

Ing. GAVRIȘ GEORGETA

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE
VALORIFICARE A IONILOR METALICI DIN
SOLUȚII REZIDUALE ȘI DEȘEURI SOLIDE

Conducător științific,
Prof. Dr. ing. AUREL IOVI

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

TIMIȘOARA

2002

INTRODUCERE

Poluarea mediului ambiant, care-și întinde amenințarea asupra întregii planete, a ajuns la un punct în care atacă omul și mediul său de existență. Trecând peste limitele capacității proprii de apărare ale naturii, de regenerare, de echilibrare, toți agenții poluanți noi se răspândesc cu iuțeală în aer, în apă sau pe sol, generând, dezvoltând și propagând unul dintre cele mai grave pericole pe care l-a întâmpinat civilizația modernă. Și ca o ironie amară, în timpurile moderne, nu stihiiile naturii ori populațiile vegetale sau animale sunt acelea care îl amenință pe om și condițiile sale de existență, ci însuși omul, prin activitatea sa generală, insuficient controlată și neadaptată în întregime la realitățile naturale înconjurătoare, amenință echilibrul ecologic.

Industria, transporturile (rutiere, aero și navale) și chiar traiul în aglomerațiile urbane sunt puternice surse potențiale și actuale de poluare, atunci când încadrarea lor în circuitul ecologic general nu este bine adaptată. Omul trebuie să înțeleagă mai bine unitatea naturii cu toate legăturile intime dintre toți factorii ei și să însereze, în acest complex de structuri și fenomene obiective, adausul activității sale sociale folosind, dar și respectând, o legitate preexistentă. [1, 2]

Greșelile care s-au făcut față de imperativul păstrării mediului ambiant au fost scump plătite și nu totdeauna de cei care le-au provocat. Este timpul ca locuitorii planetei noastre să depună eforturi comune pentru stăvilirea pericolului general de poluare a mediului ambiant. Și, întra-devăr , acțiunea de înfruntare a acestui pericol a început.

Prin studiul și cunoașterea tehnologiilor producătoare de bunuri necesare existenței [3, 4, 5], dar și inventarierea deșeurilor produse [3, 6, 7, 8], lucrarea de față își propune pe de-o parte rezolvarea problemelor de protecția mediului înconjurător, iar pe de altă parte folosirea materialelor recuperate în noi cicluri de producție, cu destinații de mare diversitate, precum îngrășăminte cu microelemente (Cu, Zn, Co, Fe), industria de lacuri, vopsele, pigmenți, emailuri, industria organică de sinteză, industria anorganică, industria

farmaceutică și de medicamente, industria electronică și telecomunicații (recuperările de argint și paladiu).

Epurarea recuperativă a ionilor de cupru, zinc, cobalt, nichel și argint din soluții reziduale ale industriei galvanice în special, s-a abordat prin precipitare chimică sub formă de oxalați de metal.

Considerentele care stau la baza acestor studii și abordări pot fi prezentate și susținute argumentativ din mai multe direcții, subsumate dezideratului principal „economia” proceselor tehnologice propuse, conform următoarelor aspecte:

1. Oxalații de cupru, zinc, cobalt, nichel și argint au produse de solubilitate mici, cuprinse între 10^{-8} și 10^{-11} [8] ceea ce permite extragerea lor convenabilă, în condiții optimizate prin studiile de față.

2. Valorile produselor de solubilitate ale oxalaților amintiți sunt aproape de valorile produselor de solubilitate ale carbonaților, sau chiar mai mici (în cazul oxalatului de nichel), dar sunt mult mai mari decât ale hidroxizilor corespunzători.

3. Forma de precipitare cristalizată, este deosebit de avantajoasă, comparativ cu formele amorfe ale hidroxizilor sau carbonaților, de aici derivând alte avantaje:

- volum considerabil redus al precipitatului;
- viteză de filtrare mare;
- stabilitate chimică la agenții atmosferici (umiditate, căldură, lumină, bioxid de carbon), spre deosebire de hidroxizi și carbonați care în timp suferă modificări.

Toate subprodusele realizate și preparate conform tezei, răspund necesităților de primă importanță pentru viață și dezvoltarea în armonie a omului cu natura, cu Pământul însuși.

Așa cum marele Arghezi, Poet al Omului scria, „Din bube mucegaiuri și noroi,/ Iscat-am frumuseți și prețuri noi,/ Prin râpi și gropi adânci...” așa și lucrarea de față sfidând dificultățile și „întunericul”, aduce modesta ei contribuție la curățirea și limpezirea apelor, a aerului și a pământului, transformând „otrăvurile” în bunuri, deoarece „Și binele și răul stau în puterea noastră” (Marc Aureliu).

P A R T E A I

CAPITOLUL I

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE

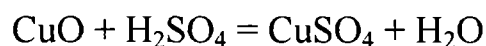
1. SULFAȚI

a.Sulfatul de cupru [9, 10]

Sulfatul de cupru se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,3,5,6,7$) [11].

- Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic

În absența oxidanților cuprul nu se dizolvă în acid sulfuric diluat. El se dizolvă în acid sulfuric concentrat la cald, conform reacțiilor:



când o parte din acidul sulfuric este redus la SO_2 . Pentru a economisi acid sulfuric, procesul de dizolvare a cuprului în acid sulfuric are loc în prezența oxigenului [12].

Temperatura optimă a procesului este $80-85^\circ \text{C}$, când reacționează doar 25% din oxigenul introdus în proces.

- Obținerea sulfatului de cupru din oxid de cupru

Prin prăjirea matei albe ($\text{Cu}_2\text{S}+10\%\text{Cu}+0,5-3\%\text{Fe}$) se obține oxidul de cupru (87-90% CuO și 8-10% Cu_2S). Acesta se prelucrează în sulfat de cupru prin tratare cu acid sulfuric sau bioxid de sulf.

- Tratarea oxidului de cupru cu acid sulfuric

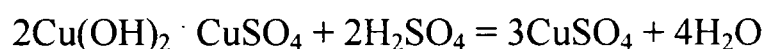
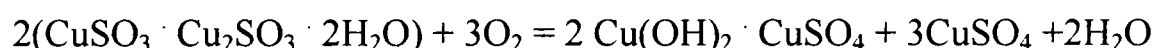
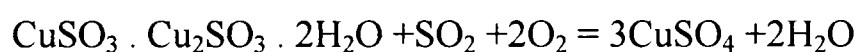
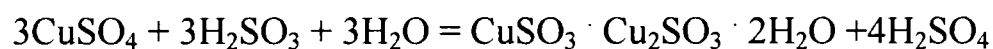
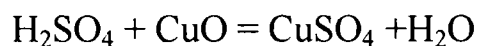
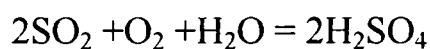
Într-o soluție mătă de 28% sulfat de cupru se introduce acidul sulfuric, necesar

obținerii unei soluții de 15-20% H₂SO₄.

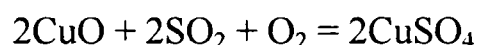
Masa de reacție se aduce la fierbere cu abur direct și apoi se introduce treptat oxidul cupros timp de 30-40 minute.

- *Tratarea oxidului de cupru cu bioxid de sulf*

Procesul de obținere a sulfatului de cupru din oxid de cupru și bioxid de sulf se bazează pe interacțiunea la 85-95°C a suspensiei de oxid de cupru în soluție apoasă de sulfat cu gaze ce conțin SO₂ și oxigen:



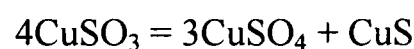
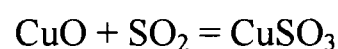
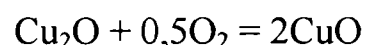
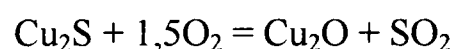
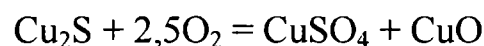
Prin urmare procesul global poate fi exprimat prin reacția:



La temperatură de 95°C și raport O₂/SO₂ > 4 în gaze, se atinge un grad de utilizare a cuprului de 99%, după un timp de reacție de 1,5 ore.

- *Obținerea sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a mamei albe*

Procesul de formare a sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a mamei albe constă din mai multe reacții:



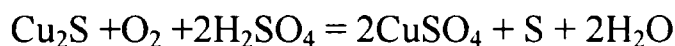
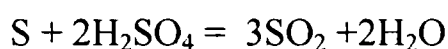
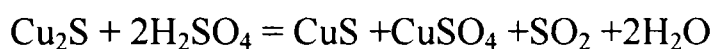
Gradul maxim de transformare a sulfului în sulfat se realizează la 500-550°C și este cu atât mai ridicat cu cât adausul de CuO este mai mare.

Procesul de sulfatizare mult mai intens decurge în strat fluidizat. Pentru obținerea sulfatului de cupru se pot folosi gazele reziduale cu conținut de SO₂ din metalurgia cuprului.

[13, 14]

- Obținerea sulfatului de cupru prin sulfatizarea masei albe cu acid sulfuric

Sulfatizarea Cu_2S cu acid sulfuric până la 300°C decurge conform reacțiilor:



Condițiile optime ale procesului sunt: presiunea oxigenului aproximativ 5 ata, concentrația acidului sulfuric 0,01 mol/l, temperatură 140°C .

- Obținerea sulfatului de cupru din minereuri de cupru oxidice

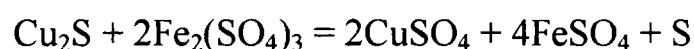
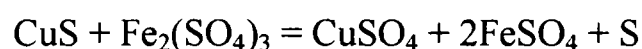
Oxidul de cupru conținut în unele minereuri se dizolvă ușor în acid sulfuric diluat. Minereul se tratează cu acid sulfuric de 10-15%, preîncălzit la $50-80^\circ\text{C}$.

Raportul S/L = 1/3. Solubilizarea are loc la $60-70^\circ\text{C}$ timp de 30-40 minute sub agitare.

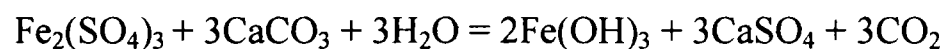
- Obținerea sulfatului de cupru din cenușă de pirită

Cuprul în cenușă de pirită se găsește în diferite forme: CuSO_4 , CuSO_3 , Cu_2O , CuO , Cu_2S , CuS , CuFeS_2 , ceea ce îngreunează extragerea lui totală.

Sulfatul și sulfitul se dizolvă ușor în apă, iar oxidul în acid sulfuric diluat. Sulfurile nu reacționează cu apă sau acidul sulfuric, ele pot trece în soluție însă prin tratare cu sulfat feric:



Din soluția obținută, fierul se elimină prin oxidare Fe^{2+} la Fe^{3+} cu oxigenul din aer sau piroluzită și adăugarea de piatră de var:



Calcopirita poate fi transformată în combinații solubile prin clorurare:



- Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile reziduale de la rafinarea cuprului

Soluțiile de la rafinarea cuprului conțin 30-40 g Cu în formă de sulfat și cca. 200 g/l acid sulfuric liber.

Aceste soluții se trec peste diferite materiale ce conțin cupru la 70-80°C, în prezența aerului.

Soluția se răcește, din ea separându-se sulfatul de cupru. Din soluția rămasă se separă sulfatul de nichel.

- Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile de decapare

Procesul de obținere a sulfatului de cupru din soluțiile de decapare constă din : [15]

-oxidarea Cu^+ până la Cu^{2+} cu o soluție de apă oxigenată;

-precipitarea oxizilor de cupru cu ajutorul soluției de hidroxizi ai metalelor alcaline;

-filtrarea oxizilor;

-interacțiunea oxizilor cu acid sulfuric în vederea obținerii sulfatului de cupru.

Se folosesc acid sulfuric concentrat, soluție 3% H_2O_2 și soluție 5% NaOH.

Din soluția obținută prin cristalizare se separă sulfatul de cupru.

-praful de cenușă de proveniență metalurgică este prelucrat cu acid sulfuric 7-15% în scopul recuperării cuprului sub formă de sulfat; [16]

-ionii de Cu^{2+} , Ni^{2+} și Co^{2+} se pot extrage din soluțiile diluate de sulfati (cca.2g/l) cu ajutorul acidului dialchilfenilfosforic. [16]

b.Sulfatul de cobalt [9]

Sulfatul de cobalt se prezintă în formă de anhidră sau cristalohidrați $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,4,5,6,7$). [17]

Heptahidratul se obține prin cristalizare la temperaturi mai mici de 40,7°C din soluțiile rezultate prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului de cobalt și acid sulfuric diluat.

La temperaturi de 40-50°C din soluțiile apoase cristalizează sulfatul de cobalt hexahidrat. În prezența acidului sulfuric din soluții cristalizează cristalohidrați inferiori.

La fierberea sulfatului de cobalt cu acid sulfuric concentrat se formează sulfatul anhidru în formă de praf roșu. [18] Prin deshidratarea heptahidratului până la 270°C în atmosferă de azot, timp de 4 ore, se obține sulfatul anhidru.

Monohidratul se obține prin deshidratarea heptahidratului la 71°C.

Sulfatul de cobalt se poate obține prin dizolvarea cobaltului metallic în acid sulfuric până la $\text{pH} = 0,5-1,5$. Acidul sulfuric în exces se separă din soluție cu schimbători de ioni.

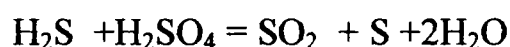
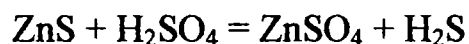
Rezultă o soluție de sulfat de cobalt. [19]

c.Sulfatul de zinc [9]

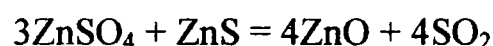
Sulfatul de zinc se prezintă în formă de cristalohidrați $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,6,7$). [11]

- Obținerea sulfatului de zinc din sulfură de zinc [10]

Sulfura de zinc reacționează cu acidul sulfuric:

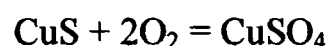
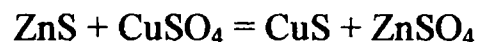


La $160-200^\circ\text{C}$ gradul de transformare în sulfat este de 97%. La temperaturi mai mari acesta se micșorează datorită volatilizării H_2SO_4 , iar la temperaturi peste 600°C , datorită reacției:



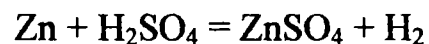
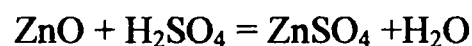
Concentratul de sulfură de zinc se introduce în acidul sulfuric în atmosferă de hidrogen sulfurat, la presiunea atmosferică sau sub presiune. Masa de reacție se filtrează, iar soluția se transformă în sulfat de zinc produs finit. [20]

Suspensia apoasă de sulfură de zinc se poate transformă într-o soluție de sulfat de zinc prin oxidare cu oxigen la 10 ata și 200°C în autoclavă în prezența sulfatului de cupru:

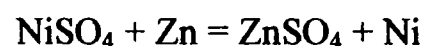
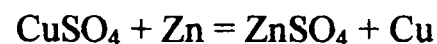


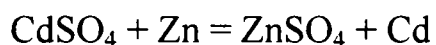
- Obținerea sulfatului de zinc din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc [10]

Materialele ce conțin zinc și oxid de zinc se tratează cu o soluție de 18-25% H_2SO_4 :



Soluția apoasă conține 400-420 g/l sulfat de zinc și impurități : sulfat de fier, sulfat de cupru, sulfat de cadmiu, sulfat de nichel. Soluția se tratează cu praf de zinc când se separă impuritățile :



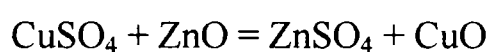


Soluția se prelucrează apoi în produs finit.

Prelucrarea prafului de zinc de la obținerea metalelor neferoase (67-70%Zn, 1-6%Sn, 7-10%Pb și 0,6%Cu) cu acid sulfuric, la 90°C și barbotare de aer permite obținerea $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produs finit.

- Obținerea sulfatului de zinc din oxid de zinc cu conținut de oxizi de cupru [10]

Obținerea sulfatului de zinc se realizează prin tratarea cu acid sulfuric a rezidurilor, ce conțin oxid de zinc și oxizi de cupru (35-45%ZnO, până la 10%Cu₂O+CuO și până la 20%SiO₂). Oxidul de zinc trece în soluție, iar oxidul de cupru rămâne în fază solidă, ca rezultat al reacției finale:



-Sulfatul de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se poate obține prin metoda hidrometalurgică din praful separat din cuptoarele de topire a zincului prelucrat cu acid sulfuric. [21]

-Zgură cu conținut de zinc se tratează cu acid sulfuric la 50-90°C, iar din soluție se obține sulfatul de zinc. [22]

-Soluțiile reziduale cu conținut de zinc din industria galvanică se prelucrează cu aer și amoniac.

Precipitatele formate se separă, iar din soluție se obține sulfatul de zinc. [23]

-Sulfatul de zinc pur ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se poate obține din apele reziduale ce conțin ZnCl₂ rezultate în procesul de clorometalizare a copolimerului granulat stiren-divinilbenzen. Compușii volatili din ape sunt distilați la 90-100°C, iar reziduul este tratat cu NaOH la pH = 4-5 și cu Na₂CO₃ până la pH = 9. Se formează un precipitat de carbonat bazic de zinc care este separat, spălat și dizolvat în H₂SO₄ 60-70%. După filtrare, are loc concentrarea soluției rezultate, cu cristalizarea $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ care poate fi utilizat ca îngrășământ primar cu conținut de zinc. [24]

-Din soluțiile amoniacale reziduale zincul se extrage folosind ca agenți de extracție alilsalicilaldoxime sau acetofenoxime. Se recomandă să se utilizeze 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima, 5-nonil-2-hidroxiacetofenoxima și 5-dodenil-2-hidroxiacetofenoxima. Ca solvenți se pot utiliza compuși alifatici sau aromatici cu temperatură de autoaprindere mai mare de 66°C (petrolul). Reextracția zincului se face

cu H_2SO_4 la $\text{pH}=1,5-3,5$. Metoda este potrivită și pentru separarea zincului de cupru. În faza de reextracție când $\text{pH}<1,5$, are loc îndepărtarea selectivă a cuprului din solvent. [25]

-Sulfați bazici de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}$), se obțin prin tratarea unei suspensii de ZnO cu o cantitate determinată de H_2SO_4 sau cu o soluție de ZnSO_4 . [26]

d.Sulfatul feros [10]

Sulfatul feros se prezintă în formă de cristalohidrați $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,4,7$).

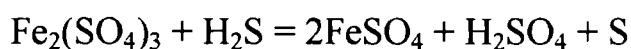
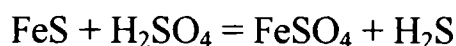
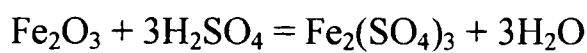
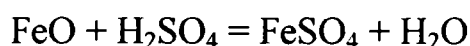
- Obținerea sulfatului feros din soluții de decapare

Soluțiile de decapare conțin 10-20% FeSO_4 și 2-10% acid sulfuric liber. Din aceste soluții se separă prin cristalizare sulfatul feros, iar soluția mamă, după adausul de acid sulfuric se reintroduce în proces.

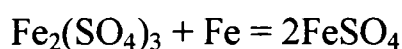
Cristalizarea se poate produce și prin adaus la soluție de acetonă sau butanol.

- Obținerea sulfatului feros din cenușă de pirită

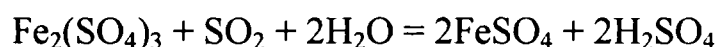
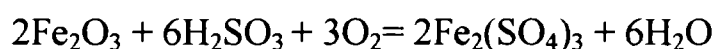
La prelucrarea cu acid sulfuric a cenușei de pirită (45% Fe_2O_3 , 25% FeO și 10-15% FeS) se obține sulfatul feros și feric:



În cazul insuficienței sulfurii, pentru reducerea sulfatului feric se folosește fier metalic:

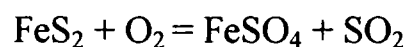


Sulfatul feros se poate obține din cenușă de pirită prin sulfatizare cu gaze de SO_2 în prezența apei:

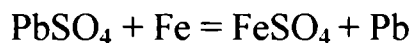


Sulfatul feros se poate obține de asemenea prin:

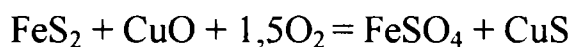
-prăjirea piritei la 250-290°C:



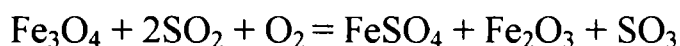
-încălzirea PbSO_4 cu fier metalic la 540°C:



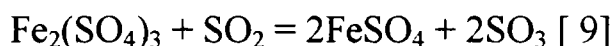
-încălzirea piritei sau calcopiritei cu CuO la temperaturi peste 300°C în aer:



-încălzirea Fe₃O₄ cu bioxid de sulf în aer:



-reducerea sulfatului feric cu bioxid de sulf la cald:



-sulfatul dublu de fier și amoniu, FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O (sare Mohr) se obține prin cristalizarea din soluții de sulfat de fier (II), prin adăugare de sulfat de amoniu.

[26]

Din apele reziduale se poate separa FeSO₄ · 7H₂O prin introducerea acetonei în soluție. [27]

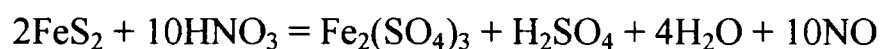
e.Sulfatul feric [10]

Sulfatul feric se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați Fe₂(SO₄)₃ · nH₂O (n=3,6,7,9,10,12).

-Sulfatul feric se obține prin dizolvarea oxidului feric în acid sulfuric de 75-80%.

Prin prelucrarea oxidului feric la 105-139°C cu soluție de 50-60%H₂SO₄ la raport molar H₂SO₄:Fe₂O₃ = 3-6:1, timp de 1-3 ore rezultă o masă de reacție, care se dizolvă cu apă la 20-60°C, când sulfatul obținut trece total în soluție. Se adaugă coagulant pentru a separa total Fe₂O₃. Soluția se filtrează, o parte se recirculă în proces, iar cealaltă parte se prelucrează în produs finit. [28]

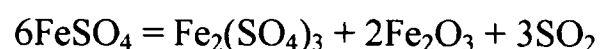
-Soluțiile de sulfat feric se pot obține din dizolvarea piritei cu acid azotic:

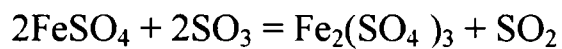
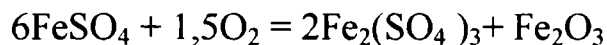


Sulfatul feric se poate obține prin oxidarea sulfatului feros cu aer în mediul de acid sulfuric ce conține și acid azotic (1%). [29]

-Soluția de sulfat feros se oxidează cu un amestec de acid azotic și sulfuric. [30]

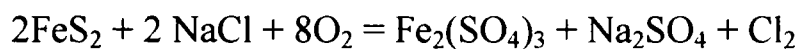
-Sulfatul feric se poate obține prin calcinarea, oxidarea sau sulfonarea sulfatului feros: [17]





sau prin oxidarea cu acid azotic la 120-150°C.

-Prin calcinarea piritei cu NaCl în aer se obține sulfat feric:



-Din soluțiile apoase echimoleculare de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ și M^I_2SO_4 , ($\text{M}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) cristalizează alauni. [26]

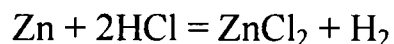
2.CLORURI

a.Cloruri de zinc

- Clorura de zinc

Clorura de zinc se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1;1,5;2,5;3;4$). [10]

Clorura de zinc se obține din resturi de zinc și acid clorhidric tehnic 27-28% :



Rezultă soluții de clorură de zinc de 45% ZnCl_2 .

Pentru obținerea clorurii de zinc solide, soluțiile se concentrează la 20-250°C.

Clorura de zinc se poate obține prin încălzirea granulelor de zinc încălzit la 700°C sau prin încălzirea cristalohidraților la 600-610°C în curent de acid clorhidric. [17]

Pentru purificare, clorura de zinc se sublimează la 600-700°C în curent de clor.

Pentru obținerea soluțiilor de clorură de zinc fără fier și aluminiu, soluția inițială cu $\text{pH}=1,5-3$ se încălzește la 150-260°C, sub presiune (96-48 ata), timp de 0,1-3 ore. [31]

Bucăți de zinc de până la 8 mm se dizolvă în acid clorhidric tehnic până la $\text{pH}=1,3-2$, iar soluția obținută se prelucrează cu permanganat de potasiu și combinații ale zincului. [32]

Clorura de zinc se poate obține prin prelucrarea deșeurilor de zinc {60-80%Zn, 5-6%(Cu+Fe+Sn)} cu acid clorhidric (20-30%), la $\text{pH}=3,4$. Se obține o soluție de 50% ZnCl_2 care poate fi concentrată la 70-80%. [33]

Clorura de zinc se poate obține prin :

- distilarea uscată a unui amestec de sulfat de zinc și de clorură de calciu uscată sau de clorură de amoniu și oxid de zinc;
- acțiunea acidului clorhidric gazos uscat asupra sulfatului de zinc la 225-250°C;
- acțiunea clorului asupra oxidului de zinc în prezența hidrogenului la 700°C;
- acțiunea fosgenului la 250°C și clorurii de tionil la 150°C asupra oxidului de zinc.

[34]

- Oxiclorura de zinc [34]

Prin dizolvarea oxidului și hidroxidului de zinc în soluții de clorură de zinc apare un precipitat de sare bazică. Răcind o soluție de clorură de zinc saturată la cald în oxid sau hidroxid de zinc se obține o sare bazică a cărei compoziție depinde de concentrația în clorură de zinc:

Concentrația $ZnCl_2$	Sarea bazică
$C > 7M$	$ZnCl_2 \cdot Zn(OH)_2$
$0,02M < C < 7M$	$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$
$0,01M < C < 0,04M$	$\left[\begin{array}{l} ZnCl_{1,25}(OH)_{0,75} \cdot 4Zn(OH)_2 \\ ZnCl_{1,32}(OH)_{0,68} \cdot 4Zn(OH)_2 \\ \text{sau } ZnCl_2 \cdot 6Zn(OH)_2 \end{array} \right.$
$C < 0,01M$	

- Cloruri de zinc-amoniac [34]

Clorura de zinc formează cu amoniacul combinații de tipul $ZnCl_2 \cdot nNH_3$ ($n=1/6, 1/2, 1, 1,5; 2; 4; 5; 6; 10$).

$ZnCl_2 \cdot NH_3$ se obține direct prin agitare la cald a clorurii de zinc cu amoniac sau prin distilarea $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$.

$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ [35, 36] se poate obține prin:

- încălzirea $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ la 150°C;
- adăugarea unei soluții de NH_4Cl și a amoniacului la o soluție de $ZnCl_2$ cu o concentrație mare;
- dizolvarea zincului metalic într-o soluție de clorură de amoniac concentrată;
- diluarea unei soluții concentrate de clorura de zinc și clorură de amoniu în mediu

amoniacal;

-trecerea unui curent de amoniac gazos printr-o soluție alcoolică saturată de clorură de zinc.

$ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ se obține prin dizolvarea la rece a clorurii de zinc în amoniac sau prin trecerea amoniacului gazos printr-o soluție saturată de clorură de zinc și clorură de amoniu.

$ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ se obține prin dizolvarea clorurii de zinc în soluție concentrată și rece de amoniac 14N care se saturează în continuare cu un curent de amoniac până la apariția unui precipitat.

$ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ se poate obține prin trecerea unui curent de amoniac peste clorura anhidră sau prin încălzirea $ZnCl_2 \cdot 10NH_3$. Nu se poate prepara în prezența umidității. La temperaturi mai mari de 57,5°C pierde amoniac trecând în $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$.

$ZnCl_2 \cdot 10NH_3$ nu este stabil la temperaturi mai mari de 78,5°C.

b. Cloruri de fer

- Clorura feroasă

Clorura feroasă se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $FeCl_2 \cdot nH_2O$ (n=2,4,6). [10]

Clorura feroasă se poate obține prin acțiunea directă a acidului clorhidric asupra fierului. Soluția obținută se evaporă la temperaturi mai mari de 90°C, rezultând $FeCl_2 \cdot H_2O$.

Clorura feroasă se poate obține prin acțiunea unui amestec de acid clorhidric și hidrogen asupra materialelor ce conțin oxid feric. [10]

Clorura feroasă se poate obține prin reducerea clorurii ferice încălzite cu hidrogen sau reducere cu pilitură de fier [37, 38] în tetrahidrofuran.

Clorura feroasă se poate obține prin refluxarea triclorurii ferice în clorobenzen sau prin descompunerea fotochimică a compusului $Fe(CO)_4Cl_2$, când se obține foarte pură. [26]

- Clorura ferică

Clorura ferică se prezintă în formă de cristalohidrați $FeCl_3 \cdot nH_2O$ (n=4,5,7,12). [10]

Clorura ferică se poate obține prin clorurarea unei suspensii sau soluții de $FeCl_2$ [16] sau prin oxidarea acesteia cu aer. Soluția obținută de $FeCl_3$ se evaporă până la o concentrație dată, în așa fel ca la răcire să se obțină produsul cristalin $FeCl_3 \cdot 7H_2O$.

Clorura ferică anhidră se obține și prin clorurarea fierbinte a oxizilor sau minereurilor de fier în prezența reducătorilor. Clorurarea ferică poate fi extrasă din soluțiile ei acide cu solvenți organici (tributilfosfat). [39]

Clorura ferică se prepară prin încălzirea fierului (sub formă de pilitură) în curent de clor uscat. Prin aceeași metodă se poate obține și pe cale industrială, ca și prin acțiunea clorului sau a unui amestec de clor și oxid de carbon asupra minereurilor oxidice de fier, la cald. [26]

Clorura ferică se poate obține prin barbotarea HCl gazos printr-o suspensie de cenușă de pirită în apă la 70°C. Rezultă o soluție de 45% FeCl₃. [40]

Clorura ferică se obține prin interacțiunea fierului metalic cu o soluție de 15% HCl, urmată de clorurare. [41]

Soluția de clorură feroasă circulă în contracurent cu clorul gazos într-o coloană cu talere rezultând la baza coloanei soluția de clorură ferică. [42, 43]

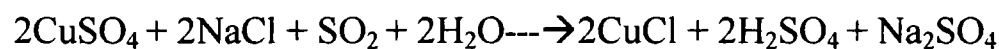
Prin prelucrarea unor deșuri cu conținut de fier cu acid clorhidric (12N) se obține o soluție de clorura feroasă și prin tratare cu clor rezultă o soluție de clorură ferică care se prelucrează în FeCl₃ · 6H₂O. [44]

c. Cloruri de cupru

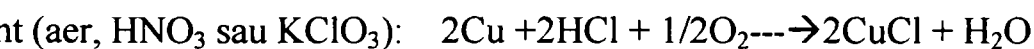
- Clorura cuproasă [9]

Clorura cuproasă se poate prepara prin reducerea clorurii cuprice cu agenți reducători (cupru fin divizat, clorură de staniu (II), acid sulfuros, hiposulfid de sodiu, hidroxilamina, zinc, aluminiu).

Clorura cuproasă se poate prepara prin reducerea cu SO₂ a unui amestec stoechiometric de CuSO₄ și NaCl, dizolvat în cantitate minimă de apă:



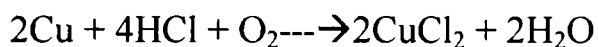
O metodă ieftină constă în încălzirea Cu cu HCl concentrat în prezența unui agent oxidant (aer, HNO₃ sau KClO₃):



- Clorura cuprică

Clorura cuprică se prepară prin dizolvarea oxidului sau carbonatului bazic de cupru în acid clorhidric sau prin acțiunea apei regale asupra cuprului metalic.

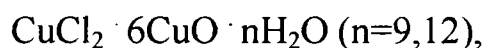
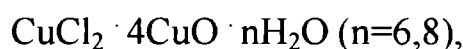
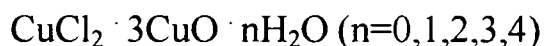
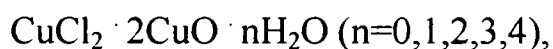
Prin evaporarea soluției se separă $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Clorura cuprică se obține prin dizolvarea cuprului în acid clorhidric în prezența oxigenului: [26]



Se cunosc cristalohidrații : $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,3,4$). [10]

- Oxiclorura de cupru

Oxiclorura de cupru se prezintă sub următoarele forme: [34]



Cea mai mare importanță prezintă $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Oxiclorura de cupru poate fi obținută în stare amorfă, microcristalină sau bine cristalizată.

Oxiclorura amorfă se poate obține prin: [34]

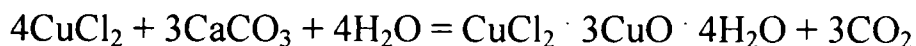
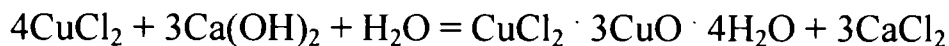
- acțiunea oxidului sau hidroxidului asupra soluțiilor de clorură;
- fierberea soluțiilor diluate de clorură cuprică sau de clorură de amoniu;
- adăugarea la soluția fierbinte de clorură cuprică de diverși acetati alcalini, solubili sau tratarea soluției de acetat cupric cu cloruri alcaline;
- tratarea cu amoniac a unei soluții de sulfat de cupru și clorură de sodiu;
- descompunerea complecșilor clorurii cuprice cu piridină.

Industrial se poate prepara prin oxidarea foițelor de cupru cu aer în prezența soluțiilor de acid clorhidric sau clorura de amoniu, respectiv soluții amoniacale de clorură de amoniu.

Prin acțiunea aerului și oxidului cupros asupra soluției de clorură cuprică rezultă oxiclorură de cupru.

La tratarea soluției de sulfat de cupru cu sodă și adăugarea acidului clorhidric în cantitate corespunzătoare se obține o suspensie de oxiclorură de cupru care se filtrează și se spală.

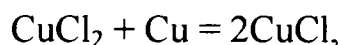
Prin tratarea soluției de sulfat de cupru cu hipoclorit și aducerea amestecului la fierbere se obține oxiclurură de cupru. Oxiclurura se obține prin tratarea soluției de clorură de cupru cu hidroxid sau carbonat de calciu:



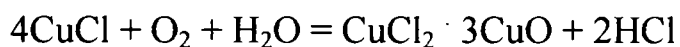
Cristalele de oxiclurură de cupru se pot obține prin încălzirea într-un tub închis a soluției concentrate de clorură de sodiu cu aminosulfat sau azotat bazic de cupru, respectiv o soluție de clorură de cupru cu carbonat de calciu sau de magneziu.

De asemenea prin acțiunea oxidului de nichel sau de mercur proaspăt preparați asupra soluțiilor de clorură de cupru la 80-90°C se obține oxiclurură de cupru.

Soluția de clorură cuprică se trece peste cupru:



iar clorura cuproasă prin oxidare cu aer duce la obținerea oxiclururii:



Precipitatul format este separat și uscat. Produsul obținut conține 58,8%Cu. [45]

Electrolitul de la rafinarea cuprului (150-250 g/l sulfat de cupru, 140-200 g/l acid sulfuric) se tratează cu cupru la 90-95°C. Soluția după neutralizare se răcește la 45-50°C, se diluează cu apă la 60-80%, se tratează din nou cu cupru și se adaugă clorură de sodiu. Prin soluția obținută se barbotează aer la 30°C. Se obține oxiclurura de cupru cu randament ridicat (99,9%). [46]

Soluția de 39% CuCl_2 se amestecă cu o soluție de 5% MgCl_2 . La temperatura de 35°C, sub agitare se adaugă o soluție de 10% NaOH . Precipitatul format se separă de soluția mamă. [47]

d. Clorura de cobalt

Clorura de cobalt se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1;1,5;2;4;6$). [10]

Clorura de cobalt anhidră se poate obține prin acțiunea clorului gazos asupra pulberii de cobalt la 550-600°C precum și prin deshidratarea cristalohidraților în atmosferă de acid clorhidric la 150-175°C.

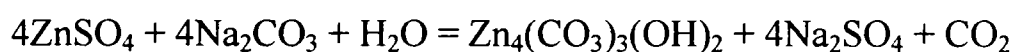
Prin evaporarea la temperatura de 30-35°C a soluției provenite din dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de cobalt în acid clorhidric diluat se separă clorura de cobalt hexahidratat. [9]

3. CARBONAȚI [9]

a. Carbonatul de zinc

Carbonatul de zinc se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de bicarbonat de potasiu saturată cu bioxid de carbon la 3°C sau prin acțiunea bioxidului de carbon asupra unei suspensii de hidroxid de zinc. După obținerea carbonatului de zinc se spală cu apă, se decantează și se usucă la 110°C.

Prin tratarea sărurilor de zinc cu soluții de carbonați alcalini, se formează carbonați bazici [40, 41], a căror compoziție variază în funcție de condițiile de lucru:

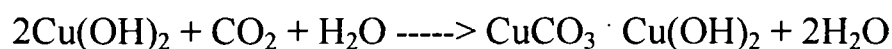


Ca exemplu de carbonați bazici avem : $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 7\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ etc. [33]

b. Carbonatul de cupru

Nu se cunoaste nici un carbonat de cupru monovalent. Carbonatul de cupru (II), CuCO_3 , de asemenea nu s-a obținut până în prezent, dar se cunosc carbonați bazici de cupru (II), stabili și bine cristalizați: malachitul și azuritul, care apar și în natură. [26]

Malachitul, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, se poate obține pe cale industrială trecând un curent de CO_2 printr-o suspensie de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ în apă:



Se poate prepara și prin încălzire un tub închis, între 150-170°C a unei soluții de CuSO_4 cu CaCO_3 :



Produsul este la început amorf, apoi devine cristalin.

Azuritul, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ se formează prin încălzire în tub închis, sub 150°C, a unui amestec de CuSO_4 și CaCO_3 în soluție.



Azuritul se formează și prin acțiunea malachitului, iar azuritul prin pierdere de CO_2 poate trece în malachit. [26]

Carbonații se obțin prin reacția sodiei cu o soluție de sulfat de cupru. În funcție de condițiile procesului se poate obține fie azuritul, fie malachitul.

Prin interacțiunea carbonatului de sodiu cu sulfatul de cupru în soluție apoasă se formează carbonatul bazic semihidratat, care prin încălzire la 200°C trece în malachit. [26]

Se poate obține malachit prin aducere la fierbere a unei soluții de carbonat de amoniu ce conține oxid cupric. Prin încălzirea carbonatului de calciu la $200\text{-}250^\circ\text{C}$ cu clorura cuprică sau o soluție de sulfat de cupru se poate obține malachit sau azurit.

Se mai poate obține tratând soluția de sulfat de cupru cu o cantitate corespunzătoare de carbonat de sodiu și se lasă precipitatul în contact cu soluția până la apariția culorii verzi.

Prin electroliza carbonaților alcalini cu electrozi de cupru se obține carbonatul bazic de cupru.

Carbonatul bazic de cupru se poate obține și prin adăugarea unei soluții de sare de cupru la o soluție de carbonat sau bicarbonat alcalin, menținând pH-ul masei de reacție $\text{pH}=5\text{-}8$. [48]

După altă metodă [10] la soluția de carbonat alcalin în apă și solvent organic (piridină, dioxan, dimetilsulfoxid) se adaugă sarea de cupru (soluție sau soluție saturată). Procesul are loc la o temperatură peste 45°C și la $\text{pH}=7\text{-}7,5$, realizat prin adaus de hidroxid de sodiu. La sfârșitul procesului amestecul de reacție se diluează cu apă și apoi se separă carbonatul bazic de cupru.

c. Carbonatul de cobalt

Carbonatul de cobalt se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,5;6$). [10]

Din soluțiile apoase prin acțiune carbonaților alcalini precipită un carbonat bazic albastru $(\text{CoCO}_3)_x[\text{Co}(\text{OH})_2]_y$ a cărei compoziție variază cu concentrația și temperatura soluției.

Carbonatul bazic de cobalt cu reactivitate înaltă se obține prin amestecarea soluțiilor apoase de bicarbonat de potasiu, sau amoniu cu soluții apoase de săruri de cobalt la 40°C.

[49]

Carbonatul de cobalt se poate obține din cobalt metalic prin acțiunea soluției de carbonat de amoniu (98 g/l CO₂ și raport CO₂ : NH₃ = 1 : 1,2), la temperatură de 50-60°C și barbotare de aer. Din soluția obținută se elimină amoniacul prin antrenare cu amestec gazos ce conține 90% CO₂, la 75°C. Din soluție se separă CoCO₃ · 3H₂O care se spală și se usucă la aer. [50]

Dacă precipitatul format prin adausul sărurilor de cobalt la soluția de carbonat de amoniu se lasă un timp în contact cu excesul de carbonat de amoniu, formează o sare dublă : (NH₄)₂CO₃ · CoCO₃ · 4H₂O (prisme roșii). [18]

Prin amestecarea unor volume egale dintr-o soluție de Co(NO₃)₂ (0,05 M) și o soluție KHCO₃ (0,1-0,5 M) la temperatură obișnuită se obțin carbonați bazici. [26]

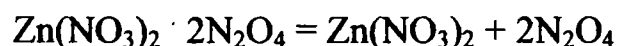
d. Carbonatul de fier

FeCO₃ se găsește în natură ca sideroză. Prin tratarea soluțiilor apoase ale sărurilor de fier (II) cu carbonat alcalin, în absența aerului, se obține sub forma unui precipitat alb amorf, care prin ședere la aer pierde CO₂ și se oxidează, trecând în oxid de fier hidratat de culoare brună. [26]

4. AZOTAȚI

a. Azotatul de zinc [9]

Sarea anhidră Zn(NO₃)₂ se obține prin acțiunea tetraoxidului de azot lichid asupra zincului metalic:



Se obține prin evaporarea la temperatură obișnuită a soluției apoase provenite din dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatul de zinc în acid azotic diluat. [17]

Prelucrarea cu acid azotic a deșeurilor de zinc de la fabricarea bateriilor permite obținerea azotatului de zinc cristalizat.

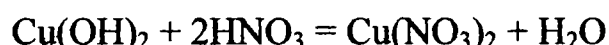
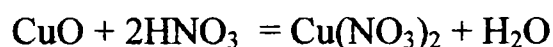
Se cunosc sărurile bazice: $Zn(NO_3)_2 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$, amoniacați $Zn(NO_3)_2 \cdot nNH_3$ și săruri duble. [51]

b. Azotatul de cupru

Obținerea azotatului de cupru: [9]

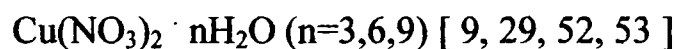
-prin acțiunea acidului azotic diluat asupra cuprului;

-dizolvarea în acid azotic diluat a oxidului, hidroxidului sau carbonatului cupric.



Producții solizi se obțin prin:

-cristalizare din soluții; cristalohidrații cunoscuți sunt:



-tratarea cuprului metalic cu o soluție de 40-65% sau cu o soluție de 65-75g/l HNO_3 [54] în prezența oxigenului;

-prin tratarea deșeurilor de cupru cu acid azotic și uree sau cu azotat de uree. Soluția obținută se concentrează și se supune cristalizării. Cristalele de azotat de cupru se separă, iar soluția mamă se recirculă în proces. [55]

c. Azotatul de cobalt [9, 17, 18]

Obținere:

-prin dizolvarea cobaltului, oxidului de cobalt sau carbonatului de cobalt în acid azotic diluat.

Se cunosc următorii cristalohidrați: $Co(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n=2,3,4,6,9$) și azotatul anhidru.

d. Azotatul feros [18]

Obținere:

-prin dizolvarea fierului în acid azotic diluat, la rece:



Azotatul feros se separă din soluții prin cristalizare.

Formele sub care se prezintă sunt:



e. Azotatul feric [9, 29, 52, 53]

Obținere:

-prin dizolvarea fierului în acid azotic de 20-30%.

Soluția obținută se concentrează până la 45% prin evaporare sub vid, iar apoi se răcește la temperatura obișnuită, când se separă prin cristalizare azotatul de fier $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Se cunoaște și cristalohidratul hexahidrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se cunosc azotații bazici: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$, $\text{FeNO}_3(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$.

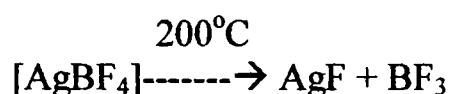
CAPITOLUL II

SĂRURI DE ARGINT

1. FLORURA DE ARGINT AgF [56, 57]

Obținere:

- prin evaporarea la sec a unei soluții de carbonat de argint Ag_2CO_3 , sau oxid de argint Ag_2O în acid fluorhidric anhidru;
- prin electroliza unei soluții de fluorură de potasiu în acid acetic anhidru, folosind un anod de argint;
- descompunerea termică la 200°C a tetrafluoruratului de argint:



2. CLORURA DE ARGINT AgCl [57, 58]

Obținere:

- prin tratarea unei soluții apoase de AgNO_3 cu o soluție de HCl, sau cu o soluție a unei cloruri metalice.

Precipitarea se face în mediu de HNO_3 , 8-19 ml 2N, la cald, adăugându-se în picături reactivul de precipitare HCl diluat. Prezența acidului azotic favorizează aglomerarea precipitatului coloidal la început și împiedică formarea unor compuși de argint cu ioni : CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ;

- combinarea directă a argintului cu clorul gazos la temperatură ridicată;
- acțiunea acidului clorhidric gazos asupra argintului metalic între $500-800^\circ\text{C}$, în prezența unei mase de contact;
- acțiunea apei de clor asupra argintului metalic;

-acțiunea unei soluții apoase de HCl asupra argintului, în prezența aerului sau a unui agent oxidant.

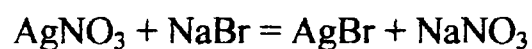
3. BROMURA DE ARGINT [56, 59]

Obținere:

-combinarea directă a elementelor în absența luminii:



-precipitarea la întuneric pentru a evita fotoreducerea bromurii a unei soluții de azotat de argint cu o soluție de acid bromhidric sau bromură alcalină în exces:



-acțiunea acidului bromhidric gazos asupra argintului metalic încălzit la 500-800°C:



-acțiunea apei de brom asupra argintului metalic;

-acțiunea unei soluții apoase de HBr asupra argintului metalic în prezența unui oxidant sau a aerului;

-forma cristalină a bromurii de argint se poate obține prin cristalizarea precipitatului:

1. dizolvarea în amoniac și precipitarea prin diluare cu apă;
2. dizolvarea în amoniac și evaporare lentă;
3. dizolvare în acid bromhidric și evaporare.

4. IODURA DE ARGINT [57, 59]

Obținere:

-prin combinare directă, la 600°C a vaporilor de iod, cu argintul metalic;

-din acțiunea iodului asupra sărurilor de argint în mediu apos sau neapos;

-din acțiunea acidului iodhidric asupra argintului metalic chiar la rece. Reacția se produce până când acidul devine saturat în iodura de argint;

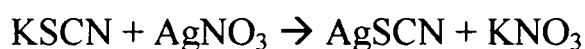
-precipitarea unei soluții de azotat de argint cu o soluție de acid iodhidric sau de iodură alcalină.

Toate operațiile trebuie efectuate la întuneric. Precipitarea este cu atât mai rapidă cu cât excesul de ioni de argint este mai mare.

5. TIOCIANATUL DE ARGINT [56, 57, 59]

Obținere:

-precipitarea printr-o reacție de dublu schimb a unei soluții de tiocianat alcalin sau de amoniu, cu o soluție de azotat de argint:



Dacă operația se efectuează invers, se adaugă soluția de tiocianat la soluția de AgNO_3 , trebuie luate precauții, întrucât AgSCN se dizolvă ușor în exces de tiocianat alcalin.

-se poate obține și sub formă de gel a cărui precipitare este posibilă în prezența unui exces de ioni de argint.

6. CLORATUL DE ARGINT [57, 60]

Obținere:

-prin acțiunea acidului cloric asupra argintului fin divizat, conform ecuației de mai jos:



-prin dizolvarea oxidului sau carbonatului de argint în acid clorhidric. Se poate folosi și argint fin divizat, obținându-se un amestec de clorat și clorură;

-prin trecerea unui curent de clor printr-o suspensie apoasă de oxid sau carbonat de argint;

-combinarea la 85°C a unei soluții de AgNO_3 și clorat de sodiu. Se obține un clorat de argint de 95% puritate;

-prin dubla cristalizare se poate prepara cu o puritate de 99,7%.

Se cunoaște sarea cu amoniacul: $\text{AgClO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ care se obține prin dizolvare în amoniac și evaporare.

7. BROMATUL DE ARGINT AgBrO_3 [56, 57, 60]

Obținere:

- prin reacția de dublu schimb între bromatul de potasiu și azotatul de argint, dar produsul este impurificat cu AgNO_3 și dificil de purificat prin spălări. Se pot folosi cu rezultate mai bune, soluții de sulfat sau tiosulfat de argint;
- prin reacția bromului asupra suspensiilor apoase de oxid de argint.

8. IODATUL DE ARGINT AgIO_3 [56, 57, 58]

Obținere :

- se poate obține prin reacția de dublu schimb între soluțiile de iodat alcalin și azotat de argint sau sulfat de argint;
- prin dizolvarea precipitatului în amoniac și o nouă precipitare cu azotat de argint;
- prin evaporarea soluției amoniacale sub presiune de amoniac controlată;
- prin acțiunea acidului iodic asupra argintului sau a iodului asupra suspensiilor apoase de oxid de argint.

9. PERCLORATUL DE ARGINT AgClO_4 [57]

Obținere:

- prin tratarea oxidului de argint cu acid percloric de 60%, soluția neutră evaporată depune cristale, care se pot recristaliza din benzen;
- prin reacția unui exces de acid percloric asupra unei soluții de AgNO_3 și încălzire pentru eliminarea acidului azotic, până la apariția vaporilor de HCl .

Dupa centrifugare și uscare se obține AgClO_4 care conține puțină clorură.

- prin reacția de dublu schimb între soluțiile de sulfat de argint și perclorat de bariu.

Se cunosc produșii: $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

10. SULFATUL DE ARGINT Ag_2SO_4 [56, 57]

Obținere:

- prin tratarea unei soluții concentrate de AgNO_3 cu un exces de acid sulfuric la fierbere, evaporând până la eliminarea totală a acidului azotic;
- prin încălzirea sulfurii de argint (1) în curent de oxigen la 600°C ;

- prin dizolvarea argintului metalic în H_2SO_4 concentrat, fierbinte și precipitarea sării prin diluare cu apă;
- prin dizolvarea oxidului sau carbonatului de argint (1) în acid sulfuric, sau a argintului fin divizat.

11. TIOSULFATUL DE ARGINT $Ag_2S_2O_3$ [56, 57]

Obținere:

- prin tratarea unor soluții de acetat sau florură de argint cu tiosulfat de sodiu, în cantitate mai mică decât necesarul stoechiometric – (reacție de precipitare);
- prin topirea simultană a tiosulfatului de sodiu și $AgNO_3$.

12. AZOTATUL DE ARGINT $AgNO_3$ [57, 58, 60]

Obținere:

- prin dizolvarea argintului în acid azotic și cristalizarea soluției;
- prin recristalizarea fracționată a azotatului de argint dintr-o soluție de acid azotic (și metoda de purificare);
- prin atacul peroxidului de azot asupra carbonatului, oxidului sau sulfurii de argint;
- prin reacția dintre argint și azotat de aluminiu.

13. HIPOFOSFATUL DE ARGINT $Ag_4P_2O_6$ [57]

Obținere:

- prin reacția de dublu schimb între $AgNO_3$ și hipofosfitul de sodiu;
- prin acțiunea fosforului la cald asupra unei soluții nitrice de azotat de argint.

14. ORTOFOSFAȚI DE ARGINT [56, 57, 60]

- Ortofosfatul triargentic Ag_3PO_4

Obținere:

- prin precipitarea obișnuită plecând de la azotat de argint și fosfat di sau trisodic. Fosfatul di sau trisodic se adaugă la soluția de azotat de argint;

-prin adăugarea fosfatului disodic la un mic exces și la un pH în jur de 9 se pot obține rezultate mai bune;

-prin reacția de precipitare a azotatului de argint cu acid fosforic sau fosfat acid de amoniu. Se cunoaște produsul $\text{Ag}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ care se obține:

-prin dizolvarea Ag_3PO_3 în amoniac și evaporarea soluției.

- Ortofosfatul diargentic Ag_2HPO_4

Obținere:

-prin dizolvarea fosfatului triargentic în acid fosforic (care conține 50% anhidrida P_2O_5) și evaporarea soluției.

- Ortofosfatul monoargentic AgH_2PO_4

Obținere:

-prin dizolvarea fosfatului diargentic în acid fosforic 80%;

-prin acțiunea acidului fosforic de concentrație 85% asupra fosfatului triargentic la 80°C.

15. PIROFOSFAȚI DE ARGINT [57, 60]

- Pirofosfatul tetraargentic $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Obținere;

-prin acțiunea pirofosfatului tetrasodic asupra AgNO_3 ;

-prin încălzire sub 110°C a ortofosfatului diargentic.

- Pirofosfatul diargentic $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Obținere:

-prin dizolvarea pirofosfatului tetra-argentic în acid fosforic și precipitarea din amestecul alcool-eter.

16. METAFOSFAȚI DE ARGINT [57]

- Metafosfatul amorf

Obținere:

-prin tratarea unei soluții diluate de AgNO_3 cu metafosfat de sodiu, precipită metafosfatul de argint, amorf.

- **Dimetafosfatul hidratat** $Ag_2P_2O_6 \cdot H_2O$ – a fost semnalat.

- **Trimetafosfatul hidratat**

Obținere:

-prin adăugarea la o soluție de $AgNO_3$ la $0^\circ C$ a unei soluții concentrate de metafosfat de sodiu, în cantitate insuficientă pentru a realiza o precipitare totală. Pot exista două formule pentru trimetafosfatul hidratat:



- **Tetrametafosfatul de argint**

Obținere:

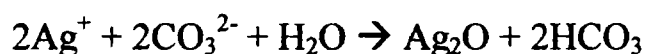
-în condiții similare cu trimetafosfatul de argint. Hexametafosfatul: $Ag_3(PO_3)_6$ și dodecametafosfatul $Ag_{10}(PO_3)_{10} \cdot H_2O$ au fost semnalati.

17. CARBONATUL DE ARGINT Ag_2CO_3 [56, 58, 60]

Obținere:

-prin acțiunea unei soluții de carbonat alcalin asupra unei soluții de azotat de argint.

Dacă soluțiile sunt prea concentrate se riscă obținerea de săruri duble de tip $Ag_2CO_3 \cdot K_2CO_3$. Dacă precipitarea se face la fierbere, sau se folosesc soluții prea diluate, carbonatul de argint se impurifică cu Ag_2O , rezultat din reacția:



Un exces de carbonat alcalin, favorizează formarea Ag_2O .

-se poate folosi o soluție de carbonat acid de sodiu și în acest caz se obține întotdeauna carbonat de argint;

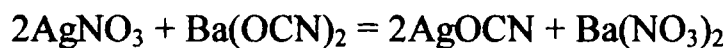
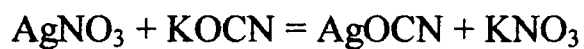
-prin absorbția CO_2 din aer de către oxidul de argint umed se formează spontan carbonat de argint;

-prin evaporarea unei soluții de carbonat de argint și amoniac, se obțin cristale de carbonat diaminoargentic $[Ag(NH_3)_2]_2CO_3$.

18. CIANATUL DE ARGINT [56 - 60]

Obținere:

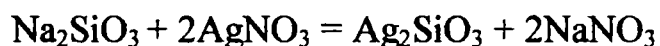
-prin reacția de dublu schimb între azotatul de argint și cianatul de bariu sau de potasiu:



19. SILICATUL DE ARGINT $\text{Ag}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [56, 58]

Obținere:

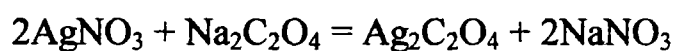
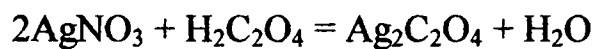
-prin reacția de dublu schimb între metasilicatul de sodiu și azotatul de argint în soluții diluate:



20. OXALATUL DE ARGINT $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [57, 60]

Obținere:

-prin reacția de dublu schimb între azotatul de argint și acidul oxalic sau oxalatul de sodiu.



CAPITOLUL III

SĂRURI DE PALADIU

1. FLORURI

a. Florura de paladiu PdF₂ [57]

Obținere:

-prin atacul paladiului cu fluor la 400°C se obține PdF₂, cristalizată.

-dacă se adaugă HF la o soluție concentrată de azotat de paladiu bivalent, se provoacă formarea unui precipitat brun, de formulă aproximativă PdF₂.

Proprietăți: este o substanță cristalizată de culoare roșu închis, foarte volatilă și dissociabilă la temperatură înaltă. Este puțin solubilă în apă care o distruge, dar solubilă în acid fluorhidric. Aparține sistemului quadratic, cu o densitate calculată de 5,82. Este extractibilă cu eter din soluțiile sale fluorhidrice.

b. Florura de paladiu trivalent PdF₃ [57]

Obținere:

-prin acțiunea fluorului asupra clorurii de paladiu (II) de la 200-250°C, în tub de cuarț și în absența umidității.

Proprietăți: este o pulbere neagră, fină, higroscopică, izomorfă cu AlF₃.

Densitatea este de 5,06 . PdF₃ este redusă de hidrogen la rece.

2. CLORURI

a. Clorura de paladiu bivalent PdCl_2 [57, 58]

Obținere:

-prin încălzirea paladiului într-un curent de clor uscat la 300°C . Clorura este extrem de violentă și sublimază pe părțile reci ale tubului;

-prin trecerea unui curent de clor asupra sulfurii de paladiu;

-deshidratarea clorurii de paladiu la o temperatură cât mai joasă posibil.

S-a izolat un compus de forma $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{PdCl}_3$. În absența apei se poate izola un carbonil $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CO}$.

Compusul $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ se poate obține la atacul paladiului cu apă regală, care se mai poate scrie $(\text{NO})_2[\text{PdCl}_4]$, preferabil se obține însă prin atacul paladiului spongios cu clorat de potasiu și acid clorhidric.

Este reactivul cel mai prețios pentru a decela mercurul în aer cu formarea de paladiu negru.

b. Clorura de paladiu tetravalent [57]

Această substanță nu s-a putut izola în stare pură. Când se adaugă apă de clor sau apă regală la o soluție de clorură paladiu bivalent, apare o soluție negricioasă instabilă care ar părea că aparține clorurilor de paladiu IV. Acestea au formula generală $\text{M}_2[\text{PdCl}_6]$. Se obțin prin clorurarea clorurilor de paladiu II. Clorurile alcaline de Pd IV - sunt mai bine definite, cristalizate în octoedri cubici și sunt puțin solubile în apă rece.

3. BROMURA DE PALADIU BIVALENT PdBr_2 [57, 60]

Obținere:

-prin atacul paladiului cu un amestec de acizi bromhidric și azotic.

Dacă în soluția de PdBr_2 trece un curent de brom apare paladiu IV – bromura, de formulă $\text{M}_2[\text{PdBr}_6]$.

Se cunoaște produsul $\text{PdBr}_2 \cdot \text{PBr}_3$.

4. IODURA DE PALADIU PdI₂ [57, 58, 60]

Obținere:

- prin încălzirea pudrei de paladiu cu iod;
- prin reacția de dublu schimb între clorura de paladiu (II) și iodura de potasiu luată în deficit, sau o soluție apoasă saturată de iod.

5. SULFATUL DE PALADIU PdSO₄ · 2H₂O [57, 61]

Obținere:

- prin atacul pulberii fine de paladiu cu un amestec sulfonitric;
- prin dizolvarea oxidului în acid sulfuric;
- prin topirea pudrei de paladiu cu hidrogenosulfatul de potasiu. [61]

Sub acțiunea căldurii, el pierde apă succesiv, bioxidul de sulf și lasă un depozit de paladiu. Se cunoaște un sulfat bazic de formula PdSO₄ · 7PdO · 6H₂O provenit prin hidroliza precedentului și derivatul cu nitrozil format sub acțiunea sulfatului de paladiu bivalent asupra anhidridei azotice.

Nu se cunosc: ditionatul, sulfitul, tiosulfatul, tritionatul, tetrionatul.

6. AZOTATUL DE PALADIU Pd(NO₃)₂ [57, 58, 60]

Obținere:

-prin dizolvarea paladiului în acid azotic de densitate 1,35-1,40g/cm³. Prin concentrare, se formează azotatul în prisme ortorombice, brun-galben, delicvescent, foarte solubil în apă. Soluția poate folosi ca indicator în metoda Volhard. Nu există amidură, nitrură, azotură, hiponitrit, nitrit simplu, dar se cunosc derivați nitrozilați PdCl₂ · 2NO, PdSO₄ · 2NO, obținuți prin unirea directă a constituenților, ceea ce creează o legătură mai mult între nichel și paladiu.

7. DIOXALATUL DE POTASIU ȘI PALADIU (II) TRIHIDRATAT



Se obține prin: [57]

-adăugarea unei soluții concentrate de oxalat de potasiu într-o soluție caldă de clorură de potasiu și paladiu (II).

-prin descompunerea unei soluții de nitrit de paladiu (II) de acidul oxalic sau o soluție de diclordiaminopaladiu (II) de oxalatul acid de potasiu.

8. DIHIDROXOCLORURA DE ARGINT ȘI PALADIU



Este un precipitat format prin acțiunea azotatului de argint asupra soluției apoase de acid $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$. [57]

Se cunoaște deasemenea o sare bazică de plumb al acestui acid. [57]

9. OXALATUL DE ARGINT ȘI PALADIU $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

Această sare, permite să se obțină ceilalti oxalati de paladiu II. Se obține el însuși prin reacția de dublu schimb între sarea de potasiu și azotatul de argint. [57]

CAPITOLUL IV

SĂRURI DE NICHEL

1. CLORURA DE NICHEL ANHIDRĂ NiCl_2 [59, 60, 62]

Se obține prin arderea nichelului în clor sau prin încălzirea clorurii hidratate în curent de acid clorhidric. La fel se obțin și celelalte halogenuri de nichel, cu hidracidul gazos corespunzător.

Hidrați ai clorurii de nichel : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Se obține $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comercial prin dizolvarea nichelului metalic în acid clorhidric la cald. Din soluție cristalizează hexahidratul de culoare verde.

Se cunosc cloruri duble:

$\text{NiCl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se cunosc compuși cu amoniacul:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$

Oxiclorura : $\text{NiCl}_2 \cdot 8\text{NiO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

2. SULFATUL DE NICHEL

Obținere:

Prin dizolvarea nichelului în acid azotic.

Procesul are loc la 60°C . Soluția obținută se separă de reziduu și se supune procesului de cristalizare.

Cristalele formate se separă prin filtrare.

Se cunosc următorii sulfati hidratați : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Sulfatul de nichel anhidru se obține la peste 330°C .

a. Obținerea sulfatului de nichel din soluțiile rezultate în industria cobaltului

Soluțiile conțin aproximativ 30 g/l Ni.

Din aceste soluții, nichelul se extrage sub formă de NiCO_3 . Procesul are loc la 80°C .

Carbonatul se separă prin filtrare sub vid. După o spălare suplimentară se dizolvă la $80-85^\circ\text{C}$ în acid sulfuric concentrat și rezultă o soluție de 160g/l Ni.

Această soluție este tratată în continuare cu carbonat umed de nichel, când precipită Fe, Cu și Co care se separă prin filtrare și rezultă în final o soluție cu 260-270g/l Ni.

Prin răcirea până la 17°C , cristalizează sulfatul de nichel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, care se separă prin centrifugare și se prelucrează în brichete prin presare.

b. Obținerea sulfatului de nichel din soluțiile rezultate în fabricile de prelucrarea cuprului [62]

La dizolvarea electrolică a anozilor de cupru și depunerea cuprului la catod, drept electrolit se folosește soluția de sulfat de cupru.

Impuritățile trec parțial în soluție, parțial în șlam sau nămol. Nichelul trece total în soluție și se acumulează sub formă de sulfat.

Din soluțiile epuizate care conțin cca. 25 g/l Ni, după prelucrare, rezultă soluții concentrate ce conțin aproximativ 50 g/l Cu, 40 g/l H_2SO_4 , 50 g/l Ni.

După o electroliză și separarea cuprului la catod, rezultă o soluție cu până la 120 g/l H_2SO_4 , 2 g/l Cu, și 55 g/l Ni. Din această soluție finală după concentrarea și separarea sulfatului de nichel, impurităților se recirculă în proces.

c. Sulfatul de nichel (II) și amoniu $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Se obține prin cristalizarea dintr-o soluție care conține cei doi componenți în raporturi apropiate. [62]

2. CARBONATUL DE NICHEL (II) NiCO_3 [60, 62]

Se cunosc formele: $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCO_3 , $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – se obține prin introducerea a 76 grame NaHCO_3 și 132 ml dintr-o soluție apoasă de clorură de nichel (care conține 177 g/l) în 132ml apă caldă (44-49°C) sub agitare. Se diluează cu apă la 378 ml. Se spală prin centrifugare și se usucă în curent de aer cald. Carbonatul bazic de nichel este obținut prin precipitare plecând de la o sare de nichel, uzual sulfat și carbonat de sodiu.

Se poate obține și prin dizolvarea nichelului în soluție de carbonat de amoniu în prezența aerului și de bioxid de carbon.

3. ORTOFOSFAȚII DE NICHEL [63]

Se cunosc următorii fosfați de nichel : $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fosfatul $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se obține prin adaus de soluție de fosfat monopotasic la soluția fierbinte de clorură de nichel și aducere la $\text{pH} = 7$ prin adaus de hidroxid de sodiu.

Fosfatul $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se poate obține din acid fosforic și carbonat bazic de nichel. În acidul fosforic fierbinte cu densitatea 1700 kg/m^3 și apa (raport volumetric 1:1) se introduce carbonat de nichel în exces. După terminarea reacției, excesul de carbonat de nichel se filtrează, iar prin concentrarea soluției se separă $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Procesul continuu de formare a fosfatului de nichel trebuie să aibă loc la $\text{pH} = 3,5-3,7$, ceea ce se poate realiza prin intermediu reactanților în raport corespunzător. Temperatura trebuie menținută între 70-90°C. Pentru a evita descompunerea fosfatului format, acesta nu trebuie să rămână în contact cu soluția mămă mai mult de 100-120 minute.

4. AZOTATUL DE NICHEL (II) [57, 62, 64]

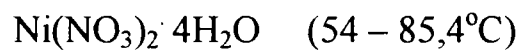
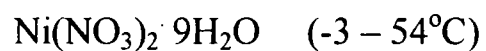
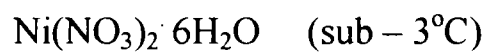
a. Azotatul de nichel (II) anhidru $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Obținere:

- prin deshidratarea hexahidratului cu pentaoxid de azot în acid azotic fumans;
- din tetracarbonilul de nichel și tetraoxidul de azot.

b. Azotați de nichel (II) hidratați

Se cunosc azotații hidratați :



c. Azotat de nichel (II) soluție

Obținere:

- prin dizolvarea nichelului în acid azotic;
- prin dizolvarea oxidului de nichel în acid azotic;
- prin cristalizarea soluției, se separă $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

P A R T E A II

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL V

STUDIUL PROCESULUI DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE CUPRU DIN SOLUȚII REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI

În industria electrotehnică, electronică, construcții de mașini ca și în celelalte sectoare ale activității industriale – pigmenți, emailuri, industria de sinteză organică – rezultă ape reziduale încărcate cu ioni de cupru bivalenți în special în medii acide, alături de acid sulfuric. [65, 66]

Concentrațiile obișnuite de cupru bivalent, provenite din operațiile de spălare în general, nu depășesc valori de $2-30 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$, ceea ce permite abordarea tratării acestor ape prin metodele cunoscute: neutralizarea chimică cu precipitare, schimbul ionic, coagularea, filtrarea. [67-69]

În cazul unor ape uzate cu concentrații mari de 5-7 g Cu la litru, cum ar fi: de la băi de cuprare epuizate, băi de acoperire cu electrolit nou din industria galvanotehnică, se propune tratarea acestor soluții cu soluție de acid oxalic sau oxalat și recuperarea avansată a cuprului sub formă de oxalat de cupru. [70]

Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de epurare a apelor reziduale cu conținut de cupru și valorificarea acestuia sub formă de oxalat de cupru, concomitent cu rezolvarea problemelor ecologice de protecția mediului înconjurător. [2, 5, 71]

2. MODUL DE LUCRU

Soluția de sulfat de cupru de concentrație dată ($0,01 \div 0,1 \text{ M}$), se tratează cu soluție $0,5 \text{ M}$ acid oxalic într-un raport bine definit, la o temperatură și la un pH determinat, sub continuă agitare.

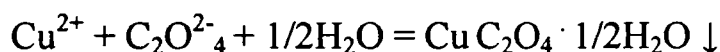
Precipitatul de oxalat de cupru este decantat, filtrat și uscat.

Determinarea cuprului din soluția inițială și finală s-a făcut electrogravimetric [72] și prin absorbție atomică [73, 74]. Oxalatul de cupru separat s-a supus analizei chimice, termogravimetrice și termodiferențiale. [75]

Pentru analiza electrogravimetrică s-a folosit o celulă de electroliză cu elementii din platină Fisher, pentru absorbția atomică un spectrofotometru tip AAS 30 KARL ZEISS Jena, iar pentru analiza termică un derivatograf tip Paulik Paulik Erdely. [75]

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A CUPRULUI SUB FORMĂ DE OXALAT DE CUPRU

Procesul are la bază reacția:



Cercetările au urmărit să se stabilească condiții optime ale procesului de recuperare a cuprului sub formă de oxalat, respectiv influența diferiților parametrii (pH-ul masei de reacție, doza de reactiv, concentrația și temperatura) asupra gradului de extragere a cuprului.

a. pH-ul masei de reacție [69]

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de extragere a cuprului sub forma de oxalat sunt redate în tabelul 1 și fig. 1.

Tabelul 1. Dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție la 20°C, 10% exces de acid oxalic, timp de reacție 10 minute.

Nr.crt.	pH	α ,%	Nr.crt.	pH	α ,%
1	1	74	6	4,5	88,84
2	2	74	7	5	95,4
3	3	74	8	5,5	96,4
4	3,5	75,5	9	6	96,4
5	4	77			

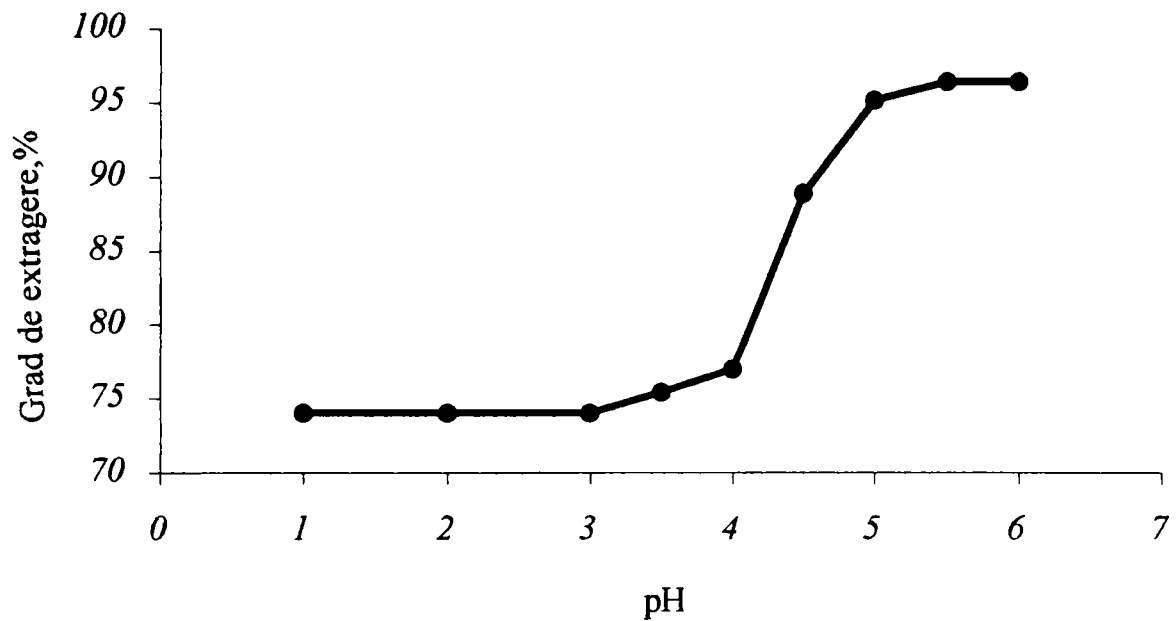


Figura 1. Dependența gradului de extragere a cuprului în funcție de pH-ul masei de reacție.

Din aceste date rezultă că gradul de extragere depinde de pH-ul masei de reacție. Creșterea gradului de extragere este semnificativă la valori ale pH-ului 4,5-5,5.

La $\text{pH} > 5,5$ gradul de extragere atinge valoarea optimă și rămâne constantă.

Prin urmare pH-ul optim al procesului este $\text{pH} \geq 5,5$.

b.Doza de acid oxalic

Datele experimentale privind influența dozei – excesului de acid oxalic asupra gradului de extragere a cuprului sunt redată în tabelul 2 și figura 2.

Tabelul 2. Dependența gradului de extragere a cuprului de excesul de acid oxalic la 20°C , la $\text{pH} = 5,5$ și timp de reacție 10 minute.

Nr.crt.	Exces, %	α , %	Nr.crt.	Exces, %	α , %
1	10	96,40	5	60	98,24
2	20	97,00	6	70	98,24
3	30	97,50	7	80	98,24
4	40	98,00			

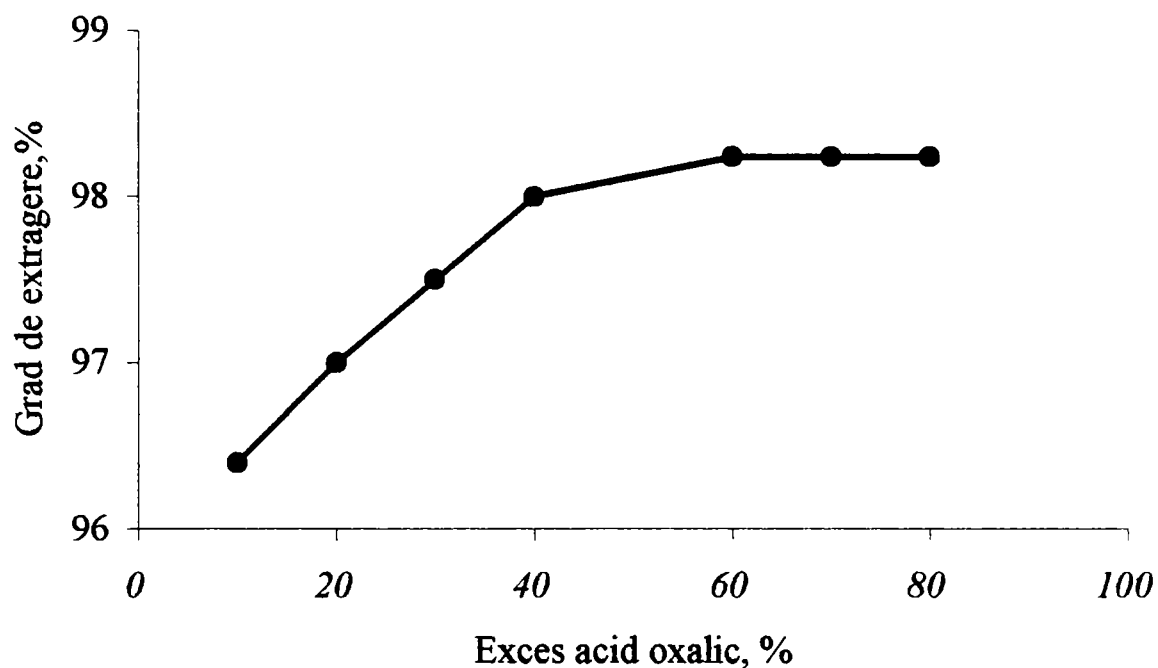


Figura 2. Dependența gradului de extragere a cuprului de excesul de acid oxalic

Din aceste date rezultă că pentru realizarea unui grad de extragere optim este necesar să se lucreze cu un exces de acid oxalic $\geq 60\%$.

c. Concentrația cuprului

Cercetările preliminare au arătat că pentru concentrații ale cuprului mai mici de 0,1 M, este necesar să se lucreze la temperaturi de cca. 70°C, pentru a realiza un grad semnificativ de extragere a cuprului.

Datele experimentale referitoare la influența concentrației cuprului din soluție asupra gradului de extragere sunt redată în tabelul 3 și figura 3.

Tabelul 3. Dependența gradului de extragerea cuprului de concentrație soluției, la 70°C, 60% exces de acid și pH = 5,5.

Nr.crt.	C [M]	α , %	Nr.crt.	C [M]	α , %
1	0,01	83,00	4	0,033	97,20
2	0,016	93,60	5	0,05	98,67
3	0,025	96,14	6	0,1	98,67

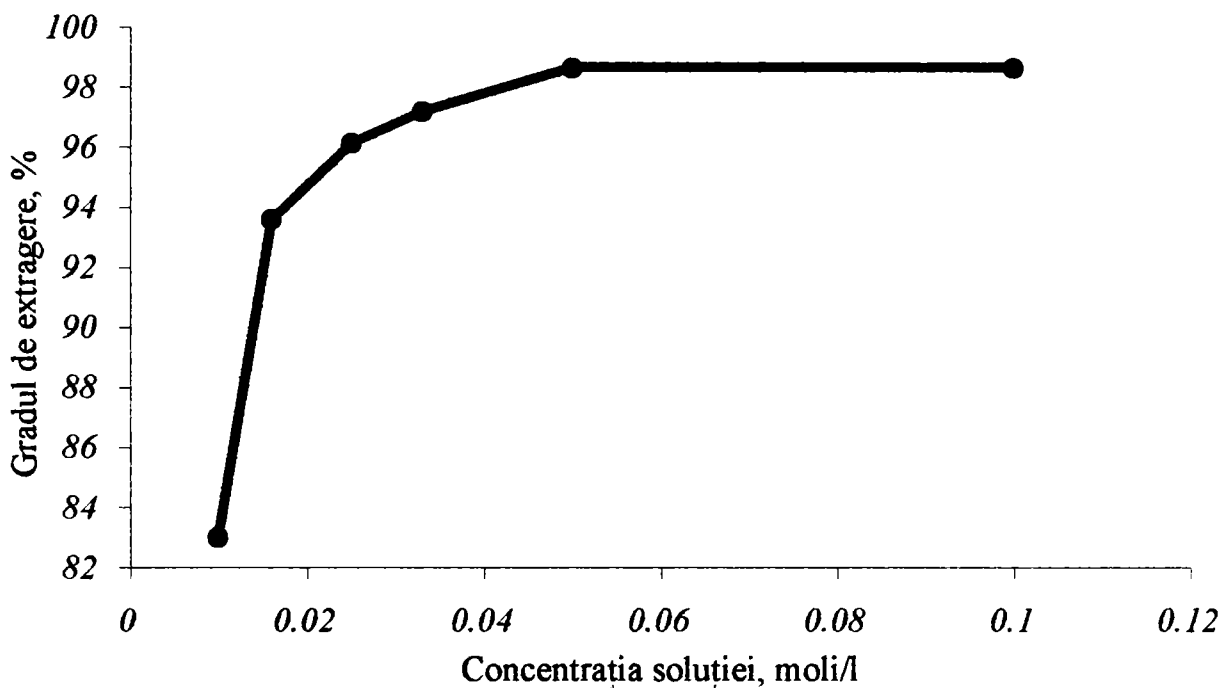


Figura 3. Dependența gradului de extragere a cuprului de concentrația soluției

Din aceste date rezultă că gradul de extragere este cu atât mai mare cu cât concentrația soluției este mai ridicată și devine constant la concentrații mai mari de 0,05 M.

Condițiile optime ale procesului de separare a cuprului în formă de oxalat de cupru, stabilite pe baza datelor experimentale, sunt: pH = 5,5, doza de acid oxalic 60% exces, concentrația cuprului $\geq 0,05\text{M}$ și temperatura 70°C , când se realizează un grad de extragere de $\sim 98,7\%$.

4.COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OXALATULUI DE CUPRU

Oxalatul de cupru obținut, după uscare la 105°C , s-a analizat chimic. O cantitate bine definită de produs s-a dizolvat în HCl de concentrație 18%. În soluția obținută cuprul s-a determinat electrogravimetric și iodometric [72].

Oxalatul s-a determinat prin metoda permanganometrică utilizând ca reactiv o soluție 0,1 N KMnO_4 .

Datele obținute asupra compoziției chimice a oxalatului de cupru sunt redată în tabelul 4.

Tabelul 4. Compoziția chimică a oxalatului de cupru

Nr.	Cu, %	C ₂ O ₄ ⁻² , %	H ₂ O cr, %
1	39,4520	54,4435	6,1045
2	39,5062	54,4827	6,0111
3	39,4839	54,5010	6,0151
Media	39,4807	54,4757	6,0436

Din aceste date rezultă că oxalatul de cupru obținut se prezintă în formă de semihidrat.

5.STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE [75, 76]

Derivatograma oxalatului de cupru este redată în figura 4.

Din această derivatogramă rezultă că oxalatul de cupru este un produs cristalizat cu 0,5 moli H₂O, respectiv corespunde formulei CuC₂O₄·0,5H₂, ceea ce este în concordanță și cu analiza chimică..

Conținutul practic de CuO determinat este 51%, iar teoretic este 49,5%.

Conținutul practic de apă determinat este de 5%, iar teoretic 5,6%.

În intervalul 90-290°C pierde apa de cristalizare, iar la temperaturi mai mari de 260°C se descompune în oxid de cupru, conform reacției:



Acest lucru arată că cuprul recuperat sub formă de oxalat de cupru, poate fi folosit la obținerea oxidului de cupru, (component pentru catalizatori pe bază de CuO) [77], sau ca materie primă pentru obținerea unor compuși pe bază de cupru.

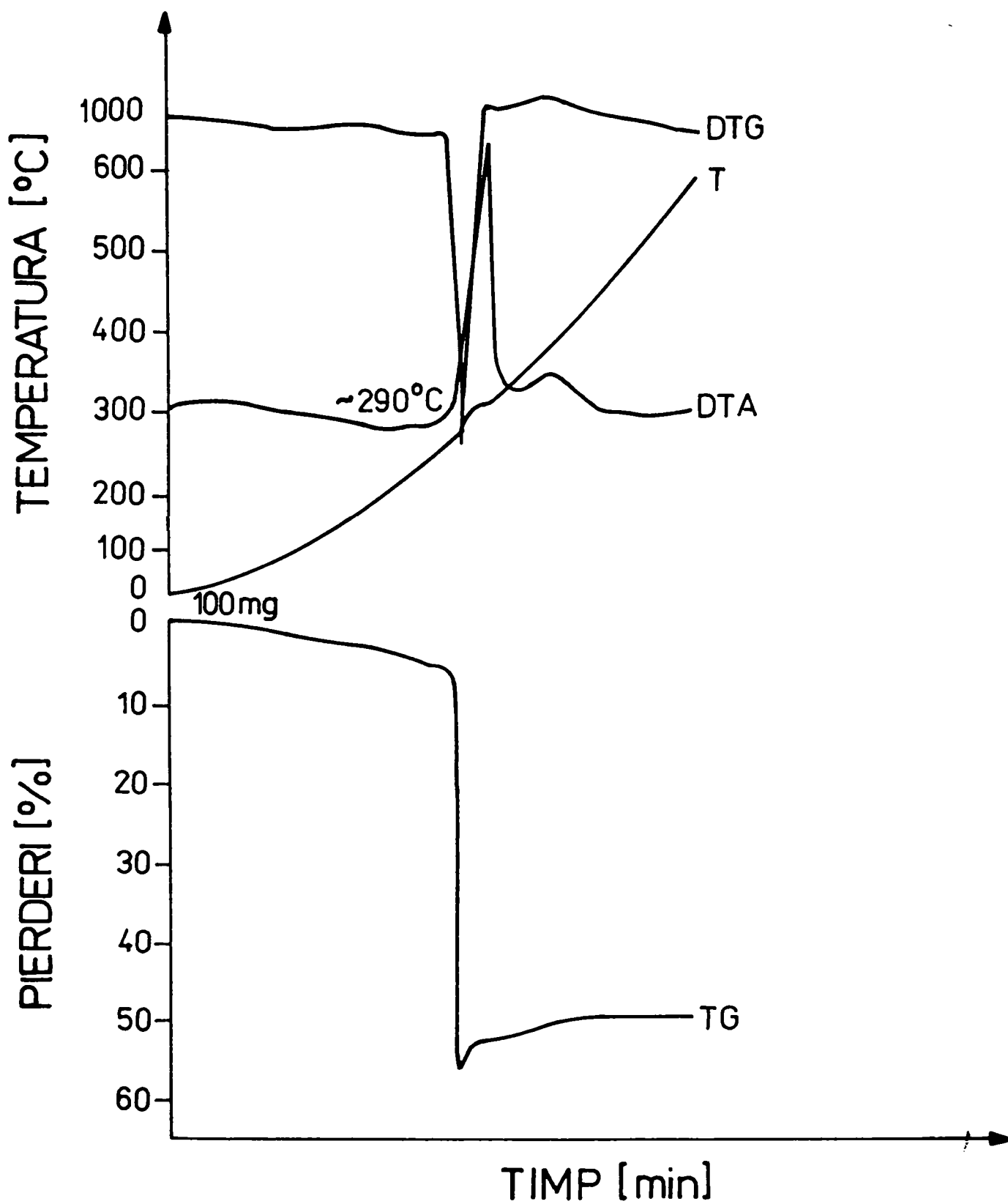


Figura 4. Curbele TG, DTG, DTA si T pentru oxalatul de cupru

CAPITOLUL VI

STUDIUL PROCESULUI DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE ZINC DIN SOLUȚII REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI

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 rentabilizarea proceselor industriale. [65,68, 69]

Concomitent și convergent cu aceste probleme de economisirea materiei este necesară și rezolvarea problemei poluării mediului ambiant, încadrarea corectă la problematica ecologică, soluționarea problemelor de impact asupra vieții în general. [2, 5, 78]

Speciile chimice cu zinc conținute în deșeurile acestor fabricații, de regulă ape reziduale acide, alcaline, agenți de curățire, de pasivare, pot fi apreciate calitativ în forma : $ZnSO_4$, ZnO , $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, fosfați de zinc, acid sulfuric, fosforic, clorura de amoniu, hidroxid de sodiu. [65, 66]

Studiile efectuate au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de epurare a unor soluții uzate acide cu zinc (de la zincarea acidă) și recuperarea acestuia sub formă de oxalat de zinc. [79]

2. MODUL DE LUCRU

Ținând seama că soluțiile reziduale provenite din procesele de zincare acidă au un

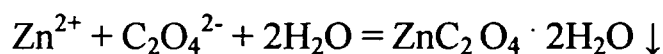
conținut mediu de cca 6,3 grZn/dm³, studiile s-au efectuat pe soluții de sulfat de zinc de concentrații determinate (0,01 ÷ 0,1M). Ca reactant s-a folosit o soluție de acid oxalic 0,5 M. Conținutul de zinc din ape s-a determinat complexonometric (titrare cu C_{III} 0,05 M în prezența de eriocrom negru T, la pH = 10) și prin absorbție atomică [72], respectiv [73,74,80]. 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 0,1 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. [75]

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A ZINCULUI SUB FORMĂ DE OXALAT DE ZINC [79]

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



a.pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de extragere a zincului sunt redate în tabelul 5 și figura 5.

Tabelul 5. 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 minute.

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			

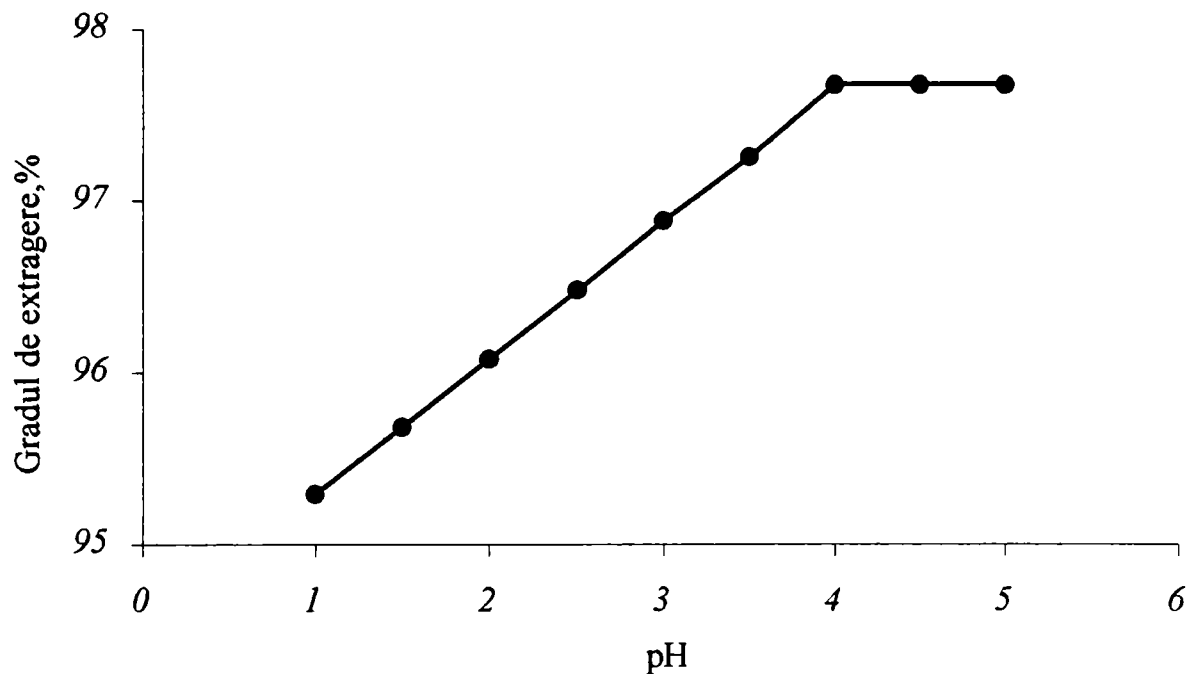


Figura 5. Dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție

Din aceste date rezultă că gradul de extragere crește odată cu mărirea pH-ului până la $\text{pH} = 4$ și apoi rămâne constant. Prin urmare se poate considera pH-ul optim al procesului $\text{pH} \geq 4$.

b.Doza de acid oxalic

Datele experimentale referitoare la doză – excesul de acid oxalic sunt redată în tabelul 6 și figura 6.

Tabelul 6. Dependența gradului de extragere de excesul de acid oxalic, la temperatura de 20°C , timp de reacție 10 minute, $\text{pH} = 4,5$.

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

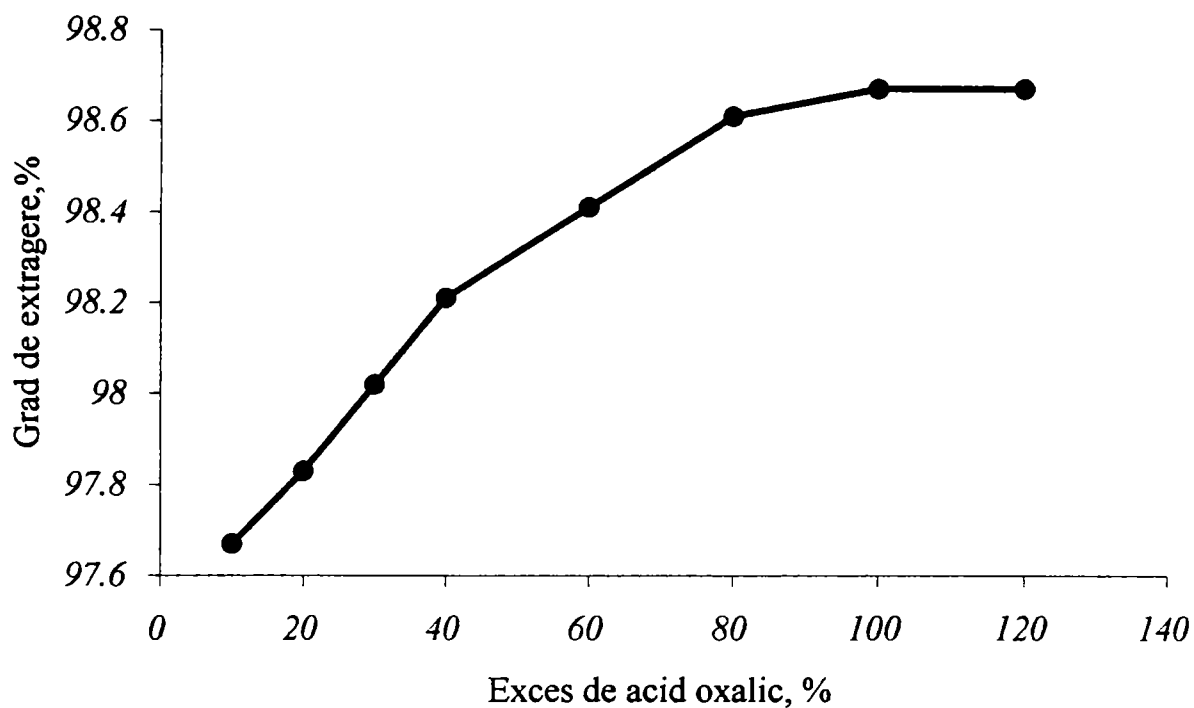


Figura 6. Dependența gradului de extragere de excesul de acid oxalic

Datele experimentale arată că gradul de extragere 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 $\geq 60\%$.

c. Concentrația zincului

Datele experimentale referitoare la influența concentrației zincului din soluție asupra gradului de separare sunt redate în tabelul 7 și figura 7.

Tabelul 7. Dependența gradului de extragere a zincului de concentrația acestuia în soluție la 20°C, timp de reacție 10 minute și pH = 5.

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

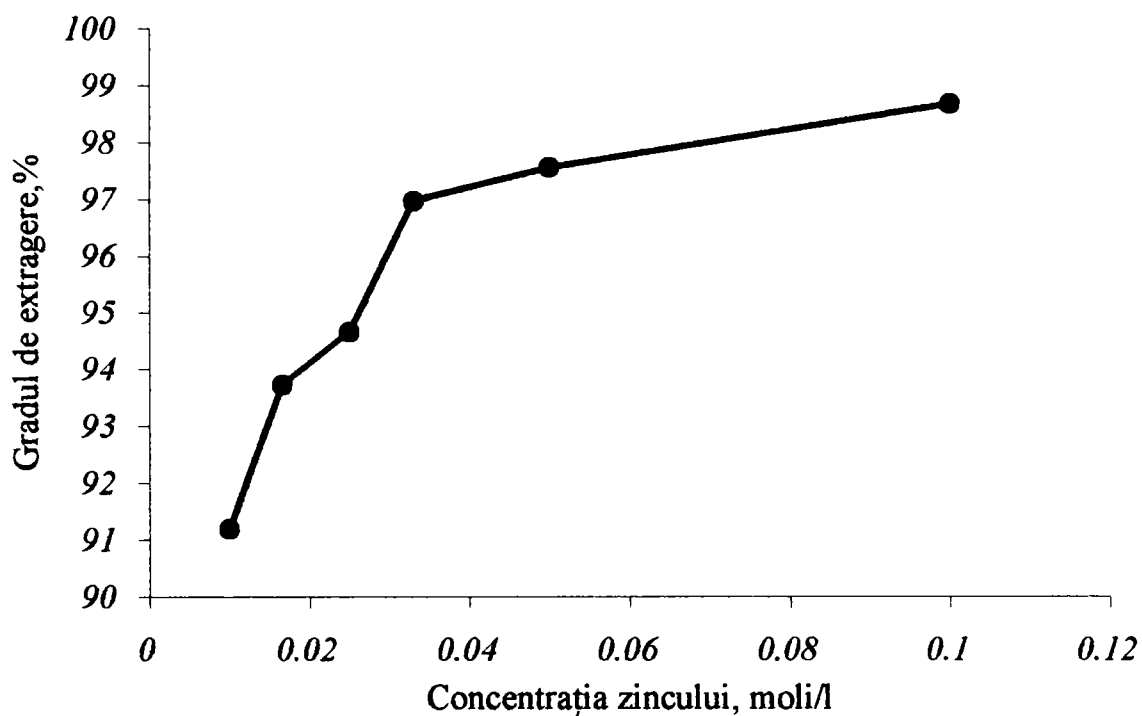


Figura 7. Dependența gradului de extragere de concentrația soluției

Din aceste date rezultă că gradul de extragere al zincului crește brusc cu concentrația acestuia în soluție până la o concentrație de cca 0,033 M, după care tinde spre o valoare constantă.

Prin urmare metoda este eficientă la concentrații ale zincului în soluții reziduale mai mari de 0,03 M.

d. Temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de extragere a zincului la diferite concentrații sunt redată în tabelele 8 și 9 respectiv în figura 8.

Tabelul 8. Dependența gradului de extragere de concentrația zincului în soluție la temperatura de 70°C, pH = 4,5 și timp de reacție 10 minute.

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

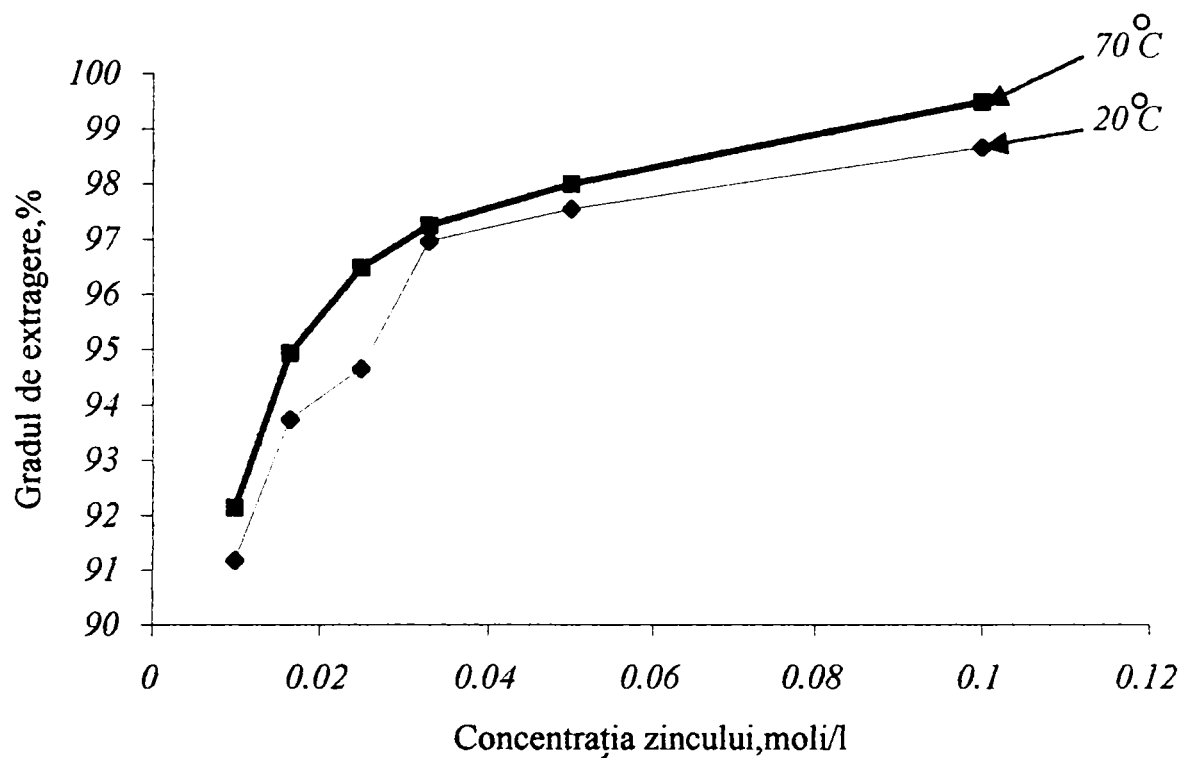


Figura 8. Dependența gradului de extragere de concentrația zincului în soluție la diferite temperaturi

Din aceste date rezultă că curbele dependenței gradului de extragere de concentrația zincului din soluție, au aceeași aliniură. Pentru aceeași concentrație, gradul de extragere este mai mare când temperatura este mai ridicată. Creșterea este relativ mică de cca. 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.

Cercetările experimentale au permis să se stabilească următoarele condiții optime ale procesului de separare ale zincului: pH=5, excesul de acid oxalic $\geq 60\%$, concentrația zincului în soluție $\geq 0,03M$, temperatura 20°C, când se realizează un grad de extragere de 99,5%.

4. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OXALATULUI DE ZINC

Oxalatul de zinc obținut, spălat și uscat într-o cantitate determinată, s-a dizolvat în

HCl de concentrație 18%. În soluția obținută, zincul s-a determinat complexometric, la 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, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. [72]

Oxalatul s-a determinat prin metoda permanganometrică.

Datele obținute asupra compoziției chimice a oxalatului de zinc sunt redate în tabelul 9.

Tabelul 9. Compoziția chimică a oxalatului de zinc.

Nr.	Zn, %	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, %	$\text{H}_2\text{O cr}$, %
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.

5. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

Derivatograma oxalatului de zinc obținut, este prezentată în figura 9.

Din aceste date rezultă că oxalatul de zinc are formula chimică $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ceea ce este confirmat și de analiza chimică.

Produsul pierde apa de cristalizare ($\Delta m\text{H}_2\text{O}=19\%$) 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 (43%)

Aceste date arată că oxalatul de zinc obținut ca subprodus în procesul de epurare a apelor reziduale poate fi folosit la obținerea oxidului de zinc (pigment sau materie primă) cu diferite utilizări practice. [66, 77]

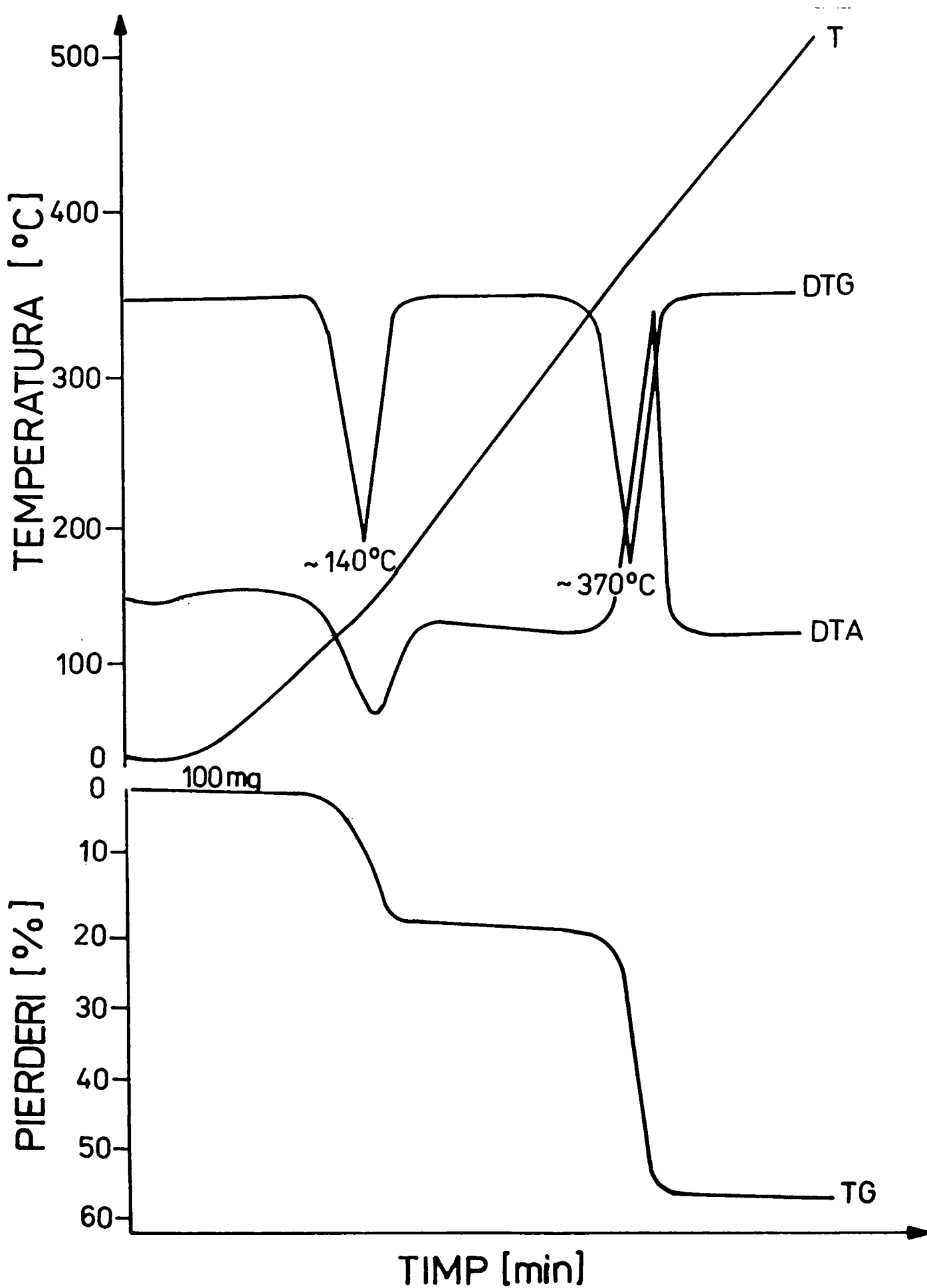


Figura 9. Curbele TG, DTG, DTA si T pentru oxalatul de zinc

CAPITOLUL VII

STUDIUL PROCESULUI DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE COBALT DIN SOLUȚII REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI

Industria electronică, electrotehnică, construcții de mașini, industria de sinteză organică, emailuri, pigmenți, construcțiile de avioane și nave, folosesc tehnologii de vârf, în a căror exploatare intră și cobaltul împreună cu combinațiile sale în special: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_4)](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoO , Co_2O_3 . [65, 66]

Sărurile de cobalt, în special sulfatați, clorurile, sărurile duble cu sulfat și amoniu, aparțin în genere de acoperirile electrochimice cu cobalt, operație numită cobaltiere, acoperirilor chimice cu cobalt pe suporturi ceramice ale unor rezistențe speciale de 1 W și 2W, acoperirilor electrochimice de aliaje de cobalt și nichel, prin folosirea anozilor de tip Co-Ni [65]. CoO este un component de bază al emailurilor fundamentale sau grunduri pe suport de otel, fiind oxidul de aderență al emailului la suport, deasemenea component de bază al oxizilor dubli, al pigmentilor, albastrului de cobalt etc. Cobaltul intră în componența multor catalizatori pentru hidrogenarea și desulfurarea uleiurilor. Apele uzate concentrate de cobalt, provenite de la acoperirile chimice sau electrochimice, reprezintă o sursă prețioasă pentru obținerea compușilor de cobalt. Epurarea avansată a acestor ape și recuperarea cobaltului, rezolvă concomitent, atât aspectele economice, cât și cele ecologice de protecția mediului înconjurător [2, 5]. Cercetările efectuate au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de epurare a unor soluții reziduale cu conținut de cobalt și recuperarea acestuia sub formă de oxalat de cobalt. [81]

2. MODUL DE LUCRU

Ținând seama de conținutul de cobalt din soluțiile reziduale din industria galvanică,

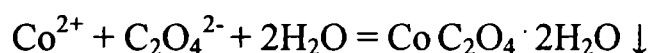
în cercetările efectuate s-a utilizat clorură de cobalt, de concentrații bine definite (0,01÷ 0,1M). Ca reactant s-a utilizat o soluție de acid oxalic 0,5 M. Conținutul de cobalt s-a determinat complexonometric (titrare cu C_{III} 0,05 M în prezență de murexid)[82, 83] și prin spectrofotometrie de absorbție atomică. S-a folosit un spectrofotometru AAS – 30 Karls Zeiss Jena. [73, 74]

Soluția de clorura de cobalt s-a tratat cu soluție de acid oxalic sub agitare continuă la un pH dat, cu un raport bine definit cobalt/acid oxalic, la temperatură și concentrație determinate. Precipitatul de oxalat a fost spălat, uscat și supus analizei chimice, termogravimetrice și termodiferențiale, folosind în acest scop un derivatograf tip Paulik Paulik Erdely. [75]

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A

COBALTULUI SUB FORMĂ DE OXALAT DE COBALT [81]

Studiile se referă la influența diferiților factori ai procesului (pH-ul masei de reacție, doza de acid oxalic, concentrația cobaltului în soluție, temperatură) asupra gradului de extragere a cobaltului. Procesul are la bază reacția:



a.pH-ul masei de reacție

Datele experimentale referitoare la influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de extragere a cobaltului sunt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10. Dependența gradului de extragere de pH –ul masei de reacție la 20°C, timp de reacție 10 minute, concentrația cobaltului 0,1 M și exces de reactiv 10%.

Nr.crt.	pH	α ,%	Nr.crt.	pH	α ,%
1	1	93,00	5	3,5	93,19
2	2	93,10	6	4	93,19
3	2,5	93,10	7	4,5	93,19
4	3	93,19			

Din aceste date rezultă că pH-ul influențează în mică măsură gradul de extragere. Se poate considera că pH-ul optim al procesului este $\text{pH} \geq 3$, ceea ce este în concordanță cu unele date din literatură. [84]

b.Doza de acid oxalic

Datele experimentale sunt trecute în tabelul 11 și figura 10.

Tabelul 11. Dependența gradului de extragere de excesul de acid oxalic la temperatura de 20°C, timp de reacție 10 minute, concentrația clorurii de cobalt 0,1 M.

Nr.crt.	Exces,%	α ,%	Nr.crt.	Exces,%	α ,%
1	10	93,19	5	60	96,59
2	20	93,87	6	80	97,27
3	30	94,55	7	100	97,75
4	40	95,23	8	120	97,75

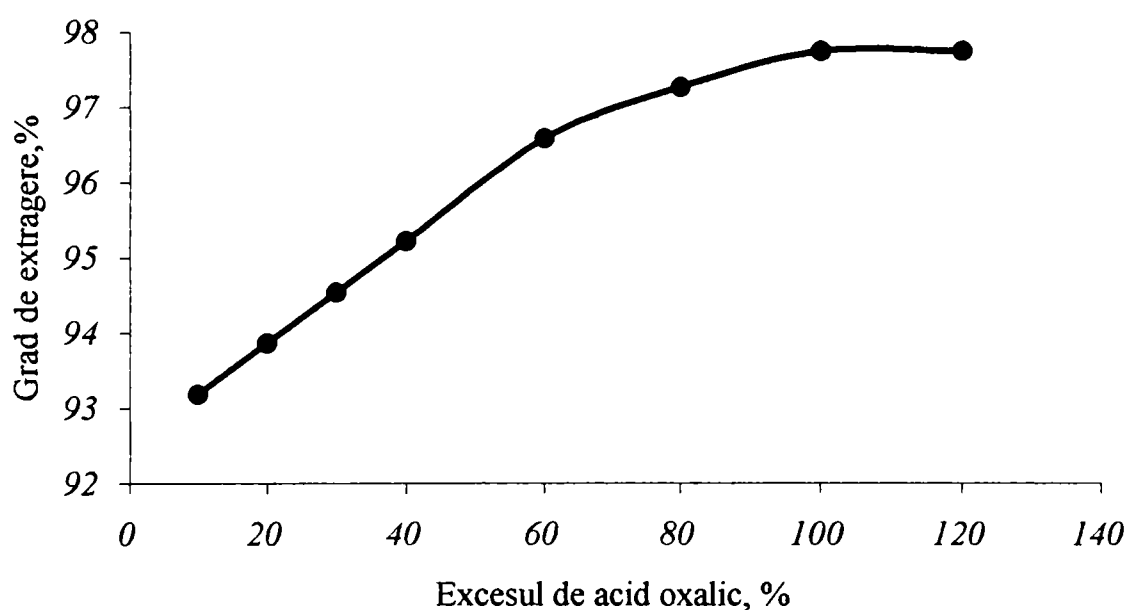


Figura 10. Dependența gradului de extragere a cobaltului de excesul de acid oxalic

Din aceste date rezultă că odată cu creșterea excesului de acid oxalic se mărește gradul de extragere a cobaltului și tinde spre o valoare constantă, la o valoare a excesului de 100%.

c. Concentrația cobaltului

Datele experimentale privind dependența gradului de extragere a cobaltului de concentrația lui în soluție sunt redată în tabelul 12 și figura 11.

Tabelul 12. Dependența gradului de extragere de concentrația cobaltului la 20°C, timp de reacție 10 minute, pH = 3, exces de acid oxalic 100%.

Nr.crt.	C [M]	α , %	Nr.crt.	C [M]	α , %
1	0,001	90,26	5	0,033	96,59
2	0,01	95,77	6	0,05	97,70
3	0,016	96,37	7	0,1	97,75
4	0,025	96,50			

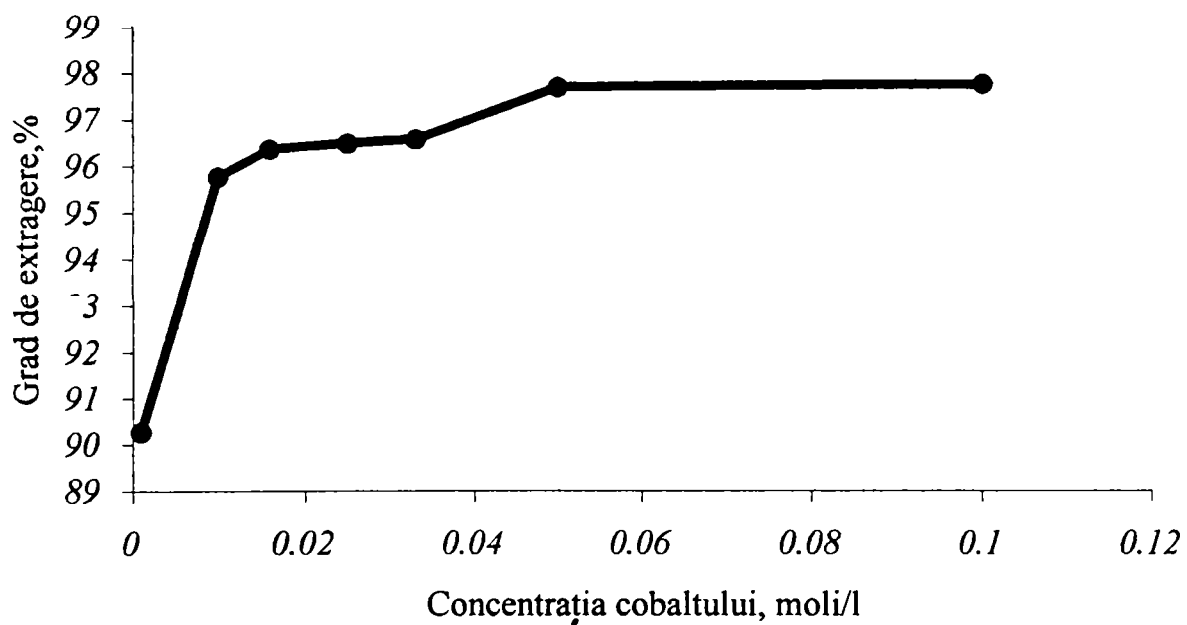


Figura 11. Dependența gradului de extragere de concentrația cobaltului în soluție

Din datele prezentate, rezultă că gradul de extragere a cobaltului scade la concentrații mai mici de 0,02 M.

Prin urmare pentru soluțiile reziduale cu conținut de 6-7 g Co/dm³, metoda de separarea cobaltului în formă de oxalat este foarte eficientă.

d. Temperatura

Datele obținute privind influența temperaturii asupra gradului de extragere sunt prezentate în tabelele 13 și 14, figurile 11 - 13.

Tabelul 13. Dependența gradului de extragere a cobaltului de concentrația cobaltului în soluție la 70°C, pH = 3, timp de reacție 10 minute, exces de acid oxalic 100%.

Nr.crt.	C [M]	α , %	Nr.crt.	C [M]	α , %
1	0,001	95,00	5	0,037	98,72
2	0,01	97,04	6	0,05	98,88
3	0,016	98,38	7	0,1	99,29
4	0,025	98,42			

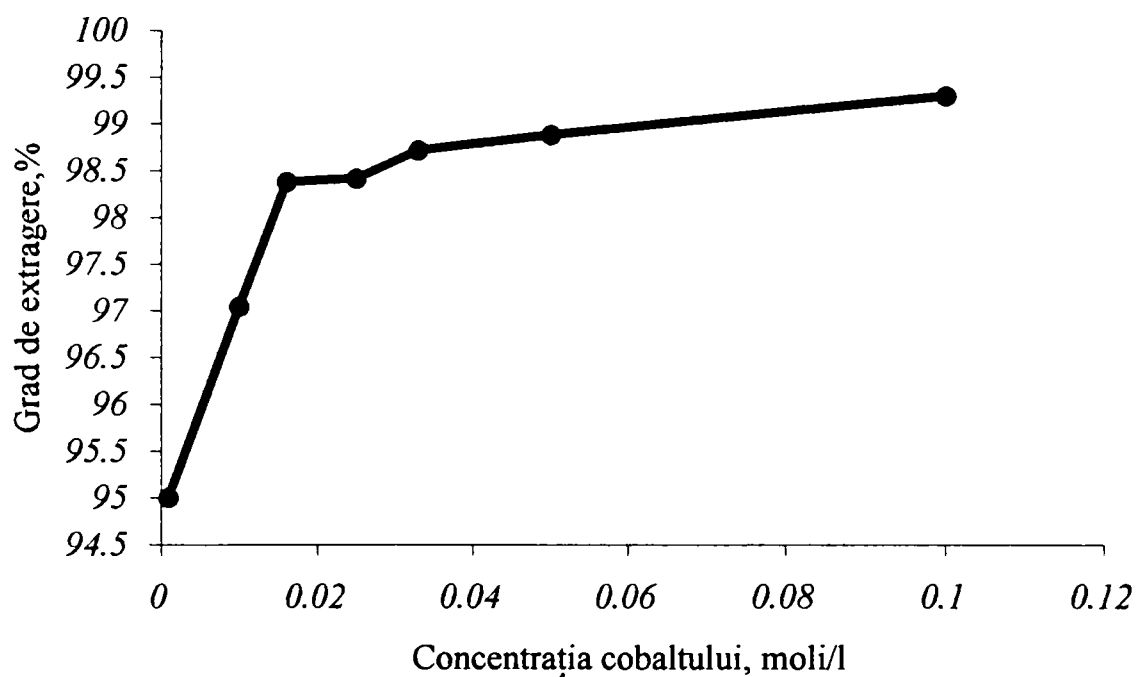


Figura 12. Dependența gradului de extragere de concentrația cobaltului

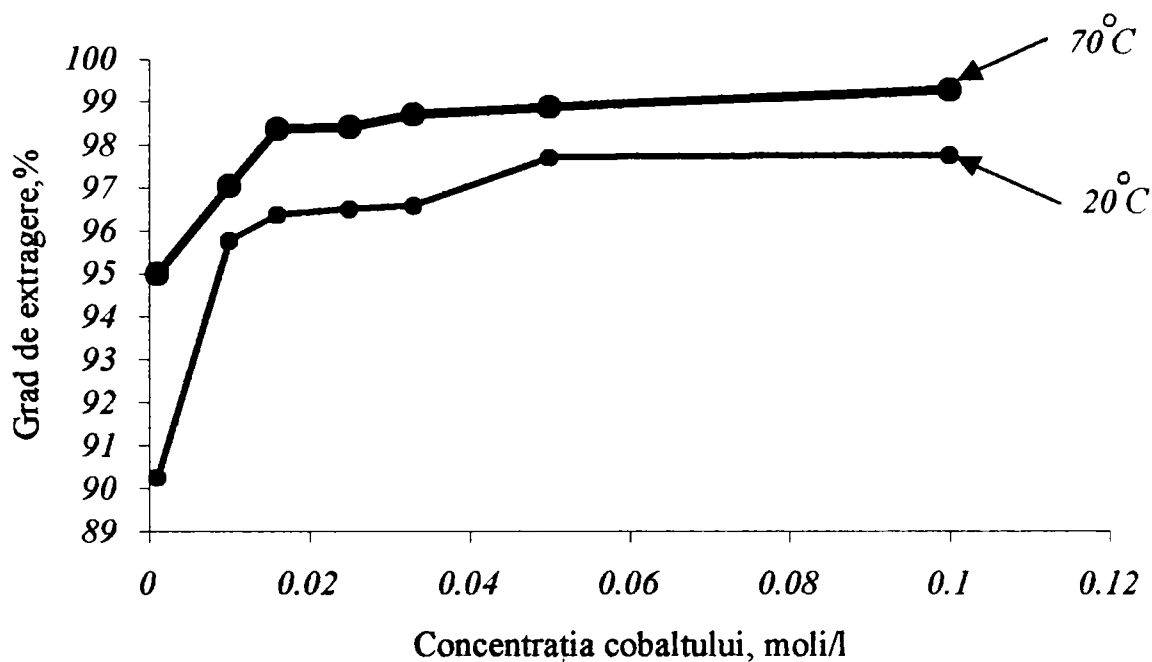


Figura 13. Dependența gradului de extragere de concentrația cobaltului în soluție

Din aceste date rezultă că alinierea curbelor la diferite temperaturi este aceeași. La concentrație constantă a cobaltului în soluție, gradul de extragere este, mai mare, când temperatura este mai ridicată.

Condițiile optime ale procesului, stabilite experimental sunt: pH=3, excesul de acid oxalic 100%, concentrația soluției de cobalt $\geq 0,02$ M, temperatura 70°C. În aceste condiții se realizează un grad de separare optim al cobaltului ($\approx 99\%$).

4. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OXALATULUI DE COBALT

Oxalatul de cobalt obținut, spălat și uscat într-o cantitate determinată s-a dizolvat în HCl de concentrație 18%. În soluția obținută, cobaltul s-a determinat complexometric, în prezență de murexid, la pH = 10, folosind o soluție de complexon III 0,05 M și gravimetric cu $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ soluție 10%, sub formă de pirofosfat de cobalt, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. [72]

Oxalatul s-a determinat prin metoda permanganometrică.

Datele obținute asupra compoziției chimice a oxalatului de cobalt sunt redată în tabelul 14.

Tabelul 14. Compoziția chimică a oxalatului de cobalt.

Nr.	Co, %	C ₂ O ₄ ²⁻ , %	H ₂ O cr, %
1	32,0482	46,2635	21,6883
2	32,0662	46,2847	21,6491
3	31,9408	46,3001	21,7591
Media	32,0184	46,2827	21,6988

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

4. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

[75]

Derivatograma oxalatului de cobalt, este redată în figura 14.

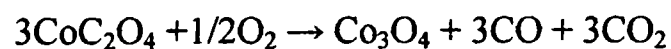
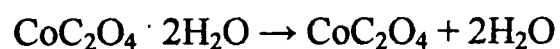
Din aceste date rezultă că oxalatul de cobalt, este hidratat și corespunde formulei:

CoC₂O₄ · 2H₂O, ceea ce este confirmat și de analiza chimică.

În intervalul de temperatură 160 - 180°C se pierde apa de cristalizare (teoretic Δ m = 19,5%, practic 19%).

Procesul de descompunere a oxalatului în Co₃O₄ are loc în intervalul de temperatură 260 – 320°C (reziduu teoretic 43,4% Co₃O₄, practic 43%).

Reacțiile de descompunere ale oxalatului de cobalt, dihidratat sunt:



Ca subprodus în procesul tehnologic, rezultă oxalatul de cobalt ce poate fi folosit ca materie primă în procesele de obținere a compușilor de cobalt. [66, 77, 85]

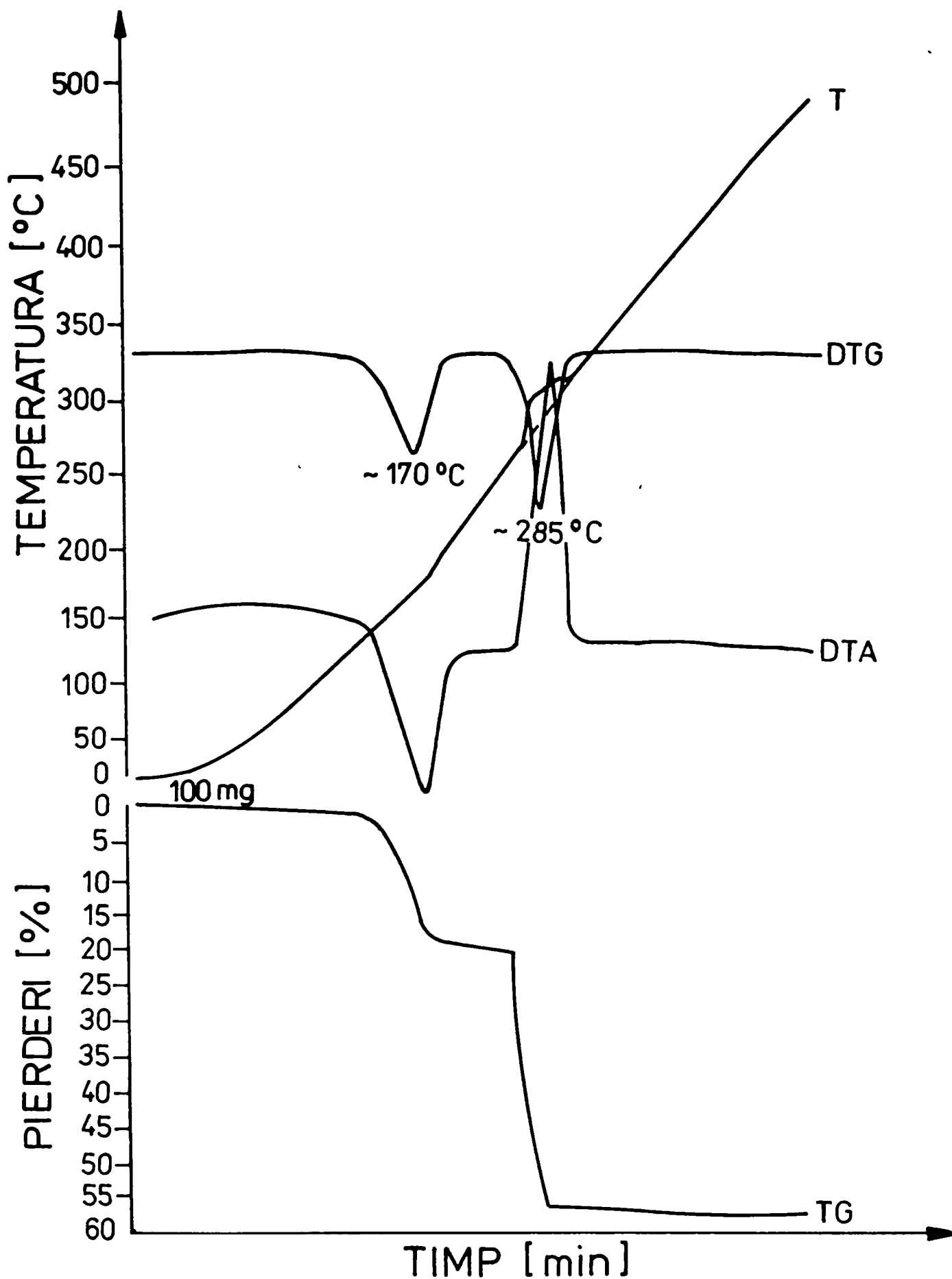


Figura 14. Curbele TG, DTG, DTA, si T pentru oxalatul de cobalt

CAPITOLUL VIII

STUDIUL PROCESULUI DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE NICHEL DIN SOLUȚII REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI

Industria constructoare de mașini, industria electrotehnică și ramurile conexe acestora, folosesc pe scară largă tehnologia de acoperire electrochimică - nichelarea – din al cărei flux tehnologic rezultă ape de spălare cu conținut scăzut de nichel, precum și electroliți epuizați, cu o concentrație mai ridicată de metal, soluții reziduale ce trebuie epurate. Concentrația lor, în speță cele de la nichelare chimică și electrochimică, pe diferite suporturi metalice sau nemetalice se ridică la valori de $6-7\text{g Ni}^{2+}/\text{dm}^3$, $100-1500\text{mg Fe}/\text{dm}^3$. [65, 66, 86]

Având în vedere cele prezentate mai sus, cercetările experimentale au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de epurare ale soluțiilor reziduale cu conținut de nichel, cu recuperare sub formă de oxalat de nichel. [87]

Epurarea avansată a acestor ape, rezolvă atât aspectele economice, cât și cele ecologice, de protecția mediului înconjurător. [2, 5, 71]

2. MODUL DE LUCRU

În proces se utilizează soluții de concentrații determinate ($0,01 \div 0,1\text{ M}$) – de clorură de nichel și acid oxalic soluție $0,5\text{ M}$.

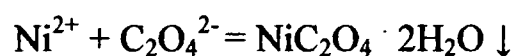
Modul de lucru este similar ca și în cazul recuperării cuprului, zincului și cobaltului.

Analiza chimică a concentrației ionului de nichel și a produsului recuperat – oxalatul de nichel – s-a făcut prin tehnici de analiză adecvate: volumetric, spectrofotometrie de absorbție atomică, analiză termogravimetrică și termodiferențială.

Conținutul de nichel s-a analizat complexonometric [82, 83] prin titrarea cu complexon III 0,05 M la pH = 10, în prezență de murexid și prin absorbție atomică [73,80] pe un spectrofotometru tip AAS – 30 – Karl Zeiss Jena. Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-au făcut pe un derivatograf tip Paulik Paulik Erdely. [75]

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A NICHELULUI SUB FORMĂ DE OXALAT DE NICHEL [87]

Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului, respectiv, influența diferiților factori (pH, doza acidului oxalic, concentrația nichelului, temperatura) asupra gradului de extragere a nichelului. Procesul are la bază reacția:



a.pH-ul masei de reacție [87]

Datele experimentale referitoare la dependența gradului de extragere de pH sunt redate în tabelul 15 și figura 15.

Tabelul 15. Dependența gradului de extragere a nichelului de pH-ul masei de reacție la 20°C, la un exces de acid oxalic de 10%, timp de reacție 10 minute, concentrație 0,1 M.

Nr.crt.	pH	α ,%	Nr.crt.	pH	α ,%
1	1	62	6	4,5	70,19
2	2	66	7	5	70,28
3	3	66	8	5,5	70,49
4	3,5	67,4	9	6	70,49
5	4	69,22			

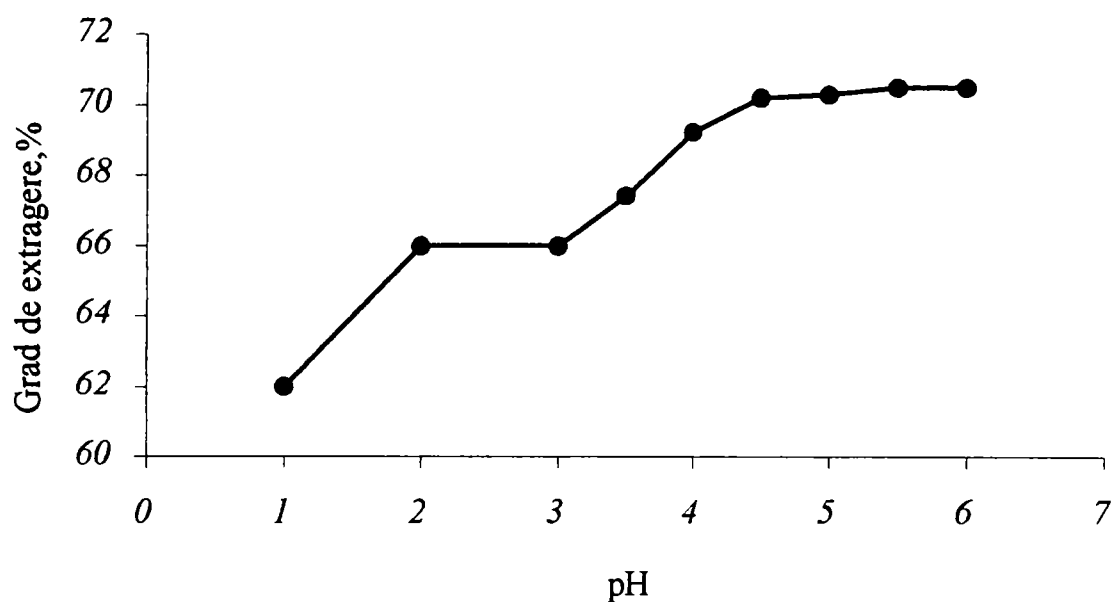


Figura 15. Dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție

Din aceste date rezultă că gradul de extragere, crește cu mărirea pH-ului, tinzând către o valoare constantă la $\text{pH} \geq 4,5$.

Prin urmare pH-ul optim al procesului este $\text{pH} \geq 4,5$.

b.Doza de acid oxalic

Datele obținute privind dependența gradului de extragere, de excesul de acid oxalic sunt redată în tabelul 16 și figura 16.

Tabelul 16. Dependența gradului de extragere a nichelului de excesul de acid oxalic, la $\text{pH} \geq 4,5$, temperatura 20°C și concentrație de nichel 0,1 M.

Nr.crt.	Exces,%	α ,%	Nr.crt.	Exces,%	α ,%
1	10	70,49	5	60	93,53
2	20	74,13	6	80	94,75
3	30	79,79	7	100	96,88
4	40	85,85	8	120	96,88

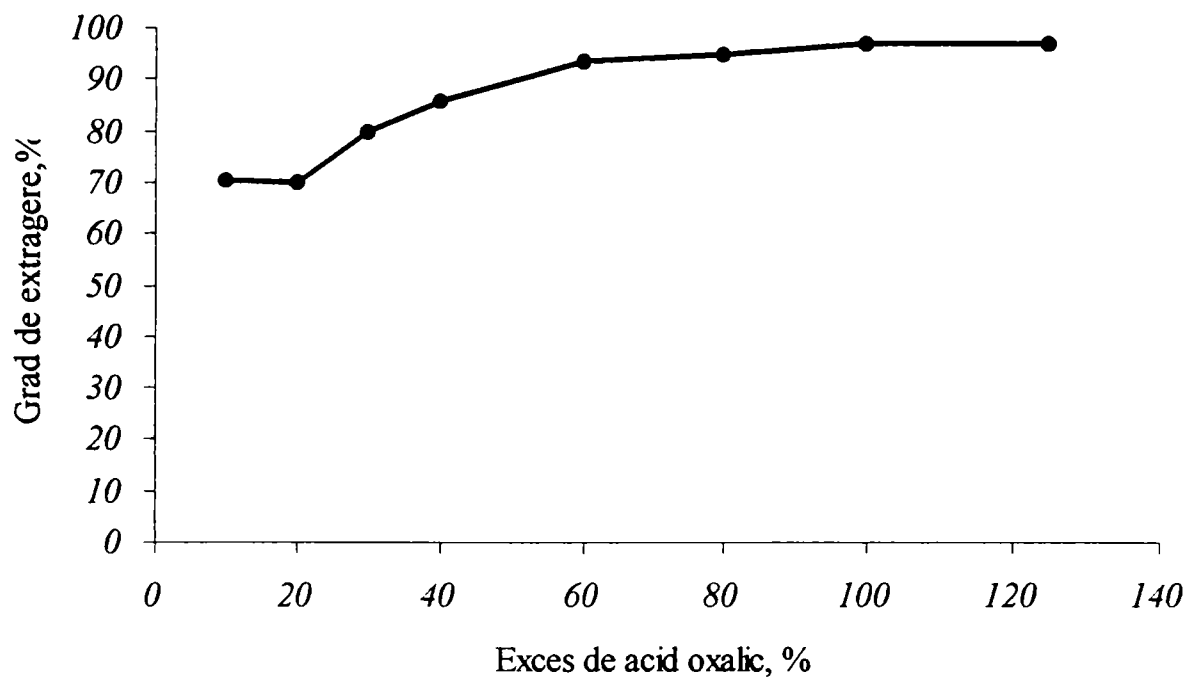


Figura 16. Dependența gradului de extragere a nichelului de excesul de acid oxalic

Din aceste date rezultă că la un exces de 100% acid oxalic se realizează gradul maxim de extragere pentru condițiile studiate.

c. Temperatura [87]

Datele experimentale privind dependența gradului de extragere de temperatură sunt trecute în tabelul 17 și figura 17.

Tabelul 17. Dependența gradului de extragere al nichelului la diferite temperaturi, la exces de acid oxalic 100%, pH = 4,5 și concentrația de nichel 0,1 M.

Nr.crt.	T	α ,%	Nr.crt.	T	α ,%
1	20	96,88	3	60	97
2	40	96,88	4	80	98,56

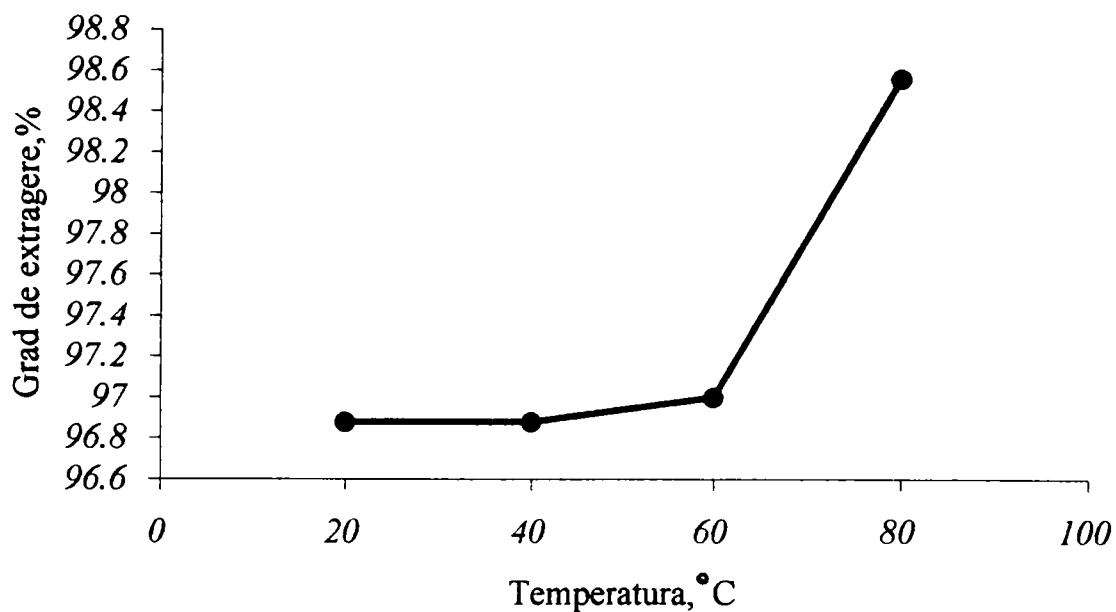


Figura 17. Dependența gradului de extragere de temperatură

Din datele prezentate rezultă că procesul de extragerea nichelului este favorizat de creșterea temperaturii, fiind optim la temperatura de 80°C.

d. Concentrația de nichel

Datele experimentale privind dependența gradului de extragere de concentrația nichelului în soluție sunt trecute în tabelele 18 și 19, figurile 18 și 19.

Tabelul 18. Dependența gradului de extragere a nichelului funcție de concentrația nichelului în soluție la 20°C, timp de reacție 10 minute, exces de acid oxalic 100% și pH = 4,5.

Nr.crt.	C [M]	α , %	Nr.crt.	C [M]	α , %
1	0,001	28,4	5	0,025	90,67
2	0,01	54,17	6	0,033	92
3	0,016	82	7	0,05	94
4	0,02	86,67	8	0,1	96,88

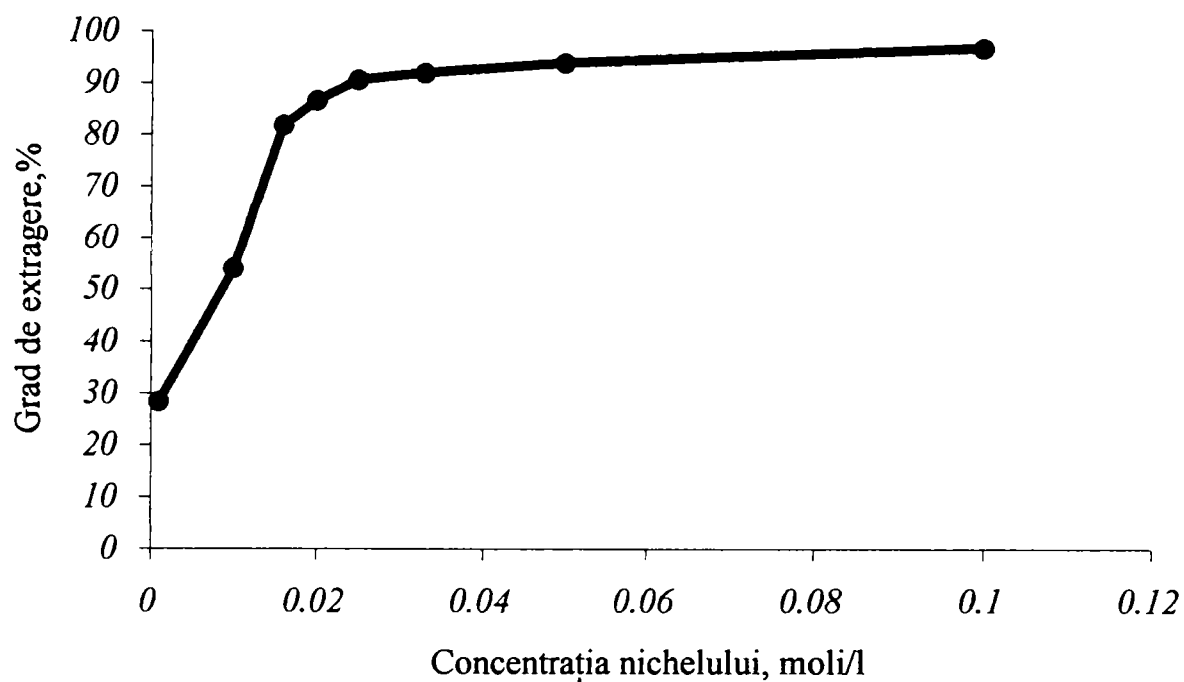


Figura 18. Dependența gradului de extragere, de concentrația nichelului în soluție

Tabelul 19. Dependența gradului de extragere al nichelului de concentrația nichelului în soluție, la 80°C, timp de reacție 10 minute, exces de acid oxalic 100%, pH=4,5.

Nr.crt.	C [M]	α , %	Nr.crt.	C [M]	α , %
1	0,005	84,80	5	0,033	98,40
2	0,01	94,66	6	0,05	98,55
3	0,02	98	7	0,1	98,55
4	0,025	98,40			

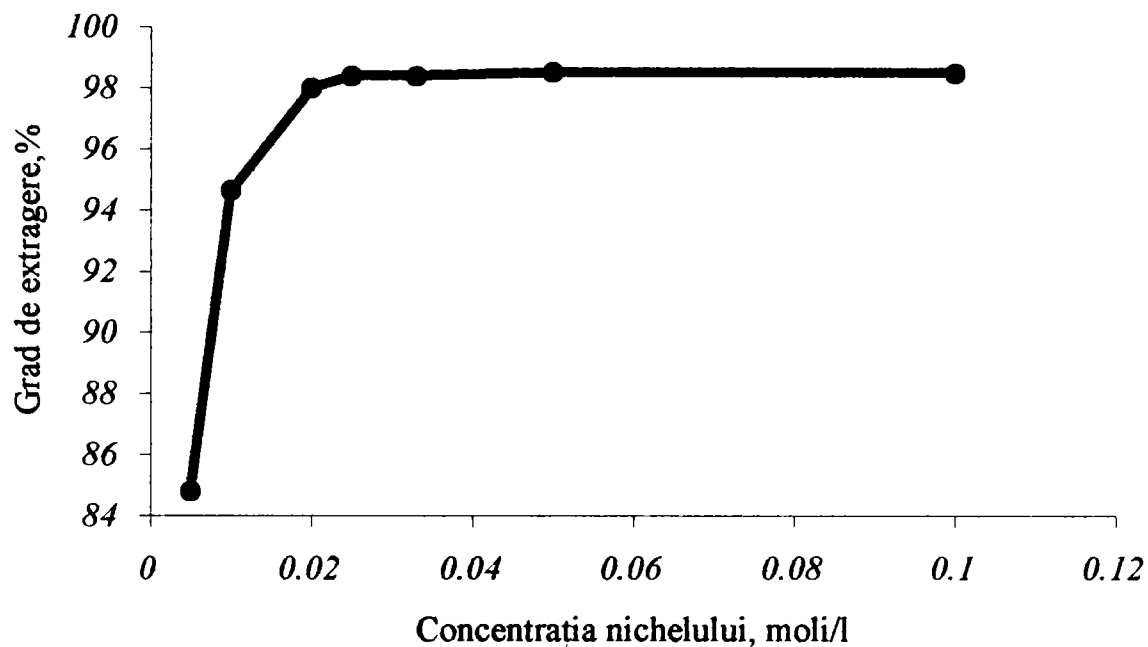


Figura 19. Dependența gradului de extragere al nichelului de concentrația nichelului în soluție

Deci, procesul de recuperare a nichelului la temperatura de 80°C este eficient pentru soluții reziduale cu un conținut de nichel mai mare de 0,02 M.

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare la temperatura de 20°C, tinde către o valoare constantă, la o concentrație $\geq 0,02$ M.

La temperaturi mai mari de 80°C, se atinge gradul maxim de separare pentru concentrații ale nichelului $\geq 0,02$ M.

Pentru realizarea unui grad maxim de separare a nichelului din soluții reziduale sub formă de oxalat de nichel, este necesar să se realizeze următoarele condiții optime ale procesului: pH=4,5 , excesul de acid oxalic 100%, concentrația nichelului în soluția reziduală $\geq 0,02$ M, temperatura 80°C, realizând un grad de extragere de 98,5%.

4. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OXALATULUI DE NICHEL

O cantitate bine determinată din produsul spălat și uscat s-a dizolvat într-o soluție de HCl de concentrație 18%. Nichelul din această soluție s-a determinat prin metodele:

gravimetrică cu dimetilglioxină și complexometric cu complexon III soluție 0,05 M, în prezență de murexid. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 20.

Tabelul 20. Compoziția chimică a oxalatului de nichel.

Nr.	Ni, %	C ₂ O ₄ ²⁻ , %	H ₂ O cr, %
1	31,9885	47,9243	20,0872
2	31,9683	47,8904	20,1413
3	32,0081	47,9056	20,0863
Media	31,9883	47,9067	20,105

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

5. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

[75]

Derivatograma oxalatului de nichel este prezentată în figura 20.

Datele obținute pe baza derivatogramei, arată că oxalatul de nichel corespunde dihidratului : NiC₂O₄ · 2H₂O, ceea ce corespunde cu rezultatul analizei chimice.

În intervalul de temperatură de la 100 – 240°C se pierde apa de cristalizare (teoretic Δ m = 19,7%, practic 20%).

Procesul de descompunere al oxalatului de nichel începe la 320°C și se termină la 360°C (rezultă teoretic 40,8% NiO și practic 40%).

Reacțiile de descompunere sunt:



Ca subprodus în procesul tehnologic, rezultă oxalatul de nichel, ce poate fi folosit ca materie primă în procese de obținere a compușilor de nichel. [66, 77, 85]

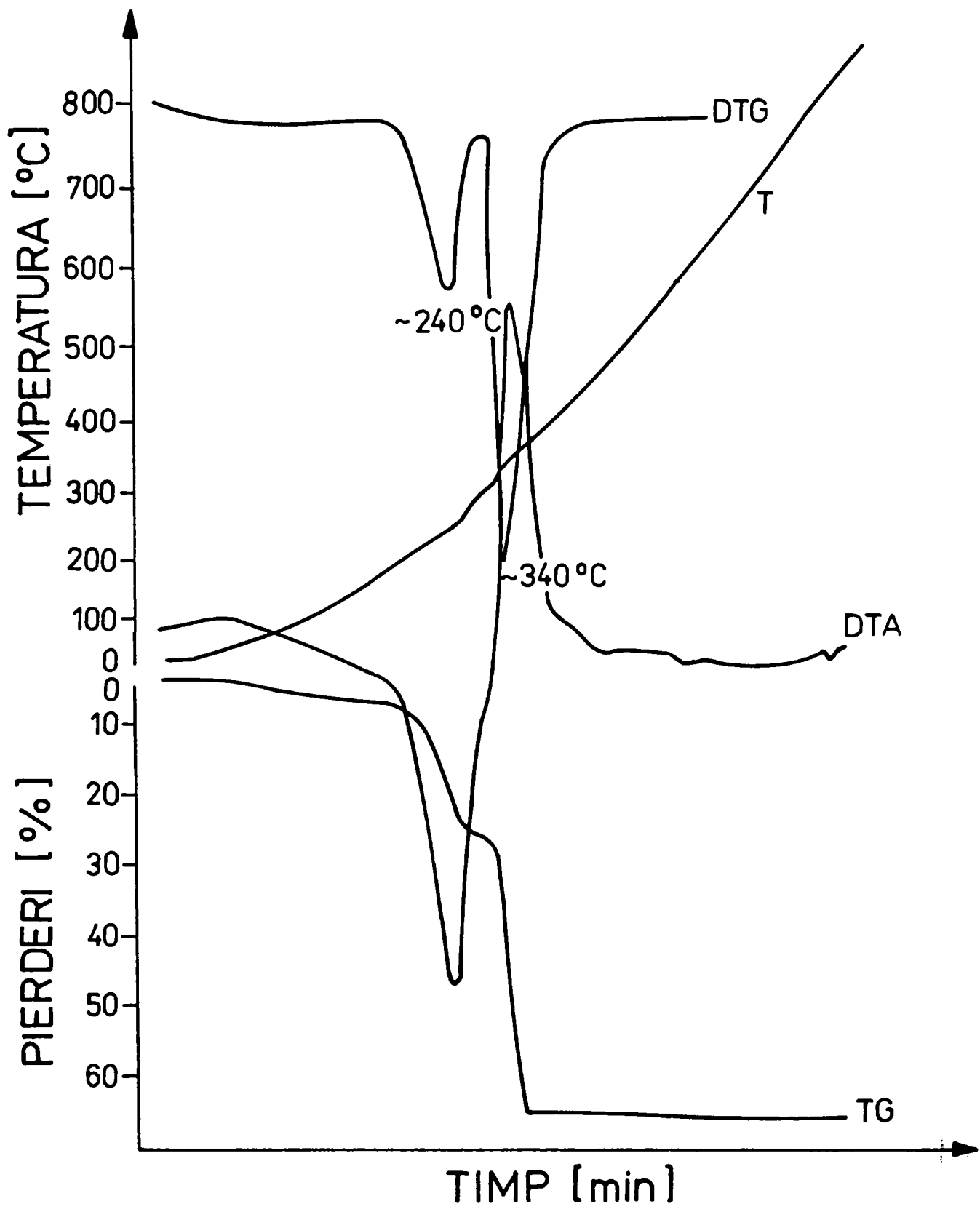


Figura 20. Curbele TG, DTG, DTA, T pentru oxalatul de nichel

CAPITOLUL IX

STUDIUL PROCESULUI DE EPURARE RECUPERATIVĂ A IONULUI DE ARGINT DIN SOLUȚIILE REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI

În tehnologia de fabricație a componentelor electronice pasive, în speță condensatoare ceramice disc și plachetă, rezultă un anumit procent de condensatoare rebutate. Aceste condensatoare ceramice au pe suprafața lor argint metalic acoperit cu o rășină polimerizabilă, marcată într-un cod special de culori. Recuperarea argintului din aceste rebuturi se poate face economic și devine o necesitate. [65, 68, 88]

În procesul de recuperare a argintului, condensatoarele ceramice se prelucrează cu HNO_3 35% - când se obține o soluție reziduală cu un conținut de 3-5 g AgNO_3/l .

Argintul din aceste soluții se poate recupera sub formă de oxalat de argint. [89]

Ca atare, studiile efectuate au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de recuperare a argintului din asemenea soluții sub forma de oxalat de argint.

2. MODUL DE LUCRU

Pentru studii s-a folosit o soluție cu un conținut de 3,75 g $\text{AgNO}_3/\text{dm}^3$ și o soluție de 0,5 M acid oxalic, drept reactant.

Modul de lucru este identic ca și în cazul celorlalte soluții reziduale prezentate anterior.

Analiza argintului din soluții s-a efectuat gravimetric [72] și spectrofotometric (cu ajutorul p - dimetil – aminobenzilidenrodamura). [90, 91]

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a făcut pe un derivatograf tip Paulik Paulik Erdely. [75]

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A ARGINTULUI SUB FORMĂ DE OXALAT DE ARGINT

Cercetările au urmărit influența diferiților parametri ai procesului (pH-ul masei de reacție, doza de acid oxalic, temperatura) asupra gradului de extragere a argintului din soluțiile reziduale.

a.pH-ul masei de reacție [89]

Datele experimentale privind dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție sunt prezentate în tabelul 21 și figura 21.

Tabelul 21. Dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție, la temperatura de 20°C, 10% exces de acid oxalic, concentrația azotatului de argint 3,75 g AgNO₃/dm³.

Nr.crt.	pH	α ,%	Nr.crt.	pH	α ,%
1	1	84,93	4	4	91,8
2	2	87,55	5	5	93,36
3	3	89,78	6	5,5	93,36

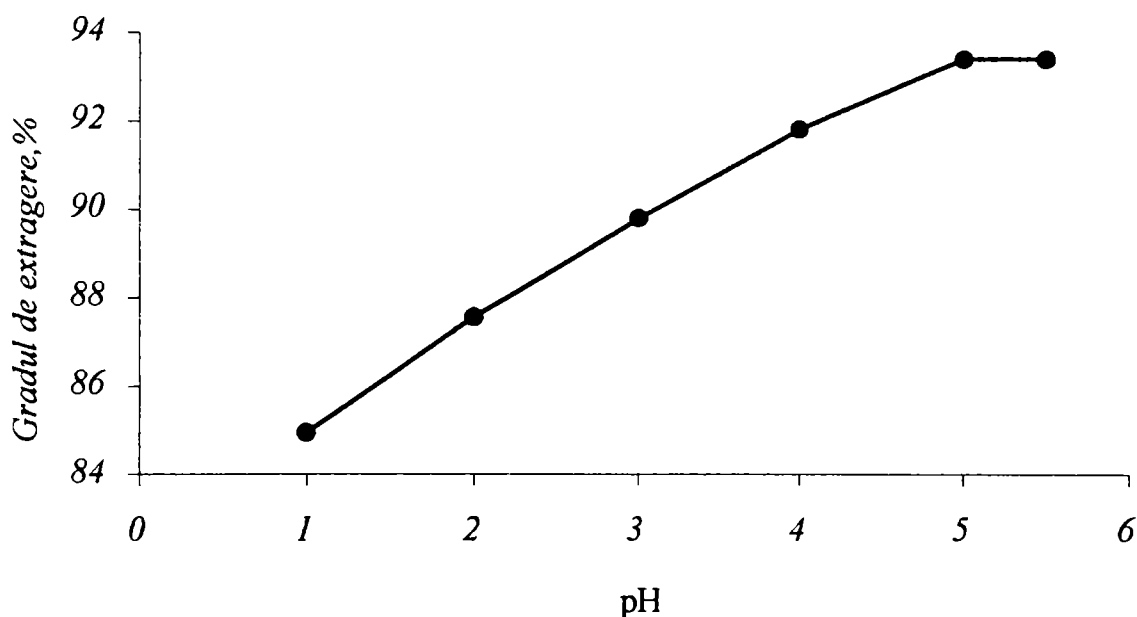


Figura 21. Dependența gradului de extragere de pH

Din aceste date rezultă că gradul de extragere crește odată cu mărirea pH-ului atingând valoarea constantă la $\text{pH} \geq 5$.

b.Doza de acid oxalic

Datele experimentale referitoare la dependența gradului de extragere a argintului sub formă de oxalat, sunt trecute în tabelul 22 și figura 22.

Tabelul 22. Dependența gradului de extragere de excesul de acid oxalic la temperatura de 20°C , $\text{pH} = 5$, timp de reacție 10 minute și concentrație $3,75\text{g AgNO}_3/\text{dm}^3$.

Nr.crt.	Exces,%	α ,%	Nr.crt.	Exces,%	α ,%
1	10	84,93	4	80	94,48
2	20	88,51	5	100	97,45
3	30	92,75	6	120	97,45

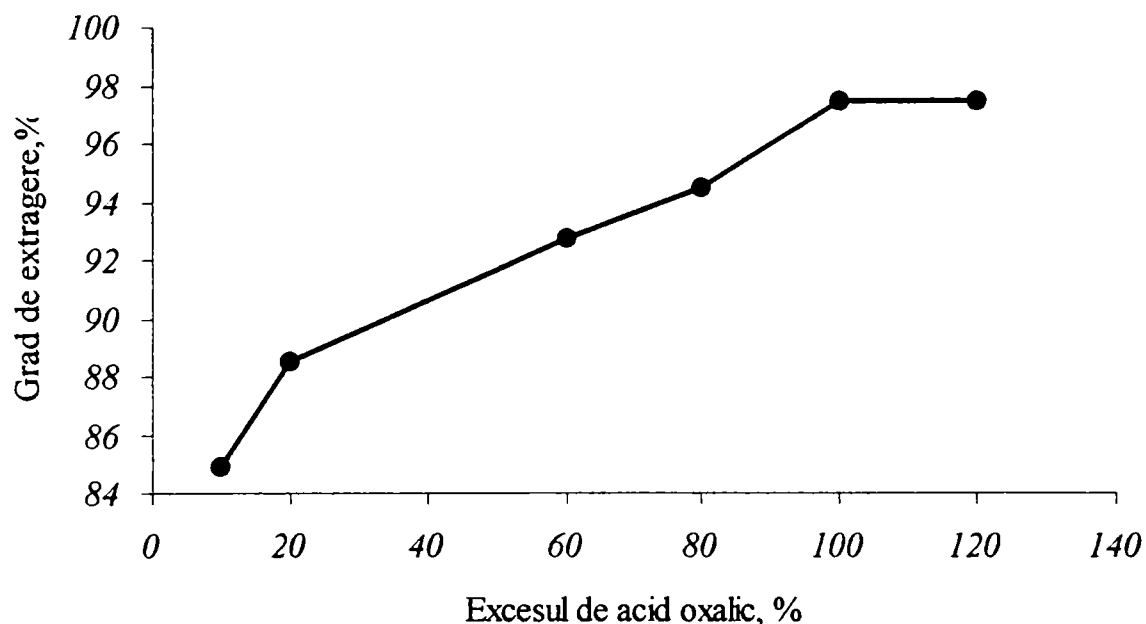


Figura 22. Dependența gradului de extragere a argintului de excesul de acid oxalic

Din aceste date rezultă că gradul de extragere optim se realizează la un exces de acid oxalic de peste 100%.

c. Temperatura

Datele experimentale privind dependența gradului de extragere a argintului de temperatură sunt redată în tabelul 23.

Tabelul 23. Dependența gradului de extragere a argintului de temperatură, la pH = 5, concentrația soluției 3,75g AgNO₃/dm³, timp de reacție 10 minute.

Nr.crt.	t°C	α ,%
1	20	97,45
2	40	97,67
3	80	98,88

Din aceste date rezultă că gradul de extragere al argintului crește odată cu creșterea temperaturii, atingând valoarea optimă la 80°C.

Studiile efectuate asupra procesului de separare a argintului din soluții reziduale sub formă de oxalat au permis să se determine condițiile optime pentru obținerea unui grad maxim de separare a argintului.

Aceste condiții sunt: pH \geq 5, excesul de acid oxalic 100%, temperatura 20°C.

4. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OXALATULUI DE ARGINT

O cantitate bine determinată din produsul spălat și uscat, s-a dizolvat în HNO₃ de concentrație 33%. Din această soluție, argintul s-a determinat gravimetric [72] prin precipitare sub formă de AgCl. Oxalatul s-a determinat permanganometric.

Datele obținute sunt trecute în tabelul 24.

Tabelul 24. Compoziția chimică a oxalatului de argint.

Nr.	Ag, %	C ₂ O ₄ ²⁻ , %	H ₂ O cr, %
1	70,9992	28,9547	0,0461
2	70,9950	28,9826	0,0224
3	70,9974	28,9489	0,0537
Media	70,9972	28,9620	0,0407

Din aceste date rezultă că oxalatul de argint se prezintă în formă anhidră.

5. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

În conformitate cu datele din literatura de specialitate [76], oxalatul de argint explodează la 140°C și nu se pretează la analiza termogravimetrică și termodiferențială, probele efectuate confirmând acest lucru.

CAPITOLUL X

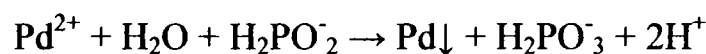
STUDIUL EPURĂRII RECUPERATIVE A IONULUI DE PALADIU DIN SOLUȚII REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI

În tehnologia de fabricare a componentelor electronice pasive, de la operația de activarea suportului ceramic al rezistoarelor chimice cu clorură de paladiu în mediu de acid clorhidric, rezultă ape reziduale acide încărcate cu paladiu.

Aceste ape reziduale reprezintă o sursă importantă de metal nobil, iar denocivizarea lor, concomitent cu recuperarea paladiului sub formă de paladiu metalic, rezolvă atât problema ecologică a poluării mediului, cât și problema economică sub aspectul reciclării materialului recuperat în fazele inițiale ale tehnologiei de nichelare pe suport ceramic. Apele reziduale au un conținut de paladiu cuprins între 0,4-1,5 g Pd/dm³ și un pH de 0,5 datorită prezenței acidului clorhidric. [3, 6]

Studiile efectuate au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de extragerea paladiului în formă metalică printr-o metodă de reducere cu hipofosfit de sodiu, proces ce are la bază reacția:



2. MODUL DE LUCRU

Soluția de clorură de paladiu (480 mg Pd/dm³) s-a obținut din PdCl₂ · H₂O c.p. Merk, iar pentru asigurarea pH -ului, s-a folosit o soluție de HCl 1N.

La această soluție s-a adăugat soluție de hipofosfit de sodiu 0,5 M într-un raport bine definit. Procesul a decurs la o temperatură bine definită, la un timp de reacție dat și sub agitare continuă.

Pentru separarea paladiului metalic, masa de reacție a fost supusă procesului de decantare timp de o oră.

Conținutul real al paladiului din soluție s-a determinat volumetric [83] (retitrarea excesului de complexon III 0,05 M, cu o soluție de azotat de toriu, 0,05 M la pH = 5, tampon acetat, în prezența de xilenol orange), și spectrofotometric [89, 92], cu dimetilglioxima 1%, soluție alcoolică, folosind un spectrofotometru V.S.U – 2G. Karl Zeiss Jena.

Pentru măsurarea pH-ului s-a folosit un pH- metru tip pH – 100 – IAMC Otopeni.

Produsul solid rezultat, după spălare și uscare în etuvă, a fost analizat chimic, determinându-se conținutul în paladiu și impurități (Fe, Si, Cl, P).

Fierul s-a determinat prin metode de absorbție atomică [74, 80], clorul și siliciul gravimetric [72], iar fosforul, spectrofotometric, metoda cu fosfomolibdat. [94, 95]

3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A PALADIULUI SUB FORMĂ METALICĂ [3, 6]

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de reducere s-a studiat influența pH-ului masei de reacție și a dozei de hipofosfit asupra gradului de extragere a paladiului.

a.pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului asupra gradului de extragere a paladiului sunt redate în tabelul 25 și figura 24.

Tabelul 25. Dependența gradului de extragere de pH-ul masei de reacție, la 65-75°C, timp de reacție 10 minute, la un exces de 5% hipofosfit de sodiu.

Nr.crt.	pH	α ,%	Nr.crt.	pH	α ,%
1	0,25	85,81	5	1,25	88,36
2	0,50	86,33	6	1,50	89,92
3	0,75	87,54	7	1,75	89,92
4	1	88,03	8	2	89,92

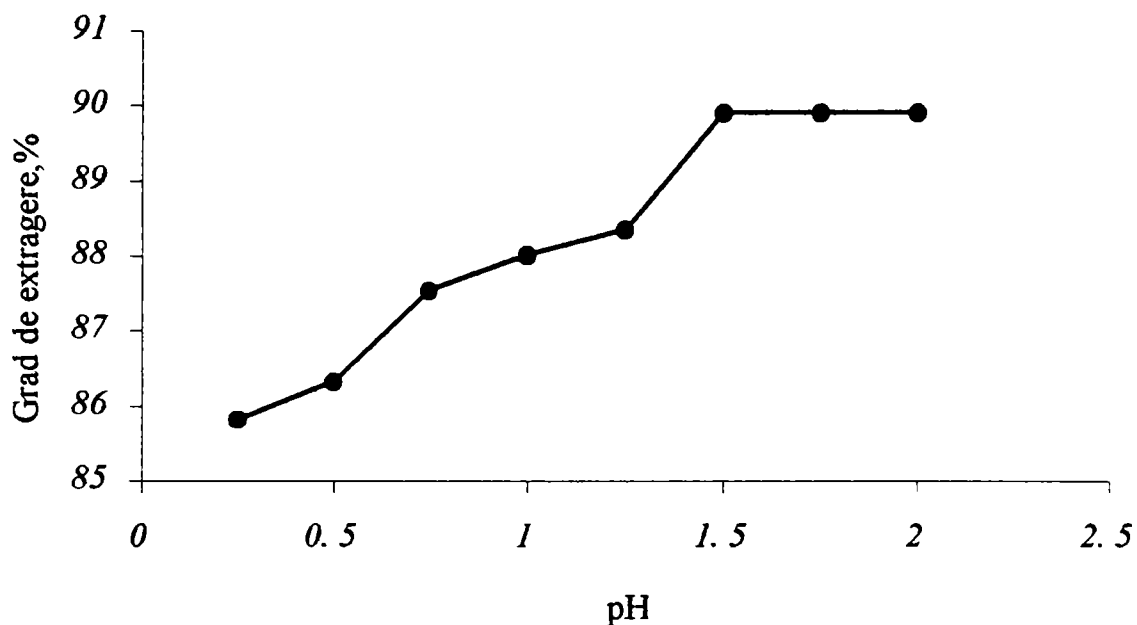


Figura 24. Dependența gradului de extragere a paladiului de pH

Din aceste date rezultă că gradul de extragere depinde de pH-ul masei de reacție, el crește ușor cu mărirea pH-ului și tinde către o valoare constantă la $\text{pH} > 1,5$.

b.Doza de hipofosfit

Datele experimentale privind dependenta gradului de extragere a paladiului de doza de hipofosfit sunt trecute în tabelul 26 și figura 25.

Tabelul 26. Dependența gradului de extragere a paladiului de excesul de hipofosfit de sodiu la timp de reacție 10 minute, temperatura 70°C și $\text{pH} = 1,5-2$.

Nr.crt.	Exces, %	α , %	Nr.crt.	Exces, %	α , %
1	5	89,92	5	9	98,37
2	6	93,14	6	10	99,82
3	7	95,62	7	12	99,82
4	8	97,62	8	15	99,82

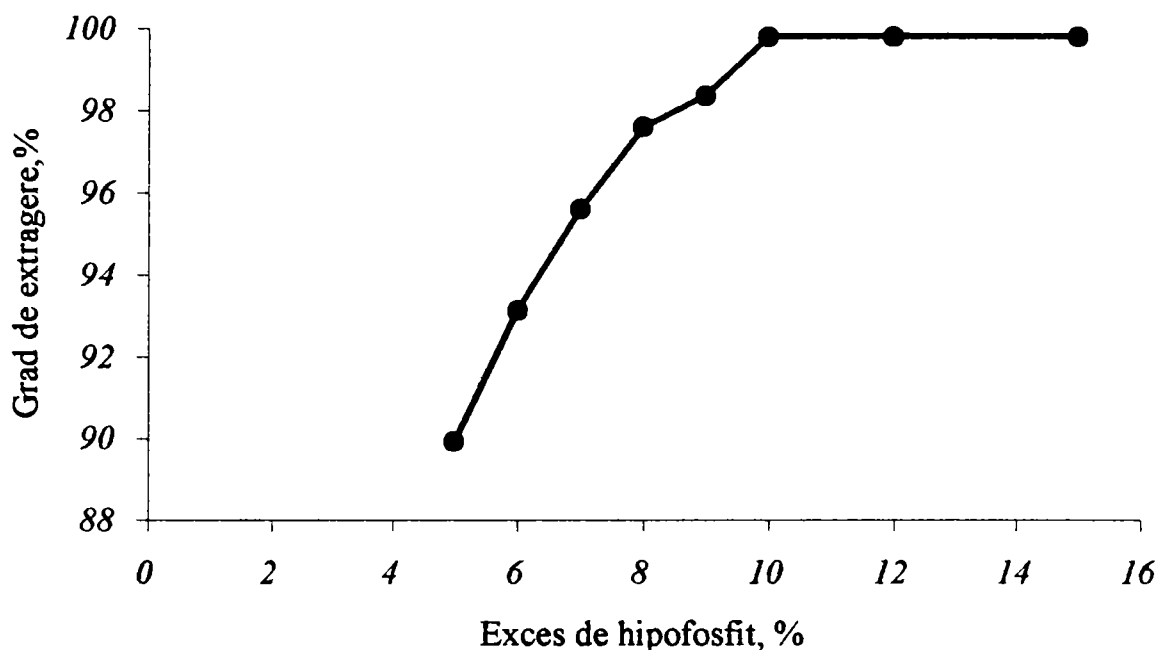


Figura 25. Dependența gradului de extragere a paladiului de excesul de hipofosfit

Din aceste date rezultă că gradul de extragere crește cu excesul de hipofosfit și devine constant la un exces de peste 10%.

Prin urmare, pentru realizarea gradului de extragere optim, este necesar să se lucreze la un exces de hipofosfit de 10%.

Condițiile optime ale procesului de reducere sunt: pH-ul masei de reacție 1,5-2, excesul de hipofosfit de sodiu 10%, timp de reacție 10 minute, temperatura 65-70°C, când se realizează un grad de extragere de 99,82%.

4.COMPOZITIA PALADIULUI EXTRAS

Datele experimentale privind compoziția paladiului metalic sunt redate în tabelul 27 .

Tabelul 27. Compoziția paladiului.

Element	Pd, %	Fe, %	Si, %	Cl, %	P, %
Conținut, %	99,819	0,012	0,045	0,103	0,021

CAPITOLUL XI

STUDIUL PROCESULUI DE RECUPERARE A ARGINTULUI ȘI PALADIULUI DIN DEȘEURI SOLIDE

1. GENERALITĂȚI

În industria de componente electronice pasive, în procesul de fabricare a rezistoarelor cu peliculă metalică, rezultă deșeuri de pastă Ag – Pd, de la operația de serigrafie a plachetelor de alumina cu pastă conductivă de paladiu – argint. [3]

Aceste deșeuri pe lângă argint și paladiu sub formă de pulbere fină mai conțin:

- frită din sticlă ce asigură aderența pastei la suport;
- purător organic ce conferă pastei proprietăți reologice.

S-a pus problema tratării acestor deșeuri cu recuperarea conținutului de metale prețioase din deșeu, reîntoarcerea lor în fluxul tehnologic sub formă de săruri și denocivizarea deșeurilor până la limitele ecologice admise. [88]

Procedeul studiat în această lucrare pentru separarea argintului și paladiului din deșeuri de pastă Ag-Pd, permite separarea succesivă din aceeași probă, a argintului sub formă de clorură de argint și a paladiului sub formă de paladiu metalic.

2. MODUL DE LUCRU [3]

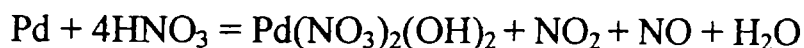
Pasta de Ag-Pd-deșeu, s-a supus operației de uscare în etuvă până la masă constantă pentru îndepărtarea solvenților organici.

Conținutul de paladiu s-a determinat complexometric [83](retitrarea excesului de complexon III 0,05 M cu soluție de azotat de toriu 0,05M) și spectrofotometric [90, 91] (dimetilgloximă și cloroform) folosind un spectrofotometru de tip VSU – 2G-Karl Zeiss Jena.

Determinarea conținutului de argint s-a făcut gravimetric sub formă de AgCl [72] și spectrofotometric cu rodanura [90, 91] pe spectrofotometru VSU-2G-Karl Zeiss Jena.

Deșeu s-a tratat cu soluție de acid azotic 30% pentru extragerea argintului și paladiului.

Reacțiile care au avut loc sunt :



Masa de reacție se filtrează. Rezultă un deșeu solid (frită) și soluția obținută se prelucrează pentru separarea argintului de paladiu.

2. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE TRECERE ÎN SOLUȚIE A ARGINTULUI ȘI PALADIULUI

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea temperaturii optime a procesului de eliminare a solventului din pastă de Ag-Pd și parametri procesului de valorificare a argintului și paladiului.

a.Studiul temperaturii [3]

Datele experimentale privind influența temperaturii de uscare asupra gradului de eliminare a solventului din deșeu sunt trecute în tabelul 28 și figura 26.

Tabelul 28. Dependența gradului de eliminare a solventilor din deșeu de temperatura de uscare, la un timp de 4 ore.

Nr.crt.	t°C	α ,%	Nr.crt.	t°C	α ,%
1	20	20,21	5	120	88,31
2	50	20,21	6	150	100
3	80	40,44	7	200	100
4	100	67,58	8	250	100

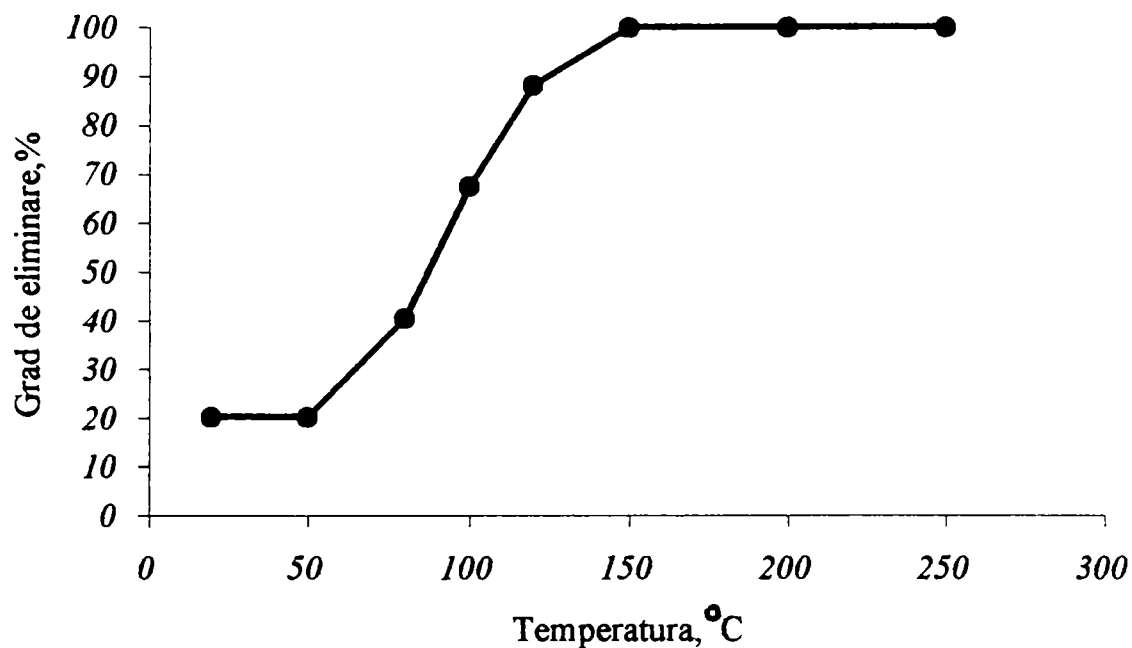


Figura 26. Dependența gradului de eliminare a solvenților din deșeu de temperatura

In aceste condiții rezultă un produs a cărui compoziție medie este 50% Ag și 15% Pd.

Din datele experimentale rezultă că solvențul se elimină total din deșeu la temperaturi mai mari de 150°C la un timp de 4 ore.

b.Doza de acid azotic [3]

Datele experimentale privind extragerea metalelor nobile din deșeu sunt prezentate în tabelele 29,30 și figurile 27,28.

Tabelul 29. Dependența gradului de extragere a argintului de excesul de acid azotic, la temperatura de fierbere, timp de reacție 1 ora.

Nr.crt.	Exces, %	α , %	Nr.crt.	Exces, %	α , %
1	0	58,82	5	8	90,67
2	2	64,25	6	10	99,87
3	4	72,69	7	15	99,87
4	6	81,92			

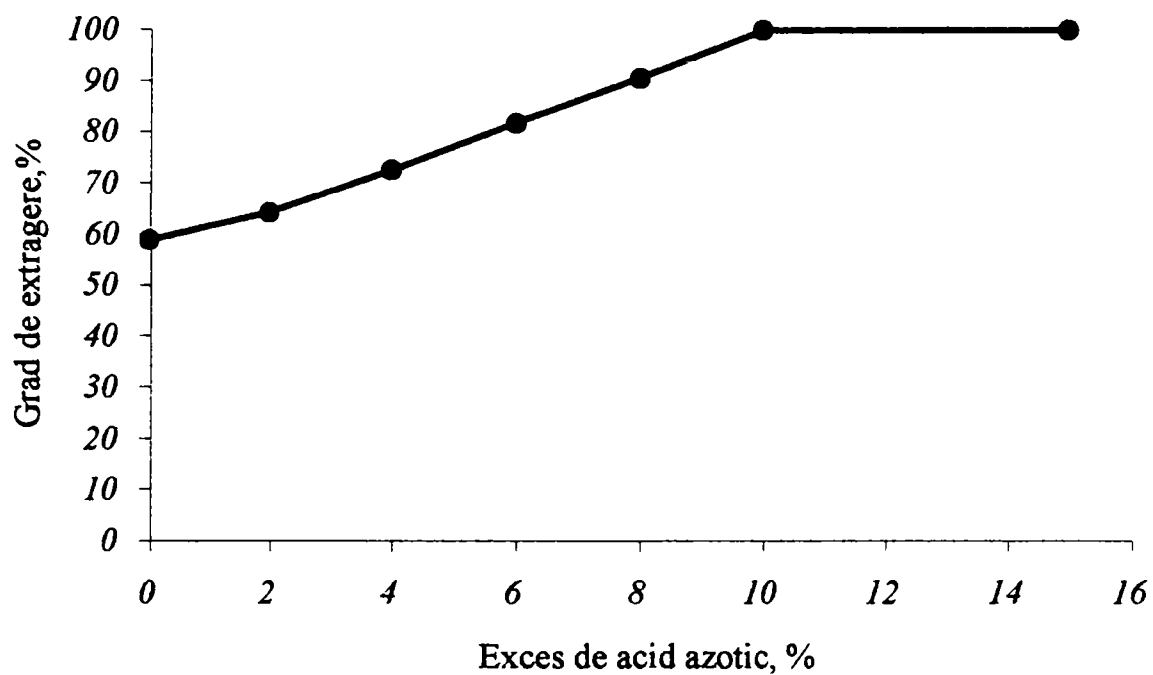


Figura 27. Dependența gradului de extragere al argintului de excesul de acid azotic

Din aceste date rezultă că gradul maxim de extragere al argintului se realizează pentru un exces de HNO_3 de 10%.

Tabelul 30. Dependența gradului de extragere al paladiului de excesul de acid azotic, la temperatura de fierbere, timp de reacție 2 ore.

Nr.crt.	Exces, %	α , %	Nr.crt.	Exces, %	α , %
1	0	51,22	6	10	85,12
2	2	53,44	7	15	92,40
3	4	59,31	8	20	98,81
4	6	65,68	9	25	98,81
5	8	74,20			

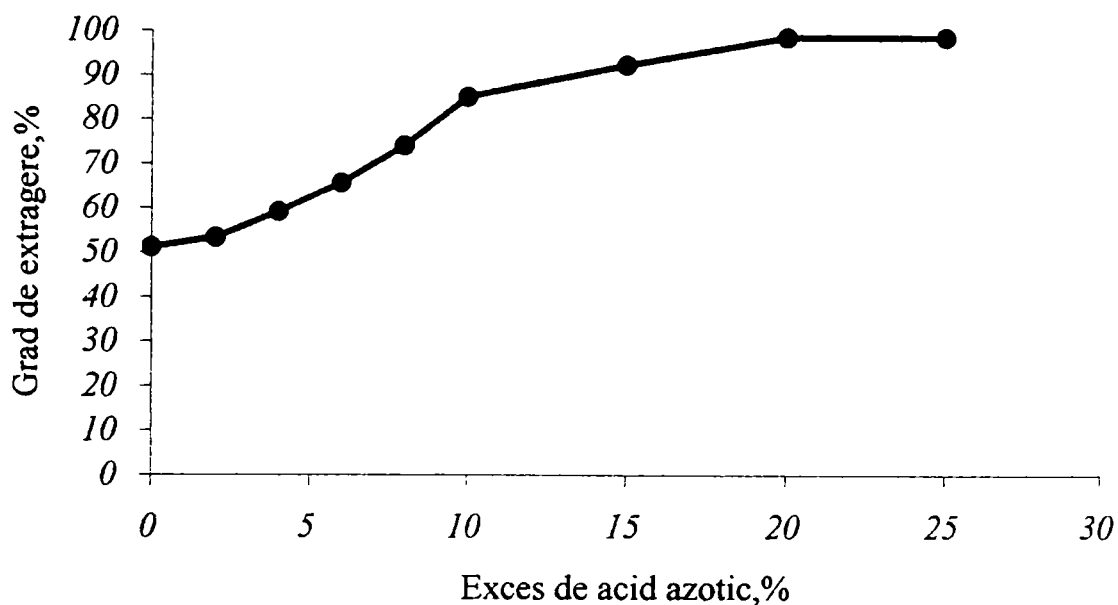


Figura 28. Dependența gradului de extragere a paladiului de excesul de acid azotic

Din datele experimentale rezultă că extragerea paladiului este maximă la un exces de acid azotic > 20%.

Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile optime ale procesului de recuperare a argintului și paladiului în formă de azotați.

Aceste condiții sunt: temperatura de eliminare a solventului din pasta de paladiu-argint este 150°C, timp de eliminare 4 ore, concentrația acidului azotic 30%, doza de acid azotic este 10% exces pentru argint, respectiv $\geq 20\%$ pentru paladiu, timp de reacție 1,5 ore, la temperatura de fierbere a masei de reacție.

4. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A ARGINTULUI DE PALADIU

Soluția de azotați de argint și paladiu, se tratează cu o soluție de acid clorhidric 5%, sub continuă agitare, la 70-75°C, pentru separarea și aglomerarea clorurii de argint din sistem. Aceasta se separă prin filtrare, se spală, se usucă și constituie un subprodus.

Gradul de separare a argintului în aceste condiții, a fost practic 100%.

Soluția rămasă după separarea clorurii de argint împreună cu apele de spălare se supun procesului de obținere a paladiului metalic prin reducere cu hipofosfit de sodiu, în conformitate cu procesul prezentat în capitolul VI.

Paladiu obținut constituie un subprodus. Clorura de argint și paladiul metalic constituie materii prime pentru obținerea unor compuși corespunzători de argint sau paladiu.

CAPITOLUL XII

PROCESE TEHNOLOGICE DE RECUPERARE A IONILOR METALICI

1. PROCESE TEHNOLOGICE DE RECUPERARE A IONILOR METALICI (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+) DIN SOLUȚII REZIDUALE SUB FORMĂ DE OXALAȚI

Pe baza datelor experimentale se propune schema fluxului tehnologic al procesului de recuperare a ionilor metalici din soluții reziduale sub formă de oxalați. (figura 29)

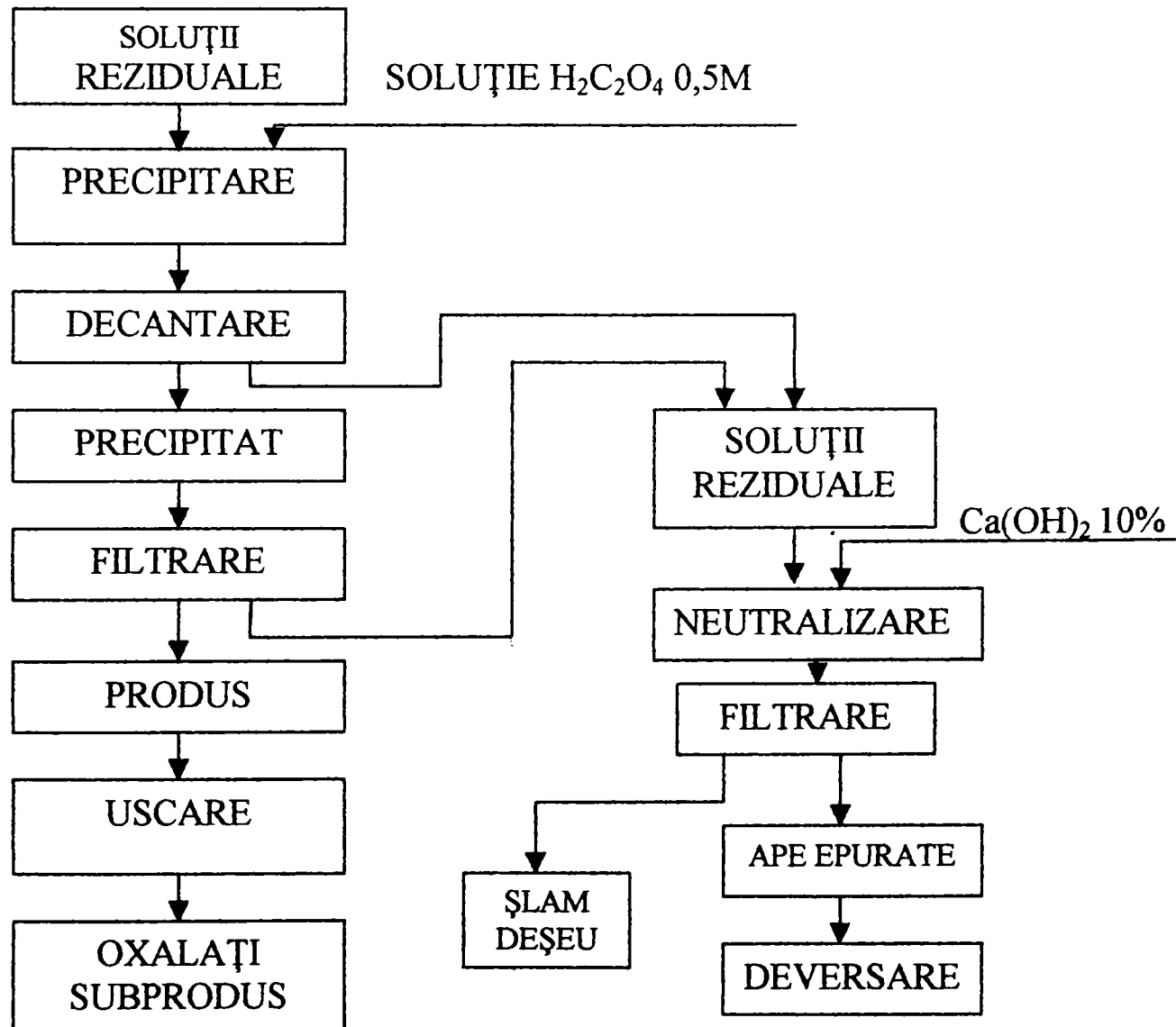


Figura 29. Fluxul procesului de recuperare a metalelor din soluții reziduale sub formă de oxalați

Soluțiile reziduale se tratează cu soluții de acid oxalic în condiții optime de precipitare a oxalaților de metal.

Precipitatul se separă prin filtrare, se usucă și constituie subprodusul oxalat de metal.

Apele reziduale acide separate, se neutralizează cu lapte de var 10%.

Excesul de acid oxalic este îndepărtat cu lapte de var soluție 10% când este îndepărtat anionul de oxalat sub formă de oxalat de calciu, concomitent cu reglarea acidității până la limita de deversare.

Metalul neextras sub formă de oxalat este precipitat ca hidroxid cu lapte de var, acesta fiind un agent de precipitare și coagulare ieftin.

Precipitatul format, se separă prin filtrare, constituind un șlam deșeu. Acest deșeu poate fi utilizat ca amendament cu conținut de microelemente pentru solurile acide.

Apele epurate se deversează în efluent. Se asigură astfel un proces tehnologic ecologic cu recuperarea metalului sub formă de oxalat, subprodus. [4, 8, 79, 81, 87, 89, 96]

2. PROCES TEHNOLOGIC DE RECUPERARE A PALADIULUI DIN SOLUȚII REZIDUALE

Pe baza datelor experimentale obținute se propune schema procesului de epurare recuperativă a paladiului din soluții reziduale. (figura 30)

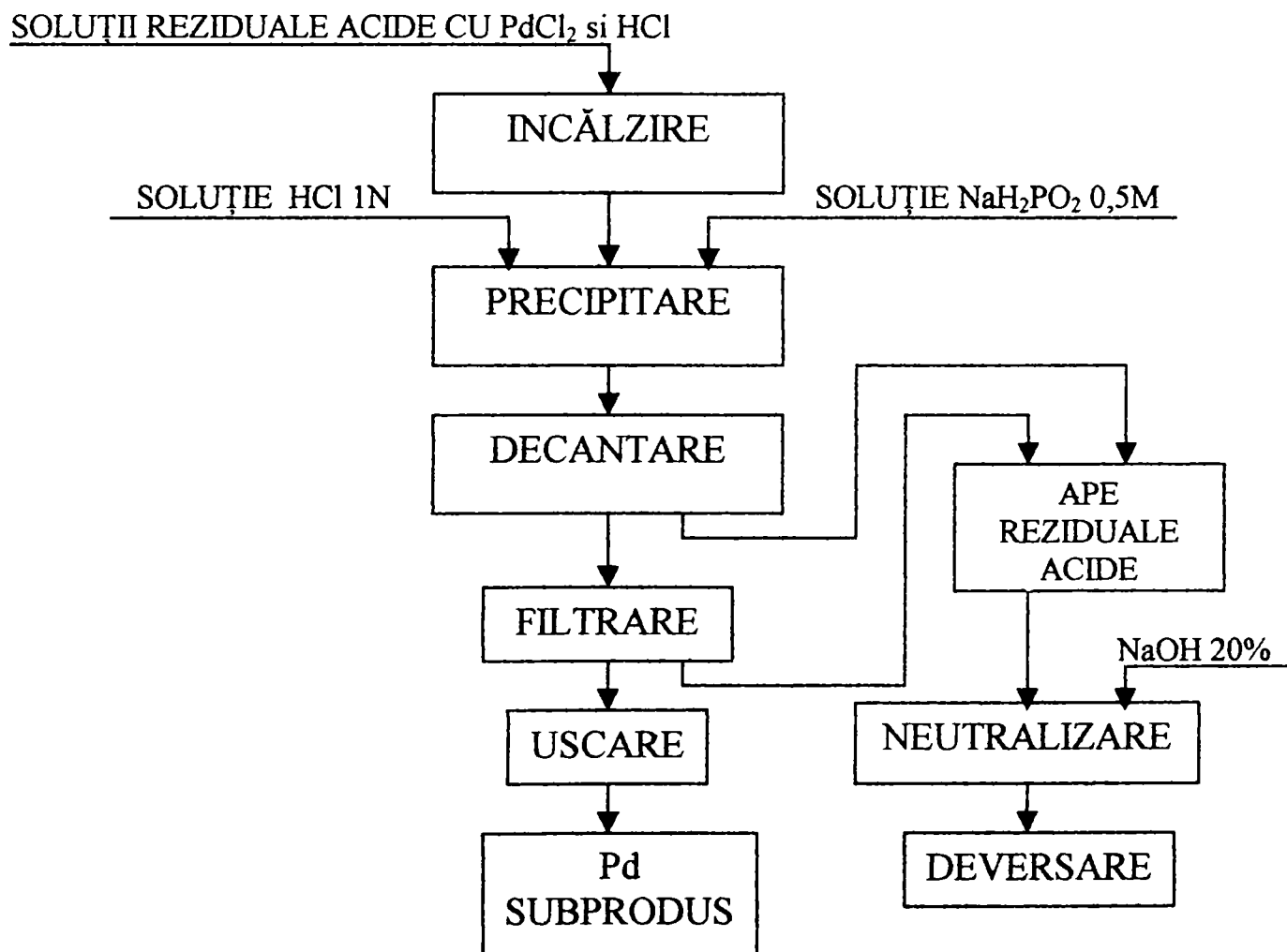


Figura 30. Schema fluxului tehnologic de epurare recuperativă a paladiului din soluții reziduale.

Apele reziduale cu clorură de paladiu, după încălzire la 65-70°C, se amestecă cu soluția de hipofosfit de 0,5 M și soluția de HCl 1N, când are loc precipitarea paladiului. Masa de reacție se decantează, când se separă apele reziduale, iar precipitatul de paladiu după filtrare și uscare constituie un subprodus. Apele reziduale acide se neutralizează până la pH=7 cu soluție de 20% NaOH și se deversează. Acest proces este ecologic, asigurând, valorificarea clorurii de paladiu și în același timp protecția mediului înconjurător.

3. PROCES TEHNOLOGIC DE RECUPERARE A ARGINTULUI ȘI PALADIULUI DIN DEȘEURI SOLIDE

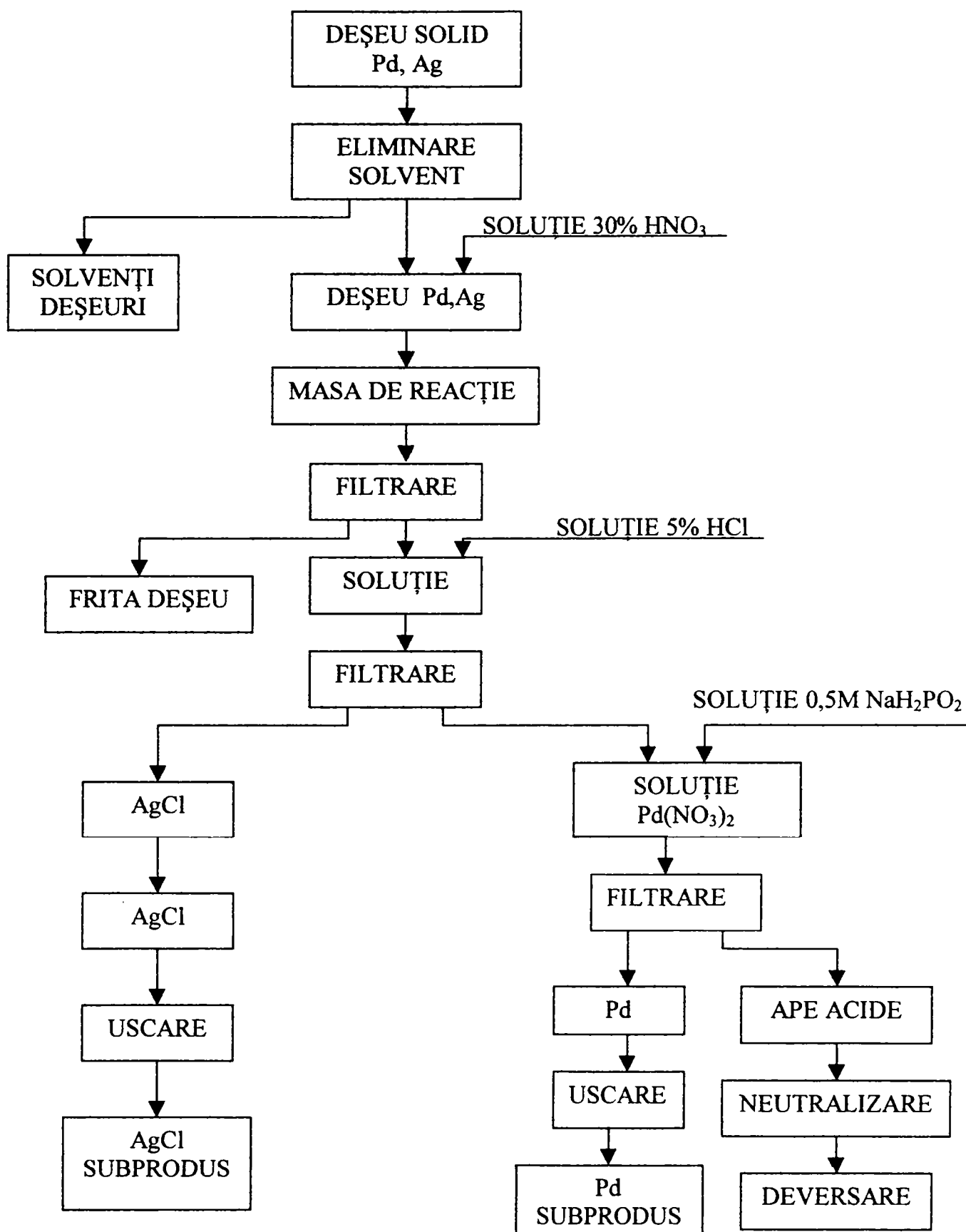


Figura 31. Schema fluxului procesului de valorificare a argintului și paladiului din deșeuri solide

În figura 31 este redată schema procesului de valorificare a argintului și paladiului din deșeuri solide.

Deșeurile solide de argint și paladiu se supun procesului de eliminare a solvenților prin încălzirea pastei de deșeu.

Rezultă solvenți ca deșeu, și deșeu solid cu paladiu și argint.

Acesta se tratează cu o soluție de 30% HNO_3 , când paladiul și argintul trec în soluție sub formă de azotați. Masa de reacție se filtrează, când se separă frită, ce constituie un deșeu solid, iar soluția obținută se tratează cu o soluție de 5% acid clorhidric, când argintul precipită sub formă de AgCl .

Precipitatul de clorură de argint, separat prin filtrare, se spală cu apă, se usucă și constituie un subprodus cu utilizări diverse. [92]

Soluția de azotat de paladiu și apele de spălare de la clorură de argint, se tratează cu o soluție 0,5 M de hipofosfit de sodiu, când din sistem se separă paladiul metalic. Masa de reacție se filtrează. Paladiul metalic separat, după uscare constituie un subprodus.

Apele acide de la filtrare se neutralizează cu o soluție 20% NaOH și se deversează.

CAPITOLUL XIII

CONCLUZII GENERALE

Cercetările întreprinse în cadrul acestei teze au avut ca punct de pornire interesul manifestat în prezent pentru elaborarea de tehnologii nepoluante, care au ca obiective pe de o parte, protecția mediului în scopul păstrării echilibrului ecologic, iar pe de altă parte valorificarea deșeurilor în procesul de obținere a unor produși utili.

În industria galvanică, în procesele de acoperire electrochimică și chimică, precum și la prelucrarea electroliților uzați, rezultă soluții reziduale cu conținut ridicat de metale.

Deversarea acestor soluții poate avea ca efect dereglări în metabolismul florei și faunei acvatice.

Teza este structurată în două părți:

Prima parte cuprinde materialul documentar al problematicii abordate într-un studiu bibliografic la următoarele aspecte:

- posibilități de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente de tipul: sulfatați, cloruri, carbonați și azotați de cupru, cobalt, fier și zinc;
- posibilități de obținere a sărurilor de argint, paladiu și nichel sub formă de cloruri, azotați, carbonați, tiosulfatați, fosfați, săruri duble.

În partea a doua sunt prezentate cercetările experimentale efectuate care au permis să se stabilească condițiile optime ale proceselor de valorificare a ionilor metalici din soluții reziduale și deșeuri solide.

S-a stabilit pentru fiecare proces dependența gradului de extragere, respectiv concentrația reziduală a ionilor, de parametri procesului: pH-ul masei de reacție, doza de reactant, concentrația inițială a ionului, temperatura, etc.

Datele experimentale au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de recuperare a ionilor metalici sub formă de oxalat.

Condițiile optime în cazul procesului de recuperare a cuprului sunt: pH = 5,5, doza de acid oxalic $\geq 60\%$ exces, concentrația cuprului $\geq 0,05$ M și temperatura de 70°C, când se realizează un grad de extragere de 98,7%.

Condițiile optime ale procesului de recuperare a zincului din soluții reziduale sunt: pH=5, exces de acid oxalic $\geq 60\%$, concentrația zincului în soluție \geq cu 0,03 M, temperatura de 20°C, când se realizează un grad de extragere de 99,5%.

În cazul procesului de recuperare a cobaltului condițiile optime ale procesului sunt: pH=3, excesul de acid oxalic 100%, concentrația soluției de cobalt $\geq 0,02$ M, temperatura de 70°C, când se realizează un grad de extragere a cobaltului de cca. 99%.

În cazul procesului de valorificare a nichelului sub formă de oxalat, condițiile optime ale procesului pentru realizarea unui grad de extragere de aproximativ 98,5% sunt: pH = 4,5, exces de acid oxalic 100%, concentrația nichelului $\geq 0,02$ M, temperatura de 80°C.

Condițiile optime ale procesului de separare a argintului din soluții reziduale sub formă de oxalat sunt: pH ≥ 5 , excesul de acid oxalic 100%, temperatura 20°C, când se realizează un grad de extragere de aproximativ 98%.

În toate procesele de separare a ionilor metalici sub forma de oxalat, parametrul de control este pH-ul masei de reacție.

Analizele chimice, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că oxalații de nichel, cobalt și zinc se prezintă în formă de dihidrați, oxalatul de cupru este semihidrat, iar oxalatul de argint este anhidru.

Studiile termogravimetrice au permis să se stabilească condițiile de stabilitate termică a oxalaților, respectiv de prelucrare a acestora în oxizi metalici.

Oxalații metalici obținuți constituie subproduse valoroase, care pot fi transformați în diferite combinații ale acestora cu utilizări multiple.

Cercetările experimentale au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de reducere a ionului Pd²⁺ cu hipofosfit de sodiu și recuperarea lui sub formă metalică. Aceste condiții sunt: pH = 1,2 – 2, excesul de hipofosfit de sodiu 10%, temperatura 65 – 70°C, când se realizează un grad de extragere de 99,8% și se obține paladiu de 99,8% puritate.

De asemenea parametrul de control al acestui proces este pH-ul masei de reacție.

Pe baza cecetărilor experimentale s-au stabilit condițiile optime ale procesului de recuperare a argintului sub formă de clorură de argint și a paladiului sub formă metalică din deșeuri solide.

S-a stabilit că solventul din pasta de paladiu – argint se elimină total după o durată de 4 ore, la temperatura de 150°C.

Condițiile optime stabilite pentru procesul de trecere în soluție a argintului și paladiului sunt: doza de acid azotic 30% este de 20% exces, timp de reacție 1,5 ore la temperatura de fierbere a masei de reacție, când se realizează un grad de extragere de cca. 99,9% în cazul argintului și de 99% în cazul paladiului.

S-au stabilit de asemenea că prin tratarea cu o soluție de HCl 5% la 70 – 75°C argintul se separă practic total sub formă de clorură de argint, iar paladiul după tratarea cu hipofosfit de sodiu, se obține în formă metalică, în condițiile optime amintite anterior.

Datele experimentale obținute au permis să se propună schemele fluxurilor tehnologice a proceselor de recuperare a ionilor metalici din soluțiile reziduale sub formă de oxalați, schema procesului tehnologic de recuperare a paladiului sub formă metalică din soluții reziduale și schema procesului de recuperare a argintului și paladiului din deșeuri solide.

Procesele tehnologice propuse sunt procese nepoluante, cu ciclu închis. Ele permit valorificarea ionilor metalici sub formă de produși utili și în același timp asigură o purificare avansată a soluțiilor reziduale de acești ioni.

Problematicile luate în studiu au permis să se stabilească condițiile unor procese tehnologice-ecologice referitoare la protecția mediului înconjurător și valorificarea ionilor metalici sub forma unor subproduse cu utilizări multiple.

BIBLIOGRAFIE

- 1.L.I.Ciplea, Al.Ciplea, **Poluarea mediului ambiant**, Ed.Tehnică, București, 1978;
- 2.A.Ionescu, **Efectele biologice ale poluarii mediului**,Ed.Academiei RSR,București, 1973;
- 3.Gavriș.G., Buzilă L., „**Procedeu pentru separarea argintului și paladiului din deșeuri de pastă Ag-Pd**”, Certificat de inventator nr.83472, 23.11.1983;
- 4.G.Gavriș, D.Macarovici, A.Gal, „ **Analele Universității Oradea**”, 2001, p.190;
- 5.G.Burtică,R.Pode,V.Pode, **Tehnologii de tratare a efluenților reziduali**, Ed. Politehnică, Timișoara, 2000;
- 6.Gavriș G., Buzilă L., **Procedeu de epurare a apelor reziduale cu conținut de clorură de paladiu**, Certificat de inventator, nr.82079, RO, 05.05.1981;
- 7.Gavriș.G.,” **Al -II-lea Congres Național de Chimie**”, ,vol.II,.1981, București, p.430;
- 8.Youli Lourié, **Aide-mémoire de chimie analytique**, Ed.Mir, Moscou, 1975;
- 9.A.Iovi, C.Iovi, P.Negrea, **Tehnologii ecologice, chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente**, Ed.Politehnică, Timișoara, 2000;
- 10.M.E.Pozin, **Tehnologia mineralnih solei**, vol.I, Izd.Himia, Leningrad, 1970;
- 11.R.Ripan, P.Liteanu, **Chimia metalelor**, vol.II, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1969;
- 12.M.N.Marathe, **Chem. Eng. Word**, 24, nr.6, 1989, p.67;
- 13.J.Kepinski, I.Tilly, M.Lewick, **Prz.Chem.**, 59, nr.8, 1979, p.411;
- 14.I.Tilly, M.Rewicki, **Prz.Chem.**, 59, nr.7, 1979, p.394;
- 15.*** **Pat. SUA**, nr.2623658, 15.12.1977;
- 16.Z.Turaev, U.K.Cachimova, S.Tuhtaev, **Uzh.him.J.**, nr.3, 1985, p.84;
17. R.Ripan,I.Ceteanu,**Chimia metalelor**,vol.I,Ed.Didactică și Pedagogică,București, 1969;
- 18.H.Remy, **Curs neorganicescoi himii**, vol.II, Izd. Mir., Moscova, 1969;
- 19.*** **Pat. japonez**, nr.1301526, 05.12.1989;
- 20.*** **Pat. japonez**, nr.51151644, 607, 1978;

- 21.H.G.Harris, R.M.Latlig, D.M.Cramney, W.F.Tucker, A.M.Blackham, **Mining Congr.J.**, 64, nr.7, 1978, p.439;
22. I.Kumar, A.K.Biswas, **Hydrometallurgy**, 15, nr.3, 1986; p.267;
- 23.*** **Pat.SUA**, nr.4792349, 1987;
- 24.*** **Pat.Ungaria**, nr.44981, 30.05.1988;
- 25.*** **Pat.SUA**, nr.4563256, 31.12.1984;
- 26.P.Spacu, Marta Stan, Constanța Gheorghiu, Maria Botezatu, **Tratat de chimie anorganică**, vol.III, Ed.Tehnică, București, 1978;
- 27.M.Hussein, A.A.Zatout M.Fathy, **Afinited**, 39, nr.377, 1982, p.45;
- 28.*** **Pat.canadian**, nr.233444, 30.10.1979;
- 29.*** **Pat.cehoslovac**, nr.188576, 13.02.1980;
- 30.*** **Pat.englez**, nr.18112177, 13.02.1980;
- 31.*** **Pat.RFG**, nr.2849004, 31.07.1980;
- 32.*** **Pat.RPB**, nr.27398, 20.01.1976;
- 33.*** **Pat. URSS**, nr.139589, 1988;
- 34.P.Pascal, **Nouveau Traitée de chimie minerale**, vol.16, Messon et Cie Editurs, Paris, 1959;
- 35.A.Iovi,A.Nimară,V.Urdea,C.Iovi,P.Negrea,**Chem.Bull.Tech. Univ. (Timișoara)**,36(50), nr.1, 1991, p.167;
- 36.A.Iovi, A.Nimară,P.Negrea,C.Iovi,**Chem.Bull.Tech.Univ.(Timișoara)** 37(51), 1992,p.1;
- 37.*** **Pat. japonez**, nr.183526, 29.03.1989;
- 38.*** **Pat. japonez**, nr.6483523, 29.03.1989;
- 39.*** **Pat. francez**, nr.7736091, 30.11.1977;
- 40.L.F. Mihailov, A.L.Sofronov, **R.J.H.**,12L 131, 1982;
- 41.*** **Pat. francez**, nr.2630723, 03.11.1989;
- 42.*** **Pat. francez**, nr.2630724, 03.11.1989;
- 43.*** **Pat. francez**, nr.2630725, 03.11.1989;
- 44.F.M. Kaifi, s.a., **Pakistan J.Sci. and Ind.Res.**, 32, nr.1, 1989, p.24;
- 45.*** **Pat. RFG**, nr.30633, 15.11.1979;
- 46.*** **Pat. RFG**, nr.18189, 16.09.1977;

- 47.*** **Pat. cehoslovac**, nr.705774, 15.05.1977;
- 48.*** **Pat. englez**, nr.1555297, 30.06.1978;
- 49.*** **Pat. japonez**, nr.5340032, 12.10.1979;
- 50.*** **Pat. URSS**, nr.2162733, 09.09.1979;
- 51.Constantinescu, G.C., Negoiu, M.Roșca, I.Constantinescu, C.G., **Chimie anorganică preparativă**, Ed.Univers, București, 1995;
- 52.Socolov, I.D.Mureriev, A.V.s.a., **J.pricl.him**, 50, nr.12, 1977, p. 2664;
- 53.*** **Pat. japonez**, nr.183526, 29.03.1989;
- 54.*** **Pat. URSS**, nr.1520125, 07.11.1989;
- 55.*** **La technique Polonaise**, Polonia, nr.1, 1984,p.1;
- 56.Ch.Marcu, **Chimia metalelor**, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1979;
- 57.P.Pascal, **Nouveau traité de chimie minerale**, vol.III, Messon et Cie Editeurs, Paris 1957;
- 58.B.V.Necrasov, **Osnovi obșciei himii vol.II**, Moscva, Himia, 1972;
- 59.D.Negoiu, **Tratat de chimie anorganică vol.II Nemetale**, Ed.Tehnică.,București, 1972;
- 60.P.Spacu, M.Stan, C.Gheorghiu, M.Brezeanu, **Tratat chimie anorganică, vol.III**, Ed.Tehnică, București, 1978;
- 61.D.Costin, **Chimie Generală**, Ed.Didactică și Pedagogică , București,1979;
- 62.**Ulman**, Ed.6, C.D.;
- 63.A.Iovi, **Tehnologia fosfaților tehnici**, Lit. I.P. Timișoara , 1986, p.137;
- 64.Pozin, **M.E. Tehnologia mineralnih solei**, vol.I, Izd Himia, Leningrad, 1970;
- 65.L.Oniciu, E.Grünwald, **Galvanotehnica**, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1980;
- 66.C.Firoiu,**Tehnologia proceselor electrochimice**, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1983;
- 67.**Gavriș G.**, „Folosirea rațională și protecția apelor în localități, industrie, agricultură”-vol.II, Constanța, 1982, p.328;
- 68.**G.Gavriș**, L.Buzilă, **Contribuții Științifice în Chimie**, Cluj - Napoca, 1983, p.43;
- 69.**G.Gavriș**, „**Analele Universității Oradea**”, 2001, p.83;
- 70.**G.Gavriș**, M.Timoce, A.Gal, **Analele Universității Oradea**, 2002 (sub tipar);
- 71.*****Monitorul Oficial al României**, Partea I, nr.327/25.11.1997;

- 72.C.Macarovoci, **Analiza chimică cantitativă anorganică**, București, 1979;
- 73.D.I.Seracu, **Spectrometria de absorbție atomică și emisia atomică în flacără, utilizarea lor în analizele agrochimice și chimia alimentară**, București, 1986;
- 74.I.Havezov, D.Talev, **Atomno absorbtionii analiz**, Ed.Nauca, 1974;
- 75.D.N.Todor, **Analiza termică a mineralelor**, Ed.Tehnică, București, 1972;
- 76.*****Manualul inginerului chimist**, vol.I, Ed.Tehnică, București, 1972;
- 77.C.N.Nenițescu, **Chimie organică**, vol.I, Ed.VII-a, Ed.Didactică și Pedagogică București;
- 78.Gavriș G., „**Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR**”, vol.III, Timișoara, 1984, p.337;
- 79.G.Gavriș, A.Iovi, D.Mihuț, **Analele Universității Oradea**, 2002 (sub tipar);
- 80.W.Seasin, **Atomno absorbtiovania spectroscopia**, Moscva, 1971;
- 81.G.Gavriș, A.Iovi, C.Bagdi, **Analele Universității Oradea**, 2002 (sub tipar);
- 82.C.Liteanu, **Chimia analitică cantitativă**, Ed.Tehnică, București, 1961;
- 83.E.Merck, **Complexometric Assay Methods with Titriplex**, Darmstadt;
- 84.*** **Pat. S.U.A**, nr.4908462, 13.03.1990;
- 85.M.Trușculescu, A.Ieremia, **Oțeluri inoxidabile și refractare**, Ed.Facla, Timișoara,1983;
- 86.***O.Floarea, M.Mihai, **Revista de chimie 50**, nr.11, 1999, p.411;
- 87.G.Gavriș, V.Merca, „**Analele Universității Oradea**”, 2001, p.231;
- 88.G.Niac, H.Nășcu, **Chimie ecologică**, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1998;
- 89.G.Gavriș, C.Bagdi, D.Almași, „**Al 27-lea Congres al Academiei Româno-Americane de Știință și Arte**”, Oradea, 2002 (sub tipar);
- 90.E.Merk, **Organik reagents for trace analysis**, 1977, Darmstadt;
- 91.E.Merk, **The testing of water**, Darmstadt;
- 92.G.Gavriș, M.Roșu, „**Analele Universității Oradea**”, 2001, p.246;
- 93.Gr.Popa, S.Moldoveanu, **Reactivi organici în chimia analitică**, București, 1976;
- 94.A.M.Dâmov, „**Analiza tehnică a minereurilor și metalelor**”, Ed.Tehnică, București, 1952;
- 95.A.K.Babko, A.T.Pilipenko, **Photometric Analysis methods of determining nonmetals**, Mir Publisher Moscov, 1974;
- 96.G.Gavriș, A.Iovi, M.Timoce, A.Gal, **Analele Universității Oradea**, 2002 (sub tipar);

C U P R I N S:

Introducere.....	Pag.1
Partea I.....	3
Capitolul I. Îngrășăminte primare cu microelemente	4
1.Sulfati.....	4
a.Sulfat de cupru.....	4
- <i>Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic.....</i>	<i>4</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru din oxid de cupru.....</i>	<i>4</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a matei albe.....</i>	<i>5</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru prin sulfatizarea matei albe cu acid sulfuric.....</i>	<i>6</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru din minereuri de cupru oxidice.....</i>	<i>6</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru din cenușă de pirită.....</i>	<i>6</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru din solutii reziduale de la rafinarea cuprului.....</i>	<i>6</i>
- <i>Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile de decapare.....</i>	<i>7</i>
b.Sulfatul de cobalt.....	7
c.Sulfatul de zinc.....	8
- <i>Obținerea sulfatului de zinc din sulfură de zinc.....</i>	<i>8</i>
- <i>Obținerea sulfatului de zinc din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc.....</i>	<i>8</i>
- <i>Obținerea sulfatului de zinc din oxizi de zinc cu oxizi de cupru.....</i>	<i>9</i>
d.Sulfatul feros.....	10
- <i>Obținerea sulfatului feros din soluțiile de decapare.....</i>	<i>10</i>
- <i>Obținerea sulfatului feros din cenușă de pirită.....</i>	<i>10</i>

e.Sulfatul feric.....	11
2.Cloruri.....	12
a.Cloruri de zinc.....	12
- <i>Clorura de zinc.....</i>	12
- <i>Oxiclorura de zinc.....</i>	13
- <i>Cloruri de zinc amoniac.....</i>	13
b.Cloruri de fer.....	14
- <i>Clorura feroasă.....</i>	14
- <i>Clorura ferică.....</i>	14
c.Clorura de cupru.....	15
- <i>clorura cuproasă.....</i>	15
- <i>clorura cuprică.....</i>	15
- <i>oxiclorura de cupru.....</i>	16
d.Clorura de cobalt.....	17
3.Carbonați.....	18
a.Carbonatul de zinc.....	18
b.Carbonatul de cupru.....	18
c.Carbonatul de cobalt.....	19
d.Carbonatul de fier.....	20
4.Azotați.....	20
a.Azotatul de zinc.....	20
b.Azotatul de cupru.....	21
c.Azotatul de cobalt.....	21
d.Azotatul feros.....	22
e.Azotatul feric.....	22
Capitolul II. Săruri de argint.....	23
1.Florura de argint.....	23
2.Clorura de argint.....	23

3.Bromura de argint.....	24
4.Iodura de argint.....	24
5.Tiocianatul de argint.....	25
6.Cloratul de argint.....	25
7.Bromatul de argint.....	25
8.Iodatul de argint.....	26
9.Percloratul de argint.....	26
10.Sulfatul de argint.....	26
11.Tiosulfatul de argint.....	27
12.Azotatul de argint.....	27
13.Hipofosfatul de argint.....	27
14.Ortofosfați de argint.....	27
15.Pirofosfați de argint.....	28
16.Metafosfați de argint.....	28
17.Carbonatul de argint.....	29
18.Cianatul de argint.....	29
19.Silicatul de argint.....	30
20.Oxalatul de argint.....	30
Capitolul III. Săruri de paladiu.....	31
1.Floruri.....	31
a.Florura de paladiu divalent.....	31
b.Florura de paladiu trivalent.....	31
2.Cloruri.....	32
a.Clorura de paladiu bivalent.....	32
b.Clorura de paladiu tetravalent.....	32
3.Bromura de paladiu bivalent.....	32

4.Iodura de paladiu.....	33
5.Sulfatul de paladiu.....	33
6.Azotatul de paladiu.....	33
7.Dioxalatul de potasiu și paladiu.....	33
8.Dihidroxoclorura de argint și paladiu.....	34
9.Oxalatul de argint și paladiu.....	34
Capitolul IV. Săruri de nichel.....	35
1.Clorura de nichel anhidră.....	35
2.Sulfatul de nichel.....	35
a.Obținerea sulfatului de nichel din soluțiile rezultate în industria cobaltului.....	36
b.Obținerea sulfatului de nichel din soluțiile rezultate în fabricile de prelucrarea cuprului.....	36
c.Sulfatul de nichel (II) și amoniu.....	36
3.Carbonatul de nichel.....	36
4.Ortofosfații de nichel.....	37
5.Azotatul de nichel.....	37
a.Azotatul de nichel (II) anhidru.....	37
b.Azotați de nichel (II) hidratați.....	38
c.Azotat de nichel (II) soluție.....	38
PARTEA II. Cercetări experimentale.....	39
Capitolul V. Studiul procesului de epurare recuperativă a ionului de cupru din soluții reziduale	40
1.Generalități.....	40
2.Modul de lucru.....	40
3.Studii asupra procesului de recuperare a	

cuprului sub formă de oxalat de cupru.....	41
a.pH-ul masei de reacție.....	41
b.Doza de acid oxalic.....	42
c.Concentrația cuprului.....	43
4.Compoziția chimică a oxalatului de cupru.....	44
5.Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	45
Capitolul VI. Studiul procesului de epurare recuperativă a	
ionului de zinc din soluții reziduale	47
1.Generalități.....	47
2.Modul de lucru.....	47
3.Studii asupra procesului de recuperare a zincului	
sub formă de oxalat de zinc.....	48
a.pH-ul masei de reacție.....	48
b.Doza de acid oxalic.....	49
c.Concentrația zincului.....	50
d.Temperatura.....	51
4.Compoziția chimică a oxalatului de zinc	52
5.Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	53
Capitolul VII. Studiul procesului de epurare recuperativă a	
ionului de cobalt din soluții reziduale.....	55
1.Generalități.....	55
2.Modul de lucru.....	55
3.Studii asupra procesului de recuperare a cobaltului	
sub formă de oxalat de cobalt.....	56
a.pH-ul masei de reacție.....	56
b.Doza de acid oxalic.....	57

c. Concentrația cobaltului.....	58
d. Temperatura.....	59
4. Compoziția chimică a oxalatului de cobalt	60
5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	61
Capitolul VIII. Studiul procesului de epurare recuperativă a	
ionului de nichel din soluțiile reziduale.....	63
1. Generalități.....	63
2. Modul de lucru.....	63
3. Studii asupra procesului de recuperare a nichelului	64
sub formă de oxalat de nichel.....	
a. pH-ul masei de reacție.....	64
b. Doza de acid oxalic.....	65
c. Temperatura.....	66
d. Concentrația de nichel.....	67
4. Compoziția chimică a oxalatului de nichel.....	69
5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	70
Capitolul IX. Studiul procesului de epurare recuperativă a	
ionului de argint din soluțiile reziduale.....	72
1. Generalități.....	72
2. Modul de lucru.....	72
3. Studii asupra procesului de recuperare a argintului	
sub formă de oxalat de argint.....	73
a. pH-ul masei de reacție.....	73
b. Doza de acid oxalic.....	74
d. Temperatura.....	75
4. Compoziția chimică a oxalatului de argint.....	75

5.Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	76
Capitolul X. Studiul epurării recuperative a ionului de paladiu din soluții reziduale.....	77
1.Generalități.....	77
2.Modul de lucru.....	77
3.Studii asupra procesului de reducere a paladiului ...	78
a.pH-ul masei de reacție.....	78
b.Doza de hipofosfit.....	79
4.Compoziția paladiului extras.....	80
Capitolul XI. Studiul procesului de recuperare a argintului și paladiului din deșeuri solide.....	81
1.Generalități.....	81
2.Modul de lucru.....	81
3.Studii asupra procesului de trecere în soluție a argintului și paladiului	82
a.Studiul temperaturii.....	82
b.Doza de acid azotic.....	83
4.Studii asupra procesului de separare a argintului de paladiu	85
Capitolul XII. Procese tehnologice de recuperare a ionilor metalici	87
1.Procese tehnologice de recuperare a ionilor metalici (Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Ag ⁺) din soluții reziduale sub formă de oxalați	87
2.Proces tehnologic de recuperare a paladiului din soluții reziduale.....	89

3.Proces tehnologic de recuperare a argintului și paladiului din deșeuri solide.....	90
Capitolul XIII. Concluzii generale.....	92
Bibliografie.....	95
Cuprins.....	99

LISTA PUBLICAȚIILOR

1. **Gavriș, G., Buzilă, L.**, "Procedeu de epurare a apelor reziduale cu conținut de paladiu", Certificat de inventator nr. 82079, RO, 05.05.1981;
2. **Buzilă, L., Gavriș, G.**, "Procedeu pentru separarea argintului și paladiului din deșeuri de pastă Ag-Pd", Certificat de inventator nr. 83472, RO, 23.11.1983;
3. **Gavriș, G., Macarovici, D., Gal, A.**, Analele Universității din Oradea, 2001, p.190;
4. **Gavriș, G.**, Al II-lea Congres Național de Chimie, vol. II, București, p. 430;
5. **Gavriș, G.**, Simpozionul "Folosirea rațională și protecția apelor în localități, industrie, agricultură", vol. II, Constanța, 1982, p. 328;
6. **Gavriș, G., Buzilă, L.**, Simpozionul "Contribuții științifice în chimie", Cluj Napoca, 1983, p. 43;
7. **Gavriș, G., Timoce, M.**, Analele Universității din Oradea, 2001, p. 83;
8. **Gavriș, G., Iovi, A., Timoce, M., Merca, V.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 219;
9. **Gavriș, G.**, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR", vol. III, Timișoara, 1984, p. 337;
10. **Gavriș, G., Iovi, A., Mihaș, D.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 251;
11. **Gavriș, G., Iovi, A., Bagdi, C.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 227;
12. **Gavriș, G., Merca, V.**, Analele Universității din Oradea, 2001, p. 231;
13. **Gavriș, G., Bagdi, C., Almași, D.**, "al 27-lea Congres Anual al Academiei Româno-Americane de Științe și Arte", Oradea, 2002 (sub tipar);
14. **Roșu, M., Gavriș, G.**, Analele Universității din Oradea, 2001, p. 246;
15. **Gavriș, G., Iovi, A., Timoce, M.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 236;
16. **Merca, V., Bungău, S., Gavriș, G.**, Analele Universității din Oradea, 2001, p. 237;
17. **Merca, V., Bungău, S., Gavriș, G.**, Analele Universității din Oradea, 2001, p. 252;
18. **Ardelean, A., Rocsin, M., Gavriș, G.**, Zilele Academice Arădene, mai, 1998, p. 18;
19. **Rocsin, M., Munteanu, A., Gavriș, G.**, Zilele Academice Arădene, mai, 1999, p. 26;
20. **Rocsin, M., Gavriș, G.**, "Conferința Interstatală de Protecția Mediului", Szeged, Ungaria, mai, 1999, p. 169;
21. **Merca, V., Nemeth, T., Szabo, I., Hidișan, S., Gavriș, G.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 55;
22. **Gavriș, G., Timoce, M., Gal, A., Cărăban, A.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 244;
23. **Gal, A., Bagdi, C., Fodor, A., Gavriș, G.**, Analele Universității din Oradea, 2002, p. 280;

24. Gal, A., Gavriș, G., Fodor, A., Almași, D., *Analele Universității din Oradea*, 2002, p. 288;
25. Gal, A., Gavriș, G., Timoce, M., Fodor, A., *Analele Universității din Oradea*, 2002, p. 244;
26. Rocsin, M., Gavriș, G., Lazăr, D., Oprea, D., Ardelean, D., "Preparat bioresorbabil de magneziu și procedeu de obținere", Cerere de brevet de invenție, Registratura OSIM-C/2238, 12.12.1997;
27. Gavriș, G., Buzilă, L., Teodorescu, S., "Recondiționarea și reciclarea soluțiilor uzate de nichelare chimică a tronsoanelor ceramice", Certificat de inovator nr. 694/1985 (Ministerul Industriei de Mașini Unelte, Electrotehnică și Electronică).