

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MARCI
București

ROMÂNIA



(11) **122091 B1**

(51) Int.Cl.

C02F 1/54 (2006.01);

C22B 19/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2003 00310**

(22) Data de depozit: **10.04.2003**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2008** BOPI nr. **12/2008**

(41) Data publicării cererii:
29.07.2005 BOPI nr. **7/2005**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA ORADEA,**
STR. ARMATEI ROMÂNE, NR. 3-5,
ORADEA, JUDEȚUL BIHOR, RO

(72) Inventatori:
• **GAVRIȘ GEORGETA,**
STR. TRANSILVANIEI, NR. 21, BL. A1,
SC. A, AP. 17, ORADEA, JUDEȚUL BIHOR,
RO

(74) Mandatar:
INTELECT S.R.L.,
B-DUL DACIA, NR. 48, BL. D10, AP. 3,
OP 9-CP 128, BH 3700, ORADEA,
JUDEȚUL BIHOR

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 11209828

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de epurare recuperativă a ionului de zinc, din soluții reziduale. Procedeul conform invenției constă în aceea că ionul de zinc este extras, într-o primă fază, sub formă de oxalat de zinc dihidrat, în următoarele condiții optime de reacție: concentrația molară a zincului în soluția reziduală > 0,03, pH-ul soluției = 5, acid oxalic în exces

> 60% și temperatura de reacție de 20°C; după care, prin descompunerea termică a oxalatului de zinc rezultat, la o temperatură de 340... 370°C, se obține oxidul de zinc.

Revendicări: 2
Figuri: 5

Examinator: ing. GEORGESCU MIRELA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 122091 B1

RO 122091 B1

Invenția se referă la o metodă de epurare recuperativă a ionului de zinc din soluții reziduale, întrucât de pe platformele industriale actuale, în special industria electrotehnică, construcții de mașini, navală, ramuri ale industriilor miniere de extracție, lacuri, vopsele, celuloză și hârtie, mase plastice, până la sintezele organice a căror procesare reclamă compuși de zinc, zincul și combinațiile lui, în special sărurile, oxizii, carbonații, reprezintă materie primă importantă în tehnologiile amintite, materie pentru care se pune problema recuperării avansate, reîntoarcerea în fluxul tehnologic, stocarea temporară sau alte metode de rentabilizare a proceselor industriale.

Se cunosc diferite metode și procedee de extragere a ionului de zinc bivalent din soluții reziduale, prin precipitare chimică, în forme amorfe, cu agenți de precipitare clasici Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cu sau fără coagulare și floculare chimică, de exemplu: săruri de aluminiu și săruri de fier. Concentrațiile obișnuite de zinc bivalent, provenite din operațiile de spălare, în general, nu depășesc valori de $2\text{...}30 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{dm}^3$, ceea ce permite abordarea tratării acestor ape prin metodele cunoscute: neutralizarea chimică cu precipitare, coagulare, filtrarea, schimbul ionic.

Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt legate de starea amorfă, neuniformitatea compozițională a formelor extrase, volumul mare al precipitatului chiar la timpul optim de decantare, viteza redusă la filtrare și spălare a precipitatului, instabilitatea chimică la agenți atmosferici cu trecere în forme solubile poluante.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, se referă la stabilirea condițiilor optime ale epurării soluțiilor reziduale conținând compuși cu zinc, în scopul valorificării zincului concomitent cu rezolvarea problemelor ecologice de protecție a mediului înconjurător.

Metoda de epurare recuperativă a ionului de zinc din soluțiile reziduale, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că soluțiile apoase cu o concentrație a ionului de zinc cuprinsă între $0,033$ și $0,1 \text{ M}$ sunt tratate la temperatura de 20°C , sub agitare mecanică, timp de 10 min , cu o soluție de acid oxalic de concentrație $0,5 \text{ M}$, în exces de 100% față de necesarul stoichiometric al reacției de precipitare dintre cationul de zinc și anionul oxalat, la un pH cuprins în intervalul de $\text{pH}=4\div5$, obținându-se, după decantare, filtrare, spălare cu apă distilată și uscare la temperatura mediului, oxalat de zinc dihidrat, la un randament cuprins între $96,97$ și $99,5\%$.

Oxalatul de zinc dihidrat rezultat este supus descompunerii termice joase, la o temperatură cuprinsă între 340 și 370°C , pentru a se obține oxid de zinc.

Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- viteze de decantare, filtrare și spălare mari;
- volum considerabil redus al precipitatului;
- rezultă o puritate înaltă a produsului;
- formă cristalină a produsului final;
- stabilitate chimică la agenți atmosferici (umiditate, căldură, lumină, bioxid de carbon).

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...5, care reprezintă:

- fig. 1, dependența gradului de extragere de pH -ul masei de reacție;
- fig. 2, dependența gradului de extragere de excesul de acid oxalic;
- fig. 3, dependența gradului de extragere de concentrația soluției;
- fig. 4, dependența gradului de extragere de concentrația zincului în soluție la diferite temperaturi;
- fig. 5, curbele TG, DTG, DTA și T pentru oxalatul de zinc.

RO 122091 B1

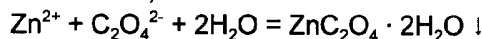
Soluțiile reziduale provenite din procesele de zincare acidă au un conținut mediu de circa 6,3 gr Zn/dm³. Experimentele s-au efectuat pe soluții de sulfat de zinc de concentrații determinate, respectiv 0,01 ÷ 0,1 M. Ca reactant s-a folosit o soluție de acid oxalic 0,5 M. Conținutul de zinc din ape s-a determinat complexonometric (titrare cu C_{III} 0,05 M în prezența de eriocrom negru T, la pH = 10) și prin absorbție atomică.

Pentru absorbție atomică s-a folosit spectrofotometrul de absorbție atomică tip AAS 30 Karl Zeiss Jena.

Soluția de sulfat de zinc s-a tratat cu o soluție de acid oxalic 0,5 M, sub agitare continuă, la pH bine determinat, cu un raport bine definit zinc/acid oxalic, la temperatură și concentrații determinate.

Precipitatul format, spălat și uscat, a fost supus analizei chimice, termogravimetrice și termodiferențiale pe un derivatograf tip Paulik Paulik Erdely.

Experimentele au urmărit influența diferiților parametri ai procesului (pH -ul masei de reacție, doza de acid oxalic, concentrația zincului, temperatură) asupra gradului de extragere a zincului. Procesul are la bază reacția:



Datele experimentale privind influența pH -ului masei de reacție asupra gradului de extragere a zincului sunt redată în tabelul 1 și fig. 1.

Din tabelul 1 rezultă dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție la un exces de 10% acid oxalic, la t=20°C, timp de reacție 10 min, concentrația zincului 0,1 M.

Tabelul 1

Nr. crt.	pH	α, %	Nr. crt.	pH	α, %
1	1	95,29	6	3,5	97,25
2	1,5	95,68	7	4	97,67
3	2	96,08	8	4,5	97,67
4	2,5	96,48	9	5	97,67
5	3	96,88			

Din fig. 1 rezultă că gradul de extragere a zincului crește odată cu mărirea pH-ului până la pH=4 și apoi rămâne constant. Prin urmare, se poate considera pH-ul optim al procesului pH>4.

Datele experimentale referitoare la doză - excesul de acid oxalic sunt redată în tabelul 2 și fig. 2.

Din tabelul 2 rezultă dependența gradului de extragere de excesul de acid oxalic, la temperatura de 20°C și timp de reacție 10 min, la pH=4,5, concentrația zincului 0,1 M.

Tabelul 2

Nr. crt.	Exces, %	α, %	Nr. crt.	Exces, %	α, %
1	10	97,67	5	60	98,41
2	20	97,83	6	80	98,61
3	30	98,02	7	100	98,67
4	40	98,21	8	120	98,67

RO 122091 B1

În fig. 2, datele experimentale arată că gradul de extragere a zincului crește în mică măsură cu mărirea excesului de acid oxalic și tinde la o valoare constantă la un exces de peste 100%. Excesul optim poate fi considerat $\geq 60\%$.

Datele experimentale referitoare la influența concentrației zincului din soluție asupra gradului de extragere a zincului sunt redată în tabelul 3 și fig. 3.

Din tabelul 3 rezultă dependența gradului de extragere a zincului de concentrația acestuia în soluție la 20°C , timp de reacție 10 min, la $\text{pH}=5$.

Tabelul 3

Nr. crt.	C[M]	α , %	Nr. crt.	C[M]	α , %
1	0,01	91,19	4	0,033	96,97
2	0,0166	93,74	5	0,05	97,55
3	0,025	94,66	6	0,1	98,67

Din fig. 3 rezultă că gradul de extragere a zincului crește brusc cu concentrația acestuia în soluție, până la o concentrație de circa 0,033 M, după care tinde spre o valoare constantă, deci metoda este eficientă la concentrații ale zincului în soluții reziduale mai mari de 0,03 M.

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de extragere a zincului la diferite concentrații sunt redată în tabelele 4 și 5, respectiv în fig. 4.

Din tabelul 4 rezultă dependența gradului de extragere a zincului de concentrația sa în soluție la temperatura de 70°C , $\text{pH}=4,5$ și timp de reacție 10 min.

Tabelul 4

Nr. crt.	C[M]	α , %	Nr. crt.	C[M]	α , %
1	0,01	92,14	4	0,033	97,24
2	0,0166	94,94	5	0,05	98
3	0,025	96,49	6	0,1	99,50

În fig. 4 sunt redată curbele dependenței gradului de extragere a zincului de concentrația sa din soluție. Curbele au aceeași alură. Pentru aceeași concentrație, gradul de extragere este mai mare când temperatura este mai ridicată. Creșterea este relativ mică, de circa 1%, ceea ce nu justifică din punct de vedere economic conducerea procesului la temperaturi mai ridicate.

Prin urmare, se poate considera temperatura optimă a procesului 20°C .

Experimentele au permis să se stabilească următoarele condiții optime ale metodei de epurare recuperativă a zincului: $\text{pH}=5$, excesul de acid oxalic $>60\%$, concentrația zincului în soluție $>0,03\text{ M}$, temperatura 20°C , când se realizează un grad de extragere de 99,5%.

Oxalatul de zinc obținut, spălat și uscat, s-a dizolvat în HCl de concentrație 18%. În soluția obținută, zincul s-a determinat complexonometric, la $\text{pH}=5$, mediu acetat, indicator PAN, folosind complexon III 0,01 M și gravimetric cu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ soluție 10%, sub formă de pirofosfat de zinc, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Oxalatul s-a determinat prin metoda permanganometrică. Datele obținute asupra compoziției chimice a oxalatului de zinc sunt redată în tabelul 5.

Tabelul 5

Nr.	Zn, %	C ₂ O ₄ ²⁻ %	H ₂ O cr, %
1	34,3482	46,3844	19,2674
2	34,3451	46,4021	19,2528
3	34,3454	46,4200	19,2346
Media	34,3462	46,4021	19,2516

Din aceste date rezultă că oxalatul de zinc se prezintă în formă de dihidrat.

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

- TG reprezintă variația greutății probei analiză, cu temperatura T;

- DGT reprezintă derivata funcției TG;

- DTA reprezintă derivata efectului termic A, cu temperatura T.

Oxalatul de zinc are formula chimică ZnC₂O₄ · 2H₂O, ceea ce este confirmat și de analiza chimică.

Produsul pierde apa de cristalizare ($\Delta m_{H_2O}=19\%$) în intervalul de temperatură 100...140°C, iar în intervalul de temperatură 340...370°C, se descompune în oxid de zinc, conform reacției:



Conținutul de oxid de zinc teoretic este același cu cel obținut practic, respectiv 43%.

Oxidul de zinc astfel obținut se folosește pentru industria de pigmenți, la prepararea sărurilor de zinc sau drept catalizator în procesele chimice.

Revendicări

1. Metodă de epurare recuperativă a ionului de zinc, din soluții reziduale apoase conținând compuși de zinc, **caracterizată prin aceea că** soluțiile apoase cu o concentrație a ionului de zinc cuprinsă între 0,033 și 0,1 M sunt tratate la temperatura de 20°C, sub agitare mecanică, timp de 10 min, cu o soluție de acid oxalic de concentrație 0,5 M, în exces de 100% față de necesarul stoichiometric al reacției de precipitare dintre cationul de zinc și anionul oxalat, la un pH cuprins în intervalul de pH=4÷5, obținându-se, după decantare, filtrare, spălare cu apă distilată și uscare la temperatura mediului, oxalat de zinc dihidrat, la un randament cuprins între 96,97 și 99,5%.

2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** oxalatul de zinc dihidrat rezultat este supus descompunerii termice joase, la o temperatură cuprinsă între 340 și 370°C, pentru a se obține oxid de zinc.

RO 122091 B1

(51) Int.Cl.

C02F 1/54 (2006.01);

C22B 19/00 (2006.01)

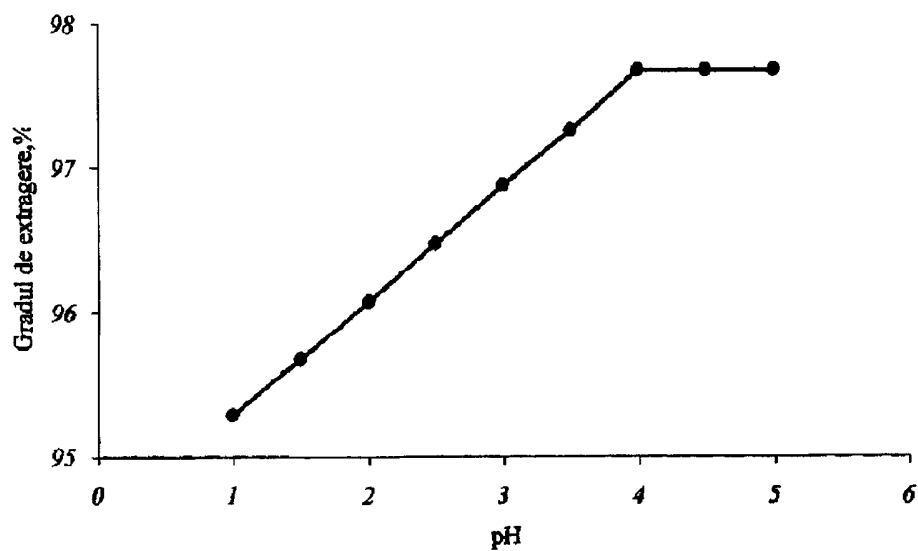


Fig. 1

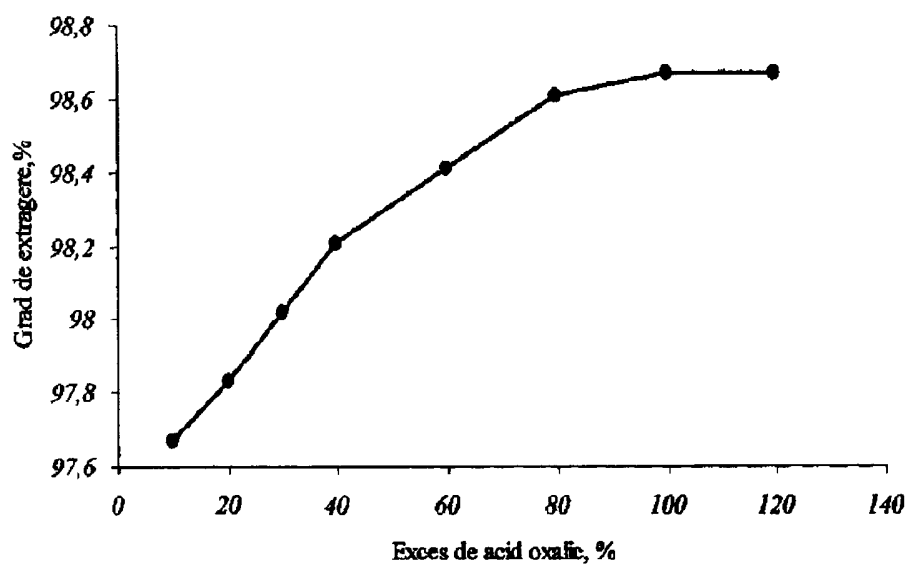


Fig. 2

RO 122091 B1

(51) Int.Cl.

C02F 1/54 (2006.01);

C22B 19/00 (2006.01)

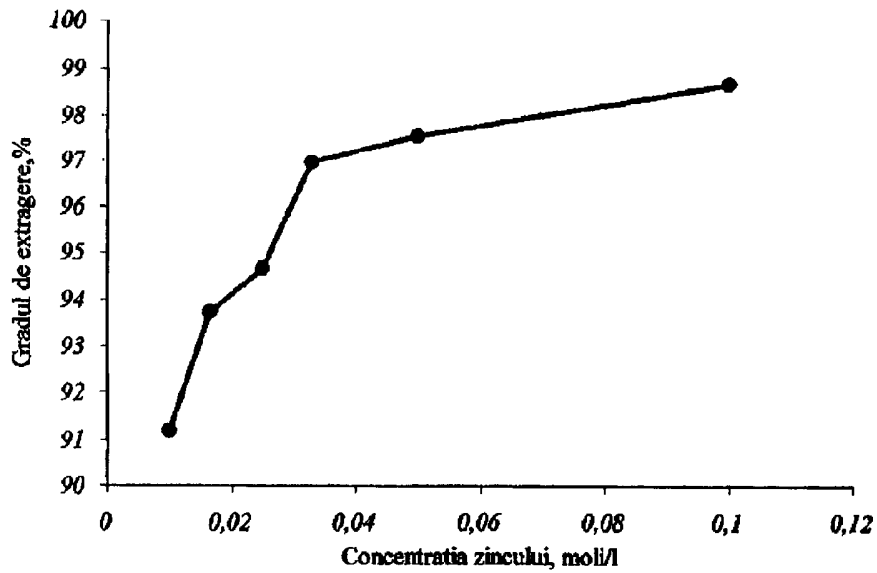


Fig. 3

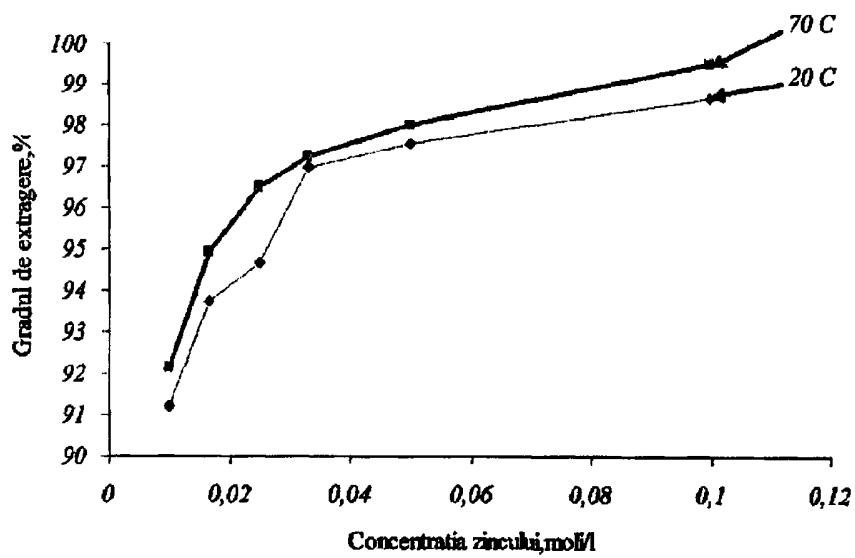


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C02F 1/54 (2006.01);

C22B 19/00 (2006.01)

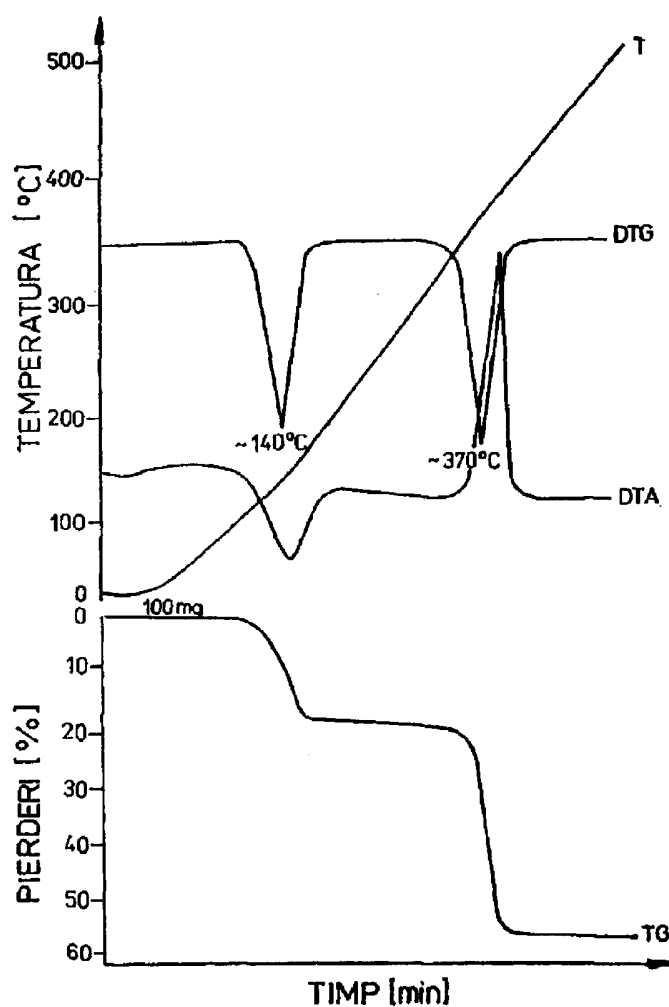


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci