ea prezența fazei cristaline majoritare-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### C) Analiza termică

Condițiile tehnice folosite la studiul descompunerii termice se referă la regimul de aer static și viteza de încălzire 5 °C /min.

Pentru confirmarea compoziției și formulei chimice a oxalatului de mangan dihidrat, datele experimentale oferite de analiza termică arată că descompunerea termică a oxalatului de mangan dihidrat, are loc în două etape:

În prima etapă are loc o pierdere substanțială a greutateii, de cca. 20%, în domeniul de temperatură de 171-230 °C (aparitia picului la 184 °C), este atribuită pierderii apei de cristalizare din  $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , conținutul teoretic fiind 20,1%. Oxalatul anhidru rezultat, prezintă o bună stabilitate termică în domeniul de temperatură 201-295 °C, în acord cu datele prezentate în literatură.

Etapa a doua este descompunerea oxalatului anhidru, care începe la cca. 523K (250) °C, în atmosferă de aer.

Ecuatiile reacțiilor care descriu comportarea oxalatului de mangan dihidrat la descompunere termică sunt:



Descompunerea oxalatului de mangan s-a făcut în intervalul 250-350 °C, când se formează trioxid de mangan,  $Mn_2O_3$ , împreună cu  $CO_2$  și  $CO$ , gaze care părăsesc sistemul. În acest fel este posibilă obținerea  $Mn_2O_3$  în stare curată, fără impurități.

Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se folosește ca reactiv de precipitare acidul oxalic, accesibil, stabil din punct de vedere chimic, ușor de transportat;
- timpul necesar obținerii oxalatului de mangan cristalizat, dihidrat, este considerabil redus, comparativ cu precipitarea formelor amorfe ale sărurilor de mangan cunoscute;
- vitezele de decantare, filtrare și spălare ale precipitatului sunt net superioare față de aceleași operații în cazul formelor amorfe ale hidroxizilor, obținute prin alte metode
- volum considerabil redus al precipitatului cristalizat;
- 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;
- aplicabilitate practică imediată, fără dificultate;
- posibilitatea obținerii  $Mn_2O_3$  prin descompunere termică a oxalatului de mangan la 250-350 °C, oxid cu multiple utilizări în chimia organică de sinteză sau în alte tehnologii;

Dr. Alex  
S. I. P.  
S. I. P.

### Revendicări

1. Metoda de recuperare a manganului din soluții reziduale apoase care conțin mangan divalent într-o concentrație de 25-500 mg  $Mn^{2+}/L$ , cu recuperarea manganului sub formă de oxalat, **caracterizată prin aceea că**, soluțiile reziduale apoase sunt tratate la 80 °C, sub agitare mecanică timp de 20 minute cu o soluție de acid oxalic de concentrație 0,5M, în exces de 15% față de necesarul stoechiometric, la un pH cuprins între 5,0-5,5 unități pH, precipitatul de oxalat de mangan dihidrat este decantat, filtrat, spălat cu apă distilată, uscat la temperatura camerei, rezultând în final cu un randament de 92,5% oxalat de mangan dihidrat, cristalin, care poate fi supus ulterior unei operații de descompunere termică joasă, la o temperatură de 250-350°C, obținându-se trioxidul de mangan,  $Mn_2O_3$ , fără alte substanțe impurificatoare.

Specii  
R



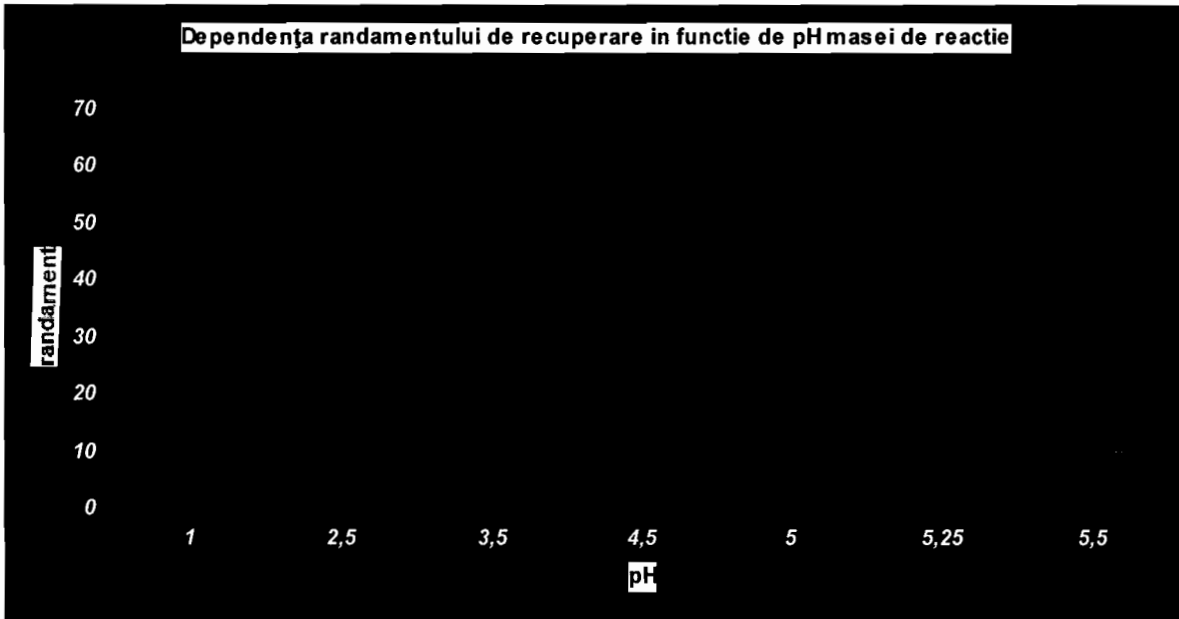


Fig.1 Dependența randamentului de recuperare de pH-ul masei de reacție

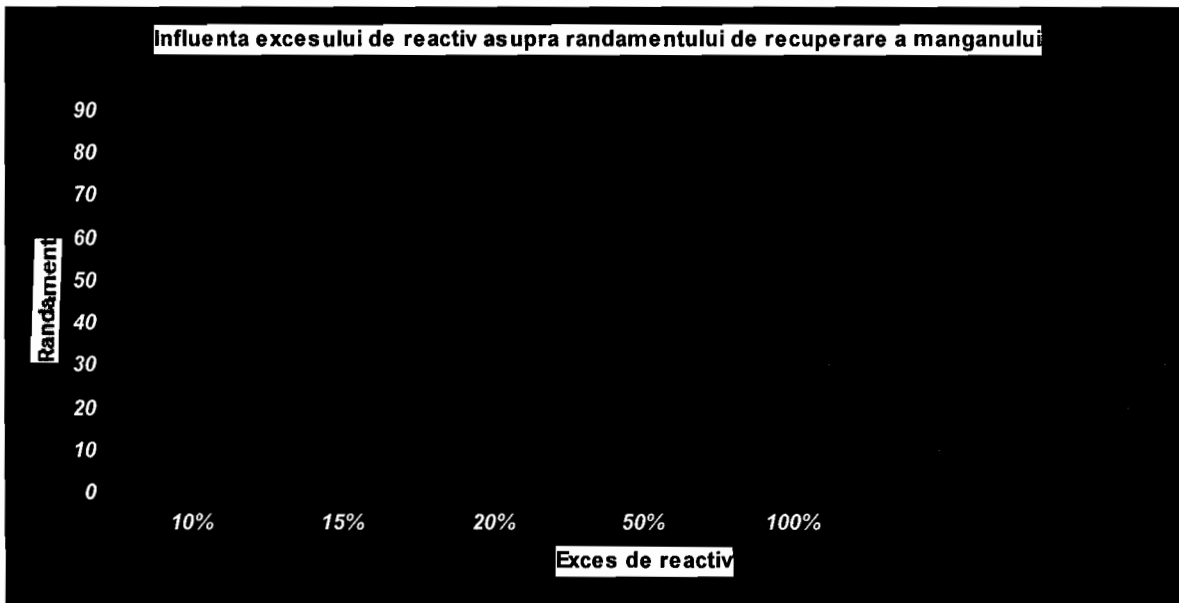


Fig.2. Dependența randamentului de recuperare de excesul de reactiv

*Alacaci*  
*IB*  
*S. Fluj*

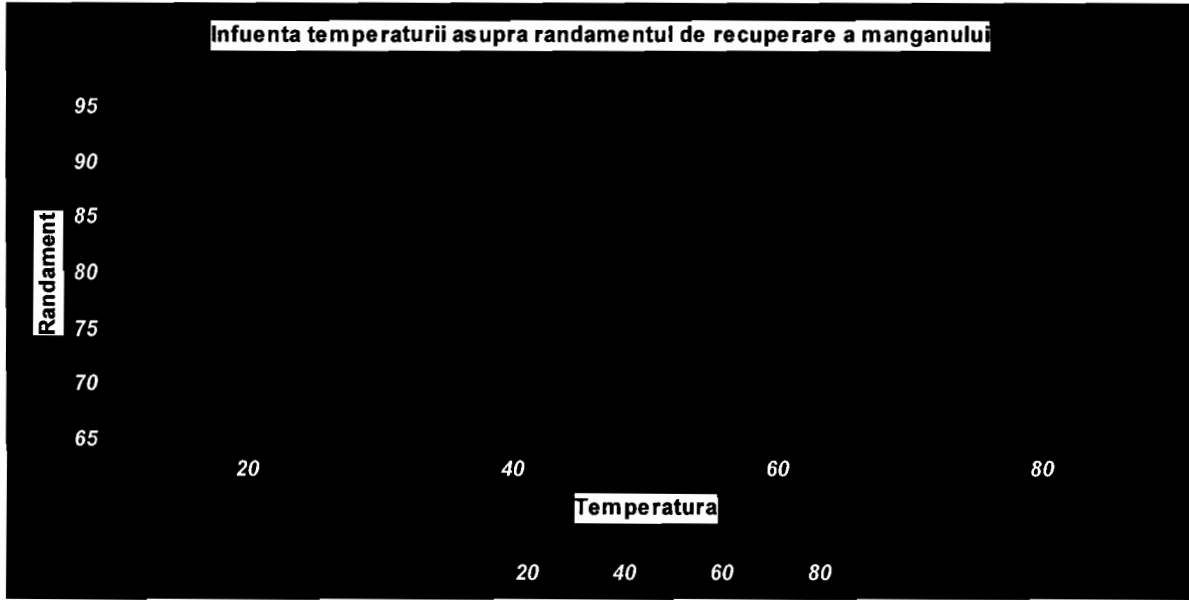
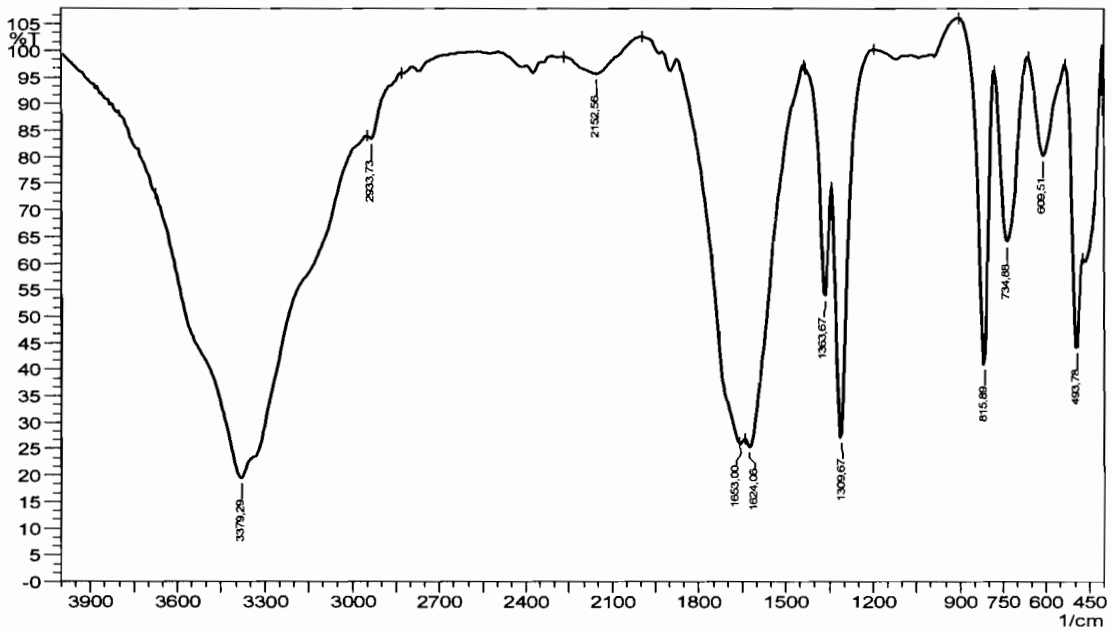


Fig.3. Dependenta randamentului de recuperare de temperatura



*Handwritten signatures and initials:*  
S. Filip

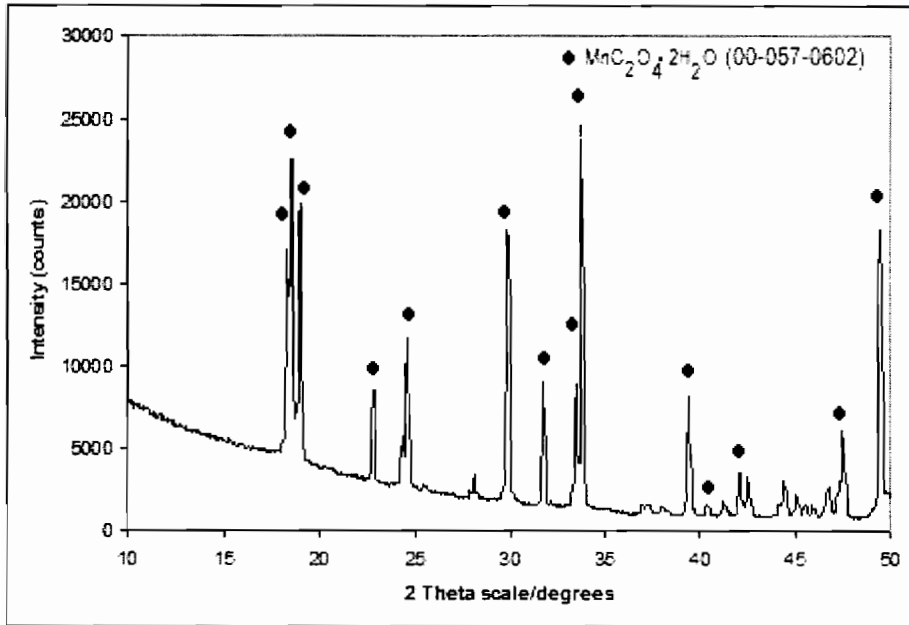


Fig.4. Spectrul FT\_IR și RXD al oxalatului de mangan dihidrat

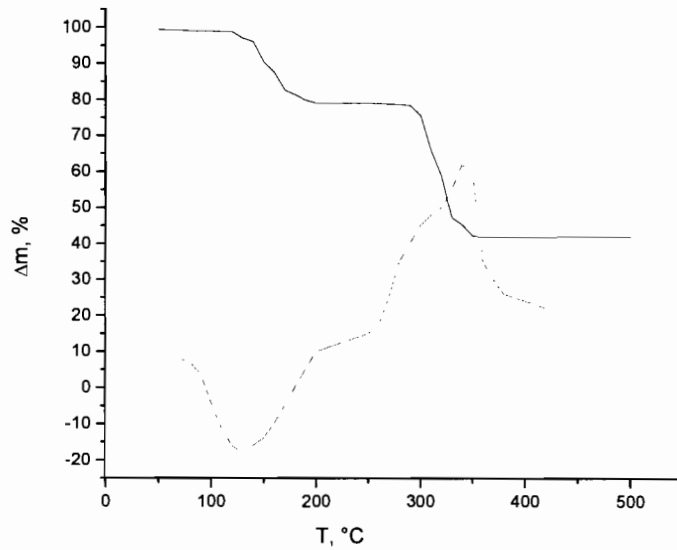
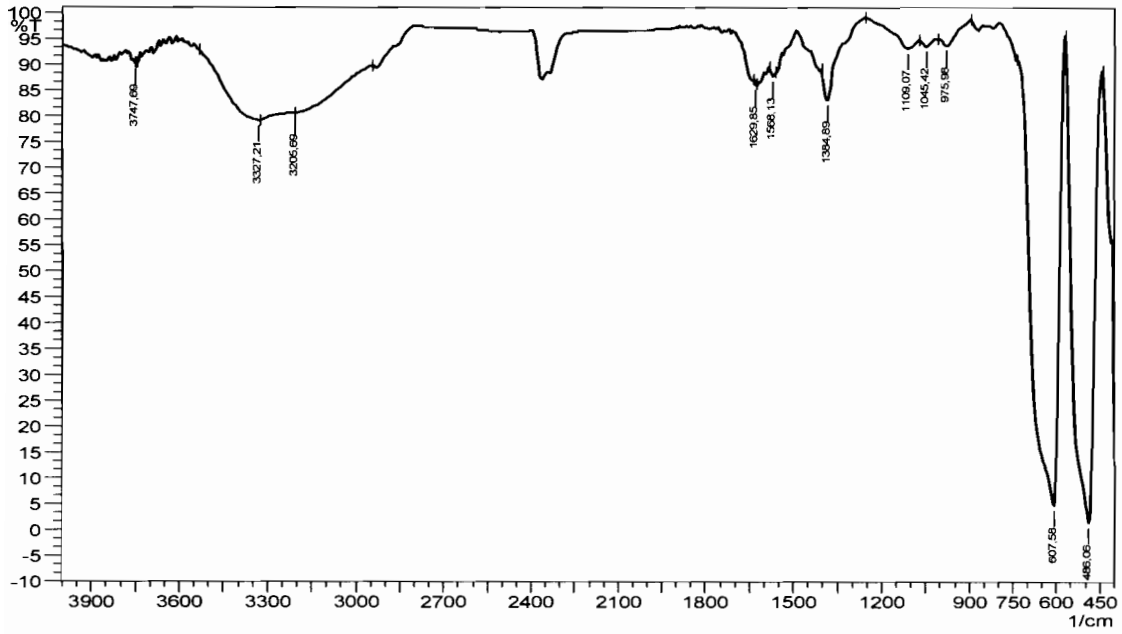


Fig.5 Curbele TG, DTA la 60 °C pentru oxalatul de mangan dihidrat

ajacii  
18  
S.Hij

17



6. Spectrul FT-IR pentru  $Mn_2O_3$ , la  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Aljari  
IB  
S. H. J.