

# **DEZVOLTAREA UNOR PROCESE DE VALORIFICARE A CENUȘII DE EPURARE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Bogdan Adrian Militaru**

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Rodica Pode  
Referenți științifici: prof.univ.dr. ....  
prof.univ.dr.ing. ....  
conf.univ.dr.ing. ....

Ziua susținerii tezei: .....

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 9. Inginerie Mecanică                      |
| 2. Chimie                                   | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 3. Energetică                               | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 4. Ingineria Chimică                        | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 13. Inginerie energetică                   |
| 6. Inginerie Electrică                      | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor                 |
| 8. Inginerie Industrială                    | 16. Inginerie și Management                |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2020

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
Tel./fax 0256 403823  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Tematica tezei de doctorat constituie un subiect actual și aduce o contribuție importantă în studiul managementului deșeurilor.

Pe această cale, doresc în primul rând să îi mulțumesc lui Dumnezeu pentru tot ajutorul primit și toate binecuvântările. Totodată doresc să mulțumesc tuturor persoanelor care s-au implicat în elaborarea acestei teze și care și-au dedicat timpul și deschiderea lor pentru a-mi oferi sprijin.

Doamnei **prof. dr. ing. Rodica Pode** i se cuvin deosebite mulțumiri pentru îndrumarea științifică, răbdarea, sprijinul și implicarea acordate pe perioada studiului doctoral și a elaborării tezei.

Totodată vreau să adresez sincere mulțumiri și recunoștință membrilor comisiei de doctorat.

De asemenea, îmi exprim mulțumirea membrilor comisiei de îndrumare, pentru sprijinul oferit pe toată perioada studiilor doctorale.

Aduc mulțumiri și colegiilor de la **Aquatim** care s-au implicat, au fost deschiși și mi-au oferit suportul de fiecare dată când am apelat la ei.

Îi mulțumesc și soției mele care m-a susținut și ajutat pe parcursul acestor studii. Totodată îi mulțumesc mamei mele, familiei mele și prietenilor mei pentru tot ajutorul și înțelegerea acordate.

Timișoara, iulie 2020

Bogdan Adrian Militaru

Militaru, Bogdan Adrian

**Valorificarea complexă a cenușii provenită din nămolul de la stația de epurare din Deta**

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2020, 161 pagini, 82 figuri, 34 tabele.

Cuvinte cheie:

valorificare, cenușă de epurare, nămol, fosfor, struvit, îngrășăminte, adsorbție, epurare, sticle solubile.

Rezumat,

Teza de doctorat are ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor procese de reutilizare și valorificare a cenușii obținută prin incinerarea nămolului provenit de la stația de epurare din Deta.

Cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat s-au dezvoltat pe trei direcții: valorificarea fosforului din cenușa provenită din nămolul de epurare cu obținere de struvit, valorificarea cenușii în sinteza fertilizatorilor vitroși și aplicarea cenușii ca material adsorbant în tratarea avansată a efluenților reziduali cu conținut de metale grele (Pb (II), Cu (II)).

## CUPRINS

<b>PARTEA 1. STUDIU DE LITERATURĂ.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Nămolul provenit de la stațiile de epurare orășenești.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducere.....	1
1.2. Managementul nămolului.....	4
1.3. Cenușa obținută prin incinerarea nămolului.....	6
1.4. Recuperarea fosforului.....	8
<b>2. Struvitul.....</b>	<b>12</b>
2.1. Introducere.....	12
2.2. Proprietățile struvitului.....	15
2.3. Surse de materie primă pentru obținerea struvitului.....	19
2.4. Tehnologii de obținere a struvitului.....	20
<b>3. Fertilizatori vitroși.....</b>	<b>25</b>
3.1. Introducere.....	25
3.2. Îngrășăminte cu eliberare lentă și controlată.....	27
3.3. Avantaje ale utilizării sticlelor solubile ca și îngrășăminte.....	28
3.4. Mecanismul formării fertilizatorilor vitroși și activitatea funcțională a acestora.....	30
3.5. Rezultate ale aplicării fertilizatorilor vitroși pe diferite culturi.....	34
<b>4. Adsorbția.....</b>	<b>35</b>
4.1. Introducere.....	35
4.2. Procesul de adsorbție.....	36
4.3. Tipuri de adsorbanți.....	37
4.4. Cenușa din nămolul de epurare.....	40
4.5. Strategii de evaluare a procesului de adsorbție.....	41
4.6. Factori ce influențează procesul de adsorbție.....	43
<b>5. Motivația, scopul și obiectivele tezei .....</b>	<b>45</b>
5.1. Motivația temei de cercetare.....	45
5.2. Scopul și obiectivele tezei.....	45
<b>PARTEA 2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE.....</b>	<b>46</b>
<b>6. Extracția fosforului din cenușă.....</b>	<b>46</b>
6.1. Introducere.....	46
6.2. Materiale și metode.....	47
6.3. Caracterizarea cenușii – șarja 1.....	49
6.4. Studii de extracție a fosforului din cenușă .....	54
6.5. Concluzii .....	61
<b>7. Obținerea struvitului.....</b>	<b>63</b>
7.1. Introducere.....	63
7.2. Materiale și metode.....	65
7.3. Studii privind obținerea struvitului.....	66
7.4. Concluzii .....	84
<b>8. Obținerea fertilizatorilor vitroși și aplicarea acestora pe o cultură de orz.....</b>	<b>85</b>
8.1. Introducere.....	85
8.2. Caracterizarea cenușii – șarja 2 .....	85
8.3. Prepararea și obținerea fertilizatorilor vitroși.....	91
8.4. Activitatea chimică și experimente pe plante.....	93
8.5. Rezultate privind activitatea chimică și gradul de fertilitate al îngrășămintelor vitroase.....	95
8.6. Concluzii.....	104

<b>9. Aplicarea cenușii ca material adsorbant pentru reținerea Pb (II) și Cu (II) din efluenții reziduali.....</b>	<b>105</b>
9.1. Introducere.....	105
9.2. Mod de lucru.....	106
9.3. Interpretarea rezultatelor obținute în studiile ce au vizat aplicarea cenușii în procese de adsorbție.....	107
9.4. Concluzii.....	125
<b>10. Propunerea unor fluxuri tehnologice pentru gestionarea nămolului de la stația de epurare din Deta.....</b>	<b>127</b>
<b>11. Concluzii finale. Contribuții originale.....</b>	<b>129</b>
<b>12. Bibliografie.....</b>	<b>135</b>
<b>Listă cu tabele, listă cu figuri, listă cu abrevieri .....</b>	<b>152</b>

# PARTEA 1. STUDIU DE LITERATURĂ

## 1. NĂMOLUL PROVENIT DE LA STAȚIILE DE EPURARE ORĂȘENEȘTI

### 1.1. Introducere

Nămolul provenit de la stațiile de epurare municipale poate fi considerat o resursă importantă în contextul creșterii cererii globale de energii regenerabile și alternative [1]. Interesul la nivel mondial pe probleme de mediu a crescut constant, astfel că s-au adoptat diverse concepte, substituie conceptului de dezvoltare durabilă, care implică atât latura ecologică, cât și latura economică și socială. Gestionarea corectă și fezabilă a nămolului provenit de la stațiile de epurare poate fi considerată una din cele mai mari provocări în managementul apelor uzate [2].

Nămolul poate fi utilizat atât în sectorul energetic (ca și resursă alternativă în producerea convențională de energie electrică și termică), cât și în agricultură (îngrășământ pentru plante) cu condiția obținerii unor produse de calitate corespunzătoare. Astfel că, diversele metode de valorificare a nămolului sunt soluții viabile economic și prietenoase cu mediul în comparație cu alte metode convenționale de gestionare a acestui deșeu, cum ar fi depozitarea nămolului.

Etapele gestionării acestui deșeu necesită un management bine pus la punct, astfel că strategiile de gestionare a nămolului trebuie să se adapteze principalului concept al Comisiei Europene de "reducere, reutilizare și reciclare". Nămolul care rezultă din procesul de epurare al apelor uzate orășenești este un mix biologic activ care conține în principal apă (88-99%), diverse microorganisme (bacterii patogene), substanțe organice și anorganice (metale grele, fosfor). O cantitate relativ mică este recirculată în procesul tehnologic, dar cea mai mare parte este înlăturată din proces [1]. În Europa, cantitatea de nămol uscat rezultat din etapa primară, secundară și terțiară este de 90 g/persoană/zi [2]. Uniunea Europeană a impus o țintă pentru reducerea cantității de deșeu generate cu 20% până în anul 2010 în comparație cu anul 2000 și respectiv cu 50% până în anul 2050 [11].

În cadrul Uniunii Europene, directivele cu privire la depozitarea nămolului, au fost înlocuite cu directive care promovează metode de stabilizare a nămolului și de reciclare a acestuia [3]. Există numeroase cadre legislative aprobate de Uniunea Europeană privind căile de gestionare a acestui deșeu.

În acest sens. Directiva 86/278/EEC [4] din data de 12 iunie 1986, încurajează folosirea nămolului în agricultură cu condiția ca posibilele efecte nocive asupra solului, plantelor, animalelor și omului să fie prevenite, prin urmare folosirea nămolului netratat este interzisă [2]. Directiva operațională 91/271/EEC [5] adoptată în 21 mai 1991, obligă monitorizarea și raportarea producției de nămol pentru aglomerările urbane. Articolul 14 din această directivă încurajează găsirea de căi pentru reutilizarea nămolului și totodată interzice eliminarea acestuia în mediul acvatic.

Directiva cadru 2008/98/EC [6] din 19 noiembrie 2008 reglementează reciclarea deșeurilor, inclusiv a nămolului. Directiva afirmă că principala prioritate în

gestionarea deșeurilor este prevenția producției de deșeuri, urmată de tratarea deșeurilor în vederea reutilizării, reciclării sau recuperării acestora, și doar în ultimul rând depozitarea lor [1]. Directiva 2010/75/EC [7] din data de 24 noiembrie 2010, actualizează și combină alte directive privind emisiile industriale: Directiva 2008/1/EC [8] privind prevenirea și controlul integrat al poluării, Directiva 2001/80/EC [9] care limitează emisiile unor poluanți în aer și Directiva 2000/76/EC [10] privind incinerarea deșeurilor.

Directivele europene sunt puse în aplicare prin intermediul următoarelor instrumente [2]:

- legislație care cuprinde limitele de emisii pentru diverse industrii;
- implementarea la nivel național a concentrațiilor maxim admise în cazul emisiilor poluante;
- instrumente economice la nivel național (taxe de poluare);

Nămolul reprezintă un deșeu care este generat din cele trei etape ale procesului de epurare a apelor uzate: etapa primară (etapa mecanică), etapa secundară (etapa biologică) și etapa terțiară (etapa de îndepărtare a nutrienților). Nămol poate fi considerat de asemenea un amestec alcătuit din biomasă generată de procesele de fermentare aerobă și anaerobă a constituenților organici și anorganici (nisip, oxizi metalici) [12]. Calitatea și caracteristicile fizico-chimice ale nămolului depind de calitatea apei uzate, de tipul stației de epurare și de tehnologia folosită pentru epurarea apelor uzate. Totodată, pentru aplicarea unui management corespunzător gestionării nămolului, trebuie cunoscute caracteristicile fizico-chimice ale acestuia [2].

În tabelul 1.1 [13-15] sunt prezentate date referitoare la compoziția chimică a nămolului fermentat. Se poate observa o compoziție complexă și variată, ceea ce face din nămol un deșeu cu potențial de revalorificare și reutilizare în diverse domenii (construcții, agricultură). O problemă care apare în compoziția nămolurilor este prezența metalelor grele. Aplicarea nămolului ca și îngrășământ pe sol este puternic condiționată de conținutul de metale grele, Uniunea Europeană, impunând limite drastice ale concentrațiilor metalelor grele. În cadrul Uniunii Europene, concentrațiile sunt exprimate în mg/kg s.u. iar în Danemarca, de exemplu, acestea sunt exprimate în mg/kg masă P total [16]. În tabelul 1.2 [16,17] sunt evidențiate concentrațiile maxim admise ale unor metale grele exprimate în cele două moduri.

Tabel 1.1. Compoziția chimică a nămolului

<b>Parametru</b>	<b>Interval de concentrație</b>
Substanță uscată, % (s.u.)	6 - 12
Solide volatile (% s.u.)	30 - 60
Grăsimi (% s.u.)	5 - 20
Proteine (% s.u.)	15 - 20
Azot (N, % s.u.)	1,6 - 6
Fosfor ( $P_2O_5$ , % s.u.)	1,5 - 4
Potasiu ( $K_2O$ , % s.u.)	0 - 3
Celuloză (% s.u.)	8 - 15
Proteine (% s.u.)	15 - 20
Azot (N, % s.u.)	1,6 - 6



Tabel 1.1. (continuare) Compoziția chimică a nămolului

<b>Parametru</b>	<b>Interval de concentrație</b>
Fosfor ( $P_2O_5$ , % s.u.)	1,5 - 4
Potasiu ( $K_2O$ , % s.u.)	0 - 3
Celuloză (% s.u.)	8 - 15
Fier (% s.u.)	3 - 8
Siliciu ( $SiO_2$ , % s.u.)	10 - 20
Alcalinitate (mg/L $CaCO_3$ )	2500 - 3500
Acizi organici (mg/L)	100 - 600
Valoare energetică	4000 - 6000
pH	6,5 - 7,5
Arsen (mg/kg)	1,1 - 230
Cadmium (mg/kg)	1 - 3410
Crom (mg/kg)	10 - 990
Cobalt (mg/kg)	11,3 - 2490
Cupru (mg/kg)	84 - 17000
Plumb (mg/kg)	13 - 26000
Mangan (mg/kg)	32 - 9870
Mercur (mg/kg)	0,6 - 56
Molibden (mg/kg)	0,1 - 214
Nichel (mg/kg)	2 - 5300
Seleniu (mg/kg)	1,7 - 7,2
Zinc (mg/kg)	101 - 49000

Tabel 1.2. Concentrația maxim admisă a metalelor grele

<b>Parametru</b>	<b>Concentrație maxim admisă (mg/kg s.u.)</b>	<b>Concentrație maxim admisă (mg/kg P)</b>
Cadmium	0,8	100
Nichel	30	2500
Plumb	120	10000
Hg	0,8	200
Cr	100	-
Zinc	4000	-
Cupru	1000	-

## 1.2. Managementul nămolului

Din păcate, chiar și în prezent există zone în care nămolul este deversat în corpurile de apă, cu precădere în țările slab dezvoltate (de exemplu în Statele Federate ale Microneziei 30% din nămolul netratat este deversat în apele Oceanului Pacific [18]). Un alt exemplu negativ este India acolo unde aproximativ 30% din apele municipale din principalele orașe sunt epurate, restul fiind deversate în ocean [19]. Deversarea apelor uzate, respectiv a nămolului, în corpurile de apă trebuie evitată deoarece pe lângă poluarea chimică și biologică a acestor receptori naturali, poate apărea fenomenul de eutrofizare.

În anul 2012, la nivelul Uniunii Europene, s-au produs aproximativ 10 milioane de tone de nămol (s.u.), din care un procent de 36-40% de nămol a fost reciclat în agricultură [3]. În cadrul Uniunii Europene, principalele metode de management al acestui deșeu sunt: folosirea nămolului în agricultură și incinerarea [20]. De pildă, în țări ca Belgia, Danemarca, Spania, Franța, Irlanda și Marea Britanie, cantitatea de nămol utilizată în agricultură a fost mai mare de 50% în anul 2010 comparativ cu anii precedenți [21]. Totuși, în Finlanda și Belgia mai puțin de 5% din cantitatea generată de nămol a fost folosită în agricultură, iar în țări ca România, Grecia, Slovenia, Olanda și Slovacia nămolul nu este utilizat în scop agricol.

În figura 1.1 sunt prezentate principalele căi de management ale nămolului.

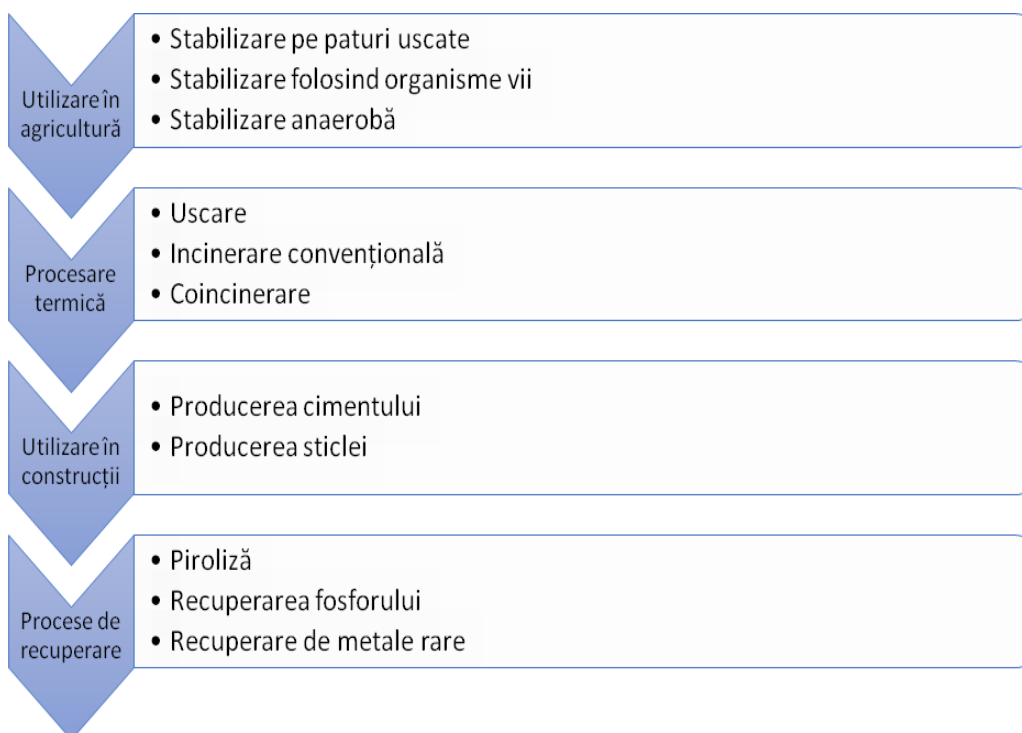


Figura 1.1. Principalele căi de management ale nămolului

Nămolul conține azot și fosfor, nutrienți care rezultă din etapa de nitrificare-denitrificare a procesului tehnologic de epurare al apelor uzate. Acești nutrienți conferă nămolului proprietăți benefice creșterii plantelor. Pe de altă parte, nămolul conține o serie de alte substanțe dăunătoare solului, plantelor și omului [2]. Compuși ca metale grele, grăsimi, compuși fenolici și hidrocarburi policiclice aromatice pot cauza schimbări drastice în flora și fauna solului, reducându-i fertilitatea [3]. Directiva 86/278/EEC susține utilizarea nămolului în agricultură, dar totuși există obstacole sociale și tehnice în implementarea practică a Directivei [22]. Problemele tehnice apar datorită faptului că nămolul este produs pe tot timpul anului, pe când aplicarea acestuia pe sol se poate face de maxim două ori pe an.

Procesele de dezinfectie și de stabilizare a nămolului pe pat uscat au rolul de a îndepărta flora bacteriană și pregătirea acestuia pentru aplicarea în agricultură. Pe lângă dezinfectie, acest proces are rolul de a produce deshidratarea nămolului, fiind o alternativă mai economică la procesele termice [23].

Atunci când se folosesc organisme vii (râme) pentru stabilizarea nămolului, cantitatea de carbon se reduce (implicit raportul C:N), în timp ce cantitatea de fosfor biodisponibilă crește, fapt ce duce la creșterea calității nămolului. Un alt avantaj al acestui procedeu este reducerea concentrației metalelor grele, acest fapt datorându-se acumulării metalelor în corpul organismelor care la final vor fi îndepărtate [3, 24].

Stabilizarea anaerobă poate fi o alternativă la stabilizarea aerobă [25, 26]. Prin acest procedeu se obține reducerea raportului C:N și se stopează dezvoltarea patogenilor. Nămolul după fermentare poate fi folosit ca și îngrășământ. Concomitent cu fermentarea nămolului are loc și producerea biogazului care este bogat în metan [27]. La început, acest gaz era gestionat ca și un deșeu și era ars, dar datorită potențialului foarte mare și datorită concentrației ridicate în CO<sub>2</sub>, acesta nu poate fi emis direct în atmosferă. Totuși, biogazul poate fi folosit ca și combustibil și ars în turbine cu gaz [28].

Energia obținută prin acest proces este un tip de energie care provine dintr-o sursă regenerabilă, deci această cale de management a nămolului este una de dorit. Biogazul obținut poate fi refolosit în cadrul procesului tehnologic sau poate fi vândut în rețeaua electrică [29]. Totuși, această metodă de gestionare a nămolului are unele limitări, astfel pentru asigurarea eficacității procesului de fermentare anaerobă, microorganismele trebuie să aibă condiții propice dezvoltării lor (temperatură, pH, potențial de oxido-reducere, concentrația de acizi organici volatili) [30].

Există mai multe tehnologii pentru tratarea termică a nămolurilor. Din punct de vedere tehnologic și economic, prelucrarea nămolului brut înainte de aplicarea unui tratament termic este de cele mai multe ori necesară [3].

Uscarea este una din cele mai simple metode termice aplicate nămolului care constă în acceptarea de către sistem a energiei necesară evaporării apei. Uscarea poate fi aplicată anterior altor procese precum incinerare, co-incinerare, piroliză și vitrificare sau poate fi o treaptă finală în gestionarea nămolului.

Incinerarea este una din cele mai populare căi de gestionare a nămolului. Pe lângă nămol, incinerarea se folosește și la alte tipuri de deșeuri, cum ar fi cele medicale sau municipale. Prin incinerare se reduce volumul nămolului, astfel că în țări cu o densitate mare a populației și cu un spațiu mic de depozitare disponibil, incinerarea este o alternativă foarte bună. Procentul de nămol care este incinerat a ajuns la 55% în țări precum Japonia [31]. Incinerarea convențională necesită o etapă înainte de uscare a nămolului care ar trebuie să aibă un conținut de substanță uscată cuprins între 18-35% [32].

Principalele dezavantaje ale incinerării constau în generarea de emisii gazoase rezultate în urma arderii și a unui deșeu solid, cenușa.

Uneori puterea calorică a nămolului nu este suficient de ridicată și atunci trebuie proiectate procese care folosesc și alte resurse (cărbune, combustibil, gaz natural) cu putere calorică mai mare [3]. Acest proces poartă numele de co-incinerare. Biogazul obținut din acest proces poate fi considerat o sursă alternativă de energie, din el putându-se co-genera atât căldură, cât și energie electrică. În acest context, construcția stațiilor de epurare aproape de incineratoare este o soluție viabilă economic [33]. Cenușa rezultată din procesul de co-incinerare trebuie analizată din punct de vedere chimic și ecotoxicologic [34], iar metodele de gestionare a cenușii diferă datorită faptului că aceasta conține mai puțini nutrienți decât dacă cenușa ar fi fost obținută prin procesul de mono-incinerare [32].

### 1.3. Cenușa obținută prin incinerarea nămolului

Se estimează că la nivel global aproximativ 1,7 milioane de tone de cenușă sunt produse în fiecare an, iar această tendință este un crescătoare. Deși majoritatea cantității de cenușă este depozitată, există numeroase posibilități de gestionare care permit reciclarea și recuperarea de elemente valoroase [32].

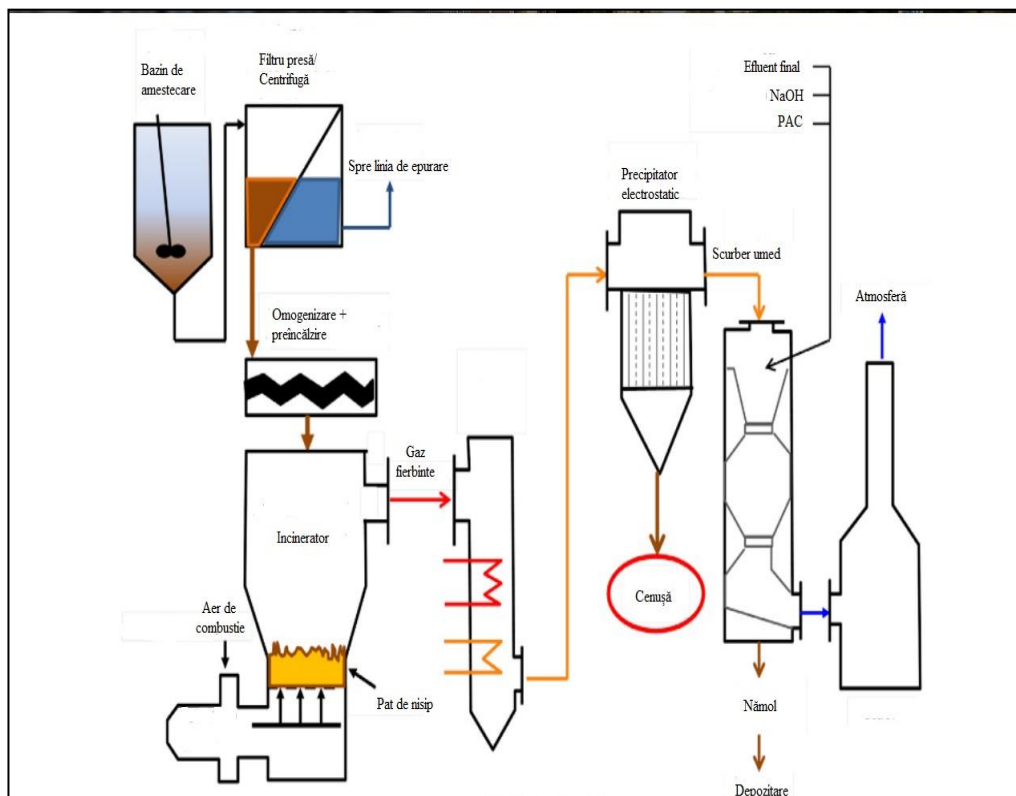


Figura 1.2. Procesul tehnologic de incinerare [30, 33]

În figura 1.2 este prezentat un proces convențional de mono-combustie a nămolului [30,33]. Nămolul primar și secundar cu un conținut de substanță uscată de 1-4% este pompat în bazine de amestecare/omogenizare. Următoarea etapă constă în decantarea nămolului și eliminarea supernatantului, ceea ce duce la o creștere a conținutului în substanță uscată până la 3-8%. Ulterior, nămolul este deshidratat folosind diverse tehnici (filtrare prin presare sau centrifugare), conținutul de substanță uscată ajungând la 18-35%. În această etapă se pot folosi diverși reactivi de condiționare de natură anorganică sau organică care eficientizează procesul de deshidratare. În cazul incinerării, folosirea de polimeri organici are rolul de a îmbunătăți capacitatea calorică a nămolului cât și reducerea conținutului anorganic din cenușă [32].

Alimentarea nămolului împreună cu aer comprimat (la aproximativ 500 – 600 °C) se face în camera de combustie. Temperatura patului de nisip este de obicei în jur de 750 °C, iar temperatura la partea superioară ajunge și la 800-900 °C. Operarea și stabilirea condițiilor optime procesului de incinerare (de exemplu controlul temperaturii, temperatura optimă de ardere) sunt prevăzute în diverse documente tehnice [36, 37]. Timpul de staționare a particulei în camera de combustie este de 1-2 secunde. Cenușa ce rămâne în urma arderii împreună cu gazele de ardere sunt eliminate din camera de combustie. Cenușa este antrenată cu gazele și îndepărtată cu ajutorul cicloanelor, scruberelor sau filtrelor electrostatice după ce a trecut de un schimbător de căldură. Efluentul gazos este supus epurării pentru atingerea limitelor emisiilor impuse de U.E. [10]. Epurarea gazelor se face folosind un scrubler umed cu dozare alcalină, acidă sau chiar se poate folosi carbon activat. În urma acestui proces rezultă alt deșeu (nămol) care este deshidratat și mai apoi depozitat [32].

În figura 1.3 este prezentat schematic procesul fizico-chimic ce are loc în camera de combustie în cadrul procesului de incinerare a nămolului. În primă fază are loc eliminarea apei prin evaporare și apoi a compușilor organici volatili (COV) pe bază de C, O, N și S cu formarea gazelor de ardere. Totodată are loc și volatilizarea metalelor, care vor condensa ulterior, în jurul temperaturii de 200-250 °C. Cantitatea de cenușă rezultată la nivel global, cu preponderență provenită din Uniunea Europeană, Japonia și Statele Unite ale Americii, este estimată la 1,7-2 milioane de tone [38, 39].

Conform datelor din literatura de specialitate, principalele elemente prezente în cenușă sunt: Si, Al, Ca, Fe și P. Fazele cristaline ale acestor elemente sunt:  $\text{SiO}_2$  ( cuarț ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( hematit ) și  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( fosfat de calciu ). Faza amorfă poate varia considerabil de la o probă de cenușă la alta [40]. Compoziția cenușii depinde de numeroși factori, precum tratamentul aplicat nămolului, nivelul activității industriale din zona de colectare a apelor uzate și dacă colectarea apelor uzate se face în sistem singular sau combinat (împreună cu apele meteorice). Metalele grele prezente în cenușă sunt diferite ca tip de element și conținut și depind foarte mult de compoziția apelor colectate din zona industrială. Metale precum Hg, Cd, Sb, Pb în prima fază se volatilizează [41], dar mai apoi acestea din nou condensează, aderând la suprafața cenușii, lucru dovedit experimental de Van de Velden [42].

Există numeroase aplicații ce permit reutilizarea-reciclarea cenușii provenită din nămolul de la stația de epurare a apelor uzate municipale. Principalele aplicații ale cenușii în industria construcțiilor sunt:

- obținerea de materiale sinterizate;
- obținerea de cărămidă, gresie și pavele [43-45];
- obținerea de agregate ușoare [46];
- obținerea de materiale ceramice (sticlă) [47];

- obținerea cimentului [48, 49];

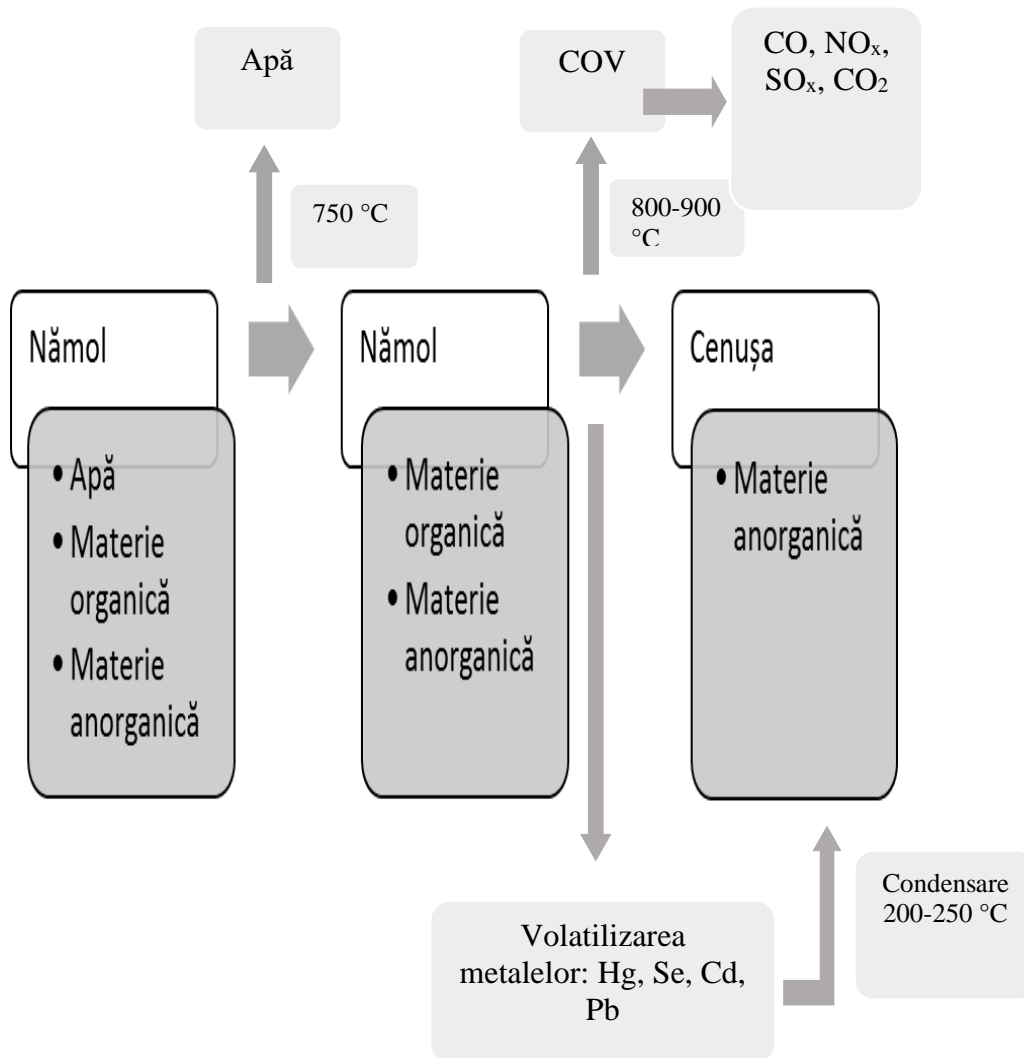


Figura 1.3. Procese fizico-chimice ce au loc în timpul incinerării

#### 1.4. Recuperarea fosforului

În contextul prezentat, recuperarea fosforului reprezintă totuși una din cele mai importante aplicații practice ale cenușii. Fosforul este un element esențial necesar tuturor organismelor vii, dar totodată este și o resursă neregenerabilă

dependentă exclusiv de roca fosfatică. Rezervele de fosfor sunt cruciale pentru producerea la nivel global de hrană, deoarece toate plantele au nevoie de fosfor pentru o dezvoltare viguroasă. Începând cu secolul 19, în agricultura europeană a început să se folosească fosforul mineral procesat sub formă de îngrășămintă [50]. În domeniul agriculturii este cea mai mare cerere de fosfor la nivel global, în jur de 80-90% [51].

Totuși, doar 20% din fosforul utilizat în agricultură ajunge în hrana consumată, restul fiind pierdut de-a lungul ciclului fosforului. Global, pierderea de fosfor se concretizează în prezența acestuia în sistemele naturale de apă cauzând poluarea pe scară largă a lacurilor, râurilor, zone de coastă, și zone moarte din oceane [50].

Așadar, ironic, fosforul reprezintă pe de o parte o sursă importantă și indispensabilă pentru toate organismele vii, dar pe de altă parte reprezintă un poluant pentru mediul înconjurător.

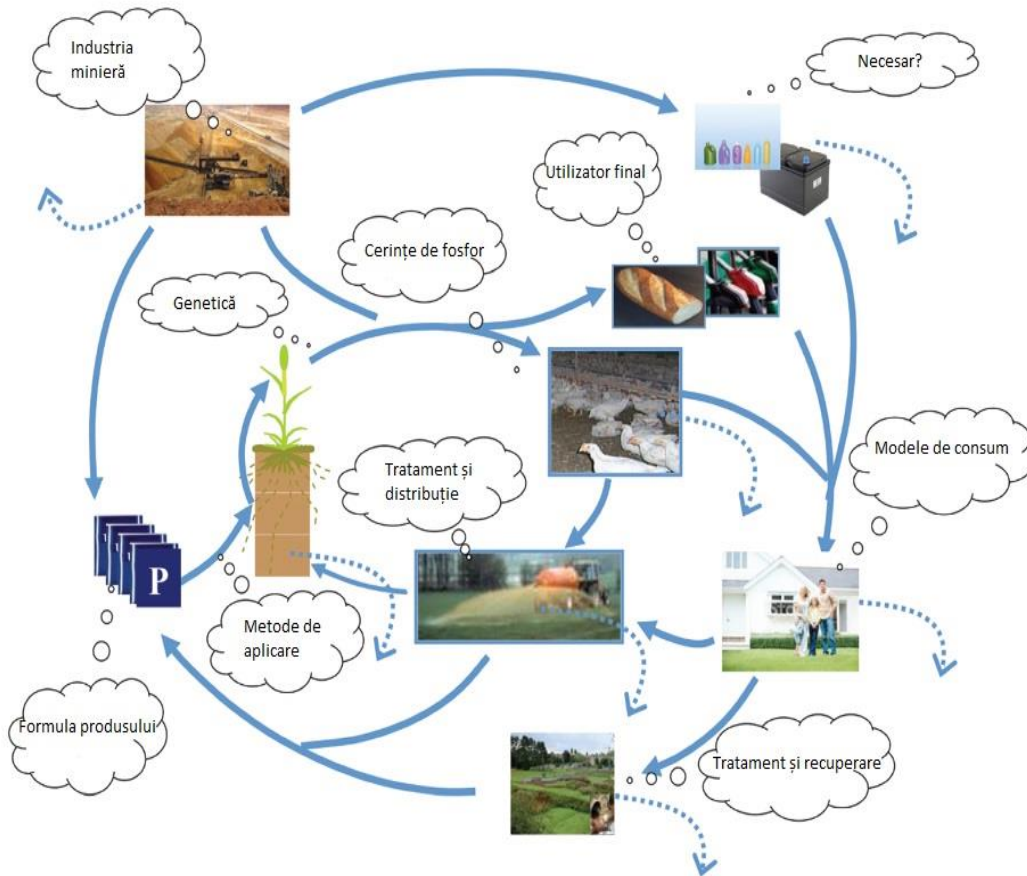


Figura 1.4. Circuitul fosforului în tehnosferă [52]

Informațiile despre modul în care fosforul provenit din industria minieră este dispersat în tehnosferă sunt necesare pentru a identifica etapele în circuitul fosforului (figura 1.4) în care chimia verde, respectiv ingineria, pot contribui pozitiv

la eficientizarea consumului de fosfor și la minimizarea generării de deșuri. Fluxurile antropogene ale fosforului sunt mult mai mari decât în sistemele naturale, dar sunt relativ mici (<50 MT/an) comparativ cu cele prezente în pedosferă (40000 – 200000 MT), biosferă (550 – 3050 MT) și hidrosferă (8300 – 123000 MT) [52].

Derivatele obținute din roca fosfatică au o utilizare variată în societatea industrializată. Principalele utilizări ale fosforului sunt în producerea de: îngrășăminte, furaje, alimente, pesticide, materiale plastice, componente de calculator, detergenți, materiale ignifuge etc. După prima utilizare, fosforul prezent în produsele exemplificate anterior, va fi în continuare dispersat și prezent în apele uzate menajere și industriale, în deșuri solide și în resturi vegetale [52].

În figura 1.5 este prezentată distribuția la nivel global a fosforului.

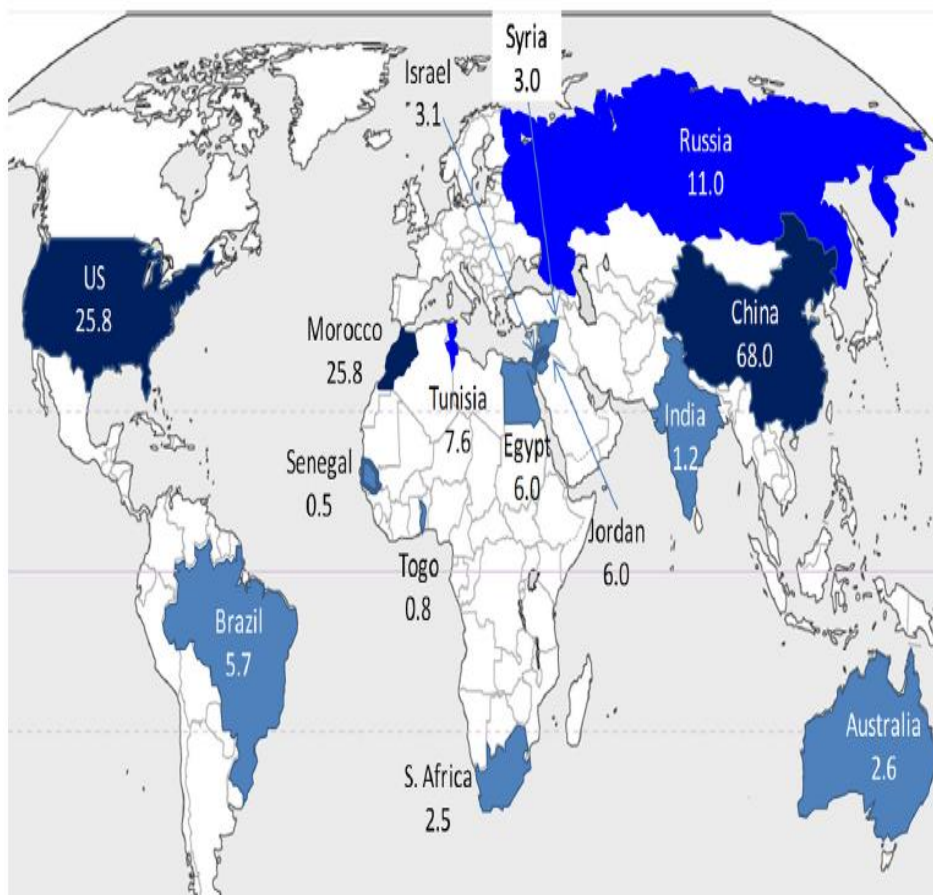


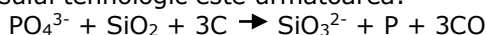
Figura 1.5. Distribuția rezervelor de fosfor (exprimate în milioane de tone) [53]

Se poate observa că cele mai mari rezerve de fosfor există în țări precum China, Statele Unite ale Americii, Morocco și Rusia. La nivelul Uniunii Europene, este evident faptul că nu există rezerve de fosfor viabile economic și prin urmare, utilizarea de fosfor recuperat din surse alternative este o prioritate pentru industria fosforului din Europa [54].



Una din cele mai promițătoare oportunități de recuperare a fosforului este extracția fosforului din nămolul provenit din stațiile de epurare municipale, respectiv din cenușa care rezultă din incinerarea nămolului. Fosforul este termic stabil și nu se volatilizează de-a lungul procesului de uscare sau incinerare la 800–900 °C. Din contră, fosforul de concentrează în cenușă sub formă de fosfat tricalcic ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Unele studii din literatură arată faptul că ionii  $\text{Ca}^{2+}$  pot fi substituiți de alți ioni, precum:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  sau  $\text{Al}^{3+}$  [55, 56].

Conversia zăcămintelor de fosfor la nivel industrial se face în principal prin două metode. Prima metodă este cea termică și constă în reacția fosfatului cu cărbune și cuarț într-un cuptor electric la o temperatură de 1200 – 1500 °C. Reacția care stă la baza procesului tehnologic este următoarea:



Cea de a doua metodă este cunoscută ca și un proces "umed" care implică disocierea rocii fosfatice în acid sulfuric concentrat cu formare de acid fosforic.

Similar cu extracția fosforului din roca fosfatică prin procedeul umed, o metodă de recuperare a fosforului din cenușă constă în folosirea procedului de leșiere acidă [57, 58]. Principalii acizi folosiți sunt acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul azotic, acidul oxalic, acidul citric. Rezultatele prezentate în literatură au arătat atingerea unor eficiențe ridicate de extracție. De exemplu, Biswas et al. [56] au obținut randamente de extracție ce ajung la aproape 100% folosind HCl și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Principalul dezavantaj al acestei metode constă în extracția metalelor grele odată cu extracție fosforului.

O altă metodă studiată în literatură este metoda termică [59]. Privind dintr-o perspectivă industrială, luând în considerare producerea de fosfor alb, potențialul cenușii este considerabil atâta timp cât concentrațiile de fier, cupru și zinc sunt mici. Efectul tratamentului termic asupra biodisponibilității fosforului a fost studiat de Adam et al. [55]. Acesta a arătat că cenușa netratată a depășit normele de calitate a îngrășămintelor pentru metale grele, în mod special pentru Cu și Zn. Cenușa a fost tratată cu 15%  $\text{MgCl}_2$  la 1000 °C pentru 60 de minute. În urma tratării, gradul de îndepărtare pentru Cu și Zn a fost de peste 90% prin volatilizarea acestora sub formă de  $\text{CuCl}_2$  și  $\text{ZnCl}_2$ . Odată cu creșterea temperaturii, a crescut și cantitatea de fosfor biodisponibil.

## 2. STRUVITUL

### 2.1. Introducere

Îngrășămintele sunt esențiale pentru furnizarea nutrienților adecvați în vederea creșterii plantelor și în vederea asigurării unor recolte bogate [60]. De asemenea, îngrășămintele joacă un rol important în menținerea fertilității solului, în creșterea randamentului culturilor și în îmbunătățirea calității recoltei. Totuși, o parte importantă din cantitatea de îngrășămintă este pierdută, acest lucru ducând la creșterea costurilor, irosire de energie și la poluarea mediului înconjurător. Toate aceste lucruri sunt privite ca niște provocări pentru menținerea unei sustenabilități a agriculturii moderne [61].

Introducerea în industria agriculturii a unor cantități tot mai mari de îngrășămintă, apă și pesticide, alături de noile tehnologii, au condus la progrese importante în agricultura modernă din ultimul secol [61]. Producția de plante pe unitatea de teren agricol a crescut foarte mult, acest lucru a permis accesul la alimente a unei populații tot mai mari și a promovat dezvoltarea economică [62].

Pe de altă parte, impactul asupra mediului a fost unul considerabil. Aplicarea în mod continuu a îngrășămintelor și a pesticidelor au avut ca rezultat creșterea gradului de eutrofizare și toxicitate a apei de suprafață, poluarea apei subterane, poluarea aerului, degradarea calității solului și chiar schimbări asupra ecosistemelor. Toate aceste efecte negative ridică întrebări cu privire la durabilitatea agriculturii moderne [61].

Dezvoltarea agriculturii, fără a compromite mediul înconjurător, poate fi realizată prin:

- creșterea eficienței utilizării îngrășămintelor și a apei;
- minimizarea cantității de pesticide utilizată;
- folosirea unui management integrat al sistemelor agricole;

Agricultura intensivă este dependentă de folosirea îngrășămintelor chimice. Creșterea producției alimentare nu poate fi realizată fără creșterea cantității de îngrășămintă utilizată. Acest lucru a condus la menținerea productivității agriculturii la nivel global în raport cu creșterea demografică. De asemenea, acest lucru a avut un efect semnificativ asupra dezvoltării economice în mediul rural. Cu toate acestea, gestionarea în mod greșit a îngrășămintelor, aplicarea acestora în exces, duce la o ineficiență care reprezintă o amenințare pentru mediu. Pentru a evita consecințele negative asupra mediului, eficiența îngrășămintelor trebuie crescută [61, 63, 64].

Există numeroase strategii care se folosesc pentru creșterea eficienței îngrășămintelor și a eliminării efectelor negative asupra mediului. Printre acestea se pot enumera: îmbunătățirea metodelor de aplicare a îngrășămintelor pe sol (aplicarea localizată), fertilizarea precisă, fertilizare prin intermediul sistemelor de irigare și folosirea de îngrășămintă prietenoase cu mediul [61, 65, 66].

Îngrășămintele se clasifică în două categorii:

- îngrășămintă chimice anorganice (îngrășămintă pe bază de azot, fosfor, potasiu și îngrășămintă complexe);
- îngrășămintă organice (compost, gunoi de grajd);

S-a raportat faptul că pentru a hrăni aproximativ 6 miliarde de oameni în anul 2000 consumul de azot (N), fosfor (P) și potasiu (K) a fost de 64,9, 25,9 și respectiv 18,2 kg/ha. În anul 2014, când populația a ajuns la peste 7 miliarde de oameni, consumul de azot, fosfor și potasiu a crescut la 85,8, 33,2 și respectiv 20,4 kg/ha [67, 68]. Mai mult decât atât, cantitatea totală de îngrășământ nutritiv ( $N + P_2O_5 + K_2O$ ) a fost estimat în anul 2010 la 170,7 milioane de tone, aceasta crescând la 175,7 milioane de tone în anul 2011. Consumul de N, P și K se estimează să crească cu 172%, 175% și respectiv cu 150% față de consumul curent până în 2050 [67].

Există mai mulți nutrienți necesari pentru dezvoltarea și creșterea plantelor. Majoritatea nutrienților sunt adsorbiți la nivelul rădăcinii plantelor. După adsorbția acestora, nutrienții intră în plantă și sunt folosiți pentru diverse funcții și procese biologice. Practic există două procese esențiale creșterii și dezvoltării plantelor: primul proces constă în deplasarea prin difuzie a nutrienților la nivelul rădăcinii, iar al doilea proces constă în transferul acestora la celulele plantelor [69]. Există trei mecanisme prin care nutrienții din îngrășăminte ajung la nivelul perişorilor adsorbanti ai rădăcinii (figura 2.1) [69]. Particulele solului de diferite dimensiuni (nisip, nămol, lut) împreună cu materia organică, care acționează ca un adeviziv, sunt transformate în agregate de sol de diferite forme și mărimi. Aceste agregate conțin majoritatea substanțelor nutritive.

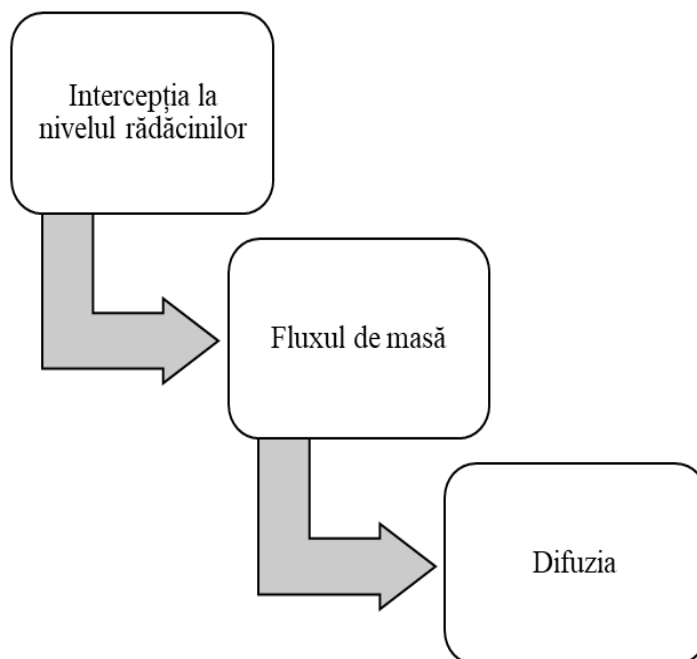


Figura 2.1. Etapele adsorbției nutrienților din îngrășăminte

Totuși, pentru creșterea și dezvoltarea plantelor, rădăcinile vin în contact cu o suprafață limitată a solului prin intermediul agregatelor (în jur de 1%-2%). Rădăcinile cresc în jurul agregatelor și nu în interiorul acestora. Prin urmare, procesul prin care rădăcinile fac contact direct cu agregatele din sol (**intercepția la nivelul rădăcinilor**) cu toate că este un proces important, acest mecanism nu este determinant.

Prin procesul fiziologic de transpirație al plantei (pierderea apei prin frunze), apa se deplasează din porii solului în rădăcina plantei. Apa solului conține trei anioni:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^-$ . Nu toată apa din sol este folosită de către plante prin urmare nu toți anionii vor fi utilizați de către plante. O parte din apă și din nutrienții conținuți în această apă se deplasează sub zona rădăcinii plantelor. Acest proces poartă denumirea de leșiere. Cantitatea acestor trei anioni care ajung la suprafața rădăcinii prin **fluxul de masă** nu este constantă.

Pentru nutrienții esențiali care au o încărcare electrică pozitivă atunci când sunt dizolvați în apă, principalul mecanism de deplasare a nutrienților la nivelul rădăcinii plantelor constă într-un proces lent de **difuzie**. Elementele încărcate pozitiv sunt: potasiu ( $\text{K}^+$ ), calciu ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magneziu ( $\text{Mg}^{2+}$ ) și micronutrienții. Difuzia este definită ca mișcarea unui ion dintr-o zonă de concentrație ridicată într-o zonă cu o concentrație mai scăzută. În sol, zona de concentrație ridicată este considerată zona cu agregatele de sol, iar zona de concentrație scăzută este suprafața rădăcinii. Prin urmare, ionii încărcăți pozitiv difuzează de la suprafața argilelor din agregatele solului la suprafața rădăcinii. Există mai mulți factori care pot influența procesul de difuzie. Printre cei mai importanți sunt: procentul de particule de argilă din sol, cantitatea de îngrășământ aplicată și locul de aplicare a îngrășămintelor. Difuzia este un proces lent, dar continuă atâta timp cât plantele se dezvoltă [69].

Utilizarea pe scară largă a îngrășămintelor minerale a condus la consolidarea securității globale. Cu toate acestea, îngrășămintele disponibile pe piață conțin o serie de metale care sunt introduse în sol concomitent cu aplicarea acestora [67, 70]. Dependența ridicată a producției în agricultură de aplicarea îngrășămintelor a dus la ridicare unor probleme legate de mediul înconjurător, în mod special probleme legate de poluarea solului.

Riscurile de sănătate ale omului, impactul asupra mediului împreună cu elementele cu potențial toxic din îngrășămintele trebuie evaluate. S-au făcut încercări pentru a stabili concentrații maxim admise pentru elemente în urme din îngrășămintele, limitând astfel transferul inadecvat al elementelor potențial nocive către consumatori. De exemplu, în cazul îngrășămintelor fosfatice, limitele care reglează concentrația Cd în îngrășămintele depind de cantitatea de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponibilă. De pildă, îngrășămintele cu un conținut ridicat de P pot avea un conținut mai ridicat de Cd. La nivelul Uniunii Europene este admisă o concentrație de 20 mg Cd/kg  $\text{P}_2\text{O}_5$ , iar în Australia concentrația maxim admisă este de 300 mg/kg P [60].

Concentrațiile de As, Cd și Pb în îngrășămintele pe bază de potasiu și azot sunt destul de mici și nu sunt considerate a contribui semnificativ la acumularea acestora în soluri. Pe de altă parte, rocile fosfatice și îngrășămintele obținute din acestea pot fi contaminate cu As, Cd și Pb și se pot acumula în sol [60, 71].

Roca fosfatică este principala materie primă pentru obținerea îngrășămintelor fosfatice. Aceasta este disponibilă pe întreg globul și conține în mod natural o serie de metale. În tabelul 2.1 sunt prezentate concentrațiile de As, Cd și Pb din îngrășămintele comerciale în 12 țări din Uniunea Europeană [72]. Concentrațiile de Cd și Pb în îngrășămintele cu micronutrienți pot fi mai ridicate decât cele prezente în îngrășămintele fosfatice. De exemplu, un îngrășământ comercial din California [73], care conține Fe, Mn și Zn, conține 477 mg Cd/kg și 6610 mg Pb/kg.

Ținând cont de datele din literatură disponibile până în prezent, se poate afirma că impactul As, Cd și Pb care se acumulează în soluri, în cazul utilizării de îngrășămintele, nu este foarte major, deoarece cele mai multe îngrășămintele au conținut minim de contaminanți [60].

Tabel 2.1. Concentrații de As, Cd și Pb din îngrășăminte comerciale

Element	As	Cd	Pb
Media (mg/kg)	7,6	7,4	2,9

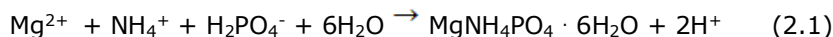
Pe de altă parte, o alternativă la îngrășămintele clasice sunt îngrășămintele prietenoase cu mediul. Aceste îngrășăminte oferă o modalitate îmbunătățită a folosirii nutrienților pentru creșterea și dezvoltarea plantelor. Utilizarea acestora contribuie la reducerea pierderilor prin leșiere și prin volatilizare, precum și minimizarea impactului asupra mediului. Un alt avantaj al folosirii îngrășămintelor prietenoase cu mediul constă în eliberarea controlată a nutrienților în sol. Ele mai sunt denumite și „îngrășăminte cu eficiență sporită (**EEFs**)” [61, 74, 75].

În mod uzual, EEFs sunt sintetizate astfel încât nutrienții să fie acoperiți cu materiale prietenoase cu mediul, care pot fi degradate în sol și transformate în dioxid de carbon, apă, metan, compuși anorganici și biomasă microbiană [76].

Numeroase materiale au fost folosite ca și straturi de acoperire pentru a întârzia eliberarea de nutrienți și pentru a crește eficiența utilizării îngrășămintelor. Cele mai multe materiale de acest tip derivă din materiale naturale. Aceste materiale prezintă avantaje multiple față de folosirea polimerilor sintetici datorită sursei lor ecologice: ieftine, biodisponibilitate și biodegradabilitate ridicată. Principalele EEFs găsite în literatură sunt [61]: chitosanul, celuloza, lignina, polidopamina, amidonul etc.

## 2.2. Proprietățile struvitului

O nouă cale de recuperare a fosforului care a câștigat interes în ultimul deceniu este precipitarea fosforului sub formă de struvit. Reacția care stă la baza formării struvitului este următoarea:



Struvitul este un material cristalin care are formula chimică  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , în care raportul molar Mg:N:P=1:1:1. Masa moleculară a struvitului este de 245,4 g/mol, acesta este puțin solubil în mediu neutru și alcalin, dar ușor solubil în mediu acid [77, 78]. Solubilitatea este de 0,018 g/100 mL apă la 25 °C, 0,033 g/100 mL 0,001 N HCl, 0,178 g/100 mL 0,01 N HCl, iar constanta de solubilitate este de  $10^{-13.26}$ .

Procesul de cristalizare are loc în mediu alcalin. Struvitul poate fi descris ca un mineral moale cu o greutate specifică mică ( $1.7 \text{ N/m}^3$ ) care nu este solubilizat de apele meteorice și prin urmare poate fi utilizat cu succes ca și îngrășământ în zonele inundate [77]. Struvitul pur se prezintă ca și o pudră albă cristalină, care are în constituție cristale mari sau mici, putând prezenta și o masă gelatinoasă [79].

Structura complexă ce caracterizează struvitul este structura ortorombică, indicată de octaedrul regulat al grupării  $\text{PO}_4^{3-}$ , octaedrul distorsionat al grupării  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  și de grupările  $\text{NH}_4$ , toate fiind legate prin legături de hidrogen. Uneori struvitul se poate prezenta sub formă de agregate strânse de cristale fine [80], sub formă de particule asemănătoare stelelor [81], sub formă de cristale neregulate și fără formă [82] și sub formă de structuri alungite [83].

Dimensiunile cristalelor diferă în funcție de condițiile de obținere și variază de la 15  $\mu\text{m}$  [84] până la 3,5 mm [85] în lungime. În figurile 2.2 și 2.3 se pot observa cristalele de struvit.

Caracteristicile termice ale struvitului au fost studiate de diferiți cercetători care au descris descompunerea termică a acestuia sub condiții dinamice de temperatură [88, 89]. Struvitul prezenta o scădere a concentrației de amoniac și a fost parțial transformat în bobierit atunci când a fost supus fierberii (la o temperatură mai mică de 100 °C) pentru 24 de ore.

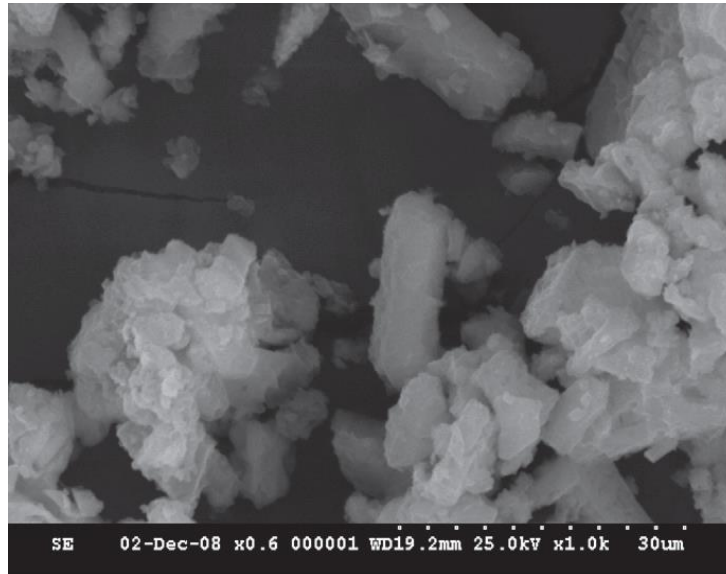


Figura 2.2. Cristale neregulate de struvit [86]

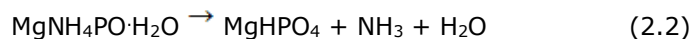


Figura 2.3. Cristale neregulate de struvit [87]

Fierberea struvitului în exces de apă a rezultat în pierderea a cinci molecule de apă din structură și transformarea în ditmarit. Ditmaritul are un conținut mai

ridicat de P (19.9%) comparativ cu struvitul (9.8%), ceea ce poate conduce la favorizarea obținerii ditmaritului în detrimentul struvitului.

La temperatura de 220°C, ditmaritul se descompune cu pierderea amoniacului în fosfat acid de magneziu amorf după următoarea reacție:



Dezvoltarea cristalelor de struvit are loc în două etape:

- procesul de nucleație, dependent de suprasaturație (formarea centrilor de cristalizare);
- creșterea cristalelor;

Cunoașterea exactă a acestor mecanisme este destul de complexă, fiind controlată de o multitudine de factori cum ar fi starea cristalină a compușilor inițiali, echilibrul termodinamic lichid-solid, fenomenul de transfer de masă între faza lichidă și faza solidă, cinetica de reacție [77, 90].

Nucleația corespunde apariției noilor particule. În funcție de nivelul de suprasaturare din cristalizator se pot explica mecanismele ce pot avea loc. Nucleația primară omogenă corespunde apariției nucleelor de cristalizare direct în soluția suprasaturată. Nucleația primară eterogenă are loc pe suprafețe străine, cristalele noi formate fiind prezente în suspensie sau în părți ale cristalizatorului.

Suprasaturația care determină nucleația secundară corespunde formării nucleelor la suprafața particulelor. Nuclee de suprafață nou formate sunt mai apoi detașate prin forfecarea exercitată de fluid sau de diverse șocuri suferite de particule. Dintre diferitele mecanisme de nucleație, nucleația primară omogenă necesită nivelul cel mai ridicat de suprasaturare pentru o dezvoltare spontană. Această etapă este urmată de nucleația primară eterogenă și apoi de nucleația secundară [77].

Există mai mulți parametri fizico-chimici care influențează procesul de creștere și dezvoltare a cristalelor struvitului:

- pH soluției [91];
- suprasaturarea [92];
- energia de amestecare [93];
- temperatura [94];
- prezența ionilor străini [95].

Efectul ionilor străini și a altor impurități (organice sau anorganice) au fost studiate de diverși cercetători, iar datele au fost prezentate în literatura de specialitate. Acești ioni pot co-precipita împreună cu struvitul sub formă de hidroxizi sau fosfați puțin solubili în mediul alcalin. Acest lucru duce la deteriorarea compoziției chimice a struvitului.

Prezența ionilor de calciu în timpul procesului de cristalizare a struvitului a condus la apariția cristalelor de dimensiuni mai mici [96]. În tabelul 2.2 se prezintă efectul asupra precipitării struvitului a unor compuși prezenți în masa de reacție [100].

Tabel 2.2. Influența ionilor străini în precipitarea struvitului

Ion	Proveniență	Efect
Ca <sup>2+</sup>	Gunoii de grajd Apă uzată	Formarea fosfatului de calciu amorf Scăderea purității struvitului Precipitarea fosfatului de calciu la un pH>10
Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tăbăcărie Depozit de deșeuri	Creșterea timpului de inducție
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Dejecții animaliere fermentate anaerob	Creșterea timpului de inducție Îndepărtarea Ca prin precipitarea lui sub formă de CaCO <sub>3</sub>
Acid lactic	Apă uzată municipală, din agricultură	Formarea de cristale atipice de lungi și fine Nu are efect negativ asupra dezvoltării cristalelor
Fe <sup>3+</sup>	Obținerea acidului fosforic, apă uzată municipală	Co-precipitarea hidroxizilor de Fe Formarea de cristale tubulare Scăderea omogenității produsului
Cu <sup>2+</sup>	Apă uzată industrială	Creșterea moderată a dimensiunii cristalelor Prezența hidroxidului de Cu Formarea de cristale tubulare
Zn <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Nămol provenit din stațiile de epurare orășenești	Apariția impurităților sub formă de hidroxizi, fosfați și alte săruri

Solul pe care se dezvoltă plantele contribuie doar cu 1% din emisiile globale de CO<sub>2</sub>, dar pe de altă parte, emisiile de CH<sub>4</sub> și N<sub>2</sub>O sunt de 39% și de 60% [97]. Gazele cu efect de seră (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO și N<sub>2</sub>O) sunt elementele cheie pentru încălzirea globală, iar în prezent se fac eforturi pentru reducerea acestor gaze. Un exemplu de îngrășământ este ureea care este un îngrășământ pe bază de azot folosit la nivel global. Acesta eliberează rapid azotul în sol, din care doar 40% este recuperat de către plante, iar 60% este pierdut, majoritatea evaporându-se în atmosferă (aproximativ 30%) [77].

Aplicarea struvitului ca și îngrășământ poate reduce riscul încălzirii globale, acesta conținând un procent de 6% N. Datorită eliberării treptate a nutrienților, plantele pot prelua majoritatea azotului fără a exista pierderi în mediu [98]. Un îngrășământ cu eliberare treptată a azotului este cea mai bună soluție pentru reducerea emisiilor de N<sub>2</sub>O din sol, astfel că struvitul poate fi considerat o alternativă la îngrășămintele tradiționale pe bază de azot. Mai mult decât atât, producerea de struvit reduce simultan concentrația de fosfor și de azot din apele uzate, acest lucru ajutând la reducerea riscului de eutrofizare din corpurile de apă.



Liu et al. [99] au afirmat că struvitul poate fi considerat cel mai ideal îngrășământ prietenos cu mediul. Ei au efectuat un studiu pe porumb în care au comparat eficiența struvitului cu eficiența unor îngrășăminte comerciale pe bază de fosfor și azot (uree). Rezultatele au fost în favoarea utilizării struvitului. Randamentul de recuperare al biomasei și procentul de proteină crudă din porumb au fost mult mai mari în cazul utilizării struvitului comparativ cu celelalte îngrășăminte comerciale. În același timp, emisiile de  $N_2O$  au fost de trei ori mai mici în cazul struvitului comparativ cu ureea.

### 2.3. Surse de materie primă pentru obținerea struvitului

O serie de surse de materii prime au fost raportate în literatura de specialitate. Aceste surse pot fi clasificate în trei mari grupe în funcție de proveniența lor [100]:

- deșeuri agricole;
- deșeuri municipale;
- deșeuri industriale;

În urma studiilor de laborator, mai multe surse de deșeuri au fost sugerate ca potențiale căi pentru obținerea și recuperarea struvitului. În general, aceste studii de fezabilitate asigură biodisponibilitatea fosforului, magneziului și amoniului în soluții alcaline. pH-ul de precipitare variază de la 8 până la 11.

Un management defectuos al **deșeurilor agricole**, prin eliberarea neintenționată a acestora în mediu, poate duce la o serie de probleme de poluare (emisii, eutrofizare). Recuperarea struvitului din aceste deșeuri poate fi considerată un mijloc eficient de reciclare. Deșeurile agricole reprezintă cele mai ieftine și abundente surse de deșeuri. Principalele deșeuri agricole studiate în literatură pentru obținerea struvitului sunt următoarele: deșeuri de la bovine [101], deșeuri de la porcine [102], deșeuri de la păsări [103] și urină de la bovine [104]. În general, aceste deșeuri sunt bogate în fosfor și în amoniu, lucru de dorit pentru obținerea struvitului.

Compoziția diferă variază în funcție de specia animalului de la care provine deșeurile, condițiile de creștere (dieta, suplimente alimentare) și de modul de păstrare și gestionare a acestui deșeu. Concentrația de fosfor total variază în intervalul 100-460 mg/L pentru deșeurile de la bovine, 370-600 mg/L pentru deșeurile de la păsări și în intervalul 90-200 mg/L pentru deșeurile de la porcine. Deșeurile agricole conțin azot solubil în mod special sub formă de  $NH_4^+$  (200-1400 mg/L) [100].

Precipitarea spontană a struvitului din **sistemele municipale** a condus la conceptul de recuperare controlată a struvitului. Efluentul generat din procesul de digestie anaerobă a nămolului din stațiile de epurare este cea mai studiată sursă [105]. Apele uzate orășenești au un conținut de fosfor care variază între 21-270 mg/L și un conținut de amoniu în jur de 168-1400 mg/L. Pentru precipitarea struvitului este necesară suplimentarea cu săruri de fosfor atunci când concentrațiile de fosfor sunt mai scăzute. Totuși, nu este necesară adăugarea de săruri de  $NH_4^+$ .

Levigatul de la gropile de gunoi de deșeuri municipale [106] (~2430 mg/L  $NH_4^+$ ) și urina umană [107] (~3000 mg/L  $NH_4^+$ ) sunt alte două surse de origine municipală. În aceste cazuri, obținerea struvitului este recomandată ca și o metodă de reducere a concentrației ridicate de  $NH_4^+$ . Pentru obținerea struvitului din levigat este necesar adaosul de săruri de fosfor datorită conținutului scăzut de fosfor (~ 11 mg/L). Urina poate fi folosită fără aplicarea unui tratament anterior în vederea

recuperării fosforului. În plus, struvitul derivat din urină nu conține metale grele, iar datorită naturii sale alcaline, nu necesită adăugarea unei baze externe [108].

Un alt deșeu municipal din care se poate obține struvitul prin recuperarea fosforului este cenușa obținută în urma incinerării nămolului provenit de la stațiile de epurare [109]. Datorită conținutul ridicat de fosfor (13-25% din masa totală), cenușa este privită ca având un potențial ridicat pentru valorificare sub formă de struvit. Totuși, sunt necesare tratamente mecanice, termice sau chimice (extracție cu acizi/baze) pentru recuperarea fosforului din cenușă [100]. Apele uzate industriale conțin nutrienți a căror concentrație trebuie redusă pentru a permite eliberarea acestor ape în mediu. Recuperarea struvitului, prin precipitarea concomitentă a fosforului și a amoniului, este considerată o alternativă de gestionare a acestor deșeuri.

În literatura de specialitate au fost raportate obținerea struvitului din apele industriale provenite din următoarele industrii:

- tăbăcărie [110];
- textilă [111];
- obținerea carminei [112];
- abatoare și ambalarea cărnii [113];
- procesarea alimentară [114];
- obținerea cocsului [115];
- obținerea drojdiei [116];
- apă de mare [117].

## 2.4. Tehnologii de obținere a struvitului

### 2.4.1. Precipitarea chimică

În figura 2.4 [100] este prezentată o schemă tehnologică a unui reactor pentru precipitarea struvitului folosind o sursă de deșeuri (apă uzată municipală de exemplu) cu adaos de  $Mg^{2+}$ .

Ajustarea pH-ului se face pentru a crea condiții propice precipitării struvitului (mediu bazic). Principalii agenți de precipitare sunt: NaOH, MgO, KOH,  $NH_3$  [118]. Principalele dezavantaje sunt faptul că MgO și KOH au o solubilitate limitată și faptul că pot avea loc pierderi de amoniac în timpul precipitării.  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  și MgO sunt principalele săruri utilizate ca și sursă de Mg, deși există și surse alternative neconvenționale, cum ar fi: apă de mare, cenușă de lemn, magnezit [119]. Pentru a se asigura o amestecare adecvată a reactivilor se folosesc reactoarele discontinue, în mod special acestea fiind folosite în studiile de laborator datorită simplității operării [120].

La o scară mai mare, reactoarele în pat fluidizat sunt folosite în mod obișnuit datorită unei suprafețe de reacție mai mare, reducând astfel timpul de inducție al cristalizării. Principalul avantaj al utilizării precipitării chimice este modul simplu de operare al metodei.

Dezavantajele acestei metode sunt următoarele [100]:

- producerea de particule fine de struvit care nu pot fi recuperate prin filtrare;
- co-precipitarea impurităților sub formă de săruri;

- utilizarea reactivilor pentru ajustarea pH-ului, săruri de Mg, N sau chiar de P, în funcție de tipul deșeurii;

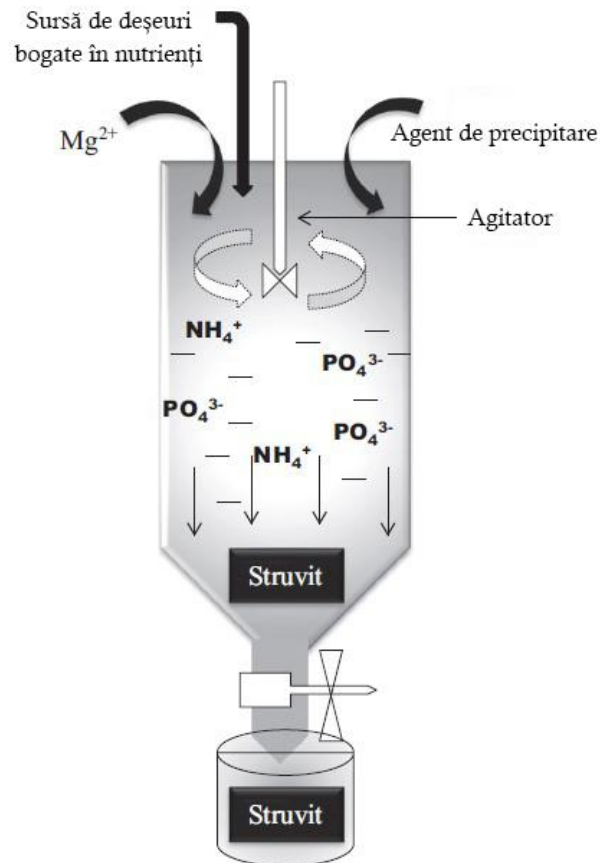
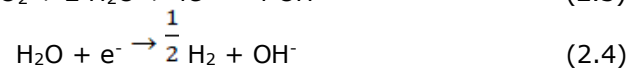
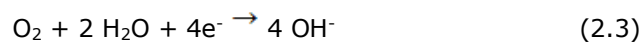


Figura 2.4. Precipitarea chimică în reactor

### 2.4.2. Metode electrochimice

Prin această metodă, precipitarea struvitului este indusă de o reacție electrochimică. Celula electrochimică este formată dintr-un anod care este alcătuit dintr-un material inert (platină, grafit, discuri de carbon) și dintr-un catod pe bază de nichel, de catalizator de platină-carbon sau pe bază de placă de oțel. Depunerea struvitului are loc pe catod. Soluția conține anioni de interes: Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> și NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. În timpul procesului de precipitare au loc următoarele reacții electrochimice de reducere a oxigenului sau a apei la nivelul catodului, concomitent cu eliberarea hidrogenului [121]:



Aceste reacții conduc la creșterea pH-ului în jurul catodului, fapt ce favorizează procesul de precipitare al struvitului.

Această metodă are avantajul că nu se folosesc reactivi pentru atingerea unui pH optim de precipitare. Un alt avantaj constă în producerea hidrogenului în timpul reacției de reducere electrochimică a apei. Recuperarea hidrogenului pentru alte utilizări ar putea compensa costurile operaționale implicate în proces. Un dezavantaj major constă în energia destul de ridicată necesară pentru a dezvolta potențialul necesar ( $\sim 1,23$  V) reducerii apei la nivelul catodului [121].

Struvitul obținut prin depunere electrochimică poate ajunge la o puritate ridicată (97%), cu o eficiență de recuperare a fosforului de până la 96% [121]. Limitările acestei metode includ folosirea de metale prețioase (platină), probleme cu performanța catodului care se deteriorează atunci când se acumulează particule de struvit la suprafața acestuia și formarea de biofilme microbiene care blochează siturile active și inhibă transferul de masă.

O altă metodă electrochimică descrisă în literatură pentru obținerea struvitului este folosirea electrodiálizei utilizând un anod de magneziu [122].

### 2.4.3. Metode de biomineralizare

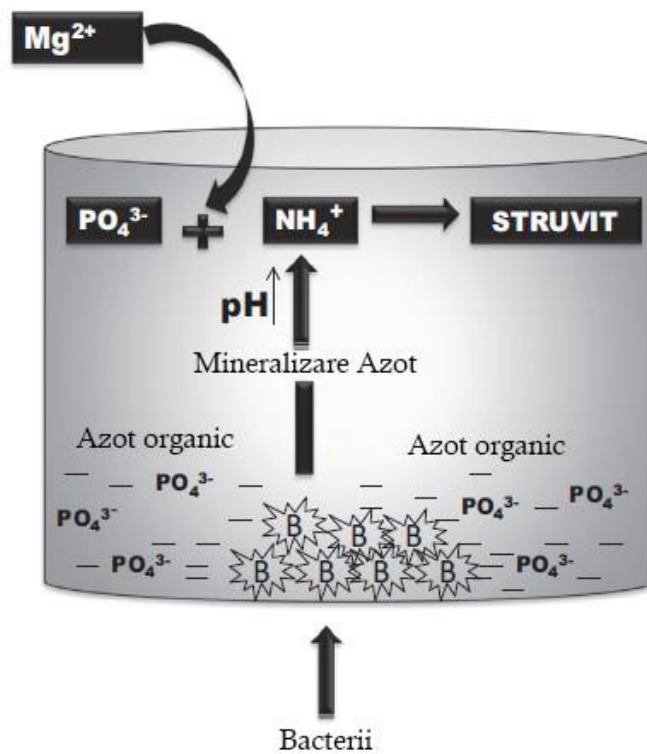


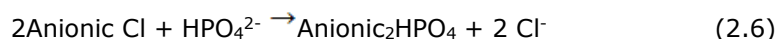
Figura 2.5. Procesul de biomineralizare

Biomineralizarea este un proces natural de depunere a mineralelor de către microorganisme prin întărirea țesutului lor structural, lucru care conduce la producția microbială de struvit [124].

Anumite tulpini bacteriene (de exemplu *Myxococcus xanthus*) pot ajuta la precipitarea struvitului într-un mediu ce conține  $\text{PO}_4^{3-}$  și  $\text{Mg}$ .  $\text{NH}_4^+$  necesar pentru precipitare este produs prin metabolismul microbial al compușilor cu azot prezenți în soluția de precipitare. Eliberarea amoniului prin metabolizarea azotului are ca rezultat creșterea pH-ului, fapt ce favorizează precipitarea struvitului [100]. Pe lângă celulele bacteriene vii, celulele moarte sau anumite structuri bacteriene izolate (de exemplu membranele celulare) pot, de asemenea, să ajute la cristalizarea struvitului, acestea acționând ca și substraturi în timpul procesului de cristalizare.

### 2.4.3. Metode care folosesc schimbători de ioni

Aceste metode se bazează pe principiul prin care nutrienții din apele uzate sunt schimbați selectiv în schimbători de ioni, iar struvitul este precipitat după adăugarea  $\text{Mg}^{2+}$  la un pH controlat [124]. Clorura de sodiu este folosită ca și soluție de regenerare în coloanele schimbătoare de ioni. Reacțiile care stau la baza acestui proces sunt prezentate mai jos:



### 2.4.4. Obținerea struvitului la scară pilot și industrială

În literatura de specialitate există descrise mai multe instalații pilot și comerciale de obținere a struvitului.

**Tehnologia Phospaq™** a fost dezvoltată de către cei de la Paques (Olanda) și este în uz comercial în Olanda în localitatea Lomm (utilizează efluentul de la o fabrică de cartofi) și în localitatea Olburgen (utilizează efluentul de la nămolul din stația de epurare combinat cu efluentul de la o fabrică de cartofi) [100, 125]. Practic are loc dozarea cu  $\text{MgO}$  (sursă de  $\text{Mg}$ ) și aerarea cu  $\text{CO}_2$  pentru reducerea carbonului dizolvat concomitent cu ridicarea pH-ului, fapt ce conduce la precipitarea struvitului la nivelul inferior al reactorului. Gradul de recuperare al fosforului este de 80%.

Pentru a crește gradul de reținere a struvitului în reactor și pentru a minimiza pierderile, reactorul a fost echipat cu un separator intern. Procesul a fost îmbunătățit prin introducerea unei etape suplimentare de recuperare a azotului sub formă de  $\text{N}_2$  printr-un proces de nitrificare a amoniului cu ajutorul bacteriilor. Gradul de recuperare ajunge și la 90% [100].

**Procesul Phosnix (Japonia)** a fost dezvoltat de către Unitika Ltd. [126] și este în funcțiune în Japonia din anul 1987. În ciuda faptului că această tehnologie este disponibilă de mult timp, în literatura de specialitate există puține informații despre acest proces.

Reactorul este alcătuit dintr-o coloană aerată, alimentarea făcându-se cu apa uzată ce rezultă din tratarea nămolurilor. Hidroxiul de magneziu se adaugă ca și sursă de  $\text{Mg}$ , iar ajustarea pH-ului până la o valoare de 8,5-8,8 se face cu  $\text{NaOH}$ .

Aerarea asigură fluidizarea cristalelor de struvit, totodată ajutând la aderarea de noi particule și la formare de cristale noi. Struvitul format este îndepărtat de la nivelul inferior al coloanei. Gradul de recuperare al fosforului este de 80-90% [126].

### 3. FERTILIZATORI VITROȘI

#### 3.1. Introducere

Agricultura este un sector foarte important al economiei care joacă un rol crucial în întreaga lume atât ca și producător de alimente cât și ca și un domeniu în care milioane de oameni își desfășoară activitatea profesională. Începând cu secolul 18, practicarea unei agriculturi intensive a fost posibilă datorită folosirii într-un procent mai mare al terenurilor arabile, irigațiilor, mecanizării agriculturii și de asemenea datorită folosirii îngrășămintelor minerale precum și protejării culturilor prin folosirea pesticidelor [127, 128]. Folosirea substanțelor chimice pentru combaterea dăunătorilor, dar și pentru creșterea productivității, a condus pe de o parte la o eficientizare a sectorului agricol, dar pe de altă parte a condus la poluarea mediului înconjurător.

Îngrășămintele minerale sunt unele din cele mai importante produse pentru industria agricolă. Pe lângă furnizarea de elemente nutritive pentru sol, îngrășămintele minerale au de asemenea rolul în reglarea pH-ului și în creșterea fertilității solului. Odată cu creșterea populației de-a lungul timpului, și deci a necesarului de alimente, a crescut și producția și consumul de îngrășămintele minerale. Evoluția consumului global al îngrășămintelor minerale în perioada 2000 – 2020 este prezentată în tabelul 3.1, constatându-se o creștere sistematică în ultimii ani.

Tabel 3.1. Consumul global al îngrășămintelor minerale [129]

Anii	N (Mt)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Mt)	K <sub>2</sub> O (Mt)	Total (Mt)
2000/2001	80,8	32,4	22,2	135,4
2006/2007	97,4	38,1	26,9	162,4
2007/2008	100,5	38,4	28,9	167,8
2008/2009	97,7	33,7	23,4	154,8
2009/2010	102,2	37,6	23,7	163,5
2010/2011	104,1	40,6	27,5	172,2
2011/2012	107,8	40,6	27,7	176,1
2012/2013	108,1	41,6	29,1	178,8
2013/2014	110,4	40,3	30,2	180,9
2014/2015	111,8	41,3	31,5	184,6
2015/2016	112,9	41,8	31,8	186,5
2019/2020	119,2	45,7	35,3	200,2

Totodată, odată cu creșterea populației și ținând cont de tendința de creștere a acesteia, suprafața de teren arabil/cap de locuitor a scăzut considerabil.

De exemplu se estimează că în anul 2025 suprafața de teren arabil/cap de locuitor va fi cu 56% mai mică decât a fost în 1965 [130]. În figura 3.1 se poate observa tendința de scădere a suprafeței de teren arabil/cap de locuitor în timp.

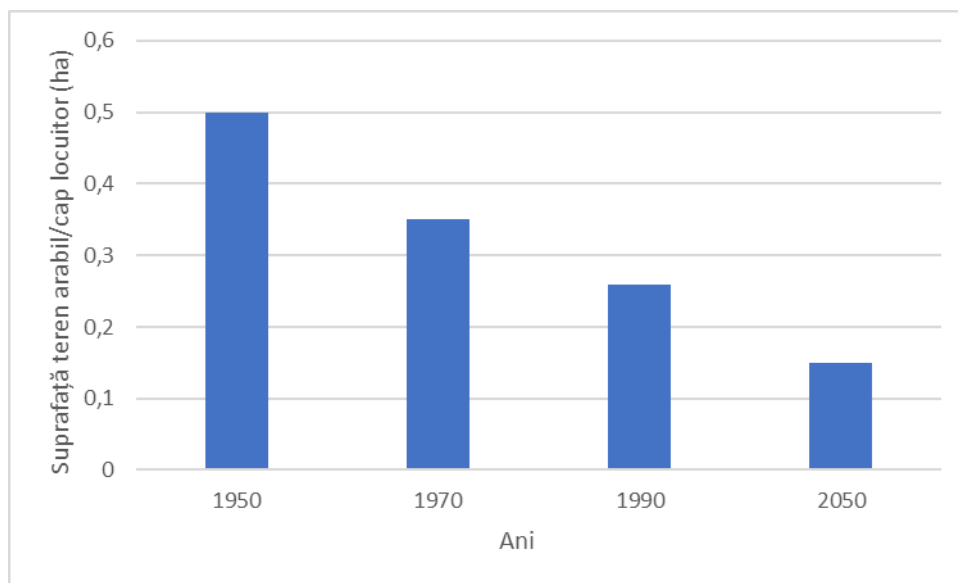


Figura 3.1. Tendința în timp a suprafeței de teren arabil/cap de locuitor

Majoritatea îngrășămintelor minerale sunt solubile în apă. Nutrienții pătrund în sol și sunt absorbiți de către plante prin rădăcinile acestora, printr-un proces de transfer de masă. În cazul în care cantitatea de minerale furnizate către plante depășește capacitatea de asimilare a acestora, apar diferite procese chimice (leșiere, volatilizare, imobilizare, înlocuire, precipitare, hidroliză) sau procese de conversie microbiologică [126]. Asimilarea unui îngrășământ care conține azot se face în proporție de 50% [131], fosfor în proporție de 10-25% [132] și potasiu 50-60% [126].

Concomitent cu aplicarea frecventă a îngrășămintelor în doze ridicate apare și un nivel mai ridicat de poluare a mediului înconjurător (apă, sol). Acumularea de anioni precum  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$ , salinizarea solului, acidifierea solului, contaminarea apei subterane sunt doar unele din daunele provocate de aplicarea necontrolată a îngrășămintelor minerale pe termen lung [130]. Eficiența scăzută a asimilării nutrienților cauzează probleme diverse pentru mediul înconjurător. Compușii minerali ai îngrășămintelor migrează din sol în ecosistemele acvatice, aceștia fiind printre principalele cauze ale fenomenului de eutrofizare. S-a raportat faptul că 50-70% din cazurile de poluare cu compuși pe bază de azot provin din zonele agricole cu scurgeri de apă [133].

De asemenea pot apărea și alte efecte secundare datorită eficienței scăzute de asimilare a nutrienților, de exemplu a azotului. Microorganismele din sol pot transforma azotul în nitrați care mai apoi pot ajunge în cursurile de apă și pot provoca la copii „sindromul copilului albastru” [134]. Cantități excesive de azot pot duce și la apariția altor boli precum cancerul, boli respiratorii și cardiace. Totodată datorită procesului de denitrificare ce are loc în sol se formează  $\text{NO}$  și  $\text{NO}_2$  care subțiază stratul de ozon.



Pe de altă parte, fertilizarea intensă cu fosfor rezultă în acumularea acestuia în sol. Dar cantități excesive de fosfor în sol sau în ecosistemele acvatice au efecte dăunătoare asupra calității apei, accelerând fenomenul de eutrofizare [127, 135]. O serie de abordări legislative la nivelul Uniunii Europene au luat în considerare efectele folosirii îngrășămintelor chimice asupra mediului (Directiva 2000/60 a Parlamentului European, Directiva 91/676/EWG) [127].

### 3.2. Îngrășăminte cu eliberare lentă și controlată

O alternativă la îngrășămintele clasice o reprezintă îngrășămintele cu eliberare lentă a nutrienților, așa numite îngrășăminte inteligente. Aceste îngrășăminte eliberează componentele minerale în conformitate cu necesitățile plantelor [136]. Un exemplu de astfel de materiale sunt îngrășămintele cu eliberare lentă și îngrășămintele cu eliberare controlată. Aceste îngrășăminte sunt produse pentru eliberarea treptată a componentelor minerale, asigurând simultan nutriția plantelor. Aplicarea acestor îngrășăminte, care eliberează nutrienții într-un mod mai potrivit pentru plante, asigură o eficiență îmbunătățită de fertilizare prin minimizarea pierderilor între aplicare și absorbția de către plante [127].

În același timp aceste îngrășăminte permit reducerea impactului asupra mediului prin solubilitatea ridicată a compușilor cu azot care nu sunt absorbiți în totalitate de plante.

În cazul folosirii îngrășămintelor convenționale eliberarea nutrienților durează 30-60 de zile. Prin urmare, pentru un ciclu de creștere a culturilor de 100-120 de zile este necesară aplicarea îngrășămintelor de 2-3 ori. Îngrășămintele cu eliberare lentă și controlată își eliberează nutrienții încet și treptat de-a lungul întregului sezon de vegetație și în consecință acest tip de îngrășăminte sunt aplicate o singură dată, ceea ce conduce la reducerea timpului, a costurilor și a consumului de energie.

Utilizarea acestor tipuri de îngrășăminte are ca efect reducerea deșeurilor produse de industria îngrășămintelor și totodată are loc o reducere a consumului de gaze și de energie. Totodată, aplicarea acestor îngrășăminte conduce la creșterea productivității culturilor.

Îngrășămintele cu eliberare lentă sunt îngrășăminte care conțin atât macroelemente (N, P, K, S, Ca, Mg) cât și microelemente (Bo, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo) necesare pentru dezvoltarea plantelor. În tabelele 3.2 și 3.3 sunt prezentate concentrații ale acestora în plante și formele sub care sunt asimilate.

Tabel 3.2. Macroelemente prezente în plante [137]

Nutrienți	Forme asimilate	Concentrația în planta uscată
<b>Macronutrienți</b>		
Azot (N)	$\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$	1,50%
Fosfor (P, $\text{P}_2\text{O}_5$ )	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$	0.1-0.4%
Potasiu (K)	$\text{K}^+$	1-5%
Sulf (S)	$\text{SO}_4^{2-}$	0.1-0.4%
Calciu (Ca)	$\text{Ca}^{2+}$	0.2-1%
Magneziu (Mg)	$\text{Mg}^{2+}$	0.1-0.4%

Tabel 3.3. Microelemente prezente în plante [137]

Nutrienți	Forme asimilate	Concentrația în planta uscată
<b>Micronutrienți</b>		
Bor (B)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6-60 ppm
Fier (Fe)	Fe <sup>2+</sup>	50-250 ppm
Mangan (Mn)	Mn <sup>2+</sup>	20-500 ppm
Cupru (Cu)	Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	5-20 ppm
Zinc (Zn)	Zn <sup>2+</sup>	21-150 ppm

În ultimii ani au apărut diferite tipuri de îngrășăminte cu eliberare treptată, cum sunt [130, 138]:

- Uree acoperită cu sulf (SCU);
- Compuși pe bază de îngrășămintă acoperiți cu sulf;
- Îngrășământ acoperit cu rășină;
- Uree formaldehidă;
- Inhibitori ai ureei și ai nitrificării;
- Biomasă modificată chimic acoperită cu uree;
- Sticle sub formă de îngrășămintă.

Fertilizatorii vitroși sunt un nou tip de îngrășămintă cu eliberare treptată și controlată. Aceste tipuri de îngrășămintă au la bază diferite matrice de sticlă care înglobează atât macroelemente utile pentru plante, cât și microelemente care sunt importante pentru creșterea și dezvoltarea plantelor. Odată cu dezvoltarea conceptului de dezvoltare durabilă, sticlele solubile pot înlocui treptat îngrășămintele chimice clasice [130].

Sticla este un material solid și amorf (necristalin). Majoritatea sticlelor sunt de obicei fragile, transparente și joacă un rol esențial în industrie și în știință. Proprietățile fizice, chimice și optice fac ca acest material să fie potrivit pentru aplicații precum optică și optoelectronică, echipamente de laborator, izolator termic (vată de sticlă), materiale de armare, sticlă de artă, sticlă de studio și recent ca și îngrășămintă de sticlă.

### 3.3. Avantaje ale utilizării sticlelor solubile ca și îngrășămintă

Îngrășămintele pe bază de fertilizatori vitroși prezintă o serie de avantaje față de îngrășămintele minerale [139]:

- Solubilitatea masei vitroase (sticlei) în apă este relativ mică, aspect pozitiv întrucât previne eliberarea rapidă a elementelor nutritive. Prin urmare nutrienții pot fi disponibili o perioadă mai lungă de timp (1-2 ani). Uneori este nevoie o singură aplicare, ceea ce poate însemna o reducere a forței de muncă cu 75% [137];
- Nutrienții din masa vitroasă nu sunt toxici pentru mediul înconjurător, chiar și în concentrații mari;
- Fertilizatorii vitroși sunt mai economici comparativ cu îngrășămintele chimice;

- Fiecare element al masei vitroase are ca efect creșterea fertilității solului; elementele componente nu sunt solubile în apă, dar sunt ușor solubile în solul slab acid și disponibile pentru a fi preluate de rădăcini (sau al rădăcinilor) [140];
- Îngrășămintele cu eliberare treptată au de asemenea și rolul de a neutraliza acizii toxici și alte elemente toxice din sol sau care provin de la alte îngrășăminte [141];
- Fertilizatorii vitroși nu conțin elemente toxice cum sunt ionii sulfat acid sau radicalul clorură. Totodată nu induc aciditate solului, gaze toxice care pot afecta rădăcinile plantelor. În mod normal, solul este sărac în fosfor ( $P_2O_5$ ) prin urmare este necesară suplimentarea acestuia.  $P_2O_5$  este un constituent important pentru celulele de la nivelul rădăcinilor plantelor care asistă rădăcinile plantelor prin creșterea și dezvoltarea armonioasă a corpului plantelor. Îngrășămintele ca și superfosfatul sau sulfatul de amoniu sunt solubile în apă și au un efect imediat, dar fosforul este reținut de aluminiul din sol și spălat rapid. În schimb, rădăcinile plantelor vor continua în mod constant să dizolve  $P_2O_5$  atunci când sunt puse în contact cu fertilizatorii vitroși;
- Îngrășămintele pe bază de fertilizatori vitroși nu doar că ajută la creșterea eficienței, dar compensează și lipsa de magneziu și calciu, acest lucru fiind preponderent prezent în zonele tropicale și subtropicale.

### 3.4. Mecanismul formării fertilizatorilor vitroși și activitatea funcțională a acestora

Nisipul cuarțos (silicea) alături de  $P_2O_5$  sunt principalele surse de materie primă folosite pentru producerea sticlei comerciale. Pentru obținerea sticlei, silicea pură sau cuarțul nu sunt foarte frecvent folosite datorită temperaturii ridicate de tranziție (peste 2300 °C). În mod normal, alte substanțe sunt adăugate pentru a scădea temperatura de topire, pentru a crește durabilitatea chimică (de exemplu  $Na_2CO_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) [130]. Compușii oxidici adăugați în procesul de formare a sticlei se pot divide în două categorii:

- Formatori de sticlă:  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $As_2O_3$ . Aceștia sunt indispensabili în formarea sticlei, ei formând rețeaua tridimensională a sticlei. În cazul fertilizatorilor vitroși,  $P_2O_5$  sau săruri fosfatice ale metalelor alcaline sau alcalino-pământoase sunt folosite ca și formatori de sticlă care au punct de topire scăzut și de asemenea sunt sursă de substanțe nutritive pentru plante [130];
- Intermediari:  $Al_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $PbO$ ,  $BeO$ ,  $ZnO$ . Acești oxizi sunt adăugați în proporții mari pentru a face legătura cu rețeaua vitroasă cu scopul păstrării unei continuități structurale [142];
- Modificatori:  $MgO$ ,  $Li_2O$ ,  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $Na_2O$ , și  $K_2O$ . Acești oxizi sunt adăugați pentru a modifica proprietățile sticlei. În figura 3.2 este prezentată o rețea a sticlei cu modificatori.

Fosfații sunt folosiți ca și formatori pentru producerea de fertilizatori vitroși. Aceștia sunt potriviți pentru producerea de îngrășăminte polimerice deoarece ionii orto-fosfați ( $PO_4^{3-}$ ) polimerizează formând lanțurile lineare ale legăturii P-O-P. În această structură atomii de oxigen încărcăți negativ pot fi neutralizați de alți ioni

folositori pentru plante:  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  sau  $NH_4^+$ . Acești ioni prezintă atât proprietatea de a fi aproape insolubili în apă, dar totodată prezintă proprietatea de a fi ușor solubilizați de complexanți și prin schimb cationic.

Modelul care prezintă structura sticlelor folosite ca și îngrășămintă este prezentat în figura 3.3.

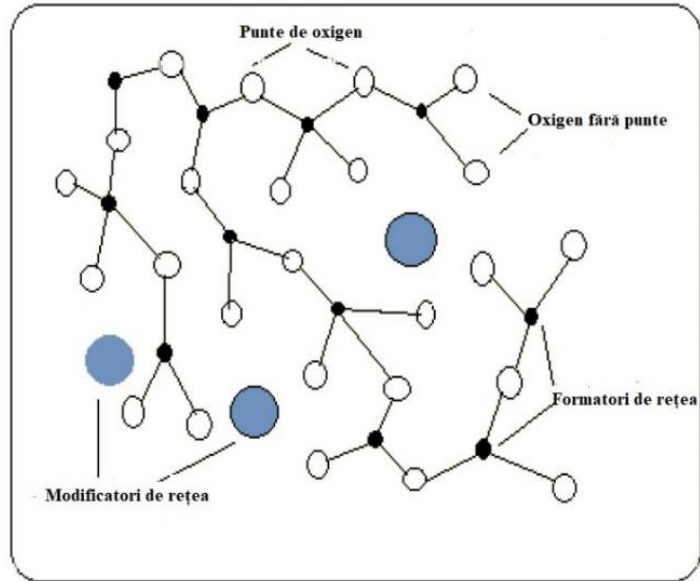


Figura 3.2. Rețeaua de sticlă cu modificatori [130]

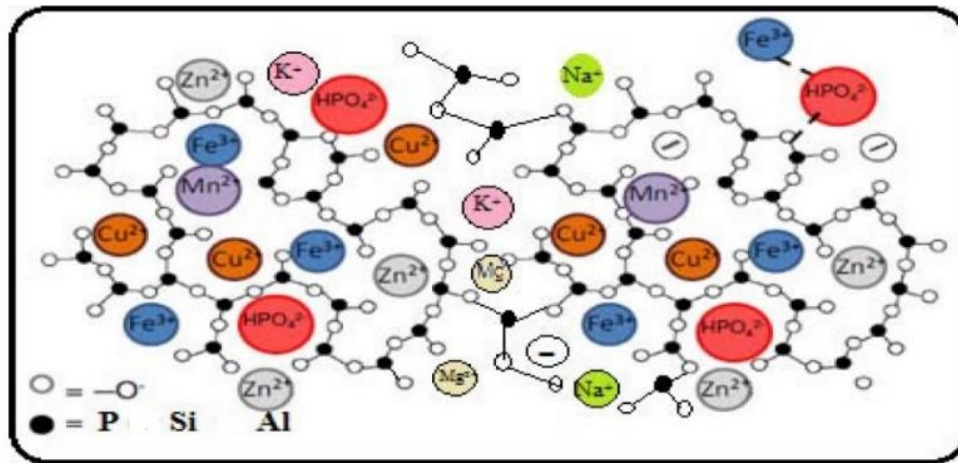


Figura 3.3. Rețeaua cristalină cu diverși cationi [130]

În figura 3.4 sunt prezentate mai multe forme ale fosfatului de magneziu din structurile rețelelor care se formează în sticlele solubile fosfatice care conțin și Mg.

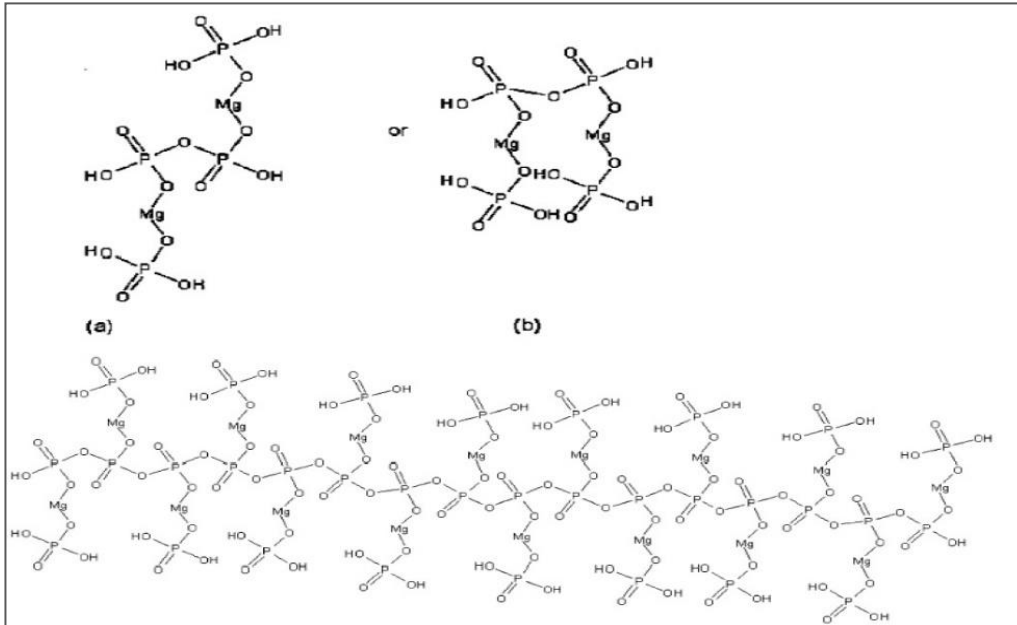


Figura 3.4. Etapele de polymerizare care prezintă dimerul tetrafosfatului metallic (Mg) cu forme mai puțin stabile (b) și mai stabile (a), la care se adaugă forma stabilă a unui polimer multidimensional [143]

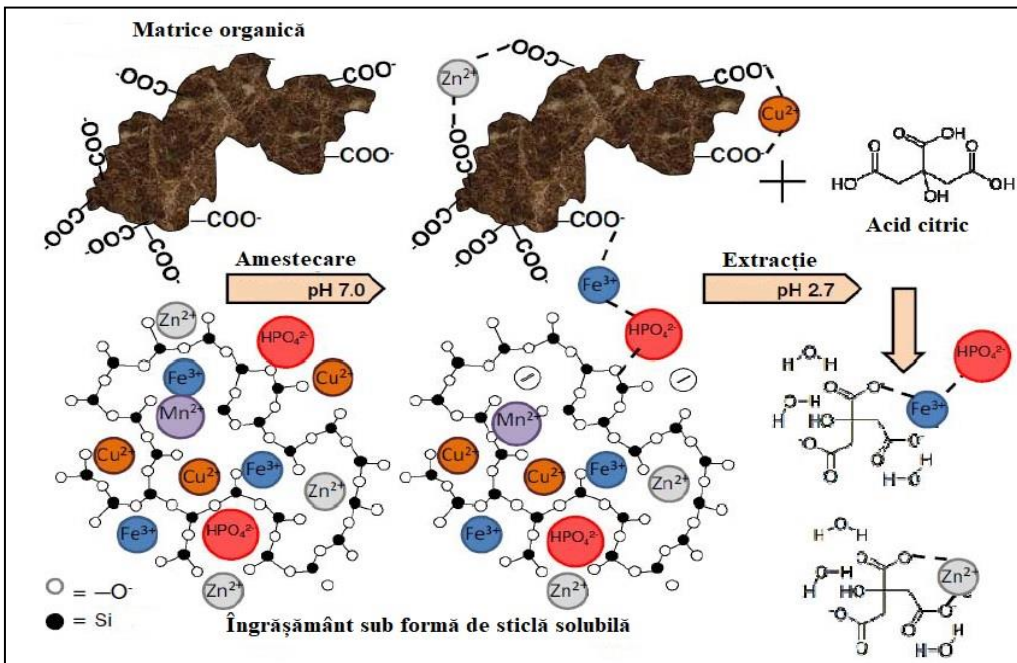


Figura 3.5. Prezentarea schematică a modului în care sticlele solubile acționează ca și îngrășăminte [144]

În figura 3.5 este reprezentat schematic modul prin care sticlele solubile acționează ca și îngrășămintele la nivelul solului. Astfel, într-o primă etapă solul (matricea organică) intră în contact cu sticla la un pH de 7 și are loc o amestecare. Matricea organică înglobează anumiți ioni (nutrienți) în structura ei, iar mai apoi la un pH acid (acid citric) la nivelul rădăcinii plantei are loc extracția nutrienților necesari creșterii și dezvoltării plantei.

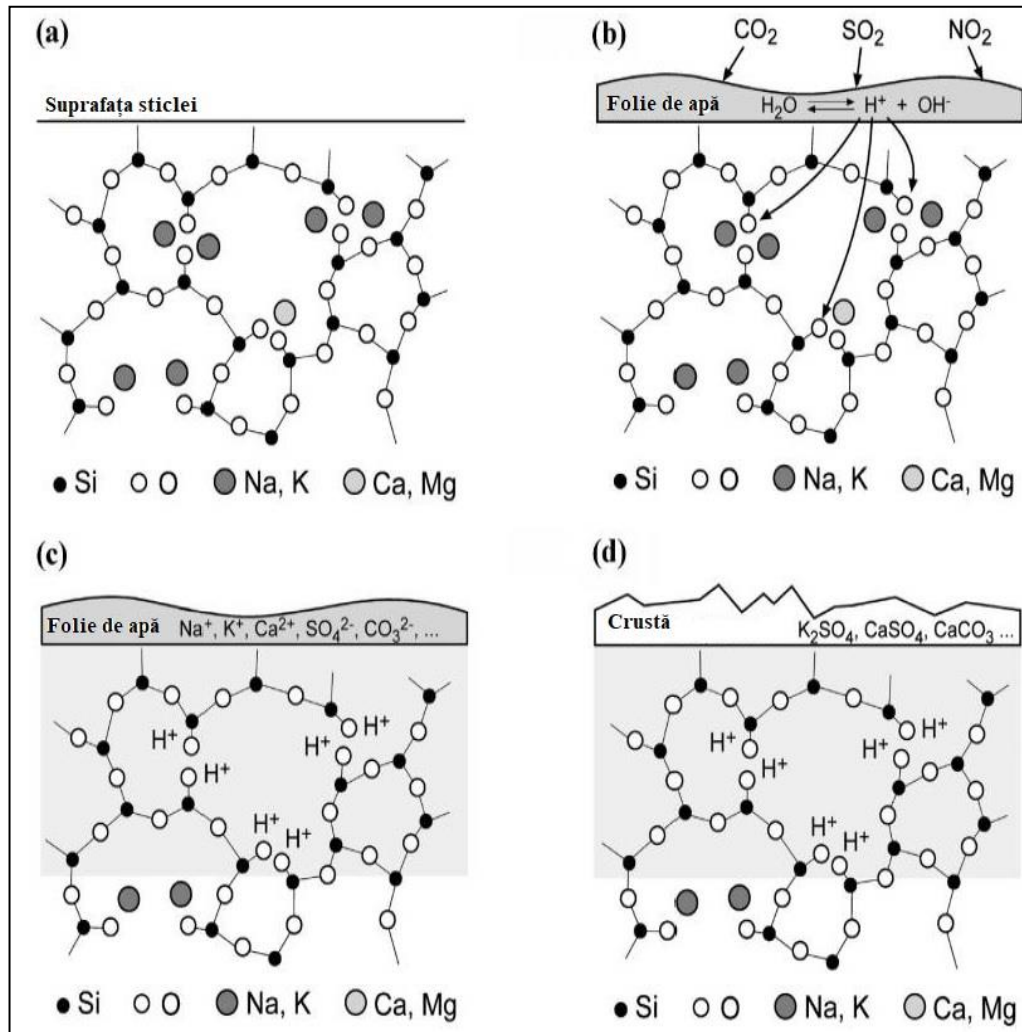


Figura 3.6. Procesul de solubilizare al sticlei

Sticla este supusă unui proces de coroziune cauzat de reacțiile dintre suprafața sticlei și gazele aflate în atmosferă sau diferite soluții chimice cu care vine în contact. Sticla este hidrofilă, ea atrage și reține umezeala. Sticla are un strat molecular de umiditate la nivelul suprafeței acesteia, așa cum se poate observa în figura 3.6. Când acest strat crește datorită umidității ridicate, el participă la distrugerea suprafeței sticlei. Există două etape distincte ale procesului de coroziune care pot avea loc simultan sau separat. Prima etapă constă în coroziunea apoasă

cauzată de umiditate, acolo unde are loc schimbul de ioni sau extracția alcalină (leșiere).

Are loc un schimb ionic între ionii alcalini ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) prezenți în sticlă și ionii  $H^+$  din soluția de coroziune. Suprafața de contact a sticlei se mărește și astfel are loc extracția ionilor metalici care au rol de nutrienți pentru creșterea și dezvoltarea plantelor. Datorită scăderii concentrației formatorilor ( $SiO_2$  și  $P_2O_5$ ) suprafața sticlei va crește datorită dizolvării sticlei. Un alt factor important este pH-ul solului care vine în contact cu fertilizatorul vitros și care va grăbi procesul de coroziune. Procesele care au loc sunt descrise pe baza fenomenelor de transfer după modelul matematic de mai jos [130, 145].

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k' A (C_s - C)}{b} \quad (3.1)$$

,unde:

A - aria interfeței solid-lichid;

b reprezintă grosimea filmului lichid ce înconjoară particulele;

C - concentrația solutului în volumul soluției la momentul t;

$C_s$  - concentrația soluției saturate aflată în contact cu particulele;

M - masa solutului transferată în timpul t;

$k'$  - coeficientul de difuzie.

Prin integrarea ecuației 3.1 se obține ecuația 3.2:

$$\ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C} = \frac{k' A}{vb} t \quad (3.2)$$

Pentru solvent pur,  $C_0 = 0$ , ecuația finală este ecuația 3.3:

$$C = C_s (1 - e^{-\frac{k' A}{vb} t}) \quad (3.3)$$

### 3.5. Rezultate ale aplicării fertilizatorilor vitroși pe diferite culturi

M.A. Ouis et al. [146] au studiat sinteza a șase tipuri de fertilizatori vitroși în sistemul  $P_2O_5$ - $SiO_2$ - $K_2O$  cu adaos de diverși oxizi  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ . Aceștia au fost sintetizate prin tehnica de topire la temperatura de 1150 °C.

În acest caz, studiile experimentale desfășurate au căutat să evalueze eficiența sticlelor prin solubilizarea acestora în soluție de DTPA și de acid citric 2%. Rezultatele au arătat faptul că sticla PS1, cu compoziția 55%  $P_2O_5$ , 5%  $SiO_2$ , 30%  $K_2O$ , 5%  $Fe_2O_3$ , 5%  $CuO$ , a eliberat cantitățile cele mai ridicate de nutrienți. Totodată îngrășămintele pe bază de sticlă (PS1) au fost testate pe o cultură de porumb în comparație cu un îngrășământ mineral. Îngrășământul sub formă de sticlă a fost aplicat în două doze diferite. Chiar dacă efectul îngrășământului mineral a fost mai mare decât efectul îngrășământului vitros în cazul măsurării greutateii a 100 de boabe de porumb, totuși aplicarea acestuia din urmă a dus la rezultate mai bun comparativ cu îngrășământul mineral în cazul înălțimilor plantei și a greutateii culturilor.

În urma cercetărilor desfășurate experimental de către M.A. Ouis et al. [146] s-a constatat că sticlele solubile sintetizate pot fi folosite ca și îngrășămintele

pentru creșterea și dezvoltarea culturilor de porumb. Totodată aceste îngrășăminte s-au dovedit a fi eficiente din punct de vedere al protecției mediului.

HoiKwan Lee et al. [147] de asemenea au studiat sinteza sticlelor solubile și aplicarea lor ca și îngrășăminte. În această lucrare s-au obținut mai multe tipuri de sticle în sistemul  $P_2O_5$ -CaO- $K_2O$  pornind de la compoziții oxidice inițiale diferite. Aceste sticle au fost obținute prin procesul de topire, iar proprietățile de dizolvare a nutrienților au fost studiate folosind ca instrumente de analiză pH-metrul și analizorul ICP-MS. Posibilitatea aplicării pe diferite culturi a acestor îngrășăminte este de asemenea abordată. Observațiile sunt făcute pe baza studierii influențelor îngrășămintelor asupra unei culturi de orez. Experimentele s-au făcut folosind sticla de tipul 4P3C ( $40P_2O_5 \cdot 30CaO \cdot 30K_2O$ ) ca și îngrășământ. În paralel s-a pus comparativ o cultură de orez folosind un îngrășământ mineral. Rezultatele au arătat faptul că dimensiunea plantelor și biomasa rezultată sunt similare pentru ambele tipuri de îngrășăminte.



## 4. ADSORBȚIA

### 4.1. Introducere

O creștere rapidă a populației umane la nivel global, a dezastrelor naturale și epuizarea resurselor de apă datorită schimbărilor climatice au condus la un deficit de apă potabilă în diverse țări aflate în curs de dezvoltare. În plus, prezența ionilor metalelor grele, cum ar fi: Pb (II), Cr (VI), Mn (II), Ni (II), As (V), Cd (II), Hg (II) etc. care sunt poluanți extrem de toxici, impun efecte secundare grave asupra organismelor vii [148]. Metalele grele sunt considerate metalele care au o densitate atomică mai mare de  $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ .

Segregarea deșeurilor industriale și menajere neprocesate care conțin contaminanți au un efect negativ asupra ecosistemelor acvatice prin afectarea calității apelor de suprafață și subterane. În plus, aportul excesiv prelungit de ioni de metale grele ar putea deteriora rinichiul, ficatul, creierul și sistemul nervos [149]. Diferite metale grele sunt deversate în ape reziduale prin scurgerile efluenților din diverse industrii precum îngrășăminte, vopsele, fabricarea metalelor, pigmenți, piele, baterii, industria de aliaje, electroplacare, minerit etc. [150, 151]. Totodată, metalele grele pot proveni și din surse naturale precum eroziunea solului, activități vulcanice și dizolvarea rocilor și mineralelor [152].

Datorită stabilității, solubilității ridicate și activității de migrare a metalelor grele în medii apoase acest lucru duce la acumularea de ioni metalici nebiodegradabili din lanțul trofic la toate nivelurile prin biomagnificare, ceea ce conduce la intoxicații cu metale grele ale organismelor vii [152]. Practic, metalele grele sunt absorbite de plante intrând astfel în corpul animal și uman prin lanțul trofic și afectează negativ sănătatea și activitatea vitală a acestora [153].

Structura electronică a atomilor acestor contaminanți determină reactivitatea lor ridicată, tendința de a forma complexe și prin urmare o activitate biochimică și fiziologică ridicată, ceea ce duce la un impact ridicat asupra mediului și asupra sănătății. Prin urmare, este necesară tratarea apelor uzate contaminate cu metale grele înainte de descărcarea lor în mediu, pentru a evita consecințele negative, cum ar fi contaminarea apelor potabile [152]. Printre metalele grele prezente în apele reziduale, plumbul și cuprul sunt des întâlnite.

Tabelul 4.1 prezintă date privind sursa de proveniență, efectele nocive și limitele admise în apa potabilă recomandate de Organizația Mondială a Sănătății (OMS) și de Legea apei potabile nr. 458 din 2002 actualizată și totodată limitele admise pentru apele uzate (NTPA 001 și NTPA 002) pentru Pb (II) și Cu (II) [148, 153-156].

Plumbul și cuprul pot fi îndepărtate din medii apoase folosind diverse metode convenționale cum ar fi:

- Precipitarea chimică [157];
- Extracția în solvent [158];
- Filtrare prin membrană [159];
- Schimb ionic [160];
- Îndepărtare electrochimică [161];

- Coagulare [157];
- Osmoză inversă [162];

Cu toate acestea, aceste tehnici prezintă unele dezavantaje cum ar fi eliminarea incompletă a metalelor, cerințe de energie ridicată, eficiență scăzută, condiții de operare sensibile și costisitoare.

Tabel 4.1. Surse de proveniență, efecte nocive și concentrații maxim admise pentru Pb (II) și Cu (II)

<b>Ion metalic</b>	<b>Sursă de proveniență</b>	<b>Efecte nocive</b>	<b>Concentrații maxim admise</b>
<b>Pb (II)</b>	Corpuri sanitare, acoperiri de cabluri, ceramică, sticlă, baterii, vopsele, ulei, extracția plumbului	Afectează ficatul, rinichii, sistemul nervos central și tractul gastrointestinal. Supunerea la concentrații mari duce la hipertensiune, infertilitate, artralgie și comă	OMS – 0,05 mg/L Legea 452/2002 – 0,01 mg/L NTPA 001 – 0,2 mg/L NTPA 002 – 0,5 mg/L
<b>Cu (II)</b>	Fabricarea bateriilor și coroziunea instalațiilor sanitare.	Cefalee, depresie și probleme de învățare	OMS – 1,3 mg/L Legea 452/2002 – 0,1 mg/L NTPA 001 – 0,1 mg/L NTPA 002 – 0,2 mg/L

## 4.2. Procesul de adsorbție

Pentru a depăși aceste dezavantaje, au fost propuse numeroase abordări care vizează dezvoltarea unor metode mai ieftine și mai eficiente pentru îmbunătățirea calității efluenților tratați. Majoritatea abordărilor se bazează pe utilizarea proceselor de adsorbție, deoarece adsorbția pare să aibă cel mai mare impact asupra transportului, toxicității și disponibilității biologice a metalelor grele în medii apoase (în special la concentrații în urme) [152, 163]. Totodată, procesul este ușor de operat și rentabil.

Prin urmare, se consideră că adsorbția este o alegere promițătoare pentru îndepărtarea metalelor nocive din apele uzate datorită accesibilității, versatilității și

eficienței ridicate a procesului [164]. Adsorbția folosind adsorbanti solizi demonstrează o perspectivă excelentă pentru tratarea apei contaminate cu ioni ai metalelor grele. Este mai avantajoasă decât alte metode, datorită designului său simplu și investițiilor reduse din punct de vedere al costului inițial și al spațiului necesar. În plus, procesul de adsorbție devine eficient din punct de vedere al costurilor dacă adsorbantul utilizat poate fi regenerat. Datorită acestor proprietăți, procesul de adsorbție câștigă o mare atenție din partea cercetătorilor în tratarea apelor reziduale industriale contaminate cu ioni ai metalelor grele [148, 165].

Adsorbția este adesea însoțită de procesul invers - desorbția, care reprezintă transferul ionilor adsorbiți de la suprafața adsorbantului în soluție. Cu cât cantitatea de adsorbiți este mai mare cu atât procesul de adsorbție este mai reversibil [166].

Există două tipuri de procese de adsorbție - fizice, în care creșterea concentrației de adsorbat la interfață se datorează forțelor nespecifice van der Waals (adică nu depind de natura substanței) și chimice (chemosorbția) cauzate de reacții chimice între adsorbat și adsorbant care creează legături chimice covalente sau ionice. Adsorbția fizică este slab specifică, reversibilă iar efectul său termic este mic (unități de kJ/mol), în timp ce chemosorbția este selectivă, de obicei ireversibilă, iar efectul său termic variază de la zeci până la sute de kJ/mol [167, 168].

Există mulți factori care afectează eficiența adsorbantilor în procesul de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate cum ar fi: concentrația inițială, temperatura, doza de adsorbant, pH-ul, timpul de contact și viteza de agitare [169].

### **4.3. Tipuri de adsorbanti**

Materialele utilizate ca și adsorbanti ar trebui să posede o afinitate de adsorbție față de contaminanții țintă pentru a elimina eficient efluenții din apele uzate. Adsorbantii pot fi de origine minerală, organică sau biologică, de exemplu, cărbune activat, zeolit, argilă, subproduse industriale, deșeuri agricole, biomasă și materiale polimerice. Aceștia pot fi împărțiți în două categorii:

- Adsorbanti convenționali;
- Adsorbanti neconvenționali;

#### **4.3.1. Adsorbanti convenționali**

Există numeroși adsorbanti de natură diferită care pot fi utilizați în forme inițiale sau modificate pentru îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate. Cei mai frecvent utilizați sunt cărbunii activi, zeoliții, argilele, deșeurile solide industriale și biomaterialele.

##### **4.3.1.1. Adsorbanti pe bază de cărbune activ**

Adsorbantii pe bază de cărbune activ sunt utilizați pe scară largă pentru a îndepărta metalele grele datorită structurii lor poroase bine dezvoltate (mezopori largi și micropori cu volum mare) și o suprafață specifică ridicată, precum și

prezența diferitelor grupări funcționale de suprafață (inclusiv carboxil, carbonil, fenol, chinonă etc.). Cele mai utilizate materiale pe bază de carbon pentru producția industrială sunt cărbunele, lemnul și coaja de nucă de cocos [170, 171]. Întrucât obținerea acestor adsorbantă din cărbune este un proces scump, cercetările s-au focusat pe obținerea cărbunelui activ din alte surse precum deșeuri agricole.

Kongsuwan et al. [172] au cercetat utilizarea cărbunelui activ obținut din scoarța de eucalipt pentru adsorbția Cu (II) și Pb (II). Capacitatea maximă de adsorbție obținută pentru Cu (II) și Pb (II) a fost de 0,45 și respectiv 0,53 mmol/g, iar adsorbția s-a dovedit a fi mecanismul principal pentru îndepărtarea ambelor metale grele. Cărbune activ pe bază de coajă de orez preparat prin activare chimică folosind  $ZnCl_2$  a fost folosit pentru îndepărtarea cuprului [173]. Efectul temperaturii de activare, a timpului de activare și a raportului de impregnare  $ZnCl_2$ : cărbune asupra eliminării Cu (II) din soluții apoase a fost studiat. Materialul optim a fost obținut în următoarele condiții: temperatura de activare de 500 °C, timpul de activare de 1,71 h și raportul de impregnare de 1,04, ceea ce a condus la o eficiență de îndepărtare a Cu (II) de 33.9%.

Acharya et al. [174] au studiat îndepărtarea Pb (II) folosind materialul obținut prin activarea lemnului cu  $ZnCl_2$  cu un raport de impregnare de 3:1, temperatura de activare de 439 °C și timpul de activare de 40 de minute. Eficiența maximă de îndepărtare a Pb (II) folosind adsorbantul obținut a fost de 97,7% la doza de adsorbant de 5 g/L, pH=6,5 la o concentrație inițială de 20 mg/L.

#### 4.3.1.2. Adsorbantă pe bază de zeolit

Zeoliții sunt alumino-silicați cristalini care pot apărea în mod natural sau pot fi produși industrial pe scară largă. Structura lor rezultă din încatenarea tridimensională a unor unități primare de formă tetraedrică, având în vârfuri atomi de oxigen, iar în centru atomi de siliciu sau aluminiu. Gruparea spațială a unităților primare formează structuri caracteristice, care cuprind pori, canale și cavități interioare, de unde și denumire de *cristale poroase*. Structura poroasă conferă zeoliților proprietăți adsorbante și de schimb ionic, ce îi fac potriviți pentru eliminarea metalelor grele din efluenții apelor uzate [175].

Clinoptilolitul este cel mai abundent zeolit natural și s-a constatat că elimină eficient metale grele datorită capacității sale de schimb ionic. Seria de selectivitate a clinoptilolitului sub formă de sodiu pentru diverși ioni ai metalelor grele este următoarea:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{6+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$  [176].

#### 4.3.1.3. Adsorbantă pe bază de materiale argiloase

Există trei grupe principale de argile: caolinul, smectita și mica. Printre ele, bentonita are cea mai mare capacitate de schimb cationic, este extrem de selectivă, regenerabilă și s-a dovedit a fi de 20 de ori mai ieftină decât cărbunele activ [177].

Bertagnolli et al. [178] au studiat eliminarea cuprului folosind bentonita obținută prin calcinare la 400-500 °C obținând o capacitate maximă de 11,89 mg/g. Totodată, Jiang et al. [179] au folosit caolinul pentru îndepărtarea  $Pb^{2+}$  dintr-o matrice de apă uzată obținând o reducere de la 160 mg/L la 8 mg/L (eficiența de îndepărtare de 95%).

#### **4.3.1.4. Adsorbanti pe bază de materiale biomateriale**

Biosorbția metalelor grele din mediile acvatice este un proces relativ nou și promițător în îndepărtarea metalelor grele din apă. Avantajele majore ale biosorbției sunt eficacitatea ridicată a acestor materiale în adsorbția ionilor metalelor grele și utilizarea materialelor ieftine. Acest proces este potrivit în special pentru epurarea apelor uzate diluate. Adsorbții tipici pot fi obținuți din trei surse [152]:

- biomasa fără viață: scoarța, lignina, creveții, coajă de crab;
- biomasa algelor;
- biomasa microbiană: bacteriile, ciupercile și drojdia.

#### **4.3.1.5. Adsorbanti pe bază de deșuri solide industriale**

Deșeurile solide industriale au de asemenea capacitate de adsorbție și pot fi utilizate pentru adsorbția metalelor grele din apele uzate. Deșeurile sunt produse secundare iar reutilizarea lor reprezintă o parte importantă în managementul deșeurilor. Capacitatea de adsorbție a deșeurilor industriale ar putea fi crescută prin aplicarea unor modificări fizico-chimice. Exemple de astfel de deșuri sunt [152]:

- cenușa zburătoare;
- nămol din cuptoare de ardere;
- suspensii din deșuri;
- lignina;
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- nămol roșu;
- coji de cafea;
- deșuri din industria fabricării ceaiului;
- pulpă din sfeclă de zahăr.

#### **4.3.2. Adsorbanti neconvenționali bazați pe materiale nanostructurate**

În zilele noastre, o atenție considerabilă este acordată folosirii nanomaterialelor, deoarece acționează ca și adsorbanti utilizați în epurarea apelor uzate datorită suprafeței lor specifice și datorită disponibilității unui număr mare de grupe active ce permit legarea ionilor metalelor grele. Mai mult, adsorbții nanostructurați pot fi refolosiți și reciclați în mod repetat, ceea ce îi face rentabili și atractivi.

Dar totuși aceste materiale prezintă unele dezavantaje precum modul lor de eliminare după procesul de epurare și totodată prezintă o capacitate scăzută de regenerare [148, 180, 181]. Există preocupări pentru rezolvarea problemelor semnalate, prin funcționalizarea acestui tip de adsorbanti. Aceasta implică acoperirea lor cu materiale anorganice, polimeri, carbon, biomolecule etc. Funcționalizarea adecvată a suprafeței îmbunătățește capacitatea de adsorbție și asigură o separare mai facilă [148]. În prezent, există o tendință din ce în ce mai mare de a utiliza materiale nanostructurate, cum ar fi fullerenele [182] și în special nanotuburile de carbon [183] și grafenul [184].

#### 4.4. Cenușa din nămolul de epurare

Un alt adsorbant folosit pentru eliminarea metalelor grele din apele uzate este cenușa obținută prin incinerarea nămolului provenit de la stațiile de epurare municipale. Această abordare oferă o nouă perspectivă asupra managementul acestui deșeu în loc de depozitarea directă sau re folosirea ca și material de construcție.

În prezent există puține studii care au folosit cenușa ca și adsorbant în eliminarea metalelor grele din apele uzate. Wang et al. au studiat folosirea cenușii provenită din Hong Kong pentru eliminarea Pb [185], Cu, Cd, Zn [186, 187] din ape uzate.

În urma studiului, Wang et al. [185] au arătat că adsorbția Pb (II) de către cenușa a fost dependentă de puterea ionică și independentă de pH-ul inițial (3,00-6,00). Adsorbția Pb (II) a fost rapidă și eficientă. Izoterma a urmat modelul Langmuir, iar capacitățile maxime de adsorbție Pb (II) au atins 58,28, 60,06 și 62,42 mg/g la 298, 308 și 318 K. Acest lucru arată o natură endotermă și spontană a procesului de adsorbție. Analiza structurală și SEP au confirmat mecanismul posibil de adsorbție a Pb (II) de către cenușa. Acesta a inclus în principal schimbul ionic, procesul de precipitare și complexare (figura 4.1). În general, Wang et al. au demonstrat că cenușa poate fi utilizată ca și adsorbant eficient pentru eliminarea Pb (II) în apele uzate.

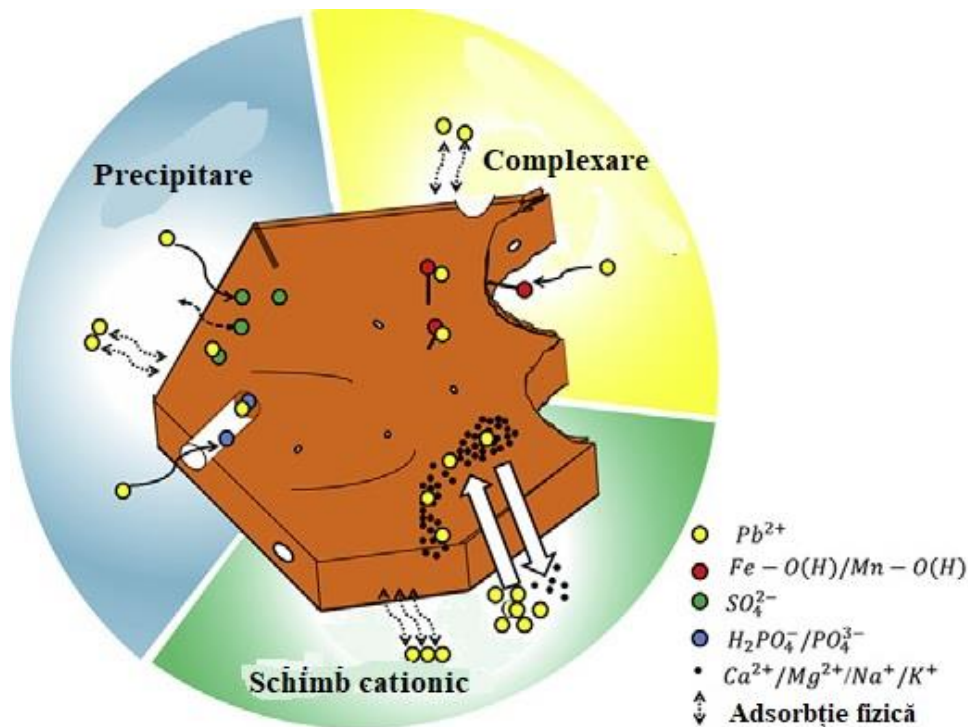


Figura 4.1. Mecanismul de adsorbție al cenușii în procesul de îndepărtare al Pb (II) [38]

În alt studiu elaborat de Wang et al. [186], s-a demonstrat că pH-ul inițial al soluției a fost crucial în determinarea capacității de adsorbție a cenușii, iar maximum de adsorbție a Cd (II), Cu (II) și Zn (II) a avut loc la pH=6,00. Adsorbția metalelor grele țintă a fost foarte rapidă în timpul celor 15 minute atât în sistemul singular cât și în cel binar. Cu toate acestea, timpul pentru atingerea echilibrului a fost mai mare în prezența ionilor metalici competitivi.

Procesul de adsorbție a fost cel mai bine descris de modelul Freundlich în sistemul metalic singular, iar capacitățile maxime de adsorbție pentru Cu (II), Cd (II) și Zn (II) au fost estimate a fi 0,13, 0,11 și 0,06 mmol/g cenușă. Prezența ionilor metalici coexistenți au redus capacitățile de adsorbție ale metalelor țintă. Afinitatea cenușii față de metalele țintă a urmat ordinea Cu (II) > Cd (II) > Zn (II). Principalul mecanism de adsorbție a metalelor grele de către cenușă a fost schimbul cationic.

## 4.5. Strategii de evaluare a procesului de adsorbție

Pentru a determina condițiile operaționale optime necesare eliminării metalelor grele prin procesul de adsorbție la scară completă, este necesar evaluarea rezultatele experimentelor de adsorbție din punct de vedere al cineticii și al echilibrului.

### 4.5.1. Cinetica procesului de adsorbție

Cinetica de adsorbție descrie viteza procesului. Viteza procesului de adsorbție poate fi descrisă de diferite modele cinetice în funcție de viteza de adsorbție a solvatului și concentrația reactanților. Cele mai utilizate modele cinetice pentru a investiga viteza procesului de adsorbție sunt: modelul cinetic de pseudo-ordin-întâi, modelul cinetic de pseudo-ordin-doi și modelul de difuzie intraparticulă [148].

Formele lineare ale ecuațiilor de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin-întâi și modelul cinetic de pseudo-ordin-doi pot fi exprimate ca și în ecuația 4.1 și ecuația 4.2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (4.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2),$$

unde  $q_t$  este capacitatea de adsorbție la momentul  $t$ ,  $q_e$  este capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g),  $k_1$  și  $k_2$  sunt constantele de viteză a modelului de pseudo-ordin-întâi ( $\text{min}^{-1}$ ) și respectiv a modelului de pseudo-ordin-doi iar  $t$  este timpul de contact (min). Pentru modelul de pseudo-ordin-întâi,  $k_1$  și  $q_t$  pot fi determinate din panta și ordonata la origine a graficului  $\ln(q_e - q_t)$  în funcție de  $t$ . Pentru modelul de pseudo-ordin-doi, valorile  $k_2$  și  $q_e$  pot fi calculate din dependența grafică a funcției  $t/q_t$  în funcție de  $t$  cu ajutorul pantei și ordonatei la origine [148].

Modelul de difuzie intraparticulă se bazează pe teoria lui Weber și Morris [188]. Aceștia descriu procesul de adsorbție în mai mulți pași care implică

transportul moleculelor adsorbatului de la faza de soluție la suprafața moleculelor adsorbantului, care mai apoi este urmată de transferul moleculelor în interiorul porilor solizi. Ecuația liniară pentru acest model este prezentată în ecuația 4.3:

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} + C \quad (4.3),$$

unde  $q_t$  este capacitatea de adsorbție la momentul  $t$ ,  $t^{1/2}$  este timpul de înjumătățire în secunde,  $k_{in}$  ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ) este constanta de viteză a difuziei intraparticulare și  $C$  este grosimea stratului de delimitare. Valorile lui  $k_{in}$  și a lui  $C$  sunt obținute din panta și ordonata la origine a graficului liniar  $q_t$  în funcție de  $t^{1/2}$ .

#### 4.5.2. Izoterme de adsorbție

Izotermele de adsorbție corelează procesul de adsorbție a ionilor metalelor grele cu concentrațiile acestora la temperatura constantă. Pentru a caracteriza mecanismul de adsorbție, se folosesc izoterme de adsorbție Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich.

Modelul Langmuir prezintă adsorbția într-un singur strat a solvatului pe suprafața adsorbantului cu un număr fix de situri de adsorbție și cu o afinitate echivalentă a moleculelor adsorbite. Forma liniară a acestui model utilizat este dată de ecuația 4.4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.4),$$

unde  $q_m$  reprezintă capacitatea maximă de adsorbție a adsorbantului ( $\text{mg/g}$ ),  $C_e$  este concentrația la echilibru ( $\text{mg/L}$ ),  $q_e$  reprezintă cantitatea de metal adsorbit ( $\text{mg/g}$ ) și  $K_L$  reprezintă constanta Langmuir. Cei doi parametri ( $K_L$  și  $q_m$ ) ar putea fi determinați din graficul liniar al  $C_e/q_e$  în funcție de  $C_e$ .

Modelul Langmuir nu oferă nicio informație despre adsorbția eterogenă și despre rugozitatea suprafeței adsorbantului. Cu toate acestea, modelul Freundlich descrie adsorbția în multistrat și grosimea suprafeței adsorbantului (energii de adsorbție neuniforme). Forma liniară a acestui model poate fi descrisă de ecuația 4.5:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4.5),$$

unde  $1/n$  și constanta Freundlich  $k_F$  reprezintă parametrii izotermei Freundlich și ar putea fi determinați din graficul liniar al  $\ln(q_e)$  în funcție de  $\ln(C_e)$ .

Izoterma Temkin presupune scăderea liniară a căldurii procesului de adsorbție pentru moleculele adsorbatului cu creșterea acoperirii datorită interacțiunilor adsorbant-adsorbat. Mai mult, descrie o distribuție constantă a energiilor de legătură până la o energie maximă de legătură. Izoterma Temkin este descrisă de ecuația 4.6:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \ln k_T + \frac{R \cdot T}{b} \ln(C_e) \quad (4.6),$$

unde  $k_T$  este constanta de echilibru Temkin ( $\text{L/g}$ ) și  $b$  este constanta căldurii de adsorbție. Acestea pot fi determinate din dependența liniară  $q_e$  în funcție de  $\ln(C_e)$ .



Modelul Dubinin– Radushkevich consideră că mecanismul de adsorbție implică o distribuție energetică după modelul lui Gauss pe o suprafață eterogenă. Această izotermă consideră că defectele de curbură ale suprafeței adsorbantului joacă un rol important în procesul de adsorbție deoarece suprafețele plane permit mai multor atomi să se apropie de suprafață și să crească rata de adsorbție. Ecuațiile 4.7 și 4.8 descriu izoterma Dubinin– Radushkevich:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_{ad} \cdot \varepsilon^2 \quad (4.7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (4.8),$$

unde  $q_m$  (mg/g) și  $K_{ad}$  (constanta Dubinin– Radushkevich, mol<sub>2</sub>/KJ<sub>2</sub>) ar putea fi determinate din panta și ordonata la origine a graficului  $\ln(q_e)$  în funcție de  $\varepsilon^2$ .

## 4.6. Factori ce influențează procesul de adsorbție

Factorii care influențează procesul de adsorbție sunt: pH-ul, doza de adsorbant, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială de ioni metalici.

### 4.6.1. Influența pH-ului

pH-ul este un parametru cheie al procesului de adsorbție, influențând în mod deosebit capacitatea de adsorbție. Prin urmare, este necesar să se investigheze efectul său asupra îndepărtării ionilor metalici [148]. La un pH scăzut, repulsiile electrostatice între părțile funcționale protonate de pe suprafața adsorbantilor și cationii metalici împiedică adsorbția acestora. [189].

Diverse alte studii din literatura de specialitate au demonstrat de asemenea că adsorbția ionilor metalelor grele este favorizată de un pH moderat, mai degrabă decât valori mai mici ai pH-ului. De exemplu, adsorbția Pb (II) și Cu (II) pe suprafața nanofibrelor de chitosan/TiO<sub>2</sub> a atins valorile maxime la pH de 6,0, iar cele mai mici valori au fost obținute la valori de 2,0 și 4,0 [190].

La un pH mai mic există o creștere a siturilor de adsorbție care poartă sarcină pozitivă, ceea ce conduce la creșterea forțelor repulsive dintre suprafața adsorbantului și ionii metalici încărcăți pozitiv și astfel scade adsorbția ionilor metalici. La un pH mai mare, se formează complexe ale hidroxizilor ionilor metalici care distrug suprafața adsorbantului și astfel acest lucru duce la blocarea unor situri active.

### 4.6.2. Influența dozei de adsorbant

Doza de adsorbant joacă un rol important în procesul de adsorbție. Capacitatea de adsorbție depinde de numărul de centri de adsorbție care crește odată cu creșterea dozei de adsorbant. Pe de alta parte, cu creșterea dozei de

adsorbant, suprafața de adsorbție poate să scadă, posibil ca efect al aglomerării particulelor.

Există numeroase studii în literatura de specialitate care demonstrează influența dozei adsorbantului asupra procesului de îndepărtare a ionilor metalelor grele din apele uzate. De exemplu, doza optimă de nanofibre de chitosan funcționalizat cu  $\text{TiO}_2$  a fost de 2 g/L pentru adsorbția ionilor de Pb (II) și Cu (II). S-a observat că la doze mai mari, aglomerarea adsorbantului determină dezactivarea parțială a suprafețelor din nanofibră, însoțită de reducerea semnificativă a capacității de adsorbție.

#### **4.6.3. Influența timpului de contact**

Timpul de contact dintre soluția ce conține ioni metalici și adsorbânți joacă un rol major din punct de vedere economic în procesul de tratare a apelor uzate. S-a observat că, odată cu creșterea timpului de contact, crește eficiența procesului. Mai mult, eficiența eliminării este rapidă în faza inițială, după care crește lent [148].

#### **4.6.4. Influența temperaturii**

Temperatura soluției este de asemenea un parametru esențial în procesul de adsorbție. În general, creșterea inițială a temperaturii reduce vâscozitatea soluției, ceea ce duce la îmbunătățirea vitezei de difuzie a moleculelor de adsorbție pe suprafața adsorbantului și duce la o eficiență crescută în procesul de eliminare a metalelor grele.

Schimbarea ulterioară a temperaturii poate afecta procesul de adsorbție în două moduri diferite. Capacitatea de adsorbție scade odată cu creșterea temperaturii pentru un proces exotermic, în timp ce crește în cazul unui proces endotermic. Mai mult, studiul de temperatură al unui proces de adsorbție oferă informații semnificative cu privire la diverși parametri termodinamici, respectiv energia standard Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) și entropia ( $\Delta S$ ) care însoțesc adsorbția [148].

Spre exemplu, capacitatea de adsorbție a Pb (II) pe suprafața unor nanoparticule de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a crescut cu creșterea temperaturii, aspect ce poate fi atribuit creșterii mobilității ionice, respectiv creșterii numărului de ioni care interacționează cu centri activi ai adsorbantului [191].

#### **4.6.5. Influența concentrației inițiale de ioni metalici**

Concentrația inițială a soluției influențează atât capacitatea de adsorbție dezvoltată de materialul adsorbant cât și randamentul (eficiența) de eliminare a ionilor metalici. Capacitatea de adsorbție crește cu creșterea concentrației inițiale a soluției. Pe de altă parte, eficiența eliminării ionilor metalici scade. [148].

La o concentrație inițială mică, un număr mai mic de ioni metalici vor fi disponibili pentru adsorbție, ceea ce conduce la atingerea unei capacități de adsorbție mai mici pentru o durată a procesului dată. La o concentrație inițială mare, numărul de ioni disponibili pentru adsorbție crește, ceea ce va determina o capacitate de adsorbție mai mare pentru aceeași durată a procesului.

## 5. MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

### 5.1. Motivația temei de cercetare

Subiectul tezei de doctorat are la bază o realitate alarmantă determinată de o acumulare a deșeurilor provenite de la stațiile de epurare municipale – **nămolul**, ca o consecință a unui management necorespunzător de gestionare al acestui deșeu. Acest aspect, coroborat cu constrângerile de ordin legislativ la nivelul Uniunii Europene privind gestionarea nămolurilor provenite din stațiile de epurare, justifică cercetările axate pe dezvoltarea unor metode alternative de management al nămolurilor ce vizează valorificarea acestor deșeuri.

Eforturile remarcabile depuse pentru dezvoltarea unui management ce implică recuperarea unor elemente valoroase din nămoluri, respectiv de reutilizarea nămolurilor în alte activități industriale, se regăsesc în amploarea cercetărilor axate pe dezvoltarea unor noi tehnici și procese de gestionare al nămolului. Una dintre metodele de management al nămolului la nivelul Uniunii Europene o reprezintă incinerarea acestuia, în cele din urmă rezultând alt deșeu – **cenușa**. Prin urmare, dezvoltarea unor procese/tehnici calitative și fiabile din punct de vedere economic constituie parte integrantă a strategiilor managementului integrat al gestionării cenușii provenite prin incinerarea nămolurilor de la stațiile de epurare orășenești.

Este important de precizat faptul că etapele gestionării acestui deșeu necesită un management bine pus la punct, prin urmare strategiile de gestionare a cenușii trebuie să fie adaptate principalului concept al Comisiei Europene de "**reducere, reutilizare și reciclare**". Dezvoltarea unor tehnologii ce vizează utilizarea cenușii în alte procese industriale trebuie să țină cont de:

- asigurarea unor parametri de calitate corespunzători legislației în vigoare;
- asigurarea unei eficiențe cât mai ridicate;
- viabilitatea tehnico-economică;

### 5.2. Scopul și obiectivele tezei

Teza de doctorat are ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor procese de reutilizare și valorificare a cenușii obținută prin incinerarea nămolului provenit de la stația de epurare din Deta.

Cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat s-au dezvoltat pe trei direcții, pentru care s-au formulat următoarele obiective specifice:

- A. Valorificarea fosforului din cenușa provenită din nămolul de epurare cu obținere de struvit.

*Obiective specifice:*

- ✓ Caracterizarea structurală și morfologică a cenușii;
- ✓ Stabilirea parametrilor operaționali (tipul de acid, concentrația inițială a soluției acide, raportul lichid:solid) și de control al

- procesului de extracție (concentrația fosforului în soluția de extracție, pH-ul soluției acide);
- ✓ Evaluarea eficienței procesului de extracție a fosforului în sistem singular și dual;
  - ✓ Evaluarea statistică a datelor;
  - ✓ Sinteză struvitului la diferite rapoarte Mg:P și N:P și la diferite pH-uri;
  - ✓ Caracterizarea structurală și morfologică a produsilor sintetizați.
- B. Valorificarea cenușii în sinteza fertilizatorilor vitroși.
- Obiective specifice:*
- ✓ Caracterizarea structurală și morfologică a cenușii utilizată în sinteza fertilizatorilor vitroși;
  - ✓ Sinteză fertilizatorilor vitroși prin adaos de cenușă în diferite proporții;
  - ✓ Evaluarea activității chimice a sticlelor obținute;
  - ✓ Aplicarea fertilizatorilor vitroși pe o cultură de orz și evaluarea eficacității acestora.
- C. Aplicarea cenușii ca material adsorbant în tratarea avansată a efluenților reziduali cu conținut de metale grele (Pb (II), Cu (II)).
- Obiective specifice:*
- ✓ Stabilirea parametrilor operaționali (pH-ul inițial, doza de adsorbant, timpul de contact, concentrațiile inițiale ale soluțiilor cu conținut de Pb și Cu) și de control al procesului de extracție (concentrațiile reziduale ale Pb și Cu, pH-ul final);
  - ✓ Evaluarea performanțelor procesului de adsorbție atât în sistem singular cât și în sistem binar;
  - ✓ Caracterizarea structurală și morfologică a cenușii după adsorbția ionilor de Cu și Pb;
  - ✓ Evaluarea mecanismului de adsorbție și al performanței procesului.

Toate aceste obiective specifice pe care se dezvoltă direcțiile de cercetare propuse, reprezintă un mod original și inovativ de abordare în domeniul managementului cenușii. Rezultatele obținute vor sta la baza identificării unor tehnologii de gestionare al acestui deșeu.

## PARTEA 2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

### 6. EXTRAȚIA FOSFORULUI DIN CENUȘĂ

#### 6.1. Introducere

Funcționarea stațiilor de epurare orășenești are loc cu producere de deșeuri, principalul produs rezidual fiind nămolul. În cursul procesului de epurare, poluanții din faza apoasă sunt transferați în nămol, așa încât nămolul rezidual are încărcare organică mare, conține germeni patogeni și metale grele provenite de la unitățile industriale care deversează apele uzate în stațiile de epurare. Alături de substanțe organice, nămolul conține elementele nutritive de bază – fosfor, azot, potasiu, caracteristici care îl recomandă ca îngrășământ organic. Prelucrarea și valorificarea nămolurilor prin procese care sunt economice și nepoluante pentru mediul înconjurător prezintă o mare importanță pentru autoritățile locale și industrie. În cadrul Uniunii Europene, directivele care susțineau depozitarea acestui deșeu, au fost înlocuite cu directive care promovează metode de stabilizare a nămolului și de reciclare a acestuia [192-195].

Din cauza naturii voluminoase a nămolului, procesele care se folosesc pentru reducerea de volum și care sunt cel mai adesea folosite în tratarea nămolurilor sunt: îngroșarea, deshidratarea, condiționarea și uscarea [196-198]. Eliminarea apei din nămoluri îmbunătățește eficiența proceselor de tratare ulterioare, reduce volumul de stocat și scade costurile de transport.

Pentru inhibarea, reducerea sau eliminarea mirosurilor neplăcute și a reducerii potențialului patogen se impune stabilizarea nămolului. Stabilizarea se realizează prin procedee fizico-chimice (oxidare chimică a materiilor volatile, tratare cu reactivi chimici) și procedee biologice (fermentare anaerobă și aerobă) [199-201]. Procedeele termice constituie o altă modalitate de distrugere a materiei organice din nămoluri. Incinerarea nămolurilor se aplică la scară industrială și prezintă avantajul utilizării căldurii recuperate ca suport pentru procesul de incinerare [192]. Gazeificarea și piroliza sunt procedee moderne de prelucrare termică, care sunt studiate și aplicate la scară pilot, constituind totodată alternativa la incinerare [202].

Coincinerarea se practică atunci când puterea calorifică a nămolului nu este destul de ridicată, acesta combinându-se cu alte deșeuri cum sunt anumite deșeuri municipale [192, 203]. Vitrificarea este alt proces termic prin care la temperaturi foarte ridicate nămolul este transformat într-un material vitros, iar substanțele toxice organice sunt îndepărtate [192, 204].

Recuperarea și valorificarea elementelor nutritive din nămol, cu precădere a fosforului constituie o altă cale de gestionare a acestui deșeu [205-207].

Pe lângă faptul că fosforul este un element esențial pentru toate organismele vii, el prezintă un rol important pentru agricultură și industrie [208-210]. Importanța recuperării lui este cu atât mai mare cu cât se cunoaște că fosforul este

o resursă neregenerabilă, prognozele indicând epuizarea acestora în următorii 50-100 de ani [211, 212].

O metodă simplă de a utiliza fosforul din nămol consta în aplicarea cenușii rezultate din ardere directă ca și îngrășământ, dar care prezintă dezavantajul introducerii metalelor grele în sol [213]. O altă metodă larg cercetată în literatură este recuperarea fosforului din cenușa obținută din nămol [214-216]. Principalele metode studiate au fost extracția pe cale umedă utilizând acizi anorganici [217] sau organici [218], baze și agenți de chelare [216-219], metoda termochimică [220] și prin electrodializă [221].

Obiectivul acestui studiu a constat în evaluarea eficienței de extracție a fosforului din cenușa obținută din nămolul provenit de la o stație de epurare municipală, utilizând ca agenți de extracție doi acizi anorganici și un acid organic. Au fost investigate efectul naturii și a concentrației acizilor de extracție, și de asemenea efectul raportului L:S. Ca și element de noutate care nu a fost studiat în literatura de specialitate, îl reprezintă utilizarea modelelor complexe de extracție a fosforului utilizând combinații de acizi (combinație de acid sulfuric cu acidul citric).

## 6.2. Materiale și metode

Nămolul folosit în studiu a fost prelevat de la stația de epurare orășenească din Deta, județul Timiș, România. Nămolul a provenit din treapta biologică de epurare a apelor municipale. Pentru reducerea umidității, acesta a fost supus unui proces de condiționare cu poliacrilamida cationică, proces în urma căruia nămolul a fost deshidratat și apoi filtrat. Nămolul a avut o umiditate de 76,95%, un conținut de 44,46% substanțe minerale și 55,54% substanțe volatile. După uscare la temperatura de 105 °C timp de 20 de ore, nămolul a fost calcinat la temperatura de 850 °C timp de 3 de ore, rezultând cenușa din prima șarjă. Cenușa a fost mojarată și sitată, fiind selectată pentru studiu fracția cu dimensiuni ale particulelor cuprinsă între 0,04 și 125 μm.

Acidul clorhidric (HCl, 37%), acidul sulfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acidul azotic (HNO<sub>3</sub>) au provenit de la firma Merck. Acidul citric a provenit de la firma VWR Chemicals. Molibdatul de amoniu și metavanadatul de amoniu au provenit de la firma Merck. Substanța cu care s-a ridicat curba de calibrare în vederea determinării fosforului a fost sarea de dihidrogenfosfat de potasiu de la firma Merck, iar verificarea curbei de calibrare s-a făcut cu o soluție standard de fosfat care provine tot de la firma Merck. Apa utilizată în experimente a fost bidistilată și ultrapură.

Pentru determinarea fosforului total inițial și a conținutului de metale din cenușă, cca. 0,25 g probă a fost mineralizată utilizând 7 mL HCl 36% și 22 mL HNO<sub>3</sub> 65%. Amestecul a fost supus fierberii până aproape de sec, după care amestecul a fost răcit, filtrat și apoi diluat la balon cotat de 200 mL cu apă distilată. Concentrația fosforului total a fost determinat conform metodei EPA 4500-P C. [222], iar concentrația metalelor a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică.

Pentru experimentele de extracție a fosforului au fost utilizați doi acizi anorganici (acid clorhidric, acid sulfuric) și un acid organic (acid citric). Experimentele au fost realizate, cu fiecare acid în parte, dar și în sistem complex (combinație de acid anorganic cu acid organic).

În vederea stabilirii condițiilor optime de extracție a fosforului, au fost studiate influența tipului și a concentrației acidului de extracție cât și influența raportului lichid:solid asupra randamentului de extracție. În acest scop, cantități

bine determinate de cenusa au fost contactate cu volume de acid care sa asigure valori ale raportului lichid:solid cuprinse intre 20:1 si 100:1 mL/g.

Probele au fost agitate magnetic la viteză constantă timp de 15 minute și apoi centrifugate (3500 rpm, timp de 10 minute). Conținutul fosforului din centrifugat a fost analizat utilizând metoda EPA 4500-P C [222].

Pentru fiecare determinare a fost calculat randamentul de extracție cu ajutorul ecuației 6.1:

$$\eta (\%) = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (6.1),$$

unde  $\eta$  reprezintă randamentul de extracție (%),  $C$  reprezintă concentrația fosforului din proba în care a avut loc extracția, iar  $C_0$  reprezintă concentrația inițială a fosforului.

Experimentele complexe de extracție s-au realizat în aceleași condiții de agitare și timp de extracție, utilizând combinații de acid citric și acid sulfuric de diferite concentrații și în raporturi diferite, păstrând constant raportul solid:lichid pentru concentrații date ale acizilor. Toate experimentele de extracție s-au realizat în duplicat, fiind luată în considerare media aritmetică a valorilor obținute în urma analizelor.

Înainte de desfășurării lucrării, s-a documentat un plan de asigurare a calității rezultatelor care a constat în folosirea de diagrame de control Shewhart, probe duble executate pe eșantioane diferite și probele de control de concentrații diferite.

Rezultatele care se obțin în condiții presupus identice nu conduc în general la rezultate identice datorită erorilor aleatoare care apar pe parcursul procesului de analiza [223].

**Incertitudinea extinsă** ( $U_R$ ) asigură un interval în care se presupune, cu un înalt nivel de încredere, că se găsește valoarea măsurandului.  $U_R$  se obține multiplicând **incertitudinea standard compusă** ( $u_R$  – care este o abatere standard estimată, egală cu radicalul pozitiv din varianța obținută prin componerea tuturor componentelor incertitudinii) cu un **factor de extindere k**. Alegerea factorului  $k=2$  se bazează pe un nivel de încredere de 95%. [223]

Atunci când se examinează două rezultate de încercare singulare, obținute în condiții de repetabilitate și de eșantioane diferite trebuie realizată comparația cu următorul criteriu de acceptabilitate a rezultatelor a 2 măsurători și calculul medii aritmetice a celor două valori. [224]

Incertitudinea extinsă ( $U_R$ ) este de 10% pentru  $k=2$  (95% nivel de încredere). Incertitudinea ( $u_R$ ) așa cum se deduce din ecuația 2 este de 5%.

$$U_R = 2 \cdot u_R \quad (6.2)$$

Pentru două valori determinate experimental,  $R_1$  și  $R_2$ , incertitudinea combinată ( $u_D$ ) respectiv incertitudinea extinsă ( $U_D$ ) sunt calculate conform ecuațiilor (6.3) și (6.4).

$$u_D = \sqrt{u_{R1}^2 + u_{R2}^2} \quad (6.3)$$

$$U_D = 2 \cdot \sqrt{u_{R1}^2 + u_{R2}^2} \quad (6.4)$$

,pentru  $k=2$  (95% interval de încredere)

Pentru ca cele două valori determinate experimental să fie acceptate, a fost impusă următoarea condiție:

$$D = |R_1 - R_2| \leq U_D \quad (6.5)$$

O altă metodă de prelucrare statistică a rezultatelor experimentale și totodată o metodă de evidențiere a preciziei rezultatelor a fost construirea diagramelor prin diferență. Primele 30 de probe duble au fost utilizate pentru construcția diagramei ca și pre-perioadă. Parametrii statistici determinați pe baza diferențelor ( $R_1-R_2$ ) în urma construcției pre-perioadei au fost media aritmetică a diferențelor ( $\bar{X}$ ) și deviația standard a diferențelor ( $s$ ). Pe baza parametrilor statistici s-au calculat următoarele limite și s-au reprezentat grafic în diagramă: UCL (Upper Control Limit:  $X + 3s$ ), UWL (Upper Warning Limit:  $X + 2s$ ),  $X + s$ ,  $X$ ,  $X - s$ , LWL (Lower Warning Limit:  $X - 2s$ ) și LCL (Lower Control Limit:  $X - 3s$ ). Mai apoi, diferențele dintre valori ( $R_1-R_2$ ) au fost înregistrate în diagramă și s-a studiat și interpretat poziționarea lor între limitele determinate.

De asemenea, ca o măsură suplimentară de asigurare a calității rezultatelor, cu fiecare serie de determinări s-au urmărit etaloane de control (materiale de referință certificate) care au fost interpretate statistic. S-a calculat media aritmetică ( $\bar{x}$ ), deviația standard ( $s$ ) și coeficientul de variație (ecuația 6.6).

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (6.6)$$

Analiza RX s-a efectuat folosind un difractometru Rigaku Ultima IV X-ray (40 kV, 40 mA) cu radiație  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm).

Spectrele FTIR s-au efectuat în domeniul 4000 la 400  $\text{cm}^{-1}$  folosind echipamentul Shimadzu IRPrestige-21 FTIR, cu o rezoluție nominală de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Proba de cenușă a fost pastilată cu KBr.

Pentru analiza probelor de cenușă prin microscopie electronică de transmisie, a fost necesară dispersarea de cenușii în etanol, urmată de depunerea unei picături de suspensie pe o grilă de cupru acoperită cu un film de carbon cu orificii. Tensiunea de accelerare folosită a fost de 200 KV. Imaginile TEM au fost înregistrate folosind softul Digital Micrograph, iar hărțile de distribuție elementală au fost obținute utilizând softul Esprit.

Concentrația metalelor s-a determinat prin spectrometrie de absorbție atomică folosind spectrometrul Perkin Elmer Analyst 800 și spectrometrul PinAAcle 900Z.

Concentrațiile fosforului și ale fierului au fost determinate prin spectrometrie de absorbție moleculară folosind spectometrele Hach Lange DR 3900 și DR 2800.

### 6.3. Caracterizarea cenușii – șarja 1

Din punct de vedere industrial, temperatura optimă de incinerare a nămolului este situată în intervalul 750–925 °C [227]. Pe baza acestor argumente, în studiile ulterioare a fost utilizată cenușa obținută prin calcinarea nămolului la 850 °C. Spectrul de difracție RX al cenușii obținute (figura 6.1) pune în evidență trei faze cristaline: dioxidul de siliciu, fosfatul de calciu și magneziu și maghemitul. Prin urmare, fosforul prezent în cenușă este legat sub formă de fosfat de calciu și magneziu.



O compoziție fazală similară a cenușii a fost raportată în literatură de specialitate [225, 226], evidențiind prezența cuarțului, hematitului și a diferiților fosfați. Asadar, spectru de raze X indică calitativ prezența fosforului în cenușă sub formă de  $\text{PO}_4^{3-}$  corespunzător compusului  $\text{Ca}_{10.1}\text{Mg}_{0.385}\text{O}_{28}\text{P}_7$ .

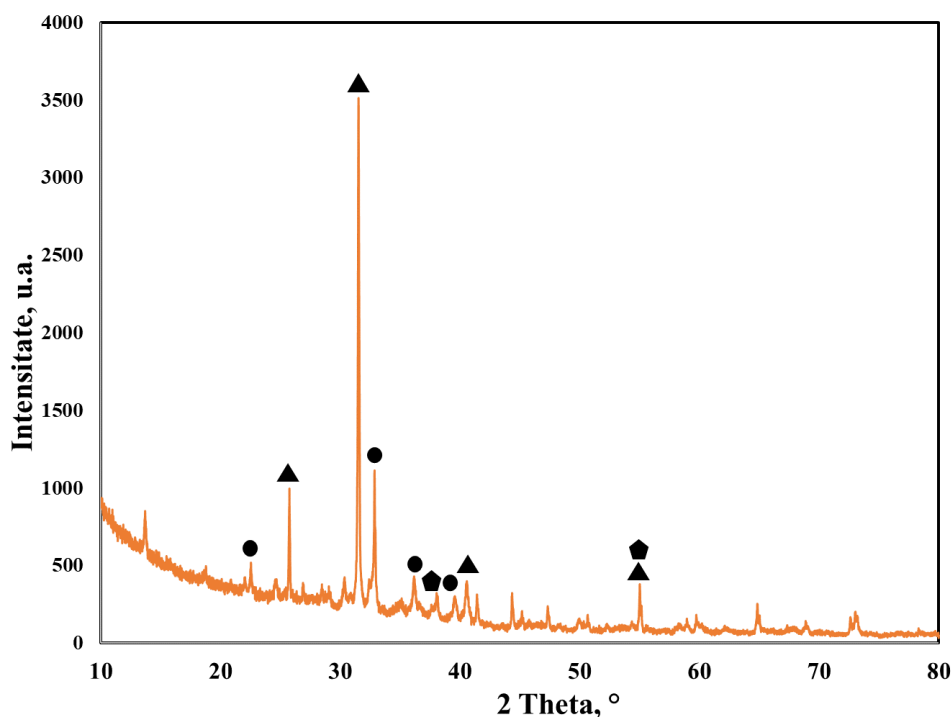


Figura 6.1. Difractograma RX ale cenușii obținută prin calcinare la 850 °C: ▲ -  $\text{SiO}_2$ , COD ID: 9009666; ● -  $\text{Ca}_{10.1}\text{Mg}_{0.385}\text{O}_{28}\text{P}_7$ , COD ID: 9012136; ◼ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , COD ID: 2101169

Compoziția chimică a cenușii este prezentată în tabelul 6.1. Din datele prezentate prin comparație cu compozițiile ale cenușilor din literatura de specialitate, se poate observa o variabilitate compozițională explicabilă prin natura și compoziția apei reziduale, care își pune amprenta pe calitatea nămolului, respectiv a cenușii. Principalele elemente prezente în cenușă sunt Ca, Fe, P și Al. În cenușa luată în studiu, concentrația P a fost de 42991 mg/kg, ceea ce înseamnă un procent masic de aproximativ 4,3%, respectiv 19,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Tabel 6.1. Compoziția chimică a cenușii

<b>Element</b>	<b>Compoziție cenușă luată în studiu – șarja 1 (mg/kg)</b>	<b>Compoziție cenușă după Hennes Herzel [5](mg/kg)</b>	<b>Compoziție cenușa după Oshita, K [7](mg/kg)</b>
P	42991	93700	88800
Ca	79825	114000	90300
Al	32775	67200	-
Fe	48804	58500	63500
K	15152	15000	19100
Cu	737	767	2510
Mn	1228	1190	-
Zn	1531	2330	6460
Pb	246	122.6	260
Cr	183	159	785
Ni	80.5	73.3	361
Cd	SLD	2.1	-
Na	14992	5300	8600
Mg	14274	16400	23000

Spectrul FTIR al cenușii este prezentat în figura 6.2 și cuprinde următoarele benzi de absorbție: banda de la  $3442\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor moleculelor de apă [227]; banda de la  $1041\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor grupărilor asimetrice  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ , Si-O-Si [228]; benzile cuprinse în domeniul  $690\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor simetrice Si-O-Si [227]; benzile cuprinse în domeniul  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor  $\nu_{\text{Fe-O}}$ ,  $\nu_{\text{Si-O}}$  [227, 228].

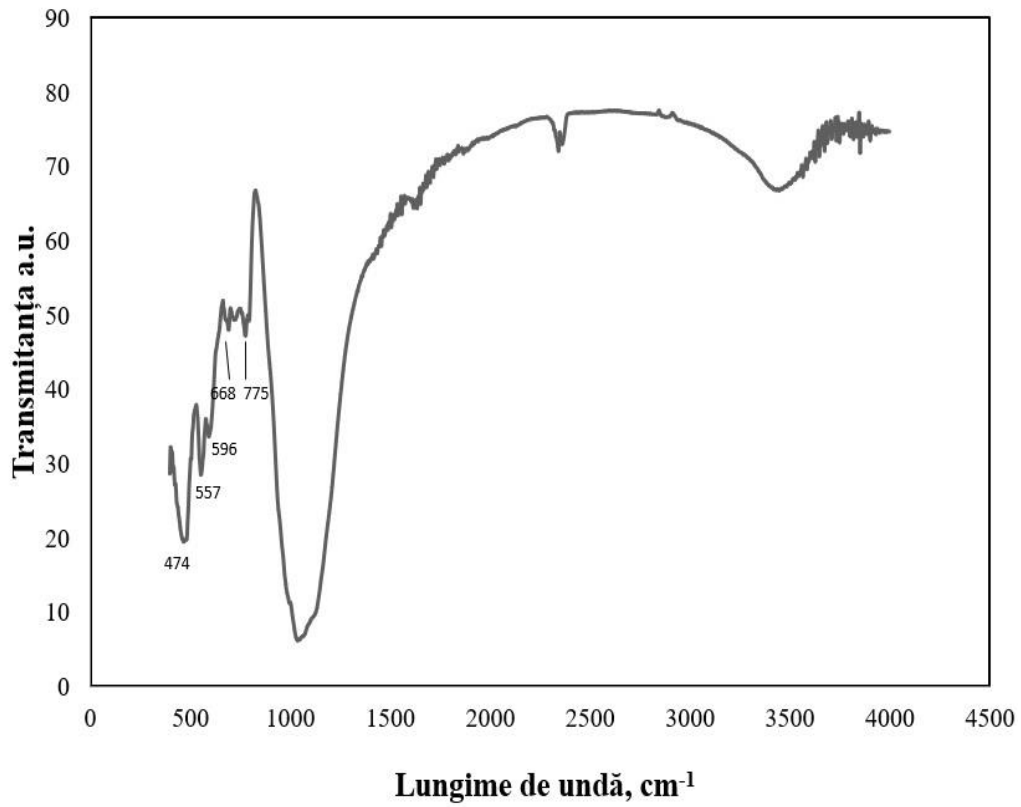
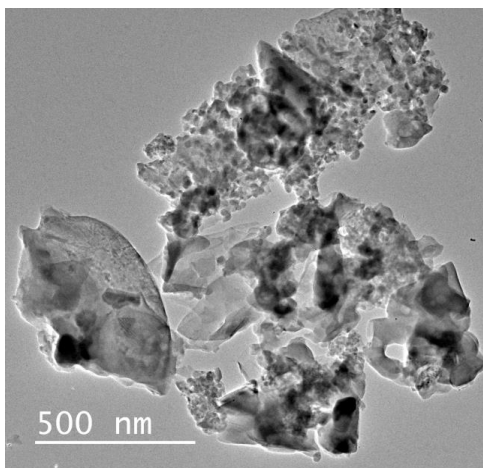
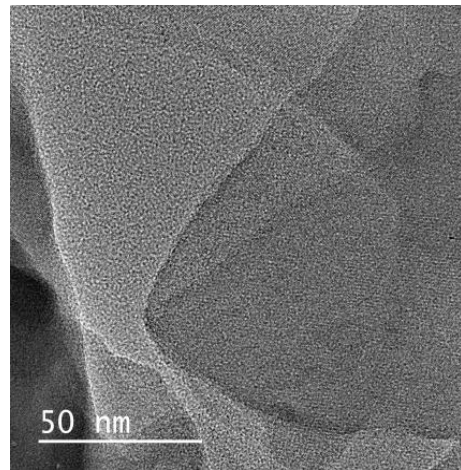


Figura 6.2. Spectrul IR al cenușii

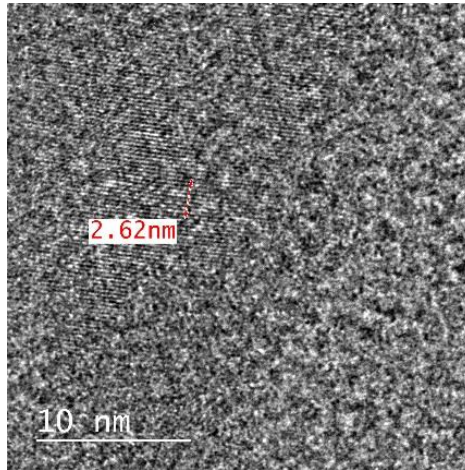
Imaginile TEM prezentate în figura 5.3 au fost studiate la diferite scări: 500 nm (figura 6.3 (a)), 200 nm (figura 6.3 (b)) și 50 nm (figura 6.3 (c)).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.3. Imagini TEM obtinute pe proba de cenușă:

a. structuri neregulate, b. structura pe care se observă mai multe particule, c. zonă amorfă

Tehnica mapping a fost folosită ca și o metodă de caracterizare structurală, care a evidențiat prin diferite culori prezența fosforului, oxigenului, calciului, magneziului, fierului și aluminiului, iar rezultatele sunt prezentate în figura 6.4. Figura 6.4 prezintă imaginea STEM înregistrată pe o zonă aleasă din proba de cenușă. Se poate observa că elementele principale rezultate din analiza chimică sunt uniform distribuite în structura cenușii. Prezența fosforului în concentrație ridicată și distribuția uniformă în structura cenușii, constituie premise ale posibilității de recuperare a acestuia.

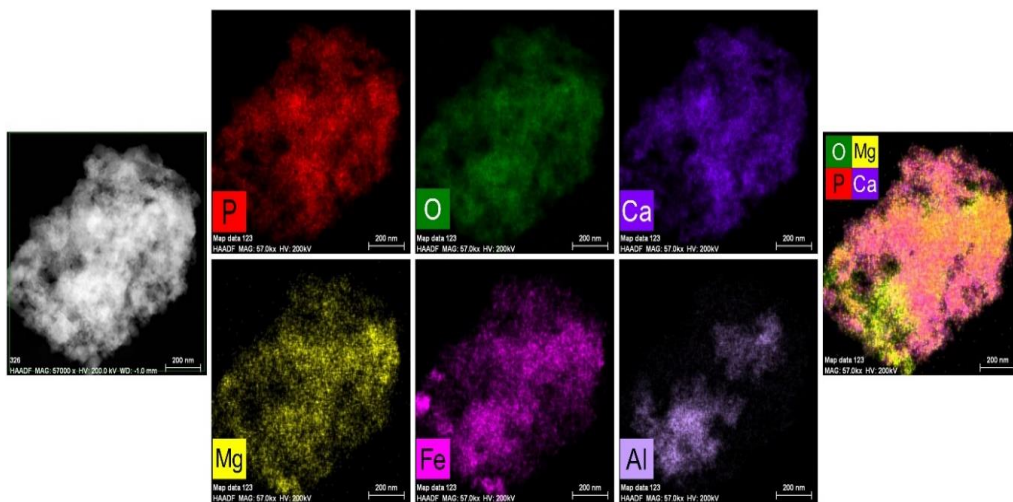


Figura 6.4. Imaginea STEM a cenușii luate în studiu

## 6.4. Studii de extracție a fosforului din cenușă

### 6.4.1. Extracții simple

În figurile 6.5 (a) și 6.6 (a) se prezintă influența raportului lichid:solid asupra eficienței de extracție a fosforului cu acid clorhidric, respectiv acid sulfuric. Evoluția concentrației fosforului în mediul acid este prezentată în figurile 6.5 (b) și 6.6 (b). Concentrația acizilor de extracție a variat de la 0,03 M la 0,20 M în cazul HCl, respectiv de la 0,03 M la 0,15 M în cazul H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

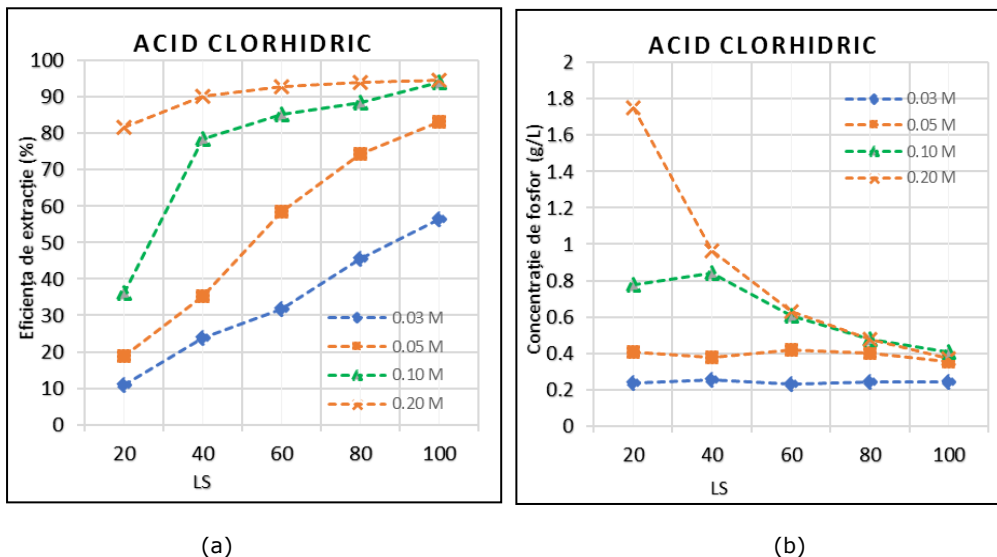


Figura 6.5. Extracția fosforului cu acid clorhidric după un timp de contact de 15 minute la diferite rapoarte L:S și la diferite concentrații ale acidului: (a) eficiența de extracție; (b) concentrația fosforului

Diagramele au pus în evidență creșterea randamentului de extracție cu creșterea concentrației acidului, respectiv cu creșterea raportului lichid:solid. De asemenea, influența raportului lichid:solid a fost mai semnificativă la concentrații mici ale acizilor de extracție.

La concentrații mai mari (0,20 M pentru HCl și respectiv 0,15 M pentru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), eficiențele de extracție ale fosforului au fost foarte apropiate, independente de raportul lichid:solid.

Randamentul maxim de extracție în cazul recuperării fosforului cu HCl a fost de 94,6% la o concentrație de 0,20 M și la un raport lichid:solid de 100:1. La extracția fosforului cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, randamentul maxim de extracție, de 96,3%, a fost atins la o concentrație mai mică (0,15 M) comparativ cu a HCl și pentru același raport lichid:solid de 100:1.

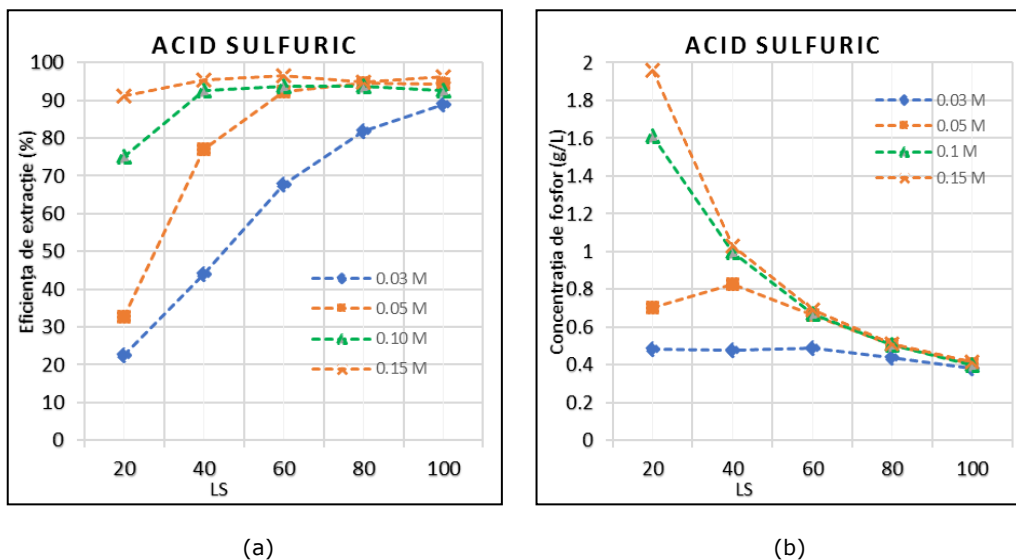


Figura 6.6. Extracția fosforului cu acid sulfuric după un timp de contact de 15 minute la diferite rapoarte L:S și la diferite concentrații ale acidului: (a) eficiența de extracție; (b) concentrația fosforului

Întrucât cu creșterea raportului lichid:solid peste 60:1 valorile eficienței de extracție a fosforului cu soluție HCl 0,20 M au fost foarte apropiate, acestea au fost identificate ca și condiții optime de extracție, eficiența atinsă fiind de 92,9%. Argumente similare au stat la baza identificării condițiilor optime de extracție cu soluțiile de  $H_2SO_4$ . La o concentrație a soluției de  $H_2SO_4$  de 0,10 M și pentru raportul lichid:solid de 40:1, eficiența extracției a fost de 92,5%, apropiată de concentrația de 0,15 M și același raport lichid solid 40:1.

Evaluarea comparativă a eficiențelor de extracție a fosforului cu cei doi acizi anorganici, indică faptul că și la concentrații mici, extracția cu acid sulfuric conduce la randamente de extracție mai bune comparativ cu acidul clorhidric. Spre exemplu, la o concentrație a soluțiilor de 0,03 M și raport lichid:solid de 100:1 s-au obținut randamente de extracție de 56,5 % în cazul acidului clorhidric, respectiv de 89,0% în cazul acidului sulfuric. Pe de altă parte, odată cu creșterea concentrației și a raportului lichid:solid, diferența dintre randamentele de extracție obținute se atenuează, cu precizarea că totuși, randamentele de extracție obținute cu soluțiile de  $H_2SO_4$  sunt mai mari, comparativ cu soluțiile de HCl în aceleași condiții. Se poate concluziona că acidul sulfuric este un agent de extracție a fosforului mai eficient decât acidul clorhidric.

Întrucât literatura de specialitate [216] oferă date cu privire și la utilizarea acizilor organici în vederea extracției fosforului din nămolurile municipale, următorul pas a fost realizarea unor experimente de extracție, utilizând acidul citric ca agent de extracție. În figura 6.7 se prezintă dependența eficienței de extracție de raportul lichid:solid, la diferite concentrații ale soluțiilor de acid citric. Având în vedere faptul că acizii organici sunt acizi slabi, au fost utilizate soluții cu concentrații mai mari comparativ cu a acizilor anorganici: 0,10 M, 0,20 M, 0,30 M și 0,40 M.

S-a observat că eficiența de extracție a fosforului crește odată cu creșterea concentrației soluției de acid citric și de asemenea, cu creșterea raportului lichid:solid. Începând cu concentrația de 0,30 M și cu raportul lichid:solid de 60:1 se

atinge saturația, randamentul de extracție rămânând în jurul valorii de 88%. La concentrația de 0,40 M și raportul lichid:solid de 100:1, randamentul de extracție atinge 88,4%.

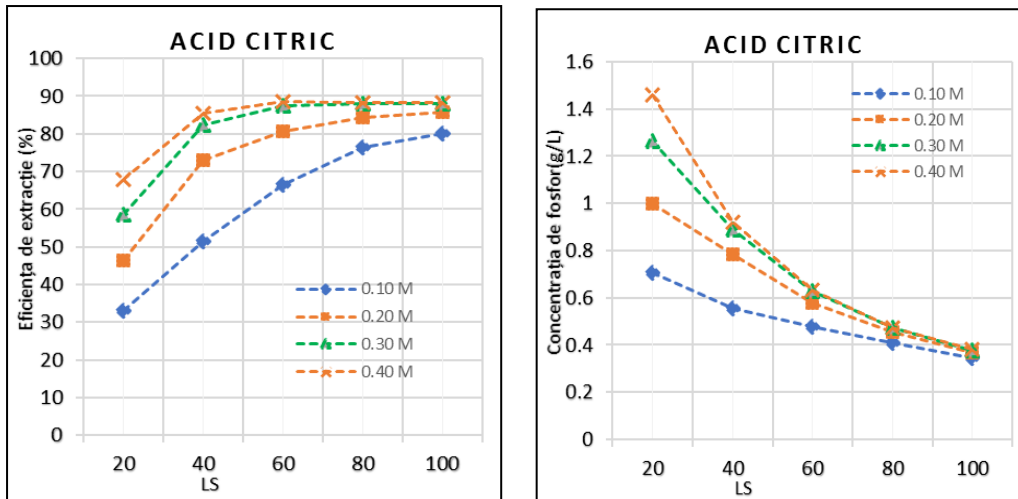


Figura 6.7. Extracția fosforului cu acid citric după un timp de contact de 15 minute la diferite rapoarte L:S și la diferite concentrații ale acidului: a) eficiența de extracție; b) concentrația de fosforului

În urma rezultatelor prezentate anterior, se poate concluziona că indiferent de tipul acidului, valori mai mici ale raportului LS au condus la concentrații mai ridicate ale fosforului în soluția de extracție. Comparând rezultatele pentru aceeași concentrație a acizilor luați în lucru (0,1 M), s-a observat că acidul sulfuric a determinat atingerea celei mai bune eficiențe de extracție. Acest lucru se explică prin tăria acidului și valorile corespunzătoare ale pH-ului (2,023 pentru acidul citric, 1,000 pentru acidul clorhidric și 0,699 pentru acidul sulfuric). O altă explicație este dată de faptul că acidul sulfuric este un acid diprotic în comparație cu acidul clorhidric care este monoprotic.

#### 6.4.2. Extracții în sistem dual

Așa cum s-a văzut din studiile de extracție prezentate, eficiențele de extracție a fosforului au fost mai ridicate în cazul folosirii acizilor anorganici. Pe de altă parte, acizii anorganici au un impact negativ asupra mediului, semnificativ mai mare decât acizii organici. Având în vedere aceste aspecte, experimentele ulterioare au vizat studiul unui proces de extracție complex, în care sunt utilizate combinații de acizi. Cum rezultatele extracției cu soluții de acid citric au indicat valori mici ale randamentului de extracție la rapoarte lichid:solid mici (eficiența 46,5% la o concentrație de 0,20 M și o valoare a raportului lichid:solid de 20:1), s-a urmărit

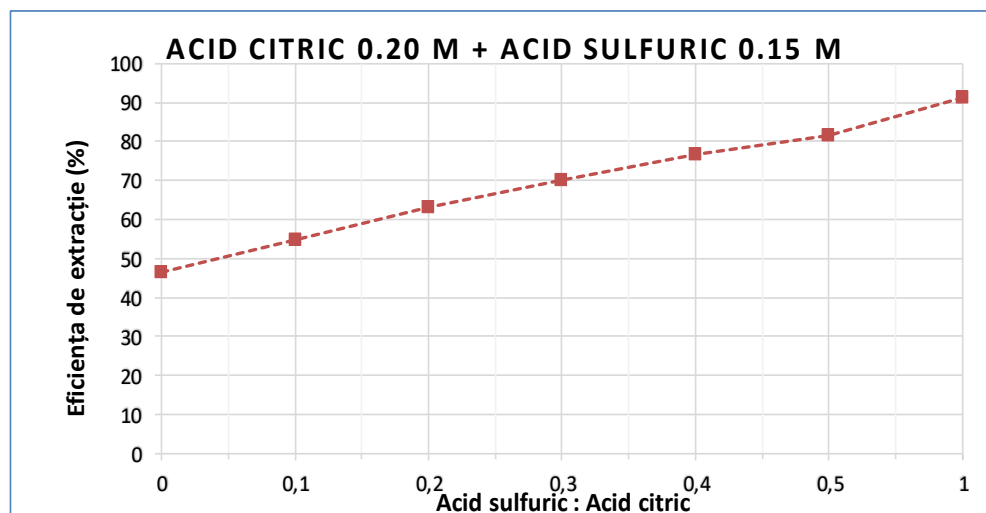


Figura 6.8. Dependența eficienței de extracție a fosforului de raportul volumetric  $H_2SO_4$  0,15 M:acid citric 0,20 M; raport lichid:solid=20:1

eficientizarea extracției la valori mici ale concentrației soluției de acid citric, folosind combinația acid organic și acid anorganic.

Practic s-a urmărit eficientizarea procesului de extracție cu acid citric la valori mici ale raportului lichid:solid, folosind adaosuri de acid sulfuric și ținând cont de faptul că la raportul lichid:solid de 20:1, cel mai bun randament de extracție cu acid sulfuric (91.2%) a fost atins la concentrația de 0,15 M. Ca atare, s-au folosit combinații de acid citric 0,20 M și  $H_2SO_4$  0,15 M, în rapoarte volumetrice de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 și 0,5, volumul de acid citric reprezentând cel puțin 50% din volumul total al soluțiilor. În toate cazurile, raportul lichid:solid a fost menținut constant (20:1). În figura 6.8 se prezintă variația eficienței de extracție cu raportul volumetric  $H_2SO_4$ :acid citric.

Prin combinarea acidului citric 0,2 M (pH=1,893) cu acidul sulfuric 0,15 M (pH=0,523) la diferite rapoarte volumetrice acid sulfuric:acid citric, evoluția pH-ului este prezentată în tabelul 6.2.

Tabel 6.2. Evoluția pH-ului la diferite rapoarte volumetrice acid sulfuric:acid citric

Raport acid sulfuric:acid citric	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
pH	1,893	1,675	1,444	1,314	1,224	1,137	0,523

Evoluția randamentului de extracție funcție de raportul volumetric acid sulfuric:acid citric arată că acesta crește odată cu creșterea raportului, de la 46,5% în cazul utilizării acidului citric la 81,4% pentru amestecul acid sulfuric și acid citric în raport volumetric de 0,5. Se poate concluziona că folosirea în procesul de extracție a combinației de acid citric cu acid sulfuric determină creșterea randamentului de extracție și de asemenea minimizează impactul soluțiilor reziduale asupra mediului.

În tabelul 6.3 se prezintă concentrația fosforului în soluțiile rezultate din procesul de extracție, pentru cele două combinații de acizi.



Tabel 6.3. Concentrația fosforului în soluțiile de extracție

Raport acid sulfuric:acid citric	Acid citric 0,2 M + acid sulfuric 0,15 M, raport L:S=20:1	Acid citric 0,1 M + acid sulfuric 0,1 M, raport L:S=40:1
	Concentrația de fosfor (g/L)	Concentrația de fosfor (g/L)
0	0,998	0,553
0,1	1,18	0,674
0,2	1,36	0,783
0,3	1,51	0,873
0,4	1,65	0,917
0,5	1,75	0,961
1	1,96	0,993

Un alt aspect important îl prezintă metalele grele din cenușă, care pot trece odată cu fosforul în soluție, în cursul procesului de extracție. În tabelul 6.4 se prezintă comparativ concentrația metalelor grele în soluțiile de extracție la folosirea acidului sulfuric 0,15 M, respectiv a combinației de acid sulfuric cu acid citric în raport de 0,5. Se poate observa că prezența acidului citric a determinat creșterea concentrației Ca, Fe, Mn, Cr și Pb în soluția rezultată la extracție, cu toate că pH-ul soluției de extracție formată din combinația celor doi acizi a fost mai mare comparativ cu pH-ul soluției de acid sulfuric. Acest lucru se datorează în principal proprietății acidului citric de a forma combinații complexe. Pe de altă parte, extracția în sistem dual a determinat micșorarea concentrației Al, Mg și Cu. Rezultate similare au fost obținute și pentru Zn și Mg.

Tabel 6.4. Concentrația metalelor în agent de extracție

Metale	Concentrație în acid de extracție (mg/L)	
	0,15 M acid sulfuric	0,15 M acid sulfuric +0,2 M acid citric
Al	518	425
Cu	10,4	8,9
Mn	15,7	21,9
Zn	21	22,5
Pb	0,21	0,32
Cr	0,43	1,16
Ni	0,13	0,18
Mg	494	482
Ca	1277	1791
Fe	48,8	153,4

Pentru raportul lichid:solid de 40:1, eficiența extracției cu acid citric 0,10 M a fost de 51,6%. La același raport lichid:solid, cele mai bune randamente de extracție cu acid sulfuric au fost de 95,4% pentru concentrația de 0,15 M, respectiv 92,6% pentru concentrația 0,10 M.

Întrucât eficiențele de extracție la cele două concentrații nu diferă semnificativ, s-a optat pentru combinația de acid sulfuric 0,10 M și acid citric 0,10 M, în rapoarte volumetrice de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, volumul de acid citric reprezentând cel puțin 50% din volumul total al soluțiilor, cu păstrarea constantă a raportului lichid:solid de 40:1.

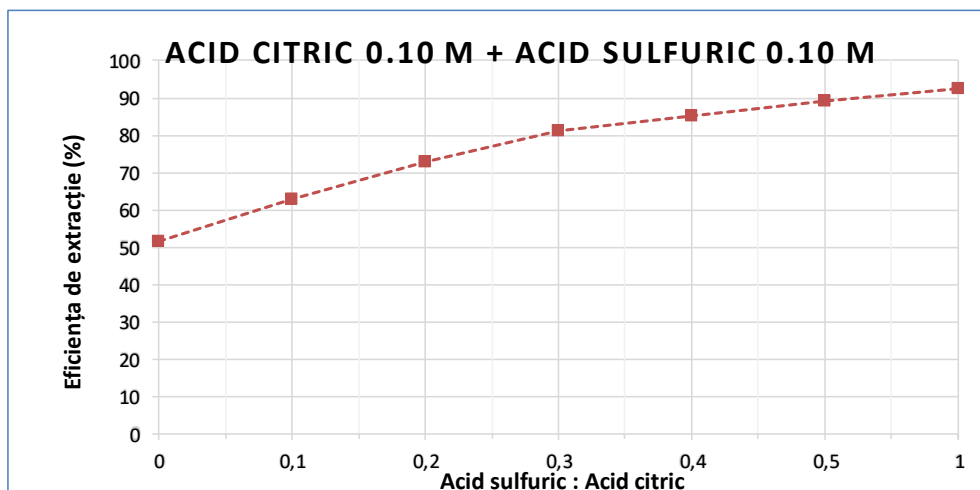


Figura 6.9. Dependența eficienței de extracție a fosforului de raportul volumetric  $H_2SO_4$  0,10 M:acid citric 0,10 M; raport lichid:solid=40:1

În figura 6.9 se prezintă dependența eficienței de extracție a fosforului de raportul volumetric între soluțiile de acid sulfuric 0,10 M și acid citric 0,10 M.

Se observă o creștere a eficienței de extracție odată cu creșterea raportului acid sulfuric:acid citric. Randamentul de extracție atins pentru raportul acid sulfuric:acid citric de 0,5 a fost de 89,1%, foarte apropiat de de valoarea atinsă la extracția cu acid sulfuric 0,10 M, de 92,6%.

Putem afirma că prin combinarea celor doi acizi, creșterea randamentului de extracție a fost considerabilă în raport cu valorile obținute la utilizarea doar a acidului citric. Așadar, utilizarea combinațiilor de acizi anorganici cu acizi organici eficientizează procesul de extracție și minimizează impactul soluțiilor reziduale de extracție asupra mediului.

### 6.4.3. Prelucrarea statistică a datelor experimentale

Pentru fiecare serie de determinări s-a aplicat raționamentul statistic pentru probe duble descris în partea de materiale și metode. În tabelul 6.5 este evidențiat modelul statistic de prelucrare a datelor în cazul extracției fosforului cu acidul sulfuric 0,03 M. Se poate observa că toate probele s-au încadrat în criteriul de acceptabilitate  $|R_1 - R_2| \leq U_{R_1 R_2}$  și astfel media aritmetică a fost luată în considerare. În urma primelor 30 de determinări experimentale, s-a determinat media aritmetică și deviația standad :  $\bar{X} = -0,01887$ ,  $s = 0,28135$ .

Limitele calculate pe baza acestor parametri statistici au fost  $UCL = 0,83$ ,  $UW = 0,54$ ,  $X + s = 0,26$ ,  $X - s = -0,30$ ,  $LW = -0,58$  și  $LC = -0,86$ . În intervalul  $X \pm 2s$  s-au încadrat 92% din valori, iar restul de 8% s-a încadrat în intervalul  $X \pm 3s$ , iar nicio valoare nu a depășit limitele maxime (figura 6.10).

Deviația standard a perioadei de control a fost de 0,276, fiind foarte apropiată de cea determinată în pre-perioadă. Folosind acest instrument statistic prin diagrame de control prin diferență se poate concluce că rezultatele experimentale sunt de încredere și fiabile.

Totodată, cu fiecare serie de determinări s-au urmărit etaloane de control. Acestea au fost cele de 10 mg P/L și 25 mg P/L. În cazul etalonului de 10 mg P/L, media a fost de 10,04 mg P/L, deviația standard de 0,151, iar coeficientul de variație CV = 0,595 %. În cazul etalonului de 25 mg P/L media a fost de 25,46 mg P/L, deviația standard de 0,165, coeficientul de variație CV = 1,65 %.

Tabel 6.5. Criteriul de acceptabilitate a probelor duble în cazul H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,03 M

<b>L:S (mL:g)</b>	<b>g P/g cenușă</b>	<b> R<sub>1</sub>- R<sub>2</sub> </b>	<b>U<sub>R</sub></b>	<b>u<sub>R</sub></b>	<b>U<sub>D</sub> k=2 95 %</b>	<b>Concluzie  R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>  ≤ U<sub>D</sub></b>	<b>Valoare medie</b>
20	0,0097		0,000973	0,000486		ACCEPTAT	
20	0,0096	0,0002	0,000957	0,000479	0,001365	ACCEPTAT	0,0096
40	0,0189		0,001886	0,000943		ACCEPTAT	
40	0,0191	0,0002	0,001906	0,000953	0,002681	ACCEPTAT	0,0190
60	0,0292		0,002923	0,001461		ACCEPTAT	
60	0,0291	0,0001	0,004372	0,002186	0,005259	ACCEPTAT	0,0292
80	0,0357		0,003571	0,001786		ACCEPTAT	
80	0,0348	0,0009	0,003477	0,001739	0,004985	ACCEPTAT	0,0352
100	0,0379		0,003788	0,001894		ACCEPTAT	
100	0,0387	0,0008	0,003868	0,001934	0,005413	ACCEPTAT	0,0383

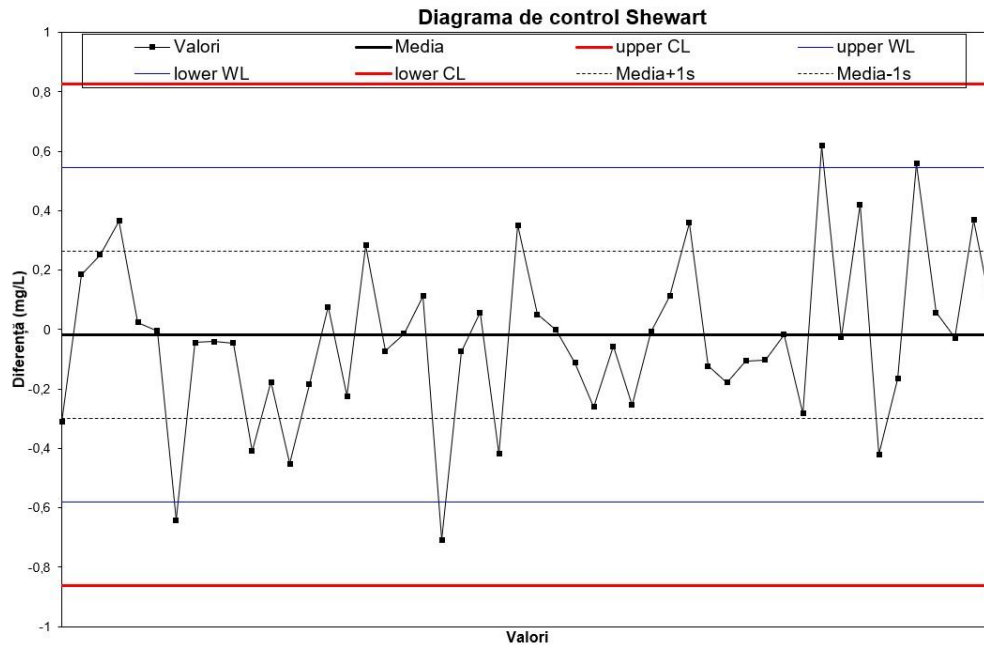


Figura 6.10. Diagrama Shewart de control prin diferență

## 6.5. Concluzii

Obiectivul principal al acestui capitol a constat în evaluarea eficienței de extracție a fosforului din cenușa obținută prin calcinarea nămolului provenit de la stație de epurare din Deta, folosind ca agenți de extracție doi acizi anorganici și un acid organic.

Cenușa obținută prin calcinarea nămolului la 850 °C a fost caracterizată din punct de vedere chimic și morfo-structural. Analiza chimică a indicat o concentrație a fosforului de cca. 4,3%, alte elemente prezente în concentrații relativ mari fiind Ca, Fe, Al.

Spectrul de difracție de raze X a pus în evidență prezența fosforului în cenușa sub formă de  $\text{PO}_4^{3-}$  legat ca  $\text{Ca}_{10.1}\text{Mg}_{0.385}\text{O}_{28}\text{P}_7$ . Spectrul FTIR a confirmat prezența fosfatului, prin banda de la  $1041\text{ cm}^{-1}$  care a fost atribuită vibrațiilor  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ . Microscopia electronica de transmisie a pus de asemenea în evidență prezența fosforului, prin tehnica mapping.

Eficiențele de extracție s-au situat într-un domeniu larg de valori, fiind dependente atât de natura și concentrația acidului de extracție, cât și de raportul lichid:solid. Evaluarea comparativă a eficiențelor de extracție a fosforului cu cei doi acizi anorganici, indică că și la concentrații mici, extracția cu acid sulfuric conduce la randamente de extracție mai bune comparativ cu acidul clorhidric. Eficiențele atinse în cazul acizilor anorganici au fost semnificativ mai mari decât cele atinse utilizând acidul citric ca agent de extracție, pentru aceeași valoare a raportului lichid:solid. Astfel, pentru o valoare a raportului lichid:solid de 100:1, randamentul maxim de extracție atins cu acid sulfuric 0,15 M a fost de 96,3%, în timp ce pentru acidul citric

0,40 M randamentul de extracție a fost de numai 88,6%. În scopul eficientizării procesului de extracție cu acid citric la valori mici ale raportului lichid:solid, s-au folosit sisteme duale (amestecuri de acid citric 0,1 M și acid sulfuric 0,1 M, în rapoarte volumetrice cuprinse între 0,1-0,5, volumul de acid citric reprezentând cel puțin 50% din volumul total al soluțiilor). Astfel, extracția efectuată cu amestec de acid sulfuric:acid citric în raport volumetric de 0,5 și la un raport lichid:solid de 40:1 a condus la o eficiență de 89,1%, foarte apropiată de valoarea obținută la extracția cu acid sulfuric 0,10 M, de 92,6%.

Pentru verificarea preciziei și exactității rezultatelor obținute, s-au folosit trei metode statistice: construirea de diagrame Shewhart, folosirea de probe duble pe eşantioane diferite și controlul curbei de calibrare prin probe de control de concentrații diferite. Prelucrarea și interpretarea statistică a tuturor metodelor de control al calității, a dovedit că rezultatele determinate experimental sunt precise și de încredere.

## 7. OBȚINEREA STRUVITULUI

### 7.1. Introducere

Fosforul este unul dintre cele mai importante elemente pentru dezvoltarea biologică a organismelor vii [229, 230]. Se estimează că populația lumii va crește de la 7,2 miliarde de locuitori la 9,6 miliarde de locuitori până în anul 2050 [231]. De asemenea, consumul de alimente va crește cu un procent de 3.1 % în fiecare an [232]. Prin urmare, intensificarea durabilă a producției agricole va trebui implementată la nivel global, odată cu creșterea acesteia cu 60% [233]. Solurile fertile joacă un rol important pentru intensificarea producției agricole, acestea fiind dependente de îngrășămintele comerciale. Pe de altă parte, producția de îngrășăminte comerciale depinde de disponibilitatea la nivel global a fosforului [233], în condițiile în care se preconizează că rezervele de rocă fosfatică se vor epuiza în următorii 70-100 de ani [234].

Parlamentul European a revizuit lista materiilor prime critice (MPC) la nivelul Uniunii Europene care precizează faptul că roca fosfatică este un material important datorită riscului deficitului de aprovizionare cu aceasta [235]. Europa nu deține zăcăminte importante de fosfor, industria și agricultura fiind dependente de importuri. Prin urmare, este foarte importantă implementarea la nivelul Uniunii Europene a unui plan durabil privind reciclarea și conservarea reurselor de fosfor [236]. Recuperarea fosforului din diferite deșeuri și reziduuri prin procese eficiente și viabile economic reprezintă o prioritate pentru dezvoltarea durabilă [233].

La nivelul Uniunii Europene există doar o singură țară în care fosfații sunt produși din depozitele de apatită: Finlanda. Majoritatea țărilor care dețin depozite importante de rocă fosfatică folosesc aceste resurse pentru nevoile lor sau sunt instabile din punct de vedere politic. Prin urmare, există un potențial uriaș în Uniunea Europeană pentru recuperarea fosforului din surse secundare precum: apă uzată municipală [237], nămol [238], carne și oase [239] și biomasă.

Precipitarea struvitului ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) este una dintre cele mai bune căi de recuperare a fosforului din diferite tipuri de deșeuri: apă uzată de la porcine [240], apă uzată provenită de la gunoiul de grajd [241], apa uzată de la procesul de tăbăcire [242], nămol provenit din stațiile de epurare [243], nămol uzat [244], supernatantul fermentat [245], apă uzată industrială [246], apă uzată agro-industrială [247] și apă uzată provenită din industria producerii îngrășămintelor [248]. În literatură există informații cu privire la precipitarea struvitului folosind reactivi chimici [249-251].

Cenușa obținută prin incinerarea nămolului provenit din stațiile de epurare orășenești reprezintă de asemenea o sursă importantă de fosfor datorită concentrației ridicate în fosfor (capitolul 6, tabel 6.1).

În acest capitol este prezentată recuperarea fosforului dintr-un material natural (proveniență Deta) folosind ca și agent de extracție acid sulfuric de diferite concentrații și diferite rapoarte lichid:solid. Struvitul este obținut din soluția de extracție rezultată prin precipitare chimică.

## 7.2. Materiale și metode

Studiile de extracție a fosforului din cenușă au fost efectuate în sistem batch la temperatura camerei folosind ca și agent de extracție acidul sulfuric. Acidul sulfuric ( $H_2SO_4$ , 98%) de puritate analitică ridicată a fost achiziționat de la firma Merck, Darmstadt, Germania.

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de extracție, au fost studiate influența concentrației soluției de acid sulfuric și a raportului lichid:solid (L:S) asupra eficienței procesului.

În acest scop, cantități bine determinate de cenușă au fost puse în contact cu volume de soluție de acid sulfuric care să asigure valori ale raportului lichid : solid cuprinde între 5:1 și 20:1 mL:g. În vederea determinării influenței concentrației de acid asupra eficienței de extracție, concentrația de acid sulfuric a variat în intervalul 5% - 15%.

Probele au fost agitate magnetic la viteză constantă timp de 15 minute și apoi centrifugate la viteza de 3500 rpm timp de 10 minute. După centrifugare, a fost analizată concentrația fosforului din supernatant.

În vederea valorificării fosforului sub formă de struvit printr-un proces de precipitare chimică, au fost folosite ca și sursă de azot și magneziu clorura de amoniu ( $NH_4Cl$ ) și sulfatul de magneziu heptahidratat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Sulfatul de magneziu heptahidratat și clorura de amoniu puritate analitică ridicată au fost de asemenea achiziționate de la firma Merck, Darmstadt, Germania. Apa ultrapură a fost folosită pentru toate metodele analitice.

Reglarea pH-ului de precipitare s-a realizat cu o soluție de NaOH 4 M. Într-o primă etapă, în soluția cu conținut de fosfor a fost adăugată sursa de magneziu, după care pH-ul a fost ajustat la valori de 8,5, 9, 9,5 și respectiv 10 prin adăugarea soluției de NaOH. Ulterior aducerii pH-ului la valoarea prestabilită, în masa de reacție a fost introdusă sursa de azot. Cantitățile de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  și de  $NH_4Cl$  au corespuns rapoartelor Mg:P de 1,2, 1,5, 1,8 și N:P de 1.2. Amestecurile de reacție au fost agitate la viteză constantă timp de 15 minute. Suspensiunile rezultate au fost filtrate, iar precipitatele au fost uscate la temperatura de 35 °C.

### 7.2.1. Caracterizarea compușilor obținuți prin precipitare

Pentru a demonstra faptul că fosforul extras din cenușă a fost recuperat ca și struvit, precipitatele obținute la diferite valori de pH au fost supuse analizei chimice elementale, analizei RX și analizei SEM.

În vederea determinării concentrației totale de fosfor, magneziu, azot și alte metale, compușii obținuți au fost aduși în soluție folosind acid clorhidric (HCl, 37%). Concentrația de fosfor și de fier au fost determinate folosind spectrometria de absorbție moleculară cu ajutorul spectrofotometrelor Hach Lange DR 3900 și DR 2800. Determinarea concentrației de fosfor s-a efectuat pe baza standardului ISO 6878:2004 [252]. Concentrațiile de azot și de calciu s-au determinat prin tehnica analizei în flux continuu folosind analizorul automat San++ de la Skalar. Magneziul, sodiul și potasiul s-au determinat prin spectrometria de absorbție atomică folosind spectrometrul Perkin Elmer Analyst 800. Celelalte elemente (Al, Pb, As, Cr, Ni, Cu, Cd, Mn) au fost determinate prin spectrometria de masă prin plasmă cuplată inductiv cu ajutorul spectrometrului Perkin Elmer NexION 350X.

Caracterizarea structurală a compușilor obținuți s-a realizat prin analiza de difracție de raze X și a urmărit identificarea fazelor cristaline formate. Spectrele de

difracție RX au fost înregistrate folosind difractometrul RX Rigaku Ultima IV (40 kV, 40 mA) cu radiația  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm). Baza de date pentru identificarea fazelor cristaline folosită a fost PDF 4+.

Morfologia probelor sintetizate (imaginile SEM) a fost observată folosind microscopul electronic Quanta FEG 250, echipat cu un cuantificator EDAX/ZAF. De asemenea, pentru condițiile optime de precipitare, compușii obținuți au fost supuși analizei prin tehnica microscopiei electronice de transmisie descrisă anterior (capitolul 6.2).

Proba optimă a fost supusă și analizei termice în aer, în intervalul de temperatură 20-1000 °C, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min utilizând un derivatograf Netzsch STA 449 C.

### 7.3. Studii privind obținerea struvitului

În figura 7.1 este prezentat schematic procesul de obținerea a struvitului pornind de la nămolul generat din stația de epurare.

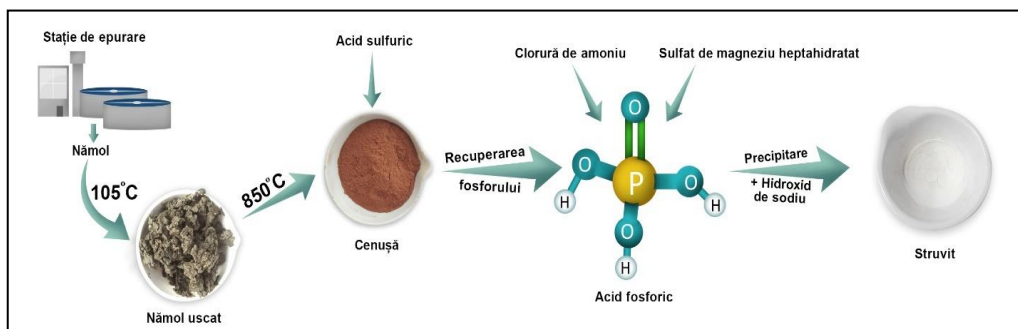


Figura 7.1. Procesul de obținere a struvitului

Practic, după ce nămolul a fost prelevat de la stația de epurare din Deta acesta a fost uscat. După cum se poate observa în figura 7.1, după calcinarea nămolului la temperatura de 850 °C, are loc extracția fosforului cu ajutorul acidului sulfuric. Următorul pas constă în precipitarea fosforului din soluția de extracție folosind surse de magneziu și de azot, obținându-se în final struvitul.

#### 7.3.1. Studii de extracție

Pentru a găsi cea mai bună alternativă de valorificare a fosforului ca și struvit, acest studiu a fost realizat cu scopul identificării condițiilor optime pentru extracția fosforului cu ajutorul acidului sulfuric ca și un pas intermediar în procesul de valorificare a fosforului. În figura 7.2 este prezentată influența raportului lichid:solid (L:S) asupra eficienței de extracție a fosforului folosind trei concentrații diferite de acid sulfuric (5, 10 și 15%). Figura 7.3 prezintă evoluția concentrației de fosfor în soluția de extracție obținută.



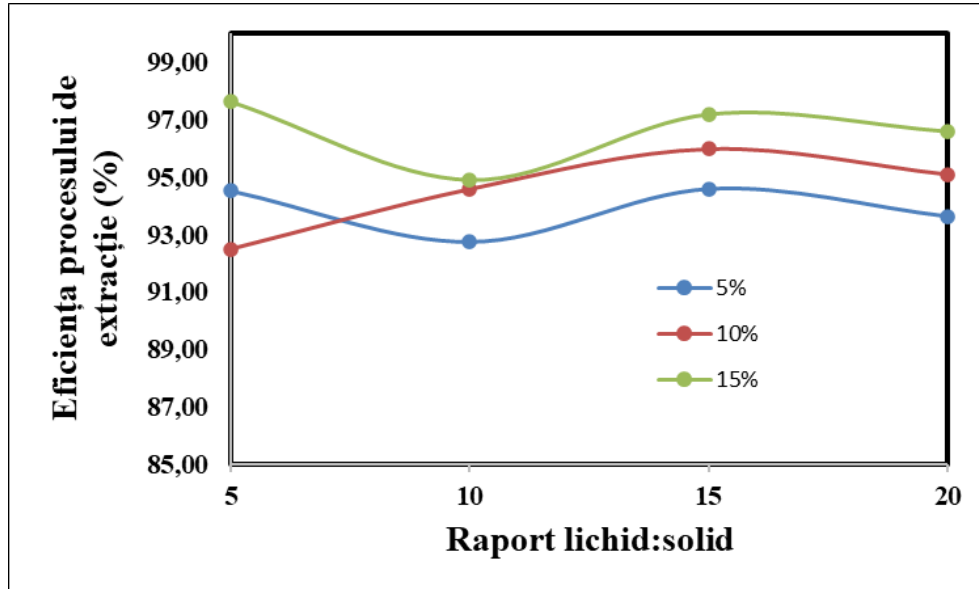


Figura 7.2. Influența raportului lichid:solid asupra eficienței procesului de extracție

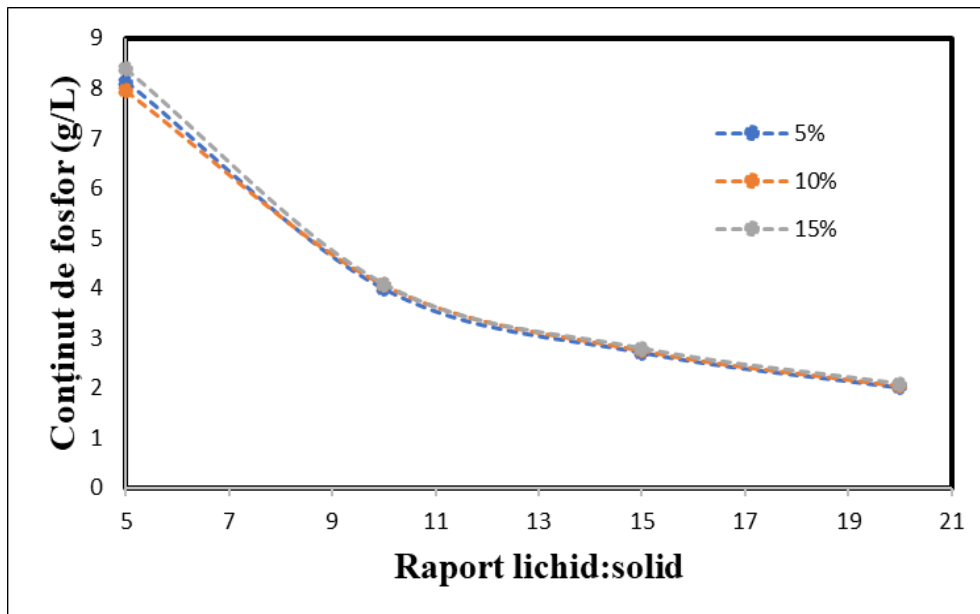


Figura 7.3. Influența raportului lichid:solid asupra conținutului de fosfor

Se poate observa faptul că eficiența de extracție a fosforului crește cu creșterea concentrației soluției de acid sulfuric. În ceea ce privește influența raportului L:S, se observă o variație lentă a eficienței pentru toate cele trei concentrații, cu un ușor maxim pentru raportul L:S de 15:1. Oricum, eficiențele procesului de extracție au fost mari, situându-se la valori peste 90% în toate condițiile de lucru. Pe de altă parte, trebuie să se aibă în vedere că pentru procesul

de precipitare interesează obținerea unei soluții cu o concentrație a fosforului cât mai ridicată. În acest context, s-a observat că valori mici ale raportului L:S favorizează obținerea unor concentrații ale fosforului mai mari. Din acest motiv, s-a optat ca soluția de extracție să se obțină în condițiile folosirii unei soluții de acid sulfuric 5%, la un raport L:S de 5:1, condiții favorabile de altfel și unui proces la scară industrială. În aceste condiții, s-a obținut o soluție cu concentrația fosforului de 8,2 g/L, eficiența extracției fiind de 92%.

Un alt aspect care contează din perspectiva obținerii prin precipitare a unui produs de puritate ridicată constă în prezența impurităților în soluția de extracție (metale grele și alte elemente). Compoziția chimică a acesteia este prezentată în tabelul 7.1. Principalele elemente extrase sunt: P, Al, Mg, Mn, Na, K, Ca și Fe. Exceptând Al, aceste elemente constituie macro și microelemente, prin urmare prezența lor în compusul rezultat prin precipitare nu poate fi considerată o problemă.

În principiu, prezența metalelor grele de tipul Pb, Cr, Ni în produsul final poate ridica probleme legate de toxicitate. Cum însă concentrația acestora în soluția de extracție a fost foarte redusă (<3 ppm), excludem posibilitatea prezenței acestora în produșii finali ai precipitării.

Concentrația ridicată a fosforului în soluția de extracție o recomandă pentru utilizare în studiile care vizează obținerea struvitului.

Tabel 7.1. Compoziția chimică a soluției de extracție

<b>Parametru</b>	<b>Compoziția chimică a soluției de extracție (g/L)</b>
P	8,12
Ca	1,09
Al	2,32
Fe	0,650
K	0,959
Cu	0,051
Mn	0,142
Zn	0,108
Pb	SLD
Cr	0,002
Ni	0,002
Cd	SLD
Na	1,16
Mg	2,08

### 7.3.2. Recuperarea fosforului sub formă de struvit

Comparativ cu alte îngrășăminte, struvitul ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) este un îngrășământ cu eliberare treptată și cu un conținut ridicat în fosfor [254]. Obținerea struvitului este o soluție promițătoare pentru tehnologia de recuperare a fosforului [230]. Formarea struvitului depinde foarte mult de pH-ul de precipitare și de raportul molar Mg:N:P. Diferite studii raportate în literatură au studiat influența acestor factori [254, 255]. Xu et al au demonstrat că formarea struvitului depinde foarte mult de pH, parametri optimi de obținere a struvitului fiind: pH=10, Mg:P=1,6 și N:P=1,6 [254].

În acest capitol al tezei, am ales ca parametri de proces valori ale rapoartelor Mg:P de 1,2, 1,5, 1,8 și respectiv N:P=1,2 și 1,5. pH-ul de precipitare a variat de la 8,5 la 10. Cristalizarea struvitului depinde și de alți factori precum prezența impurităților și viteza de amestecare [231]. Prezența impurităților din soluția acidă de extracție afectează morfologia și gradul de puritate al struvitului.

#### 7.3.2.1. Compușii obținuți prin precipitare la raportul Mg:P= 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2

##### 7.3.2.1.1. Analiza chimică elementală

În tabelul 7.2 sunt prezentate compozițiile chimice ale fiecărui compus obținut prin precipitarea fosforului din soluția de extracție pentru rapoartele Mg:P = 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2. Un prim aspect care se poate observa constă în scăderea conținutului de P, Al, Mn, Cu, Zn, Fe, K și Ca cu creșterea pH-ului. Pe de altă parte, concentrația de Mg și de Na crește odată cu creșterea pH-ului. Totuși, pentru valori ale rapoartelor Mg:P=1,2 și N:P=1,2, concentrația N rămâne aproximativ constantă la toate cele 4 valori ale pH-ului, comparativ cu rezultatele obținute pentru rapoartele Mg:P=1,5 și 1,8, care indică scăderea concentrației azotului cu creșterea pH-ului. Concentrația celorlalte elemente (Pb, Cr, Ni și Cd) rămâne aproape constantă în timpul procesului de precipitare la toate pH-urile.

În cursul procesului de precipitare a fosforului din soluția de extracție, metalele grele co-precipită inevitabil și prin urmare pot contamina compușii. Chiar dacă în precipitatele rezultate pornind de la valorile Mg:P = 1.2, 1.5, 1.8 și N:P=1.2 sunt prezente mai multe impurități (tabel 7.2), concentrația acestora nu depășește limitele maxim admise de legislație (tabelul 7.3) [253]. În tabelul 7.4 este prezentat comparativ raportul molar teoretic pentru obținerea struvitului și raportul molar calculat pentru fiecare precipitat în parte.

La pH=8,5 se poate observa o creștere a numărului de moli pentru Mg și N odată cu creșterea raportului Mg:P, acesta aflându-se în jurul valorii de 0,75 pentru ambele elemente.

La pH=9 și la pH=9,5, atât pentru Mg cât și pentru N are loc o creștere a numărului de moli și apoi o scădere a acestora odată cu creșterea raportului Mg:P. De exemplu, la pH=9,5 numărul de moli pentru Mg a crescut de la 0,94 la 1,10 după care a scăzut la 0,97. Pentru N a fost observată o comportare similară, numărul de moli a crescut de la 0,82 la 0,83, după care a scăzut la 0,72.

Pentru pH=10, comportarea a fost identică ca și în cazul pH-ului de 8,5, dar valorile numărului de moli este considerabil mai mare, lucru datorat pH-ului ridicat de precipitare.

Tabel 7.2. Compoziția chimică pentru Mg:P = 1,2, 1,5, 1,8 și N:P = 1,2

Element (%)	Raport Mg:P	pH=8,5	pH=9,0	pH=9,5	pH=10,0
P	1,2	12,1	11,1	10,6	9,55
	1,5	10,4	9,44	9,17	8,69
	1,8	10,5	10,6	9,78	6,31
N	1,2	3,09	3,43	3,08	3,07
	1,5	3,05	2,96	2,99	2,83
	1,8	2,98	2,73	2,80	2,66
Mg	1,2	6,61	7,19	7,79	8,24
	1,5	6,14	7,02	7,93	7,75
	1,8	6,32	6,65	7,42	8,05
Ca	1,2	0,330	0,437	0,591	0,502
	1,5	0,494	0,491	0,197	0,266
	1,8	0,277	0,148	0,131	0,159
Al	1,2	3,73	3,27	3,16	3,00
	1,5	3,21	3,20	2,84	2,46
	1,8	3,91	3,97	3,48	2,83
Fe	1,2	1,31	1,24	1,22	1,10
	1,5	1,31	1,21	1,07	0,885
	1,8	1,37	1,40	1,20	1,11
K	1,2	0,191	0,154	0,124	0,203
	1,5	0,203	0,417	0,171	0,129
	1,8	0,180	0,170	0,142	0,111
Cu	1,2	0,071	0,065	0,062	0,057
	1,5	0,061	0,058	0,055	0,048
	1,8	0,072	0,074	0,064	0,052
Mn	1,2	0,196	0,185	0,150	0,141
	1,5	0,138	0,155	0,135	0,117
	1,8	0,141	0,143	0,130	0,107
Zn	1,2	0,145	0,134	0,127	0,118
	1,5	0,121	0,195	0,113	0,098
	1,8	0,132	0,134	0,117	0,094

Tabel 7.2. (continuare) Compoziția chimică pentru pentru Mg:P = 1.2,1.5,1.8 și N:P = 1.2

Element (%)	Raport Mg:P	pH=8,5	pH=9,0	pH=9,5	pH=10,0
Pb	1,2	0,003	0,001	0,003	0,001
	1,5	0,002	0,005	0,007	0,001
	1,8	0,001	0,003	SLD	SLD
Cr	1,2	0,006	0,004	0,005	0,004
	1,5	0,003	0,012	0,005	0,003
	1,8	0,004	0,004	0,003	0,003
Ni	1,2	0,003	0,002	0,002	0,002
	1,5	0,002	0,002	0,003	0,002
	1,8	0,002	0,002	0,002	0,002
Cd	1,2	SLD	SLD	SLD	SLD
	1,5	SLD	SLD	SLD	SLD
	1,8	SLD	SLD	SLD	SLD
Na	1,2	3,41	4,62	4,30	4,09
	1,5	6,20	6,41	7,16	7,24
	1,8	4,03	3,90	3,88	7,42

Tabel 7.3. Concentrația maxim admisă a metalelor grele [253]

Element	Concentrația maxim admisă (%)
Cd	0,001
Ni	0,01
Pb	0,03
Zn	0,2
Cr	0,05

Tabel 7.4. Raport molar teoretic și experimental pentru raportul N:P=1,2

Element	P	Mg			N		
		Mg:P =1,2	Mg:P =1,5	Mg:P =1,8	Mg:P =1,2	Mg:P =1,5	Mg:P =1,8
Raport molar teoretic	1	1	1	1	1	1	1
Raport molar la pH=8,5	1	0,69	0,76	0,77	0,74	0,76	0,73
Raport molar la pH=9	1	0,83	0,97	0,80	0,75	0,83	0,66
Raport molar la pH=9,5	1	0,94	1,10	0,97	0,82	0,83	0,72
Raport molar la pH= 10	1	1,1	1,14	1,63	0,86	0,86	1,09

Se poate trage concluzia că pH-ul optim de obținere al struvitului prin precipitarea soluției de extracție rezultate din digestia cenușii cu acid sulfuric este pH=9 și raportul molar Mg:P=1,5 și N:P=1,2. La acest pH, raportul molar obținut experimental (1:0,97:0,83) este cel mai apropiat de cel teoretic, iar în acest caz sunt obținute cele mai mici cantități de impurități care sunt prezente în struvit.

### 7.3.2.1.2. Analiza prin difractometria RX pentru N:P=1,2

Difractogramele RX ale compuşilor obţinuţi la diferite valori de pH pentru raportul Mg:P=1,2 și N:P=1,2 sunt prezentate în figura 7.4. Difractograma RX pentru compusul obţinut la pH de 8,5 și 9 prezintă struvitul ca și fază cristalină unică ( $2\theta=15,7$ ;  $20,8$ ;  $30,5$ ;  $33,2$ ). La pH=9,5 raportul molar calculat P:Mg:N este 1:0,94:0,82, fapt ce indică un exces de fosfor, care se regăsește într-o fază cristalină secundară: whiteite.

În difractograma compusului obținut la pH 10, pe lângă struvit apare o fază secundară cristalină, sulfatul de sodiu. Prezența acestuia poate fi explicată prin folosirea NaOH ca agent de precipitare și a sulfatului din sursa de magneziu pentru obținerea struvitului.

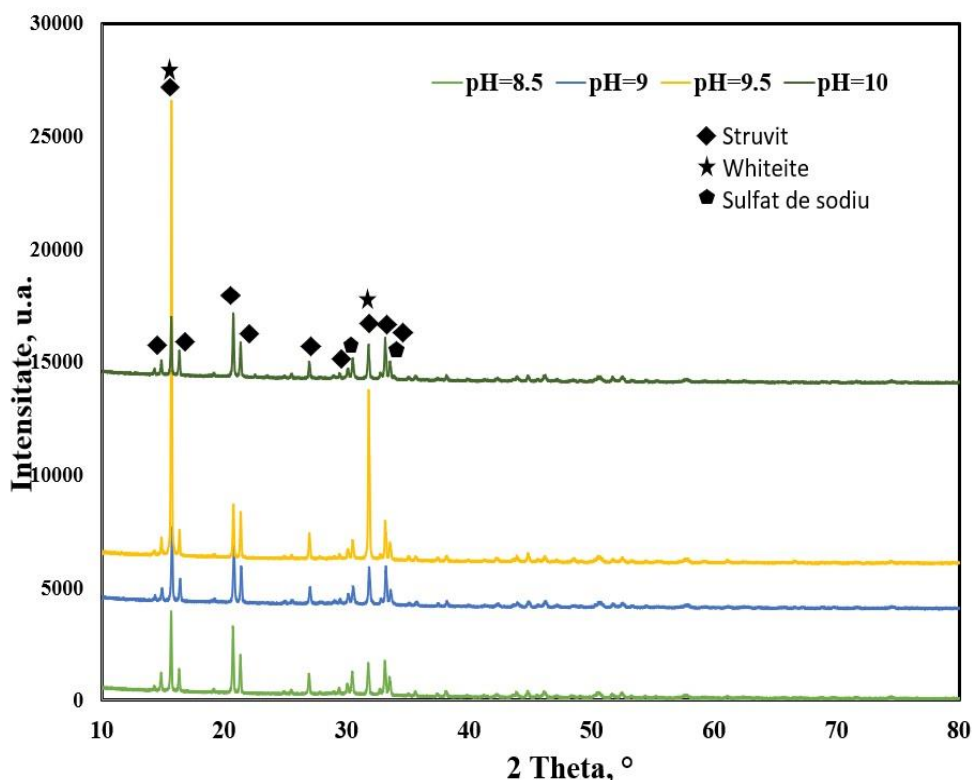


Figura 7.4. Difractogramele RX pentru compușii obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P = 1,2 și N:P = 1,2:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  - COD ID: 2106462,  $\star$   $\text{Al}_2\text{Ca}_{0.95}\text{Fe}_{0.9}\text{H}_{18}\text{Mg}_2\text{Na}_{0.11}\text{O}_{26}\text{P}_4$  - COD ID: 9016502,  $\blacklozenge$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - COD ID: 9004092.

Difractogramele RX ale precipitatelor obținute la diferite valori de pH pentru Mg:P=1,5 și N:P=1,2 sunt prezentate în figura 7.5. Difractograma RX pentru precipitatul obținut la pH de 9 prezintă struvitul ca și fază cristalină unică cu cea mai mare intensitate comparativ cu ceilalți compuși. La pH=8,5 raportul molar P:Mg:N este de 1:0,76:0,76, fapt ce indică un exces de fosfor, cu posibilitatea formării altor compuși chimici secundari. Totodată, difractograma RX a evidențiat prezența fazei cristaline secundare: apatita.

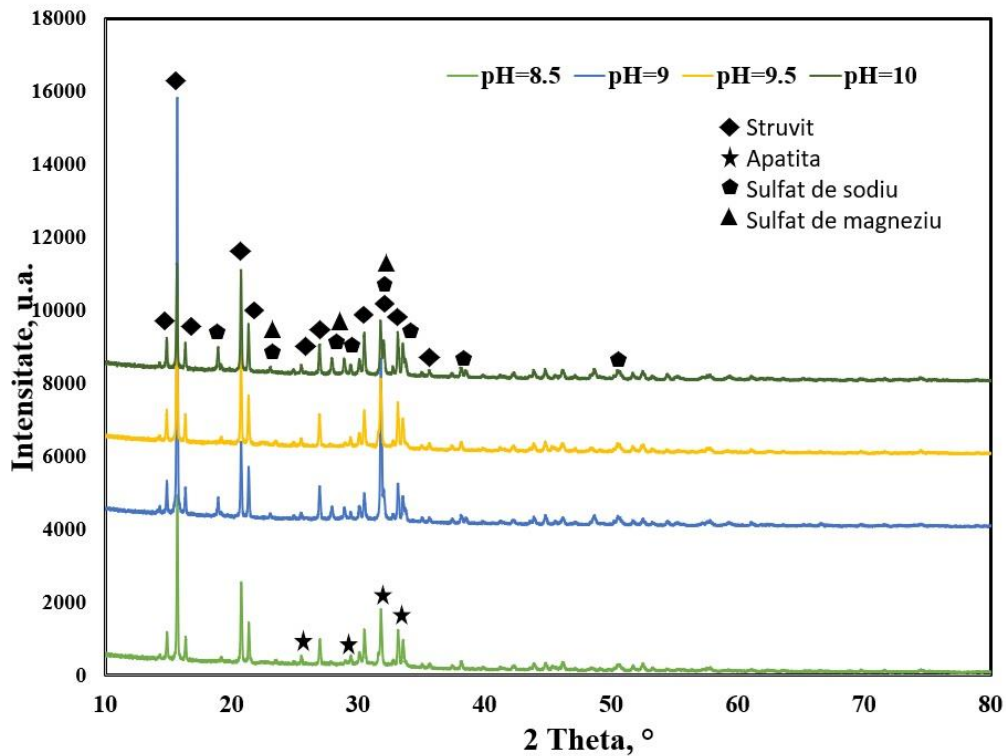


Figura 7.5. Difractogramele RX pentru compușii obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P = 1,5 și N:P = 1,2:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\blackstar$   $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  – COD ID: 9010051,  $\blacklozenge$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092,  $\blacktriangle$   $\text{MgSO}_4$  – COD ID: 9015317

Cu creșterea pH-ului de precipitare, spectrele de difracție de raze X pun în evidență, alături de struvit ca fază cristalină de bază, încă două faze cristaline: sulfatul de sodiu și sulfatul de magneziu. Raportul molar P:Mg determinat la pH 9,5 a fost 1:1,10 și respectiv 1:1,14 la pH=10, adică exces de Mg, ce poate explica formarea sulfatului de magneziu.

Difractogramele RX ale compușilor obținuți la diferite valori de pH pentru raportul Mg:P=1,8 și N:P=1,2 sunt prezentate în figura 7.6. Difractograma RX pentru compusul obținut la pH de 8,5, 9 și 9,5 prezintă struvitul ca și fază cristalină unică. În compusul rezultat la pH=10, alături de struvit a fost identificată o fază secundară, sulfatul de sodiu, rezultat al utilizării NaOH ca agent de precipitare și respectiv a sării de sulfat de magneziu heptahidratat ca și sursă de Mg pentru obținerea struvitului.



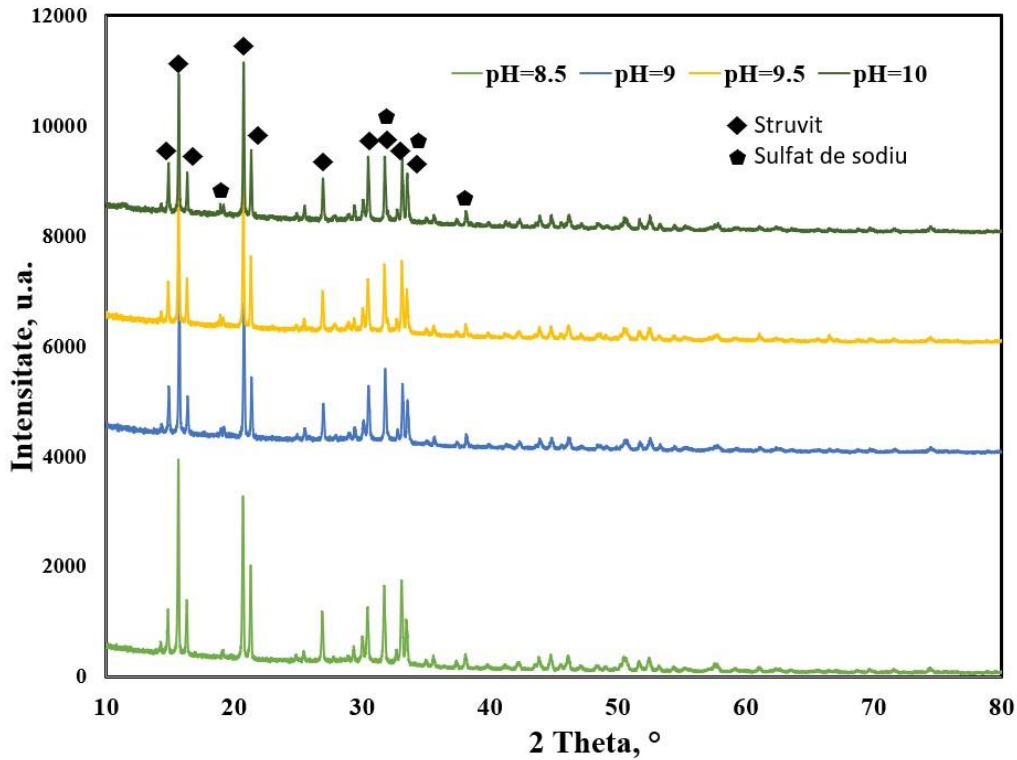


Figura 7.6. Difractogramele RX pentru compușii obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P =1,8 și N:P =1,2:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  - COD ID: 2106462,  $\blacklozenge$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - COD ID: 9004092

În figura 7.7 sunt prezentate difractogramele RX compușilor obținuți la pH=9, care evidențiază ca fază unică struvitul, cel mai mare grad de cristalinitate fiind atins la raportul Mg:P=1.5.

Corelând rezultatele din analiza chimică cu difractogramele RX ale precipitatelor se poate concluziona că pH-ul optim de precipitare a fost pH=9, pentru care raportul molar P:Mg:N a fost 1:0,97:0,83.

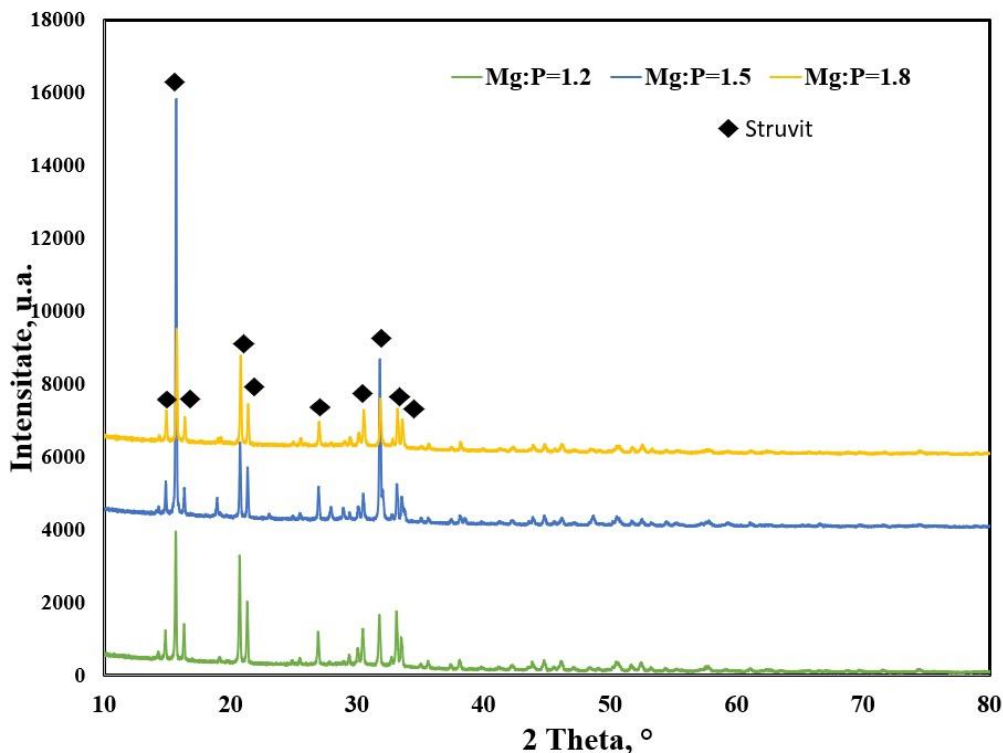


Figura 7.7. Difractogramele RX ale compușilor obținuți la pH=9 pentru Mg:P =1,2, 1,5, 1,8 și N:P =1,2:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462

### 7.3.2.1.3. Analiza SEM

Imaginile SEM pentru compușii obținuți la cele patru valori ale pH-ului de precipitare pentru raportul Mg:P=1,5 și N:P=1,2 sunt prezentate în figura 7.8. Se pot observa particulele cristaline rectangulare specifice struvitului care s-au format în timpul precipitării acestuia. Din loc în loc, suprafețele particulelor sunt acoperite cu particule mai mici amorse. Este important de menționat că Li et al au observat o morfologie similară a particulelor de struvit obținute din reactivi chimici puri [250].

### 6.3.2.1.4. Analiza termică

Curbele analizei termogravimetrice (TG) și calorimetriei diferențială de baleaj (DSC) ale struvitului obținut în condiții optime sunt prezentate în Figura 7.9. Din curba DSC se observă un pic endotermic (la  $112^\circ\text{C}$ ) corespunzător pierderii principale de masă de aprox 36%, ce se datorează descompunerii amoniacului și pierderii a 5 molecule de apă de cristalizare [256, 257]. La  $294^\circ\text{C}$  se observă un alt efect endoterm datorat pierderii ultimului mol de apă de cristalizare [257]. La

temperaturi mai mari de 350°C are loc pierderea graduală a amoniacului, iar la 637°C se observă un umăr exoterm cu o pierdere de masă ce corespunde transformării fosfatului amoniaco-magnezian în pirofosfat [258].

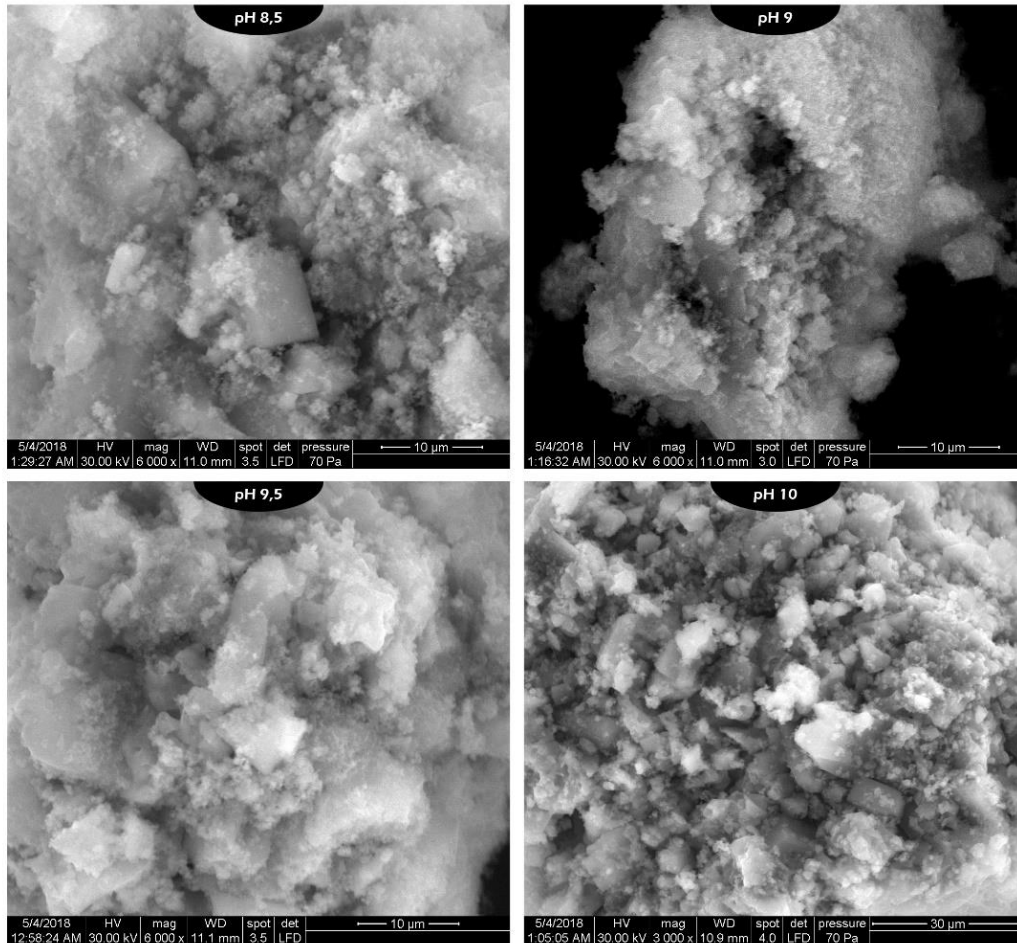


Figura 7.8. Imaginile SEM ai compușilor obținuți la diferite pH-uri pentru raportul Mg:P =1,5 și N:P =1,2

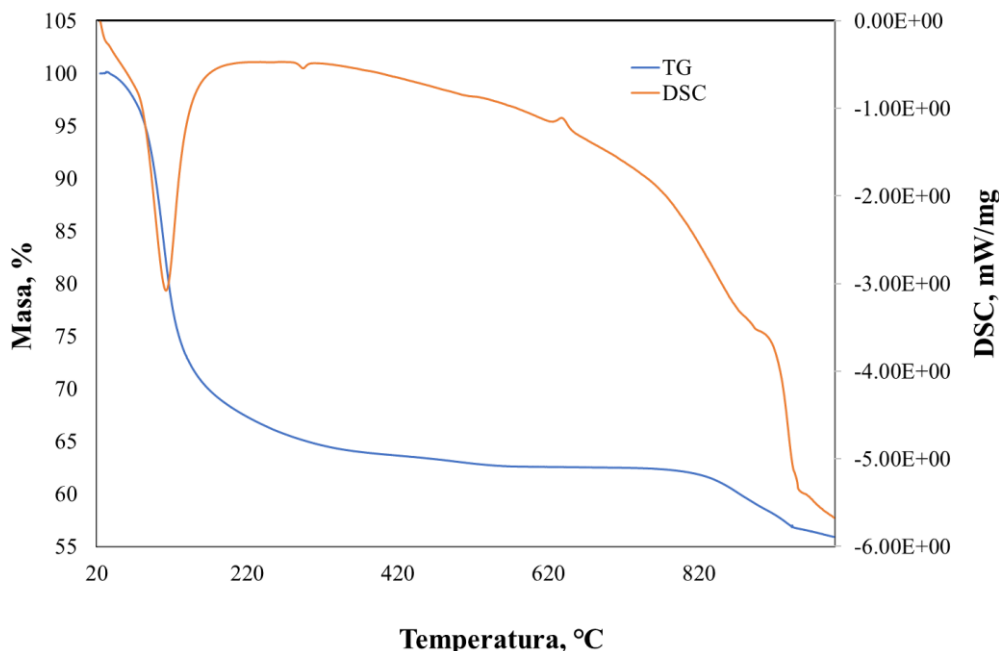


Figura 7.9. Curbele TG și DSC ale struvitului obținut prin precipitare la pH=9 pentru raportul Mg:P=1,5 și N:P=1,2

### 7.3.2.2. Compușii obținuți prin precipitare la raportul Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5

#### 7.3.2.2.1. Analiza chimică elementală

În tabelul 7.5 sunt prezentate sub același mod ca și pentru raportul N:P=1,2 compozițiile chimice ale fiecărui compus obținut prin precipitarea fosforului din soluția de extracție pentru valori ale rapoartelor Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5.

Un prim aspect care se poate observa este scăderea conținutului de P, N, Al, Mn, Cu, Zn, Fe, K și Ca cu creșterea pH-ului. Pe de altă parte, concentrația de Mg crește odată cu creșterea pH-ului.

O comparație între compozițiile chimice ale produsilor obținuți la cele două rapoarte, N:P=1,2 și N:P=1,5, indică concentrații ale elementelor P, Mg, N relativ asemănătoare.

Astfel, conținutul de fosfor a variat între 6,3-12% pentru N:P=1,2 și respectiv între 8-11% pentru N:P=1,5. Conținutul de magneziu a variat între 6,6-8% (N:P=1,2) și între 5,8-8,2% (N:P=1,5), iar domeniul de variație al conținutului de azot a fost 2,7-3,1% (N:P=1,2) și respectiv 2,8-3,2% (N:P=1,5).

Tabel 7.5. Compoziția chimică elementală a compușilor corespunzători rapoartelor  
Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5

Element (%)	Raport Mg:P	pH=8,5	pH=9,0	pH=9,5	pH=10,0
P	1,2	11,3	10,9	10,1	7,98
	1,5	11,0	10,4	8,55	9,60
	1,8	10,8	10,5	10,1	9,01
N	1,2	2,83	3,01	2,66	2,83
	1,5	2,80	2,76	2,65	3,19
	1,8	3,01	2,86	2,68	3,17
Mg	1,2	5,82	5,82	6,33	6,91
	1,5	5,43	5,80	6,75	6,24
	1,8	6,01	6,62	7,24	8,22
Ca	1,2	0,401	0,173	0,165	0,139
	1,5	0,157	0,101	0,066	0,082
	1,8	0,114	0,126	0,109	0,141
Al	1,2	4,07	3,83	3,44	3,37
	1,5	3,69	3,55	2,80	3,16
	1,8	3,83	3,62	3,39	2,91
Fe	1,2	1,47	1,49	1,33	1,24
	1,5	1,39	1,33	1,04	1,25
	1,8	1,53	1,46	1,33	1,14
K	1,2	0,228	0,175	0,155	0,151
	1,5	0,239	0,194	0,123	0,157
	1,8	0,162	0,147	0,135	0,112
Cu	1,2	0,077	0,073	0,065	0,064
	1,5	0,071	0,065	0,052	0,060
	1,8	0,071	0,069	0,062	0,055
Mn	1,2	0,195	0,145	0,145	0,135
	1,5	0,137	0,132	0,112	0,124
	1,8	0,136	0,135	0,126	0,114

Tabel 7.5. (continuare) Compoziția chimică elementală a compușilor corespunzători rapoartelor Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5

Element (%)	Raport Mg:P	pH=8,5	pH=9,0	pH=9,5	pH=10,0
Zn	1,2	0,150	0,144	0,131	0,130
	1,5	0,143	0,132	0,108	0,120
	1,8	0,131	0,127	0,114	0,101
Pb	1,2	0,002	0,001	0,001	0,001
	1,5	0,001	0,001	0,001	0,001
	1,8	0,001	0,002	0,001	0,001
Cr	1,2	0,008	0,006	0,005	0,005
	1,5	0,006	0,005	0,004	0,020
	1,8	0,003	0,006	0,003	0,003
Ni	1,2	0,003	0,003	0,002	0,002
	1,5	0,003	0,002	0,002	0,002
	1,8	0,002	0,002	0,002	0,002
Cd	1,2	SLD	SLD	SLD	SLD
	1,5	SLD	SLD	SLD	SLD
	1,8	SLD	SLD	SLD	SLD
Na	1,2	2,58	2,69	2,99	2,36
	1,5	3,17	2,28	2,97	3,33
	1,8	5,12	4,05	4,06	4,52

Concentrația metalelor grele caracterizate prin toxicitate ridicată (Pb, Cr, Ni și Cd) rămâne aproape constantă în timpul procesului de precipitare la toate valorile de pH (tabel 7.5). Fenomenul de co-precipitare are loc, așa cum era de așteptat, ca și în cazul raportului N:P=1,2. Totuși, concentrația acestora nu depășește limitele maxim admise de legislație (tabelul 7.3) [253].

În tabelul 7.6 este prezentat raportul molar teoretic pentru obținerea struvitului și raportul molar calculat pentru fiecare precipitat în parte pentru raportul molar N:P=1,5.

La pH de 8,5 se poate observa faptul că raportul P:Mg și P:N crește odată cu creșterea raportului Mg:P.

Pentru pH-ul de 9, raportul P:Mg crește odată cu creșterea raportului Mg:P (de la 0,69 la 0,79), dar raportul P:N scade odată cu creșterea raportului Mg:P (de la 0,77 la 0,70).

Pentru pH-ul de 9,5 ambele rapoarte P:Mg și P:N cresc și apoi scad odată cu creșterea raportului Mg:P.

În cazul precipitării struvitului la pH de 10, raportul P:N rămâne aproape constant (în jurul valorii de 0,90), iar raportul P:Mg scade în primă fază iar apoi crește odată cu creșterea raportului Mg:P.

Cel mai apropiat raport molar obținut experimental față de raportul teoretic corespunde pH-ului 10, respectiv valori ale rapoartelor Mg:P=1,2 și N:P=1,5. Raportul molar obținut este P:Mg:N = 1:1,08:0,92.

Tabel 7.6. Raport molar teoretic și experimental pentru raportul N:P=1,5

Element	P	Mg			N		
		Mg:P =1,2	Mg:P =1,5	Mg:P =1,8	Mg:P =1,2	Mg:P =1,5	Mg:P =1,8
Raport teoretic molar	1	1	1	1	1	1	1
Raport molar pH =8,5	1	0,65	0,61	0,71	0,68	0,69	0,71
Raport molar pH =9	1	0,69	0,73	0,79	0,77	0,76	0,70
Raport molar pH =9,5	1	0,79	1	0,91	0,76	0,86	0,67
Raport molar pH =10	1	1,08	0,84	1,17	0,92	0,90	0,90

### 7.3.2.2.2. Analiza RX

Difractogramele RX ale compușilor obținuți la raportul N:P=1,5, Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și pH=8,5, 9, 9,5, 10 sunt prezentate în figura 7.10 (Mg:P=1,2), figura 7.11 (Mg:P=1,5), figura 7.12 (Mg:P=1,8). În difractogramele compușilor obținuți la raportul Mg:P=1.2 și cele 4 valori al pH-ului a fost identificată o fază cristalină unică: struvitul ( $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462).

Pe de altă parte, pentru rapoartele Mg:P=1,5 și 1,8 difractogramele RX evidențiază prezența unor faze cristaline secundare precum: apatita, sulfatul de sodiu și oxidul de fier. În cazul raportului Mg:P = 1.5 (pH=8,5, 9 și 9,5) și totodată pentru raportul Mg:P=1,8 (pH= 8,5) apatita a fost identificată ca și fază cristalină secundară ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – COD ID: 9011095). O explicație a formării acestei faze secundare poate fi atribuită unui exces de fosfor care a dus la formarea acestui compus (raportul P:Mg:N este în jurul valorii de 1:0,7:0,75).

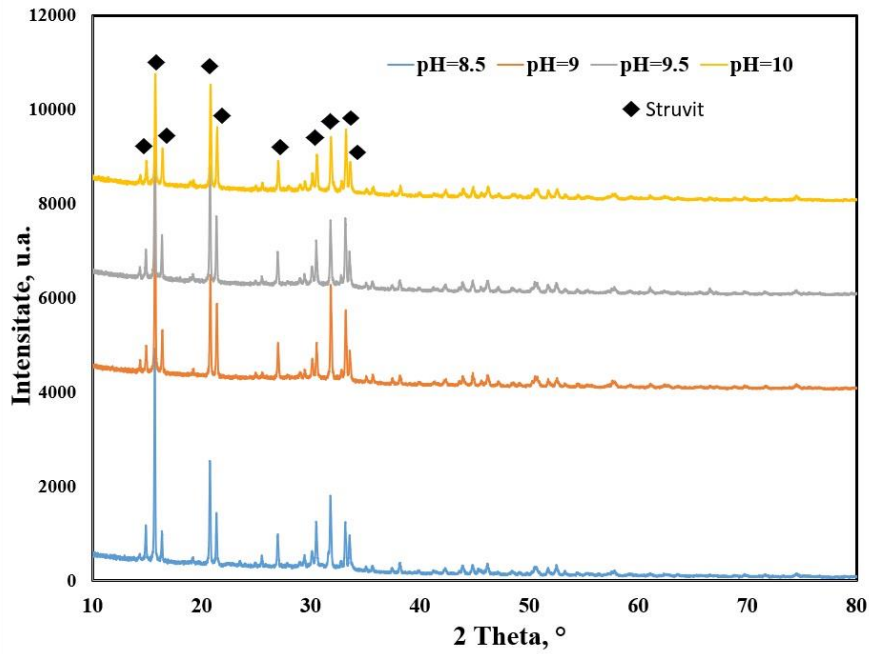


Figura 7.10. Difractogramele RX ale compușilor obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P=1,2 și N:P=1,5:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462

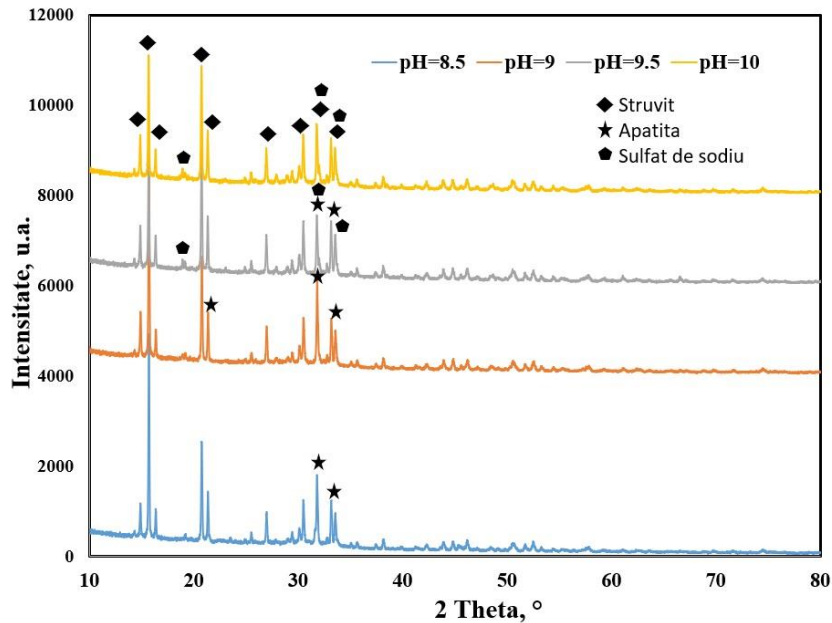


Figura 7.11. Difractogramele RX ale compușilor obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P=1,5 și N:P=1,5:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\blacklozenge$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092,  $\blackstar$   $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – COD ID: 9011095



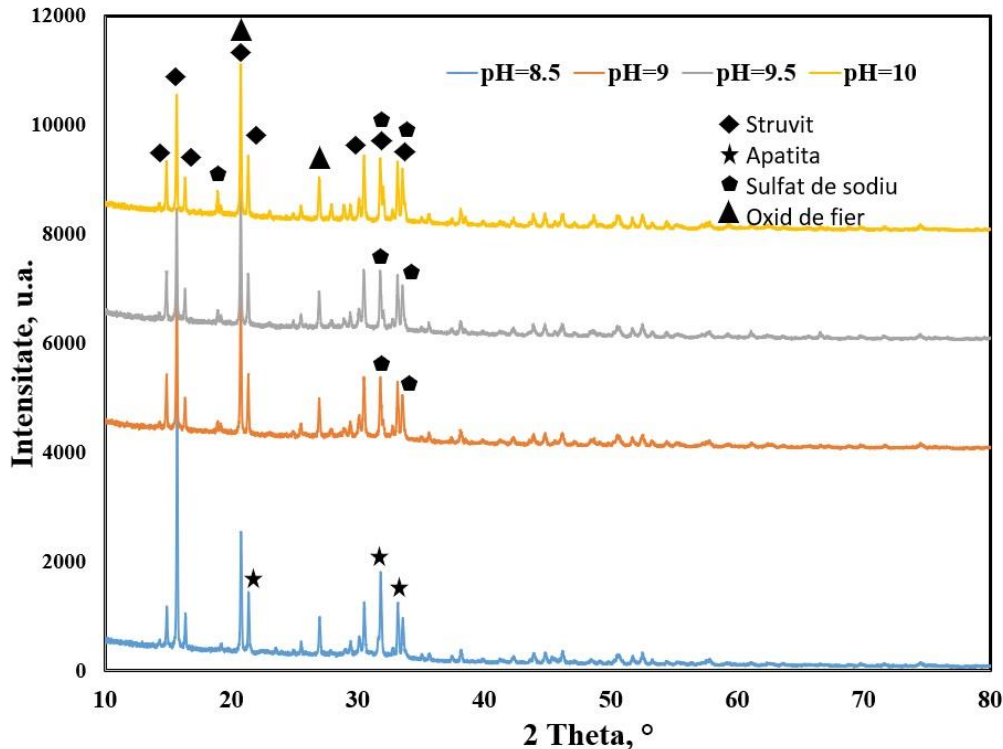


Figura 7.12. Difractogramele RX ale compuşilor obţinuţi la diferite pH-uri şi valori Mg:P=1,8 şi N:P=1,5:  $\blacklozenge$   $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\blacklozenge$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092,  $\blackstar$   $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – COD ID: 9011095,  $\blacktriangle$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – COD ID: 2107249

Sulfatul de sodiu a fost identificat ca fază cristalină în compuşii rezultaţi în următoarele condiţii: raportul Mg:P=1,5 (pH=10) şi Mg:P=1,8 (pH=9, 9,5 şi 10). Acest tip de fază cristalină nu s-a detectat la raportul Mg:P=1,2, acest lucru datorându-se cel mai probabil raportului mai ridicat de Mg:P (1,5 şi 1,8) şi totodată precipitării sulfatului de sodiu datorită sării de sulfat de magneziu heptahidratat care a fost adăugată în timpul sintezei în concentraţii mai mari. Pentru Mg:P=1,8 şi la pH=10, oxidul de fier a fost identificat ca şi fază cristalină secundară.

Corelând rezultatele analizei chimice elementale cu analiza difractometrică RX se poate conchide că pH-ul optim de precipitare este pH=10 pentru raportul Mg:P=1,2 şi N:P=1,5. Cel mai bun raport molar obţinut experimental este pentru pH=10 (1:1,08:0,92) fapt ce indică formarea struvitului ca şi fază cristalină unică.

### 7.3.2.2.3. Analiza SEM

Imaginile SEM pentru precipitatul obţinute la parametrii optimi (pH=10 pentru raportul Mg:P=1,2 şi N:P=1,5.) sunt prezentate în figura 7.13 şi figura 7.14. Se pot observa acelaşi tip de particulele cristaline rectangulare specifice struvitului care s-au format în timpul precipitării acestuia. Din loc în loc, suprafeţele particulelor sunt acoperite cu particule mai mici amorfe.

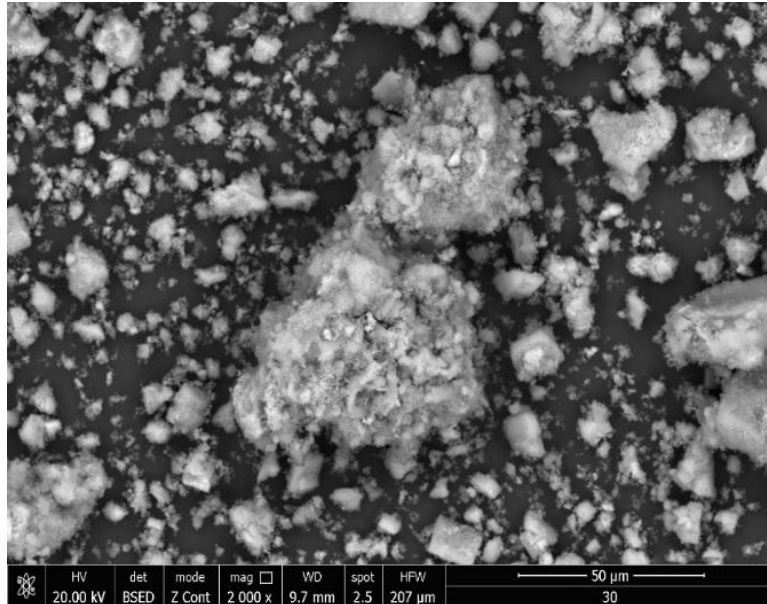


Figura 7.13. Imagine SEM (magnificare 2000x)

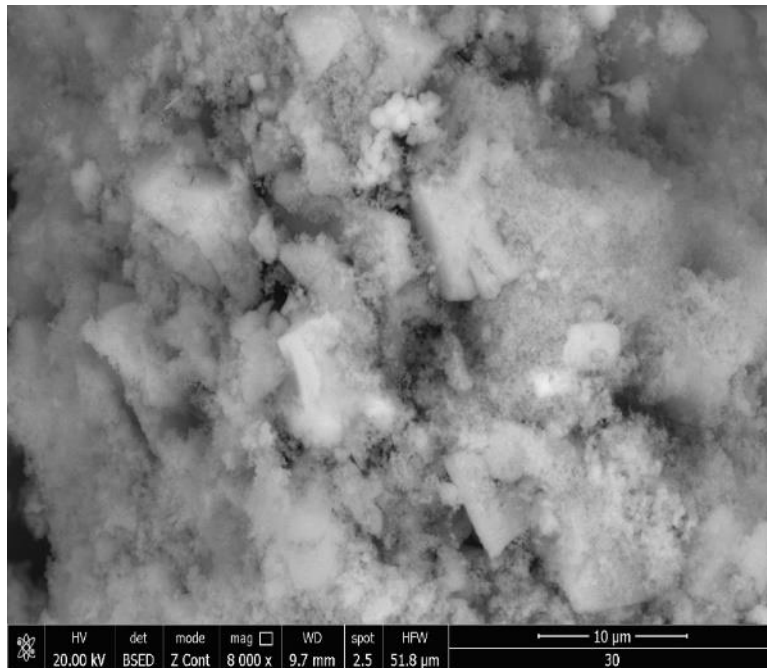


Figura 7.14. Imagine SEM (magnificare 8000x)

## 7.4. Concluzii

Cercetările ce fac obiectul acestui capitol au vizat posibilitatea valorificării fosforului din soluțiile de extracție din cenușa de epurare sub forma unui îngrășământ mineral – struvitul, printr-un proces de precipitare chimică.

Extracția fosforului din cenușa de epurare s-a realizat cu soluții de acid sulfuric de diferite concentrații și la diferite valori ale raportului L:S, urmărindu-se condițiile care permit obținerea unei soluții cu concentrație cât mai mare a fosforului, aspect important pentru procesul de precipitare chimică.

Din analiza rezultatelor obținute, s-a optat ca soluția de extracție să se obțină în condițiile folosirii unei soluții de acid sulfuric 5%, la un raport L:S de 5:1, condiții favorabile de altfel și unui proces la scară industrială. În aceste condiții, soluția de extracție cu o concentrație a fosforului de 8,2 g/L, a fost utilizată în vederea valorificării fosforului.

Deși prezența metalelor grele cu caracter toxic de tipul Pb, Cr, Ni, Cd în soluția de extracție poate ridica probleme legate puritatea și morfologia produșilor rezultați prin precipitare, s-a pus în evidență o concentrație redusă a acestora (<3 ppm), sub limita maxim admisă.

Întrucât formarea struvitului depinde de pH-ul de precipitare și de raportul molar Mg:N:P, în studiile noastre au fost aleși ca parametri de proces valori ale rapoartelor Mg:P de 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2 și 1,5. Precipitarea s-a realizat la patru valori ale pH-ului: 8,5, 9, 9,5 și 10.

Toți compușii obținuți prin precipitare în condițiile mai sus menționate au fost caracterizați prin analiza chimică și morfo-structurală. Această caracterizare a avut ca scop identificarea setului de condiții în care prin precipitare rezultă compusul a cărui unica fază cristalină este struvitul.

Rezultatele analizei chimice au permis calcularea raportului molar P:Mg:N real care a fost comparat cu raportul molar teoretic P:Mg:N=1:1:1.

Astfel, pentru setul de compuși obținuți în condițiile unor valori ale rapoartelor Mg:P 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2 la cele patru valori ale pH-ului, s-a concluzionat că pH-ul optim de precipitare care determină obținerea unui compus al cărui raport molar P:Mg:N de 1:0,97:0,83 a fost cel mai apropiat de raportul teoretic a corespuns pH-ului 9, respectiv raportului molar Mg:P=1,5 și N:P=1,2.

Analiza prin difracție de raze X a confirmat rezultatele analizei chimice, difractograma precipitatului obținut la pH=9 pentru valori ale rapoartelor molare Mg:P=1,5 și N:P=1,2 punând în evidență struvitul ca unica fază cristalină.

În mod similar, pentru setul de compuși obținuți în condițiile unor valori ale rapoartelor Mg:P 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5 la cele patru valori ale pH-ului, s-a concluzionat că pH-ul optim de precipitare care determină obținerea unui compus al cărui raport molar P:Mg:N de 1:1,08:0,92 a fost cel mai apropiat de raportul teoretic a corespuns pH-ului 10, respectiv raportului molar Mg:P=1,2 și N:P=1,5.

Imaginile SEM au pus în evidență prezența particulelor cristaline rectangulare specifice struvitului.

## **8. OBȚINEREA FERTILIZATORILOR VITROȘI ȘI APLICAREA ACESTORA PE O CULTURĂ DE ORZ**

### **8.1. Introducere**

Nămolul de epurare este principalul deșeu produs în cadrul stațiilor de epurare. Managementul gestionării acestui deșeu a devenit o problemă importantă [259]. În 2010 mai mult de 10 tone de nămol (s.u.) au fost generate din cele 27 de țări din Uniunea Europeană. Mai mult decât atât, în următorii ani, se preconizează generarea a peste 13 tone de nămol în cadrul Uniunii Europene din cauza industrializării și urbanizării [260-263]. În toate țările Uniunii Europene, au fost introduse directive privind managementul gestionării nămolului. Metode clasice precum depozitarea sunt înlocuite cu metode care conduc la stabilizarea deșeurii și reciclarea în condiții de siguranță pentru mediu, scopul urmărind fiind acela de promovare a unui management ecologic.

Mai multe metode a managementului nămolului sunt prezentate în literatură: adjuvant pentru îmbunătățirea calității solului [264, 265], incinerarea convențională [266], coincinerarea [267], cementarea [268], vitrificarea [269], piroliza [266].

O creștere constantă a cantității de cenușă obținută prin incinerarea nămolului s-a observat în ultimii ani ca urmare a investițiilor în infrastructura specifică incineratoarelor [270, 271].

Principala rezervă de fosfor este roca fosfatică [272]. Pe de altă parte, este cunoscut faptul că rezerva de fosfor se va epuiza în următorii 50-100 de ani [273]. Cenușa este un material bogat în fosfor și are un potențial ridicat pentru recuperarea fosforului. Prin urmare, cenușa provenită prin incinerarea nămolului este un deșeu promițător în vederea capitalizării și a recuperării fosforului prin diverse tehnici și metode.

O cale de valorificare a fosforului din cenușă o constituie îngrășămintele pe bază de sticle fosfatice, cu eliberare treptată a nutrienților [274, 275]. Îngrășămintele includ în compoziția lor macroelemente (K, P, Ca, Mg) și de asemenea și microelemente (Fe, Mn, Zn, B, Cu) folositoare pentru dezvoltarea plantelor. Eliberarea treptată și controlată a acestui tip de îngrășământ furnizează fosfor și alte elemente pentru adsorbția de către plante pentru o perioadă mai lungă de timp [276]. Folosind aceste îngrășămintele, cerințele privind doza utilizată sunt mai mici, eficiența este îmbunătățită și problemele privind poluarea mediului sunt minimizezate [277].

În cadrul acestui capitol s-a propus o metodă alternativă de reutilizare a cenușii ca material pentru obținerea sticlelor solubile. A fost studiată activitatea chimică a produselor sintetizate, și anume cinetica solubilizării ionilor de potasiu, fosfor și fier, elemente cu impact major asupra dezvoltării plantelor. Influența conținutului de cenușă din îngrășământ, a dozei de îngrășământ și a granulometriei asupra culturii de orz a fost monitorizată, permitând identificarea compoziției optime.

Pentru studiul cinetic s-a folosit modelul de difuzie intraparticulă care a evidențiat procesul de solubilizare ionică în două etape distincte: una lentă, de

control al vitezei de difuzie prin matricea de sticlă și a doua, mai rapidă – difuzia la nivelul suprafețelor exterioare particulelor. Efectul de fertilizare a fost studiat prin următorii parametrii specifici: procentul de germinare biomasa și lungimea plantelor.

## 8.2. Caracterizarea cenușii – șarja 2

Pentru a doua șarjă de cenușă s-a procedat în aceleași condiții ca și în cazul primei șarje. Nămolul de epurare a fost colectat de la stație de epurare municipală de epurare din Deta, județul Timiș. Nămolul a fost uscat la 105 °C timp de 20 de ore și apoi a fost calcinat la 850 °C pentru 3 ore. Cenușa rezultată a fost mojarată, omogenizată și apoi mineralizată cu apă regală pentru a determina concentrația principalelor componente (P, K, Na, Fe etc.) [278]. S-au efectuat 3 măsurători, iar media a fost luată în considerare și s-a calculat incertitudinea ca fiind  $\pm 3s$  (de trei ori deviația standard).

Concentrația fosforului și a fierului a fost determinată prin spectrometrie de absorbție moleculară folosind spectrofotometrul de la Hach Lange DR3900 și DR2800. Concentrația celorlalte elemente a fost determinată folosind tehnica ICP-MS cu spectrometrul Perkin Elmer NexION 350X.

Totodată, pentru analiza RX s-a folosit difractometrul Philips X'Pert X-Ray iar pentru analiza SEM s-a folosit microscopul Philips XL 30 ESEM cuplat cu analizorul EDX Energy Dispersive.

Difractograma RX a cenușii din șarja 2 este prezentată în figura 8.1. Principalele faze cristaline identificate în cenușă sunt cuarțul ( $\text{SiO}_2$ ), fosfatul de calciu ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) și hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Morfologia cenușii poate fi observată din imaginile SEM obținute la diferite rezoluții (figura 8.2-8.4). Se poate observa că cenușa prezintă particule de formă neregulate de diferite dimensiuni. De asemenea, spectrul EDX prezentat în figura 7.5 evidențiază prezența celor mai importante elemente chimice din cenușă: Ca, K, P, Si, Fe, Mg, Al.

Compoziția chimică a cenușii este prezentată în tabelul 8.1. Prin comparație cu compoziția cenușii din prima șarjă (tabelul 6.1) se poate observa o similitudine. Principalele elemente prezente în cenușă sunt Si, Ca, Fe, P și Al. În cenușa luată în studiu, concentrația P a fost de 42991 mg/kg, ceea ce înseamnă un procent masic de aproximativ 4,2%, respectiv 19,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

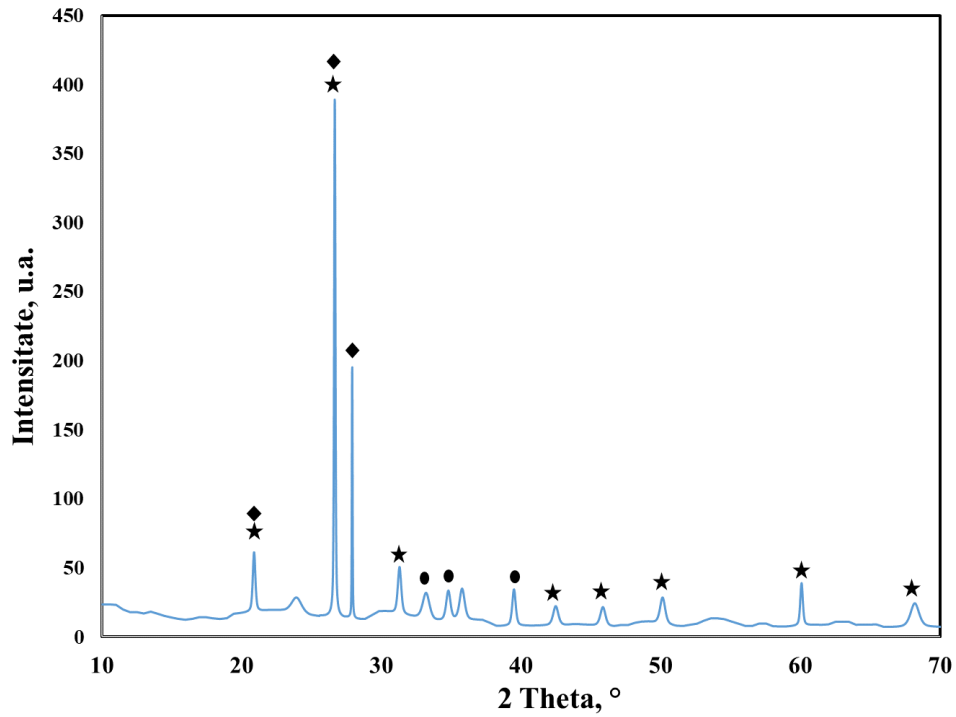


Figura 8.1. Difractograma RX a cenușii – șarja 2: ★ cuarț,  $\text{SiO}_2$  – COD ID: 01-075-6051, fosfat de calciu, ◆  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – COD ID: 00-045-1061, ● hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – COD ID: 01-076-4579

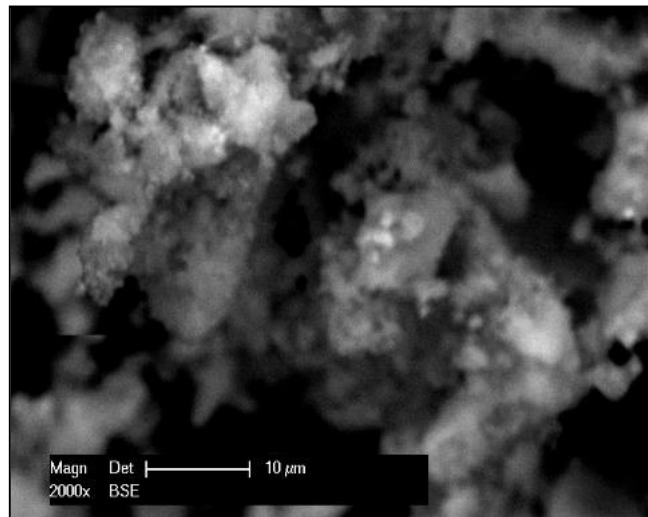


Figura 8.2. Imagine SEM a cenușii (magnificare 2000x)

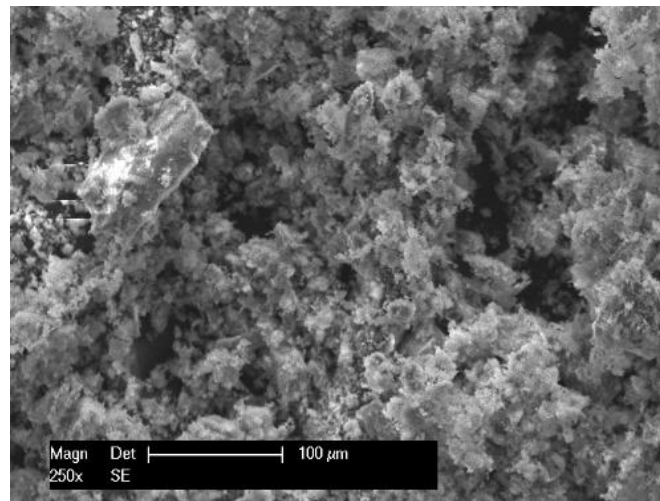


Figura 8.3. Imagine SEM a cenușii (magnificare 250x)

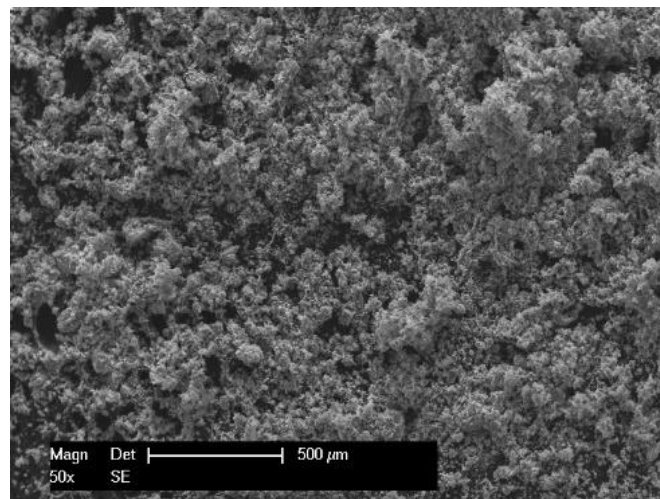


Figura 8.4. Imagine SEM a cenușii (magnificare 50x)

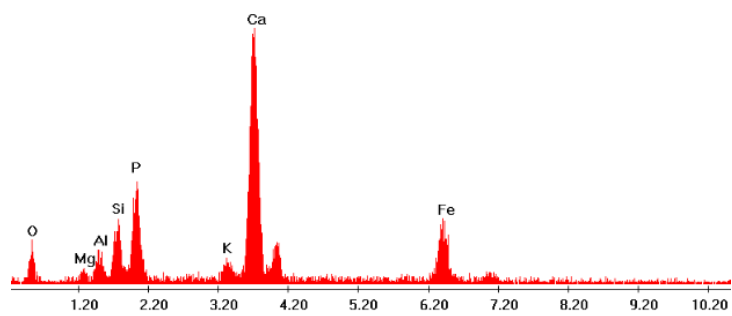


Figura 8.5. Analiza EDX a cenușii

Tabel 8.1. Compoziția chimică a cenușii din șarja 2

<b>Element</b>	<b>Compoziție cenușă șarja 2 (mg/kg)</b>	<b>Incertitudine (<math>\pm 3</math> deviație standard) (mg/kg)</b>
P	41600	3230
Ca	69600	6540
Al	27400	5560
Fe	37700	2980
K	9600	1450
Cu	510	43
Mn	1100	51
Zn	686	144
Pb	33	11
Cr	57,9	44,7
Ni	47,2	4,1
Cd	SLD	-
Na	5900	2005
Mg	12500	210
Si	291000	19400



### 8.3. Prepararea și obținerea fertilizatorilor vitroși

În compoziția fertilizatorilor vitroși a fost utilizat și un deșeu bogat în  $\text{Fe}^{3+}$ , care a derivat din nămolul provenit de la o stație de tratare a apei de adâncime în scop potabil din Timișoara. Nămolul rezultă din procesul de spălare al nisipului folosit la reținerea fierului. Acesta a fost calcinat la  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  timp de 6 ore, rezultând o cenușă ce constituie sursa de fier, mangan și calciu. Compoziția chimică a cenușii, determinată cu analizorul cu fluorescență X Ray Niton XL 3, a fost:  $83\% \text{Fe}^{3+}$ ,  $10.03\% \text{Mn}^{2+}$  și  $5.41\% \text{Ca}^{2+}$ . Acest deșeu s-a adăugat în proporție de  $0,03\%$ .

Pe lângă aceste două deșeuri, pentru obținerea îngrășămintelor sub formă de sticle, următorii reactivi au fost adăugați:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  și  $\text{CuO}$ . Toți reactivii au fost de puritate analitică.

Conținutul de cenușă din compozițiile studiate este redat în tabelul 8.2.

Tabel 8.2. Conținutul de cenușă de epurare din sticlele studiate

Proba	C1	C2	C3	C4	C5
<b>Cenușă (% masă)</b>	5,08	7,69	10,35	13,05	15,68

De asemenea în tabelul 8.3 este prezentată compoziția oxidică a sticlelor obținute.

Tabel 8.3. Compoziția oxidică (%mol) a sticlelor obținute

Oxid	Proba				
	C1	C2	C3	C4	C5
$\text{SiO}_2$	9,74	14,0	18,0	21,7	25,1
$\text{P}_2\text{O}_5$	45,3	41,5	38,0	34,8	31,9
$\text{CaO}$	2,23	2,90	3,52	4,09	4,62
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,65	3,50	3,37	3,25	3,14
$\text{Na}_2\text{O}$	0,13	0,18	0,22	0,27	0,31
$\text{MgO}$	0,48	0,71	0,91	1,08	1,25
$\text{K}_2\text{O}$	37,3	35,8	34,5	33,2	32,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,48	0,69	0,88	1,05	1,22
$\text{MnO}_2$	0,73	0,67	0,62	0,57	0,52
$\text{CuO}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
$\text{ZnO}$	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02

Toate materialele au fost cântărite, amestecate și apoi turnate în creuzete din porțelan. A urmat procesul de topire care s-a efectuat la  $1000^{\circ}\text{C}$  pentru 90 minute folosind un cuptor electric Nabertherm HTC08/16. Procesul de vitrificare a condus la o topire foarte vâscoasă pentru proba C5, aceasta fiind prin urmare dificil de prelucrat, de aceea proba C5 a fost exclusă din investigațiile ulterioare. În figura 8.6 sunt prezentate sticlele C1-C5. Sticlele obținute au fost mojarate și sitate, două

fracții având diametrul particulelor între  $d < 0,25$  mm (figura 8.7) și între  $0,25 < d < 0,80$  mm (figura 8.8) au fost selectate pentru studiile experimentale.



Figura 8.6. Imagini ale probelor de sticle C1-C5

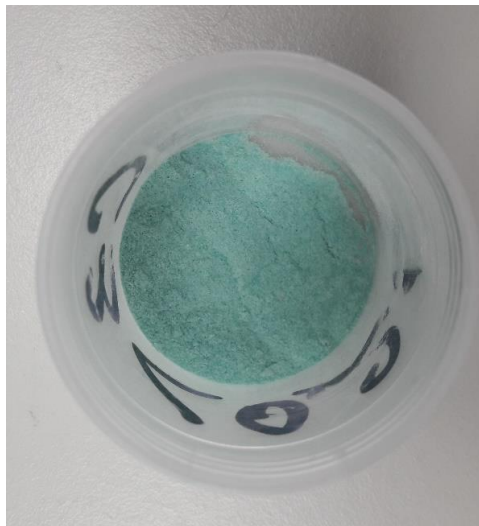


Figura 8.7. Sticla C3 fracție  $d < 0,25$  mm



Figura 8.8. Sticla C3 fracție  $0,25 < d < 0,80$  mm

#### 8.4. Activitatea chimică și experimente pe plante

Activitatea chimică a îngrășămintelor vitroase obținute simulează acțiunea compușilor organici eliberați de rădăcinile plantelor [279]. Probele au fost introduse într-o soluție 2% acid citric pentru 6, 24, 30, 48, 54 și 72 ore, folosind un raport solid:lichid de 1:100 la 25 °C. Concentrațiile Fe, K și P au fost determinate prin aceleași metode descrise anterior (capitolul 7.2). De asemenea pH-ul a fost determinat folosind un pH-metru Mettler Toledo.

Pentru a evalua eficiența sticlelor ca îngrășămintă (C1-C4), acestea s-au aplicat pe culturi de orz. În acest scop, probe paralele de pământ au fost însămânțate cu același număr de semințe. Cantitatea de fertilizator aplicată, tipul și granulația au corespuns tabelului 8.4. După 28 de zile, plantele recoltate au fost supuse următoarelor determinări: procentul de germinare, lungimea totală medie a plantelor și biomasa.

Tabel 8.4. Caracteristicile probelor luate în studiu

Proba	Doza de fertilizator ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	Granulație (mm)
Martor	-	-
C1	0,01	$d < 0,25$
C1	0,03	$d < 0,25$
C1	0,06	$d < 0,25$
C1	0,08	$d < 0,25$

Tabel 8.4. (continuare) Caracteristicile probelor luate în studiu

<b>Proba</b>	<b>Doza de fertilizator (g/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Granulație (mm)</b>
C1	0,01	0,25<d<0,8
C1	0,03	0,25<d<0,8
C1	0,06	0,25<d<0,8
C1	0,08	0,25<d<0,8
C2	0,01	d<0,25
C2	0,03	d<0,25
C2	0,06	d<0,25
C2	0,08	d<0,25
C2	0,01	0,25<d<0,8
C2	0,03	0,25<d<0,8
C2	0,06	0,25<d<0,8
C2	0,08	0,25<d<0,8
C3	0,01	d<0,25
C3	0,03	d<0,25
C3	0,06	d<0,25
C3	0,08	d<0,25
C3	0,01	0,25<d<0,8
C3	0,03	0,25<d<0,8
C3	0,06	0,25<d<0,8
C3	0,08	0,25<d<0,8
C4	0,01	d<0,25
C4	0,03	d<0,25
C4	0,06	d<0,25
C4	0,08	d<0,25
C4	0,01	0,25<d<0,8
C4	0,03	0,25<d<0,8
C4	0,06	0,25<d<0,8
C4	0,08	0,25<d<0,8

## 8.5. Rezultate privind activitatea chimică și gradul de fertilitate al îngrășămintelor vitroase

### 8.5.1. Activitatea chimică

Cinetica dizolvării ionilor (potasiu, fosfor și fier) pentru îngrășămintele vitroase investigate sunt prezentate în figurile 8.9-8.11.

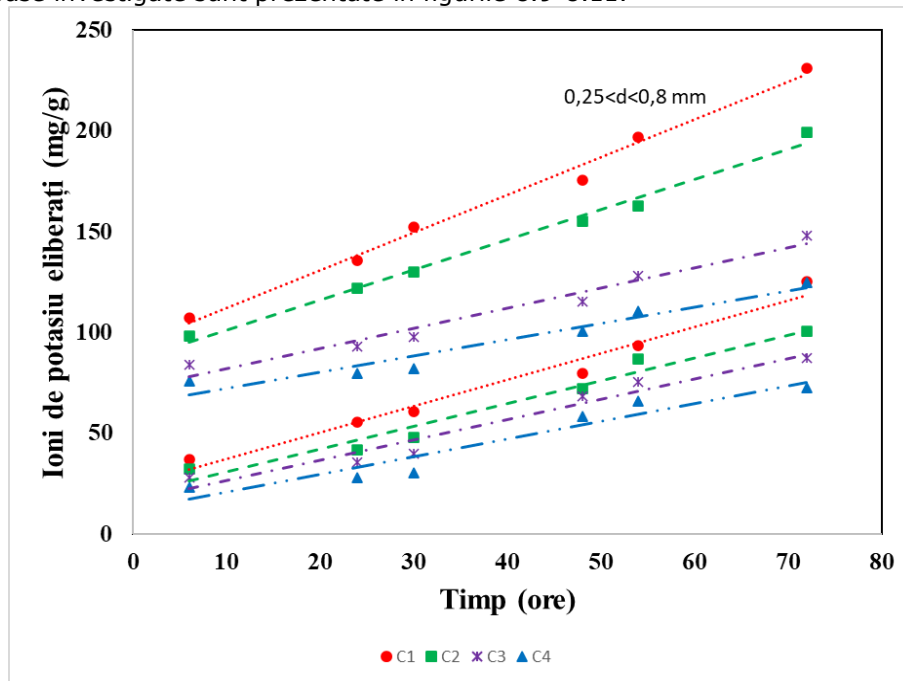


Figura 8.9. Cinetica dizolvării ionilor de potasiu

Se observă că independent de compoziția sticlelor, fracția granulometrică fină ( $d < 0,25$  mm) s-a solubilizat într-un procent mai ridicat comparativ cu fracția granulometrică mai grosieră ( $0,25 < d < 0,8$  mm).

Pentru ambele fracții granulometrice, se observă o scădere a solubilității ionilor luați în studiu de la C1 la C4 odată cu creșterea raportului  $M_2O/P_2O_5$ . Acest fenomen a fost remarcat și în literatura de specialitate [280].

Pentru interpretarea datelor cinetice privind eliberarea ionilor potasiu, fosfor și fier din faza vitroasă în soluție 2% acid citric, a fost aplicat modelul de difuzie intraparticulă [281, 282], care are la baza ecuația:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (8.1)$$

,unde:

$k_i$  - constanta vitezei de difuzie intraparticulă ( $mg\ g^{-1}\ h^{-1/2}$ );

$C$  - ordonata la origine, legat de grosimea stratului de delimitare.

O valoare mai mare a ordonatei la origine  $C$  implică un efect mai mare a stratului de delimitare [284].

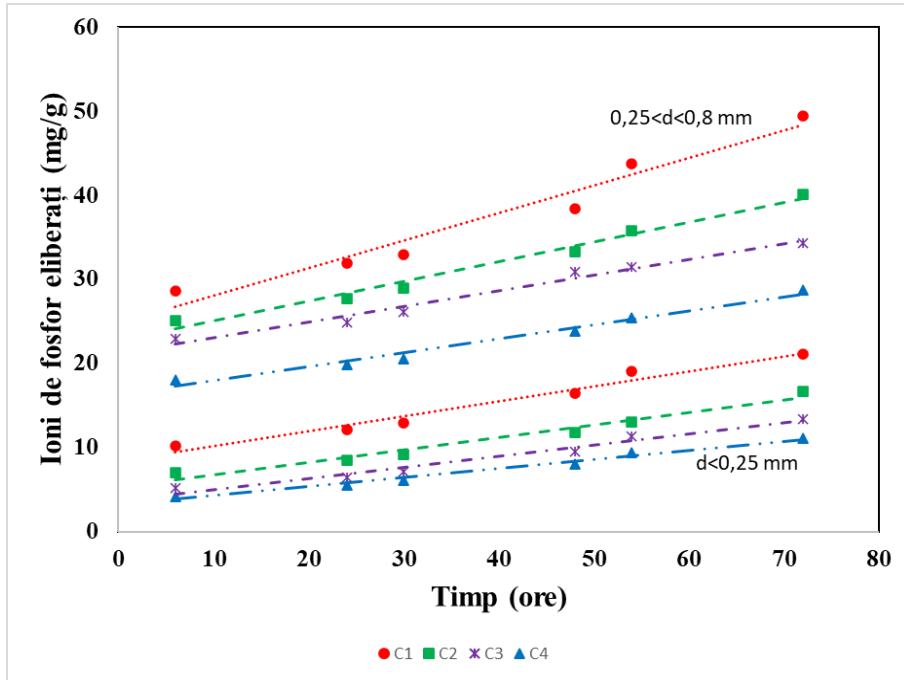


Figura 8.10. Cinetica dizolvării ionilor de fosfor

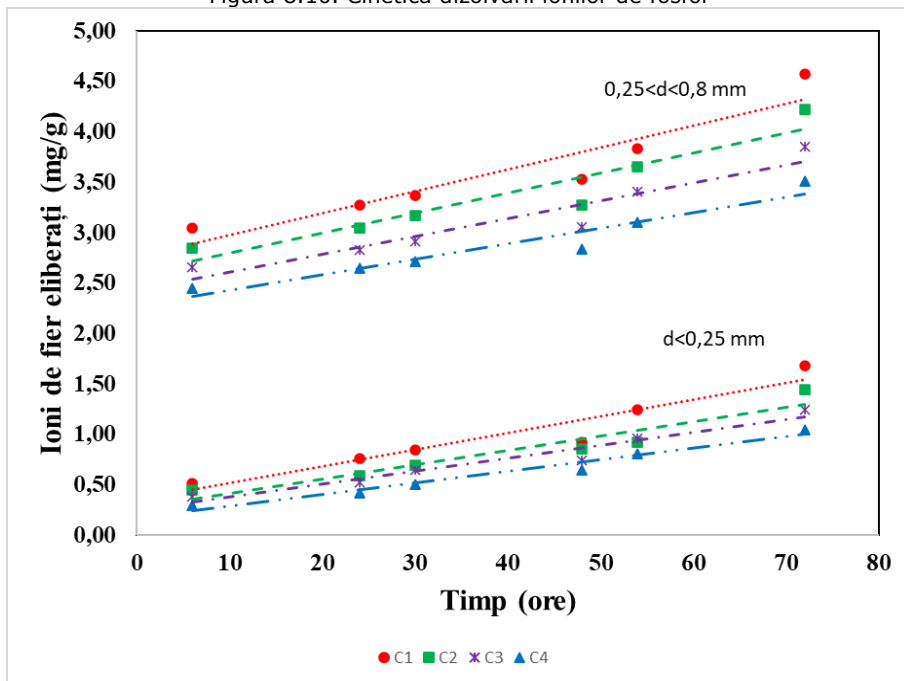


Figura 8.11. Cinetica dizolvării ionilor de fier

Cantitatea de ioni eliberați în soluție/gram de sticlă ( $q_t$ ) a fost calculată folosind ecuația:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (8.2)$$

,unde:

$C_0$  și  $C_t$  reprezintă concentrația inițială și concentrația corespunzătoare unui timp definit  $t$  ( $\text{mgL}^{-1}$ );

$V$  reprezintă volumul soluției de acid citric (L);

$m$  reprezintă masa de fertilizator vitros (g).

În conformitate cu ecuația (8.1), dependența  $q_t$  funcționează de  $t^{1/2}$  ar trebui să conducă la o dreaptă, a cărei pantă reprezintă constanta de viteză  $k_i$ , situație în care difuzia intraparticulă constituie treapta determinantă de viteză. În situația în care dreapta nu trece prin origine, difuzia intraparticulă poate fi însoțită de difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula.

Modelarea rezultatelor experimentale ale solubilizării celor trei ioni în conformitate cu modelul difuziei intraparticulă a condus la dependențele prezentate în figurile 8.12-8.14.

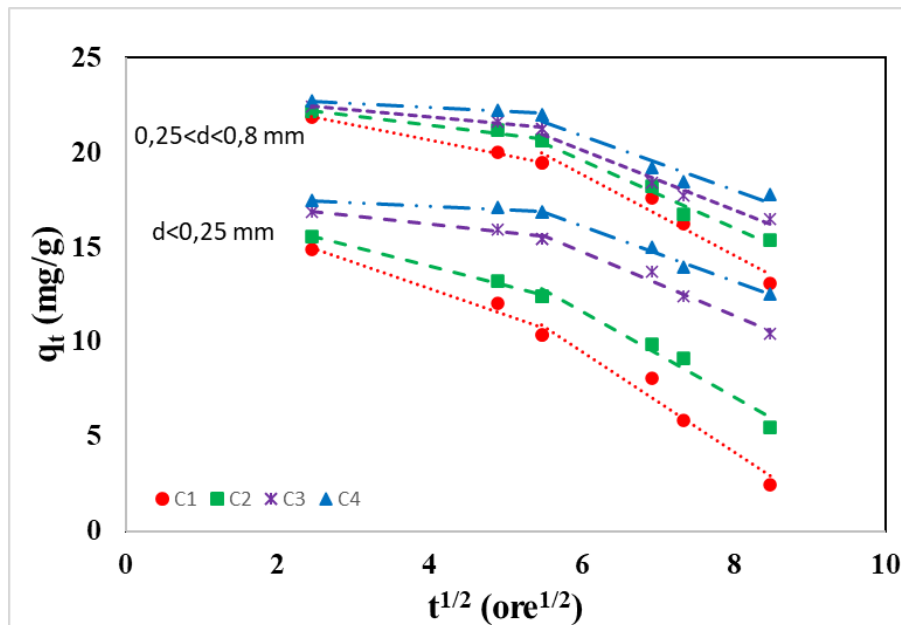
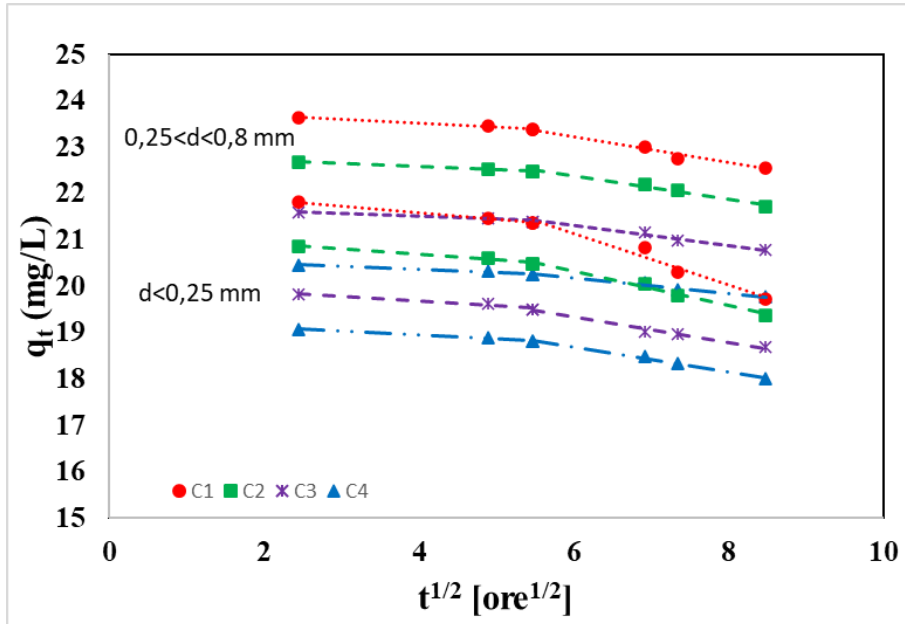
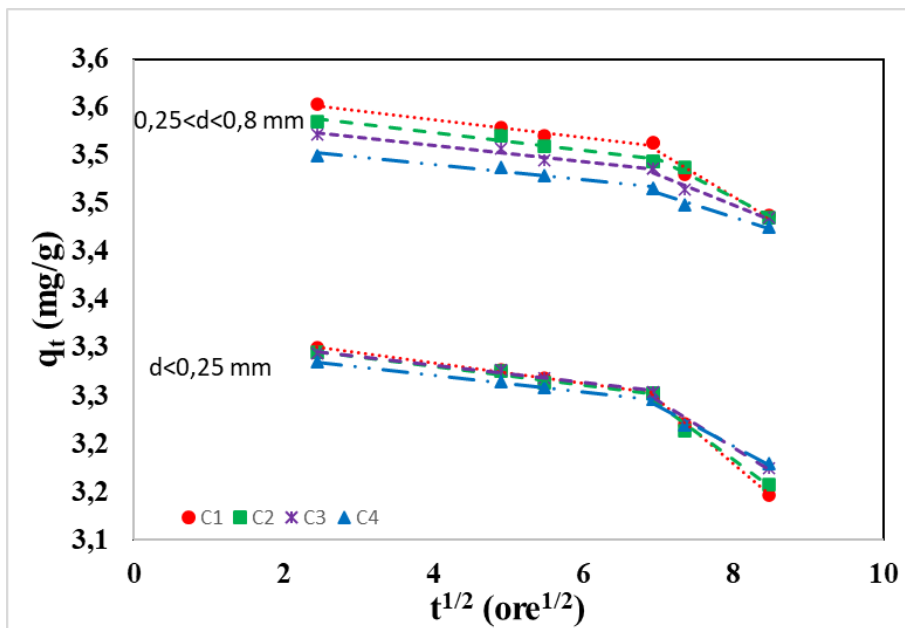


Figura 8.12. Reprezentarea grafică a ionilor de potasiu  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$

În ceea ce privește comportarea ionului de potasiu, se observă că pentru ambele fracții granulometrice, reprezentarea grafică  $q_t=f(t^{1/2})$  indică o relație de dublă liniaritate, fapt ce indică un proces de solubilizare complex. Prima etapă corespunde difuziei ionilor prin rețeaua vitroasă, iar a doua etapă corespunde difuziei prin interfața particulă-mediul (filmul de lichid ce înconjoară particula). Pentru toate cele patru compoziții, panta dreptei ce definește difuzia ionilor prin matricea vitroasă este semnificativ mai mică decât pentru a doua etapă, ceea ce indică faptul difuzia intraparticulă este etapa determinantă de viteză a procesului de solubilizare.

Figura 8.13. Reprezentarea grafică a ionilor de fosfor  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ Figura 8.14. Reprezentarea grafică a ionilor de fier  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$



Tabel 8.5. Parametrii modelului de difuzie intraparticulă pentru sticlele solubile studiate privind solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier

Frație [mm]	Proba	K - difuzia prin matricea vitroasă			K - difuzia prin interfața solid-lichid		
		$k_i$	C	$R^2$	k	C	$R^2$
0,8<d<0,25	C1	0,782	23,800	0,999	2,124	31,588	0,950
	C2	0,480	23,383	0,960	1,788	30,354	0,980
	C3	0,367	23,330	0,970	1,597	29,726	0,974
	C4	0,218	23,255	0,973	1,446	29,576	0,934
d<0,25	C1	1,391	18,358	0,963	2,440	25,305	0,964
	C2	1,018	18,083	0,994	1,977	25,173	0,991
	C3	0,430	17,913	0,968	1,685	24,889	0,978
	C4	0,182	17,906	0,955	1,451	24,839	0,991
Frație [mm]	Proba	P - difuzia prin matricea vitroasă			P - difuzia prin interfața solid-lichid		
		$k_i$	C	$R^2$	k	C	$R^2$
0,8<d<0,25	C1	0,087	23,867	0,984	0,280	24,905	0,972
	C2	0,066	22,850	0,984	0,249	23,879	0,972
	C3	0,062	21,761	0,971	0,211	22,576	0,981
	C4	0,061	20,612	0,987	0,167	21,191	0,980
d<0,25	C1	0,142	22,159	0,998	0,560	24,510	0,964
	C2	0,120	21,147	0,982	0,375	22,582	0,987
	C3	0,097	20,071	0,946	0,271	20,964	0,986
	C4	0,081	19,276	0,988	0,270	20,319	0,993
Frație [mm]	Proba	Fe - difuzia prin matricea vitroasă			Fe - difuzia prin interfața solid-lichid		
		$k_i$	C	$R^2$	k	C	$R^2$
0,8<d<0,25	C1	0,009	3,574	0,975	0,047	3,830	0,967
	C2	0,009	3,560	0,948	0,040	3,774	0,971
	C3	0,008	3,543	0,962	0,031	3,699	0,968
	C4	0,008	3,521	0,948	0,025	3,634	0,979
d<0,25	C1	0,011	3,327	0,994	0,067	3,715	0,999
	C2	0,010	3,320	0,980	0,058	3,648	0,978
	C3	0,009	3,317	0,981	0,005	3,582	0,963
	C4	0,009	3,307	0,998	0,041	3,529	0,978

Aceste observații sunt valabile și pentru procesul de solubilizare a ionilor de fosfor și fier, dependențele  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  (fig. 8.13, 8.14) fiind similare și punând în evidență două etape ale procesului de solubilizare: difuzia ionilor prin matricea vitroasă (etapa lentă) și difuzia prin filmul de lichid. Valorile parametrilor cinetici pentru toate situațiile studiate și ale coeficienților de corelare  $R^2$  obținute din analiza de regresie liniară sunt prezentate în tabelul 8.5.

Constanta vitezei de difuzie intraparticulă  $k_i$  prezintă valori mai mici pentru fracția granulometrică mai mare pentru toți ionii. Totodată, constanta vitezei de difuzie intraparticulă prezintă valori mai mici în prima etapă în comparație cu a doua etapă. Acest lucru se poate explica prin faptul că difuzia intraparticulă este un proces mai lent comparativ cu difuzia prin interfață și constituie treapta determinantă de viteză a procesului de solubilizare. Valorile coeficienților de corelare  $R^2$  au valori mai mari de 0,9 pentru toate cazurile.

### 8.5.2. Evoluția pH-ului

Figura 8.15 prezintă evoluția pH-ului soluției de acid citric pe durata solubilizării ionilor din matricile vitroase pentru timpul considerat. Eliberarea ionilor din matricile vitroase în soluția de acid citric a generat mici schimbări ale pH-ului care a variat de la 2,4 la 2,6 după 72 de ore. Creșterea pH-ului în intervalul de timp considerat pentru toate probele este datorată eliberării masive a ionilor de potasiu comparativ cu ionii de fier.

Totodată, pentru fracția granulometrică mare, creșterea pH-ului a fost mai lentă, aspect care se leagă de suprafața de contact mai mică ce caracterizează fracția granulometrică mare.

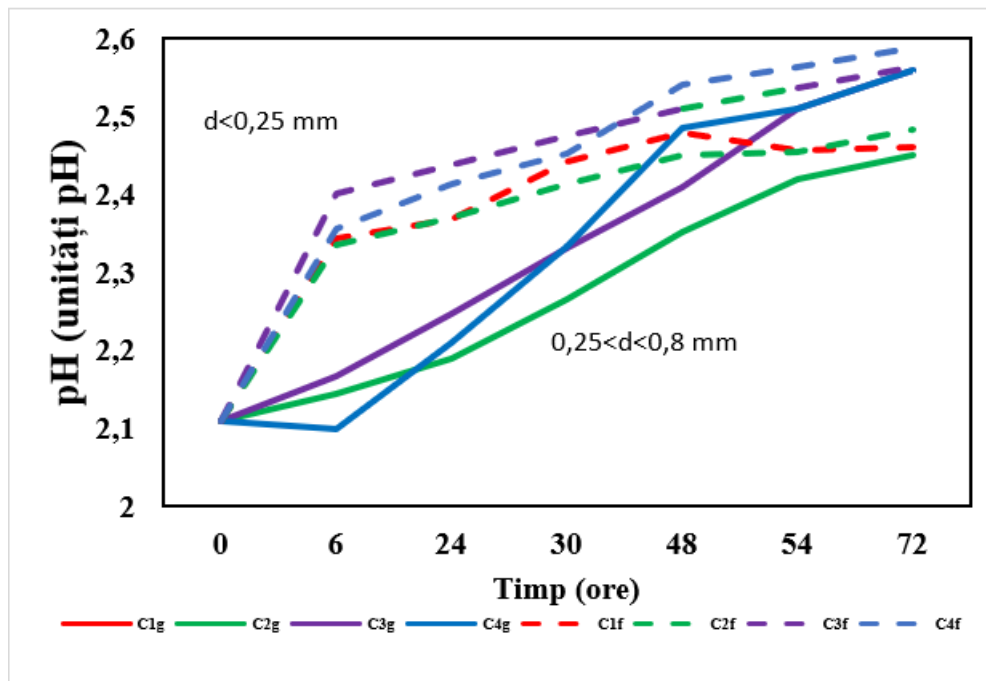


Figura 8.15. Evoluția pH-ului pentru sticlele studiate

### 8.5.3. Efectul îngrășămintelor asupra plantelor

Sticlele obținute au fost aplicate pe culturi de orz conform tabelului 8.4. În figura 8.16 și 8.17 se poate observa cultura de orz după 7 zile de la însămânțare,



respectiv după 28 de zile.

Figura 8.16. Cultura de orz după 7 zile



Figura 8.17. Cultura de orz după 28 zile

Efectul sticlelor solubile asupra orzului a fost studiat folosind ca și parametri de caracterizare: procentul de germinare, biomasa și lungimea plantelor. Figura

8.18 prezintă influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra procentului de germinare pentru ambele fracții granulometrice.

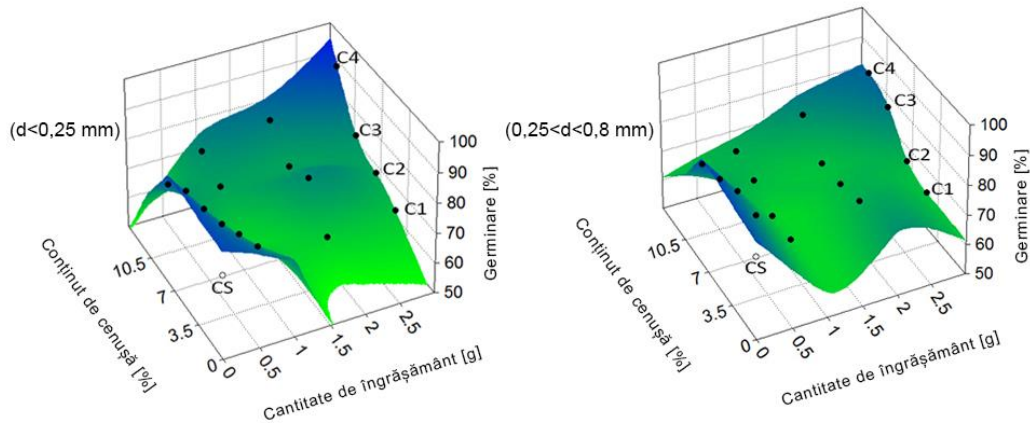


Figura 8.18. Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra procentului de germinare

Ambii parametri considerați au o influență pozitivă semnificativă asupra germinării plantelor, valorile experimentale fiind mai mari decât procentul de germinare pentru proba martor (CS), aceasta din urmă fiind fără adaos de îngrășămintă. Cele mai bune rezultate, pentru ambele fracțiuni granulometrice, au fost obținute pentru proba C4 folosind doza cea mai ridicată 0,08 g/cm<sup>2</sup> (3,0 g).

Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra biomasei este ilustrată în figura 8.19. Toate sticlele studiate au demonstrat un efect benefic asupra culturii de orz după cele 28 de zile, valorile măsurate fiind considerabil mai mari decât pentru proba martor (CS) pentru ambele tipuri de fracții granulometrice. Cea mai ridicată cantitate de biomasă s-a obținut folosind doza de 0,08 g/cm<sup>2</sup> (3,0 g) a compoziției sticlei C4.

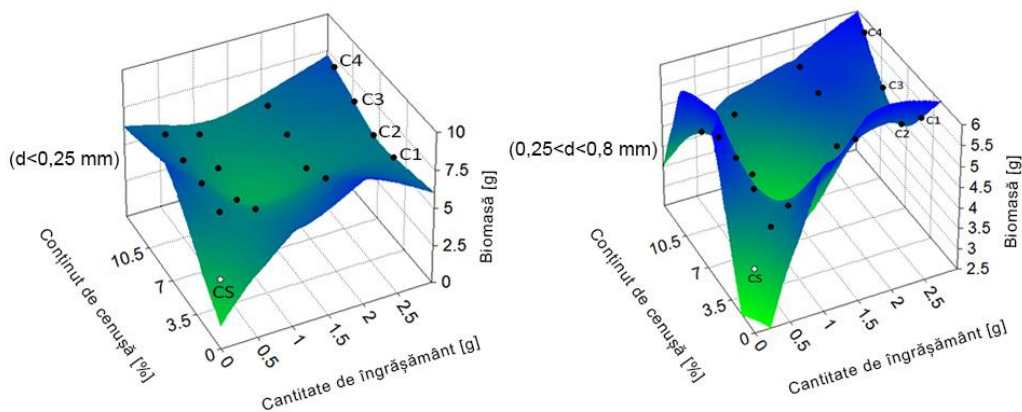


Figura 8.19. Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra biomasei

În figura 8.20 este prezentată influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra lungimii plantelor. La fel ca și în cazul celorlalți parametri studiați, s-a observat un efect benefic asupra lungimii plantelor. Cea mai eficientă doză este cea de 0,08 g/cm<sup>2</sup> (3,0 g) a compoziției sticlei C4.

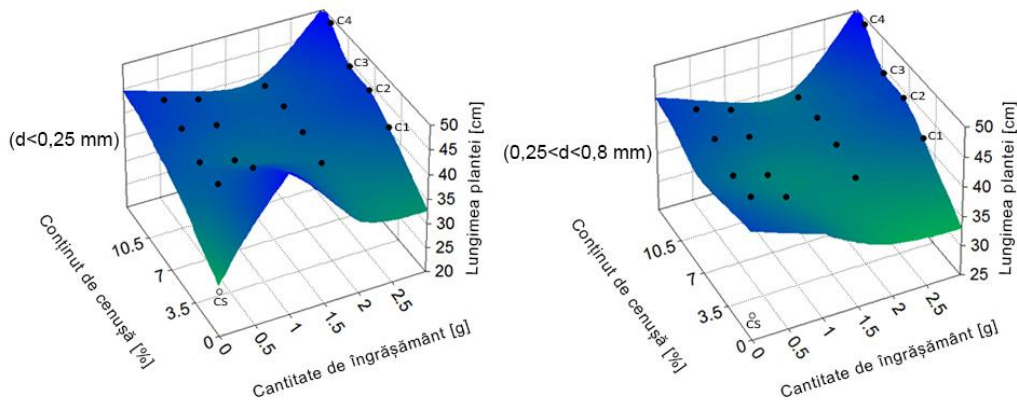
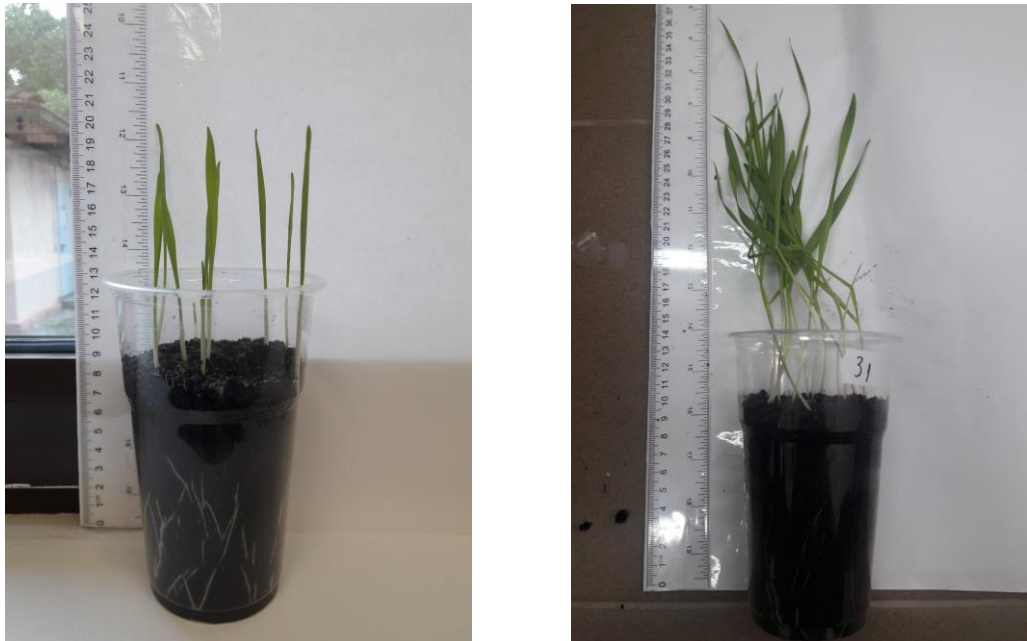


Figura 8.20. Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra lungimii plantelor

În figura 8.21 este reprezentată cultura de orz a probei optime C4 ( $0,8 < d < 0,25$  mm) după (a) 7 zile și după (b) 28 zile.



(a)

(b)

Figura 8.21. Cultura de orz după: (a) 7 zile și (b) 28 zile

## 8.6. Concluzii

În acest capitol, a fost abordată posibilitatea recuperării cenușii obținute prin incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta și a nămolului provenit din procesul de îndepărtare a fierului de la stația de tratare a apei subterane Urseni din Timișoara sub formă de îngrășăminte vitroase.

Cinci compoziții care conțin cantități diferite de cenușă înglobate în matricea sticloasă au fost sintetizate. În cazul probei C5, datorită conținutului prea mare de cenușă și datorită condițiilor economice foarte avantajoase, procesul de vitrificare a condus la o topire foarte vâscoasă și prin urmare proba a fost exclusă.

Activitatea chimică și eficiența îngrășămintelor asupra culturii de orz au fost studiate pentru compozițiile sticlelor considerate.

Studiile cinetice ce vizează solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier, importanți pentru nutriția plantelor, au indicat un efect favorabil al granulației fine asupra eliberării ionilor din matricea vitroasă.

Pentru interpretarea datelor cinetice, modelul de difuzie intraparticulă a fost folosit. Au fost evidențiate două etape distincte a procesului de solubilizare al ionilor: prima etapă constă în difuzia prin matricea de sticlă, iar a doua constă în difuzia la interfața particulă-mediu. Modelul de difuzie intraparticulă pentru solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier a fost calculat.

Efectul îngrășămintelor vitroase sintetizate asupra culturii de orz a fost evaluat folosind următorii parametri specifici: procentul de germinare, lungimea totală medie a plantelor și biomasa. Rezultatele au arătat un efect favorabil pentru dezvoltarea plantelor comparativ cu proba de control. Pe baza datelor experimentale obținute, proba C4 și cu doza de 0,08 g/cm<sup>2</sup> a fost identificată ca și probă optimă.

## 9. APLICAREA CENUȘII CA MATERIAL ADSORBANT PENTRU REȚINEREA PB (II) ȘI CU (II) DIN EFLUENȚII REZIDUALI

### 9.1. Introducere

Cenușa este un material poros în compoziția căreia se găsesc dioxid de siliciu, fosfați de calciu, oxid de fier, oxid de aluminiu. Aceste caracteristici fac ca cenușa să poată fi utilizată ca potențial adsorbant pentru îndepărtarea poluanților din soluțiile apoase [185, 186]. În literatura de specialitate există studii care arată eficiența diverselor deșeuri ca și adsorbanți pentru reținerea metalelor grele, precum:

- Sticle de la panouri [285];
- Bumbac [286];
- Cenușa zburătoare [287].

Utilizarea deșeurilor ca materiale adsorbante are ca rezultat următoarele beneficii: un management bun și eficient al deșeurilor pe de o parte și pe de altă parte se asigură o epurare eficientă a apelor uzate. Există puține studii în literatura de specialitate ce vizează utilizarea cenușii de epurare ca adsorbant. Cenușa provenită prin incinerarea nămolului de la stațiile de epurare orășenești a fost folosită ca și adsorbant pentru reținerea cuprului, zincului, cadmiului [186, 187] și plumbului [185].

Poluarea apelor cu metale grele este o problemă importantă ce afectează mediul înconjurător datorită toxicității și proprietăților carcinogene. Contaminarea cu metale există în apele reziduale industriale cum ar fi apele ce provin din: producerea bateriilor, acoperiri metalice și industria de aliaje. Industria textilă produce ape reziduale care conțin atât Pb cât și Cu [288].

Totodată, nu există studii ce vizează folosirea cenușii de epurare ca material adsorbant pentru reținerea simultană a plumbului și a cuprului. În acest capitol sunt prezentate rezultatele aplicării cenușii ca material adsorbant pentru reținerea cuprului și a plumbului în sistem singular și dual. A fost investigat efectul pH-ului, al dozei de adsorbant, a concentrației inițiale a soluțiilor și a timpului de contact. De asemenea, a fost propus un mecanism de adsorbție.

Această cale de valorificare a cenușii de epurare reprezintă o alternativă bună pentru legislația strictă privind gestionarea nămolurilor provenite din stațiile de epurare și prezintă totodată o opțiune valoroasă atât din perspectiva economică cât și a mediului.

## 9.2. Mod de lucru

Cenușa folosită ca și adsorbant a fost cenușa provenită din șarja 2 (capitolul 8.2). Toate substanțele chimice și toți reactivii utilizați în studiu au fost de calitate analitică cunoscută. Soluțiile stoc de 100 mg/L de Pb (II) și Cu (II) au fost preparate prin dizolvarea sărurilor de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  și  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Apa folosită pentru prepararea tuturor soluțiilor a fost apă demineralizată (apă distilată). Pentru ajustarea pH-ului s-au folosit soluții de acid clorhidric (HCl) și hidroxid de sodiu (NaOH).

Performanța procesului de adsorbție a fost studiată luând în considerare influența următorilor factori:

- pH-ul;
- doza de adsorbant;
- timpul de contact dintre adsorbant și metale;
- concentrația inițială a soluțiilor cu conținut de Pb (II) și Cu (II).

Experimentele au fost efectuate prin amestecarea unei cantități bine determinate de cenușă cu un volum bine definit de soluții apoase cu un conținut de Pb (II) și Cu (II). Procesul de adsorbție a fost realizat în modul batch folosind agitatorul Variomag Telesystem de la Thermo Scientific la o viteză constantă de agitare de 570 rpm. După agitare, probele au fost centrifugate. Concentrația metalelor a fost determinată folosind spectrometrul de emisie atomică cu plasmă cu microunde (4210 MP-AES, Agilent Technologies). pH-ul a fost determinat folosind pH-metrul Metrohm 620.

Pentru a examina efectul pH-ului asupra procesului de adsorbție, 0,1 g de cenușă a fost contactată timp de 210 minute cu un volum de 25 mL soluție 10 mg/L Pb(II), respectiv Cu(II). pH-ul a variat între 2-7 unități de pH.

Efectul dozei de adsorbant a fost studiat prin variația raportului solid:lichid (0,25:1-4:1 g:L), în aceleași condiții de concentrație a soluțiilor și timp de contact, la pH=6.

Experimente ce vizează cinetica procesului au fost studiate de asemenea atât în sistem singular cât și în sistem binar. O cantitate de 0,025 g de cenușă (raport S:L de 1:1) a fost contactată cu un volum de 25 mL soluție 10 mg/L Pb (II), respectiv Cu (II). De asemenea, pentru a investiga posibila competiție între metale, respectiv pentru evaluarea procesului de adsorbție în prezența concomitentă a ambilor ioni, 0,025 g de cenușă a fost introdusă într-un volum de 25 mL de soluție conținând ambii cationi (10 mg/L Pb(II), respectiv 10 mg/L Cu(II)). Toate experimentele cinetice au fost realizate la pH=6, intervalul de timp variind între 0-300 min.

Efectul concentrației inițiale a fost investigat în domeniul 10–200 mg/L, pH-ul inițial al soluțiilor fiind 6, iar timpul de contact 210 min.

Ecuția 9.1 a fost folosită pentru calcularea capacității de adsorbție a Pb (II) și Cu (II):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (9.1)$$

,unde:

$q_t$  este cantitatea de Pb (II) și Cu (II) adsorbită la timpul  $t$ , mg/g;

$C_0$  și  $C_t$  reprezintă concentrația de Pb (II) și Cu (II) a soluțiilor apoase înainte de adsorbție și după timpul  $t$ , mg/L;

$V$  reprezintă volumul soluțiilor apoase, L;

$m$  este masa de cenușă folosită în experimente, g.



Cenușa a fost caracterizată înainte și după adsorbția metalelor prin mai multe tehnici:

- Difracție de raze X folosind difractometrul Philips X'Pert X-Ray;
- Microscopie electronică de baleaj folosind microscopul Philips XL 30 ESEM cuplat cu analizorul EDX Energy Dispersive;
- Determinarea aria suprafeței specifice, volumului porilor și diametrul mediu al porilor de adsorbție folosind Micromeritics ASAP 2020 (Norcross, GA, SUA);

Proprietățile fizice ale cenușii sunt prezentate în tabelul 9.1.

Tabel 9.1. Proprietățile fizice ale cenușii

<b>Parameterii</b>	<b>Valori</b>
Suprafața specifică (BET) (m <sup>2</sup> /g)	7,24
Diametrul mediu al porilor (nm)	17,2
Volumul porilor (cm <sup>3</sup> /g)	0,029

### 9.3. Interpretarea rezultatelor obținute în studiile ce au vizat aplicarea cenușii în procese de adsorbție

#### 9.3.1. Efectul pH-ului asupra procesului de adsorbție

pH-ul are o influență puternică asupra sorbției Pb (II) și Cu (II) pe suprafața cenușii datorită faptului că ionii H<sup>+</sup> pot concura pentru ocuparea siturilor de adsorbție cu ionii Pb<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup>. La pH mai mare de 7, eliminarea Pb<sup>2+</sup> poate fi consecința adsorbției aquacationilor Pb(OH)<sup>+</sup>(aq), Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>(aq), respectiv a reținerii pe suprafața adsorbantului a Pb(OH)<sub>2</sub> insolubil. Cu<sup>2+</sup> este specia predominantă la pH <5.00 iar pentru valori ale pH-ului mai mari de 5.00 sunt prezente specii dizolvate de tipul CuOH<sup>+</sup>(aq), [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(aq), respectiv Cu(OH)<sub>2</sub> insolubil [289-292].

Ca atare, domeniul de pH inițial al soluției a fost ales în intervalul 2.00-7.00 pentru a evita precipitarea Pb (II) și a Cu (II). Efectul pH-ului inițial asupra capacității de adsorbție și asupra eficienței de reținere a Pb (II) și a Cu (II) este prezentat în figura 9.1. Datele din tabelul 9.2. prezintă concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) după procesul de adsorbție.

Adsorbția Cu (II) la pH=2 a fost neglijabilă în timp ce pentru Pb (II) capacitatea de adsorbție a fost de 0,53 mg/g cenușă. Capacitatea de adsorbție a crescut atât pentru Pb (II) cât și pentru Cu (II) odată cu creșterea pH-ului. În cazul adsorbției Pb (II) platoul a fost atins începând cu valoarea pH-ului de 3 când capacitatea de adsorbție a fost de 2,49 mg/g cenușă.

Pe de altă parte, capacitatea de adsorbție pentru Cu(II) a continuat să crească odată cu creșterea pH-ului inițial atingând valoarea maximă de 2,49 mg/g cenușă la pH=7.

Deși pentru adsorbția Pb(II), pH-ul pentru care s-a obținut cea mai mare valoare a capacității de adsorbție a fost 3, întrucât studiile de adsorbție ulterioare vizează adsorbția concomitentă a celor doi cationi din soluții apoase, a fost considerat ca pH optim de lucru valoarea de 6.

Rezultate similare au fost obținute atunci când carbonul activat pe bază de polipirol, rumegușul și coaja de orez au fost folosite ca și adsorbanti pentru îndepărtarea Pb. Pe acești adsorbanti, valoarea maximă a capacității de adsorbție a corespuns unui pH=5-6,5 [293, 294]. Totodată, îndepărtarea cuprului pornind de la o concentrație inițială de 50 mg/L și la o doză de adsorbant de 2g/L s-a produs la o valoare inițială a pH-ului de 6 atunci când cenușa obținută de la incinerarea unor medicamente expirate a fost folosită ca și adsorbant [295].

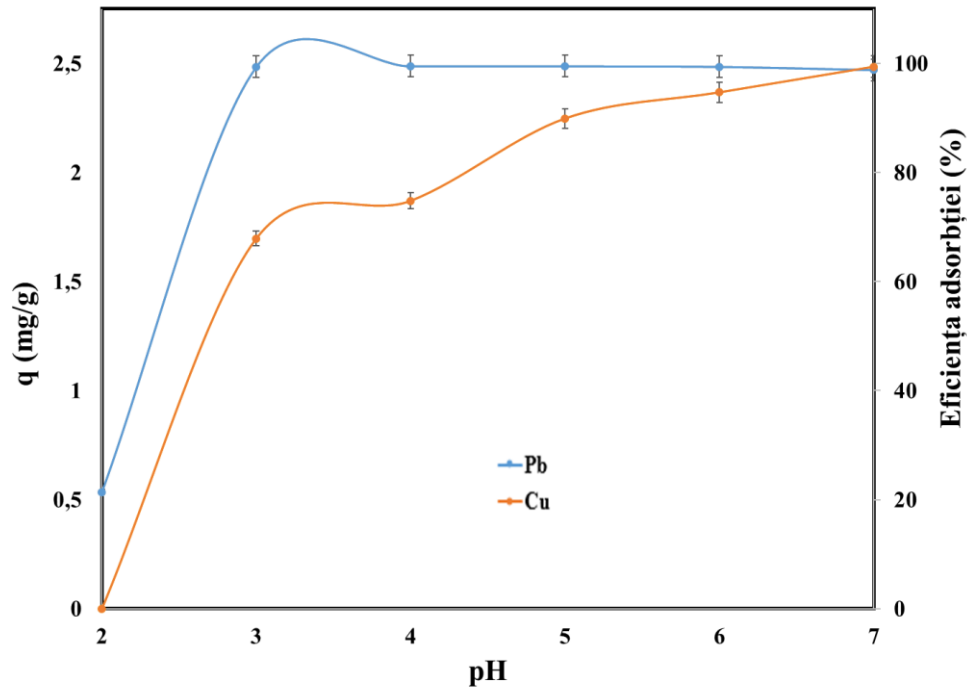


Figura 9.1. Influența pH-ului asupra capacității, respectiv a eficienței procesului de adsorbție a Pb (II) și Cu (II)

Tabel 9.2. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) în funcție de pH

pH	Concentrație reziduală Pb (mg/L)	Concentrație reziduală Cu (mg/L)
2	7,86	10
3	0,06	3,21
4	0,05	2,52
5	0,05	1,01
6	0,06	0,53
7	0,12	0,06

### 9.3.2. Efectul dozei de adsorbant asupra procesului de adsorbție

Figura 9.2 prezintă influența dozei de adsorbant asupra capacității de adsorbție și asupra eficienței de îndepărtare a Pb (II) și a Cu (II) din soluție apoasă. Odată cu creșterea dozei de adsorbant capacitatea de adsorbție a metalelor grele descrește iar eficiența de îndepărtare crește. În tabelul 9.3 sunt prezentate concentrațiile reziduale ale ionilor de  $Pb^{2+}$  și  $Cu^{2+}$ .

Se poate observa valoarea capacității maxime de adsorbție pentru Pb (II) (31,9 mg/g), considerabil mai mare decât pentru Cu (II) (4,44 mg/L). În cazul adsorbției Pb (II), eficiența adsorbției a crescut de la 80,4% la 96% atunci când doza a crescut de la 0,25 g/L la 0,5 g/L după care s-a atins platoul (eficiența de reținere de aproape 100%).

Pe de altă parte, pentru Cu (II) eficiența de reținere a crescut constant de la 11,2% la 92,4% odată cu creșterea dozei de cenușă de la 0,25 g/L la 4 g/L.

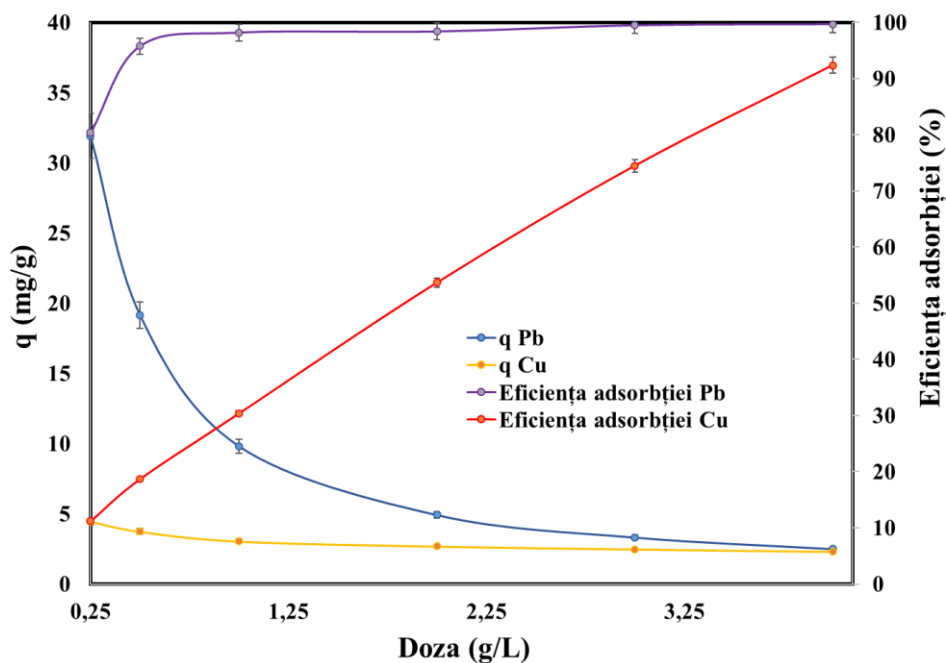


Figura 9.2. Influența dozei de adsorbant asupra capacității de adsorbție, respectiv asupra eficienței procesului

Tabel 9.3. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) în funcție de doza de adsorbant

Doza (g/L)	Concentrație reziduală Pb (mg/L)	Concentrație reziduală Cu (mg/L)
0,25	1,96	8,88
0,5	0,42	8,13
1	0,18	6,96
2	0,16	4,63
3	0,05	2,55
4	0,03	0,76

### 9.3.3. Studii cinetice

Studiile cinetice au fost efectuate cu scopul determinării timpului necesar stabilirii echilibrului de adsorbție. Acestea s-au realizat într-o primă etapă pentru fiecare din cei doi cationi (sistem singular), apoi în sistem binar, când în soluțiile supuse adsorbției au fost prezenți concomitent cei doi cationi. Datele privind concentrațiile reziduale ale ionilor Pb (II) și Cu (II) pentru adsorbția în sistem singular și binar sunt prezentate în tabelele 9.4 și 9.5

Tabel 9.4. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) în sistem singular și dual în funcție de timp

<b>Timp (minute)</b>	<b>Concentrație reziduală Pb în sistem singular (mg/L)</b>	<b>Concentrație reziduală Pb în sistem binar (mg/L)</b>
15	3,79	7,77
30	2,63	7,24
60	1,34	6,7
120	0,7	5,9
210	0,13	5,2
300	0,1	5,2

Tabel 9.5. Concentrațiile reziduale ale Cu (II) în sistem singular și dual în funcție de timp

<b>Timp (minute)</b>	<b>Concentrație reziduală Cu în sistem singular (mg/L)</b>	<b>Concentrație reziduală Cu în sistem binar (mg/L)</b>
15	7,9	9,2
30	7,34	9,12
60	7,05	8,93
120	6,95	8,56
210	6,51	8,43
300	6,45	8,39

Pe baza acestora au fost calculate capacitățile de adsorbție pentru cei doi cationi la diferite valori ale timpului de contact. Dependența de timp a capacităților de adsorbție este prezentată în figurile 9.3 și 9.4.

Procesul de adsorbție s-a produs relativ rapid în primele minute de contact pentru fiecare din cei doi cationi în sistem singular și ceva mai lent în sistemele binare. Oricum, diagramele indică o diminuare a variației capacității de adsorbție după 210 minute. Comparând procesul de adsorbție dintre cele două tipuri de sisteme, adsorbția în prezența ionului competitiv a fost mai lentă decât adsorbția în sistem singular pentru ambele metale.

De exemplu, la o durată a procesului de 210 min., capacitatea de adsorbție pentru Pb (II) în sistem singular a fost de 9,87 mg/g, înregistrând o scădere semnificativă în prezența Cu(II), când valoarea capacității de adsorbție a fost de numai 4,80 mg/g. De asemenea, pentru aceeași durată a procesului de adsorbție de 210 min., capacitatea de adsorbție pentru Cu (II) în sistem singular la 210 minute a fost de 3,49 mg/g, diminuându-se la 1,57 mg/g în prezența Pb (II).

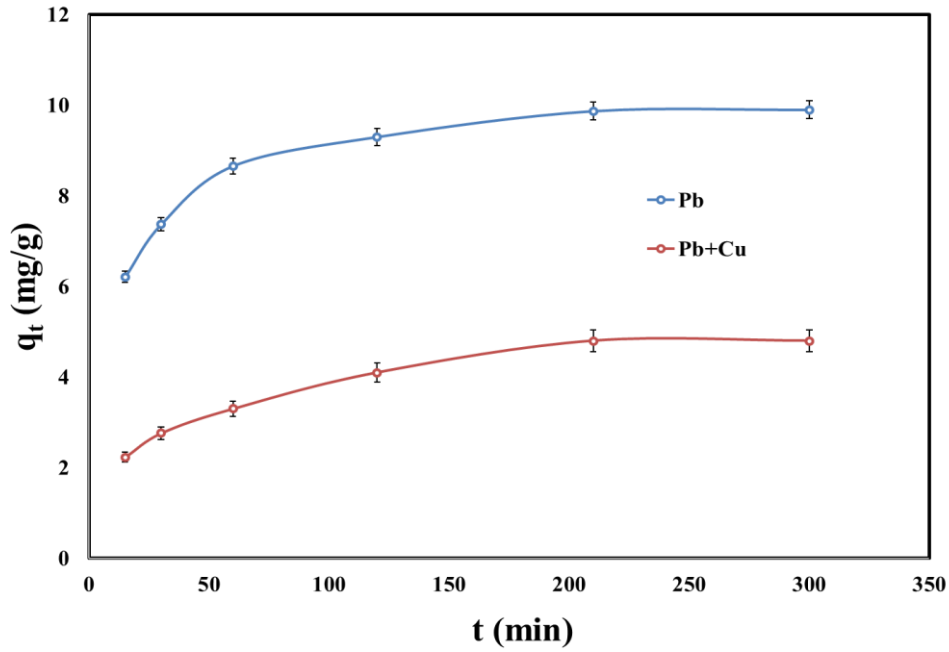


Figura 9.3. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a Pb (II) în sistem singular și a Pb (II) în prezența Cu (II)

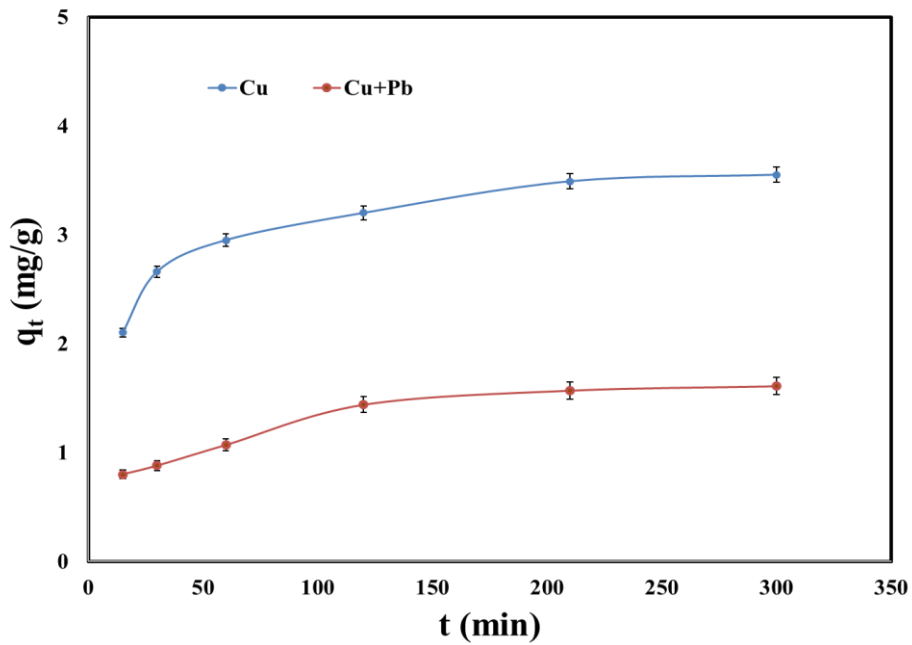


Figura 9.4. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a Cu (II) în sistem singular și a Cu (II) în prezența Pb (II)

Pentru a determina mecanismul procesului de adsorbție a cationilor luați în studiu pe materialul adsorbant, datele experimentale au fost modelate, utilizând trei modele cinetice: modelul de pseudo-ordinul-întâi, modelul de pseudo-ordinul-doi și modelul de difuzie intraparticulă. În figurile 9.5-9.10 se reprezintă simularea cineticii adsorbției Pb(II) și Cu(II) pentru cele trei modele, atât în sistem singular cât și binar (figurile 9.5-9.10).

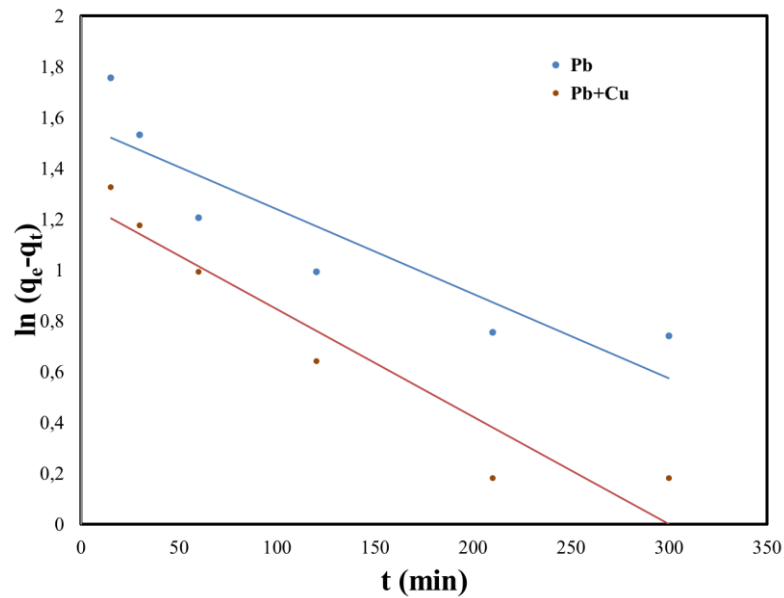


Figura 9.5. Modelul de pseudo-ordinul-întâi pentru adsorbția Pb (II) în sistem singular și dual

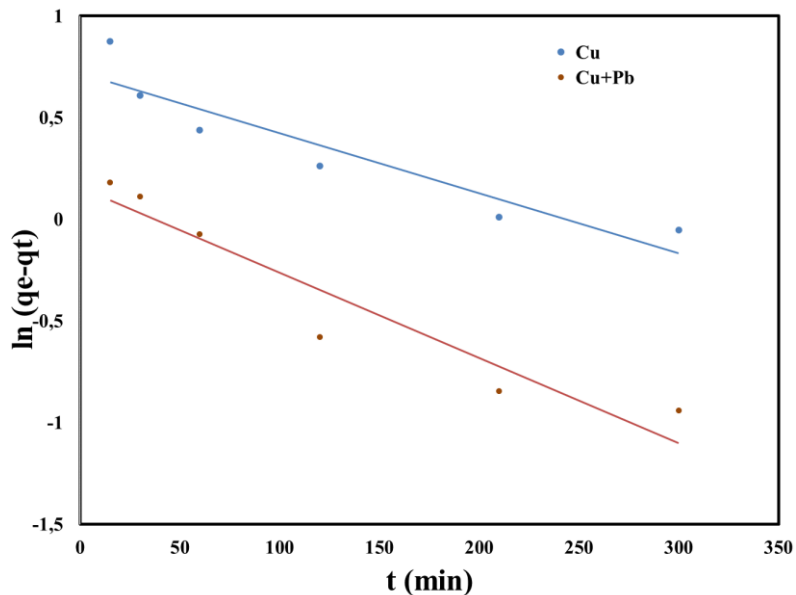


Figura 9.6. Modelul de pseudo-ordinul-întâi pentru adsorbția Cu (II) în sistem singular și dual

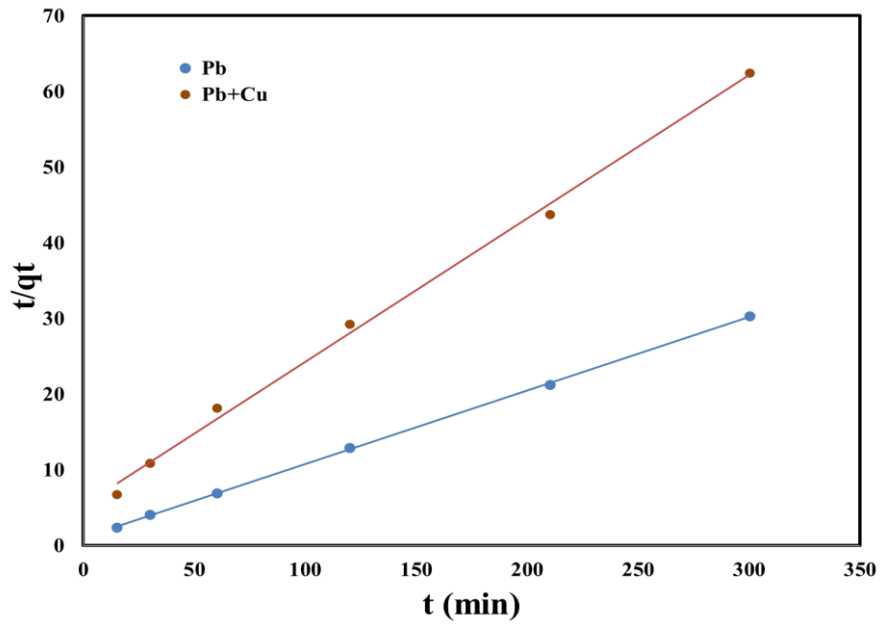


Figura 9.7. Modelul de pseudo-ordinul-doi pentru adsorbția Pb (II) în sistem singular și dual

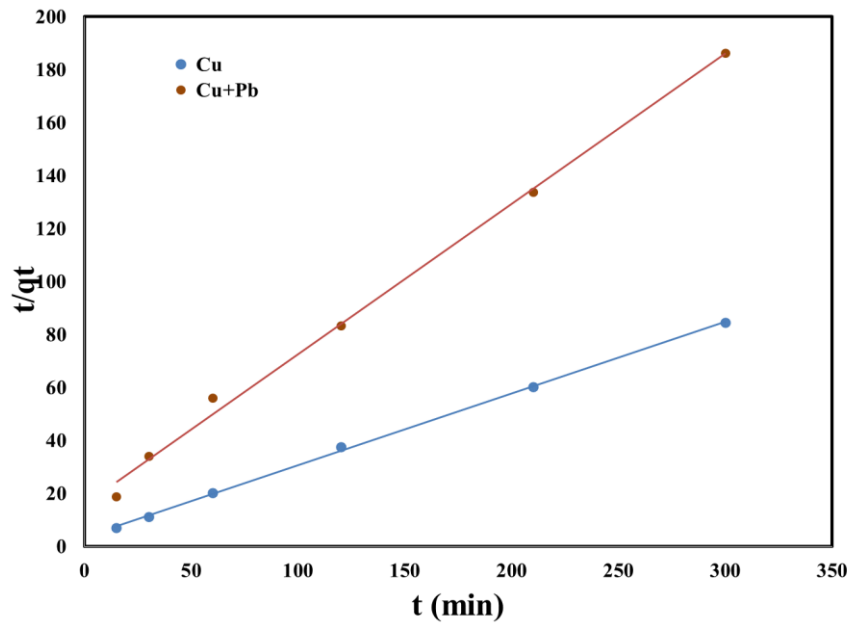


Figura 9.8. Modelul de pseudo-ordinul-doi pentru adsorbția Cu (II) în sistem singular și dual

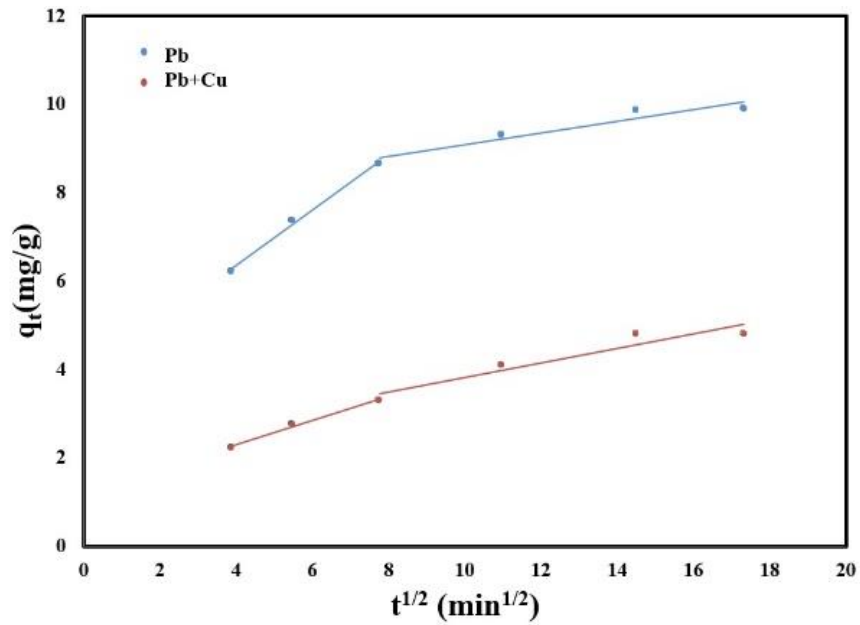


Figura 9.9. Modelul de difuzie intraparticulă pentru adsorbția Pb (II) în sistem singular și dual

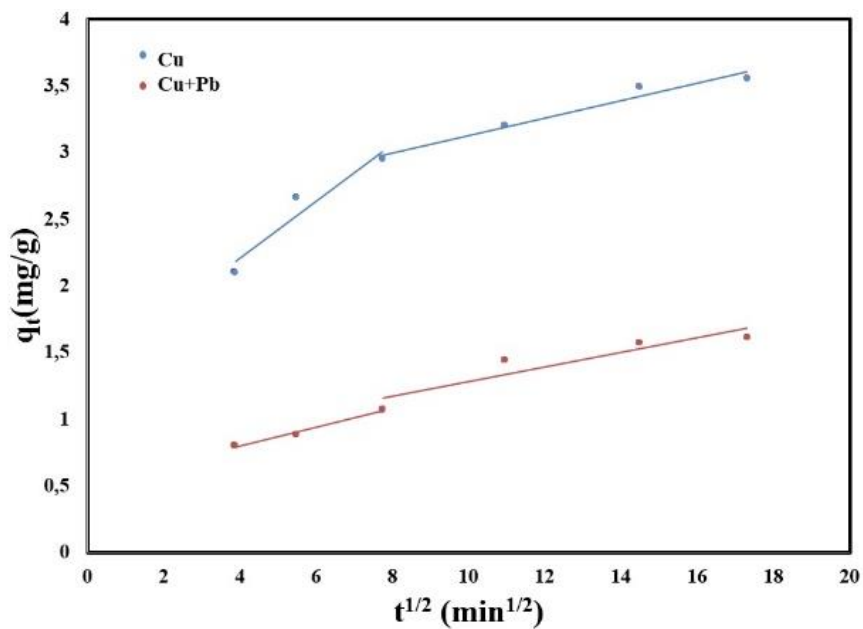


Figura 9.10. Modelul de difuzie intraparticulă pentru adsorbția Cu (II) în sistem singular și dual



Tabel 9.6. Parametrii modelelor cinetice pentru adsorbția Pb (II) și a Cu (II) în sistem singular și dual folosind cenușa ca și adsorbant

Model	Parametru	Pb	Pb+Cu	Cu	Cu+Pb
Pseudo-ordin- întâi	$k_1, \text{min}^{-1}$	0,003	0,004	0,003	0,004
	$q_{e \text{ calc}}, \text{mg/g}$	4,81	3,55	2,05	1,17
	$q_{e \text{ exp}}, \text{mg/g}$	9,90	4,80	3,55	1,61
	$R^2$	0,814	0,916	0,869	0,910
Pseudo-ordin- doi	$k_2, \text{min}/(\text{mg/g})$	0,087	0,007	0,020	0,02
	$q_{e \text{ calc}}, \text{mg/g}$	10,3	5,27	3,69	1,76
	$q_{e \text{ exp}}, \text{mg/g}$	9,90	4,80	3,55	1,61
	$R^2$	0,999	0,997	0,999	0,996
Difuzie intraparticulă	$k_{\text{int}}$	0,628	0,274	0,213	0,071
	$R^2$	0,995	0,991	0,924	0,983

Rezultatele au arătat că valorile coeficienților de corelare atât în sistemul singular, cât și în sistemul binar sunt mai mari pentru modelul cinetic de pseudo-ordin-doi comparativ cu valorile obținute pentru modelul cinetic de pseudo-ordin-întâi și respectiv pentru modelul intraparticulă. De asemenea, modelarea datelor experimentale cu modelul cinetic de pseudo-ordin-doi a arătat o foarte bună concordanță între capacitățile de adsorbție experimentale și cele rezultate din modelare.

Din analiza modelării conform difuziei intraparticulă (figura 9.9 și 9.10) se poate observa că dreptele corespunzătoare nu trec prin origine și ca atare etapa limitativă de viteză pentru adsorbția Pb(II) și a Cu(II) nu corespunde modelului difuziei intraparticulă. În plus, dreptele prezintă o discontinuitate, sugerând un proces de adsorbție mai complex. Procesul de adsorbție are loc cu viteză mare în primele minute, ca urmare a difuziei celor doi cationi prin filmul de lichid care înconjoară particulele de cenușă, la nivelul suprafeței adsorbante. A doua treaptă obținută din reprezentarea  $q_t$  funcție de  $t^{1/2}$  sugerează difuzia cationilor în interiorul particulelor de adsorbant.

În concluzie, modelul cinetic de pseudo-ordin-doi poate fi utilizat pentru a simula datele experimentale privind adsorbția Pb (II) și Cu (II) în sistem singular și binar. Cu toate acestea, acest lucru înseamnă că procesul este controlat de un proces de natură chimică [296, 297].

### 9.3.4. Studii de echilibru

Figura 9.11 prezintă dependența capacităților de adsorbție în funcție de concentrațiile de Pb (II) și Cu (II) la echilibru. În tabelul 9.7 sunt prezentate concentrațiile reziduale ale ionilor de Pb (II) și Cu (II). Cu creșterea concentrației inițiale a Pb (II) și Cu (II) în soluție, a crescut disponibilitatea siturilor active, având ca rezultat creșterea capacității de adsorbție. Capacitatea maximă de adsorbție a fost de 25 mg/g pentru Pb(II) și respectiv 7,5 mg/g pentru Cu(II).

Tabel 9.7. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) în funcție de concentrația inițială a soluțiilor

Concentrație inițială (mg/L)	Concentrație reziduală Pb (mg/L)	Concentrație reziduală Cu (mg/L)
10	0,18	6,5
25	8,3	20,7
50	29	44,3
100	76	92,8
150	125	143
200	175	193

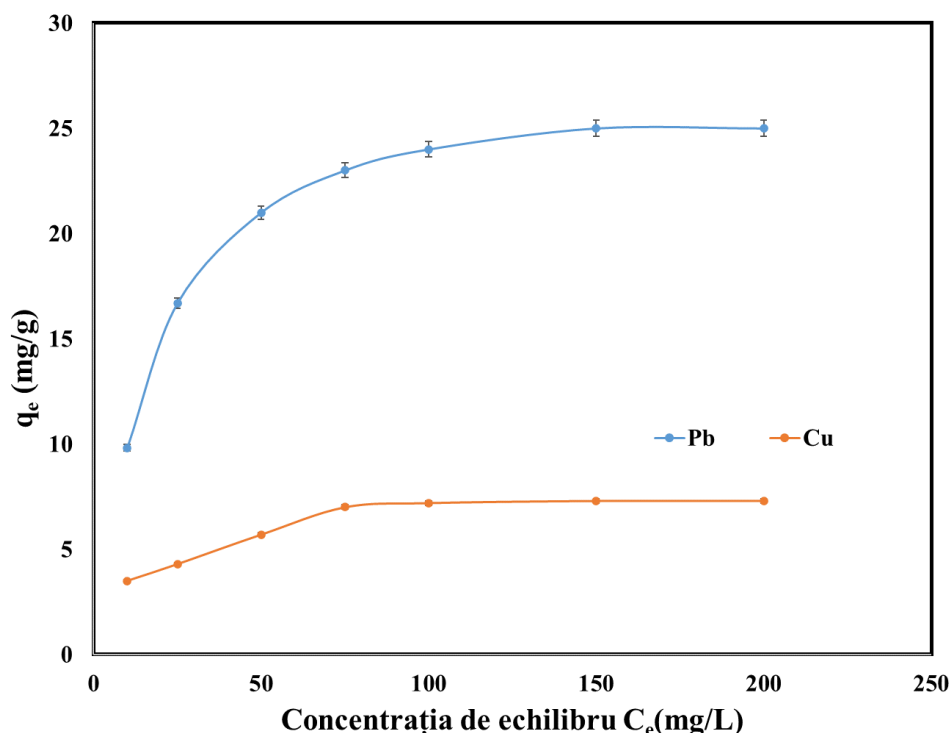


Figura 9.11. Izotermele de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și a Cu (II) în sistem singular  
Modelarea procesului de adsorbție are ca scop evaluarea capacității maxime de adsorbție a cenușii în raport cu Pb(II) și Cu(II) în sistem singular, a coeficientului de echilibru și identificarea unui mecanism al procesului de adsorbție.

Au fost luate în studiu următoarele izoterme în forma lor liniară: Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich (DR). Izoterma Langmuir afirmă că procesul de adsorbție are loc într-un singur strat pe o suprafață uniformă energetic și număr echivalent de situri ale adsorbantului. Izoterma Freundlich exprimă afinitatea adsorbantului în raport cu cationii, iar izoterma Temkin pleacă de la ipoteza că suprafața adsorbantului este heterogenă din punct de vedere energetic.

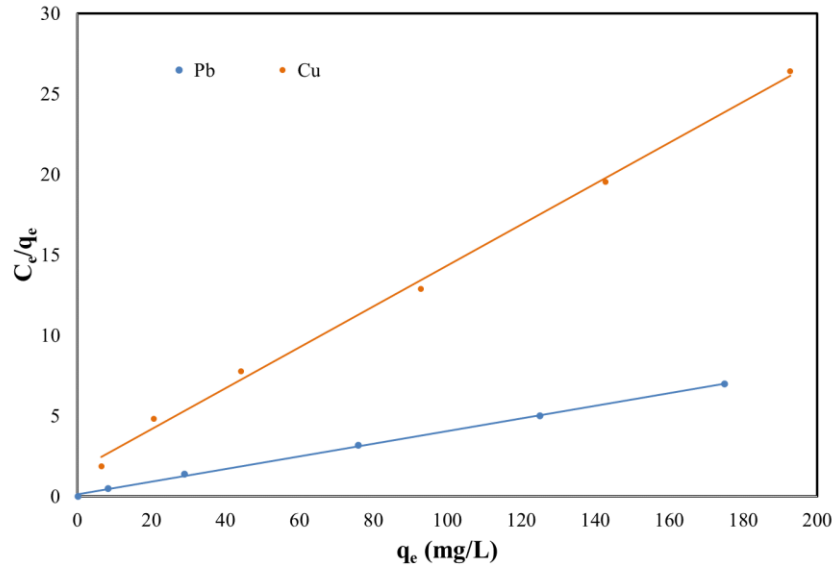


Figura 9.12. Izoterma Langmuir de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)

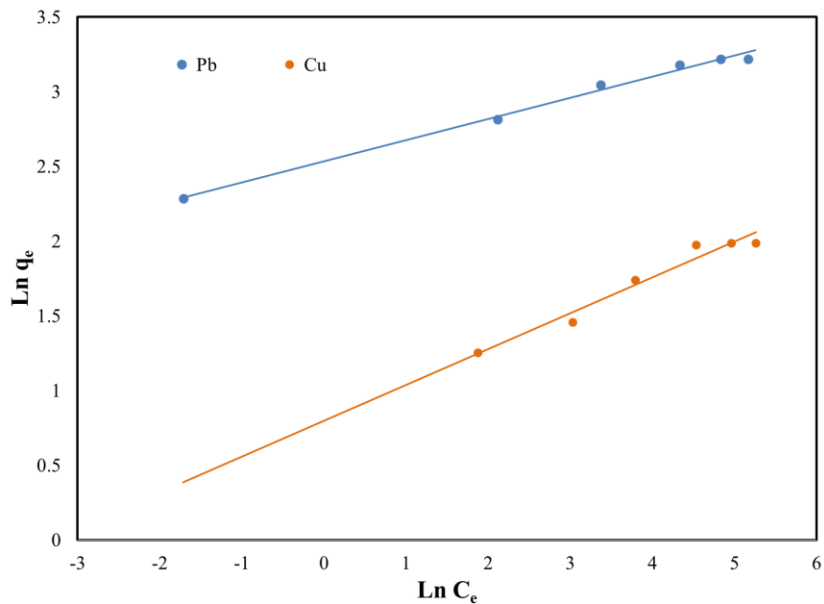


Figura 9.13. Izoterma Freundlich de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)

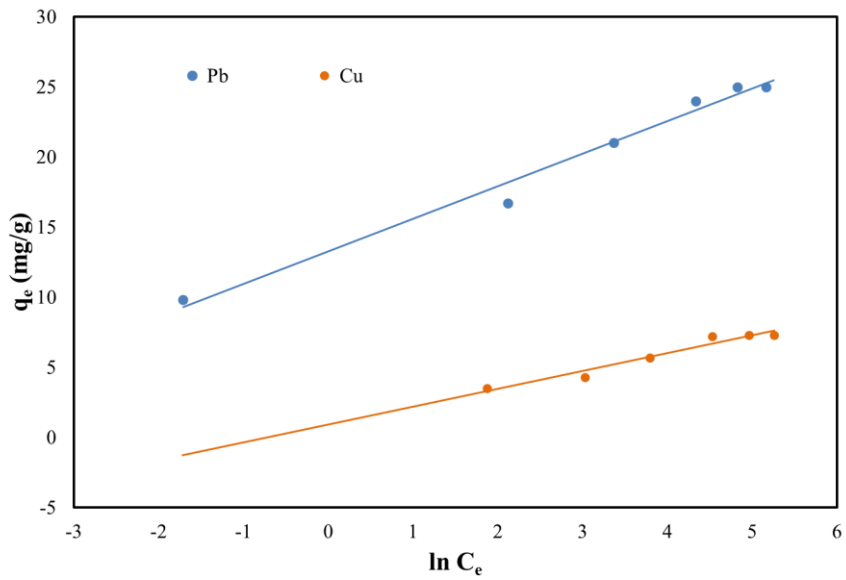


Figura 9.14. Izoterma Temkin de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)

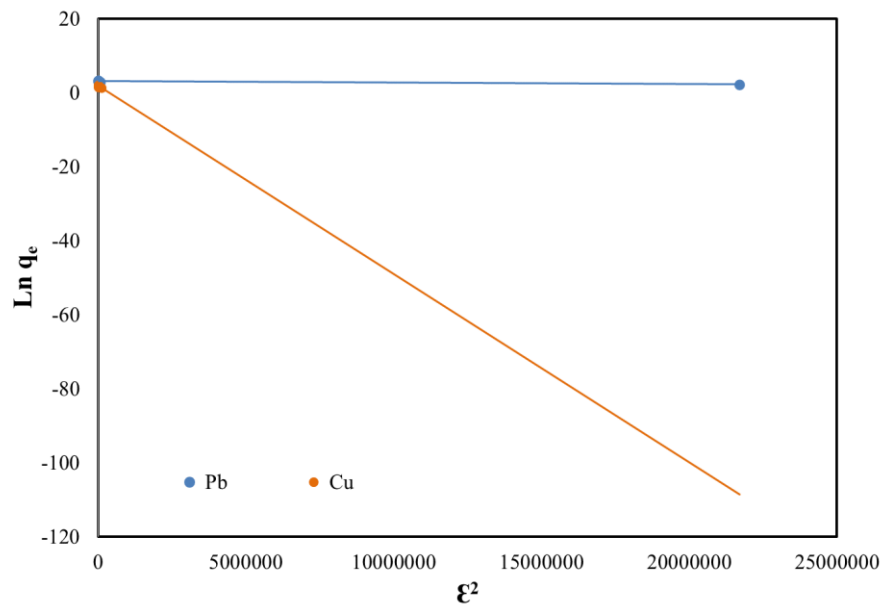


Figura 9.15. Izoterma Dubinin-Radushkevich de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)

Pentru a evalua procesul de adsorbție la echilibru în ceea ce privește îndepărtarea Pb (II) și Cu (II) folosind cenușa provenită prin incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta ca și adsorbant, graficele liniare și izotermele de adsorbție ale echilibrului au fost reprezentate și pot fi consultate în figurile 9.12-9.15 și respectiv în tabelul 9.8.

Prin compararea rezultatelor din tabelul 9.8 se poate concluziona că adsorbția Pb(II), respectiv a Cu(II) din soluție urmează fidel izoterma Langmuir, și deci are loc în sistem monostrat, pe suprafața cenușii uniformă din punct de vedere energetic. Această concluzie este susținută și de valorile foarte bune ale coeficienților de corelare (0,999 pentru Pb (II) și 0,998 pentru Cu (II)). Mai mult, nu există diferențe semnificative între capacitatea de adsorbție obținută pe cale experimentală și cea rezultată din modelare.

Cele mai mici valori ale coeficienților de regresie s-au obținut pentru izotermele DR. De asemenea, s-a observat o diferență semnificativă între valorile capacității de adsorbție rezultată la modelare ( $q_s$ ) și obținute experimental.

Tabel 9.8. Parametrii izotermelor de adsorbție pentru Pb (II) și Cu (II)

Tip de izotermă	Parametru	Pb (II)	Cu (II)
	$q_e$ experimental	25,0	7,50
Langmuir	$K_L$ , L/mg	0,280	0,079
	$q_{Lcalc}$ , mg/g	25,5	7,86
	$R^2$	0,999	0,998
Freundlich	$K_F$ , mg/g	12,6	2.21
	1/n	0,142	0,240
	$R^2$	0,993	0,962
Temkin	$K_T$ , L/g	299	2,06
	$b_T$ , J/mol	1066	1949
	$R^2$	0,982	0,955
Dubinin-Radushkevich	$K_{ad}$ , mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	$4 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-6}$
	$q_s$ , mg/g	22,1	6,36
	$R^2$	0,825	0,658

### 9.3.5. Mecanismul de adsorbție și performanța adsorbantului

În spectrele XRD ale cenușii după adsorbția Pb (II) și Cu (II) în sistem singular și binar (figura 9.16) au fost identificate pe lângă fazele cristaline deja existente, și faze cristaline noi. Astfel, în spectre s-au regăsit cuarțul și hematitul; de asemenea a fost identificat fosfatul de calciu, cu mențiunea că maximum de la unghiul  $2\theta=28^\circ$  nu a mai putut fi identificat.

Pe de altă parte, în spectrul XRD al cenușii care a reținut Pb (II) au apărut maxime de difracție noi asociate cu fosfatul de plumb ( $Pb_2P_2O_7$ ). După adsorbția Cu (II), în spectrul XRD au fost identificate noi maxime de difracție asociate cu oxidul de cupru (CuO). În spectrul XRD al cenușii rezultată după adsorbția în sistem binar, au fost identificate maxime de difracție asociate cu silicatul de plumb ( $Pb_2SiO_4$ ) și oxidul de cupru (CuO).

Identificarea de noi faze cristaline în cenușa după adsorbție confirmă că în cursul procesului de adsorbție au avut loc reacții chimice între componentii cenușii și cationii Pb (II) și Cu (II), sugerând totodată ruperea parțială a legăturii Ca-P din cenușă.

Wang et al. [185] au studiat adsorbția plumbului folosind cenușa rezultată din incinerarea nămolului provenit de la o stație de epurare din Hong Kong. Aceștia au identificat faze cristaline noi care sugerează precipitarea plumbului ca  $PbSO_4$ . Cu toate acestea, adsorbția cuprului în sistemele singulare și binare (Cu-Zn, Cu-Cd) [186] nu a determinat apariția unor faze cristaline noi.

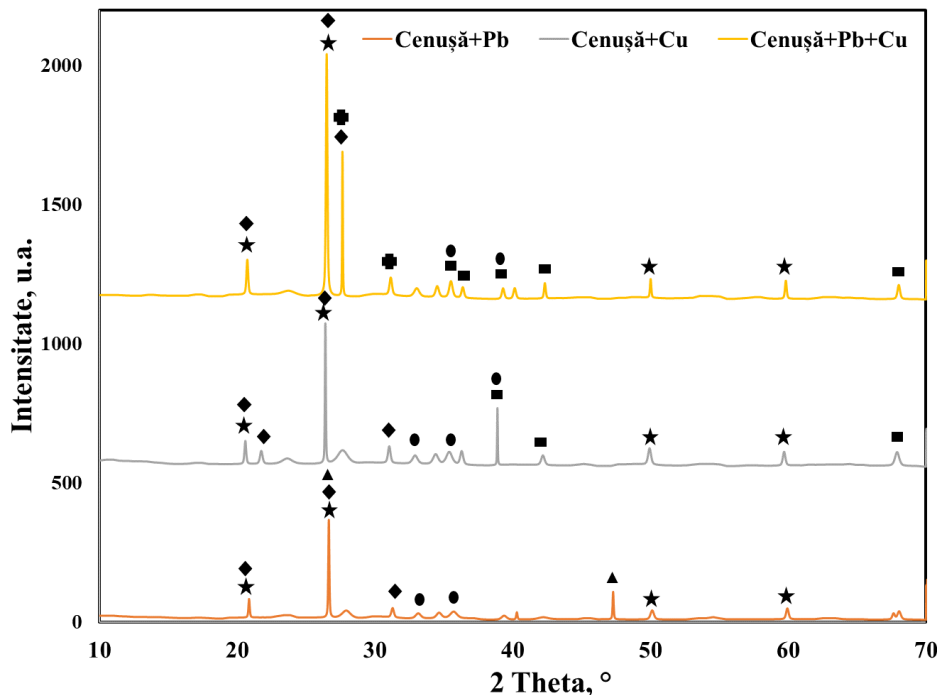


Figura 9.16. Difractograma RX a cenușii după adsorbție în sistem singular și binar: ★ cuarț,  $SiO_2$  – COD ID: 01-075-6051, ◆ fosfat de calciu,  $Ca_2P_2O_7$  – COD ID: 00-045-1061, ● hematit,  $Fe_2O_3$  – COD ID: 01-076-4579, ▲ fosfat de plumb,  $Pb_2P_2O_7$  – COD ID: 00-013-0273, ■ oxid de cupru, CuO – COD ID: 00-03-0884, ■ silicat de plumb,  $Pb_2SiO_4$  – COD ID: 00-037-0203

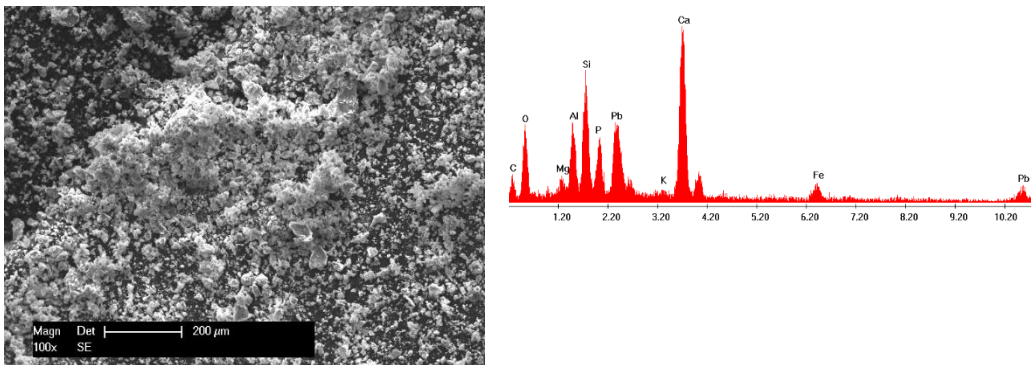
Imaginile SEM prezentate în figura 9.17 prezintă o modificare topografică în urma adsorbției Pb (II) și Cu (II) atât în sistemul singular cât și în cel binar (comparativ cu figurile 8.2-8.4). Suprafețele sunt mult mai dense și se formează

faze cristaline de dimensiuni uniforme. De asemenea, spectrele EDX prezentate în figura 9.17 au pus în evidență prezența Pb și Cu după adsorbție.

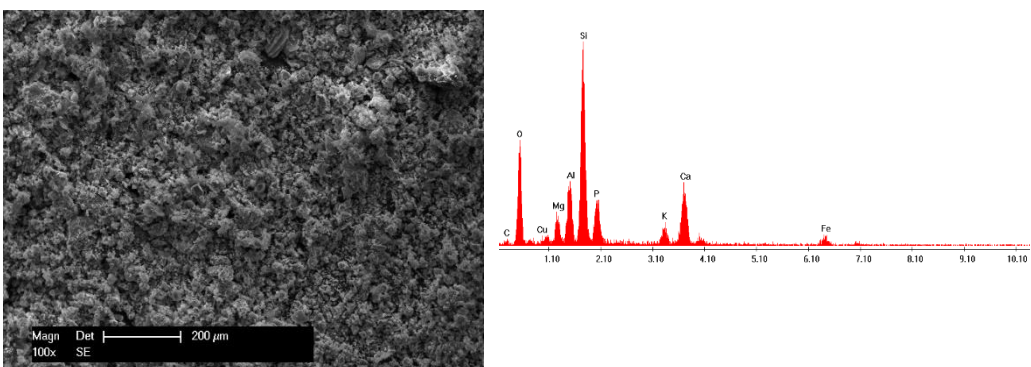
În tabelul 9.9 sunt redate valorile capacității de adsorbție a Pb(II) și Cu(II) și concentrațiile ionilor Ca(II), Mg(II) și K(I) care s-au regăsit în soluție după adsorbție, concentrațiile inițiale ale soluțiilor fiind de 10, 75 și 150 mg/L.

Capacitatea de adsorbție a Pb (II) a fost considerabil mai mare decât a Cu (II), aspect care poate fi explicat prin valoarea electronegativității  $Pb^{2+}$ , mai mare comparativ cu a  $Cu^{2+}$ . De asemenea, se manifestă forțe de atracție puternice între adsorbant și ionii metalici caracterizați prin valori mari ale electronegativității (Pb: 2,33 și Cu: 1,95) [298]. Mai mult, afinitatea materialului adsorbant în raport cu un anumit cation este cu atât mai mare cu cât raza ionică hidratată este mai mică (Pb: 4,01 Å și Cu: 4,19 Å) [299]. Aceste considerente justifică afirmația potrivit căreia afinitatea materialului adsorbant pentru Pb (II) este mai mare decât pentru Cu (II).

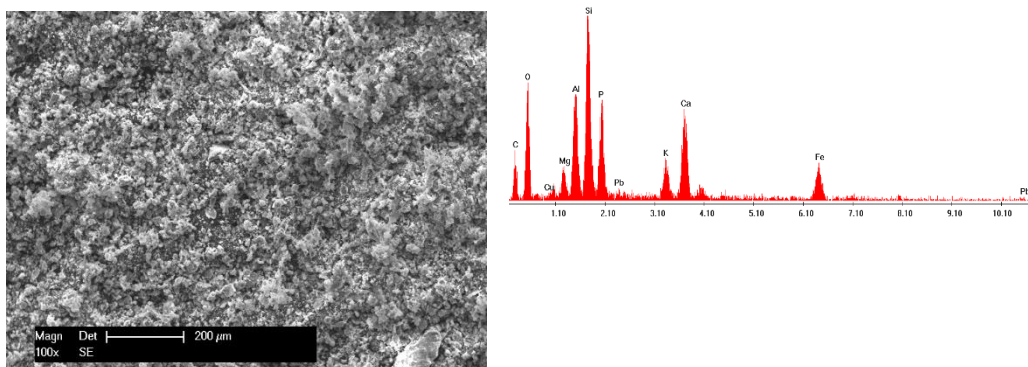
De asemenea, un alt aspect important în evaluarea mecanismului de adsorbție este de a observa faptul că capacități mai mari de adsorbție și concentrații mai mari de Pb (II) și Cu (II) au condus la concentrații mai mari de Ca, Mg și K în soluții după experimentele de adsorbție.



(a)



(b)



(c)

Figura 9.17. Imagini SEM și spectrul EDX pentru: (a) cenușă după adsorbția Pb (II), (b) cenușă după adsorbția Cu (II) și (c) cenușă după adsorbția concomitentă a Pb (II) și a Cu (II)

Tabel 9.9. Capacitatea de adsorbție și concentrațiile de Ca, K și Mg a soluțiilor după procesul de adsorbție

<b>Metal</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>
$C_e$ (mg/L)	10		75		150	
$q_e$ (mg/g)	9,63	3,50	19	6,00	25	7,30
Ca (mg/L)	6,20	4,42	6,24	4,48	6,58	4,92
K (mg/L)	0,565	0,470	0,795	0,520	0,801	0,580
Mg(mg/L)	0,720	0,190	0,700	0,220	0,740	0,240

Aceste aspecte sugerează că mecanismul de adsorbție a Pb (II) și Cu (II) de către cenușă este asociat cu schimbul cationic (figura 9.18). Atunci când concentrația Cu (II) în soluție a crescut de la 10 mg/L la 150 mg/L, concentrațiile Ca, K și Mg au crescut de la 4,80 mg/L, 0,470 mg/L, 0,190 mg/L la 4,92 mg/L, 0,580 mg/L, respectiv 0,240 mg/L. Pentru aceeași concentrație inițială a soluțiilor cu conținut de Pb(II) respectiv Cu(II), capacitatea de adsorbție a Pb(II) și concentrațiile Ca, K și Mg la echilibru au fost mai mari.

S-a observat ca pH-ul final al soluției a fost cu atât mai mare cu cât concentrația cationilor ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) în soluție după experimentele de sorbție a fost mai mare. (figura 9.19). La sfârșitul procesului de adsorbție, valoarea pH-ului a crescut de la 3 la 7,55 pentru Pb (II) și de la 3,1 la 7,2 pentru Cu (II). În acest context, pot fi subliniate proprietățile alcaline ale cenușii și efectul de neutralizare asupra soluțiilor apoase.

Din corelarea rezultatelor analizei de difracție de raze X cu imaginile SEM, spectrele EDX, variația de pH și prezența în anumite concentrații a cationilor Ca, Mg și K în soluție după experimentele de sorbție, se poate concluziona că procesul de adsorbție a ionilor de Pb (II) și Cu (II) este controlat de chemosorbție, și implică un proces de schimb cationic. Un alt aspect important în evaluarea mecanismului de adsorbție constă în faptul că cu cât capacitatea de adsorbție a cenușii, respectiv



concentrația inițială a soluțiilor cu conținut de Pb(II) și Cu(II) au fost mai mari, în soluțiile analizate după adsorbție s-au regăsit concentrații mai mari de Ca, Mg, K.

De asemenea, modelul cinetic de pseudo-ordin-doi indică faptul că procesul este controlat de chemosorbție. Wang et al. [186] au indicat, de asemenea, că mecanismul primar de adsorbție pe cenușă a cationilor metalelor grele studiate (Cu, Zn și Cd) a fost schimbul cationic.

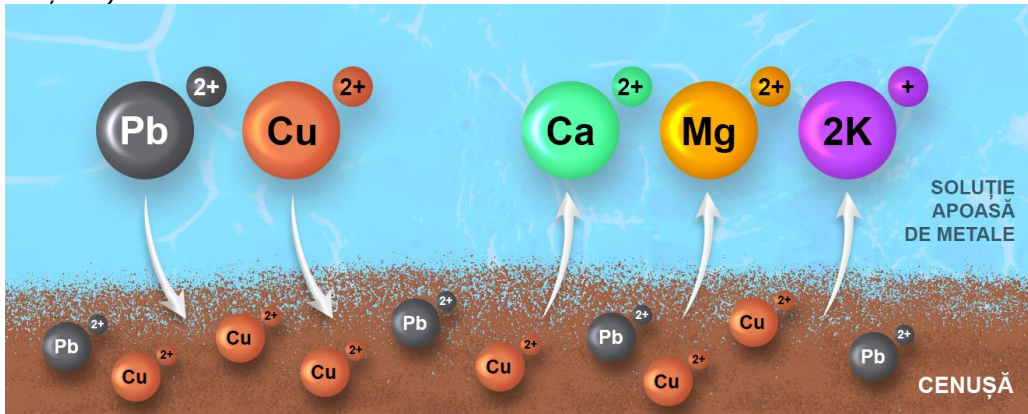


Figura 9.18. Schimbul cationic dintre cenușă și soluția apoasă ce conține Pb (II) și Cu (II) ce stă la baza mecanismului de adsorbție a procesului

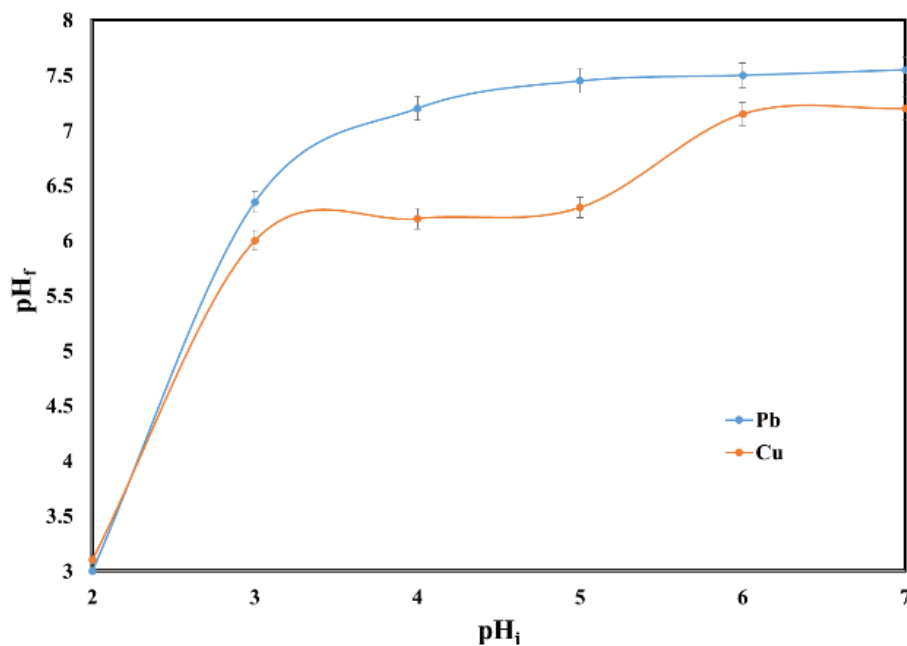


Figura 9.19. Efectul pH-ului inițial asupra pH-ului final

Pentru a determina dacă cenușă este într-adevăr un adsorbant eficient pentru eliminarea Pb (II) și Cu (II) din ape și totodată pentru a evalua riscul

potențial asupra mediului datorat prezenței metalelor grele în cenușă, a fost investigat efectul pH-ului asupra procesului de leșiere a metalelor grele. Tabelul 9.10 prezintă rezultatele acestui studiu. Așa cum era de așteptat, cu cât pH-ul a fost mai mic, cu atât concentrația metalelor în soluție a fost mai mare. Astfel, la pH=2, concentrațiile  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  și  $Al^{3+}$  au fost 0,98 mg/L, 3,41 mg/L și 13,6 mg/L. Creșterea pH-ului cu o unitate a însemnat reducerea semnificativă a concentrației metalelor grele (0,18 mg/L  $Zn^{2+}$  și 0,27 mg/L  $Mn^{2+}$ ). Odată cu creșterea pH-ului, concentrațiile metalelor din soluție au scăzut la valori mai mici de 0,15 mg/L. La pH=6, cantitatea de metale eliberate din cenușă a fost neglijabilă. Prin urmare, putem aprecia că cenușa provenită prin incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta este un adsorbant eficient în raport cu Pb(II) și Cu(II), și de asemenea cu un impact redus asupra mediului.

Tabel 9.10. Efectul pH-ului asupra eliberării metalelor în soluție

<b>pH inițial</b>	<b>Zn (mg/L)</b>	<b>Ni (mg/L)</b>	<b>Co (mg/L)</b>	<b>Mn (mg/L)</b>	<b>Cr (mg/L)</b>	<b>Al (mg/L)</b>
<b>7</b>	SLD	SLD	0,02	0,07	0,06	0,11
<b>6</b>	SLD	SLD	0,02	0,08	0,06	0,11
<b>5</b>	SLD	SLD	0,02	0,08	0,06	0,06
<b>4</b>	SLD	SLD	0,03	0,09	0,06	0,07
<b>3</b>	0,18	SLD	0,02	0,27	0,06	0,1
<b>2</b>	0,98	SLD	0,01	3,41	0,06	13,6

Performanța procesului de adsorbție a cenușii provenită din incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta folosită în procesul de îndepărtare a Pb (II) și a Cu (II) din soluții apoase a fost comparată cu performanța altor deșeuri raportate în literatură (tabel 9.11). A rezultat că cenușa poate fi utilizată într-un mod eficient ca și adsorbant de înaltă performanță pentru tratarea apelor uzate cu conținut de metale grele.

Tabel 9.11. Capacitățile de adsorbție ale cenușii provenită din incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta și ale altor deșeuri utilizate ca și adsorbanti pentru îndepărtarea Pb (II) și Cu (II) din ape reziduale

<b>Îndepărtarea Pb</b>			<b>Îndepărtarea Cu</b>		
<b>Adsorbant</b>	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	<b>Referințe</b>	<b>Adsorbant</b>	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	<b>Referințe</b>
Cenușă, Hong Kong, China	62,4	[185]	Cenușă, Hong Kong, China	7,62	[186]
Cenușă zburătoare	2,5	[300]	Cenușă	4,10	[187]
Cenușă de coajă de orez	10,86	[301]	Cenușă zburătoare	4,20	[302]

Coji de ouă	4,33	[288]	Coji de ouă	3,54	[288]
Cenușă,			Cenușă,		
Deta	25,0	Lucrarea prezentă	Deta	7,50	Lucrarea prezentă

#### 9.4. Concluzii

În acest capitol a fost investigată capacitatea cenușii de eurare de a funcționa ca material adsorbant în procesul de reținere a cationilor metalelor grele din efluenții reziduali. Metalele grele alese ca poluanți au fost Pb(II) și Cu(II), procesul de adsorbție fiind investigat pentru fiecare metal în parte (sistem singular) dar și pentru ambii cationi prezenți în soluție (sistem binar).

Eficiența procesului de adsorbție a fost studiată luând în considerare influența următorilor factori: pH-ul, doza de cenușă, durata procesului și concentrația inițială a soluțiilor cu conținut de Pb (II) și Cu (II).

Deși capacitatea de adsorbție dezvoltată de cenușă în raport cu Pb(II) a fost maximă la pH=3, a fost ales pH-ul 6 ca pH optim pentru studiile de adsorbție ulterioare. Această alegere s-a bazat pe faptul că se are în vedere reținerea simultană a celor doi cationi pe de o parte, și pe de altă parte faptul că în raport cu Cu(II) cenușa prezintă o valoare maximă a capacității de adsorbție la pH=6, pH la care capacitatea de adsorbție a Pb(II) este cu puțin mai mică decât la pH=3.

Studiul privind influența dozei de adsorbant asupra eficienței procesului de adsorbție a identificat ca optimă doza de 1 g/L.

Studiile cinetice realizate atât în sistem singular cât și binar au indicat că timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție a fost de 210 min. Modelarea datelor cinetice a pus în evidență faptul că procesul de adsorbție urmează modelul cinetic de pseudo-ordin-doi, pentru care s-au obținut cele mai mari valori ale coeficienților de corelare.

Rezultatele obținute în modelarea rezultatelor experimentale au indicat că adsorbția Pb(II), respectiv a Cu(II) din soluție urmează fidel izoterma Langmuir, și deci are loc în sistem monostrat, pe suprafața cenușii uniformă din punct de vedere energetic. Această concluzie a fost susținută și de valorile foarte bune ale coeficienților de corelare (0,999 pentru Pb (II) și respectiv 0,998 pentru Cu (II)). Mai mult, nu s-au constatat diferențe semnificative între capacitatea de adsorbție obținută pe cale experimentală și cea rezultată din modelare.

În vederea identificării mecanismului procesului de adsorbție au fost realizate investigații cu privire la: analiza comparativă a difractogramelor cenușii înainte și după adsorbție; modificările apărute în imaginile SEM ale cenușii după adsorbție; analiza afinității cenușii în raport cu Pb(II) și Cu(II) din perspectivă electronegativității celor doi cationi și a mărimii razelor ionice hidratate; concentrația cationilor Ca, Mg, K prezenți în soluție după adsorbție funcție de concentrația inițială a acestora; variația pH-ului.

Din corelarea tuturor aspectelor analizate, s-a concluzionat că procesul de adsorbție a ionilor de Pb (II) și Cu (II) este controlat de chemosorbție, și implică un

132

proces de schimb cationic. În plus, au fost puse în evidență proprietățile alcaline ale cenușii și efectul de neutralizare asupra soluțiilor apoase.

## 10. PROPUNEREA UNOR FLUXURI TEHNOLOGICE PENTRU GESTIONAREA NĂMOLULUI DE LA STAȚIA DE EPURARE DIN DETA

Urmare a rezultatelor cercetărilor experimentale privind managementul cenușii provenită din incinerarea nămolului din stația de epurare din Deta, propunem următoarele variante tehnologice prezentate în figura 10.1.

Condițiile optime pentru cele trei variante de proces tehnologic sunt:

### **1. Precipitarea fosforului cu obținerea struvitului:**

- Concentrația de  $H_2SO_4$  5%;
- Raport lichid:solid=5:1;
- Raport N:P=1,2;
- Raport Mg:P=1,5;
- pH=9.

### **2. Obținerea de fertilizatori vitroși și aplicarea acestora pe culturi de orz:**

- Cantitatea de cenușă adăugată pentru obținerea sticlelor: 13.05%;
- Doza de îngrășământ aplicată: 0,08 g/cm<sup>2</sup>;
- Diametrul granulelor de fertilizatori vitroși:  $d < 0,25$  mm.

### **3. Epurarea apelor uzate cu conținut de Pb (II) și Cu (II):**

- pH= 6;
- Doza de adsorbant: 1g/L;
- Timp de contact: 210 minute;
- Concentrație de poluant: 10 mg/L.

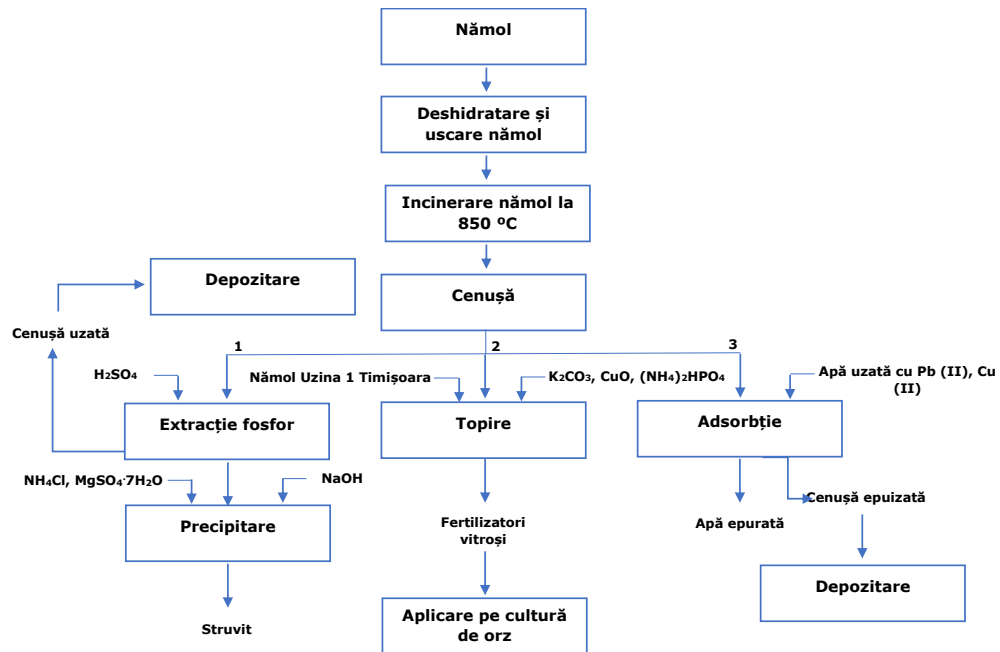


Figura 10.1. Procese tehnologice propuse privind gestionarea nămolului de la stația de epurare din Deta

## 11. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Studiul prezentat în această teză a avut ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor studii ce vizează procese de reutilizare și revalorificare a cenușii obținută prin incinerarea nămolului provenit de la stația de epurare din Deta.

### **Valorificarea fosforului din cenușa provenită din nămolul de epurare cu obținere de struvit**

- Obiectivul principal al acestui capitol a constat în evaluarea eficienței de extracție a fosforului din cenușa obținută prin calcinarea nămolului provenit de la stație de epurare din Deta, folosind ca agenți de extracție doi acizi anorganici și un acid organic.
- Cenușa obținută prin calcinarea nămolului la 850 °C a fost caracterizată din punct de vedere chimic și morfo-structural. Analiza chimică a indicat o concentrație a fosforului de cca. 4,3%, alte elemente prezente în concentrații relativ mari fiind Ca, Fe, Al.
- Spectrul de difracție de raze X a pus în evidență prezența fosforului în cenușa sub formă de  $\text{PO}_4^{3-}$  legat ca  $\text{Ca}_{10.1}\text{Mg}_{0.385}\text{O}_{28}\text{P}_7$ . Spectrul FTIR a confirmat prezența fosfatului, prin banda de la  $1041\text{ cm}^{-1}$  care a fost atribuită vibrațiilor  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ . Microscopia electronica de transmisie a pus de asemenea în evidență prezența fosforului, prin tehnica mapping.
- Eficiențele de extracție s-au situat într-un domeniu larg de valori, fiind dependente atât de natura și concentrația acidului de extracție, cât și de raportul lichid:solid. Evaluarea comparativă a eficiențelor de extracție a fosforului cu cei doi acizi anorganici, indică că și la concentrații mici, extracția cu acid sulfuric conduce la randamente de extracție mai bune comparativ cu acidul clorhidric. Eficiențele atinse în cazul acizilor anorganici au fost semnificativ mai mari decât cele atinse utilizând acidul citric ca agent de extracție, pentru aceeași valoare a raportului lichid:solid. Astfel, pentru o valoare a raportului lichid:solid de 100:1, randamentul maxim de extracție atins cu acid sulfuric 0,15 M a fost de 96,3%, în timp ce pentru acidul citric 0,40 M randamentul de extracție a fost de numai 88,6%. În scopul eficientizării procesului de extracție cu acid citric la valori mici ale raportului lichid:solid, s-au folosit sisteme duale (amestecuri de acid citric 0,1 M și acid sulfuric 0,1 M, în rapoarte volumetrice cuprinse între 0,1-0,5, volumul de acid citric reprezentând cel puțin 50% din volumul total al soluțiilor). Astfel, extracția efectuată cu amestec de acid sulfuric:acid citric în raport volumetric de 0,5 și la un raport lichid:solid de 40:1 a condus la o eficiență de 89,1%, foarte apropiată de valoarea obținută la extracția cu acid sulfuric 0,10 M, de 92,6%.
- Pentru verificarea preciziei și exactității rezultatelor obținute, s-au folosit trei metode statistice: construirea de diagrame Shewhart, folosirea de probe duble pe eșantioane diferite și controlul curbei de

calibrare prin probe de control de concentrații diferite. Prelucrarea și interpretarea statistică a tuturor metodelor de control al calității, a dovedit că rezultatele determinate experimental sunt precise și de încredere.

- Cercetările ce fac obiectul acestui capitol au vizat posibilitatea valorificării fosforului din soluțiile de extracție din cenușa de epurare sub forma unui îngrășământ mineral – struvitul, printr-un proces de precipitare chimică.
- Extracția fosforului din cenușa de epurare s-a realizat cu soluții de acid sulfuric de diferite concentrații și la diferite valori ale raportului L:S, urmărindu-se condițiile care permit obținerea unei soluții cu concentrație cât mai mare a fosforului, aspect important pentru procesul de precipitare chimică.
- Din analiza rezultatelor obținute, s-a optat ca soluția de extracție să se obțină în condițiile folosirii unei soluții de acid sulfuric 5%, la un raport L:S de 5:1, condiții favorabile de altfel și unui proces la scară industrială. În aceste condiții, soluția de extracție cu o concentrație a fosforului de 8,2 g/L, a fost utilizată în vederea valorificării fosforului.
- Deși prezența metalelor grele cu caracter toxic de tipul Pb, Cr, Ni, Cd în soluția de extracție poate ridica probleme legate puritatea și morfologia produșilor rezultați prin precipitare, s-a pus în evidență o concentrație redusă a acestora (<3 ppm), sub limita maxim admisă.
- Întrucât formarea struvitului depinde de pH-ul de precipitare și de raportul molar Mg:N:P, în studiile noastre au fost aleși ca parametri de proces valori ale rapoartelor Mg:P de 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2 și 1,5. Precipitarea s-a realizat la patru valori ale pH-ului: 8,5 , 9 , 9,5 și 10.
- Toți compușii obținuți prin precipitare în condițiile mai sus menționate au fost caracterizați prin analiza chimică și morfo-structurală. Această caracterizare a avut ca scop identificarea setului de condiții în care prin precipitare rezultă compusul a cărui unica fază cristalină este struvitul.
- Rezultatele analizei chimice au permis calcularea raportului molar P:Mg:N real care a fost comparat cu raportul molar teoretic P:Mg:N=1:1:1.
- Astfel, pentru setul de compuși obținuți în condițiile unor valori ale rapoartelor Mg:P 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2 la cele patru valori ale pH-ului, s-a concluzionat că pH-ul optim de precipitare care determină obținerea unui compus al cărui raport molar P:Mg:N de 1:0,97:0,83 a fost cel mai apropiat de raportul teoretic a corespuns pH-ului 9, respectiv raportului molar Mg:P=1,5 și N:P=1,2.
- Analiza prin difracție de raze X a confirmat rezultatele analizei chimice, difractograma precipitatului obținut la pH=9 pentru valori ale rapoartelor molare Mg:P=1,5 și N:P=1,2 punând în evidență struvitul ca unica fază cristalină.
- În mod similar, pentru setul de compuși obținuți în condițiile unor valori ale rapoartelor Mg:P 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5 la cele patru valori ale pH-ului, s-a concluzionat că pH-ul optim de precipitare care determină obținerea unui compus al cărui raport molar P:Mg:N de 1:1,08:0,92 a fost cel mai apropiat de raportul teoretic a



corespuns pH-ului 10, respectiv raportului molar Mg:P=1,2 și N:P=1,5.

- Imaginile SEM au pus în evidență prezența particulelor cristaline rectangulare specifice struvitului.

#### ***Valorificarea cenușii în sinteza fertilizatorilor vitroși***

- Cinci compoziții care conțin cantități diferite de cenușă înglobate în matricea sticloasă au fost sintetizate.
- Activitatea chimică și eficiența îngrășămintelor asupra culturii de orz au fost studiate pentru compozițiile sticlelor considerate.
- Studiile cinetice ce vizează solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier au indicat un efect favorabil al granulației fine asupra eliberării ionilor din matricea vitroasă.
- Pentru interpretarea datelor cinetice, modelul de difuzie intraparticulă a fost folosit. Au fost evidențiate două etape distincte a procesului de solubilizare al ionilor: prima etapă constă în difuzia prin matricea de sticlă, iar a doua constă în difuzia la nivelul granițelor particulelor. Modelul de difuzie intraparticulă pentru solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier a fost calculat.
- Efectul îngrășămintelor vitroase sintetizate asupra culturii de orz a fost evaluat folosind următorii parametri specifici: procentul de germinare, lungimea totală medie a plantelor și biomasa. Rezultatele au arătat un efect favorabil pentru dezvoltarea plantelor comparativ cu proba de control. Pe baza datelor experimentale obținute, proba C4 și cu doza de 0,08 g/cm<sup>2</sup> a fost identificată ca și probă optimă.

#### ***Valorificarea cenușii ca material adsorbant în tratarea avansată efluenților reziduali cu conținut de metale grele (Pb (II), Cu (II))***

- În acest capitol a fost investigată capacitatea cenușii de eurare de a funcționa ca material adsorbant în procesul de reținere a cationilor metalelor grele din efluenții reziduali. Metalele grele alese ca poluanți au fost Pb(II) și Cu(II), procesul de adsorbție fiind investigat pentru fiecare metal în parte (sistem singular) dar și pentru ambii cationi prezenți în soluție (sistem binar).
- Eficiența procesului de adsorbție a fost studiată luând în considerare influența următorilor factori: pH-ul, doza de cenușă, durata procesului și concentrația inițială a soluțiilor cu conținut de Pb (II) și Cu (II).
- Deși capacitatea de adsorbție dezvoltată de cenușă în raport cu Pb(II) a fost maximă la pH=3, a fost ales pH-ul 6 ca pH optim pentru studiile de adsorbție ulterioare. Această alegere s-a bazat pe faptul că se are în vedere reținerea simultană a celor doi cationi pe de o parte, și pe de altă parte faptul că în raport cu Cu(II) cenușa prezintă o valoare maximă a capacității de adsorbție la pH=6, pH la care capacitatea de adsorbție a Pb(II) este cu puțin mai mică decât la pH=3.
- Studiul privind influența dozei de adsorbant asupra eficienței procesului de adsorbție a identificat ca optimă doza de 1 g/L.
- Studiile cinetice realizate atât în sistem singular cât și binar au indicat că timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție a fost de 210 min. Modelarea datelor cinetice a pus în evidență faptul că

procesul de adsorbție urmează modelul cinetic de pseudo-ordin-doi, pentru care s-au obținut cele mai mari valori ale coeficienților de corelare.

- Rezultatele obținute în modelarea rezultatelor experimentale au indicat că adsorbția Pb(II), respectiv a Cu(II) din soluție urmează fidel izoterma Langmuir, și deci are loc în sistem monostrat, pe suprafața cenușii uniformă din punct de vedere energetic. Această concluzie a fost susținută și de valorile foarte bune ale coeficienților de corelare (0,999 pentru Pb (II) și respectiv 0,998 pentru Cu (II)). Mai mult, nu s-au constatat diferențe semnificative între capacitatea de adsorbție obținută pe cale experimentală și cea rezultată din modelare.
- În vederea identificării mecanismului procesului de adsorbție au fost realizate investigații cu privire la: analiza comparativă a difractogramelor cenușii înainte și după adsorbție; modificările apărute în imaginile SEM ale cenușii după adsorbție; analiza afinității cenușii în raport cu Pb(II) și Cu(II) din perspectivă electronegativității celor doi cationi și a mărimii razelor ionice hidratate; concentrația cationilor Ca, Mg, K prezenți în soluție după adsorbție funcție de concentrația inițială a acestora; variația pH-ului.
- Din corelarea tuturor aspectelor analizate, s-a concluzionat că procesul de adsorbție a ionilor de Pb (II) și Cu (II) este controlat de chemosorbție, și implică un proces de schimb cationic. În plus, au fost puse în evidență proprietățile alcaline ale cenușii și efectul de neutralizare asupra soluțiilor apoase.

Principalele **contribuții originale** care au rezultat din cercetările experimentale sunt:

- Caracterizarea morfologică și structurală a cenușii provenită prin incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta.
- Evaluarea eficienței de extracție a fosforului folosind atât extracții simple, cât și extracții complexe prin combinații de acizi.
- Evaluarea calității rezultatelor folosind instrumente statistice de control.
- Sinteza struvitului și caracterizarea morfologică și structurală a compușilor obținuți.
- Obținerea fertilizatorilor vitroși folosind cenușa și totodată aplicarea acestora pe culturi de orz.
- Evaluarea activității chimice a sticlelor obținute și a eficienței acestora ca și îngrășăminte.
- Utilizarea cenușii ca și adsorbant în vederea epurării apelor cu conținut de Pb (II) și Cu (II).
- Evaluarea performanțelor procesului de adsorbție atât în sistem singular cât și în sistem binar.
- Evaluarea mecanismului de adsorbție și performanței procesului de adsorbție.

## LISTA LUCRĂRILOR

### LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI

1. **Militaru, B.A.**, Pode, R., Manea, F., Linul, P.A., Simple and combined acidic extraction of phosphorus from sewage sludge ash, *Revista de Chimie*, 2019, 70(1):133-139, **factor de impact: 1,755**.
2. **Militaru, B.A.**, Vancea, C., Pode, R., Glass fertilizers obtained using sewage sludge ash wastes, *Revista de Chimie*, 2019, 70(11), 3824-3829, **factor de impact: 1,755**.
3. **Militaru, B.A.**, Pode, R., Lupa, B.A., Manea, F., Struvite precipitation from sewage sludge ash, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2020, 19(2): 303-310, **factor de impact: 1,186**
4. **Militaru, B.A.**; Pode, R.; Lupa, L.; Schmidt, W.; Tekle-Röttering, A.; Kazamer, N. Using Sewage Sludge Ash as an Efficient Adsorbent for Pb (II) and Cu (II) in Single and Binary Systems. *Molecules* **2020**, 25, 2559, **factor de impact: 3,267**.

Factor de impact cumulat: **7,963**.

### PARTICIPĂRI LA SESIUNI ȘTIINȚIFICE INTERNAȚIONALE

1. **Militaru, B.A.**, Pode, R., Lupa, B.A., Manea, F., Struvite precipitation from sewage sludge ash, ICEE, 2018, Iași.
2. **Militaru, B.A.**, Lupa, L., Pode, R., Phosphorus recovery as Struvite from Sewage sludge ash, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 2019, Albena, Bulgaria.

### STAGII DE CERCETARE

1. Stagiul de cercetare efectuat în perioada septembrie-decembrie 2019 în cadrul Universității Westfälische Hochschule din Germania.

## 12. BIBLIOGRAFIE

- [1] M. Kacprzaka, E. Neczaja, K. Fijałkowska, A. Grobelaka, A. Grossera, M. Worwaga, A. Rorata, H. Brattebob, Å. Almåsc, B. R. Singhc, Sewage sludge disposal strategies for sustainable development, *Environmental Research*, 156, 39–46, 2017.
- [2] D. Fytily, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 116–140, 2008.
- [3] B.M. Cieslik, J. Namiesnik, P. Konieczka, Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods, *Journal of Cleaner Production*, 90, 1–15, 2015.
- [4] Commission of European Communities. Council Directive 86/278/EEC of 4 July 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.
- [5] Directive, U.W.W.T., 1991. Council Directive 91/271/EEC concerning urban wastewater treatment. *OJ L.*, 135.
- [6] DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives
- [7] Comission, E., 2010. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution, revention and control)
- [8] Directive, I., 2008. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control. *Off. J. Eur. Union, L.*, 24.
- [9] Directive, E., 2001. Directive 2001/77/EC of the European Parliament and of the Council of 27 September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable
- [10] DIRECTIVA 2000/76/CE A PARLAMENTULUI EUROPEAN ŞI A CONSILIULUI din 4 decembrie 2000 privind incinerarea deşeurilor.
- [11] M. Lundin, M. Olofsson, G. Pettersson, H. Zetterlund, Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options, *Resource Conservation and Recycling*, 41, 255–78, 2004.
- [12] G. Xu, X. Yang a, L. Spinosa, Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment, *Journal of Environmental Management*, 151, 221–232, 2015.
- [13] Metcalf, Eddy, *Wastewater engineering—treatment, disposal and reuse*. 3rd ed, New York, USA: McGraw Hill, 1991.
- [14] P. Hsiau, S. Lo, Extractabilities of heavy metals in chemically-fixed sewage sludges, *Journal of Hazardous Materials*, 58, 73–82, 1998.
- [15] T. Boualem, A. Debab, A. Martínez de Yuso, M.T. Izquierdo, Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications, *Journal of Environmental Management*, 140, 145–151, 2014.
- [16] T. Pape Thomsen, H. Hauggaard-Nielsen, B. Gøbel, P. Stoholm, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, D. S. Müller-Stöver, Low temperature circulating fluidized bed gasification and co-gasification of municipal sewage sludge. Part 2: Evaluation of ash materials as phosphorus fertilizer, *Waste Management*, 66, 145–154, 2017.

- [17] Danish Ministry of the Environment, 2006. Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål (Eng.: Danish legislation on use of wastes in agriculture) [WWW Document]. BEK nr 1650, 13/12/2006.
- [18] J. Rouse, Sustainability of wastewater treatment and excess sludge handling practices in the Federated States of Micronesia, *Sustainability*, 5, 4183-4194, 2013.
- [19] M. Kapshe, P. Kuriakose, G. Srivastava, A. Surjan, Analysing the co-benefits: case of municipal sewage management at Surat, *India Journal of Cleaner Production*, 58, 51-60, 2013.
- [20] Eurostat, 2015. Sewage sludge production and disposal from urban wastewater (in dry substance (d.s)).
- [21] Comission, E., 2008b. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land; Final Report; Part III: Project Interim Reports In: W. a. R. f. t. E. C. Milieu Ltd, DG Environment under Study Contract DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r, (Ed.).
- [22] R. D. Davis, The impact of EU and UK environmental pressures on the future of sludge treatment and disposal, *Water and environment journal CIWEM*, 10:65-9, 1996.
- [23] E. Uggetti, E. Llorens, A. Pedescoll, I. Ferrer, R. Castellnou, J. Garcia, Sludge dewatering and stabilization in drying reed beds: characterization of the fullscale systems in Catalonia, Spain, *Bioresource Technology*, 100, 3882-3890, 2009.
- [24] S. Suthar, Pilot-scale vermireactors for sewage sludge stabilization and metal remediation process: comparison with small-scale vermireactors, *Ecological Engineering*, 36, 703-712, 2010.
- [25] J. A. Villamil, A. F. Mohedano, J. San Martín, J. J. Rodriguez, M. A. de la Rubia, Anaerobic co-digestion of the process water from waste activated sludge hydrothermally treated with primary sewage sludge. A new approach for sewage sludge management, *Renewable Energy*, 146, 435-443, 2020.
- [26] A. Rorat, P. Courtois, F. Vandenbulcke, S. Lemiere, Sanitary and environmental aspects of sewage sludge management, *Industrial and Municipal Sludge Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery*, 8, 155-180, 2019.
- [27] M. Mills, P. Pearce, J. Farrow, R. B. Thorpe, N. F. Kirkby, Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies, *Waste Management*, 34, 185-195, 2014.
- [28] C. Xu, W. Chen, J. Hong, Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China, *Journal of Cleaner Production*, 67, 79-87, 2014.
- [29] M. Mills, P. Pearce, J. Farrow, R. B. Thorpe, N. F. Kirkby, Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies, *Waste Management*, 34, 185-195, 2014.
- [30] Z. Heidrich, Ways of Processing and Utilization of Sewage Sludge (Kierunki przerobki i zagospodarowania osadów ściekowych). in Polish. Seidel-Przywecki, Piaseczno, 2010.
- [31] M. Samolada, A. Zabaniotou, Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece, *Waste Management*, 34, 411-420, 2014.
- [32] S. Donatello, C. R. Cheeseman, Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review, *Waste Management*, 33, 2328-2340, 2013.
- [33] Q. Liu, P. Jiang, J. Zhao, B. Zhang, H. Bian, G. Qian, Life cycle assessment of an industrial symbiosis based on energy recovery from dried sludge and used oil, *Journal of Cleaner Production*, 19, 1700-1708, 2011.

- [34] J. Hong, C. Xu, J. Hong, X. Tan, W. Chen, Life cycle assessment of sewage sludge co-incineration in a coal-based power station, *Waste Management*, 33, 1843-1852, 2013.
- [35] J. Arundel, *Sewage and Industrial Effluent Treatment*, second ed. Blackwell Science, 2000.
- [36] PD CEN/TR 13767, Characterization of sludges – good practice for sludges incineration with and without grease and screenings, 2004.
- [37] USEPA, Use of incineration for biosolids management. Washington D.C., USEPA, 2003.
- [38] M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, Technological and environmental behaviour of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 37, 1278-1289, 2007.
- [39] T. Murakami, Y. Suzuki, H. Nagasawa, T. Yamamoto, T. Koseki, H. Hirose, S. Okamoto, Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery, *Fuel*, 90, 778-783, 2009.
- [40] P.-Y. Mahieux, J.-E. Aubert, M. Cyr, M. Coutand, B. Husson, Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – contribution of the Rietveld method, *Waste Management*, 30, 378-388, 2010.
- [41] A. L. Elled, L. E. Amand, B. Leckner, B. A. Andersson, The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood, *Fuel*, 86, 843-852, 2007.
- [42] M. Van de Velden, R. Dewil, J. Baeyens, L. Josson, P. Lanssens, The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC), *Journal of Hazardous Materials*, 151 (1), 96-102, 2008.
- [43] L. Chen, D. F. Lin, Applications of sewage sludge ash and nano-SiO<sub>2</sub> to manufacture tile as construction material, *Construction and Building Materials*, 23, 3312-3320, 2009.
- [44] D. F. Lin, W.C. Chang, C. Yuan, H. L. Luo, Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge, *Waste Management*, 28, 502-508, 2008.
- [45] S. K. Amin, E. M. Abdel Hamid, S. A. El-Sherbiny, H. A. Sibak, M. F. Abadir, The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles, *HBRC Journal* Available online, 2017
- [46] I. J. Chiou, K. S. Wang, C. H. Chen, Y. T. Lin, Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, *Waste Management*, 26, 1453-1461, 2006.
- [47] Z. Zhang, A. Li, Y. Yin, L. Zhao, Effect of Crystallization Time on Behaviors of Glass-ceramic Produced from Sludge Incineration Ash, *Procedia Environmental Sciences*, 18, 788-793, 2013.
- [48] Z. Chen, C. S. Poon, Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars, *Construction and Building Materials*, 154, 791-803, 2017.
- [49] P. H. Chi, S. D. Poon, C. W. Tsang, Using incinerated sewage sludge ash to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC), *Construction and Building Materials*, 147, 519-524, 2017.
- [50] R. M. Tirado, *Allsopp Phosphorus in agriculture Problems and solutions*, Greenpeace Research Laboratories Technical Report (Review), 2012
- [51] D. L. Childers, J. Corman, M. Edwards & J. J. Elser, Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle, *Bioscience*, 61, 117-124, 2011.

- [52] P. J. A. Withers, J. J. Elser, J. Hilton, H. Ohtake, W. J. Schipper, C. Kimo van Dijk, Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability, *Green Chemistry*, 17, 2087, 2015.
- [53] USGS (United States Geological Survey) Mineral Commodity Summaries, January 2012.
- [54] E. Levlín, M. Lowen, K. Stark, B. Hultman, Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management, *Water Science Technology*, 46 (4–5), 435–440, 2002.
- [55] C. Adam, B. Peplinski, M. Michaelis, G. Kley, F. G. Simon, Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery, *Waste Management*, 29, 1122–1128, 2009.
- [56] B. K. Biswas, K. Inoue, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Science* 21, 1753–1760, 2009.
- [57] Z. Wzorek, M. Jodko, K. Gorazda, T. Rzepecki, Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 39–50, 2006.
- [58] S. Petzet, B. Peplinski, P. Cornel, On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Resources*, 46, 3769–3780, 2012.
- [59] H. Mattenberger, G. Fraissler, M. Joller, T. Brunner, I. Obernberger, P. Herk, L. Hermann, Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): influences of ash and granulate type on heavy metal removal, *Waste Management*, 30, 1622–1633, 2010.
- [60] W. Jiao, W. Chen, A. C. Chang, L. A. Page, Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review, *Environmental Pollution*, 168, 44–53, 2012.
- [61] J. Chen, S. Lü, Z. Zhang, X. Zhao, X. Li, P. Ning, M. Liu, Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment, *Science of the Total Environment*, 613–614, 829–839, 2018.
- [62] X. Zhang, E. A. Davidson, D. L. Mauzerall, T. D. Searchinger, P. Dumas, Y. Shen, Managing nitrogen for sustainable development, *Nature*, 528, 51–59, 2015.
- [63] A. Shaviv, R. Mikkelsen, Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation—a review, *Fertilizer Research*, 35, 1–12, 1993.
- [64] M. E. Trenkel, Slow- and Controlled-release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture, International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010.
- [65] A. Shaviv, Environmental friendly nitrogen fertilization, *Science in China Series C*, 48, 937–947, 2015.
- [66] S. Lü, C. Feng, C. Gao, X. Wang, X. Xu, X. Bai, N. Gao, M. Liu, Multifunctional environmental smart fertilizer based on L-aspartic acid for sustained nutrient release, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64, 4965–4974, 2016.
- [67] M. N. Khan, M. Mobin, A. Zahid, S. Alamri, Fertilizers and Their Contaminants in Soils, Surface and Groundwater, ResearchGate, 2017.
- [68] FAO (Food Agriculture Organization of the United Nations) (2013) FAOSTAT statistics database. Rome: FAO.
- [69] G. Rehm, Movement of nutrients from soil to plants, <https://aqwaterexchange.com/2016/09/20/movement-of-nutrients-from-soil-to-plants/>

- [70] D. G. Westfall, J. J. Mortvedt, G. A. Peterson, W. J. Gangloff, Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36, 169–182, 2005.
- [71] L. Luo, Y. B. Ma, S. Z. Zhang, D. P. Wei, Y. G. Zhu, An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China, *Journal of Environmental Management*, 90, 2524–2530, 2009.
- [72] G. Nziguheba, E. Smolders, Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphorus fertilizers in European countries, *Science of the Total Environment*, 390 (1), 53–57, 2008.
- [73] United States Environmental Protection Agency (US EPA), Estimating Risk from Contaminants Contained in Agricultural Fertilizers, EPA 68-W-98-0085, 1999a.
- [74] P. M. Chalk, E. T. Craswell, J. C. Polidoro, D. Chen, Fate and efficiency of <sup>15</sup>N-labelled slow- and controlled-release fertilizers, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 102, 167–178, 2015.
- [75] Y. P. Timilsena, R. Adhikari, P. Casey, T. Muster, H. Gill, B. Adhikari, Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95, 1131–1142, 2015.
- [76] M. Y. Naz, S. A. Sulaiman, Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review, *Journal of Controlled Release*, 225, 109–120, 2016.
- [77] M. M. Rahman, M. A. M. Salleh, U. Rashid, A. Ahsan, M. M. Hossain, C. S. Ra, Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 139–155, 2014.
- [78] D. G. Chirmuley, Struvite precipitation in WWTPs: causes and solutions, *Water, Journal Australian Water Association*, 21–23, 1994.
- [79] E. V. Munch, K. Barr, Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Water Resources*, 35, 151–159, 2001.
- [80] A. Adnan, F. A. Koch, D. S. Mavinic, Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2, 473–483, 2003.
- [81] S. Regy, D. Mangin, J. P. Klein, J. Lieto, Lagep Report. Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor. Lagep (laboratoire automatique et de genie des procedes)/CEEP (Centre Europe ´en d’Etude des Polyphosphates), valabil: <http://www.nhm.ac.uk/research-curation/departments/mineralogy/researchgroups/phosphaterecovery/LagepReportS.PDF> 1–65, 2002.
- [82] M. M. Rahman, Y. H. Liu, J. H. Kwag, C. S. Ra, Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 2026–2030, 2011.
- [83] A. Matynia, B. Wierzbowska, N. Hutnik, A. Mazieniczuk, A. Kozik, K. Piotrowski, Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater, *Procedia Environmental Sciences*, 18, 766–775, 2013.
- [84] T. Zhang, L. Ding, H. Ren, Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 911–915, 2009.
- [85] A. Adnan, F. A. Koch, D. S. Mavinic, Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2, 473–483, 2003.



- [86] M. M. Rahman, Y. H. Liu, J. H., Kwag, C. S. Ra, Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil., *Journal of Hazardous Materials*, 186, 2026–2030, 2011.
- [87] K. S. Le Corre, E. V. Jones, P. Hobbs, B. Jefferson, S. A. Parsons, Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material, *Water Resources*, 41, 2449–2456, 2007.
- [88] M. I. Ali, P. A. Schneider, An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description, *Chemical Engineering., Sci.* 63, 3514–3525, 2008.
- [89] M. I. H. Bhuiyan, D. S. Mavinic, F. A. Koch, Thermal decomposition of struvite and its phase transition, *Chemosphere*, 70, 1347–1356, 2008.
- [90] A. G. Jones, *Crystallization Process System*, Butterworth/ Heinemann, Oxford, Great Britain, 2002.
- [91] N. C. Bouropoulos, P. G. Koutsoukos, P.G., 2000. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *Journal of Crystal Growth*, 213, 381–388, 2000.
- [92] J. D. Doyle, K. Oldring, J. Churchley, S. A. Parsons, Struvite formation and the fouling propensity of different materials, *Water Resources*, 36, 3971–3978, 2002.
- [93] K. N. Ohlinger, T. M. Young, E. D. Schroeder, E.D., 1999. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, 125, 730–737, 1999.
- [94] H. K. Aage, B. L. Andersen, A. Blom, I. Jensen, The solubility of struvite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 223, 213–215, 1997.
- [95] H. Yan, K. Shih, Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assesment based on quantitative X-ray diffraction analysis, *Water Research*, 95, 310–318, 2016.
- [96] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia, Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate(V) solutions containing calcium ions, *Crystal Research and Technology*, 46, 443–449, 2011.
- [97] OECD, 2000. *Environmental Indicators for Agriculture, Methods and Results, Executive Summary 2000*, Paris, France. <http://www.oecd.org/dataoecd/0/9/1916629.pdf>.
- [98] J. E. Lee, M. M. Rahman, C. S. Ra, Dose effects of Mg and PO<sub>4</sub> sources on the composting of swine manure, *Jorunal of Hazardous Materials*, 169, 801–807, 2009.
- [99] Y. H. Liu, J.H. Kwag, J.H. Kim, C.S. Ra, Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater, *Desalination*, 277, 364–369, 2011.
- [100] S. Katakai, H. West, M. Clarke, D. C. Baruah, Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments, *Waste Management*, 49, 437–454, 2016.
- [101] Y. Shen, J. A. Ogejo, K. E. Bowers, Abating the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure, *Transaction of the ASABE*, 54, 325–336, 2011.
- [102] D. M. Zhang, Y. X. Chen, G. Jilani, W. X. Wu, W. Liu, J. Hen, Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants, *Bioresource Technology*, 116, 386–395, 2012.
- [103] K. Yetilmezsoy, Z. Sapci-Zengin, Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 260–269, 2009.
- [104] M. Prabhu, S. Mutnuri, Cow urine as a potential source for struvite production, *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 3, 49, 2014.

- [105] M. Latifian, J. Liu, B. Mattiasson, Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties, *Environmental Technology*, 33, 2691–2697, 2012.
- [106] C. D. Iaconi, M. Pagano, R. Ramadori, A. Lopez, Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate, *Bioresource Technology*, 101, 1732–1736, 2010.
- [107] A. Hug, K. M. Udert, Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage, *Water Resources*, 47, 289–299, 2013.
- [108] N. Morales, M. A. Boehler, S. Buettner, C. Liebi, H. Siegrist, Recovery of N and P from urine by struvite precipitation followed by combined stripping with digester sludge liquid at full scale, *Water*, 5, 1262–1278, 2013.
- [109] Q. Wang, J. S. Li, P. Tang, L. Fang, C. S. Poon, Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction, purification and crystallization, *Journal of Cleaner Production*, 181, 2018, 717–725, 2018.
- [110] O. Tunay, I. Kabdasli, D. Orhon, S. Kolçak, Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 36, 225–228, 1997.
- [111] H. Huang, Q. Song, W. Wang, S. Wu, J. Dai, Treatment of anaerobic digester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process, *Journal of Environmental Management*, 30, 68–74, 2012.
- [112] J. M. Chimenos, A. I. Fernandez, G. Villalba, M. Segarra, A. Urruticoechea, Removal of ammonium and phosphates from waste-water resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product, *Water Resources*, 37, 1601–1607, 2003.
- [113] I. Kabdasli, O. Tünay, P. Özcan, Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters, *Environmental Technology*, 30, 1095–1101, 2009.
- [114] M. Turker, I. Celen, Chemical equilibrium model of struvite precipitation from anaerobic digester effluents, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 34, 39–48, 2010.
- [115] R. Kumar, P. Pal, Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches, *Journal of Cleaner Production*, 43, 59–70, 2013.
- [116] A. Uysal, S. Demir, Struvite pyrolysate recycling for removing ammonium from Baker's yeast industry wastewater, In: *Proceedings of International Conference on Environment Science and Technology*, 2013.
- [117] S. Shaddel, T. Grini, S. Ucar, K. Azrague, J.-P. Andreassen, S. W. Østerhusa, Struvite crystallization by using raw seawater: Improving economics and environmental footprint while maintaining phosphorus recovery and product quality, *Water Research*, 173, 2020.
- [118] Q. Zhao, T. Zhang, C. Frear, K. Bowers, J. Harrison, S. Chen, Phosphorous Recovery Technology in Conjunction with Dairy Anaerobic Digestion, CSANR Research Report, 2010.
- [119] R. Yu, J. Geng, H. Ren, Y. Wang, K. Xu, Combination of struvite pyrolysate recycling with mixed-base technology for removing ammonium from fertilizer wastewater, *Bioresource Technology*, 124, 292–298, 2012.
- [120] E. L. Foletto, W. R. B. dos Santos, M. A. Mazutti, S. L. Jahn, A. Gundel, Production of struvite from beverage waste as phosphorus source, *Journal of Materials Research*, 16, 242–245, 2013.

- [121] C. C. Wang, X. D. Hao, G. S. Guo, M. C. M. van Loosdrecht, Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition, *Chemical Engineering Journal*, 159, 280–283, 2010.
- [122] Y. Cai, Z. Han, X. Lin, Y. Duan, J. Du, Z. Ye, J. Zhu, Study on removal of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using a pilot-scale electro dialysis system with magnesium anode, *Science of The Total Environment*, 726, 2020.
- [123] S. Da Silva, N. Bernet, J. P. Delgenes, R. Moletta, Effect of culture conditions on the formation of struvite by *Myxococcus xanthus*, *Chemosphere*, 40, 1289–1296, 2000.
- [124] M. Ortueta, A. Celaya, F. Mijangos, D. Muraviev, Ion Exchange synthesis of struvite accompanied by isothermal supersaturation: influence of polymer matrix and functional groups Type, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 33, 65–74, 2015.
- [125] W. Driessen, W. Abma, E. Van Zessen, G. Reitsma, R. Haarhuis, Sustainable treatment of reject water and industrial effluent by producing valuable byproducts. In: *Proceedings of 14th European Biosolids and Organic Resources Conference*, Leeds, 2009.
- [126] H. Katsuura, Phosphate recovery from sewage by granule forming process (full scale struvite recovery from a sewage works at Shimane Prefecture, Japan. In: *International Conference on Phosphorus Recovery from Sewage and Animal Waste*, Warwick University, 1998.
- [127] K. Lubkowski, Environmental impact of fertilizer use and slow release of mineral nutrients as a response to this challenge, *Polish Journal of Chemical Technology*, 18, 1, 72-79, 2016.
- [128] F. Zapata, Introduction to nitrogen management in agricultural systems. In: *Guidelines on Nitrogen Management in Agricultural Systems*, Vienna: IAEA, 2008.
- [129] International Fertilizer Industry Association, Statistics, Market Outlooks; <http://www.fertilizer.org/MarketOutlooks.html>
- [130] G. Hazra, T. Das, A Review on Controlled Release Advanced Glassy Fertilizer, *Global Journal of Science Frontier Research: B, Chemistry*, 14, Issue 4 Version 1.0, 2014.
- [131] O. van Cleemput, F. Zapata, & B. Vanlauwe, Use of tracer technology in mineral fertilizer management, *Guidelines on Nitrogen Management in Agricultural Systems*, 2008.
- [132] S. H. Chien, L. I. Prochnow, S. Tu, & C. S. Snyder, Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 89, 229–255.
- [133] EEA Raport No7/2005. Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment, Copenhagen: EEA, 2005.
- [134] A. R. Mosier, J. K. Syers, & J. R. Freney, (2004). *Agriculture and the nitrogen cycle: assessing the impacts of fertilizer use on food production and the environment*, St. Louis, MI: Island Press, 2004.
- [135] A. N. Sharpley, & R. G. Menzel, The impact of soil and fertiliser phosphorus on the environment, *Advances in Agronomy*, 41, 297–324, 1987.
- [136] M. E. Trenkel, *Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture*, Paris: IFA, 2010.
- [137] G. Hazra, Different Types of Eco-Friendly Fertilizers: An Overview, *Sustainability in Environment*, 1, 1, 2016.
- [138] M. E. Trenkel, *Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture –*, Published by the International Fertilizer Industry Association, 1997.
- [139] R. K. Chaturvedi, R. Pyare, M.R. Majhi, Role of low solubility glasses as a source of plant nutrients-A review paper based on ` an effort to protect fertility of

land(soil) against chemical fertilizer effects', *Caribbean Journal of Science and Technology*, 2014, 2, 457-463

[140] T. Biagio, T. Alessandra, R. Elvira, A. Maria, R. Giancarlo, & I. Francesco, Effects of organo-mineral glass-matrix based fertilizers on citrus Fe chlorosis, *European Journal of Agronomy*, 44, 32-37, 2013.

[141] I. Waclawska, & M. Szumera, Interaction of glassy fertilizers and Cd<sup>2+</sup> ions in terms of soil pollution neutralization, *Natural Science*, 3(8), 689-693, 2011.

[142] V. Petitjean, C. Fillet, R. Boen, C. Veyer, T. Flament, Development of Vitrification Process and Glass Formulation for Nuclear Waste Conditioning -WM'02 Conference, 24-28, 2002.

[143] I. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, C. Varadachari, K. Ghosh, Development of a Novel Slow- Releasing Iron–Manganese Fertilizer Compound, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(9):2870–2876, 2007.

[144] Trincheraet al. Organo-mineral fertilizers from glassmatrix and organic biomasses: a new way to release nutrients, A novel approach to fertilisation based on plant demand, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(13) :2386-2393, 2011.

[145] Geankoplis, J. Christie, *Transport Process and Unit operations*, 3rd Ed., Prentice Hall, 1993.

[146] M. A. Ouis, M. Abd-Eladl, N. H. Abou-Baker, Evaluation of Agriglass as an Environment Friendly Slow Release Fertilizer, *Silicon*, 10, 2, 293–299, 2018.

[147] H. K. Lee, S. J. Hwang, W. H. Kang, Preparation of K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Eco-glass Fertilizers and Effect in Crops, *Materials Science Forum*, 486-487, 407-410, 2005.

[148] S. Wadhawana, A. Jaina, J. Nayyara, S. K. Mehta, Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from wastewater: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 33, 2020.

[149] A.T. Le, S.Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, D.P. Huynh, Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles, *Heliyon*, 5, 2019.

[150] S. Yari, S. Abbasizadeh, S.E. Mousavi, M.S. Moghaddam, A.Z. Moghaddam, Adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO<sub>2</sub> nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups, *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 159–171, 2015.

[151] D. Vu, Z. Li, H. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Xu, B. Dong, C. Wang, Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO<sub>2</sub> nanofibers prepared via electrospinning, *Journal of Colloid and Interface Science*, 367, 429–435, 2012.

[152] E. A. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev, V. K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712, 2018.

[153] P. J. Harvey, H. K. Handley, M. P. Taylor, Identification of the sources of metal (lead) contamination in drinking waters in north-eastern Tasmania using lead isotopic compositions, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 12276–12288, 2015.

[154] Legea nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile completată cu Ordonanța nr. 22/2017 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile

[155] Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali, NTPA-001/2002, din 28.02.2002

- [156] Normativul privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare, NTPA-002/2002 din 28.02.2002
- [157] P. Zhang, S. Ouyang, P. Li, Z. Sun, N. Ding, Y. Huang, Ultrahigh removal performance of lead from wastewater by tricalcium aluminate via precipitation combining flocculation with amorphous aluminum, *Journal of Cleaner Production*, 246, 2020.
- [158] M.C. Ruiz, J. Risso, J. Seguel, R. Padilla, Solvent extraction of copper from sulfate-chloride solutions using mixed and modified hydroxyoxime extractants, *Minerals Engineering*, 146, 106-109, 2020.
- [159] S. Hube, M. Eskafi, K. F. Hrafnkelsdóttir, B. Bjarnadóttir, M. Á. Bjarnadóttir, S. Axelsdóttir, B. Wu, Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review, *Science of The Total Environment*, 710, 2020.
- [160] K. V. Nimisha, A. Mohan, C. Janardanan, Pectin-Tin(IV) molybdosilicate: An ecofriendly cationic exchanger and its potential for sorption of heavy metals from aqueous solutions, *Resource-Efficient Technologies*, 2, 153-164, 2016.
- [161] Y. X. Liu, J. M. Yan, D. X. Yuan, Q. L. Li, X. Y. Wu, The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 218, 81-88, 2013.
- [162] M. F. Hamid, N. Abdullah, N. Yusof, N. M. Ismail, A. F. Ismail, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, F. Aziz, W. J. Lau, Effects of surface charge of thin-film composite membrane on copper (II) ion removal by using nanofiltration and forward osmosis process, *Journal of Water Process Engineering*, 33, 2020.
- [163] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116-1137, 2016.
- [164] R. Hasanzadeh, P. N. Moghadam, N. Bahri-Laleh, M. Sillanpaa, Effective removal of toxic metal ions from aqueous solutions: 2-Bifunctional magnetic nanocomposite base on novel reactive PGMAMAn copolymer@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 727-746, 2017.
- [165] M. N. Rashed, *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants From Water and Wastewater*, ImTech open, ISBN: 978-953-51-2557-0, 10.5772/5408, 2019.
- [166] S. P. Mishra, Adsorption-desorption of heavy metal ions, *Current Science India*, 107 (4), 601-612, 2014.
- [167] A. Tripathi, M. R. Ranjan, Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 6 (6), 315, 2015.
- [168] N. Singh, S. K. Gupta, Adsorption of heavy metals: a review *International journal of innovative research in science, engineering and technology*, 5 (2), 2267-2281, 2016.
- [169] R. Bisht, M. Agarwal, K. Singh, Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7 (4), 387-419, 2016.
- [170] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418, 2011.
- [171] E. A. Deliyanni, G. Z. Kyzas, K. S. Triantafyllidis, K.A. Matis, Activated carbons for the removal of heavy metal ions: a systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions, *De Gruyter Open*, 13, 699-708, 2015.

- [172] A. Kongsuwan, P. Patnukao, P. Pavasant, Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 465–470, 2009.
- [173] Y. Nasehir, M. Latiffa, I. Abustana, M. A. Ahmad, Effect of preparation conditions of activated carbon prepared from rice husk by ZnCl<sub>2</sub> activation for removal of Cu (II) from aqueous solution, *International Journal of Engineering & Technology*, 10 (6), 27–31, 2010.
- [174] J. Acharya, J. Sahu, C. Mohanty, B. Meikap, Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal*, 149 (1), 249–262, 2009.
- [175] H. J. Choi, S. W. Yu, K. H. Kim, Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 482–489, 2016.
- [176] S. M. Shaheen, A. S. Derbalah, F.S. Moghanm, Removal of heavy metals from aqueous solution by zeolite in competitive sorption system, *International Journal of Environmental Science and Development*, 3 (4), 362–367, 2012.
- [177] R. Bisht, M. Agarwal, K. Singh, Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7 (4), 387–419, 2016.
- [178] C. Bertagnolli, S. J. Kleinübing, M. G. C. Da Silva, Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds, *Applied Clay Science*, 53 (1), 73–79, 2011.
- [179] M. Q. Jiang, X. Y. Jin, X. Q. Lu, Z. L. Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*, 252, 33–39, 2010.
- [180] M. Verma, I. Tyagi, R. Chandra, V. K. Gupta, Adsorptive removal of Pb (II) ions from aqueous solution using CuO nanoparticles synthesized by sputtering method, *Journal of Molecular Liquids*, 225, 936–944, 2017.
- [181] R. Verma, A. Asthan, A. K. Singh, S. Prasad, M. A. B. H. Susan, Novel glycine-functionalized magnetic nanoparticles entrapped calcium alginate beads for effective removal of lead, *Microchemistry Journal*, 130, 168–178, 2017.
- [182] A. D. Darwish, Fullerenes, annual reports on the progress in chemistry, *Inorganic Chemistry*, 109, 436–452, 2013.
- [183] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137, 2016.
- [184] A. V. Melezhyk, V. A. Kotov, A. G. Tkachev, Optical properties and aggregation of graphene nanoplatelets, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16 (1), 1067–1075, 2016.
- [185] Q. Wang, J. S. Li, C. S. Poon, Using incinerated sewage sludge ash as a high-performance adsorbent for lead removal from aqueous solutions: Performances and mechanisms, *Chemosphere*, 226, 587–596, 2019.
- [186] Q. Wang, J. S. Li, C. S. Poon, Recycling of incinerated sewage sludge ash as an adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions, *Journal of Environmental Management*, 247, 509–517, 2019.
- [187] S. C. Pan, C. C. Lin, D. H. Tseng, Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater, *Resources, Conservation & Recycling*, 39, 79–90, 2003.
- [188] W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers*. 89 (17), 31–60, 1963.

- [189] R. Dubey, J. Bajpai, A. K. Bajpai, Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg (II) ions, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 6, 32–44, 2016.
- [190] A. Razzaz, S. Ghorban, L. Hosayni, M. Irani, M. Aliabadi, Chitosan nanofibers functionalized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of heavy metal ions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333–343, 2016.
- [191] N. N. Nassar, Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 538–546, 2010.
- [192] B. M. Cie\_slik, J. Namiesnik, P. Konieczka, Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods, *Journal of Cleaner Production*, 90, 1-15, 2015.
- [193] Landfill Directive 1999/31/EC
- [194] Waste Incineration Directive 2000/76/EC
- [195] Waste Framework Directive 2008/98/EC
- [196] R. Pode, F. Manea, I. Vlaicu, E. M. Săvescu, V. Pode, M. Morariu, Aspects regarding chemical treatment of municipal sludge, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5, 4, 873-880, 2006.
- [197] F. Manea, N. Pop, I. Vlaicu, V. Pode, R. Pode, Enhancement of the mechanical dewatering capacity of the municipal sludge by chemical conditioning, *Revista de Chimie*, 58 (11), 1149-1153, 2007.
- [198] D. Fytli, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review, 12, 116–140, 2008.
- [199] E. Uggetti, E. Llorens, A. Pedescoll, I. Ferrer, R. Castellnou, J. Garcia, Sludge dewatering and stabilization in drying reed beds: characterization of the fullscale systems in Catalonia, Spain. *Bioresource Technology*, 100, 3882-3890, 2009.
- [200] M. Mills, P. Pearce, J. Farrow, R. B. Thorpe, N. F. Kirkby, Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies, *Waste Management*, 34, 185-195, 2004.
- [201] C. Xu, W. Chen, J. Hong, Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China, *Journal of Cleaner Production*, 67, 79-87, 2014.
- [202] M. C. Samoladab, A. A. Zabaniotou, Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece, *Waste Management*, 34, 2, 411–420, 2014.
- [203] Q. Liu, P. Jiang, J. Zhao, B. Zhang, H. Bian, G. Qian, Life cycle assessment of an industrial symbiosis based on energy recovery from dried sludge and used oil, *Journal of Cleaner Production*, 19, 1700-1708, 2011.
- [204] E. Bernardo, R. Dal Maschio, Glass-ceramics from vitrified sludge pyrolysis residues and recycled glasses, *Waste Management*, 31, 2245-2252, 2011.
- [205] M. Córdova Udaetaa, G. Dodbibaa, J. Ponoua, K. Soneb, T. Fujitaa, Recovery of phosphorus from Sewage Sludge Ash (SSA) by heat treatment followed by high gradient magnetic separation and flotation, *Advanced Powder Technology*, 28(3), 755–762, 2017.
- [206] R. Li, W. Teng, Y. Li, W. Wang, R. Cui, T. Yang, Potential recovery of phosphorus during the fluidized bed incineration of sewage sludge, *Journal of Cleaner Production*, 140, 964–970, 2017.
- [207] S. Arnout, E. Nagels, Modelling thermal phosphorus recovery from sewage sludge ash, *Calphad*, 55, 26–31, 2016.
- [208] M. Chen, T. E. Graedel, The potential for mining trace elements from phosphate rock, *Journal of Cleaner Production*, 9, 337-346, 2015.

- [209] H. Huang, J. Liu, L. Ding, Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation, *Journal of Cleaner Production*, 102, 437-446, 2015.
- [210] C. Blocher, C. Niewersch, T. Melin, Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration, *Water research*, 46, 2009-2019, 2012.
- [211] D. Cordell, J. Drangert, S. White, The story of phosphorus: global food security and food for thought, *Global Environmental Change*, 19, 292-305, 2009.
- [212] H. Saidou, A. Korchef, S. B. Moussa, M. B. Amor, Struvite precipitation by the dissolved CO<sub>2</sub> degasification technique: impact of the airflow rate and Ph, *Chemosphere*, 74, 338-343, 2009.
- [213] R. Li, J. Yin, W. Wang, Y. Li, Z. Zhang, Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge, *Waste Management*, 34, 1211-1216, 2014.
- [214] P. Guedes, N. Couto, L. M. Ottosen, G. M. Kirkelund, E. Mateus, B. A. Ribeiro, Valorisation of ferric sewage sludge ashes: Potential as a phosphorus source, *Waste Management*, 52, 193-201, 2016.
- [215] J. Stemann, B. Peplinski, C. Adam, Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium salt additives for phosphorus fertilizer production – Analysis of underlying chemical reactions, *Waste Management*, 45, 385-390, 2015.
- [216] M. Atienza-Martinez, G. Gea, J. A. Sascha, R.A. Kersten, A. Maarten J. Kootstra, Phosphorus recovery from sewage sludge char ash, biomass and bioenergy, 65, 42-50, 2014.
- [217] P. Guedes, N. Couto, L. M. Ottosen, G. M. Kirkelund, E. Mateus, A. B. Ribeiro, Valorisation of ferric sewage sludge ashes: Potential as a phosphorus source, *Waste Management*, 52, 193-201, 2016.
- [218] S. Petzet, B. Peplinski, P. Cornel, On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both Pages, *Water Resources*, 46 (12), 3769-3780, 2012.
- [219] M. Gheju, R. Pode, F. Manea, Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids, *Hydrometallurgy*, 108(1-2), 115-121, 2011.
- [220] J. Stemann, B. Peplinski, C. Adam, Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium salt additives for phosphorus fertilizer production – Analysis of underlying chemical reactions, *Waste Management*, 45, 385-390, 2015.
- [221] P. Guedes, N. Couto, L. M. Ottosen, A. B. Ribeiro, Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electro-dialytic process, *Waste Management*, 34, 886-892, 2014.
- [222] EPA 4500-P C. - Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric method
- [223] EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Third Edition
- [224] ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 6: Use in practice of accuracy values
- [225] M. Atienza-Martinez, G. Gea, J. Arauzo, S. R. A. Kersten, A. M. J. Kootstra, Phosphorus recovery from sewage sludge char ash, *Biomass & Bioenergy*, 42-50, 2014.
- [226] R. Li, Z. Zhang, Y. Li, W. Teng, W. Wang, T. Yang, Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge, *Chemosphere*, 57-61, 2015.
- [227] Sewage sludge incineration – Environmental Protection Agency America - <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch02/final/c02s02.pdf>



- [228] S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 89-94, 2011.
- [229] Y. Ye, H. H. Ngo, W. Guo, Y. Liu, J. Li, Y. Liu, X. Zhang, H. Jia, Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater, *Science of The Total Environment*, 576, 159-171, 2017.
- [230] M. Jalali, M. Jalali, Relation between various soil phosphorus extraction methods and sorption parameters in calcareous soils with different texture, *Science of The Total Environment*, 566-567, 1080-1093, 2016.
- [231] UN, Concise Report on the World Population Situation in 2014. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, United Nations, 2014.
- [232] P. Heffer, M. Prud'homme, Fertilizer outlook 2014–2018. In: 82nd Annual Conference, International Fertilizer Industry Association, Sydney, Australia, 2014.
- [233] S. Katagi, H. West, M. Clarke, D.C. Baruah, Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments, *Waste Management*, 49, 437–454, 2016.
- [234] M. Łukawska, Speciation analysis of phosphorus in sewage sludge after thermal utilisation of sludge, *Environment Protection Engineering*, 17 (3), 433-439, 2014.
- [235] Commission of European Communities. Communication No. 297, 2014. On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative. (COM 2014, 297).
- [236] J. Lederer, D. Laner, J. Fellner, A framework for the evaluation of anthropogenic resources: the case study of phosphorus stocks in Austria, *Journal of Cleaner Production*, 84, 368-381, 2014.
- [237] X. Zhang, H. Spanjers, J. B. van Lier, Potentials and limitations of biomethane and phosphorus recovery from sludges of brackish/marine aquaculture recirculation systems: a review, *Journal of Environmental Management*, 131, 44-54, 2013.
- [238] H. K. Millier, P. S. Hooda, Phosphorus species and fractionation Why sewage derived phosphorus is a problem, *Journal of Environmental Management*, 92 (4), 1210-1214, 2011.
- [239] M. Darwish, A. Aris, M. H. Puteh, M. N. H. Jusoh, A. A. Kadir, Waste bones ash as an alternative source of P for struvite precipitation, *Journal of Environmental Management*, 2016.
- [240] M. M. Rahman, Y. H. Liu, J. H. Kwag, C. S. Ra, Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 2026–2030, 2011.
- [241] R. D. Schuiling, A. Andrade, Recovery of struvite from calf manure, *Environmental Technology*, 20, 765–768, 1999.
- [242] O. Tunay, I. Kabdasli, D. Orhon, S. Kolcak, Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 36, 225–228, 1997.
- [243] E. V. Munch, K. Barr, Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Water Resources*, 35, 151–159, 2001.
- [244] Y. Jaffer, T. A. Clark, P. Pearce, S. A. Parsons, Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water resources*, 36, 1834–1842, 2002.
- [245] L. Pastor, D. Mangin, J. Ferrer, A. Seco, Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant, *Bioresource and Technolgy*, 101, 118–125, 2010.

- [246] G. E. Diwani, S. E. Rafie, N. N. E. Ibiari, H. I. El-Aila, Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer, *Desalination*, 214, 200–214, 2007.
- [247] W. Moerman, M. Carballa, A. Wandekerckhove, D. Derycke, W. Werstraete, Phosphate removal in agro-industry: pilot and full-scale operational considerations of struvite crystallization, *Water Resources*, 43, 1887–1892, 2009.
- [248] R. Yu, J. Geng, H. Ren, Y. Wang, K. Xu, Struvite pyrolysate recycling combined with dry pyrolysis for ammonium removal from wastewater, *Bioresource and Technology*, 132, 154–159, 2013.
- [249] H. Yan, K. Shih, Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis, *Water Research*, 95, 310–318, 2016.
- [250] B. Li, I. Boiarkina, B. Young, W. Yu, Quantification and mitigation of the negative impact of calcium on struvite purity, *Advanced Powder Technology*, 27, 2016.
- [251] K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, A. S. Parsons, Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity, *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4), 514–522, 2005.
- [252] ISO 6878:2004(en) Water quality — Determination of phosphorus — Ammonium molybdate spectrometric method
- [253] ORDIN Nr. 344/708 din 16 august 2004 pentru aprobarea Normelor tehnice privind protecția mediului și în special a solurilor, când se utilizează nămolurile de epurare în agricultură
- [254] H. Xu, P. He, W. Gu, G. Wang, L. Shao, Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash, *Journal of Environmental Sciences*, 24(8), 1533–1538, 2012.
- [255] H. D. Ry, D. Kim, S. I. Lee, 2008. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 163–169, 2008.
- [256] E. Herald, F. Rahmawati, D. P. Putra, Preparation of Struvite from desalination waste, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1666–1675, 2017.
- [257] A. Iovi, C. Iovi, *Tehnologii ecologice, Chimia si Tehnologia Fosfatilor Tehnici*, Editura politehnica, ISBN 973-625-181-0, 141, 2004.
- [258] I. Paul, G. Varghese, M. A. Ittyachem, Thermal decomposition studies of struvite, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 40, 664–669, 2002.
- [259] M. C. BARTŁOMIEJ, N. Jacek, K. Piotr, *Journal of Cleaner Production*, 90, 1, 2015.
- [260] M. J. Jong, I. O. Jeong, G. K. Jin, H. K. Hyun, K. P. Young, E. K. Eilhann, *Environment International*, 131, 2019.
- [261] A. Kelessis, A. S. Stasinakis, *Waste Management*, 32, 1186, 2012.
- [262] M. Kacprzak, E. Neczaj, K. FIJAŁKOWSKI, A. Grobelak, A. Grosser, M. Worwag, A. Rorat, H. Brattebo, Å. ALMÅS, B. R. Singh, *Environmental Research*, 156, 39, 2017.
- [263] C. Dima, A. Badanoiu, S. Stoleriu, D. Luca, *Revista de Chimie*, 70 (5), 1750, 2019.
- [264] M. Mills, P. Pearce, J. Farrow, R. B. Thorpe, N. F. Kirkby, *Waste Management*, 34, 185, 2014.
- [265] L. Purdea, C. O. Rusanescu, M. C. Tucureanu, *Revista de Chimie*, 70 (6), 1967, 2019.
- [266] M. Samolada, A. Zabaniotou, *Waste Management*, 34, 411, 2014.

- [267] S. Donatello, C. R. Cheeseman, *Waste Management*, 33, 2328, 2013.
- [268] M. Chen, D. Blac, M. Gautier, J. Mehu, R. Gourdon, *Waste Management*, 33, 1268, 2013.
- [269] E. Bernardo, R. Dal Maschio, *Waste Manag.*, 31, 2011, 2245, 2011.
- [270] M. Wdowin, M. Franus, R. Panek, L. Bandura, W. Franus, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17 (3), 819, 2015.
- [271] G. Ioppolo, S. Cucurachi, R. Salomone, G. Saija, L. Shi, *Sustainability*, 8 (2), 180, 2016.
- [272] M. Smol, J. Kulczycka, Z. Kowalski, *Journal of Environmental Management*, 184, 617, 2016.
- [273] D. Cordell, J. Drangert, S. White, *Global Environmental Change*, 19, 292, 2009.
- [274] G. Hazra, T. Das, *GJSFR-B*, 14(4), 2014.
- [275] I. Leonard, M. Mihalache, G. V. Scaeteanu, R. M. Madjar, D. R. Popovici, *Revista de Chimie*, 69(5), 1166, 2018.
- [276] V. Ivanenko, G. Karapetyan, A. Lipovskii, L. Maksimov, V. Rusan, D. Tagantsev, B. Tatarintsev, J. Fleckenstein, E. Schnug, *Landbauforschung-Ger*, 4(57), 323, 2007.
- [277] M. A. Ouis, M. Abd-Eladl, N. H. Abou-Baker, *Silicon*, 10(2), 293, 2018.
- [278] B. A. Militaru, R. Pode, F. Manea, P. A. Linul, *Revista de Chimie*, 70(1), 133, 2019.
- [279] E. Gorlach, T. Mazur, *Soil chemistry*, Warsaw: Polish Scientific Publishers, 8, 2001.
- [280] H. K. Lee, S. J. Hwang, W. H. Kang, *Materials Science Forum*, 486-487, 407, 2005.
- [281] J. P. Simonin, J. BOUTÉ, *Rev Mex Ing Quim*, 15 (1), 161, 2016.
- [282] S. Nethaji, A. Sivasamy, A. B. Mandal, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 231, 2013.
- [283] X. Han, W. Wang, X. Ma, *Chemical Engineering Journal*, 171, 1, 2011.
- [284] V. Vimonse, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Applied Clay Science*, 43, 465, 2009.
- [285] C. K. Tsai, R. Doong, H. Y. Hung, Sustainable valorization of mesoporous aluminosilicate composite from display panel glasses waste for adsorption of heavy metal ions, *Science of The Total Environment*, 67310, 337-346, 2019.
- [286] J. Ma, Y. Liu, O. Ali, Y. Wei, S. Zhang, Y. Zhang, T. Cai, C. Liu, S. Luo, Fast adsorption of heavy metal ions by waste cotton fabrics based double network hydrogel and influencing factors insight, *Journal of Hazardous Materials*, 34415, 1034-1042, 2018.
- [287] S. Wang, T. Terdkiatburana, M. O. Tadé, Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash, *Separation and Purification Technology*, 58(315), 353-358, 2008.
- [288] S. P. Shukla, E. M. Tiwari, N. B. Singh, S. S. Pandey, Removal of Lead and Copper from Textile Wastewater using Egg Shells, *Iranian Journal of Energy & Environment*, 8, 202-209, 2017.
- [289] P. A. Nikolaychuk, The revised potential – pH diagram for Pb – H<sub>2</sub>O system, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 29, 55–67, 2018.
- [290] R. G. Escudero, E. E. Estrada, F. Miranda, Precipitation of Lead Species in a Pb – H<sub>2</sub>O, *International Journal of Recent Scientific Research*, 2, 1–8, 2013.
- [291] S. R. S. Abdullah, R. A. Rahman, A. B. Mohamad, M. M. Mustafa, A. A. H. Khadum, Removal of Mixed HeavyMetals by Hydroxide Precipitation, *Journal Kejuruteraan*, 11, 85–101, 1999.

- [292] H. H. Huang, The Eh-pH Diagram and Its Advances, *Metals*, 6, 23, 2016.
- [293] N. T. Abdel-Ghani, M. Hefny, G. A. F. El-Chaghaby, Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents, *International Journal of Environment, Science and Technology*, 4, 67–73, 2007.
- [294] A. A. Alghamdi, A. B. Al-Odayni, W. S. Saeed, A. Al-Kahtani, F. A. Alharthi, T. Aouak, Efficient Adsorption of Lead (II) from Aqueous Phase Solutions Using Polypyrrole-Based Activated Carbon, *Mater*, 12, 2020.
- [295] T. Benzaoui, A. Selatnia, D. Djabali, Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration, *Adsorption Science & Technology*, 36, 114-129, 2018.
- [296] N. Ertugay, E. Malkoc, Adsorption isotherm, kinetic, and thermodynamic studies for methylene blue from aqueous solution by needles of *Pinus sylvestris* L., *Polish Journal of Environmental Studies*, 23, 1995–2006, 2014.
- [297] A. Golban, L. Lupa, L. Cocheci, R. Pode, Synthesis of MgFe Layered Double Hydroxide from Iron-Containing Acidic Residual Solution and Its Adsorption Performance, *Crystals*, 9, 514, 2019.
- [298] D. Ouyang, Y. Zhuo, L. Hu, Q. Zeng, Y. Hu, Z. He, Research on the Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Porous Material Prepared with Silicate Tailings, *Minerals*, 9, 291-307, 2019.
- [299] S. B. Chen, Y. B. Ma, L. Chen, K. Xian, Adsorption of aqueous  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study, *Geochemical Journal*, 44, 233-239, 2010.
- [300] V. K. Gupta, I. Ali, Removal of Pb(II) and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 321–328, 2004.
- [301] Q. Feng, Q. Lin, F. Gong, S. Sugita, Adsorption of Pb(II) and mercury by rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science* 278, 1-8, 2004.
- [302] V. Hequet, P. Ricou, I. Lecuyer, P. L. Cloirec, Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash, *Fuel*, 80, 851-856, 2001.

## LISTĂ CU TABELE

- Tabel 1.1. Compoziția chimică a nămolului  
 Tabel 1.2. Concentrația maxim admisă a metalelor grele  
 Tabel 2.1. Concentrații de As, Cd și Pb din îngrășăminte comerciale  
 Tabel 2.2. Influența ionilor străini în precipitarea struvitului  
 Tabel 3.1. Consumul global al îngrășămintelor minerale  
 Tabel 3.2. Macroelemente prezente în plante  
 Tabel 3.3. Microelemente prezente în plante  
 Tabel 4.1. Surse de proveniență, efecte nocive și concentrații maxim admise pentru Pb (II) și Cu (II)  
 Tabel 6.1. Compoziția chimică a cenușii  
 Tabel 6.2. Evoluția pH-ului la diferite rapoarte acid sulfuric:acid citric  
 Tabel 6.3. Date privind concentrația de fosfor determinată  
 Tabel 6.4. Concentrația metalelor în agent de extracție  
 Tabel 6.5. Criteriul de acceptabilitate a probelor duble în cazul  $H_2SO_4$  0.03 M  
 Tabel 7.1. Compoziția chimică a soluției de extracție  
 Tabel 7.2. Compoziția chimică pentru pentru Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2  
 Tabel 7.3. Concentrația maxim admisă a metalelor grele  
 Tabel 7.4. Raport molar teoretic și experimental pentru raportul N:P=1,2  
 Tabel 7.5. Compoziția chimică elementală a compușilor corespunzători rapoartelor Mg:P=1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5  
 Tabel 7.6. Raport molar teoretic și experimental pentru raportul N:P=1,5  
 Tabel 8.1. Compoziția chimică a cenușii din șarja 2  
 Tabel 8.2. Conținutul de cenușă de epurare din sticlele studiate  
 Tabel 8.3. Compoziția oxidică (%mol) a sticlelor obținute  
 Tabel 8.4. Caracteristicile probelor luate în studiu  
 Tabel 8.5. Parametrii modelului de difuzie intraparticulă pentru sticlele solubile studiate privind solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier  
 Tabel 9.1. Proprietățile fizice ale cenușii  
 Tabel 9.2. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) în funcție de pH  
 Tabel 9.3. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) în funcție de doza de adsorbant  
 Tabel 9.4. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) în sistem singular și dual în funcție de timp  
 Tabel 9.5. Concentrațiile reziduale ale Cu (II) în sistem singular și dual în funcție de timp  
 Tabel 9.6. Parametrii modelelor cinetice pentru adsorbția Pb (II) și a Cu (II) în sistem singular și dual folosind cenușa ca și adsorbant  
 Tabel 9.7. Concentrațiile reziduale ale Pb (II) și Cu (II) în funcție de concentrația inițială a soluțiilor  
 Tabel 9.8. Parametrii izotermelor de adsorbție pentru Pb (II) și Cu (II)  
 Tabel 9.9. Capacitatea de adsorbție și concentrațiile de Ca, K și Mg a soluțiilor după procesul de adsorbție  
 Tabel 9.10. Efectul pH-ului asupra eliberării metalelor în soluție

Tabel 9.11. Capacitățile de adsorbție ale cenușii provenită din incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta și ale altor deșeuri utilizate ca și adsorbanți pentru îndepărtarea Pb (II) și Cu (II) din ape reziduale

**Total:34 tabele**

## LISTĂ CU FIGURI

- Figura 1.1. Principalele căi de management ale nămolului  
 Figura 1.2. Procesul tehnologic de incinerare  
 Figura 1.3. Procese fizico-chimice ce au loc în timpul incinerării  
 Figura 1.4. Circuitul fosforului în tehnosferă  
 Figura 1.5. Distribuția rezervelor de fosfor (exprimate în milioane de tone)  
 Figura 2.1. Etapele adsorbției nutrienților din îngrășăminte  
 Figura 2.2. Cristale neregulate de struvit  
 Figura 2.3. Cristale neregulate de struvit  
 Figura 2.4. Precipitarea chimică în reactor  
 Figura 2.5. Procesul de biomineralizare  
 Figura 3.1. Tendința în timp a suprafeței de teren arabil/cap de locuitor  
 Figura 3.2. Rețeaua de sticlă cu modificatori  
 Figura 3.3. Rețeaua cristalină cu diverși cationi  
 Figura 3.4. Etapele de polimerizare care prezintă dimerul tetrafosfatului metalic (Mg) cu forme mai puțin stabile (b) și mai stabile (a), la care se adaugă forma stabilă a unui polimer multidimensional  
 Figura 3.5. Procesul schematic al modului în care sticlele solubile acționează ca și îngrășăminte  
 Figura 3.6. Procesul de solubilizare al sticlei  
 Figura 4.1. Mecanismul de adsorbție al cenușii în procesul de îndepărtare al Pb (II)  
 Figura 6.1. Difractograma RX ale cenușii obținută prin calcinare la 850 °C: - SiO<sub>2</sub>, COD ID: 9009666; - Ca<sub>10.1</sub>Mg<sub>0.385</sub>O<sub>28</sub>P<sub>7</sub>, COD ID: 9012136; - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, COD ID: 2101169  
 Figura 6.2. Spectrul IR al cenușii  
 Figura 6.3. Imagini TEM obținute pe proba de cenușă: a. structuri neregulate, b. Structura pe care se observă mai multe particule, c. zonă amorfă  
 Figura 6.4. Imaginea STEM a cenușii luate în studiu  
 Figura 6.5. Extracția fosforului cu acid clorhidric după un timp de contact de 15 minute la diferite rapoarte L:S și la diferite concentrații ale acidului: (a) eficiența de extracție; (b) concentrația de fosfor  
 Figura 6.6. Extracția fosforului cu acid sulfuric după un timp de contact de 15 minute la diferite rapoarte L:S și la diferite concentrații ale acidului: (a) eficiența de extracție; (b) concentrația de fosfor  
 Figura 6.7. Extracția fosforului cu acid citric după un timp de contact de 15 minute la diferite rapoarte L:S și la diferite concentrații ale acidului: a) eficiența de extracție; b) concentrația de fosfor  
 Figura 6.8. Dependența eficienței de extracție a fosforului de raportul volumetric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,15 M:acid citric 0,20 M; raport lichid:solid=20:1  
 Figura 6.9. Dependența eficienței de extracție a fosforului de raportul volumetric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 M:acid citric 0,10 M; raport lichid:solid=40:1

- Figura 6.10. Diagrama Shewhart de control prin diferență
- Figura 7.1. Procesul de obținere al struvitului
- Figura 7.2. Influența raportului lichid:solid asupra eficienței procesului de extracție
- Figura 7.3. Influența raportului lichid:solid asupra conținutului de fosfor
- Figura 7.4. Difractogramele RX pentru compușii obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P = 1,2 și N:P = 1,2:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\text{Al}_2\text{Ca}_{0.95}\text{Fe}_{0.9}\text{H}_{18}\text{Mg}_2\text{Na}_{0.11}\text{O}_{26}\text{P}_4$  – COD ID: 9016502,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092.
- Figura 7.5. Difractogramele RX pentru compușii obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P = 1,5 și N:P = 1,2:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  – COD ID: 9010051,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092,  $\text{MgSO}_4$  – COD ID: 9015317
- Figura 7.6. Difractogramele RX pentru compușii obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P = 1,8 și N:P = 1,2 :  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092
- Figura 7.7. Difractogramele RX ale compușilor obținuți la pH=9 pentru Mg:P = 1,2, 1,5, 1,8 și N:P = 1,2:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462
- Figura 7.8. Imaginile SEM ai compușilor obținuți la diferite pH-uri pentru raportul Mg:P=1,5 și N:P = 1,2
- Figura 7.9. Curbele TG și DSC ale struvitului obținut prin precipitare la pH=9 pentru raportul Mg:P = 1,5 și N:P = 1,2
- Figura 7.10. Difractograma RX pentru fiecare precipitat obținut la diferite pH-uri pentru Mg:P = 1,2 și N:P = 1,5:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462
- Figura 7.11. Difractogramele RX ale compușilor obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P=1,5 și N:P=1,5:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – COD ID: 9011095
- Figura 7.12. Difractogramele RX ale compușilor obținuți la diferite pH-uri și valori Mg:P=1,8 și N:P=1,5:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$  – COD ID: 2106462,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – COD ID: 9004092,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – COD ID: 9011095,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – COD ID: 2107249
- Figura 7.13. Imagine SEM (magnificare 2000x)
- Figura 7.14. Imagine SEM (magnificare 8000x)
- Figura 8.1. Difractograma RX a cenușii – șarja 2: cuarț,  $\text{SiO}_2$  – COD ID: 01-075-6051, fosfat de calciu,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – COD ID: 00-045-1061, hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – COD ID: 01-076-4579
- Figura 8.2. Imagine SEM a cenușii (magnificare 2000x)
- Figura 8.3. Imagine SEM a cenușii (magnificare 250x)
- Figura 8.4. Imagine SEM a cenușii (magnificare 50x)
- Figura 8.5. Analiza EDX a cenușii
- Figura 8.6. Imagini ale probelor de sticle C1-C5
- Figura 8.7. Sticla C3 fracție  $d < 0,25$  mm
- Figura 8.8. Sticla C3 fracție  $0,25 < d < 0,80$  mm
- Figura 8.9. Cinetica dizolvării ionilor de potasiu
- Figura 8.10. Cinetica dizolvării ionilor de fosfor
- Figura 8.11. Cinetica dizolvării ionilor de fier
- Figura 8.12. Reprezentarea grafică a ionilor de potasiu  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$
- Figura 8.13. Reprezentarea grafică a ionilor de fosfor  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$
- Figura 8.14. Reprezentarea grafică a ionilor de fier  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$
- Figura 8.15. Evoluția pH-ului pentru sticlele studiate
- Figura 8.16. Cultura de orz după 7 zile
- Figura 8.17. Cultura de orz după 28 zile
- Figura 8.18. Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra procentului de germinare

- Figura 8.19. Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra biomasei
- Figura 8.20. Influența conținutului de cenușă și a dozei de îngrășământ asupra lungimii plantelor
- Figura 8.21. Cultura de orz după: (a) 7 zile și (b) 28 zile
- Figura 9.1. Influența pH-ului asupra capacității, respectiv a eficienței procesului de adsorbție a Pb (II) și Cu (II)
- Figura 9.2. Influența dozei de adsorbant asupra capacității de adsorbție, respectiv asupra eficienței procesului
- Figura 9.3. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a Pb (II) în sistem singular și a Pb (II) în prezența Cu (II)
- Figura 9.4. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a Cu (II) în sistem singular și a Cu (II) în prezența Pb (II)
- Figura 9.5. Modelul de pseudo-ordinul-întâi pentru adsorbția Pb (II) în sistem singular și dual
- Figura 9.6. Modelul de pseudo-ordinul-întâi pentru adsorbția Cu (II) în sistem singular și dual
- Figura 9.7. Modelul de pseudo-ordinul-doi pentru adsorbția Pb (II) în sistem singular și dual
- Figura 9.8. Modelul de pseudo-ordinul-doi pentru adsorbția Cu (II) în sistem singular și dual
- Figura 9.9. Modelul de difuzie intraparticulă pentru adsorbția Pb (II) în sistem singular și dual
- Figura 9.10. Modelul de difuzie intraparticulă pentru adsorbția Cu (II) în sistem singular și dual
- Figura 9.11. Izotermele de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și a Cu (II) în sistem singular
- Figura 9.12. Izoterma Langmuir de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)
- Figura 9.13. Izoterma Freundlich de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)
- Figura 9.14. Izoterma Temkin de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)
- Figura 9.15. Izoterma Dubinin-Radushkevich de echilibru pentru adsorbția Pb (II) și Cu (II)
- Figura 9.16. Difractograma RX a cenușii după adsorbție în sistem singular și binar: cuarț,  $\text{SiO}_2$  – COD ID: 01-075-6051, fosfat de calciu,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – COD ID: 00-045-1061, hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – COD ID: 01-076-4579, fosfat de plumb,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – COD ID: 00-013-0273, oxid de cupru,  $\text{CuO}$  – COD ID: 00-03-0884, silicat de plumb,  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  – COD ID: 00-037-0203
- Figura 9.17. Imagini SEM și spectrul EDX pentru: (a) cenușă după adsorbția Pb (II), (b) cenușă după adsorbția Cu (II) și (c) cenușă după adsorbția concomitentă a Pb (II) și a Cu (II)
- Figura 9.18. Schimbul cationic dintre cenușă și soluția apoasă ce conține Pb (II) și Cu (II) ce stă la baza mecanismului de adsorbție a procesului
- Figura 9.19. Efectul pH-ului inițial asupra pH-ului final
- Figura 10.1. Procese tehnologice propuse privind gestionarea nămolului de la stația de epurare din Deta

**Total:82 figuri**



## **LISTĂ CU ABREVIERI**

S.U. – substanță uscată;

XRD – difracție prin raze X;

RX – raze X;

SEM – microscopie electronică de scanare;

TEM – microscopie electronică prin transmisie;

EDX – spectroscopia de raze X cu dispersie de energie;

IR – infra-roșu;

OMS – Organizația Mondială a Sănătății;

NTPA – normativ legislativ;