

UNIVERSITATEA " POLITEHNICA " DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

ing. SIDONIA DOINA TATIANA HERMAN

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL VALORIFICĂRII
ZEOLITULUI NATURAL INDIGEN
ÎN TEHNOLOGIA APEI ȘI ÎN TEHNOLOGIA
ÎNGRĂȘĂMINTELOR MINERALE**

TEZA DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof. dr. ing. AUREL IOVI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

624.496
181 8.

TIMIȘOARA

1999

INTRODUCERE

Apa, considerată izvor al vieții, există pretutindeni, chiar și în cele mai aride zone ale pământului. Ea este un element decisiv, ce determină calitatea mediului înconjurător. Apa reprezintă în același timp un produs al mediului, iar unele dintre caracteristicile sale esențiale depind în mare măsură de starea altor componente ale mediului.

Aproximativ 25 % din întreaga cantitate de apă de pe pământ este apa dulce. Din aceasta 95 % se găsește în zăpada permanentă, gheață și în subsol la o adâncime mai mare de 1 km. Doar 5 % poate fi exploatată direct de către om și alte organisme.

În prezent, cantitatea de apă consumată pe an este de aproximativ 5500 km³, dintre care două treimi se utilizează în agricultură, pentru producerea de alimente.

Se presupune că în anul 2020 consumul de apă va fi de 9000 km³, iar resursele de apă vor deveni limitate. O refolosire cu grijă a resurselor de apă ar putea scădea deficitul cu aproximativ 70 %. Pentru aceasta este nevoie de instrumente economice: apa trebuie să devină dintr-un bun liber un bun economic [1,2].

Apa este un bun necesar supraviețuirii. De aceea este necesar ca oamenii de știință să contribuie, pe de o parte, la sensibilizarea maselor în ceea ce privește utilizarea și consumul de apă, iar pe de altă parte, să găsească metode moderne eficiente și ieftine de potabilizare a apei de suprafață și de adâncime.

În țara noastră cea mai mare parte a apelor de suprafață și de adâncime conțin fier (cca. 3 mg/dm³) și mangan (cca. 1 mg/dm³). Aceste ape pot fi utilizate în scop potabil numai după eliminarea fierului și manganului (sub 0,05 mg/dm³).

Metodele actuale de eliminare a fierului și manganului din apă [3–5] necesită îmbunătățiri sau înlocuirea lor cu alte metode mai eficiente.

Utilizarea zeoliților naturali în procesul de potabilizare a apelor, ce conțin fier și mangan, este o metodă eficientă, de perspectivă [6-9]. Pe de altă parte, zeoliții naturali, după mai multe cicluri de folosire (zeoliți epuizați) pot fi utilizați în alte scopuri fără a produce poluarea mediului.

Pornind de la faptul că țara noastră este bogată în zăcăminte de zeoliți naturali, cercetările experimentale redată în această teză au avut ca scop caracterizarea complexă din punct de vedere fizic, chimic și structural a zeoliților naturali indigeni, studiul valorificării lor în procesul de eliminare a fierului și manganului din apele de adâncime și utilizarea zeoliților epuizați la obținerea azotatului de amoniu cu microelemente.

PARTEA I

CAPITOLUL I

STUDII ASUPRA ZEOLIȚILOR NATURALI ȘI UTILIZĂRII LOR

1.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Zeoliții naturali sunt minerale cristaline prezente în rocile sedimentare și vulcanice ca rezultat al unor procese endogene sau exogene. Ei s-au format în urma depunerilor din soluțiile hidrotermale și a reacțiilor chimice ale sticlei vulcanice cu elementele apei interstițiale, sub influența unor factori favorabili ca: temperatură, pH, presiune, concentrația siliciului și a aluminei hidratate etc [10, 11].

Condițiile de formare și multitudinea mediilor de sedimentare, în care a fost transportată cenușa vulcanică componentă, au determinat o mare diversitate de depozite zeolitice [12-15].

Depozitele formate în lacuri saline - alcaline, în sistem închis conțin ca minerale: phillipsitul, clinoptilolitul și erionitul.

Depozitele formate în sistem deschis de apă meteorică, pot conține până la 50 % clinoptilolit.

Depozitele formate în medii marine conțin de obicei clinoptilolitul, phillipsitul, analcimul și foarte rar erionitul și mordenitul.

Depozitele hidrotermale conțin clinoptilolit și mordenit, în zonele mai reci, respectiv analcim, laumonit și wairakit, în zonele mai calde.

Depozitele formate prin metamorfozarea sedimentelor groase la temperaturi și presiuni mai ridicate, decât cele corespunzătoare diagenezei, conțin clinoptilolit și heulandit, asociate cu alte minerale la adâncimi mai mari.

Depozitele de suprafață, formate în zonele semiaride, cu medii lagunare cu conținut de săruri de sodiu conțin analcimul.

Depozite de zeoliți sunt răspândite în diferite zone ale globului [16-25].

Țara noastră dispune de asemenea de depozite importante de zeoliți naturali, răspândite în diferite zone (județele Cluj, Maramureș, Sălaj, Bistrița-Năsăud, Brașov, Bihor, Buzău, Vrancea, Prahova) [26-35].

Compoziția chimică a zăcămintelor depinde de zona din care provin (tabelul 1).

Tabelul 1. Compoziția chimică a unor zăcăminte de zeoliți [33-35].

Nr. crt.	Componente	Județul Cluj	Județul Sălaj	Județul Maramureș	Japonia Itaya	Bulgaria	Ungaria M-ții Tokai
1	SiO ₂	67,85	70,06	67,94	66,68	67,30	74.81
2	Al ₂ O ₃	14,75	12,19	13,01	11,30	12,17	9,13
3	Fe ₂ O ₃	2,20	0,76	-	0,89	1,02	1,58
4	CaO	3,81	3,52	2,99	1,86	2,22	2,53
5	MgO	0,40	0,52	0,90	1,14	0,69	0,10
6	K ₂ O	1,60	3,56	2,54	4,26	4,16	2,03
7	Na ₂ O	3,90	1,20	1,71	0,43	1,86	0,87
8	TiO ₂	0,10	0,18	0,32	0,16	-	0,10
9	FeO	-	-	2,14	-	-	0,05
10	P.C.	5,05	8,28	8,26	14,01	10,65	7,37
11	TOTAL	99,66	99,95	99,91	100,73	100,07	99,57
12	Si/Al ³⁺ +Fe ³⁺	4,00	5,41	4,21	5,47	4,95	6,98

De specificat că depozitele de zeoliți din județele Sălaj, Maramureș și Cluj sunt bogate în clinoptilolit.

Zeoliții naturali fac parte din familia aluminosilicaților și corespund formulei generale [15]:



unde :

$x \leq y$; $R^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ etc. ; $R^{+2} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg}$ etc.

z – numărul de molecule H_2O

În unii zeoliți este posibilă substituția izomorfă a cationilor Si^{4+} și Al^{3+} cu Ga^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{3+} sau Cr^{3+} [33].

1.2. STRUCTURA ZEOLIȚILOR NATURALI

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini hidratați ai elementelor alcaline și alcalinopământoase, constituiți din tetraedri de $[\text{SiO}_4]$ și $[\text{AlO}_4]$, legați prin 4,5,6 sau mai mulți atomi de oxigen, funcție de natura zeolitului, într-o formă geometrică simplă de poliedre, în care cavitățile formate au forme și diametre specifice (figura 1) [36].

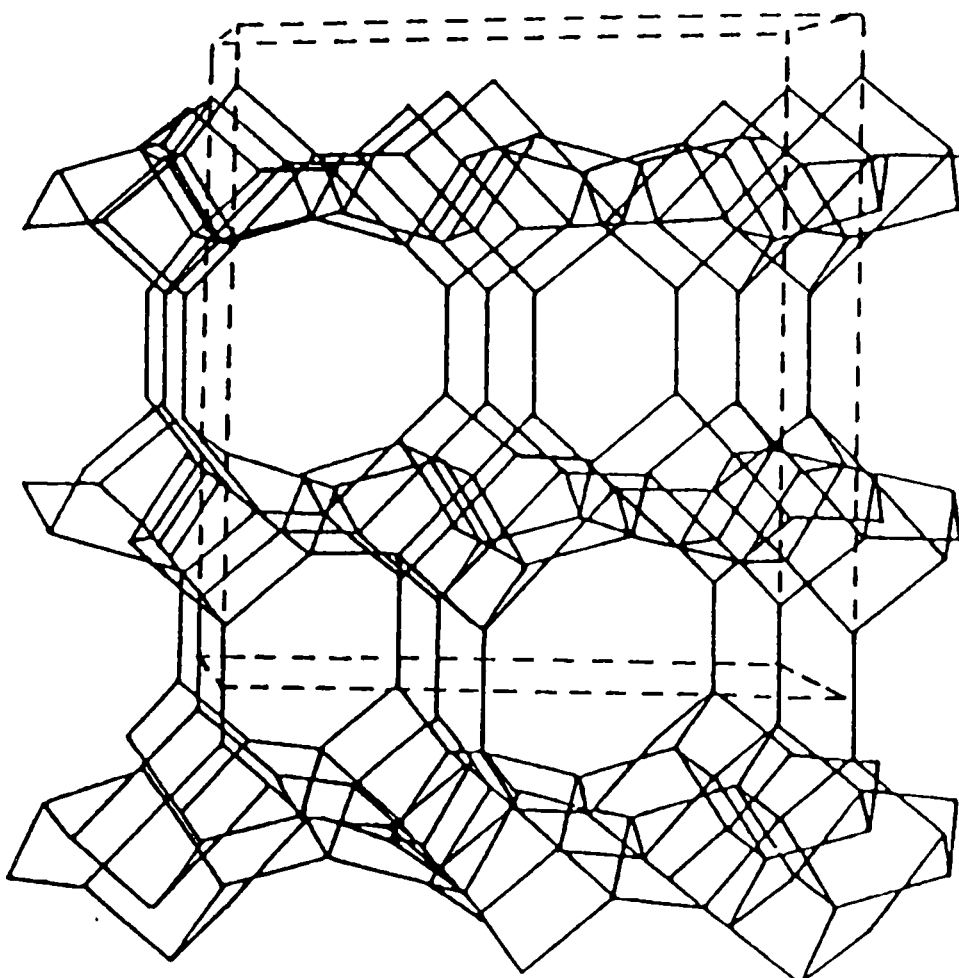


Figura 1. Structura zeolitului (heulandit).

Ca rezultat al unirii tetraedrilor prin vîrfuri, fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine, iar cei aflați la nivelul suprafeței exterioare a cristalului, sunt legați de protoni.

Fiecare tetraedru $[\text{SiO}_4]$ este neutru, iar fiecare tetraedru $[\text{AlO}_4]$ conține câte o sarcină negativă excedentară, care este compensată în mod obișnuit de cationii mono sau bivalenți (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Aceștia sunt amplasați în rețeaua de canale și cavități și sunt înconjurați de molecule de apă, fiind coordinați cu oxigenul la suprafața cavităților.

Hidratarea cationilor este, cu atât mai puternică, cu cât raza ionului este mai mică și sarcina electrică mai mare.

Cationii de compensație sunt slab legați și pot fi înlocuiți cu cationii din soluție, conferind zeoliților proprietatea de schimb ionic [37].

Cavitățile zeolitice comunică între ele în una, două sau trei direcții, iar după deshidratare formează un sistem de canale mono, bi și tridimensionale.

Ferestrele de acces în canale și cavități sunt în mod obișnuit inele de 6, 8, 10 și 12 atomi de oxigen, ce provin de la un număr identic de tetraedre.

Diametrul liber al ferestrelor inelare corespunde distanței interatomice dintre doi ioni de oxigen diametral opuși. Diametrul efectiv al ferestrelor este influențat de temperatură. Ridicarea temperaturii determină deshidratarea cu modificări entropice relativ mari, fenomen însoțit și de o deformare a planului ferestrei și uneori, de o modificare a poziției cationilor în rețea [38].

Volumul cavităților interioare și al canalelor este determinat, în primul rând, de geometria rețelei zeolitice și, în al doilea rând, de prezența celorlalte specii din zeolit (apă, cationi etc.).

În funcție de structura lor, zeoliții naturali au fost clasificați în șapte grupe structurale [33]. Apartenența zeoliților identificați la una din aceste grupe este justificată de existența unei unități de structură numită “unitate secundară de construcție”, de formula celulei elementare tipice, tipul cavităților poliedrice conținute, tipul de canale și mărimea ferestrei de acces în canalele principale, densitatea rețelei, volumul liber etc.

Zeoliții mai pot fi clasificați, în funcție de raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sau de natura cationului schimbabil, în zeoliți “ silicioși “, caracterizați prin raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mare și o bună rezistență la medii acide, respectiv zeoliți “ aluminosi “, caracterizați prin raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mic, mai puțin stabili [33].

1.3. PROPRIETĂȚILE ZEOLIȚILOR NATURALI

Cele mai importante proprietăți ale zeoliților naturali sunt: stabilitatea (mecanică, termică și în mediu acid), capacitatea de adsorbție, capacitatea de schimb ionic, conductibilitatea electrică etc.

1.3.1. Stabilitatea zeoliților naturali [33]

1.3.1.1. Stabilitatea mecanică

Pulberile microcristaline zeolitice își păstrează structura cristalină în cursul operațiilor mecanice de măcinare cu condiția ca acestea să nu fie prea intense.

1.3.1.2. Stabilitatea termică

Structura și proprietățile zeoliților naturali sunt influențate de temperatură. Creșterea temperaturii peste o anumită limită determină apariția de noi faze și distrugerea în final a structurii cristaline.

De exemplu, analiza termogravimetrică a unor probe de zeolit clinoptilolitic, a arătat că la temperaturi de peste 700°C se produc fenomene de deshidratare fără modificări structurale esențiale. La 850°C , se produce vitrifierea parțială, adică alterarea structurii zeolitice. Această alterare constă în reducerea accentuată a suprafeței specifice și a volumului microporilor. Peste 900°C se distruge structura cristalină [12].

S-a stabilit că există o interdependență bine definită între stabilitatea termică a zeoliților și raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Stabilitatea termică crește cu mărimea conținutului în siliciu.

Stabilitatea termică se mărește cu creșterea dimensiunilor cationilor de schimb, datorită capacității acestora de a umple golurile din cristal, formate în urma deshidratării.

1.3.1.3. Stabilitatea în mediu acid

Stabilitatea în mediu acid este una dintre cele mai importante proprietăți.

Din punct de vedere al stabilității zeoliților naturali în mediu acid, întâlnim :

- zeoliți rezistenți în mediu acid, care prin schimb ionic trec în forma zeolit-H, fără schimbări remarcabile ale structurii (clinoptilolit, heulandit, mordenit, erionit, ferierit);
- zeoliți cu rezistență slabă în mediu acid, care pot fi trecuți în forma acidă printr-un proces indirect de schimb ionic. În prima fază se obține forma zeolit - NH_4 , iar în faza a doua, prin descompunerea acestuia rezultă forma zeolit - H (fanjasit, chabazit);
- zeoliți instabili în mediu acid, a căror structură se degradează în mediu acid.

1.3.2. Capacitatea de adsorbție [12]

Zeoliții naturali se caracterizează printr-o bună capacitate de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a zeoliților naturali este dependentă de o serie de factori: volumul golurilor, selectivitatea geometrică, selectivitatea energetică etc.

Selectivitatea geometrică este dependentă de dimensiunea golurilor, de natura cationilor de compensație, de mărimea și forma moleculelor adsorbite.

Selectivitatea energetică presupune interacțiunea moleculelor adsorbite cu zeolitul, moleculele polare sau puternic polarizabile în câmp electrostatic fiind adsorbite preferențial.

Pe baza acestei proprietăți zeoliții naturali sunt utilizați în procesele de uscare și separare a amestecurilor gazoase.

1.3.3. Capacitatea de schimb ionic [33]

Rețeaua zeolitică conține un exces de sarcină negativă datorat tetraedrilor $[AlO_4]$, care este compensat de cationii distribuiți eterogen în structură.

Zeoliții conțin două feluri de cationi și anume, cationi legați de anumite poziții ale structurii prin atracție electrostatică și cationi hidratați, distribuiți la întâmplare în cavitățile mari ale zeoliților. Cationii pot fi înlocuiți total sau parțial prin schimb ionic reversibil.

Ca atare zeoliții naturali pot fi considerați schimbători de ioni anorganici.

Comportarea la schimb ionic a zeoliților depinde de o serie de factori:

- natura cationului, prin dimensiune, sarcină electrică, stare hidratată sau anhidră;
- structura internă a zeolitului, forma și dimensiunile cavităților, tipul de canale (mono, bi sau tridimensionale), închise sau deschise;
- concentrația cationului în soluția de schimb;
- temperatura la care se realizează schimbul;
- natura anionului asociat cationului de schimb;
- pH-ul soluției de schimb;
- natura solventului.

În procesul de schimb ionic, zeoliții naturali manifestă o selectivitate față de anumiți cationi (tabelul 2). Aceasta determină necesitatea de a cunoaște comportarea la schimb ionic a fiecărui zeolit natural pentru fiecare cation.

Capacitatea de schimb ionic a zeoliților naturali poate fi mărită, mai ales printr-o prelucrare chimică.

Bazat pe această proprietate zeoliții naturali au multiple aplicații: purificarea apelor reziduale industriale și orășenești, dedurizarea apelor industriale, epurarea apelor reziduale radioactive, a apelor de condens etc.

Tabelul 2. Serii de selectivitate a unor zeoliți, după diverși autori.

Tipul zeolitului	Seria de selectivitate
Analcim	K<Li<Na<Ag [39]
Chabazit	Li<Ca<Sr<Ba=Na<Pb<NH ₄ ⁺ <Ag<K<Ti [40,41]
	Li<Na<K<Cs [42]
	Li<Na<K<Rb<Cs [43]
	Mg<Ca<Sr<Ba [44]
	Li<Na<K<Cs
Clinoptilolit	nC ₄ H ₉ NH ₃ ⁺ < nC ₃ H ₇ NH ₃ ⁺ < NH ₄ ⁺ < C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺ [45]
	Li<Na<Rb<K<Cs [43]
	Li<Ca<Sr<Ba<Na<K<Rb [40]
	Na<K<Cs [47]
	Na<NH ₄ ⁺ <Cs [48]
	Cu≤Zn≤Cd<<Pb≤Ba [49]
	Zn≤Cu<Cd<<Pb [50]
	Mg<Ca<Na<NH ₄ ⁺ <K [51]
	Li<Ca<Na<NH ₄ ⁺ <K<Rb<Cs
	Mg<Ca<Sr≤Ba [52]
	Na<Ag<Pb
Na<Cu≤Zn<Cd<Ag<Pb [53]	
Heulandit	Ca<Ba<Sr<Li<Na<Rb<K [45]
	Ca<Sr [54]
Erionit	Li<Na<Rb<Cs<K [43]
	Li<Na<K<Cs
	Mg<Ca<Sr≤Ba [44]
	Na<K<Cs [55]
Mordenit	Mg<Ca<Sr≤Ba
	Li<Na<K<Ag<Cs [56]
	Mg<Ca<Sr<Ba [44]
	Ni<Zn...Co<Cu<Mn [57]
	Ca<Sr [54]
	Li<Na<Rb...K<Cs [44]
Li<Na<K<Co	
Filipsit	Li<Na<K<Rb<Cs
	Ca≤Sr<Na<Ba [58]
	Ca<Na<NH ₄ ⁺ <K [51]
	Na<K<Cs [55]
Stilbit	Na<K≤Cs

1.3.4. Conductibilitatea electrică [33]

Conductibilitatea electrică se datorează cationilor situați în cavități mari și migrării acestora dintr-o cavitate în alta.

La temperaturi ridicate conductibilitatea electrică depinde de structura zeolitului și de tipul de cationi. La temperatura camerei adsorbția apei mărește conductibilitatea electrică.

1.4. ACTIVAREA ZEOLIȚILOR NATURALI

Activarea zeoliților naturali constă în modificarea și îmbunătățirea proprietăților lor adsorbante și de schimb ionic. Ea poate fi termică și chimică.

1.4.1. Activarea termică

Activarea termică constă în încălzirea granulelor de zeolit, la o temperatură inferioară celei de sinterizare, pentru a asigura o capacitate de adsorbție și de schimb ionic corespunzătoare și a evita reducerea suprafeței specifice prin închiderea porilor.

Activarea termică determină îndepărtarea apei zeolitice, mărește porozitatea, respectiv suprafața specifică și este indicată cu precădere pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante [33].

Activarea termică a clinoptilolitului nu influențează în mod deosebit capacitatea de schimb ionic [59].

1.4.2. Activarea chimică

Activarea chimică se realizează prin tratarea zeoliților naturali cu soluții de acizi minerali (activare acidă), cu soluții alcaline sau ale sărurilor minerale puternic alcalinizate (activare alcalină), respectiv cu soluții de acizi într-o primă etapă și cu soluții alcaline în a doua etapă (activare combinată).

1.4.2.1. Activarea acidă

Tratarea cu acizi minerali are ca efect eliminarea cationilor din canalele zeoliților naturali, cu trecerea în zeolit-H. Protonul, care are diametrul mai mic decât cationii eliminați, ocupă un volum mai mic în canale și cavități, mărind astfel capacitatea de adsorbție.

De subliniat că în cazul zeoliților cu raport mare $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ are loc și un proces suplimentar de dealuminare, fără distrugerea rețelei cristaline. Gradul de dealuminare depinde de concentrația acidului în soluție, de durata procesului de activare și de temperatură.

Prin urmare activarea acidă duce la îmbunătățirea proprietăților zeoliților naturali (tabelul 3).

Tabelul 3. Caracteristicile zeoliților naturali activați acid [60].

Nr. crt.	Zeolit	Concentrația soluției	Temperatura, °C	Durata, ore	Capacitatea de schimb ionic, [mechiv./100 g]				Raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Suprafața specifică, m^2/g
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+		
1	zeolit natural	-	-	-	88,78	4,47	42,82	8,32	14,49	39,80
2	zeolit tratat	1N	90-100	4	24,30	2,48	36,98	3,20	9,71	113,00
3	zeolit tratat	1N	20-25	4	59,29	6,95	53,70	5,76	10,72	42,30
4	zeolit tratat	1N	20-25	75	27,18	2,45	55,45	3,20	12,04	83,80
5	zeolit tratat	2N	20-25	4	54,03	4,46	46,20	3,52	11,08	45,30
6	zeolit tratat	2N	20-25	75	17,95	3,48	41,16	1,60	13,27	115,00

1.4.2.2. Activarea alcalină [61]

Activarea alcalină constă în tratarea zeoliților naturali cu o soluție de NaOH sau soluții ale unor săruri alcalinizate ($\text{pH} \geq 12$).

În acest proces are loc o reducere a fazei amorfe din zeolit și deci creșterea cristalinității, ceea ce conferă produsului proprietăți de schimb ionic mai bune.

1.4.2.3. Activarea combinată

Activarea combinată întrunește avantajele activării acide și alcaline, determinând cea mai importantă îmbunătățire a proprietăților zeoliților naturali (tabelul 4) [61-64].

Tabelul 4. Capacitatea de schimb a zeoliților.

Nr. crt.	Tipul zeolitului	Capacitatea de schimb [mvali NH ₄ ⁺ /g]
1	Zeolit neactivat	0,80
2	Zeolit activat cu soluție de HCl 2M	1,32
3	Zeolit activat cu soluție de NaOH 2M	1,52
4	Zeolit activat combinat (acido-alcalin)	1,70

1.5. REGENERAREA ZEOLIȚILOR NATURALI

Regenerarea zeoliților naturali epuizați are drept scop refacerea parțială sau totală a capacității de adsorbție sau de schimb ionic. Ea se poate realiza termic (regenerare termică) sau chimic (regenerare chimică).

1.5.1. Regenerarea termică [65]

Regenerarea termică se aplică în cazul zeoliților naturali utilizați ca schimbători de ioni pentru reținerea ionului amoniu sau ca adsorbanți în cazul unor gaze.

Temperatura de regenerare nu trebuie să depășască 600°C pentru a evita modificările structurale ale zeolitului, respectiv a suprafeței lui specifice.

1.5.2. Regenerarea chimică

Regenerarea chimică urmărește refacerea capacității de schimb ionic a zeolitului natural epuizat.

În funcție de cationul reținut și de rezistența zeolitului la agenți chimici, pentru regenerare se pot utiliza soluții de acizi, baze, săruri sau amestecul unora din acestea.

În cazul regenerărilor acide, poate avea loc și o dealuminare, iar în cazul regenerării alcaline, o micșorare a conținutului în siliciu. Rezultă că, paralel cu regenerarea, poate să aibă loc și o degradare structurală a zeolitului.

Regenerarea cu soluții alcaline sau acide în prezența unor săruri (NaCl) sau cu KMnO_4 determină o eficiență ridicată a procesului, refăcându-se capacitatea de schimb, fără degradarea structurală a rețelei zeolitice [66].

1.6. CLINOPTILOLITUL

Clinoptilolitul este unul dintre componentii de bază ai zăcămintelor de zeoliți din țara noastră și din alte țări. El este un mineral din grupa heulanditului, diferențiindu-se de acesta prin conținutul de K^+ și Na^+ , respectiv are raportul $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > \text{Ca}^{2+}$.

Compoziția chimică ideală este exprimată de formula: [15]



Clinoptilolitul cristalizează în sistemul monoclinic și face parte din grupa zeoliților lamelari. Caracteristica structurală de bază constă dintr-o rețea densă de inele de 4 și 5 tetraedre interconectate, situate în plane paralele (figura 2).

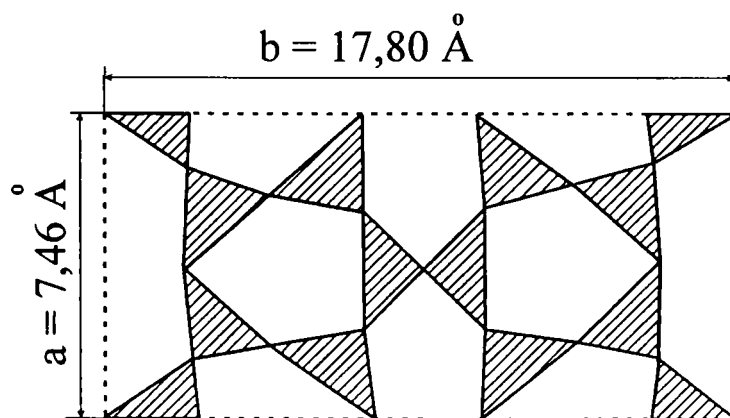
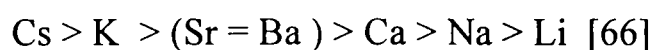


Figura 2. Structura lamelară a clinoptilolitului [15].

Între straturi se deschid canale de 8 și 10 tetraedre, cu ferestre de acces a căror dimensiuni sunt de 7,9 x 3,5, respectiv 4,4 x 3 Å.

În cazul clinoptilolitului, raportul Si/Al poate varia în intervalul 4,2-5,25. Cationii compensatori de sarcină sunt Na⁺, K⁺, Ca²⁺, predominant fiind ionul K⁺. Forma potasică a clinoptilolitului se caracterizează printr-o stabilitate termică ridicată.

Clinoptilolitul prezintă o capacitate de schimb selectivă. S-a stabilit următoarea ordine a selectivității:



Prin activare chimică se îmbunătățesc proprietățile lui de adsorbție și schimb ionic.

1.7. UTILIZĂRILE ZEOLIȚILOR NATURALI

Zeoliții naturali, fiind materiale microporoase ieftine, accesibile au o mare aplicabilitate practică.

1.7.1. Utilizări în procese de schimb ionic

Zeoliții naturali se utilizează în procesul epurării apelor reziduale provenite din industria chimică, farmaceutică, alimentară, metalurgică, minieră, precum și la epurarea apelor uzate orășenești [67-70].

Epurarea avansată a apelor reziduale de proveniențe diferite, conținând cantități însemnate de ioni ai metalelor grele (Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ag⁺, Hg²⁺), se poate realiza prin utilizarea zeoliților naturali activați chimic [71-82].

Zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat pentru tratarea în scop potabil a apelor cu conținut de ioni de amoniu și fier [83-85].

Selectivitatea deosebită a unor zeoliți naturali pentru ionul amoniu, a permis utilizarea acestora în procesul epurării apelor cu conținut de amoniac [86-90].

Capacitatea de schimb ionic a zeoliților face posibilă utilizarea lor ca bariere în scopul prevenirii sau încetinerii procesului de migrare a substanțelor chimice anorganice în apele subterane [91].

Datorită rezistenței la iradiere, zeoliții naturali au căpătat o largă utilizare în domeniul reținerii izotopilor radioactivi din apele reziduale: Cs^+ , Sr^{2+} , Th^{4+} , U^{6+} [92-96].

1.7.2. Utilizări în procesul de adsorbție

Zeolitul clinoptilolitic prezintă capacitate ridicată de adsorbție pentru unii micropoluanti organici (acizi humici), fapt care îl recomandă în procesul de tratare a apelor de suprafață în scopul potabilizării acestora [97].

Zeoliții naturali se utilizează în procesul de separare a componentelor amestecurilor gazoase în scopul eliminării impurităților din gazele industriale și pentru uscarea avansată a acestora.

Zeoliții indigeni, atât în formă naturală, cât și modificați chimic, se utilizează pentru adsorbția unor poluanți din aer (CO_2 , SO_2 , NH_3 , NO_x), respectiv a H_2S din metan [98].

Clinoptilolitul poate fi utilizat la separarea H_2 din amestecurile $\text{H}_2 - \text{N}_2$, prin adsorbție selectivă [99].

Zeoliții activați se folosesc la deshidratarea alcoolilor și la separarea metanolului de benzen [12].

Este posibilă utilizarea zeoliților naturali în reținerea selectivă a unor specii gazoase poluate din gazul de sinteză [100].

Zeoliții naturali pot fi folosiți pentru purificarea biogazului rezultat din dejecțiile animaliere [12].

1.7.3. Utilizări în alte domenii

În domeniul pisciculturii zeolitul natural contribuie la reținerea azotului amoniacal, la dedurizarea și deferizarea apei, scăderea încărcării organice și a concentrației unor cationi metalici toxici [101-103].

Zeoliții naturali pot fi folosiți ca adaos la hrana animalelor și păsărilor [12,104].

De asemenea pot fi folosiți în industria materialelor ceramice cu rol degresant și de fondant și ca materiale de construcții [105].

Zeoliții naturali pot constitui ingrediente în procesul de obținere a hârtiei, și a cauciucului și maselor plastice [106].

Adaosul de zeolit natural se folosește ca adjuvant în procesul de purificare prin coagulare a apelor de suprafață [107, 108].

Zeoliții naturali sunt recomandați pentru decontaminarea și ameliorarea solurilor [109].

Zeoliții naturali sub formă de pulbere pot fi utilizați la condiționarea unor îngrășăminte, în scopul prevenirii aglomerării [12, 110].

De asemenea ei pot fi utilizați ca suport pentru pesticide în combaterea dăunătorilor pentru culturile cerealiere [111].

Zeolitul clinoptilolitic, tratat cu acizi minerali, a condus la obținerea unui coagulant complex, denumit FERALSITUF, ce prezintă o largă aplicabilitate în tratarea și epurarea apelor, prin extinderea pH-ului optim de hidroliză de la 5 la 11,5 [112].

Zeoliții naturali, a căror suprafață a fost modificată cu cationii unei sări cuaternare, printr-un mecanism de schimb ionic, permit reținerea compușilor organici nepolari din soluții apoase. Modificați cu hexadeciltrimetilamoniu (HDTMA), aceștia permit reținerea compușilor clorurați nepolari din soluții apoase precum și a benzenului, toluenului și xilenului din apele contaminate [113].

Zeoliții naturali, modificați prin acoperirea suprafeței acestora cu magnetită (zeoliți feritizați), oferă posibilitatea utilizării lor pentru recuperarea radionuclizilor Sr, Cs, K și a metalelor grele din solurile contaminate, nămoluri, ape cu turbiditate mare [114].

Tuful zeolitic de Mirșid a fost utilizat cu rezultate bune la îndepărtarea unor micropoluante organici cum ar fi acizii humici, fenolul, rezorcina, acetona, acetilcetona [115].

Zeolitul natural se poate utiliza ca agent de filtrare în procese de deferizare și demanganizare [116 - 119].

În procesele de coagulare a apelor, zeolitul clinoptilolitic se poate utiliza sub formă de pulbere fină, ca adjuvant de coagulare, sau pot fi folosite soluțiile reziduale rezultate în urma tratării lui cu acizi în scopul activării, soluții ce conțin: Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} și ioni activi de siliciu [120].

1.8. STUDII ASUPRA OBȚINERII ȘI UTILIZĂRII ZEOLITULUI MANGANIZAT

Zeolitul manganizat poate fi utilizat cu succes în procesele de eliminare a fierului și manganului din ape.

1.8.1. Obținerea zeolitului manganizat

Principiul obținerii zeolitului manganizat constă în formarea unui strat de bioxid de mangan pe suprafața granulelor zeoliților naturali, prin tratarea acestora într-o primă etapă cu o sare manganoasă și apoi oxidarea cu permanganat de potasiu [3].

Zeolitul astfel activat este un schimbător de electroni, putând astfel oxida fierul și manganul până când toți electronii disponibilizați sunt epuizați.

Stabilitatea chimică și mecanică a MnO_2 influențează proprietățile de suprafață ale zeolitului.

Culoarea granulelor de zeolit după activare este maro închis.

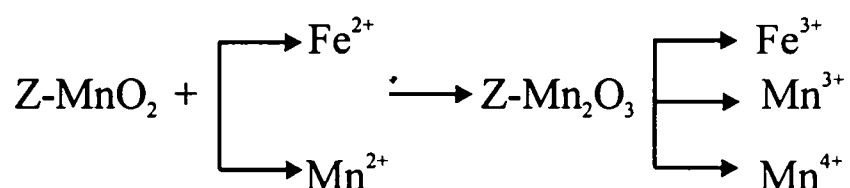
Conform acestui procedeu a fost manganizat zeolit natural cu conținut preponderent de chabazit, clinoptilolit și glauconit (nisip verde) [3, 6, 90].

1.8.2. Studii de eliminare a fierului și manganului din ape

Procedeul de deferizare-demanganizare cu zeolit natural manganizat se aplică în cazul apelor cu conținut de Fe și Mn sub formă de săruri minerale , cu conținut ridicat de oxigen dizolvat și pH mare.

Mecanismul de eliminare al fierului și manganului este complex. El se caracterizează prin acțiunea cumulată a proceselor de schimb ionic, adsorbție și de oxidare a fierului și manganului. Manganul din zeolitul manganizat, activat prin tratare cu KMnO_4 , Cl sau O_2 dizolvat este adus la un grad de oxidare foarte avansat, care să asigure oxidarea fierului și manganului din apă și trecerea acestora în hidroxizi hidratați, ușor separabili.

Procesul de deferizare și demanganizare are la bază probabil, următorul chimism:



Pentru a mări viteza de oxidare a ionilor de Fe^{2+} și Mn^{2+} au fost studiați o serie de cationi și anioni, cu efect catalitic pentru proces. Astfel s-a constatat că ionii de cupru, de cobalt bivalent și anionul de H_2PO_4^- au efect catalitic asupra vitezei de oxidare a Fe^{2+} [3].

Date din literatură [3,6,7,90,121] arată că diferite tipuri de zeoliți manganizați pot fi folosite în procesul de deferizare-demanganizare a apelor.

1.8.3. Regenerarea zeoliților naturali manganizați epuizați

Procesul de regenerare a zeoliților manganizați epuizați se realizează prin tratarea cu o soluție de KMnO_4 , când zeolitul epuizat ($\text{Z-Mn}_2\text{O}_3$) se transformă în zeolit regenerat (Z-MnO_2) [3,6,7,90,121].

CAPITOLUL II

ÎNGRĂȘĂMINTE DE BAZĂ CU MICROELEMENTE

2.1. GENARALITĂȚI

Pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor se consideră ca fiind de primă necesitate un număr de 17 elemente: C, H, O, N, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl [122].

Ultimele 14 elemente minerale se împart în:

- N, P, K - macroelemente primare;
- Ca, Mg, S - macroelemente secundare;
- Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl -microelemente.

Plantele asimilează apa și substanțele minerale din sol, iar oxigenul și carbonul din aer.

Substanțele minerale nutritive trebuie să se găsească în sol într-o formă ușor asimilabilă. Dacă aceste substanțe sunt insuficiente sau lipsesc ele pot fi completate prin îngrășăminte de bază (N, P, K) și îngrășăminte cu microelemente [123].

Conținutul de microelemente în plante nu depășește 0,01% raportat la substanța uscată [124].

2.2. ROLUL MICROELEMENTELOR ÎN VIAȚA PLANTELOR [124-126]

Microelementele contribuie la creșterea cantitativă și calitativă a recoltelor, apără plantele și animalele de o serie de boli. Ele joacă un rol important în procesele de antagonism al ionilor, de oxido-reducere și biocatalitice, sunt constituenți ai unor enzime cu rol important în metabolismul plantelor. Microelementele contribuie la îmbunătățirea condițiilor de asimilare de către plante a macroelementelor NPK.

Eficiența lor este mult mai mare dacă microelementele sunt legate de macroelemente.

Fierul și manganul prezintă o importanță deosebită pentru dezvoltarea plantelor.

2.2.1. Fierul [122, 123, 127]

Plantele asimilează fierul sub formă de Fe^{2+} . Acesta este activator al unor enzime ca: aldoza, arginaza, dipeptidaza. Fierul are rol în formarea precursorilor clorofilei: catalaza, citocromul a, b, c, ferodoxina, peroxidaza, succinic-dehidrogenaza. De asemenea el are rol în metabolismul acizilor nucleici, în respirație, în procesele de oxido-reducere, în fixarea simbiotică a azotului molecular.

Deficiența fierului se manifestă prin încetinirea creșterii plantelor și prin cloroza plantelor. Temperatura scăzută a solului poate să încetinească ritmul de creștere al sistemului de rădăcini al plantei, care mai departe împiedică adsorbția fierului din sol. În general, deficiența de fier tinde să se micșoreze cu creșterea temperaturii și umidității solului.

Îmbunătățirea aerării favorizează mult activitatea microbiologică, având ca rezultat creșterea rădăcinilor și disponibilitatea mărită la fierul din sol.

Doza de fier necesară este de 0,5 - 1 kg / ha.

2.2.2. Manganul [122, 126, 128]

Plantele asimilează manganul sub formă de Mn^{2+} . Manganul este un component al unor enzime cu rol în respirație și un activator al unor enzime oxido-reducătoare: arginaza, decarboxilaza, enolaza, hidrolaza, peptidaza, fosfotrasferaza, fosfometaza. Împreună cu alte microelemente (Cu, Fe, Zn) activează procesul de formare a clorofilei. Mărește rezistența plantelor la secetă, îmbunătățește asimilarea cuprului și magneziului și contribuie la creșterea conținutului în acid ascorbic. Deficiența de mangan, cu efecte negative asupra dezvoltării plantelor, în special a sistemului reticular, se întâlnește în solurile nisipoase și cu turbă, în solurile alcaline ($pH > 6,5$), soluri cu conținut scăzut de substanțe organice.

Doza de mangan necesară este de 6 kg / ha.

2.3. METODE GENERALE DE OBTINERE [122]

Încorporarea microelementelor în îngrășămintele solide se poate realiza prin: amestecarea în vrac, prin acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu materiale ce conțin microelemente și prin introducerea acestora în diferite faze ale procesului tehnologic.

2.3.1. Amestecarea uscată sau amestecarea în vrac

Procesul constă în amestecarea mecanică a granulelor îngrășămintelor de bază cu materiale pulverulente ce conțin microelemente.

Diferența între dimensiunile particulelor componentelor care se amestecă în acest proces determină neomogenitatea produsului obținut, datorită separării particulelor. Această neomogenitate poate determina concentrații ale microelementelor în sol care să depășească limita lor de toxicitate.

2.3.2. Acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu materiale ce conțin microelemente

Acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu microelemente în formă fin divizate împiedică procesul de segregare al acestora după amestecare.

Liantul utilizat în procesul acoperirii poate fi: apă, ulei mineral sau de motoare, amestec de parafină sau rășini, sulf topit, soluții apoase (70% NH_4NO_3 , 2,8% polifosfat de amoniu).

2.3.3. Încorporarea microelementelor în diferite faze ale procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor de bază

Încorporarea microelementelor se poate face în următoarele faze ale procesului de fabricare a îngrășămintelor complexe: înaintea amonizării, după amonizare, prin amestecare cu sarea potasică (îngrășămintele NPK), înainte de granulare (îngrășămintele N-P).

Încorporarea microelementelor înaintea granularii este cel mai simplu proces. Introducerea microelementelor în îngrășămintele de bază trebuie să aibă în vedere:

- necesitatea încorporării uniforme a unor cantități mici de microelemente în îngrășământul de bază;
- prevenirea segregării după amestecare;
- compatibilitatea microelement - îngrășământ de bază.

2.4. PROPRIETĂȚILE ÎNGRĂȘĂMINTELOR

2.4.1. Conținutul în elemente nutritive

Cea mai importantă caracteristică a îngrășămintelor este conținutul în elemente nutritive sau substanță activă, exprimat convențional ca N, P₂O₅, K₂O.

2.4.2. Higroscopicitatea [129, 130]

O caracteristică importantă a îngrășămintelor este higroscopicitatea; adică capacitatea îngrășămintelor de a absorbi apa din atmosferă.

Punctul higroscopic “ h “ se definește conform rației:

$$h = \frac{P_{H_2O}^s}{P_{H_2O}^*} \cdot 100$$

în care :

$P_{H_2O}^s$ - presiunea vaporilor de apă deasupra soluției saturate, la o anumită temperatură;

$P_{H_2O}^*$ - presiunea vaporilor saturați de apă, la aceeași temperatură.

Un îngrășământ absoarbe apa din aerul atmosferic atunci când umiditatea relativă a aerului (h_a) este mai mare decât punctul higroscopic ($h_a > h$). Deoarece la $h_a = h$, viteza de absorbție a apei este nulă, punctul higroscopic poate fi definit prin umiditatea critică relativă a aerului.

Punctul higroscopic reprezintă valoarea maximă a umidității aerului la temperatură constantă, la care îngrășământul nu absoarbe apă.

Îngrășămintele cu punct higroscopic ridicat pot fi manipulate în condiții atmosferice defavorabile fără pericolul aglomerării. Punctul higroscopic nu este o măsură absolută a higroscopității.

Modul în care apa absorbită afectează aglomerabilitatea îngrășământului, capacitatea de curgere, nu poate fi intuit din valoarea punctului higroscopic. Punctul higroscopic oferă informații asupra faptului că în anumite condiții de depozitare, îngrășământul absoarbe sau nu apa din atmosferă. Totuși, variația în anumite limite a punctului higroscopic cu temperatura, oferă informații calitative asupra posibilităților de modificare a proprietăților fizice ale granulelor în urma dizolvării și recristalizărilor succesive, datorate fluctuațiilor obișnuite de temperatură în timpul depozitării îngrășământului.

2.4.3. Capacitatea de aglomerare [129]

Îngrășămintele, minerale prezintă dezavantajul de a se aglomera în timpul depozitării și transportului, formând blocuri sau agregate intergranulare rigide, ce împiedică curgerea liberă a îngrășământului și îi reduce capacitatea de încorporare în sol.

Capacitatea de aglomerare variază între lipirea ușoară a granulelor într-o masă friabilă și cementarea acestora într-un bloc rezistent la șocuri mecanice provocate în cursul operațiilor de manipulare.

Aglomerarea îngrășămintelor minerale depinde de o multitudine de factori care acționează în strânsă interdependență. Influența fiecărui factor în parte este dificil de exprimat cantitativ, deoarece în condițiile reale de depozitare, este sesizată acțiunea însumată a tuturor factorilor.

Aglomerabilitatea îngrășămintelor granulate este asociată cu variația densității în vrac. Creșterea lentă sau rapidă a densității în vrac în cursul depozitării, are următoarele cauze: fragmentarea granulelor, compactizarea materialului, deformarea plastică și curgerea vâscoelastică.

Unul din principalii indici calitativi ai îngrășămintelor cu microelemente granulate este capacitatea de curgere liberă sub influența forțelor gravitaționale sau a altor forțe externe aplicate în procesul de transport și încorporare în sol.

Proprietățile de curgere sunt dependente de natura și suprafața contactelor dintre particule precum și de rezistența mecanică a fiecărui tip de contact individual.

Din punct de vedere al naturii contactelor se deosebesc: contacte de tip coeziv, contacte prin punți cristaline și contacte de tip coagulant.

Capacitatea de aglomerare este o caracteristică relativă a fiecărui tip de îngrășământ.

Fiind o proprietate statică datele obținute pentru un anumit lot nu pot fi generalizate nici măcar pentru sortimentele fabricate în flux staționar, după o tehnologie standard. Fluctuații minore ale compoziției chimice, umidității, temperaturii, condițiilor de depozitare, induc variații imprevizibile ale capacității de aglomerare. Acest fapt impune verificarea fiecărui lot în parte pentru caracterizarea calitativă a tuturor sortimentelor de îngrășăminte granulate.

2.5. ÎNGRĂȘĂMINTE DE BAZĂ CU MICROELEMENTE (Fe, Mn)

2.5.1. Îngrășăminte simple de bază cu microelemente

2.5.1.1. Azotat de amoniu

Azotatul de amoniu cu microelemente (0,05% Mn și Zn, 0,2% B, 0,005% Mo, 3% S) se poate obține prin adaos de microelemente, sub formă de îngrășăminte primare, în diferite faze ale obținerii acestuia: în faza de neutralizare cu amoniac a acidului azotic sau în topitura de azotat de amoniu înainte de granulare [131].

Un alt procedeu indică obținerea azotatului de amoniu cu microelemente prin neutralizarea cu amoniac a apelor reziduale cu conținut de NO_3^- , provenite din industria sărurilor de mangan și cobalt [132].

Praful colectat de la filtrul de aer din procesul de obținere al alamei, praf care conține 3-10% Zn și Cu, 3-4% Fe, sub 1% K, Ca, Ti, Li și sub $10^{-2}\%$ Pb și Cd, în mare parte sub formă de oxizi, constituie o sursă de microelemente, valorificate ca atare prin adaos la topitura de azotat de amoniu [133 ,134].

Prin introducerea zgurii (22-32% ZnO, 17-20% B_2O_3 , 2-3,7% CuO, 1,5-4,5% Fe_2O_3 , 0,4-0,7% MnO, 0,2-0,6% P_2O_5) în topitura de azotat de amoniu , în proporție de 0,5-10%, se obține azotat de amoniu cu microelemente [122].

Apele reziduale de la fabricarea pulberilor feromagnetice cu grad mare de dispersie, conținând 17,6-19,0 g/l FeCl_2 și 0,9-1,2 g/l CoCl_2 , tratate cu NaOH sau KOH, Na_2CO_3 sau Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_3)\text{PO}_4$ sau K_2HPO_4 duc la precipitarea hidroxizilor sau fosfaților complecși de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} ce pot fi utilizați ca aditivi în pudrarea granulelor de azotat de amoniu [134].

Zeoliții sintetici, obținuți prin sinteza hidrotermală a unor minereuri (piatră ponce) sunt utilizați la pudrarea unor îngrășăminte de tip NH_4NO_3 și NPK. Ei constituie sursă de microelemente (Fe^{2+}) ce provin din minereul folosit în procesul zeolitizării și în plus prezintă capacitate de reținere pentru ionii nutritivi principali (K^+ , NH_4^+) din îngrășământ [135].

Azotatul de amoniu a fost amestecat în diferite proporții (60-90%) cu zeolit natural, obținându-se compuși cu calități agrochimice superioare azotatului de amoniu, pentru anumite culturi [136].

În scopul stabilirii efectului microelementelor asupra stabilității termice a azotatului de amoniu la 200°C și 220°C acesta a fost amestecat cu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, H_3BO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 și CoSO_4 , în proporție de 0,5-1%. S-a constatat că FeSO_4 și CuSO_4 catalizează descompunerea, cel mai bun stabilizator fiind MgSO_4 . CoSO_4 introdus în proporție de 0,5% în compoziția azotatului de amoniu accelerează descompunerea acestuia, iar în proporție de 1,0 are efect inhibitor asupra procesului de descompunere [137].

Prin încorporarea zeolitului natural epuizat cu conținut de mangan, în topitura de azotat de amoniu, se poate obține azotat de amoniu cu microelementul mangan și cu proprietăți agrochimice bune [138].

2.5.1.2. Uree

Ureea reacționează cu azotatul de fier, reacția având loc în sistem: lichid-lichid, lichid-solid sau solid-solid, între $0-70^\circ\text{C}$ și la $\text{pH} = 1,2-1,8$. Produsul rezultat [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$] se concentrează prin evaporare și se separă sub forma unor cristale albastre-verzui, prin răcire [139].

Furnizori de microelemente, pentru uree cu microelemente, pot fi și oxizii metalici: oxidul de zinc 95-99%, ce poate conține și 0,1-0,5% C, oxizi de fier, magneziu și calciu. Utilizați ca pudranți, oxizii metalici îmbunătățesc proprietățile stratului acoperitor [122]. Ca pudrant, poate fi folosit și șlamul rezultat la îmbogățirea minereurilor de mangan.

Clinoptilolitul utilizat într-o primă etapă în epurarea apelor reziduale cu conținut de ioni metalici (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}), de proveniență minieră, metalurgică, este recomandat a fi utilizat pentru obținerea ureei cu microelemente. Adaosul zeolitului natural în componența ureei determină creșterea stabilității termice și inhibă descompunerea ureei [140].

Granularea prin atomizare în ciclohexan a topiturii de uree cu 2% magnezită și 0,2% Fe_2O_3 a dus la obținerea unor granule, complet lipsite de fisuri. Acoperirea acestor granule cu 1,4 % polietilenă a condus la obținerea unui îngrășământ cu solubilizare controlată (timp de înjumătățire de 12,5 zile) [141].

2.5.1.3. Superfosfat

Superfosfat cu conținut de mangan, se poate obține utilizând șlamurile industriale (9,9% MnO , 6,35% MnO_2 , 4,3% Fe_2O_3 , 1,37% MnSO_4 , 12,6% CaSO_4 , 21,6% SiO_2). Acestea se pot introduce în raport de 100-300 kg / t, în diferite faze ale procesului tehnologic. Conținutul optim de mangan în superfosfat se obține prin amestecarea șlamului cu apatita, înainte de descompunerea acesteia [142].

Șlamul se poate amesteca în prealabil cu H_2SO_4 și apoi se introduce în faza de descompunere a fosfatului când rezultă un produs cu conținut de cca. 2% microelemente [143].

Prin tratarea granulelor de superfosfat cu zgură din industria manganului are loc reducerea acidității, cât și introducerea de microelemente în fosfat. Reziduurile rezultate la fabricarea siliciu-manganului pot fi folosite ca adaosuri în același scop [144].

Apele reziduale provenite de la prelucrarea minereurilor de cupru, conținând urme de Cu, Mn, Zn și alte elemente, au fost îmbogățite în Cu, Mn și Zn și

amestecate cu apatită concentrată, în faza de descompunere a acesteia cu acid sulfuric, în scopul obținerii superfosfatului cu microelemente. Adăosurile de ape cu conținut de microelemente determină creșterea vitezei de descompunere a apatitei și cea de maturizare a superfosfatului [145].

Superfosfat cu conținut ridicat de fosfor solubil în apă și rezistență îmbunătățită a granulelor poate fi obținut prin descompunerea acidă a rocii fosfatice, maturarea produsului rezultat, adăos de aditivi cu conținut de mangan, granulare și uscare [146].

De asemenea, se obține superfosfat cu microelemente adăugând în superfosfatul pulbere un amestec de zeolit și șlam cu conținut de mangan în proporție de 2-7% din masa superfosfatului. Amestecul de zeolit și șlam cu mangan în raport masic de 1:(0,92-1,2), determină obținerea unor granule cu rezistență mecanică mai mare [147].

Oxizii de mangan, de zinc și de fier pot fi amestecați în proporție de 13% cu superfosfat granulat, într-un tambur rotativ, în prezența unei soluții apoase de 2,8% polifosfat de amoniu [122].

Studiul comportării microelementelor în soluții de H_3PO_4 și $Ca (H_2PO_4)_2$ la $30^\circ C$ și la $80^\circ C$ a permis stabilirea unui proces tehnologic pentru fabricarea superfosfatului dublu amoniacal, cu conținut de microelemente.

Sulfatii microelementelor se introduc în H_3PO_4 utilizat pentru descompunerea fosforitelor.

2.5.2. Îngrășăminte complexe de bază cu microelemente [148]

2.5.2.1. Nitrofosfați [149]

Nitrofosfați cu conținut de microelemente se pot obține prin înglobarea microelementelor în diferite faze ale procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor N-P și N-P-K: faza de atac nitric a rocilor fosfatice, faza de neutralizare cu amoniac a soluțiilor N-P, în clorura de potasiu sau în faza de granulare. Introducerea materialelor cu microelemente în topitură, înainte de

granulare este cel mai economic procedeu de fabricație a îngrășămintelor cu microelemente, întrucât nu necesită modificarea instalației existente de obținere a îngrășămintelor N-P și N-P-K, respectiv cheltuieli de investiții minime.

Zgura de oțelărie, împreună cu sulfatul de zinc, se adaugă în masa de reacție N-P sau N-P-K înainte de granulare, dând posibilitatea obținerii îngrășămintelor complexe cu conținut variabil de zinc, mangan și fier, respectiv raport variabil al microelementelor în îngrășăminte. De asemenea, utilizarea șlamului de mină permite obținerea îngrășămintelor complexe cu polimicroelemente (Fe, Zn, Mn și Cu) [150, 151].

Zeoliții pe bază de piatră ponce folosiți la pudrarea îngrășămintelor de tip N-P-K, favorizează adsorbția și capacitatea de reținere a ionilor nutritivi principali (K^+ , NH_4^+) din îngrășământ, asigură rezerva de apă și sursa de microelemente (Fe^{2+} , Mg^{2+}) ce provine din mineralul folosit la zeolitizare [152].

Prin încorporarea zgurilor de turnătorie (9-11% Mn) în îngrășământul 22-11-22, înainte de granulare, se obțin îngrășăminte N-P-K ce conțin mangan și fier, respectiv în cantități mici zinc și cupru [153,154]. Produsele rezultate se caracterizează printr-o valoare a solubilității în citrat de amoniu de cca. 20% pentru mangan și 60% pentru fier.

Prin adaosul sărurilor sau oxizilor metalici, în proporție de 0,001-3%, în timpul granularii îngrășămintelor complexe, se previne fenomenul prăfuirii. Astfel, adaosul de $MnSO_4$ în proporție de 0,5% în masa îngrășământului N-P-K, determină o mărire a rezistenței granulelor cu 50-70% [155].

2.5.2.2. Fosfați de amoniu

Introducerea microelementelor mangan, zinc, cupru sub formă de sulfați și azotați în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, permite obținerea ortofosfaților de amoniu cu microelemente. Macroelementele trec parțial în ortofosfați de metal-amoniu [122].

Neutralizarea reziduurilor, rezultate la fabricarea H_2SO_4 , cu $Ca(OH)_2$ duce la formarea unui precipitat ce conține 8,2% Zn, 1,2% Cu, 0,3-0,5% Mn, 0,1-3,75% Fe,

0,6-3,1% Mg, 11-22% Ca și 29,3-39,7% SO_4^- . Adaosul acestui precipitat, cu conținut de microelemente, în proporție de 2-4% în cursul procesului de fabricare a fosfatului de amoniu, după faza de neutralizare cu NH_3 a H_3PO_4 de extracție, determină obținerea unui îngrășământ cu 0,4-1,4% Zn, 0,26-0,34% Mg, 0,5-0,3% Cu și 0,04-0,06% Mn. Fosfatul de amoniu obținut se caracterizează prin proprietăți agrochimice bune [156].

Prin tratarea zgurilor de oțelărie cu acid fosforic se produce extracția fierului și manganului. Neutralizarea ulterioară a soluției de amoniac conduce la obținerea fosfaților de metalamoniu: MnNH_4PO_4 , FeNH_4PO_4 ce pot fi utilizați ca atare sau la obținerea îngrășămintelor de bază cu microelemente [122].

2.5.2.3. Termofosfați sinterizați

Termofosfații sinterizați cu microelemente se pot obține prin amestecarea unor compuși fosfatici (H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4) cu compuși care reglează solubilitatea îngrășământului (NaNO_3 , K_2CO_3 , KCl , NaOH , KOH , CaCO_3 , K_2MnO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), raportul de amestecare fiind de 1 : (0,42-0,66). În amestecul topit la 550 - 880°C se înglobează compuși cu microelemente (oxizi de Cu, Mo, Mn, Zn, molibdat de cobalt, manganat de potasiu), în raport 1 : (0,1 - 0,550). După 30-60 minute, topitura se granulează [157 158].

2.5.2.4. Îngrășăminte mixte cu microelemente

Prin amestecarea fosfatului monoamoniacal, azotatului de potasiu și ureei se obține un îngrășământ ce conține Zn 0,02%; Mn 0,1%; Cu 0,04%; B 0,05%; (Mo+Co) 0,05%.

Îngrășăminte mixte cu polimicroelemente se obțin prin amestecarea sulfatului de magneziu, sulfatului de potasiu, fosfatului diamoniacal, clorurii de potasiu, azotatului de amoniu, boraxului și microelementelor [159].

Un îngrășământ mixt cu acțiune lentă se poate obține prin amestecarea fosfaților de magneziu-amoniu și de potasiu-magneziu, la care se adaugă microelemente (Mn, Co, Cu, Zn) sub formă de fosfați dubli.

Un îngrășământ mixt cu fier se obține prin amestecarea sulfatului de amoniu, clorurii de potasiu, fosfatului de calciu și carbonatului de calciu cu compuși ai fierului [160].

Prin amestecarea ureei cu clorură de potasiu, fosfat diamoniacal, azotat de amoniu, turbă, polietilenă și săruri de Cu, Zn, Mn, Co ale acidului α -amino- β -metil tiobutiric în proporție de 0,01 - 3% se obțin îngrășăminte mixte cu polimicroelemente [161].

Amestecul format din fosfat de amoniu, uree, clorură sau sulfat de potasiu și adaos de microelemente (B, Cu, Mo, Co, Mn) prin granulare la 90 - 105°C pe granulator taler formează îngrășăminte mixte ce conțin 53,3 - 56,2% substanță activă, respectiv 0,3%Cu + 0,05%B + 0,2%Mn [162].

Prin amestecarea superfosfatului simplu și concentrat cu azotat de amoniu, la care se adaugă borax, sulfat de zinc, sulfat de mangan, azotat de cobalt, în proporție de 1-3%, rezultă îngrășăminte mixte cu microelemente [163].

2.5.2.5. Sticle fosfatice

Sticlele fosfatice sunt îngrășăminte cu microelemente, cu acțiune lentă.

Un astfel de îngrășământ pe bază de sticlă fosfatică are compoziția: 20-40% P_2O_5 ; 0,15-2% Na_2O ; 1-2% CaO ; 0,5-1% MgO ; 0,3-1% Fe_2O_3 ; 0,1-15% Mn_2O_3 ; 0,03-0,1% CuO ; 0,05-0,2% B_2O_3 ; 0,09-0,3% Zn; 0,025-0,1% Mo și restul K_2O [164].

Îngrășăminte de tipul sticlei fosfatice, obținute la 1000-1100°C, au compoziția: 30% P_2O_5 ; 38% Na_2O ; 12% CaO ; 4% MgO ; 7,9% CuO ; 0,1% MnO [165].

PARTEA a II a

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL III

CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A ZEOLITULUI NATURAL DIN ZONA BÂRSANA - MARAMUREȘ

Pentru o folosire optimă a zeoliților naturali în diverse procese este necesar să cunoaștem caracteristicile fizico-chimice ale acestora.

În acest capitol se prezintă datele experimentale privind caracterizarea zeolitului natural indigen de Bârsana.

3.1. CARACTERISTICILE FIZICE

Caracteristicile fizice ale zeolitului natural din zona Bârsana Maramureș, folosit în studiile întreprinse, determinate în cadrul Societății Comerciale “ Quartz” Baia Mare, sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Caracteristicile fizice ale zeolitului natural de Bârsana.

Nr. crt.	Caracteristici fizice	U.M.	Valoare
1	Densitatea aparentă	g/cm ³	1,777
2	Porozitatea aparentă	%	16,51
3	Capacitatea de absorbție a apei (pres. temp.normală)	%	9,300
4	Rezistența la compresie în stare uscată	daN/cm ²	733,00
5	Rezistența la șoc mecanic	daN/cm	23,66
6	Rezistența la uzură (în mașina Bohme)	g/cm ²	0,53
7	Coeficient de îmuiere la îngheț-dezghet	%	37,35

Suprafața specifică, volumul porilor și dispersia porometrică au fost determinate prin metoda BET, utilizând un aparat de tip SORBTOMAT. Zeolitul natural de granulație 63-90 μm , are suprafața specifică medie 19 m^2/g , respectiv volumul porilor 0,0958 cm^3/g . Dispersia porometrică este prezentată în tabelul 6.

Tabelul 6. Dispersia porometrică pentru zeolitul natural de granulație 63-90 μm .

Dimensiunea porilor, Å	5-10	10-15	15-25	25-50	50-100	100-300
Proporția, %	0	2,76	26,14	19,74	32,51	12,85

3.2. COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Minereul zeolitic indigen a fost supus unei analize chimice complexe în vederea caracterizării lui.

Pentru analiza chimică s-au utilizat metodele corespunzătoare conform STAS 9136₍₁₋₂₅₎-73, SR 13192 - 91 și literaturii de specialitate [166].

Datele experimentale privind compoziția chimică a minereului zeolitic sunt redată în tabelul 7.

Tabelul 7. Compoziția chimică medie a minereului zeolitic.

Nr. crt.	Component	%
1	SiO ₂	67,11
2	Al ₂ O ₃	13,12
3	Fe ₂ O ₃	2,20
4	CaO	3,56
5	MgO	1,11
6	K ₂ O	2,55
7	Na ₂ O	1,28
8	TiO ₂	0,30
9	P ₂ O ₅	0,05
10	MnO	0,06
11	Pierderi la calcinare	8,66
12	TOTAL	100,00
13	Raportul SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,12
14	Raportul Si/Al	4,49

Pentru determinarea proporției în care cationii alcalini și alcalinoteroși sunt interschimbabili, respectiv capacitatea de schimb a cationilor s-au utilizat metodele de analiză prezentate în STAS 9136_{/17} - 73.

Datele experimentale medii obținute, privind capacitatea de schimb a cationilor alcalini și alcalinoteroși sunt redată în tabelul 8.

Tabelul 8. Capacitatea de schimb a cationilor alcalini și alcalinoteroși ai minereului zeolitic.

Cationi	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Capacitate de schimb, %	19,28	26,10	69,26	9,64
Capacitate de schimb, mequiv./g	0,08	0,14	0,88	0,06

Din aceste date rezultă că minereul zeolitic luat în studiu prezintă un raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,12$, respectiv un raport $\text{Si}/\text{Al} = 4,49$.

Valoarea raportului Si/Al ne arată că în minereul zeolitic, componentul principal este clinoptilolitul ($\text{Si}/\text{Al} = 4 - 5,3$) [12]. Acest lucru este confirmat și de raportul $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ a cărei valoare, $3,06 > 2,54$, este caracteristică pentru clinoptilolit [167].

Datele prezentate mai sus arată, de asemenea că minereul zeolitic prezintă rezistență bună în mediu acid, putând fi modificat chimic fără distrugerea rețelei cristaline [33].

Capacitatea de schimb a cationilor acestui minereu zeolitic este 1,16 mequiv./g așa cum rezultă din tabelul 8.

Aceste date sunt asemănătoare cu datele din literatura de specialitate [168] și confirmă faptul că, în minereul caracterizat, componentul de bază este clinoptilolitul.

3.3. STUDII RÖENTGENOGRAFICE

Minereul zeolitic a fost supus unor studii röntgenografice folosind în acest scop un difractometru RX tip Dron 3 cu radiația $\text{CuK}\alpha$.

În figura 3 este prezentată difractograma obținută pentru una din probele studiate, aceasta fiind reprezentativă pentru toate probele luate în lucru.

Din datele prezentate pe difractogramă, se evidențiază mai multe linii de difracție la unghiuri, respectiv distanțe interplanare caracteristice, conform

ASTM-ului, clinoptilolitului. În afara acestui mineral, mai sunt puse în evidență și alte minerale cum ar fi: albit, α -cuarț etc (tabelul 9).

Difractograma de raze X este asemănătoare cu difractogramele prezentate în literatura de specialitate pentru minereuri zeolitice [12], respectiv pentru clinoptilolit [169, 170].

Prin măsurarea cu precizie a intensității liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X (figura 3) și compararea cu intensitatea liniilor de difracție ale clinoptilolitului pur [170] s-a determinat conținutul mediu de clinoptilolit în minereul zeolitic, care este de $\approx 68\%$.

Tabelul 9. Valorile unghiului de difracție, (2θ), a distanței interplanare (d) și a indicilor Miller (hkl).

Nr. crt.	2θ	d	hkl	Component
1	9,90	8,92	020	clinoptilolit
2	11,20	7,89	200	clinoptilolit
3	13,10	6,75	201	clinoptilolit
4	13,30	6,65	020	albit
5	14,90	5,94	220	clinoptilolit
6	16,90	5,24	311	clinoptilolit
7	17,30	5,12	111	clinoptilolit
8	19,10	4,64	131	clinoptilolit
9	20,40	4,34	401	clinoptilolit
10	20,90	4,26	100	α -cuarț
11	22,00	4,03	111	albit
12	22,40	3,98	400	clinoptilolit
13	24	3,70	202	clinoptilolit
14	25,10	3,54	312	clinoptilolit
15	26,10	3,41	222	clinoptilolit
16	26,30	3,38	311	clinoptilolit
17	26,70	3,33	101	α -cuarț
18	28,20	3,16	422	clinoptilolit
19	28,60	3,06	132	clinoptilolit
20	30,10	2,95	151	clinoptilolit
21	32,00	2,75	621	clinoptilolit
22	32,80	2,72	602	clinoptilolit

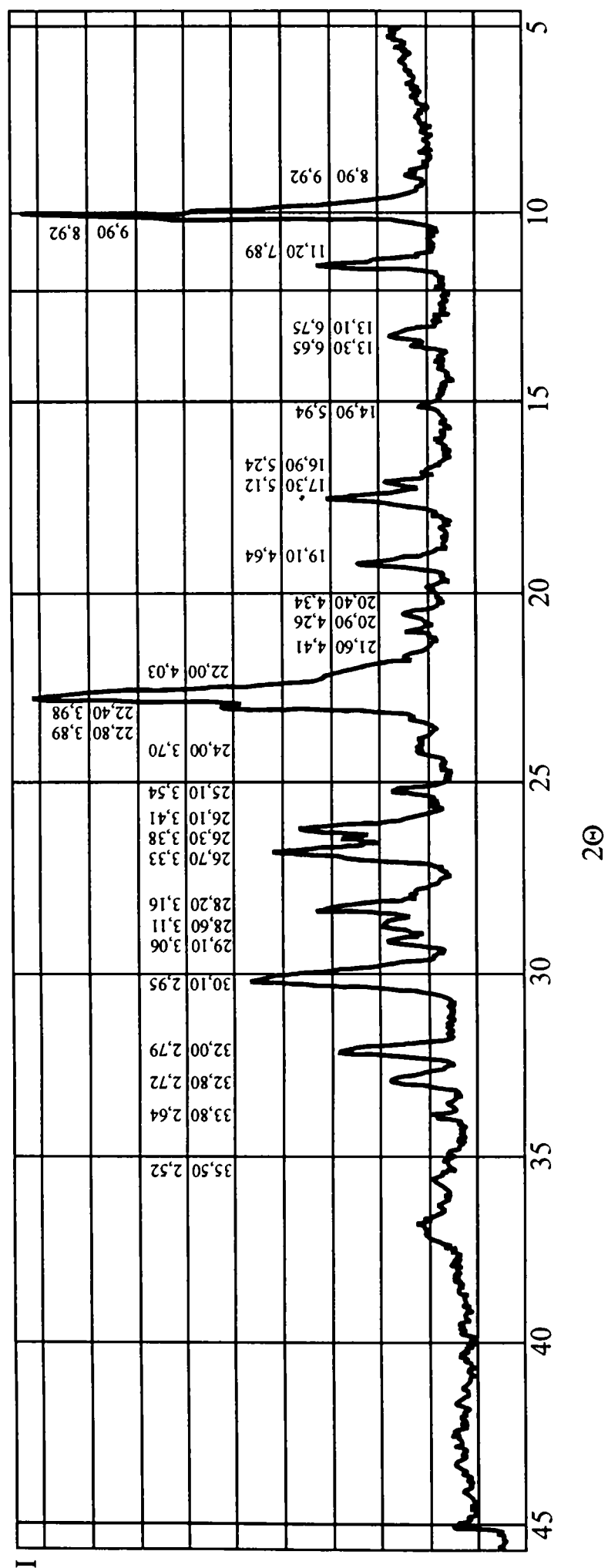


Figura 3. Difractograma zeolitului natural (Bârsana), de granulație 63 - 90 μm .

3.4. STUDII TERMOGRAVIMETRICE

Probele de minereu zeolitic au fost supuse unui studiu termogravimetric și termodiferențial, folosind în acest scop un derivatograf Q 1500D - Mom Budapesta. S-a lucrat cu o variație de temperatură $DT = 10^\circ/\text{minut}$.

Curbele termice obținute (figura 4), sunt asemănătoare pentru toate probele luate în studiu.

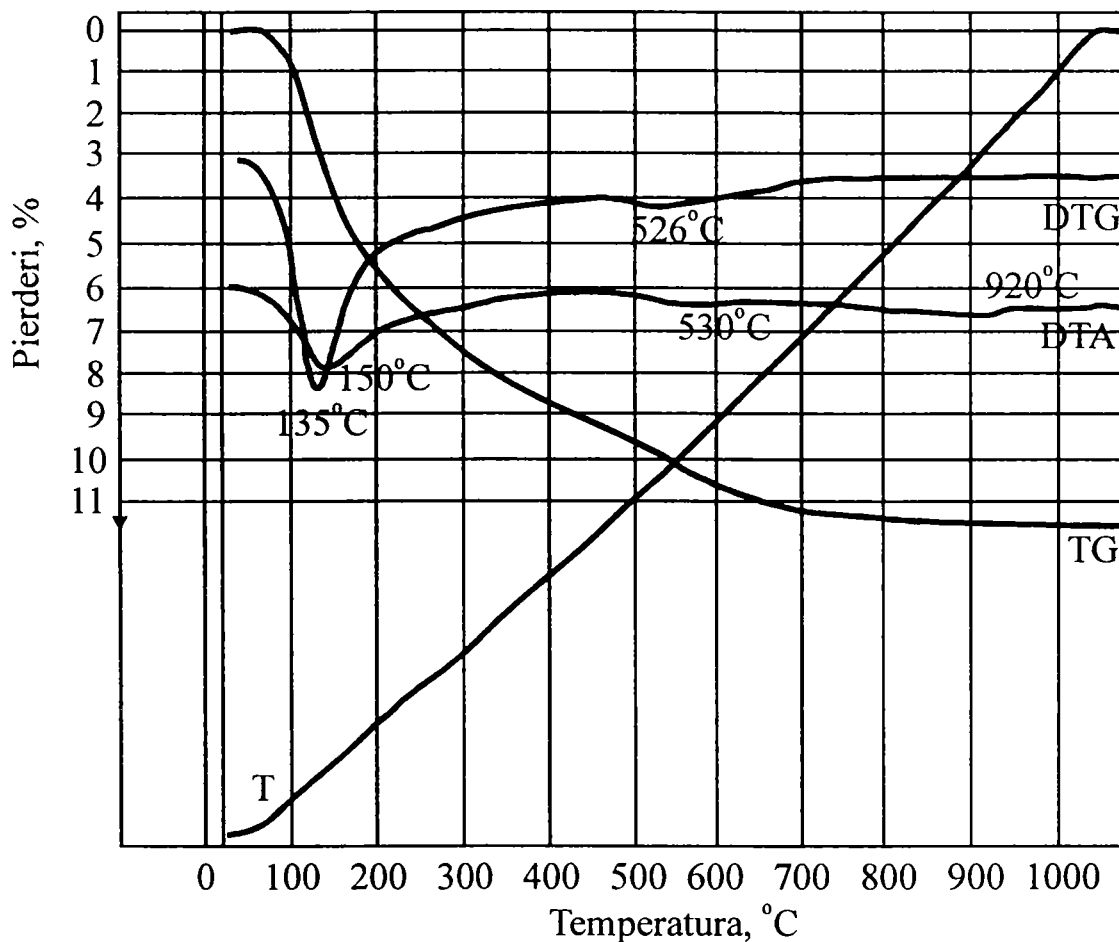


Figura 4. Curbele TG, DTA, DTG și T pentru zeolitul de Bârsana, de granulație 63-90 μm.

Din datele reeșite din curbele termice rezultă că o dată cu creșterea temperaturii are loc mărirea pierderilor de masă (TG), respectiv eliminarea apei adsorbite și a apei zeolitice.

Procesul de eliminare a apei decurge în trei etape:

- prima etapă până la 250°C (pierderi 5,4%);
- a doua etapă până la 460°C (pierderi 4%);
- a treia etapă până la 720°C (pierderi 1,8%).

Pierderile totale sunt de 11,2%.

Pē curba DTG se observă două maxime la temperatura de 135°C și la temperatura de 530°C. Acestora le corespund două procese endoterme (DTA) care se datoresc eliminării apei adsorbite și a apei zeolitice.

La temperaturi mai mari de 900°C minereul zeolitic colapsează, respectiv are loc prăbușirea structurii cristaline și trecerea într-o fază amorfă.

Aceste date confirmă că stabilitatea termică a zeolitului depinde de raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ și sunt în concordanță cu datele prezentate în literatură (figura 5) [33].

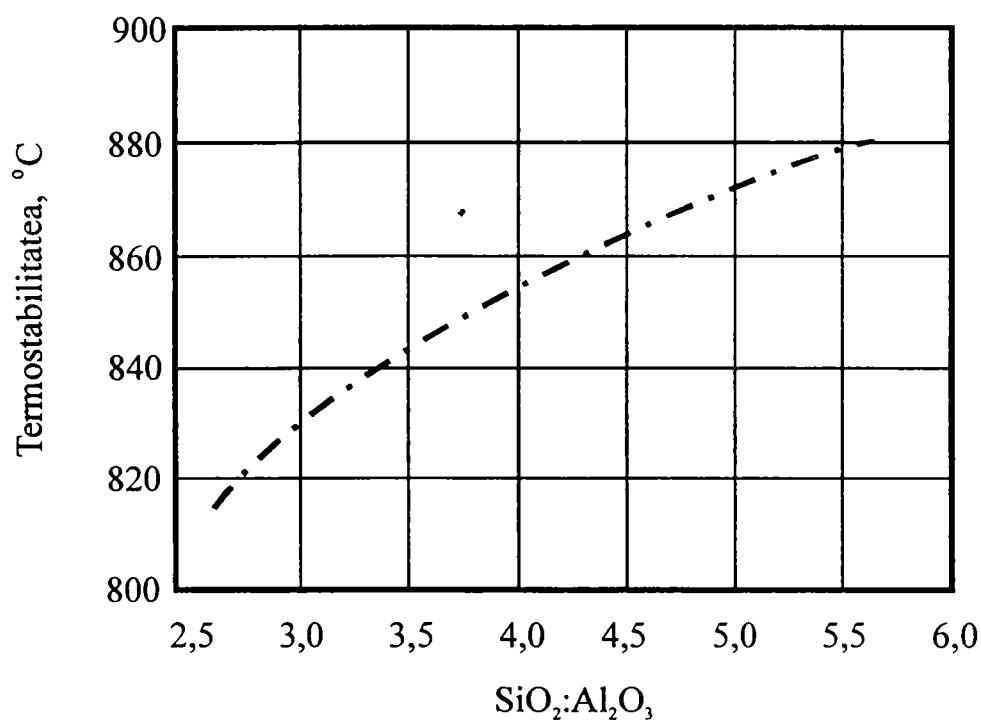


Figura 5. Termostabilitatea zeoliților la diferite rapoarte molare $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ [33].

Pentru minereul zeolitic studiat, cu raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,12$ rezultă că temperatura până la care este termostabil este de 875°C (din termogramă a rezultat temperatura de 900°C).

Analiza comparativă a curbelor termogravimetrice (DTG, TG) ale minereului zeolitic și ale clinoptilolitului pur a permis să se stabilească proporția mineralului de bază - clinoptilolitul, care este cca 73%.

Prin urmare datele termice arată că faza mineralogică majoritară a minereului zeolitic este clinoptilolitul.

Alura curbelor termice este asemănătoare cu a celor prezentate în literatură [12, 33, 169].

CAPITOLUL IV

STUDII ASUPRA ZEOLIȚILOR NATURALI MODIFICAȚI CHIMIC

Studiile efectuate au urmărit îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice și structurale ale zeolitului clinoptilolitic natural indigen prin modificarea chimică a acestuia în mediu puternic acid și acido-bazic.

4.1. STUDII PRIVIND MODIFICAREA CHIMICĂ ÎN MEDIU ACID

Zeolitul clinoptilolitic natural indigen, luat în studiu, se caracterizează, după cum s-a arătat anterior, printr-un raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 5$ și prezintă rezistență în mediu acid. Ca atare, el poate fi prelucrat în mediu acid fără distrugerea rețelei cristaline.

4.1.1. Modul de lucru

Într-un volum de 200 ml soluție acid clorhidric de diferite concentrații s-au introdus 4 grame zeolit, de granulație 63-90 μm . Probele au fost supuse agitării timp de 30 de minute, utilizând în acest scop un agitator tip Degremont. Probele s-au lăsat apoi 30 de minute pentru sedimentarea zeolitului activat.

Faza lichidă a fost analizată, determinându-se turbiditatea, concentrația ionilor Al^{3+} și conținutul în siliciu.

Zeolitul sedimentat s-a spălat cu apă distilată și s-a uscat la 105°C.

Produsul uscat a fost supus unor analize structurale complexe: analiză roentgenografică, determinarea suprafeței specifice, volumul porilor și dispersia acestora.

Turbiditatea a fost pusă în evidență cu ajutorul unui turbidimetru tip HACH.

Concentrația Al^{3+} și conținutul în siliciu au fost determinate spectrofotometric folosind reactivi Merck.

Pentru analiza roentgenografică a probelor s-a utilizat un difractometru DRON 3 cu radiația CuK_{α} .

Suprafața specifică, volumul porilor și dispersia acestora s-a determinat prin metoda BET, utilizând aparatul SORBTOMAT.

4.1.2. Studii asupra fazei lichide

Datele experimentale, referitoare la faza lichidă, obținută în procesul de modificare chimică în mediu puternic acid a zeolitului clinoptilolitic indigen sunt redate în tabelul 10.

Tabelul 10. Dependența turbidității și a conținutului aluminiului și siliciului în faza lichidă de concentrația acidului clorhidric.

Nr. crt.	Concentrația HCl, n	Turbiditatea, °SiO ₂	Conținutul de Al^{3+} , mg/dm ³	Conținutul de siliciu, mg/dm ³
1	0,1	140	40	30
2	0,5	150	65	70
3	1,0	230	90	80
4	2,0	160	100	80

Conținutul de Al^{3+} [171]. Din datele experimentale (tabelul 10 și figura 6) se constată că, o dată cu creșterea concentrației acidului clorhidric, în soluție se mărește concentrația ionului de aluminiu, respectiv gradul de extragere a aluminiului din zeolitul natural, tinzând către o valoare constantă la o concentrație a acidului clorhidric mai mare de 1n.

Prin urmare, din punct de vedere practic, în cazul prelucrării acide a zeolitului, concentrația optimă a acidului clorhidric este $C_{HCl} = 2n$.

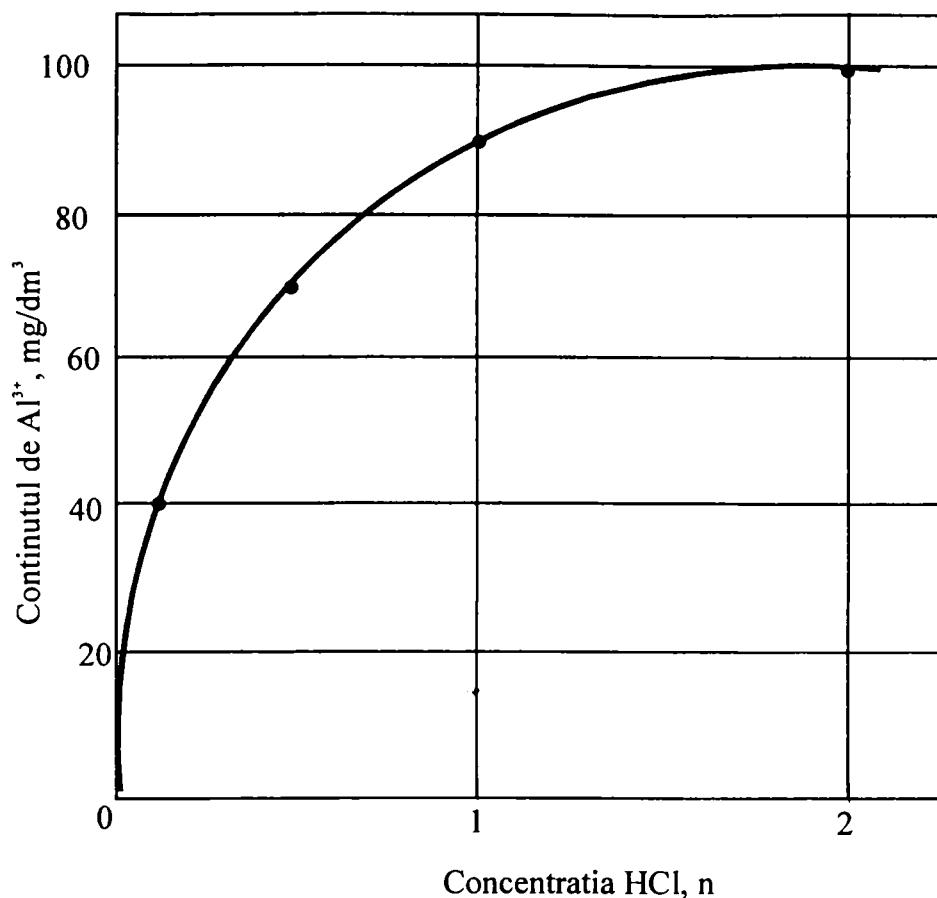


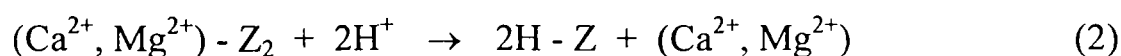
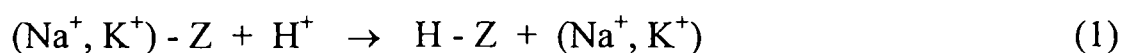
Figura 6. Dependența conținutului de Al³⁺ în faza lichidă de concentrația acidului clorhidric.

Conținutul de siliciu. În procesul de prelucrare acidă are loc și o desiliciere parțială a zeolitului natural. Conținutul de siliciu în fază lichidă depinde de concentrația inițială a acidului clorhidric. El crește o dată cu concentrația acidului clorhidric, până la $C_{\text{HCl}} \cong 1$ n, după care rămâne constant.

4.1.3. Chimismul procesului

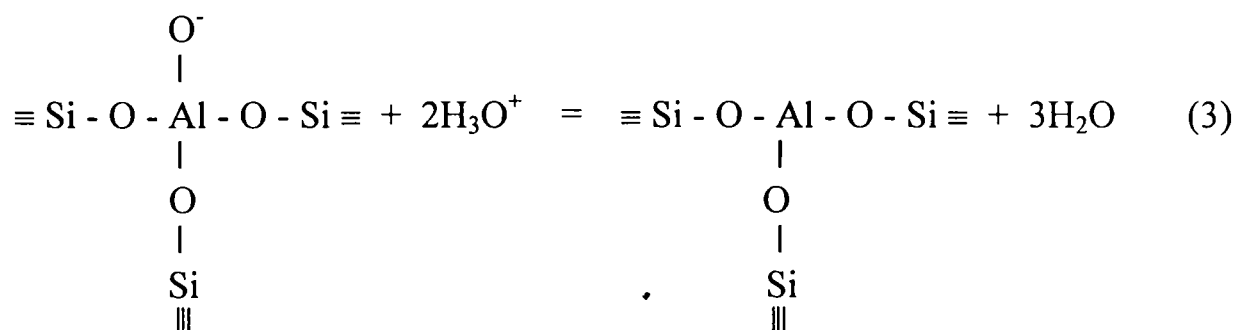
Pe baza datelor experimentale și a unor date din literatură [33,172-174], se poate presupune următorul chimism al procesului de modificare chimică a zeolitului clinoptilolitic natural în mediu puternic acid.

În prima etapă are loc schimbul ionic între proton și ionii alcalini (Na⁺, K⁺), respectiv alcalinoteroși (Ca²⁺, Mg²⁺) ai zeolitului:

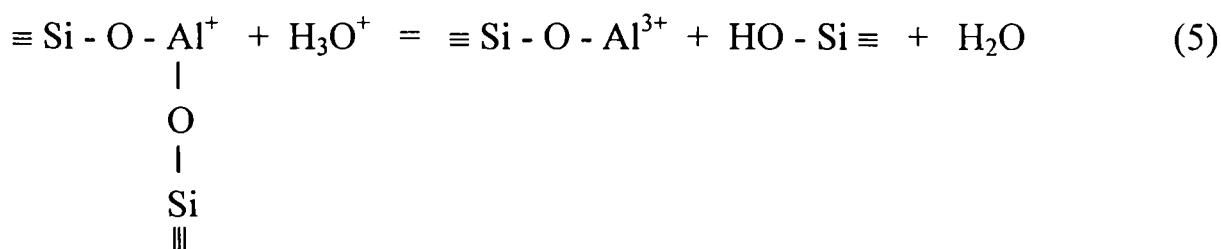
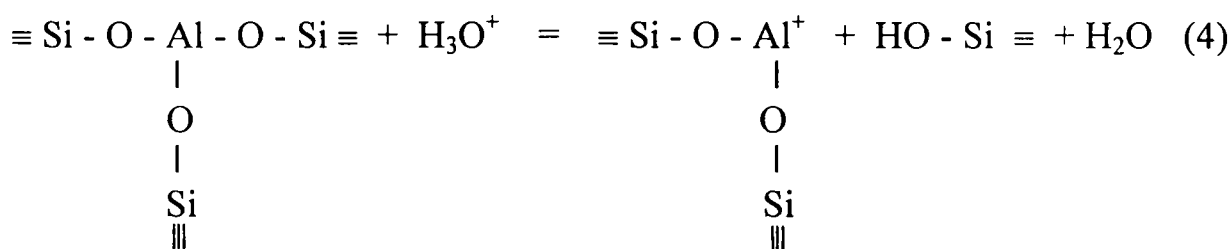


Urmează apoi trecerea ionilor de aluminiu și siliciu în soluția de acid clorhidric conform unui proces complex.

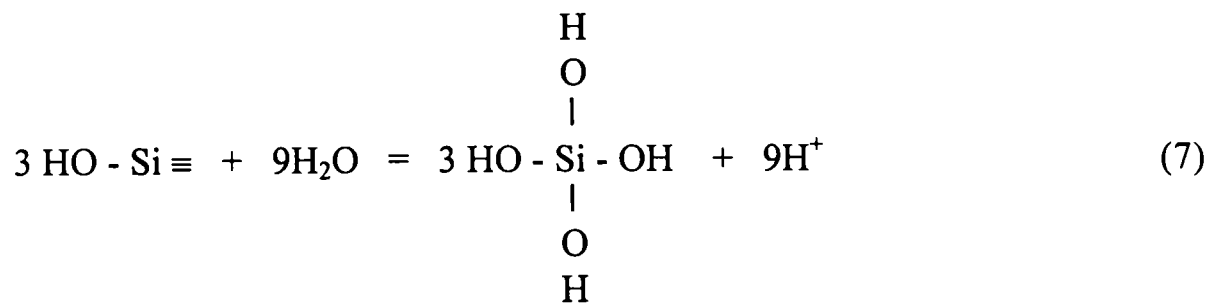
Protonul atacă atomul de oxigen, încărcat negativ din tetraedrul $[AlO_4]^-$. Are loc apoi desfacerea legăturii Al - O⁻ și rearanjarea atomului de aluminiu după o structură plană trigonală:



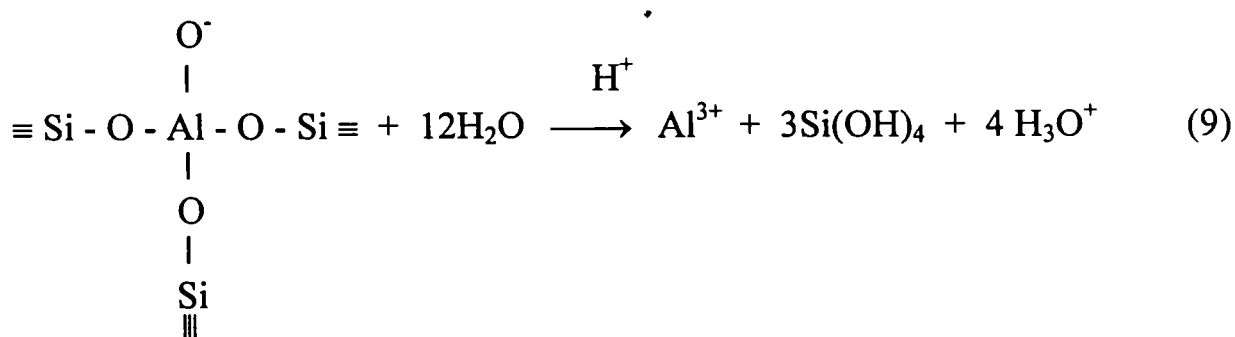
În continuare protonul atacă succesiv legăturile Al - O - Si ≡ rămase, determinând în final desprinderea ionilor de Al³⁺ din rețea și trecerea lor în soluție:



Concomitent cu ruperea legăturii Al - O din rețea se desprind grupările HO - Si ≡, care reacționează rapid cu apa și formează acid silicic, produs coloidal, ce determină o turbiditate bine definită a fazei lichide (tabelul 10):



Reacția globală a procesului de modificare chimică a zeolitului natural în mediu puternic acid este:



Prin urmare se poate considera că dealuminarea și desilicierea sunt rezultatul unor reacții de hidroliză la suprafața zeolitului clinoptilolitic și nu de schimb ionic[36,172-174].

4.1.4. Studii asupra zeolitului activat

4.1.4.1. Studii privind suprafața specifică, volumul și distribuția porilor

Datele experimentale privind suprafața specifică și volumul porilor sunt redată în tabelul 11.

Tabelul 11. Suprafața specifică și volumul porilor pentru zeolitul natural (1) și zeolitul activat cu acid clorhidric 2 n (2).

Nr. probă	Suprafața specifică [m ² / g]	Volumul porilor(0 – 300Å) [cm ³ / g]
1	19	0,0958
2	74	0,1350

Din aceste date rezultă clar că zeolitul activat prezintă o suprafață specifică de cca. 4 ori mai mare decât zeolitul netratat, respectiv volumul porilor de cca. 1,4 ori, comparativ mai mare.

Distribuția dimensiunilor porilor pentru cele două tipuri de zeolit (1 și 2) este redată în tabelul 12.

Tabelul 12. Distribuția porilor pentru cele două tipuri de zeolit.

Dimensiunea porilor, Å		5-10	10-15	15-25	25-50	50-100	100-300
Distribuția porilor, %	1	-	2,76	26,14	19,74	32,51	12,85
	2	4,66	42,23	12,82	18,09	12,31	9,86

Se constată că în urma procesului de prelucrare acidă a zeolitului natural crește foarte mult ponderea porilor cu dimensiuni mici (10-15Å) comparativ cu zeolitul natural. Aceste date explică de asemenea mărirea suprafeței specifice în proporție mult mai mare decât creșterea volumului porilor.

4.1.4.2. Studii röntgenografice

Probele de zeolit netratat și tratat în mediu acid au fost supuse unui studiu röntgenografic.

Difractogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate probele (figura 7).

Pe baza difractogramelor s-a întocmit diagrama de raze X pentru produsele studiate (figura 8).

În procesul de activare acidă nu intervin modificări structurale esențiale ale zeoliților.

Variațiile intensității liniilor caracteristice la probele tratate acid față de proba netratată sunt determinate, probabil de procesul de decationizare și de dealuminare parțială a rețelei, procese ce depind de concentrația acidului.

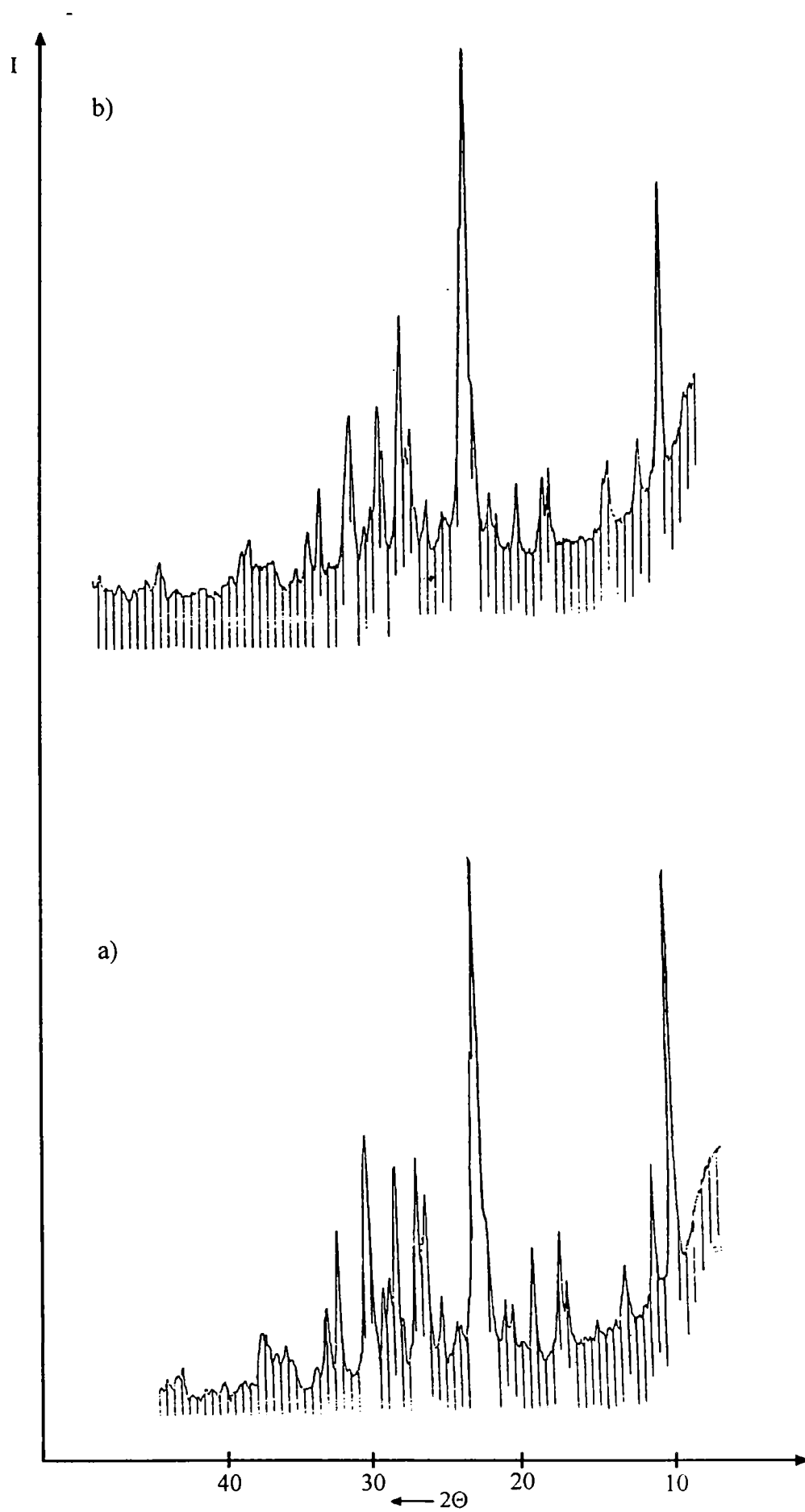


Figura 7. Diffractogramele pentru zeolitul natural indigen netratat (a) și pentru zeolitul tratat cu HCl soluție 2 N (b).

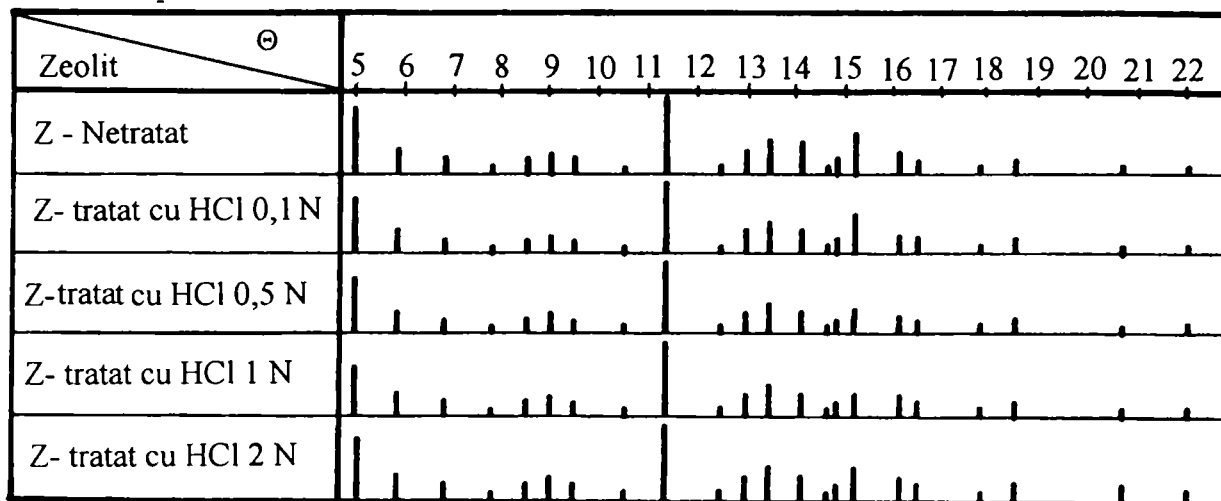


Figura 8. Diagrama de raze x pentru zeoliți.

În concluzie, datele experimentale au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de modificare chimică prin prelucrare în mediu puternic acid a zeoliților naturali. În urma acestui proces se obțin zeoliți cu proprietăți structurale superioare (suprafață specifică și volumul porilor) fără modificarea structurii cristaline a acestora.

4.2. STUDII PRIVIND MODIFICAREA CHIMICĂ ÎN MEDIU ACIDO - BAZIC

Îmbunătățirea activității zeoliților naturali clinoptilolitici se poate realiza și prin prelucrare acido-bazică [64]. În acest caz o problemă deosebit de importantă o constituie distribuția speciilor complecșilor de aluminiu care se formează pe suprafața zeolitului clinoptilolitic.

Conform ipotezei lui Plank, sfera de coordinare a ionilor de aluminiu, aflați pe suprafața clinoptilolitului în contact cu soluții, o constituie grupele oxo-hidroxi și moleculele de apă, cu păstrarea cifrei de coordinație 6 [175, 176].

Această ipoteză a stat la baza determinării proprietăților de schimb ionic și adsorbție ale zeolitului natural indigen activat chimic.

Ținând seama de acestea, în acest capitol se redau datele experimentale și de calcul pentru stabilirea speciilor complecșilor de aluminiu formați pe suprafața zeolitului clinoptilolitic natural indigen în funcție de pH-ul sistemului, modelul matematic al activării acido-bazice a zeolitului, respectiv chimismul procesului.

4.2.1. Modul de lucru

Metodica experimentală a constat în titrarea pH-metrică heterogenă a suspensiilor de zeolit clinoptilolitic indigen de granulație 63 - 90 μm , în apă distilată (1 g zeolit/20 ml apă distilată), cu o soluție de HCl 0,1M și o soluție de NaOH 0,05M.

4.2.2. pH-ul sistemului

Rezultatele experimentale asupra pH-ului și de calcul a concentrațiilor $[\text{H}^+]$ și C_{H} , respectiv $[\text{OH}^-]$ și C_{OH} , sunt prezentate în tabelele 13 și 14, unde:

- C_{H} - concentrația protonului din acidul clorhidric folosit la titrare, raportat la volumul total de soluție finală (volum inițial + volumul de soluție 0,1M HCl adăugat);
- $[\text{H}^+]$ - concentrația protonului determinată din pH-ul soluției după titrare;
- C_{OH} - concentrația hidroxilului din hidroxidul de sodiu folosit la titrare, raportat la volumul total de soluție finală (volum inițial + volum de soluție 0,05 M NaOH adăugat);
- $[\text{OH}^-]$ - concentrația hidroxilului din soluția finală, determinată indirect.

Tabelul 13. Datele experimentale și de calcul la titrarea cu HCl 0,1M.

Nr crt.	$V_{\text{HCl } 0,1\text{M}}$ [ml]	pH	$[\text{H}^+] \times 10^5$ [ioni g / l]	$C_{\text{H}} \times 10^3$ [mol / l]	$[\text{H}^+] / \times 10^3$
0	-	9,3	-	-	-
1	0,1	8,15	0,0007	0,4899	0,014
2	0,2	7,35	0,0045	0,9899	0,045
3	0,3	6,90	0,0126	1,4778	0,085
4	0,4	6,35	0,0447	1,9590	0,220
5	0,5	5,82	0,1514	2,4380	0,620
6	0,6	5,45	0,3548	2,9080	1,220
7	0,7	5,08	0,8317	3,3720	2,460
8	0,8	4,80	1,5849	3,8300	4,130
9	0,9	4,70	1,9952	4,2850	4,650
10	1,0	4,46	3,4674	4,7270	7,330
11	1,1	4,30	5,0118	5,1620	9,710
12	1,2	4,07	8,5114	5,5750	15,240

Tabelul 14. Datele experimentale și de calcul la titrarea cu NaOH 0,05M.

Nr. crt.	$V_{\text{NaOH } 0,05\text{M}}$ [ml]	pH	$[\text{OH}] \times 10^5$ [ioni g / l]	$C_{\text{OH}} \times 10^3$ [mol / l]	$[\text{OH}] / C_{\text{OH}} \times 10^2$
0	-	9,3	-	-	-
1	0,05	9,48	3,0190	0,0948	31,85
2	0,10	9,85	7,079	0,1762	40,17
3	0,15	10,10	12,589	0,2461	51,15
4	0,20	10,35	22,387	0,2757	81,17
5	0,25	10,52	33,113	0,2855	115,91

Din aceste date este de reținut faptul că după adaosul zeolitului natural în apa distilată pH-ul sistemului este de 9,3.

4.2.3. Modelul matematic al activării acido-bazice a zeolitului

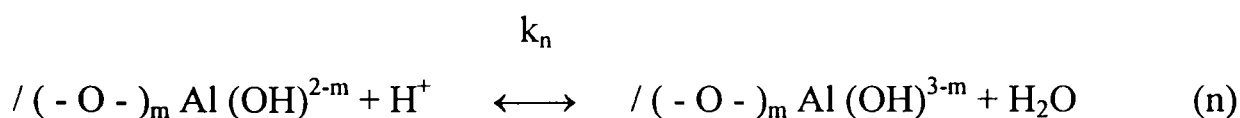
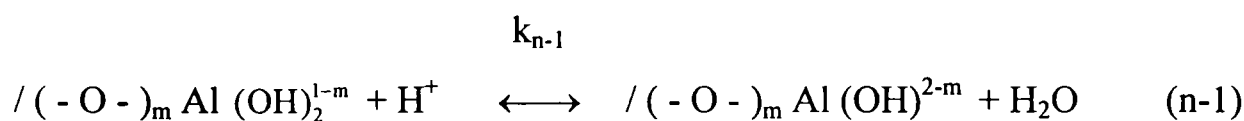
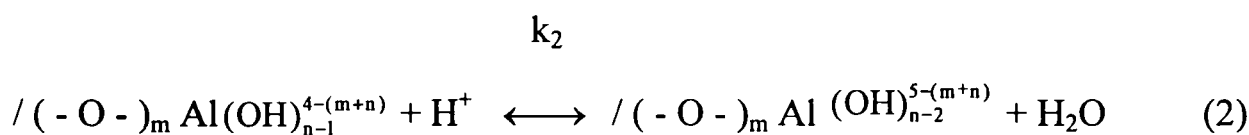
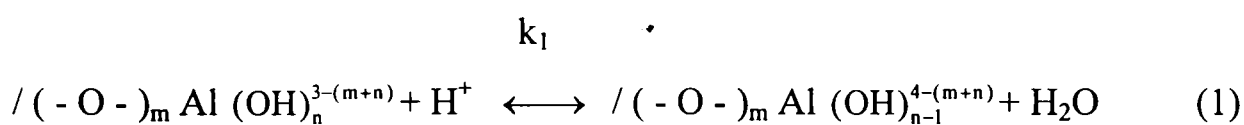
Pentru stabilirea modelului matematic s-au folosit unele date din literatură [176] și datele experimentale proprii (tabelele 13 și 14).

Structura complexului de aluminiu de pe suprafața clinoptilolitului, în formă generală, fără a lua în considerare apa de hidratare și existența altor ioni, poate fi prezentată astfel [176]:



unde : $m + n \leq 6$

Reacția clinoptilolitului cu acid clorhidric este o reacție de protonare, ce are loc în trepte, fiind descrisă de șirul de ecuații :



unde : k_1, k_2, \dots, k_n sunt constante de echilibru definite astfel :

$$k_1 = \frac{[/(-O-)_m Al(OH)_{n-1}^{4-(m+n)}]}{[/(-O-)_m Al(OH)_n^{3-(m+n)}] [H^+]}$$

$$k_2 = \frac{[/(-O-)_m Al(OH)_{n-2}^{5-(m+n)}]}{[/(-O-)_m Al(OH)_{n-1}^{4-(m+n)}] [H^+]}$$

$$k_{n-1} = \frac{[/ (- O -)_m Al (OH)^{2-m}]}{[/ (- O -)_m Al (OH)_2^{1-m}] [H^+]}$$

$$k_n = \frac{[/ (- O -)_m Al (OH)^{3-m}]}{[/ (- O -)_m Al (OH)^{2-m}] [H^+]}$$

Dacă din k_1 se substituie în k_2 termenul $[/ (- O -)_m Al (OH)_{n-1}^{4-(m+n)}]$ se obține :

$$k_1 k_2 = \frac{[/ (- O -)_m Al (OH)_{n-2}^{5-(m+n)}]}{[/ (- O -)_m Al (OH)_n^{3-(m+n)}] [H^+]^2}$$

În mod similar prin substituții repetate se ajunge la expresiile:

$$k_1 k_2 \dots k_{n-1} = \frac{[/ (- O -)_m Al (OH)^{2-m}]}{[/ (- O -)_m Al (OH)_n^{3-(m+n)}] [H^+]^{n+1}}$$

$$k_1 k_2 \dots k_{n-1} k_n = \frac{[/ (- O -)_m Al (OH)^{3-m}]}{[/ (- O -)_m Al (OH)_n^{3-(m+n)}] [H^+]^n}$$

Produsele $k_1 k_2$, $k_1 k_2 k_3, \dots, k_1 k_2 \dots k_n$ - reprezintă constante globale de echilibru.

Concentrația totală a clinoptilolului este suma concentrațiilor tuturor speciilor complexilor aluminiului, ce se obțin prin protonare conform reacțiilor 1, 2,n.

$$C_{Al} = [/ (- O -)_m Al (OH)_n^{3-(m+n)}] + [/ (- O -)_m Al (OH)_{n-1}^{4-(m+n)}] + [/ (- O -)_m Al (OH)_{n-2}^{5-(m+n)}] + \dots + [/ (- O -)_m Al (OH)^{2-m}] + [/ (- O -)_m Al (OH)^{3-m}]. \quad (A)$$

Concentrațiile acestor specii (mai puțin a speciei $/(-O-)_{m}Al(OH)_{n}^{3-(m+n)}$) pot fi luate din relațiile de definiție pentru constantele globale de echilibru ($k_1 \cdot k_2 \dots \cdot k_n$). Tinând cont de aceasta, concentrația totală a clinoptilolitului se definește în forma:

$$C_{Al} = [/(-O-)_{m}Al(OH)_{n}^{3-(m+n)}] (1 + k_1[H^+] + k_1k_2[H^+]^2 + \dots + k_1k_2 \dots k_n[H^+]^n) \quad (B)$$

Concentrația protonilor consumați în reacțiile 1, 2,, n poate fi exprimată ca suma concentrațiilor speciilor protonate de clinoptilolit, ce se formează în aceste reacții:

$$C_{H} = [/(-O-)_{m}Al(OH)_{n-1}^{4-(m+n)}] + 2 [/(-O-)_{m}Al(OH)_{n-2}^{5-(m+n)}] + \dots + (n-1) [/(-O-)_{m}Al(OH)^{2-m}] + \dots + n [/(-O-)_{m}Al(OH)^{3-m}] \quad (C)$$

Numerele naturale crescătoare de la 1 la n, din fața concentrațiilor complexilor de aluminiu, semnifică numărul de protoni necesari obținerii speciei protonate respective, pornind de la specia inițială $/(-O-)_{m}Al(OH)_{n}^{3-(m+n)}$. Astfel, pentru a obține specia $[/(-O-)_{m}Al(OH)_{n-2}^{5-(m+n)}]$ este necesar consumul a 2 protoni .

Dacă se exprimă concentrația speciilor din suma de mai sus, cu ajutorul constantelor globale de echilibru, concentrația protonilor consumați va fi :

$$C_{H} = [/(-O-)_{m}Al(OH)_{n}^{3-(m+n)}] [H^+] (k_1 + 2k_1k_2[H^+]^2 + \dots + nk_1k_2 \dots k_n[H^+]^{n-1}) \quad (D)$$

Prin împărțirea relațiilor (B) și (D) se obține :

$$\frac{C_{Al}}{C_{H}} = \frac{1 + k_1[H^+] + k_1k_2[H^+]^2 + \dots + k_1k_2 \dots k_n[H^+]^n}{[H^+] (k_1 + 2k_1k_2[H^+] + \dots + n k_1k_2 \dots k_n[H^+]^{n-1})}$$

Această expresie se poate rearanja în forma :

$$\frac{[H^+]}{C_{H}} = \frac{1 + k_1[H^+] + k_1k_2[H^+]^2 + \dots + k_1k_2 \dots k_n[H^+]^n}{C_{Al} (k_1 + 2k_1k_2[H^+] + \dots + n k_1k_2 \dots k_n[H^+]^{n-1})} \quad (E)$$

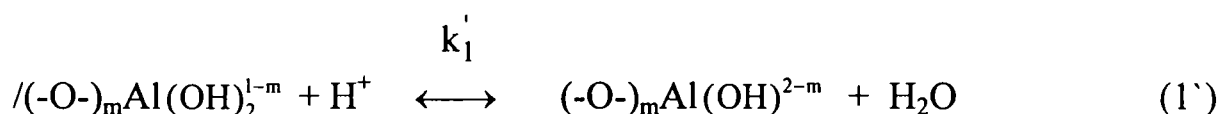
Se observă că : $\frac{[H^+]}{C_H} = f(H^+)$,

adică se poate reprezenta grafic raportul $\frac{[H^+]}{C_H}$ în funcție de $[H^+]$.

Graficul realizat (figura 9), pe baza datelor experimentale (tabelul 13) sugerează că expresia (E) poate fi redusă la două funcții de ordinul I, și deci din cele n reacții, au loc două (1 și 2), la sfârșitul lor protonarea putând fi considerată completă.

Deci la pH-ul inițial (înainte de tratarea cu soluție 0,1 M HCl), clinoptilolitul are $n = 2$, iar complexul de suprafață este de forma : $/(-O-)_mAl(OH)_2^{1-m}$.

Prima treaptă de protonare corespunde dreptei 1, respectiv procesul decurge conform reacției:



Constanta de echilibru a reacției devine:

$$k_1' = \frac{[/(-O-)_mAl(OH)^{2-m}]}{[/(-O-)_mAl(OH)_2^{1-m}] [H^+]}$$

respectiv expresiile concentrației aluminiului (C_{Al}) și a protonului consumat (C_H) iau forma:

$$C_{Al} = [/(-O-)_mAl(OH)_2^{1-m}] + [/(-O-)_mAl(OH)^{2-m}] = [/(-O-)_mAl(OH)_2^{1-m}] (1 + k_1' [H^+]) \quad (A')$$

$$C_H = [/(-O-)_mAl(OH)^{2-m}] = [/(-O-)_mAl(OH)_2^{1-m}] \cdot k_1' \cdot [H^+] \quad (C')$$

iar raportul C_{Al}/C_H , devine:

$$\frac{C_{Al}}{C_H} = \frac{1 + k_1' [H^+]}{k_1' [H^+]}$$

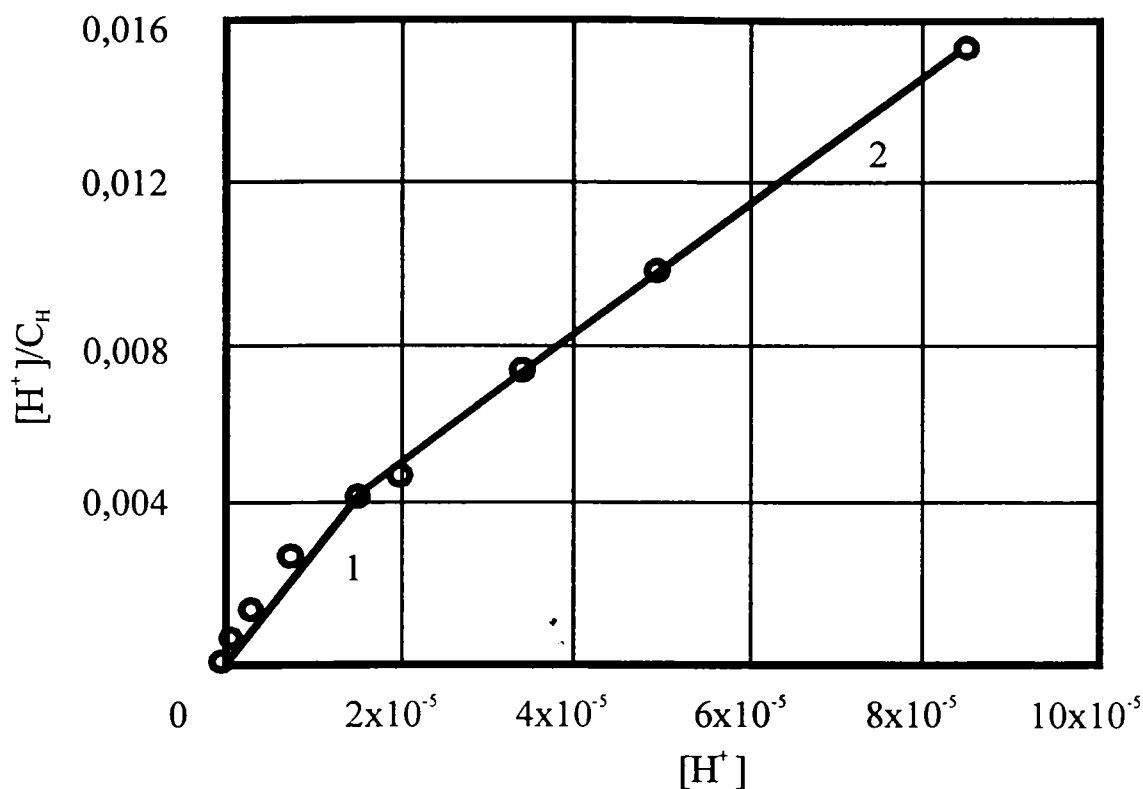


Figura 9. Dependența raportului $[H^+] / C_H$ de concentrația $[H^+]$
 1 - prima treaptă de protonare ; 2 - a doua treaptă de protonare.

Prin rearanjarea acestei ecuații se obține:

$$\frac{[H^+]}{C_H} = \frac{1 + k_1' [H^+]}{C_{Al} \cdot k_1' k_1'} = \frac{1}{C_{Al} \cdot k_1'} + \frac{1}{C_{Al}} [H^+]$$

Aceasta este ecuația unei drepte, de forma $y = a + bx$.

Ecuația dreptei 1, din figura 9 este:

$$y_1 = 1,257 \cdot 10^{-4} + 262,1 \cdot x$$

Aplicând metoda regresiei lineare perechilor de puncte experimentale (tabelul 13), rezultă că ecuația dreptei 1 este :

$$y_1 = (1,257 \pm 0,060) \cdot 10^{-4} + (262,1 \pm 8,91) \cdot x$$

pentru un factorul de corelare determinat: $r^2 = 0,9931$.

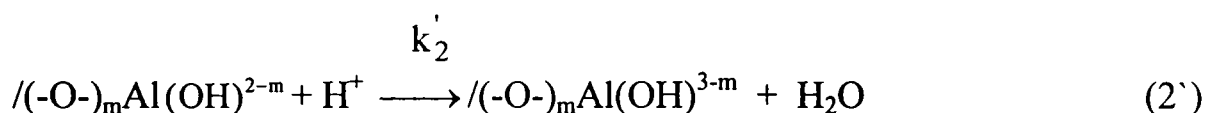
Ca urmare:

$$\frac{1}{C_{Al}} = 262,1 \pm 8,91 \Rightarrow C_{Al} = (3,82 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\frac{1}{C_{Al} \cdot k_1'} = (1,257 \pm 0,060) \cdot 10^{-4} \Rightarrow k_1' = \frac{1}{C_{Al}(1,257 \pm 0,060) \cdot 10^{-4}} =$$

$$= \frac{262,1 \pm 8,91}{(1,257 \pm 0,060) \cdot 10^{-4}} = 2085123 \Rightarrow \text{pk}_1' = \lg k_1' = 6,32 \pm 0,04$$

Ecuatia (2), ce reprezintă protonarea finală, devine:



și corespunde dreptei 2 din grafic.

Constanta de echilibru a reacției 2' este redată de expresia :

$$k_2' = \frac{[/(-O-)_{m}Al(OH)^{3-m}]}{[/(-O-)_{m}Al(OH)^{2-m}] [H^{+}]}$$

iar concentrația aluminiului (C_{Al}^1) și concentrația protonului consumat (C_H^1) sunt redade de expresiile:

$$C_{Al}^1 = [/(-O-)_{m}Al(OH)^{2-m}] + [/(-O-)_{m}Al(OH)^{3-m}] = [/(-O-)_{m}Al(OH)^{2-m}] + (1 + k_2' [H^{+}])$$

$$C_H^1 = [/(-O-)_{m}Al(OH)^{3-m}] = [/(-O-)_{m}Al(OH)^{2-m}] \cdot k_2' [H^{+}]$$

iar raportul C_{Al}^1 / C_H^1 este:

$$\frac{C_{Al}^1}{C_H^1} = \frac{1 + k_2' [H^{+}]}{k_2' [H^{+}]}$$

Rearanjarea termenilor duce la o ecuație similară de gradul 1:

$$\frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{H}}^1} = \frac{1}{C_{\text{Al}}^1 k_2'} + \frac{1}{C_{\text{Al}}^1} [\text{H}^+].$$

Aplicând aceeași metodă ca în cazul precedent, rezultă ecuația dreptei 2 de forma:

$$y_2 = 15,82 \cdot 10^{-4} + 161,4 \cdot x$$

La un factor de corelare determinat $r^2 = 0,9993$

rezultă:

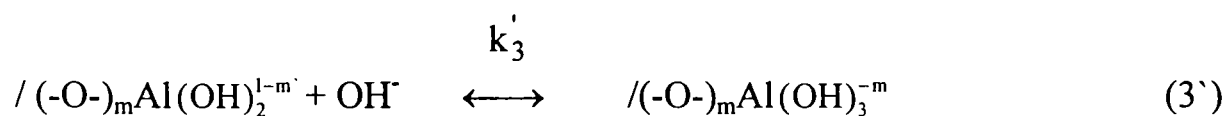
$$y_2 = (15,82 \pm 1,1) \cdot 10^{-4} + (161,4 \pm 2,31) \cdot x$$

Ca urmare se determină concentrației C_{Al}^1 și constanta de echilibru k_2' .

$$\frac{1}{C_{\text{Al}}^1} = 161,4 \pm 2,31 \Rightarrow C_{\text{Al}}^1 = (6,20 \pm 0,09) \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

$$k_2' = 102022 \Rightarrow \text{pk}_2' = 5,00 \pm 0,03$$

Pe baza datelor experimentale (tabelul 14), graficul realizat în figura 10 arată că procesul de tratare bazică a zeolitului natural decurge după o ecuație de gradul 1 (o singură dreaptă) și deci în cazul dat $n' = 1$, iar procesul are loc după o singură reacție, a complexului de suprafață:



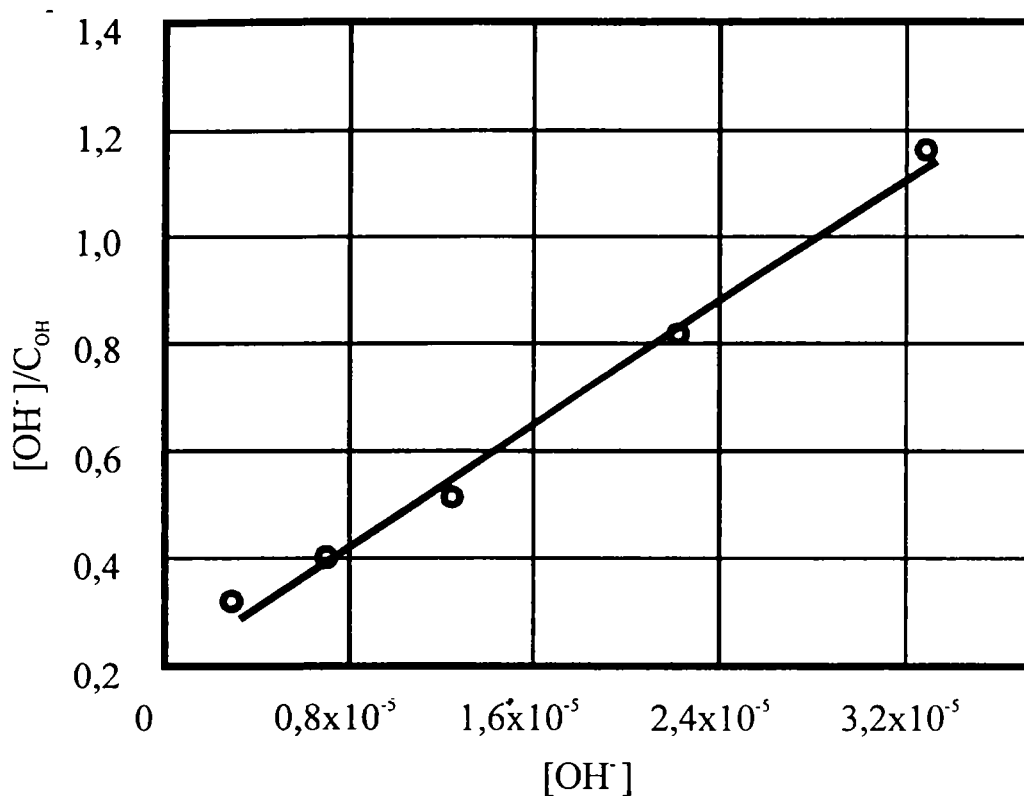


Figura 10. Dependența raportului $[OH^-] / C_{OH}$ de concentrația $[OH^-]$.

Constanta de echilibru este:

$$k_3' = \frac{[/(-O-)_{m}Al(OH)_3^{-m}]}{[/(-O-)_{m}Al(OH)_2^{1-m}] [OH^-]}$$

Concentrația aluminiului (C_{Al}'') și concentrația hidroxilului au expresiile:

$$C_{Al}'' = [/(-O-)_{m}Al(OH)_2^{1-m}] + [/(-O-)_{m}Al(OH)_3^{-m}] = [/(-O-)_{m}Al(OH)_2^{1-m}] (1 + k_3' [OH^-])$$

$$C_{OH} = [/(-O-)_{m}Al(OH)_3^{-m}] = [/(-O-)_{m}Al(OH)_2^{1-m}] k_3' [OH^-]$$

iar raportul C_{Al}'' / C_{OH} devine:

$$\frac{C_{Al}''}{C_{OH}} = \frac{1 + k_3' [OH^-]}{k_3' [OH^-]}, \text{ care după rearanjare ia forma:}$$

$$\frac{[OH^-]}{C_{OH}} = \frac{1}{C_{Al}'' k_3'} + \frac{1}{C_{Al}''} [OH^-]$$

Acăsta este expresia unei ecuații de gradul I :

$$y = 0,1997 + 2818,2 x$$

Aplicând metoda regresiei pentru un factor de regresie calculat $r^2 = 0,992$ rezultă ecuația dreptei de forma:

$$y = 0,1997 \pm 0,0285 + (2818,2 \pm 0,025) x$$

Pe baza acestei ecuații se obțin C''_{Al} , k'_3 , $p k'_3$:

$$C''_{Al} = (3,555 \pm 0,18) \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$k'_3 = 14112 \Rightarrow p k'_3 = 4,15 \pm 0,09$$

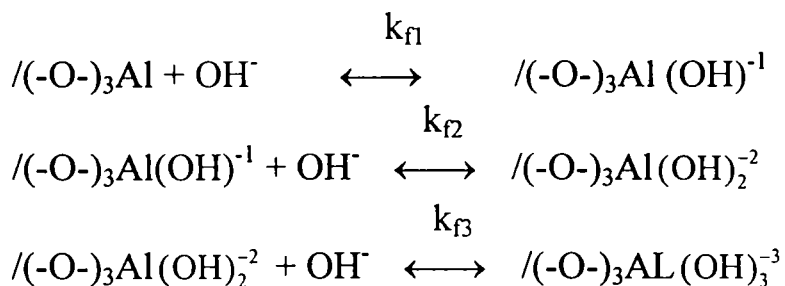
Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că $n = 2$ și $n' = 1$, iar din relația:

$$m + n + n' = 6$$

rezultă:

$$m = 3.$$

Pentru a calcula distribuția speciilor complexilor de aluminiu de pe suprafața clinoptilolitului în funcție de pH sistemului, este necesară definirea constantelor de formare. Pentru aceasta considerăm că formarea diferitelor specii are loc prin următoarele reacții consecutive:



Constantele de formare se definesc:

$$k_{f1} = \frac{[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}]}{[/(-O-)_3Al] [OH^-]}$$

$$k_{f2} = \frac{[/(-O-)_3Al(OH)_2^{-2}]}{[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}] [OH^-]}$$

Eliminând $[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}]$ din k_{f1} și k_{f2} se obține:

$$k_{f1} k_{f2} = \frac{[/(-O-)_{3}Al(OH)_{2}^{-2}]}{[/(-O-)_{3}Al] [OH^{-}]^2} \quad k_{f1} k_{f2} - \text{constanta globală de formare}$$

$$k_{f3} = \frac{[/(-O-)_{3}Al(OH)_{3}^{-3}]}{[/(-O-)_{3}Al(OH)_{2}^{-2}] [OH^{-}]} \Rightarrow k_{f1} k_{f2} k_{f3} = \frac{[/(-O-)_{3}Al(OH)_{3}^{-3}]}{[/(-O-)_{3}Al] [OH^{-}]^3}$$

Concentrația totală a speciilor este:

$$C_{Al} = [/(-O-)_{3}Al] + [/(-O-)_{3}Al(OH)^{-1}] + [/(-O-)_{3}Al(OH)_{2}^{-2}] + [/(-O-)_{3}Al(OH)_{3}^{-3}]$$

Ținând cont de constantele globale de formare, concentrațiile ultimelor trei specii din suma de mai sus pot fi exprimate cu ajutorul concentrației primei specii din sumă $[/(-O-)_{3}Al]$. Avem, deci:

$$C_{Al} = [/(-O-)_{3}Al] (1 + k_{f1}[OH^{-}] + k_{f1}k_{f2}[OH^{-}]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^{-}]^3)$$

Fracțiile celor patru specii se definesc astfel:

Pentru specia $[/(-O-)_{3}Al]$:

$$\alpha_0 = \frac{[/(-O-)_{3}Al]}{C_{Al}} = \frac{1}{1 + k_{f1}[OH^{-}] + k_{f1}k_{f2}[OH^{-}]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^{-}]^3}$$

Pentru specia $[/(-O-)_{3}Al(OH)^{-1}]$:

$$\alpha_1 = \frac{[/(-O-)_{3}Al(OH)^{-1}]}{C_{Al}} = \frac{k_{f1}[OH^{-}]}{1 + k_{f1}[OH^{-}] + k_{f1}k_{f2}[OH^{-}]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^{-}]^3} =$$

$$= k_{f1}[OH^{-}] \cdot \alpha_0$$

Pentru specia $[/(-O-)_{3}Al(OH)_{2}^{-2}]$:

$$\alpha_2 = \frac{[/(-O-)_{3}Al(OH)_{2}^{-2}]}{C_{Al}} = \frac{k_{f1}k_{f2}[OH^{-}]^2}{1 + k_{f1}[OH^{-}] + k_{f1}k_{f2}[OH^{-}]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^{-}]^3} =$$

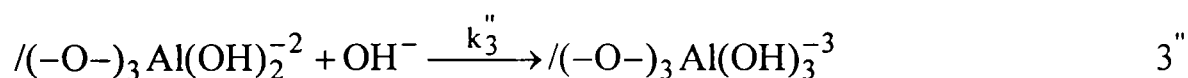
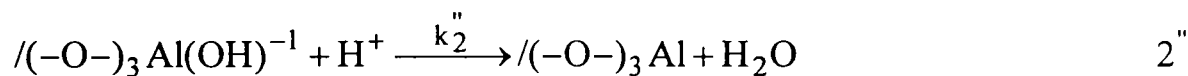
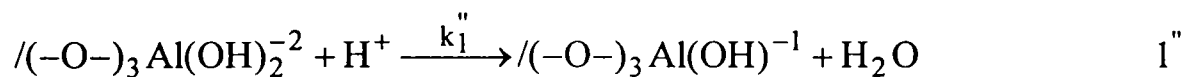
$$= k_{f1}k_{f2}[OH^{-}]^2 \cdot \alpha_0$$

Pentru specia $/(-O-)_3Al(OH)_3^{3-}$:

$$\alpha_3 = \frac{[/(-O-)_3Al(OH)_3^{3-}]}{C_{Al}} = \frac{k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^-]^3}{1 + k_{f1}[OH^-] + k_{f1}k_{f2}[OH^-]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^-]^3} =$$

$$= k_{f1}k_{f2}k_{f3}[OH^-]^3 \cdot \alpha_0$$

Ținând cont că $m = 3$, ecuațiile 1', 2' și 3' devin:



Pentru a calcula valorile constantelor de formare, ținând cont că $m = 3$, se rescriu constantele de echilibru ale reacțiilor 1'', 2'' și 3''.

$$k_1'' = \frac{[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}]}{[/(-O-)_3Al(OH)_2^{-2}][H^+]}$$

$$k_2'' = \frac{[/(-O-)_3Al]}{[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}]}$$

$$k_3'' = \frac{[/(-O-)_3Al(OH)_3^{-3}]}{[/(-O-)_3Al(OH)_2^{-2}][OH^-]}$$

Se observă că:

$$k_1'' k_{f2} = \frac{[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}]}{[/(-O-)_3Al(OH)_2^{-2}][H^+]} \cdot \frac{[/(-O-)_3Al(OH)_2^{-2}]}{[/(-O-)_3Al(OH)^{-1}][OH^-]} = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{k_w}$$

k_w - produsul ionic al apei.

$$\text{Deci: } k_{f2} = \frac{1}{k_w k_1''} \Rightarrow k_{f2} = \frac{10^{14}}{k_1''}$$

Prin logaritmare se obține:

$$pk_{f2} = 14 - pk_1'' = 7,68 \pm 0,04$$

$$\text{Se observă că: } k_2'' k_{f1} = \frac{1}{k_w}$$

$$\text{Deci: } k_{f1} = \frac{10^{14}}{k_2''} \Rightarrow pk_{f1} = 14 - pk_2 = 9,00 \pm 0,03$$

$$\text{Se observă că } k_3'' = k_{f3}$$

$$\text{Deci } pk_{f3} = 4,15 \pm 0,09$$

Constantele de formare a celor trei specii ale clinoptilolitului sunt:

$$pk_{f1} = 9,00 \pm 0,03$$

$$pk_{f2} = 7,68 \pm 0,03$$

$$pk_{f3} = 4,15 \pm 0,09$$

Pentru a putea determina distribuția speciilor în funcție de pH, se înlocuiește în expresiile pentru $\alpha_0, \dots, \alpha_3$, $[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]}$.

Rezultă:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{k_{f1} k_w}{[H^+]} + \frac{k_{f1} k_{f2} k_w^2}{[H^+]^2} + \frac{k_{f1} k_{f2} k_{f3} k_w^3}{[H^+]^3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{k_{f1} k_w}{[H^+]} \alpha_0$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{f1} k_{f2} k_w^2}{[H^+]^2} \alpha_0$$

$$\alpha_3 = \frac{k_{f1} k_{f2}^- k_{f3} k_w^3}{[H^+]^3} \alpha_0$$

Aceste relații permit reprezentarea grafică a distribuției acestor specii în funcție de pH (figura 11).

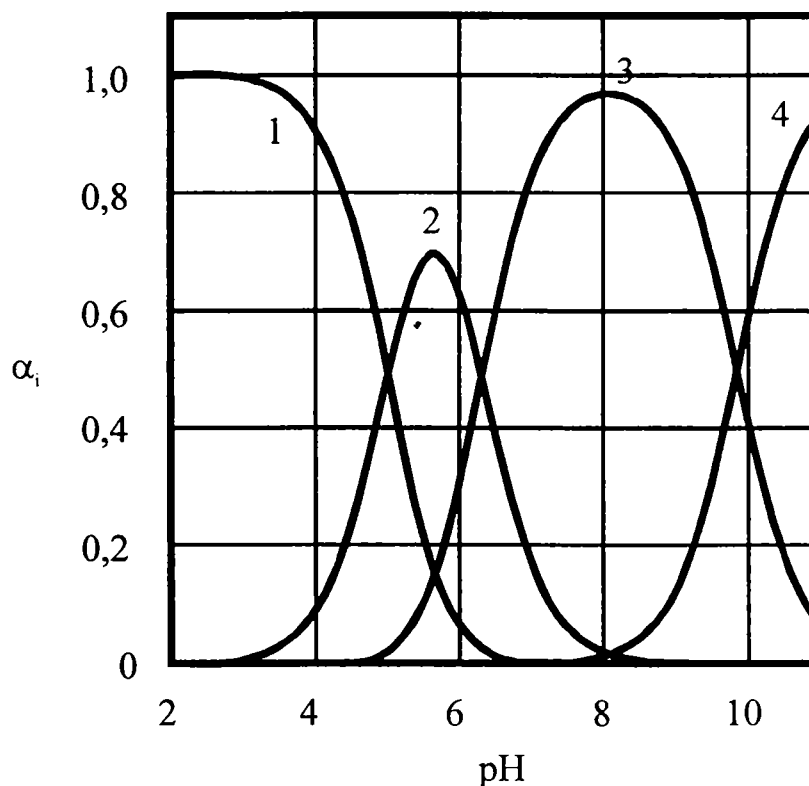


Figura 11. Dependența de pH a distribuției speciilor.

1. $[-O-)_3Al]$; 2. $[-O-)_3Al(OH)^{-1}$; 3. $[-O-)_3Al(OH)_2^{2-}$; 4. $[-O-)_3Al(OH)_3^{3-}$

Se observă că la $pH < 4$, predomină specia $[-O-)_3Al]$.

Specia $[-O-)_3Al(OH)^{-1}$ are domeniul de existență $pH = 3 - 8$, maxim la $pH = 5,5$ (70 %), specia $[-O-)_3Al(OH)_2^{2-}$ este predominantă în domeniul de $pH 6 - 10$, iar specia $[-O-)_3Al(OH)_3^{3-}$ predomină la $pH > 10$.

Cunoașterea distribuției speciilor oxo-hidroxo complexilor aluminiului permite să se stabilească condițiile optime ale procesului de activare chimică a zeolitului utilizat în procese de adsorbție, în procese de schimb ionic sau în procese complexe de adsorbție - schimb ionic.

Capacitatea de schimb ionic (CS) poate fi exprimată prin relația:

$$C_S = C_{Al} (\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3)$$

Cunoașterea distribuției speciilor oxo-hidroxi complecșilor de aluminiu de pe suprafața zeolitului clinoptilolitic activat, în funcție de pH-ul mediului, ne permite să stabilim apriori condițiile de activare acido-bazică a zeolitului natural pentru diferite procese. Capacitatea maximă de schimb ionic corespunde procesului de prelucrare a zeolitului la pH > 10.

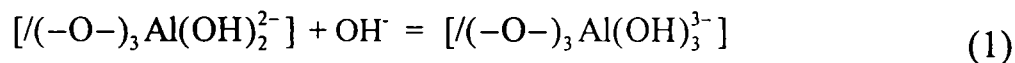
Zeolitul modificat chimic la pH < 3 poate fi utilizat numai în procese de adsorbție.

4.2.4. Chimismul procesului

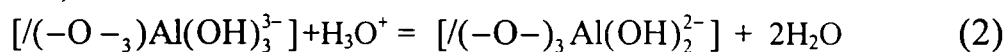
Chimismul procesului depinde de pH-ul fazei lichide cu care vine în contact zeolitul.

S-a arătat că la introducerea zeolitului în apă distilată pH-ul fazei lichide este $\approx 9,3$, ceea ce corespunde existenței pe suprafața zeolitului a speciilor oxo-hidroxi complecșilor de aluminiu: $[(\text{-O-})_3\text{Al}(\text{OH})_3^{3-}]$ și $[(\text{-O-})_3\text{Al}(\text{OH})_2^{2-}]$ (figura 11).

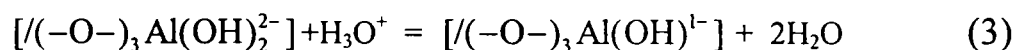
La pH > 9,3 are loc procesul:



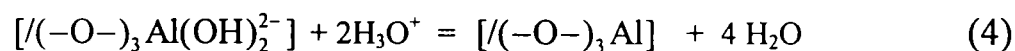
La pH = 9,3 – 8:



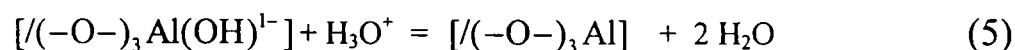
La pH = 8 – 7:



La pH = 7 – 5 se desăvârșește reacția (3) și are loc reacția:



respectiv:



La pH = 5 – 2 se desăvârșește procesul conform reacției (5), respectiv pe suprafața zeolitului se află specia $[(\text{-O-})_3\text{Al}]$.

4.3. COMPORTAMENTUL CHIMIC AL ZEOLITULUI CLINOPTILOLITIC ÎN SOLUȚIE 1M NaCl LA DIFERITE VALORI ALE pH-ULUI [171]

Este foarte important să se cunoască comportamentul chimic al zeolitului clinoptilolitic în contact cu soluții având valori diferite ale pH-ului.

În acest scop s-a studiat influența zeolitului natural adăugat în soluții de NaCl 1M asupra variației pH-ului inițial în timp.

4.3.1. Modul de lucru

Probele conținând 2 g zeolit de granulație 63-90 μm , au fost puse în contact cu câte 200 ml soluție NaCl 1M, la diferite valori inițiale ale pH-ului. Pentru stabilirea valorii inițiale a pH-ului s-au utilizat soluții de HCl 0,2n, respectiv NaOH 0,1n .

Probele au fost menținute sub agitare continuă, urmărindu-se variația în timp a pH-ului . Pentru agitare , s-a utilizat un agitator tip Degremont .

Determinarea pH-ului s-a realizat cu un pH-metru tip CAST SA .

4.3.2. pH-ul soluției

Datele experimentale privind variația în timp a pH-ului inițial al soluțiilor sunt redate în tabelul 15 și figurile 12 și 13.

Tabelul 15. Variația în timp a pH-ului inițial al soluțiilor 1M NaCl la tratarea cu zeolit natural, la 25°C.

Nr. crt.	Timp, min.	pH							
		2,00	3,00	4,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
1	0	2,00	3,00	4,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
2	5	2,23	4,13	6,18	7,90	7,75	8,42	8,75	9,80
3	10	2,25	4,41	6,50	7,95	7,65	8,30	8,60	9,77
4	15	2,28	4,54	6,70	7,80	7,60	8,27	8,50	9,75
5	20	2,30	4,63	6,75	7,70	7,53	8,19	8,45	9,74
6	25	2,33	4,76	6,82	7,65	7,45	8,16	8,40	9,73
7	30	2,37	4,88	6,85	7,50	7,40	8,05	8,25	9,72
8	40	2,38	4,98	6,90	7,40	7,35	7,97	7,88	9,68
9	50	2,40	5,10	6,95	7,32	7,25	7,90	7,65	9,64
10	65	2,41	5,10	6,98	7,25	7,20	7,80	7,60	9,62
11	80	2,43	5,14	7,00	7,20	7,15	7,70	7,55	9,54
12	110	2,45	5,23	7,00	7,20	7,10	7,40	7,52	9,40

Din aceste date rezultă că la tratarea soluțiilor cu zeolit natural are loc o variație în timp a pH-ului inițial tinzând către o valoare constantă.

În toate cazurile s-a constatat că, practic, pH-ul rămâne constant la un timp $\sigma \geq 80$ minute.

Soluțiile cu $\text{pH} \leq 4$ prezintă o creștere a pH-ului final (pH_f) în timp, acesta tinzând spre o valoare constantă.

Soluțiile cu $\text{pH} = 6 - 8$ se caracterizează printr-o creștere a pH-ului până la o valoare bine definită a timpului de contact după care pH-ul final se micșorează și tinde spre o valoare constantă.

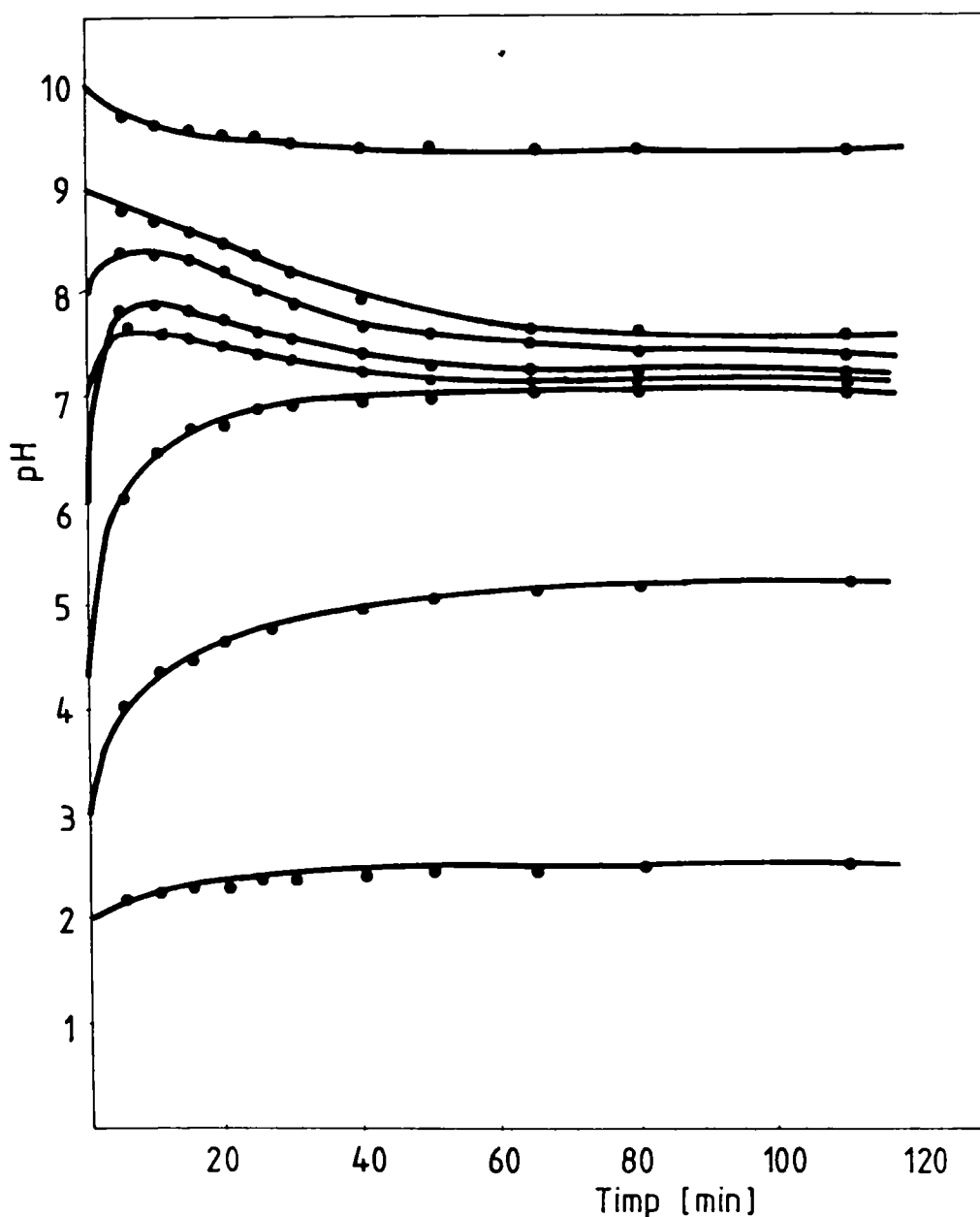


Figura 12. Variația în timp a pH-ului inițial al soluțiilor NaCl 1M la tratarea cu zeolit natural, la 25°C.

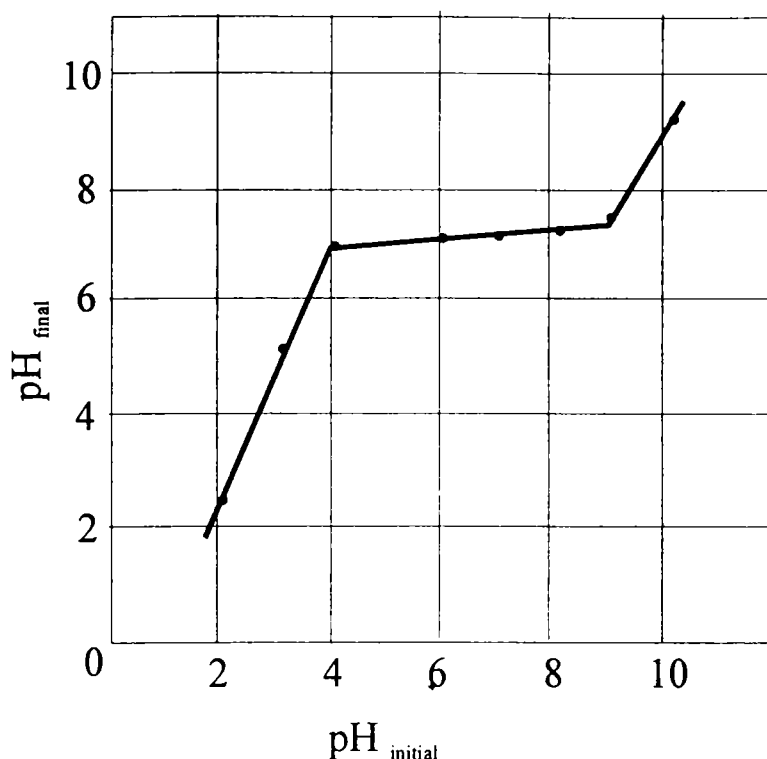


Figura 13. Dependența pH-ului final de pH-ul inițial al soluțiilor, după un timp de contact de 110 minute, la temperatura de 25°C.

Pentru soluțiile cu $\text{pH}_i \geq 9$, pH-ul final prezintă o scădere în timp tinzând spre o valoare constantă.

Între pH-ul final și pH-ul inițial al soluțiilor există o dependență bine definită (figura 13).

pH-ul final cunoaște o creștere pronunțată pentru soluțiile care au pH-ul inițial $\text{pH}_i \leq 4$, respectiv $\text{pH}_i \geq 9$.

Pentru domeniul de $\text{pH}_i = 4 - 9$, pH_f rămâne practic constant, $\text{pH}_f \cong 7$.

Variația pH-ului în timp este determinată de procesele de neutralizare care au loc.

În soluțiile acide, $\text{pH}_i < 7$, zeolitul se comportă ca acceptor de protoni, iar în soluțiile bazice, $\text{pH}_i > 7$, ca donor de protoni. Cu alte cuvinte zeolitul clinoptilolitic natural indigen are comportament chimic amfoter.

Creșterea pH-ului final pentru soluțiile cu $\text{pH}_i \leq 4$ (figura 13) se explică prin acceptarea parțială a protonilor din sistem de către zeolit.

Creșterea pH-ului final pentru soluțiile cu $\text{pH}_i \geq 9$ se explică prin aceea că protonii donați de zeolit neutralizează parțial ionii OH^- din soluție.

Pentru domeniul $\text{pH}_i = 4 - 7$ zeolitul acceptă în totalitate protonii existenți în sistem ($\text{pH}_f = 7$).

În domeniul de $\text{pH}_i = 7 - 9$ zeolitul donează protoni care neutralizează practic total OH^- din soluție ($\text{pH}_f = 7$).

Cele expuse mai sus sunt în concordanță cu unele date din literatură [34, 174, 177].

Unii cercetători consideră că interacțiunea zeolitului natural se referă la masa cristalină a acestuia, iar interacțiunea cu ionii hidroxil se referă la suprafața cristalelor [174, 177].

Prin urmare în cazul utilizării zeolitului netratat trebuie să ținem seama de comportarea chimică a acestuia în contact cu soluțiile la epurarea apelor reziduale sau a altor tipuri de ape.

CAPITOLUL V

STUDII ASUPRA ZEOLITULUI MANGANIZAT

În unele studii preliminare, s-a testat capacitatea zeolitului clinoptilolitic natural și modificat chimic în forma Z – H și Z – Na, de a reține ioni metalici din ape sintetice și din ape de adâncime.

S-au utilizat, în acest scop, ape sintetice cu conținut variabil de calciu, magneziu, fier, mangan sau amestecul acestora.

Rezultatele obținute [116-118], arată că atât zeolitul natural cât și cel modificat chimic realizează, într-o bună măsură îndepărtarea ionilor metalici conținuți în ape, printr-un proces de schimb ionic.

În cazul apelor de adâncime problema care se impune nu este eliminarea durtății (Ca^{2+} , Mg^{2+}), ci reținerea ionilor de fier și mangan.

De aceea, în studiile experimentale redade în cazul tezei s-a urmărit modificarea suprafeței zeolitului clinoptilolitic natural prin manganizare în vederea reținerii cu precădere a ionilor de fier și mangan.

5.1. OBȚINEREA ZEOLITULUI MANGANIZAT

5.1.1. Generalități

Procesul de obținere a zeolitului manganizat presupune mai multe etape [6, 7, 90]:

- tratarea zeolitului clinoptilolitic cu soluție HCl 2N;
- spălare;
- tratare cu soluție NaCl 2 N;
- spălare;
- tratare cu soluție MnCl_2 2 M;

- tratare cu soluție 5 g/l KMnO_4 ;
- spălare;
- uscare.

5.1.2. Modul de lucru [178]

O cantitate de 100 g zeolit clinoptilolitic natural de granulație 315 - 500 μm s-a introdus într-o soluție de HCl 2N în raport zeolit : soluție de 1 : 4.

Suspensia s-a agitat timp de 2 ore. Faza solidă, decantată, s-a spălat cu apă distilată până la pH neutru.

Zeolitul activat spălat s-a tratat cu o soluție de NaCl 2N cu pH = 10 la un raport zeolit : soluție de 1 : 4. Suspensia s-a agitat timp de 2 ore.

După decantare și filtrare zeolitul s-a spălat cu apă distilată până la pH = 7.

În continuare, zeolitul spălat s-a tratat cu o soluție MnCl_2 2M în raport zeolit : soluție de 1 : 4. Suspensia a fost agitată timp de 2 ore.

După decantare și filtrare zeolitul s-a tratat cu o soluție de 5 g/l KMnO_4 .

Suspensia a fost agitată timp de 3 ore.

Zeolitul filtrat s-a supus procesului de spălare până la dispariția totală a permanganatului. Zeolitul spălat s-a uscat în etuvă la 105°C, timp de 6 ore, fiind apoi ambalat. Produsul obținut este de culoare maro.

5.2. CARACTERIZAREA ZEOLITULUI MANGANIZAT

Zeolitul manganizat a fost supus unui studiu complex; microscopie optică studii RES, analiză chimică.

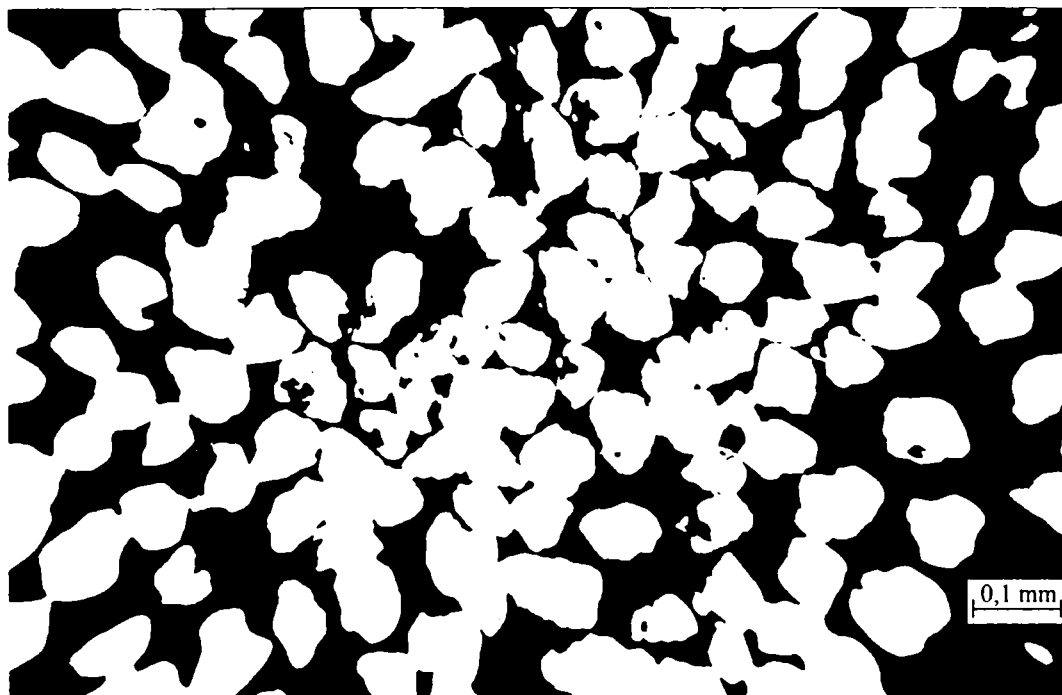
5.2.1. Microscopie optică

Probele de zeolit au fost supuse înainte și după manganizare unui studiu de microscopie optică. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 14.

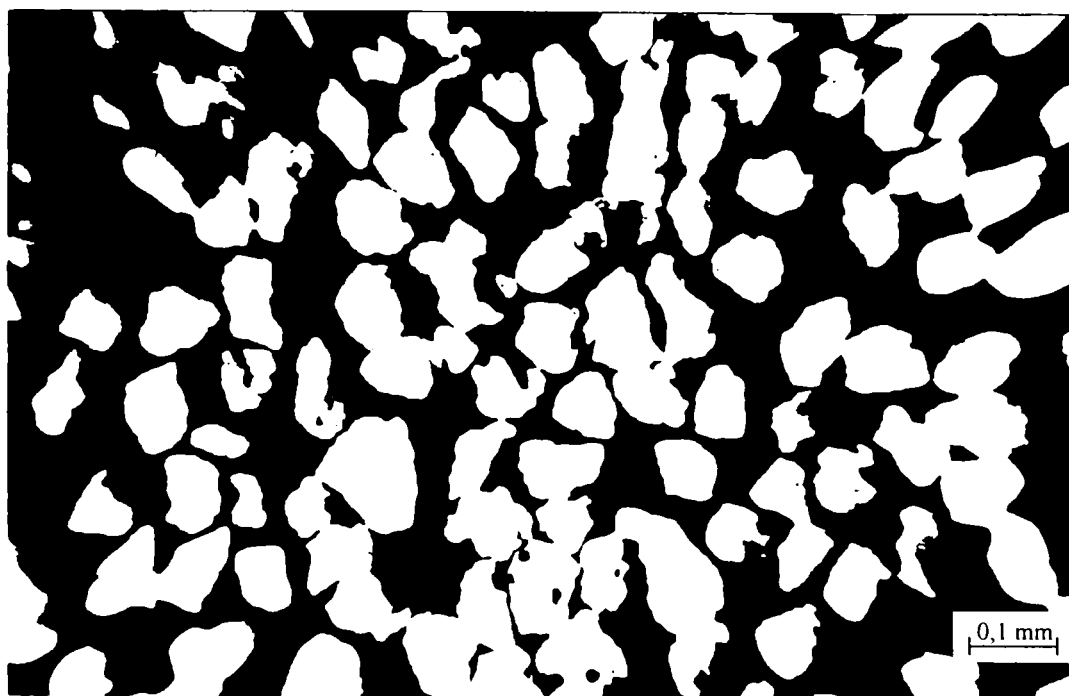
Comparând cele două microfotografii se constată că în procesul de manganizare zeolitul clinoptilolitic practic nu-și modifică forma.

Pe baza acestor microfotografii s-a stabilit că dimensiunea medie a particulelor de zeolit este cuprinsă între 400 - 410 μm înainte de manganizare și între 405 - 415 μm după manganizare.

Aceste microfotografii pun în evidență prezența bioxidului de mangan format pe suprafața granulelor de zeolit.



1



2

Figura 14. Microfotografiile obținute la microscopul optic înainte (1) și după (2) manganizare.

5.2.2. Studii RES

Spectru RES al zeolitului clinoptilolitic, înregistrat la temperatura camerei, prezintă două semnale largi $g_1 = 2,697$; $\Delta H = 469$ Gs și $g_2 = 2,304$; $\Delta H = 502$ Gs.

Acestea indică faptul că ionii de fier din compoziția zeolitului nu se găsesc în rețeaua formativă, substituiți izomorf, ci pot fi găsiți ca săruri precipitate în cavitățile zeolitice, asemănător clusterelor cu compoziție nedefinită (figura 15).

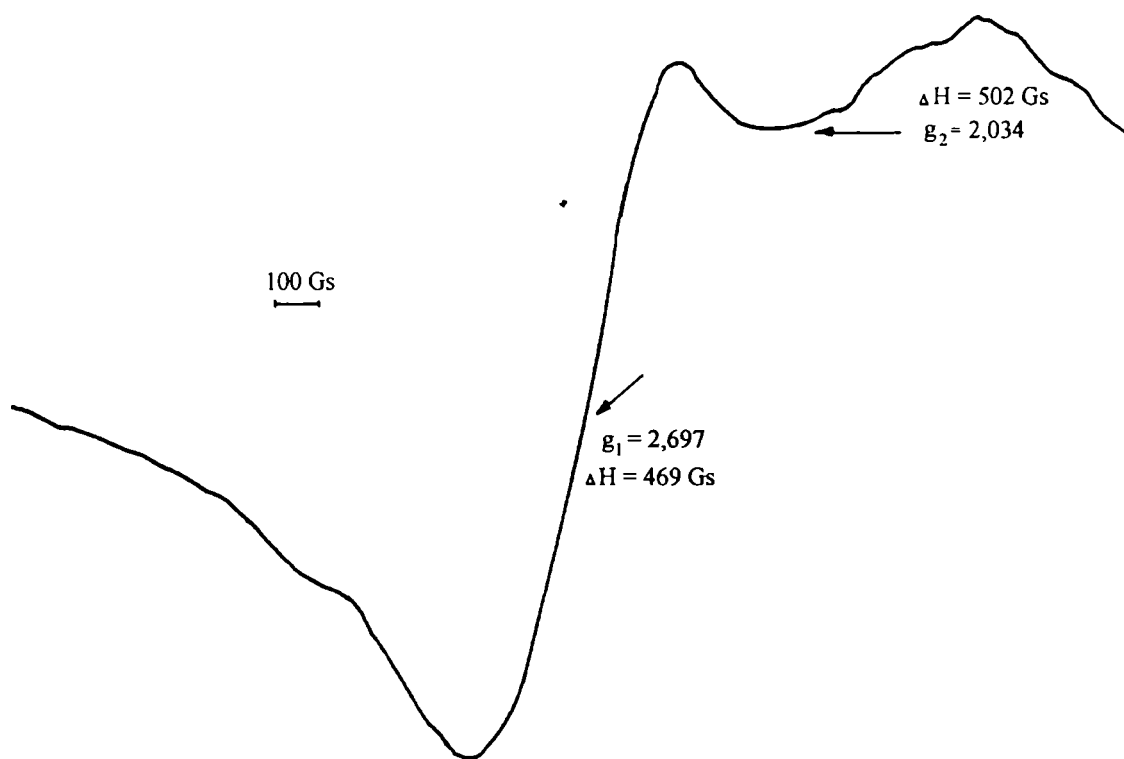


Figura 15. Spectrul RES al zeolitului clinoptiloliticului natural.

Semnalele RES pentru mostrele de zeolit modificat chimic prin tratare cu acid clorhidric confirmă îndepărtarea totală a sărurilor de fier precipitate în zeolit și a clusterelor cu fier.

Spectrul RES al zeolitului manganizat, înregistrat la temperatura camerei, este prezentat în figura 16.

Se poate observa că ionii de Mn^{2+} nu ocupă nodurile rețelei tetraedrice ci ei sunt coordinați octoedric atât cu o moleculă de apă cât și cu o moleculă de apă și două grupări hidroxil pe suprafața internă și externă a zeolitului (constanta hiperfină de cuplare: $A = 89$; $g = 1,954$; $\Delta H = 558$ Gs).

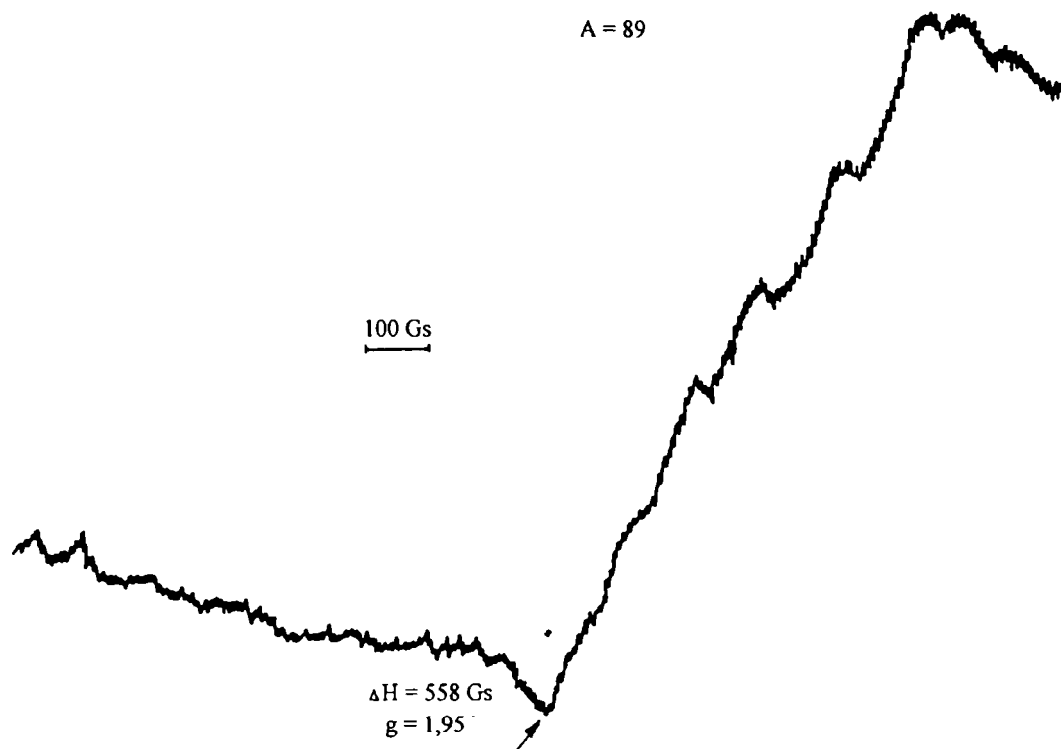


Figura 16. Spectrul RES al zeolitului clinoptilolitic natural manganizat.

5.2.3. Analiza chimică

Probele de zeolit manganizat au fost supuse analizei chimice determinându-se conținutul de Mn^{2+} înainte și după oxidarea cu $KMnO_4$.

Mn^{2+} a fost trecut în soluție prin contra schimb ionic cu soluție 1M KCl.

Manganul total din zeolitul manganizat s-a trecut în soluție prin tratarea acestuia cu soluție de acid clorhidric.

Conținutul în mangan a fost determinat prin metoda absorbției atomice.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 16.

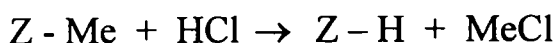
Tabelul 16. Conținutul mediu în mangan al zeolitului.

Conținutul în mangan, mg/g zeolit			
Mn^{2+} inițial	Mn^{2+} final	Mn^{4+} final	Mn total
7,50	2,10	9,00	11,10

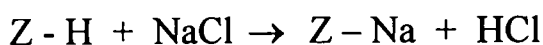
5.3. CHIMISMUL PROCESULUI DE MANGANIZARE

Chimismul procesului de manganizare a zeolitului natural poate fi următorul:

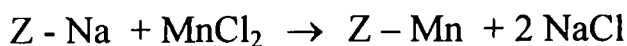
- tratare acidă



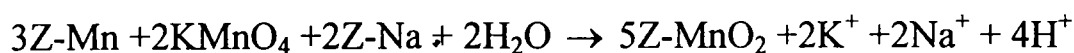
- tratare cu clorură de sodiu



- tratare cu clorură de mangan

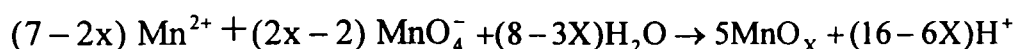


- tratare cu permanganat de potasiu



unde: $Me = Na^+, K^+, Ca^{2+}$

Procesul de manganizare a zeolitului poate fi exprimat prin reacția globală [6]:



unde: x - indicele mediu de oxidare a manganului.

Cu ajutorul relației:

$$\frac{7 - 2x}{5} = \frac{Mn_i^{2+} - Mn_t^{2+}}{Mn_t^{2+} - Mn_f^{2+}}$$

pe baza datelor experimentale s-a calculat valoarea lui x , care este 1,75, unde:

Mn_i^{2+} - conținutul inițial de Mn^{2+} în zeolit;

Mn_f^{2+} - conținutul final de Mn^{2+} în zeolit;

Mn_t^{2+} - conținutul total de $Mn^{2+} + Mn^{4+}$ în zeolit

Aceste date sunt în concordanță cu datele din literatură privind indicele mediu de oxidare x , a manganului [6].

Prin urmare în procesul de manganizare s-a obținut un zeolit manganizat, $(Z - MnO_2)$ cu un conținut de cca. 11 mg Mn/g zeolit și un indice mediu de oxidare ($x = 1,75$).

CAPITOLUL VI

STUDII PRIVIND UTILIZAREA ZEOLITULUI MANGANIZAT ÎN PROCESUL DE ELIMINARE A FIERULUI ȘI MANGANULUI DIN APE

Metodele uzuale de deferizare se bazează pe oxidarea compușilor solubili feroși, la compuși ferici insolubili, care sunt reținuți ulterior prin decantare și filtrare.

Prezența manganului în apele feruginoase impune utilizarea unor metode cu mare eficiență în eliminarea, atât a fierului, cât și a manganului, până la încadrarea în limitele impuse de STAS 9295-88, apei folosită în scop potabil ($0,05 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$, $0,1 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$), la ieșirea din stațiile de deferizare - demanganizare.

Una din aceste metode se bazează pe utilizarea zeolitului clinoptilolitic manganizat [6, 7, 179, 180].

Cercetările experimentale, redate în acest capitol, au vizat testarea comparativă a zeolitului manganizat și a zeolitului clinoptilolitic activat chimic în forma sodiu în procesul de eliminare a fierului și manganului, respectiv de eliminare concomitentă a fierului și manganului din ape.

6.1. STUDII PE APE SINTETICE

În cazul studiilor pe ape sintetice s-a investigat capacitatea de reținere pe cele două tipuri de material zeolitic, a fierului și/sau manganului, în funcție de concentrația acestora în influent.

6.1.1. Modul de lucru

Studiile s-au efectuat în regim dinamic pe coloane de sticlă închise, cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 200 mm, echipate cu câte 4 grame material zeolitic.

Ca material zeolitic s-a folosit zeolit clinoptilolitic manganizat (Z - MnO_2) [181], și zeolit clinoptilolitic activat în forma sodiu (Z - Na) [62], de granulație 315 -500 μm .

În determinări s-au utilizat ape sintetice cu conținut diferit de Fe^{2+} și Mn^{2+} .

Ca sursă de Fe^{2+} s-a utilizat $FeSO_4$ p.a, respectiv pentru Mn^{2+} soluție etalon de Mn^{2+} .

S-a lucrat cu o încărcare specifică de 20 $m^3/m^3 \cdot h$, corespunzătoare unui debit de alimentare de 1,4 cm^3/min .

În timpul ciclului de funcționare s-a menținut un nivel constant al influentului (30 mm) deasupra stratului de zeolit.

Probe de efluent de câte 0,4 dm^3 au fost prelevate și analizate, determinându-se concentrația ionilor Fe^{2+} , respectiv Mn^{2+} .

Conținutul de fier și mangan s-a determinat prin metoda spectrofotometrică de absorbție atomică.

6.1.2. Studiul procesului de reținere a fierului pe zeolit

În tabelul 17 și figura 17 sunt prezentate rezultatele experimentale privind reținerea fierului pe zeolit în forma sodiu (Z-Na) la diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

În tabelul 18 și figura 18 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pe zeolit manganizat (Z- MnO_2) pentru aceleași concentrații ale fierului în influent.

Prelucrarea datelor experimentale din tabelele 17 și 18 a permis determinarea cantității de fier reținută pe cele două tipuri de zeolit (tabelele 19 și 20) din influent la diferite concentrații.

Dinamica reținerii fierului în cele două situații este sugestiv prezentată în figurile 19 și 20.

Tabelul 17. Dependența concentrației reziduale a ionului Fe^{2+} de volumul specific de influent pentru diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent, în cazul Z-Na.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm ³ / g zeolit]	Concentrația Fe^{2+} în efluent [mg / dm ³]		
		1 mg Fe^{2+} /dm ³	3 mg Fe^{2+} /dm ³	5 mg Fe^{2+} /dm ³
1	0,10	0,00	0,00	0,00
2	0,20	0,00	0,00	0,10
3	0,30	0,00	0,00	0,15
4	0,40	0,00	0,08	0,20
5	0,50	0,00	0,13	0,25
6	0,60	0,06	0,20	0,40
7	0,70	0,11	0,25	0,60
8	0,80	0,14	0,35	1,10
9	0,90	0,20	0,40	1,60
10	1,00	0,25	0,60	2,00
11	1,10	0,35	0,80	2,50
12	1,20	0,55	1,20	3,00
13	1,30	0,80	1,70	3,80
14	1,40	1,00	2,40	4,50
15	1,50	-	3,00	5,00

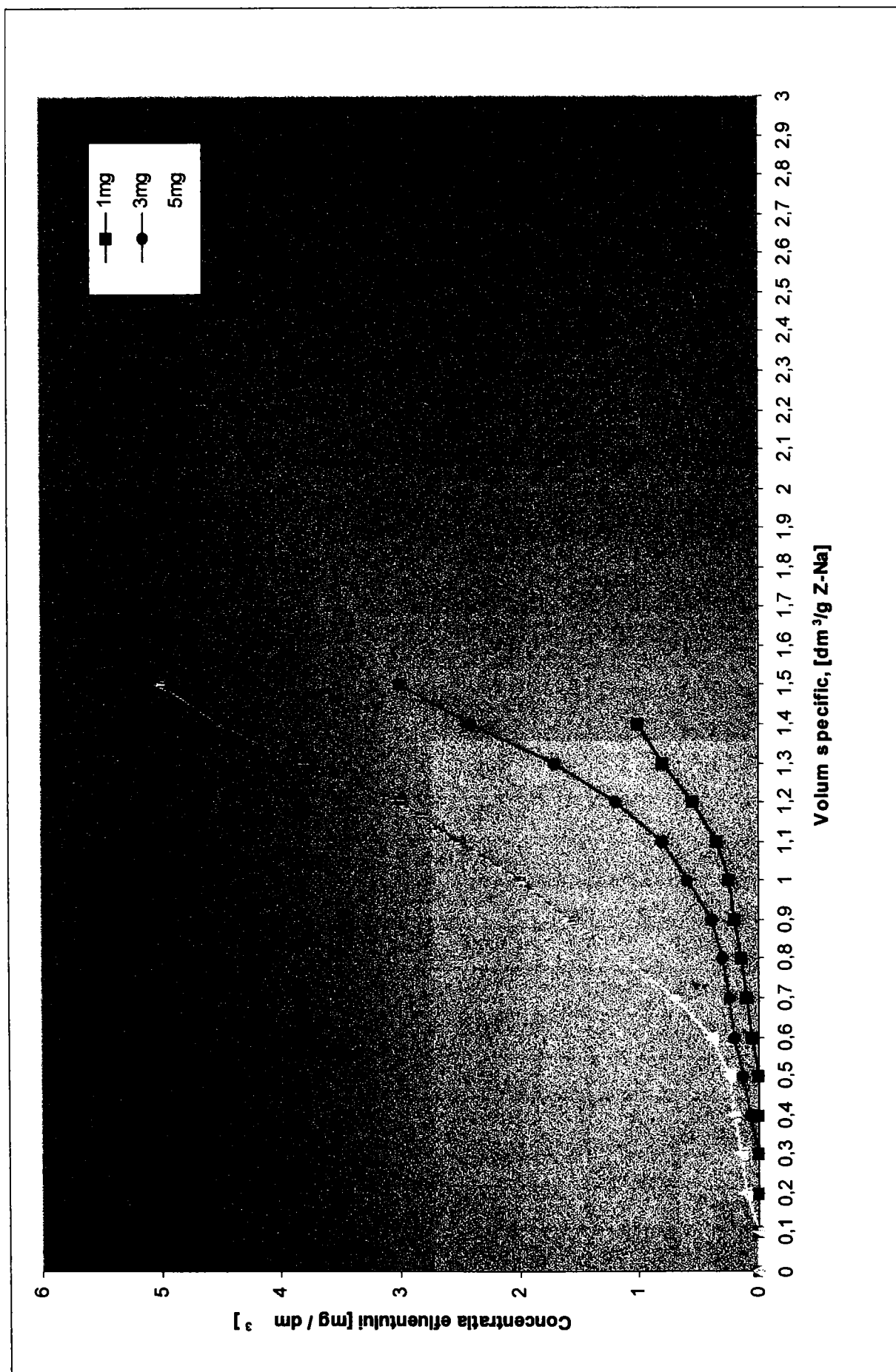


Figura 17. Dependența concentrației reziduale a Fe^{2+} de volumul specific de influent la concentrații diferite ale Fe^{2+} în influent, pentru Z-Na.

Tabelul 18. Dependența concentrației reziduale a ionului Fe^{2+} de volumul specific de influent pentru diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent, în cazul Z- MnO_2 .

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3 / g zeolit]	Concentrația Fe^{2+} în efluent [mg / dm^3]		
		1 $\text{mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$	3 $\text{mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$	5 $\text{mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$
1	0,10	0,00	0,00	0,00
2	0,20	0,00	0,00	0,00
3	0,30	0,00	0,00	0,00
4	0,40	0,00	0,00	0,00
5	0,50	0,00	0,00	0,00
6	0,60	0,00	0,00	0,00
7	0,70	0,00	0,00	0,00
8	0,80	0,00	0,00	0,00
9	0,90	0,00	0,00	0,00
10	1,00	0,00	0,00	0,00
11	1,10	0,00	0,00	0,00
12	1,20	0,00	0,00	0,00
13	1,30	0,00	0,00	0,10
14	1,40	0,00	0,10	0,20
15	1,50	0,00	0,14	0,25
16	1,60	0,00	0,20	0,30
17	1,70	0,00	0,25	0,40
18	1,80	0,00	0,30	0,50
19	1,90	0,00	0,40	0,60
20	2,00	0,00	0,50	0,80
21	2,10	0,00	0,60	1,15
22	2,20	0,06	0,70	1,80
23	2,30	0,10	0,85	2,50
24	2,40	0,14	1,00	3,20
25	2,50	0,17	1,35	4,20
26	2,60	0,22	1,80	5,00
27	2,70	0,35	2,30	
28	2,80	0,55	3,00	
29	2,90	0,80		
30	3,0	1,00		

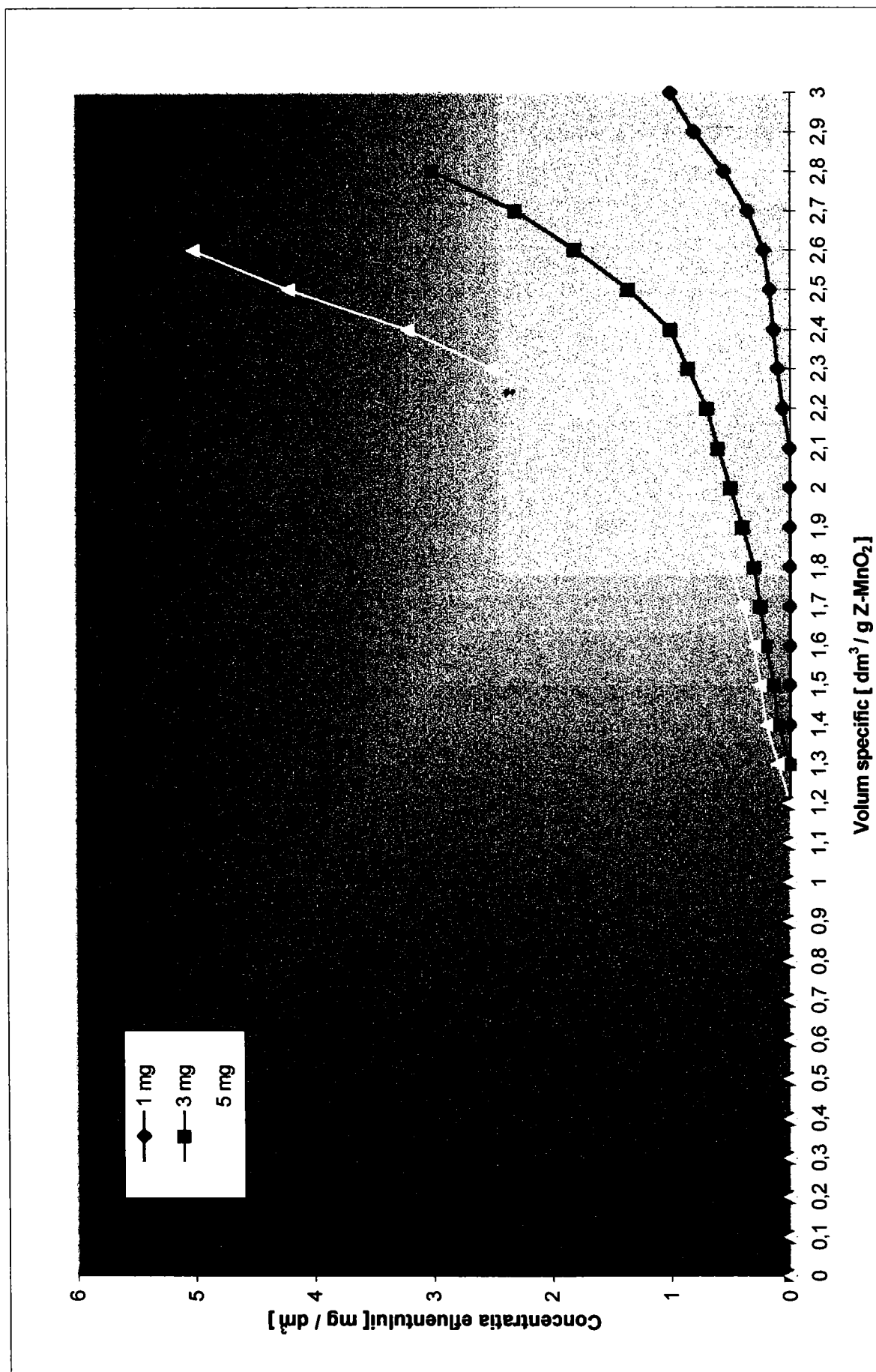


Figura 18. Dependența concentrației reziduale a Fe^{2+} de volumul specific de influent la concentrații diferite ale Fe^{2+} în influent, pentru Z-MnO₂

Tabelul 19. Dependența cantității de Fe^{2+} reținut pe Z-Na, de volumul specific de influent, la diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm ³ /g zeolit]	Cantitatea de Fe^{2+} reținut [mg / g zeolit]					
		1 mg Fe^{2+} / dm ³		3 mg Fe^{2+} / dm ³		5 mg Fe^{2+} / dm ³	
		Individual	Cumulat	Individual	Cumulat	Individual	Cumulat
1	0,10	0,100	0,100	0,300	0,300	0,500	0,500
2	0,20	0,100	0,200	0,300	0,600	0,490	0,990
3	0,30	0,100	0,300	0,300	0,900	0,485	1,475
4	0,40	0,100	0,400	0,292	1,192	0,480	1,955
5	0,50	0,100	0,500	0,287	1,479	0,475	2,430
6	0,60	0,094	0,594	0,280	1,759	0,460	2,890
7	0,70	0,090	0,684	0,275	2,034	0,440	3,330
8	0,80	0,086	0,770	0,265	2,299	0,390	3,720
9	0,90	0,080	0,850	0,260	2,559	0,340	4,060
10	1,00	0,075	0,925	0,240	2,799	0,300	4,360
11	1,10	0,065	0,990	0,220	3,019	0,250	4,610
12	1,20	0,045	1,035	0,180	3,199	0,200	4,810
13	1,30	0,020	1,055	0,130	3,329	0,120	4,930
14	1,40	0,000	1,055	0,060	3,389	0,050	4,980
15	1,50			0,000	3,389	0,000	4,980

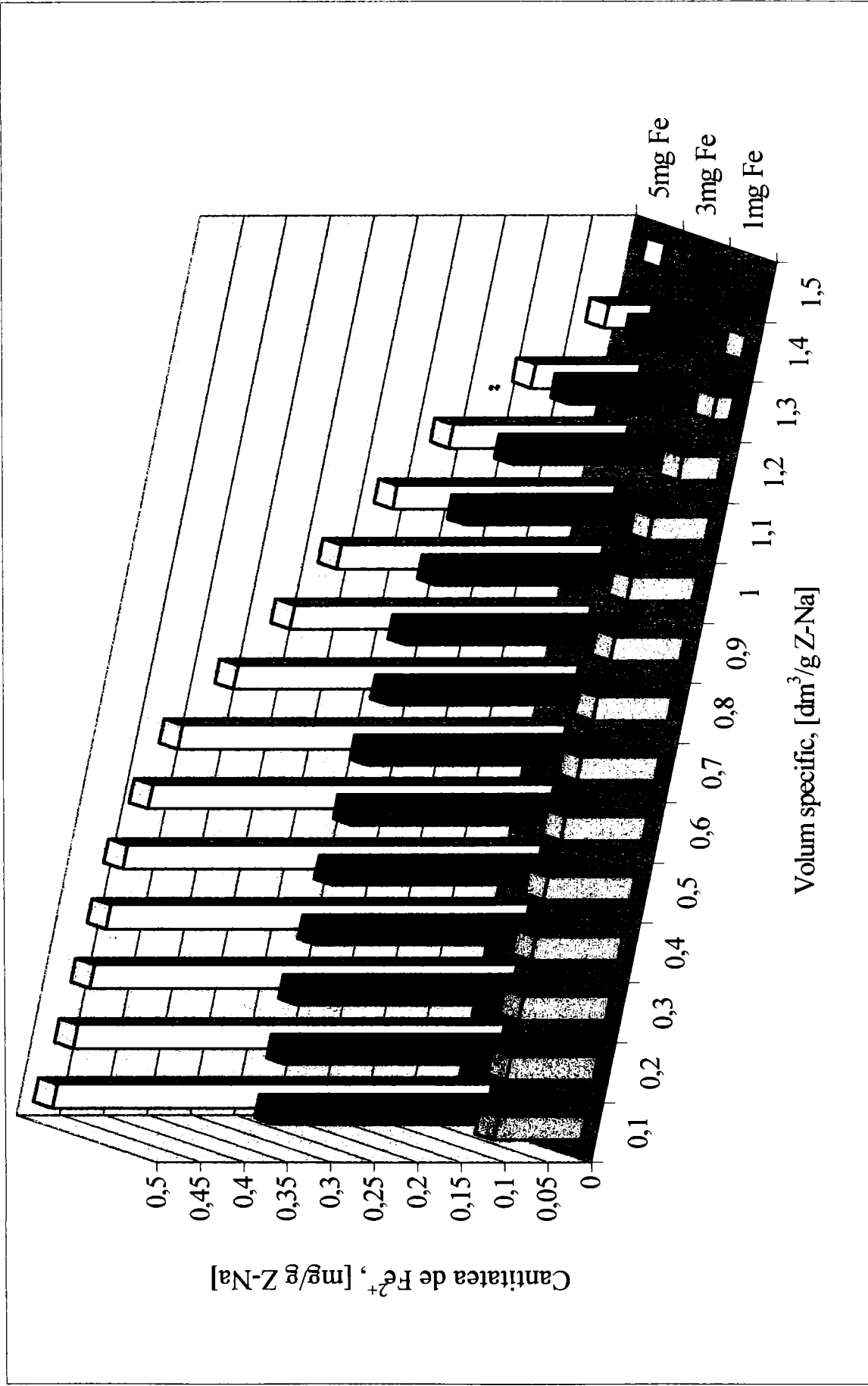


Figura 19. Dependenta cantitatii de Fe^{2+} , reținut pe Z-Na, de volumul specific de influent la diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

Tabelul 20. Dependența cantității de Fe^{2+} reținut pe Z- MnO_2 , de volumul specific de influent, la diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3/g zeolit]	Cantitatea de Fe^{2+} reținut [mg / g zeolit]					
		1 mg $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$		3 mg $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$		5 mg $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$	
		Individual	Cumulat	Individual	Cumulat	Individual	Cumulat
1	0,10	0,100	0,100	0,300	0,300	0,500	0,500
2	0,20	0,100	0,200	0,300	0,600	0,500	1,000
3	0,30	0,100	0,300	0,300	0,900	0,500	1,500
4	0,40	0,100	0,400	0,300	1,200	0,500	2,000
5	0,50	0,100	0,500	0,300	1,500	0,500	2,500
6	0,60	0,100	0,600	0,300	1,800	0,500	3,000
7	0,70	0,100	0,700	0,300	2,100	0,500	3,500
8	0,80	0,100	0,800	0,300	2,400	0,500	4,000
9	0,90	0,100	0,900	0,300	2,700	0,500	4,500
10	1,00	0,100	1,000	0,300	3,000	0,500	5,000
11	1,10	0,100	1,100	0,300	3,300	0,500	5,500
12	1,20	0,100	1,200	0,300	3,600	0,500	6,000
13	1,30	0,100	1,300	0,300	3,900	0,490	6,490
14	1,40	0,100	1,400	0,290	4,190	0,480	6,970
15	1,50	0,100	1,500	0,286	4,476	0,475	7,445
16	1,60	0,100	1,600	0,280	4,756	0,470	7,915
17	1,70	0,100	1,700	0,275	5,031	0,460	8,375
18	1,80	0,100	1,800	0,270	5,301	0,450	8,825
19	1,90	0,100	1,900	0,260	5,561	0,440	9,265
20	2,00	0,100	2,000	0,250	5,811	0,420	9,685
21	2,10	0,100	2,100	0,240	6,051	0,385	10,070
22	2,20	0,096	2,196	0,230	6,281	0,320	10,390
23	2,30	0,090	2,286	0,215	6,496	0,250	10,640
24	2,40	0,086	2,372	0,200	6,696	0,180	10,820
25	2,50	0,083	2,455	0,165	6,861	0,080	10,900
26	2,60	0,078	2,533	0,120	6,981	0,000	10,900
27	2,70	0,065	2,598	0,070	7,051		
28	2,80	0,045	2,643	0,000	7,051		
29	2,90	0,020	2,663				
30	3,00	0,00	2,663				

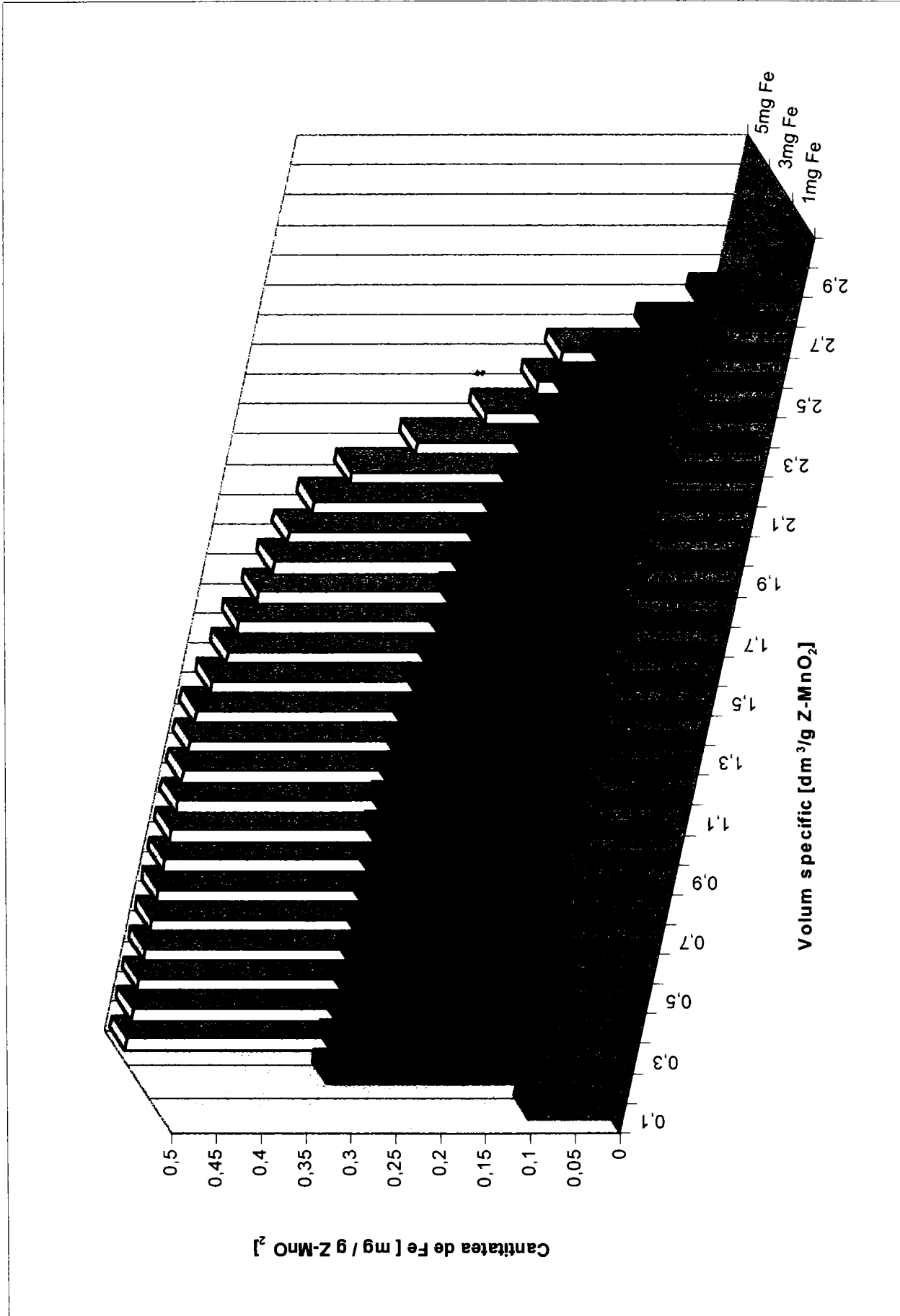


Figura 20. Dependența cantității de Fe^{2+} , reținut pe Z-MnO_2 , de volumul specific de influent la diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

Cantitatea totală de fier reținută pe cele două tipuri de zeolit funcție de concentrațiile inițiale ale influentului este prezentată în tabelul 21 și figura 21.

Tabelul 21. Capacitatea de reținere a Fe^{2+} pe Z - Na și Z - MnO_2 , pentru diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

Nr. crt.	Concentrația Fe^{2+} [mg/dm ³]	Capacitatea de reținere, [mg/g zeolit]	
		Z - Na	Z - MnO_2
1	1	1,06	2,66
2	3	3,90	7,05
3	5	4,98	10,90

Din analiza diagramelor prezentate în figurile 17 și 18 rezultă că valoarea punctului de străpungere (aparitia ionului Fe^{2+} în efluent) depinde de concentrația influentului și de tipul zeolitului utilizat, eficiența de reținere a fierului fiind mai mare pe Z- MnO_2 .

Aceste concluzii sunt și mai sugesiv ilustrate în figura 22.

Din figurile 19 și 20 se constată o diminuare în timp a capacității de reținere, indiferent de concentrația inițială, ce poate fi explicată prin epuizarea capacității de schimb ionic (în cazul Z-Na), respectiv prin scăderea capacității oxidante a stratului de MnO_2 și acumulării de oxizi de fier insolubili, care sunt reținuți în masa zeolitică îmbăcșind-o (în cazul Z- MnO_2).

Acțiunea oxidantă a MnO_2 este dovedită pe de o parte de decolorarea granulelor de zeolit manganizat, observată în timpul ciclului de funcționare, iar pe de altă parte de formarea hidroxidului feric la suprafața stratului, ce a putut fi identificat, după dizolvare, cu ajutorul unor procedee standard de analiză calitativă a fierului.

Cantitatea totală de fier reținută pe Z- MnO_2 este de aproximativ două ori mai mare decât cea reținută pe Z-Na în toate cele trei situații (figura 21).

Explicația ar putea fi aceea că pe Z-Na fierul se reține numai prin schimb ionic, în timp ce pe Z- MnO_2 , procesul de reținere este rezultatul combinat al schimbului ionic cu cel al oxidării fierului de către MnO_2 și reținerii prin filtrare în stratul de zeolit a formelor oxohidroxi ale fierului.

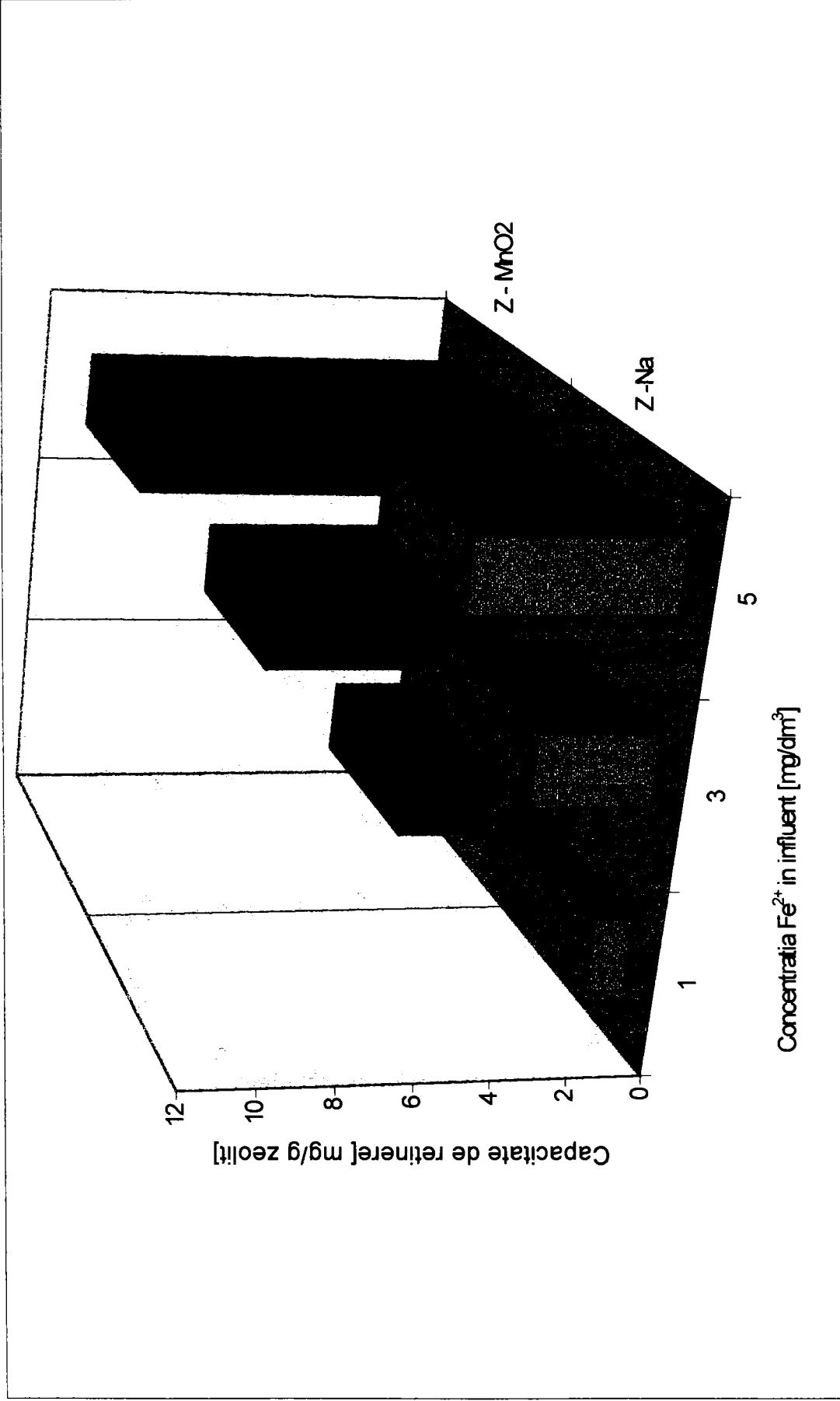


Figura 21. Capacitatea de reținere a Fe²⁺ pe Z -Na și Z- MnO₂ la diferite concentrații ale Fe²⁺ în influent.

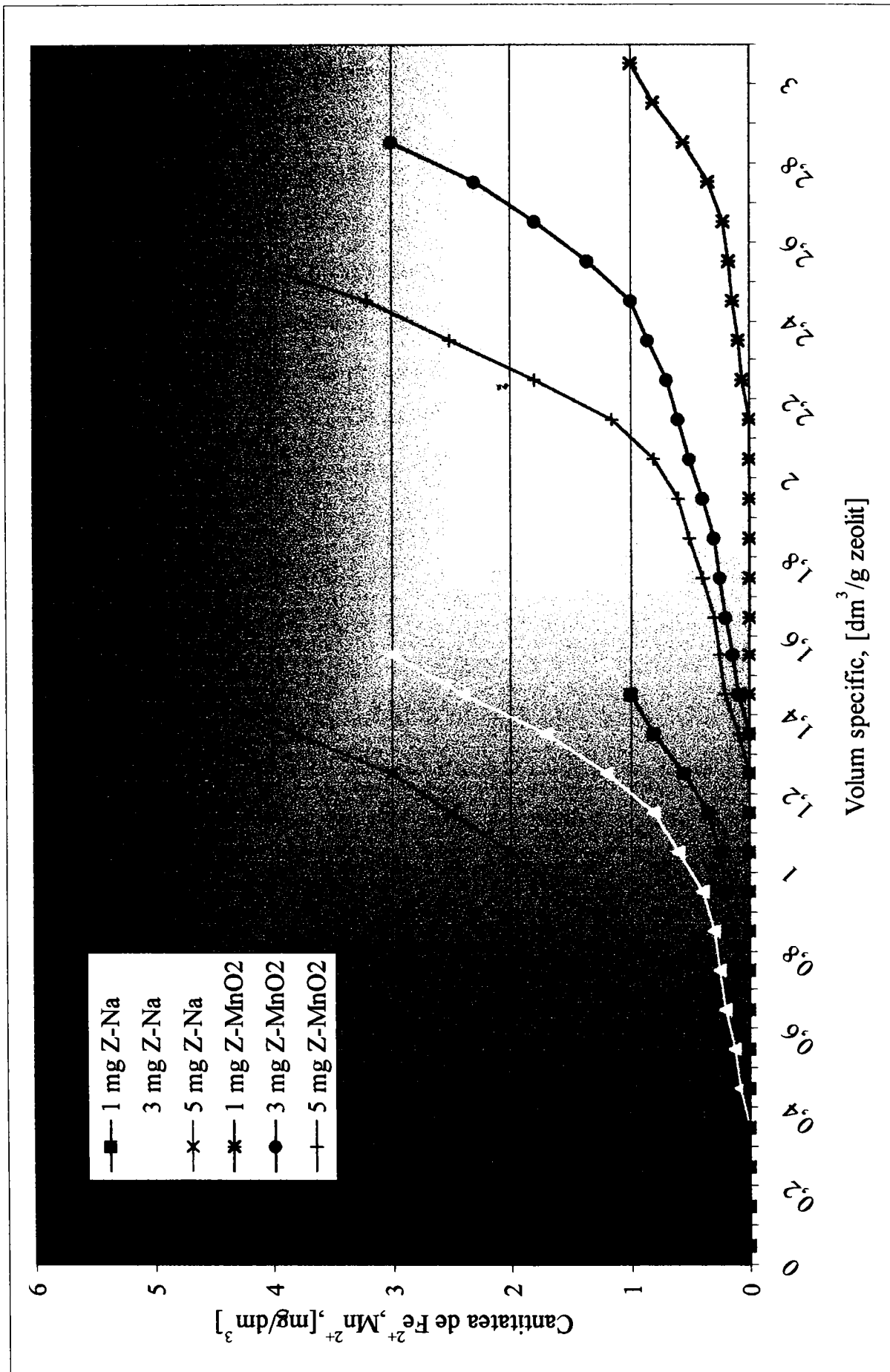


Figura 22. Dependența concentrației reziduale a Fe^{2+} , de volumul specific de influent, La diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

6.1.3. Studiul procesului de reținere a manganului pe zeolit

Datele experimentale obținute în procesul de demanganizare a apelor cu conținut variabil de mangan, sunt prezentate pentru zeolitul în forma Z-Na în tabelul 22 și figura 23, respectiv pentru zeolitul în forma Z-MnO₂ în tabelul 23 și figura 24.

Aceste date au permis calculul cantității de mangan reținută pe Z – Na (tabelul 24 și figura 25), respectiv pe Z – MnO₂ (tabelul 25 și figura 26).

Cantitatea totală de mangan reținută pe cele două tipuri de zeolit, funcție de concentrația influentului, este redată în tabelul 26 și figura 27.

Reținerea manganului pe Z-Na (figura 23) se realizează, ca și în cazul fierului, tot printr-un proces de schimb ionic.

Din alura curbelor (figura 28) rezultă că străpungerea coloanei depinde de concentrația manganului în influent și este cu atât mai rapidă cu cât aceasta este mai mare.

Reținerea manganului pe zeolit manganizat se realizează printr-un proces complex de schimb ionic și de oxidare a manganului bivalent de către bioxidul de mangan, cu formarea unor oxizi insolubili.

Pentru aceeași concentrație a manganului în influent străpungerea coloanei de zeolit în cazul Z – MnO₂ se realizează la un timp mai mic decât în cazul Z – Na.

Așa cum reiese din figurile 23 și 24, pentru concentrații mici de mangan (1 mg/dm³, concentrație frecvent întâlnită în cazul apelor de adâncime) atât Z – Na, cât și Z – MnO₂, prezintă o eficiență ridicată de eliminare.

Ca urmare se poate trage concluzia că zeolitul clinoptilolitic, modificat chimic, poate fi utilizat pentru eliminarea cu eficiență ridicată a manganului din apele de adâncime.

Tabelul 22. Dependența concentrației reziduale a ionului Mn^{2+} de volumul specific de influent pentru diferite concentrații ale Mn^{2+} în influent, în cazul Z-Na.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm ³ /g zeolit]	Concentrația Mn^{2+} în efluent [mg/dm ³]		
		1mg Fe ²⁺ /dm ³	3mg Fe ²⁺ /dm ³	5mg Fe ²⁺ /dm ³
1	0,10	0,00	0,00	0,00
2	0,20	0,00	0,00	0,10
3	0,30	0,00	0,00	0,30
4	0,40	0,00	0,03	0,50
5	0,50	0,00	0,08	0,90
6	0,60	0,00	0,15	1,60
7	0,70	0,00	0,30	2,30
8	0,80	0,00	0,60	3,50
9	0,90	0,00	1,00	4,70
10	1,00	0,00	1,60	5,00
11	1,10	0,00	2,35	
12	1,20	0,00	3,00	
13	1,30	0,00		
14	1,40	0,00		
15	1,50	0,00		
16	1,60	0,03		
17	1,70	0,04		
18	1,80	0,06		
19	1,90	0,08		
20	2,00	0,10		
21	2,10	0,15		
22	2,20	0,20		
23	2,30	0,35		
24	2,40	0,50		
25	2,50	0,65		
26	2,60	0,80		
27	2,70	0,90		
28	2,80	1,00		

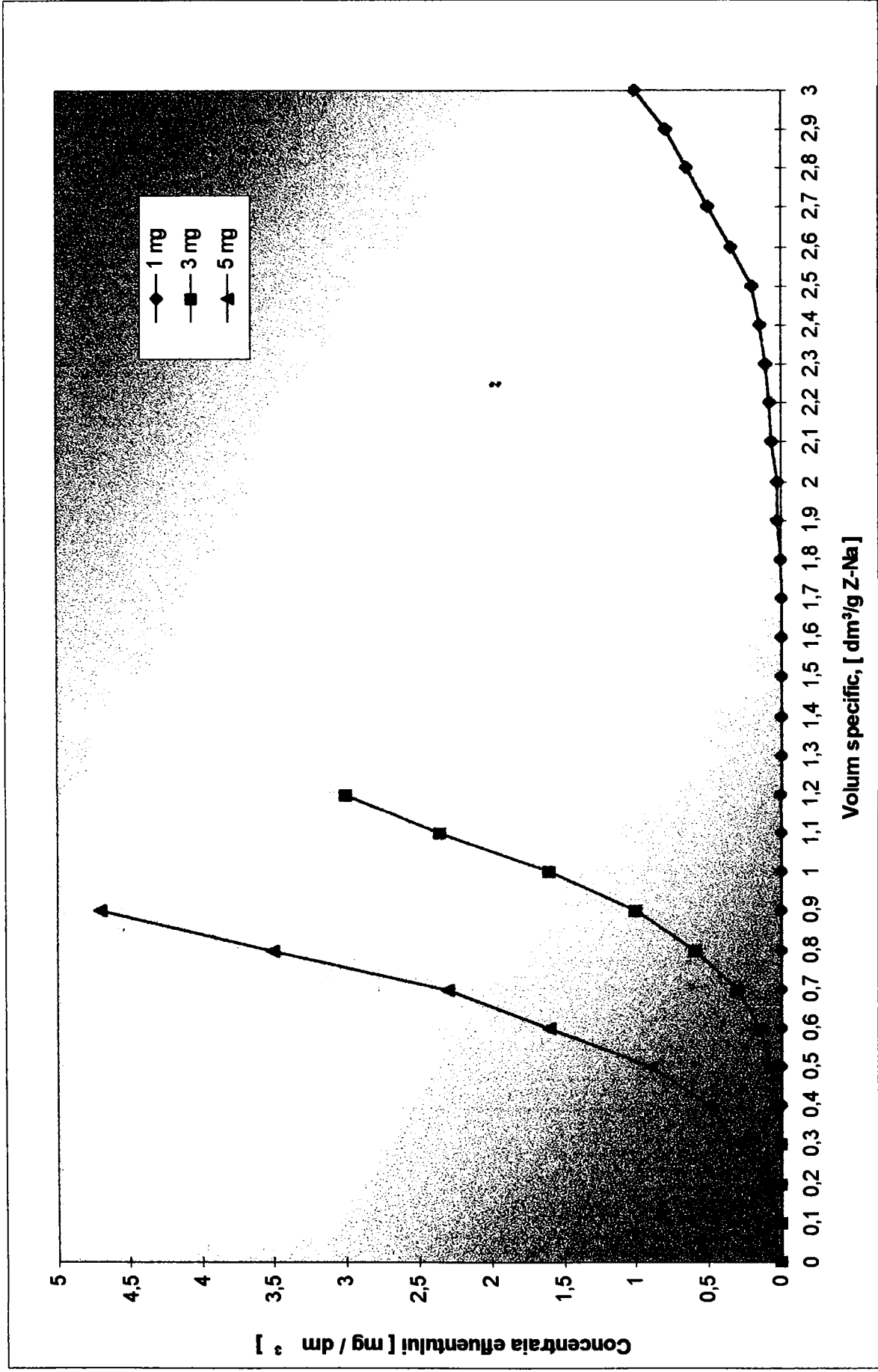


Figura 23. Dependența concentrației reziduale a Mn²⁺ de volumul specific de influent la concentrații diferite ale Mn²⁺ în influent, pentru Z-Na.

Tabelul 23. Dependența concentrației reziduale a ionului Mn^{2+} de volumul specific de influent pentru diferite concentrații ale Mn^{2+} în influent, în cazul Z- MnO_2 .

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3/g zeolit]	Concentrația Mn^{2+} în efluent [mg/dm^3]		
		1mg Fe^{2+}/dm^3	3mg Fe^{2+}/dm^3	5mg Fe^{2+}/dm^3
1	0,10	0,00	0,00	0,10
2	0,20	0,00	0,03	0,40
3	0,30	0,00	0,08	0,70
4	0,40	0,00	0,20	1,05
5	0,50	0,00	0,40	1,30
6	0,60	0,00	0,60	1,55
7	0,70	0,00	0,70	1,80
8	0,80	0,00	0,90	2,05
9	0,90	0,00	1,00	2,30
10	1,00	0,00	1,15	2,55
11	1,10	0,00	1,25	2,80
12	1,20	0,00	1,40	3,05
13	1,30	0,00	1,50	3,30
14	1,40	0,00	1,60	3,55
15	1,50	0,00	1,75	3,80
16	1,60	0,00	1,90	4,10
17	1,70	0,00	2,00	4,30
18	1,80	0,03	2,10	4,60
19	1,90	0,04	2,25	4,85
20	2,00	0,06	2,40	5,00
21	2,10	0,07	2,50	
22	2,20	0,08	2,60	
23	2,30	0,12	2,75	
24	2,40	0,20	2,90	
25	2,50	0,30	3,00	
26	2,60	0,38		
27	2,70	0,45		
28	2,80	0,60		
29	2,90	0,70		
30	3,00	0,90		
31	3,10	1,00		

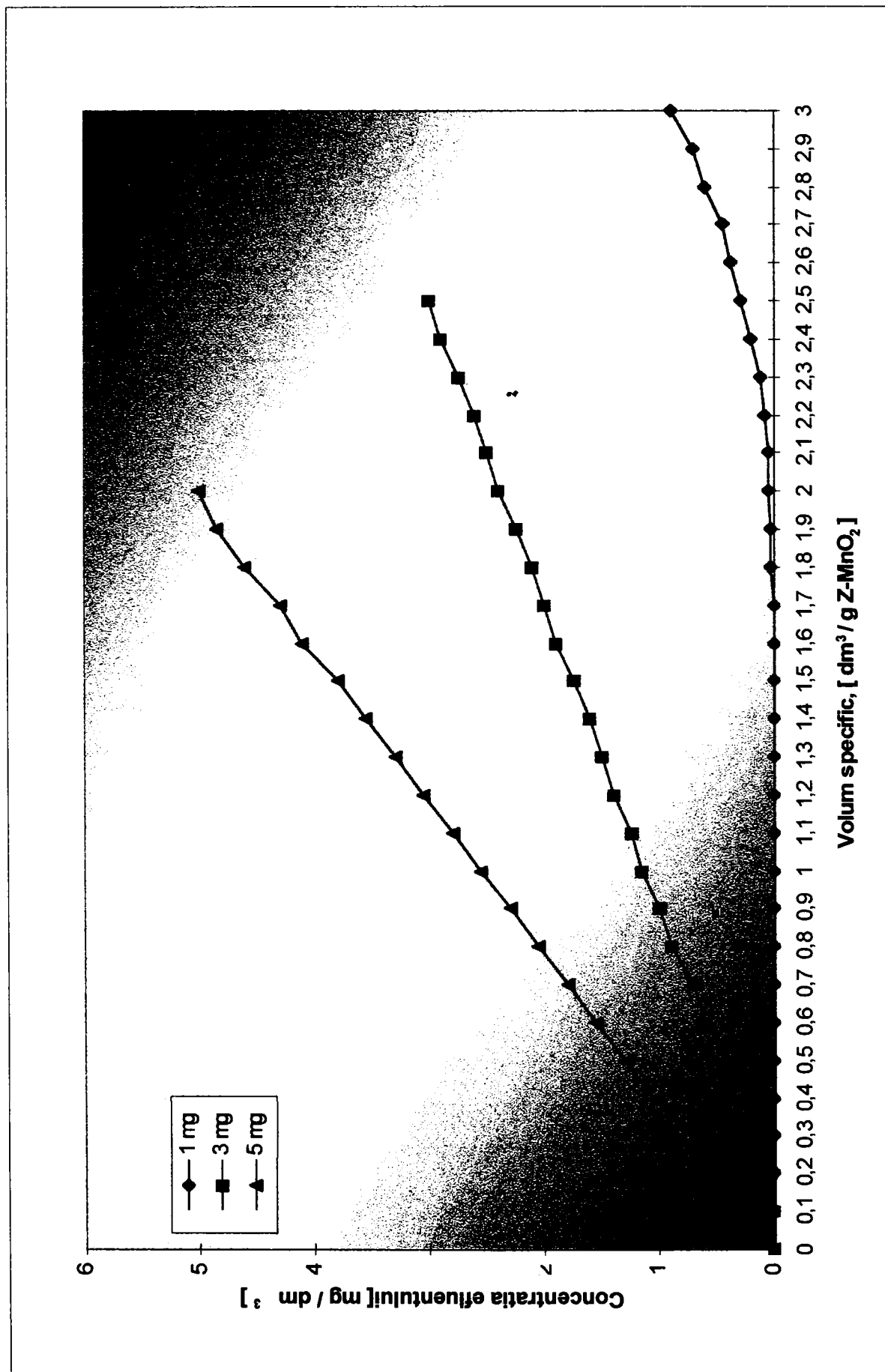


Figura 24. Dependența concentrației reziduale a Mn^{2+} de volumul specific de influent la concentrații diferite ale Mn^{2+} în influent, pentru Z-MnO₂.

Tabelul 24. Dependența cantității de Mn^{2+} reținut pe Z-Na, de volumul specific de influent, la diferite concentrații ale Mn^{2+} în influent.

Nr. crt.	Volum Specific de influent [dm ³ /g zeolit]	Cantitatea de Mn^{2+} reținut [mg / g zeolit]					
		1 mg Mn^{2+} / dm ³		3 mg Mn^{2+} / dm ³		5 mg Mn^{2+} / dm ³	
		Individual	Cumulat	Individual	Cumulat	Individual	Cumulat
1	0,10	0,100	0,100	0,300	0,300	0,500	0,500
2	0,20	0,100	0,200	0,300	0,600	0,490	0,990
3	0,30	0,100	0,300	0,300	0,900	0,470	1,460
4	0,40	0,100	0,400	0,297	1,197	0,450	1,910
5	0,50	0,100	0,500	0,292	1,489	0,410	2,320
6	0,60	0,100	0,600	0,285	1,774	0,340	2,600
7	0,70	0,100	0,700	0,270	2,044	0,270	2,870
8	0,80	0,100	0,800	0,240	2,284	0,150	3,020
9	0,90	0,100	0,900	0,200	2,484	0,030	3,050
10	1,00	0,100	1,000	0,140	2,624		3,050
11	1,10	0,100	1,100	0,065	2,689		
12	1,20	0,100	1,200	0,015	2,704		
13	1,30	0,100	1,300	0,000	2,704		
14	1,40	0,100	1,400				
15	1,50	0,100	1,500				
16	1,60	0,097	1,597				
17	1,70	0,096	1,693				
18	1,80	0,094	1,787				
19	1,90	0,092	1,879				
20	2,00	0,090	1,969				
21	2,10	0,085	2,054				
22	2,20	0,080	2,134				
23	2,30	0,065	2,169				
24	2,40	0,050	2,219				
25	2,50	0,035	2,254				
26	2,60	0,020	2,274				
27	2,70	0,010	2,284				
28	2,80	0,000	2,284				

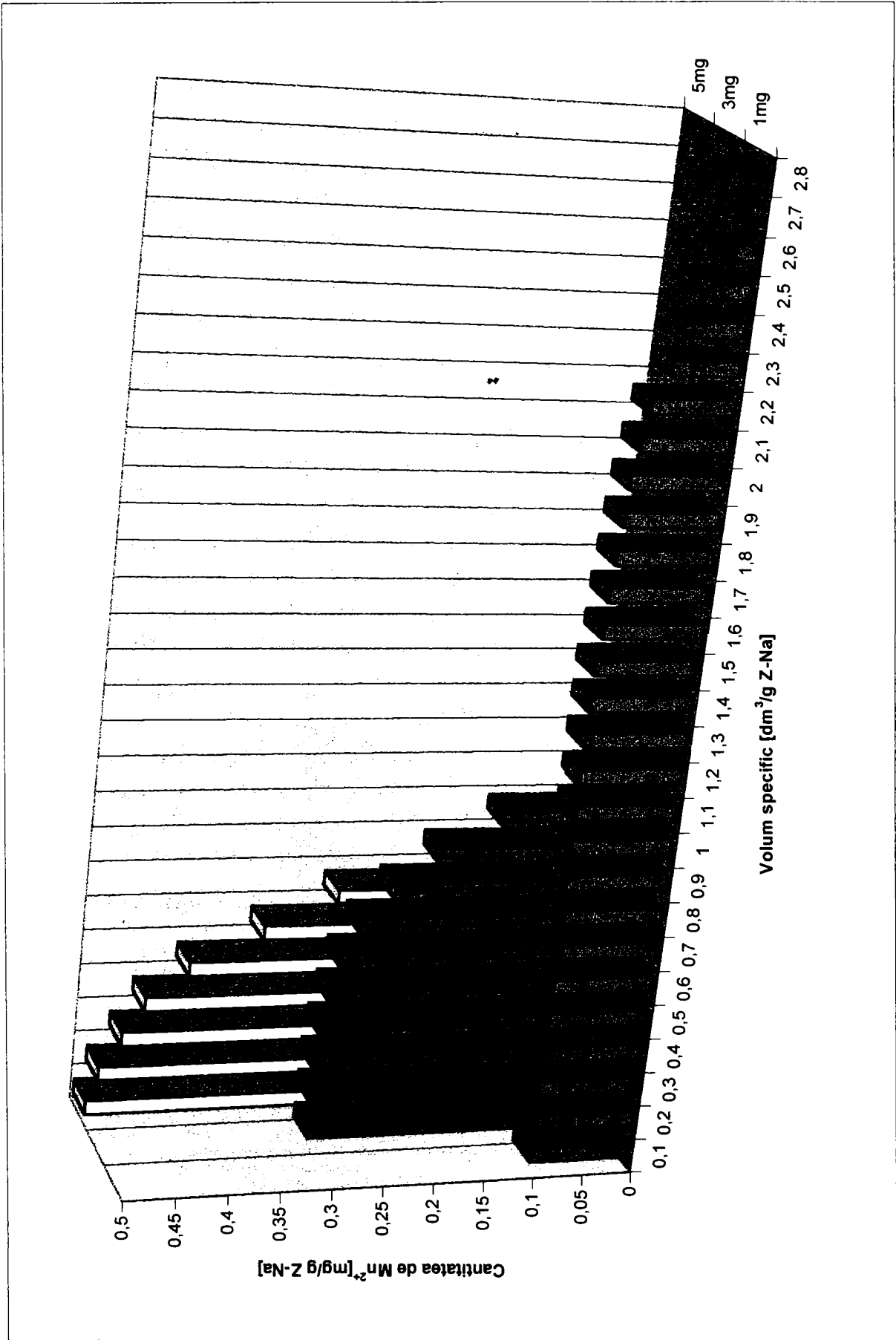


Figura 25. Dependenta cantitatii de Mn²⁺, reținut pe Z-Na, de volumul specific de influent la diferite concentrații ale Mn²⁺ in influent.

Tabelul 25. Dependența cantității de Mn^{2+} reținut pe Z- MnO_2 , de volumul specific de influent, la diferite concentrații ale Mn^{2+} în influent.

Nr. crt.	Volum Specific de influent [dm^3/g zeolit]	Cantitatea de Mn^{2+} reținut [mg / g zeolit]					
		1 mg Mn^{2+} / dm^3		3 mg Mn^{2+} / dm^3		5 mg Mn^{2+} / dm^3	
		Individual	Cumulat	Individual	Cumulat	Individual	Cumulat
1	0,10	0,100	0,100	0,300	0,300	0,490	0,490
2	0,20	0,100	0,200	0,297	0,597	0,460	0,950
3	0,30	0,100	0,300	0,292	0,889	0,430	1,380
4	0,40	0,100	0,400	0,280	1,169	0,395	1,775
5	0,50	0,100	0,500	0,260	1,429	0,370	2,145
6	0,60	0,100	0,600	0,240	1,669	0,345	2,490
7	0,70	0,100	0,700	0,230	1,899	0,320	2,810
8	0,80	0,100	0,800	0,210	2,109	0,295	3,105
9	0,90	0,100	0,900	0,200	2,309	0,270	3,375
10	1,00	0,100	1,000	0,185	2,494	0,245	3,620
11	1,10	0,100	1,100	0,175	2,669	0,220	3,820
12	1,20	0,100	1,200	0,160	2,825	0,195	4,015
13	1,30	0,100	1,300	0,150	2,975	0,170	4,185
14	1,40	0,100	1,400	0,140	3,115	0,145	4,330
15	1,50	0,100	1,500	0,125	3,240	0,120	4,445
16	1,60	0,100	1,600	0,110	3,350	0,090	4,535
17	1,70	0,100	1,700	0,100	3,450	0,070	4,605
18	1,80	0,097	1,797	0,090	3,540	0,040	4,645
19	1,90	0,096	1,893	0,075	3,615	0,015	4,660
20	2,00	0,094	1,987	0,060	3,705	0,000	4,660
21	2,10	0,093	2,080	0,050	3,745		
22	2,20	0,092	2,172	0,040	3,770		
22	2,30	0,088	2,260	0,025	3,780		
24	2,40	0,080	2,340	0,010	3,780		
25	2,50	0,070	2,410	0,00			
26	2,60	0,062	2,472				
27	2,70	0,055	2,527				
28	2,80	0,040	2,567				
29	2,90	0,030	2,597				
30	3,00	0,010	2,607				
31	3,10	0,000					

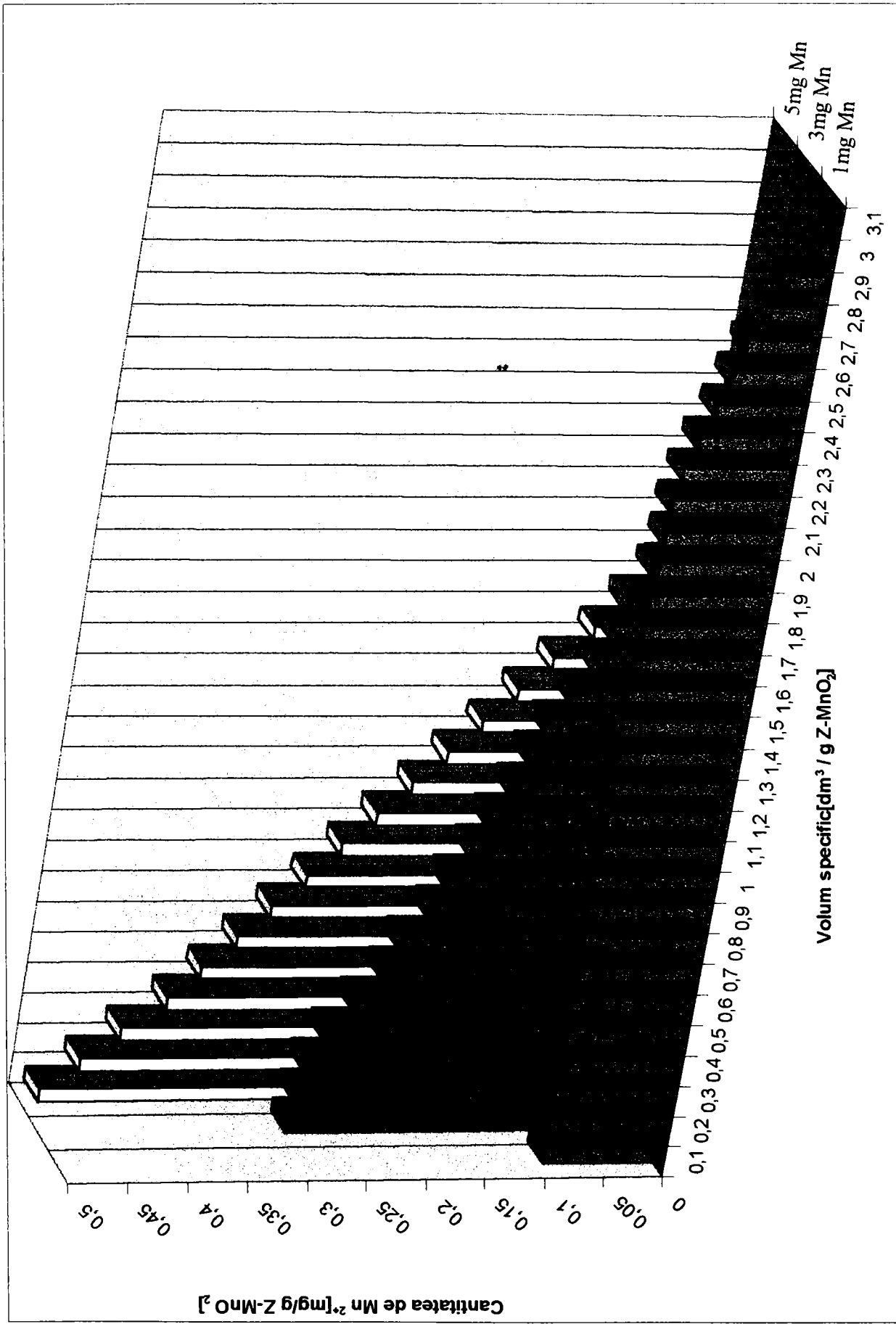


Figura 26. Dependența cantității de Mn²⁺, reținut pe Z-MnO₂, de volumul specific de influent la diferite concentrații ale Mn²⁺ în influent.

Tabelul 26. Capacitatea de reținere a Mn^{2+} pe Z - Na și Z - MnO_2 , pentru diferite concentrații ale Mn^{2+} în influent.

Nr. crt.	Concentrația Mn^{2+} [mg/dm ³]	Capacitatea de reținere, [mg/g zeolit]	
		Z - Na	Z - MnO_2
1	1	2,30	2,61
2	3	2,71	3,78
3	5	3,05	4,66

6.1.4. Studiul procesului de reținere a fierului și manganului pe zeolit

Datele experimentale privind procesul de reținere a fierului și manganului pe Z-Na sunt prezentate în tabelele 27 și 29, respectiv figurile 29 și 31, iar pentru Z- MnO_2 sunt redată în tabelele 28 și 30, respectiv figurile 30 și 32.

Pe baza datelor experimentale s-a calculat cantitatea totală de fier și mangan reținută pe Z-Na și pe Z- MnO_2 , (tabelul 31 și figura 33).

Deoarece, în apele subterane, în marea majoritate a cazurilor, fierul este însoțit de mangan, concentrațiile fiind de cca. 3mg Fe^{2+}/dm^3 , respectiv 1 mg Mn^{2+}/dm^3 , s-au efectuat studii pe o apă sintetică cu concentrații similare (3 mg Fe^{2+}/dm^3 , 1 mg Mn^{2+}/dm^3).

Din figura 29 se observă că în cazul Z-Na, în efluent fierul apare mai repede, decât manganul. Aceasta se explică prin afinitatea mai mare a zeolitului în forma Z-N față de Mn^{2+} decât față de Fe^{2+} .

Deși ionii de Fe^{2+} și Mn^{2+} nehidratați au raze ionice apropiate (0,83 Å, respectiv 0,90 Å) comportarea celor doi ioni în procesul de schimb ionic diferă, datorită tendinței diferite de hidratare.

În cazul Z- MnO_2 (figura 30) în efluent apare mai repede manganul decât fierul.

Capacitatea de reținere a fierului pe Z- MnO_2 este mult mai mare decât a manganului (figura 32 și tabelul 31).

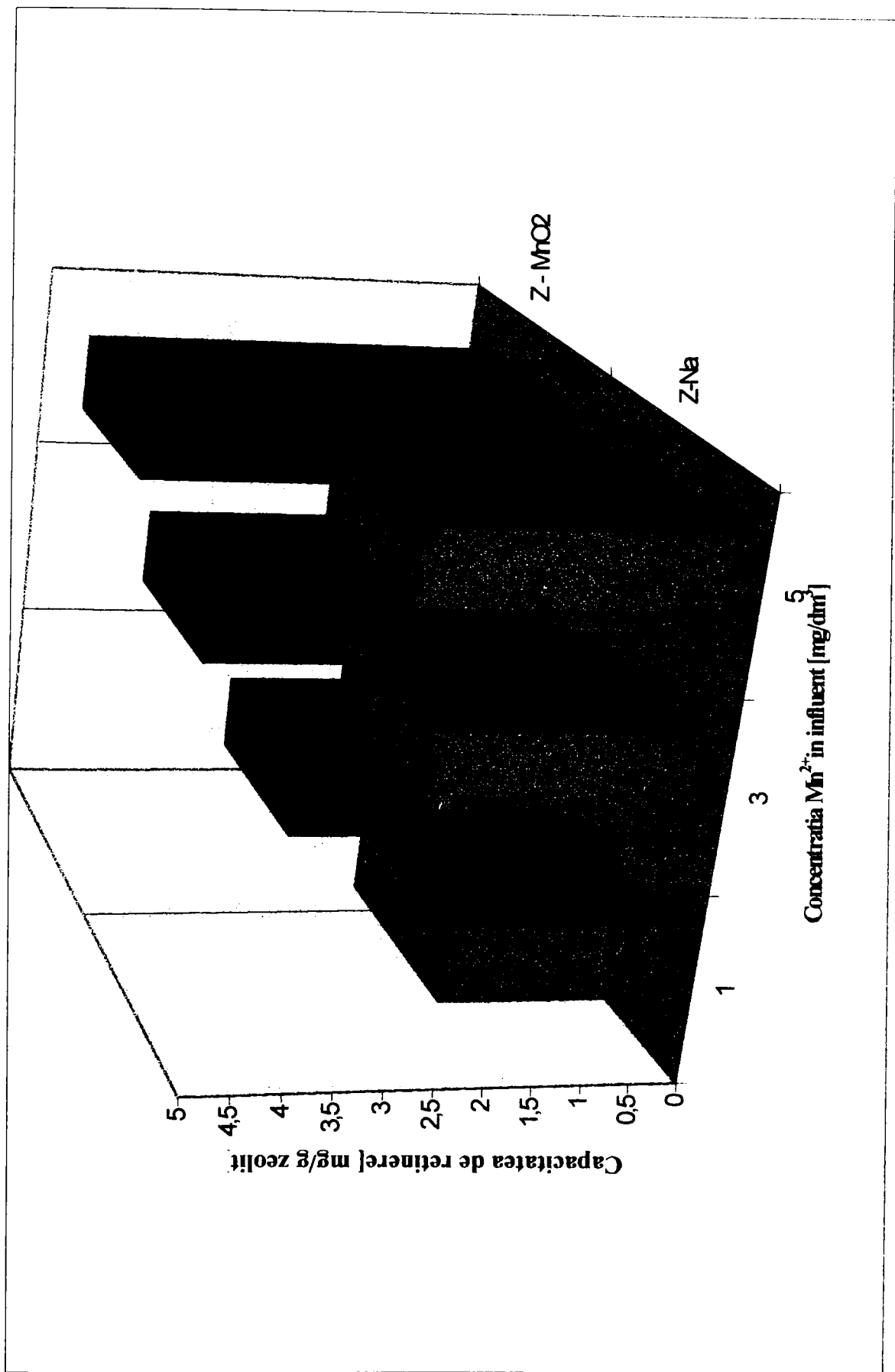


Figura 27. Capacitatea de reținere a Mn²⁺ pe Z -Na și Z- MnO₂ la diferite concentrații ale Mn²⁺ în influent.

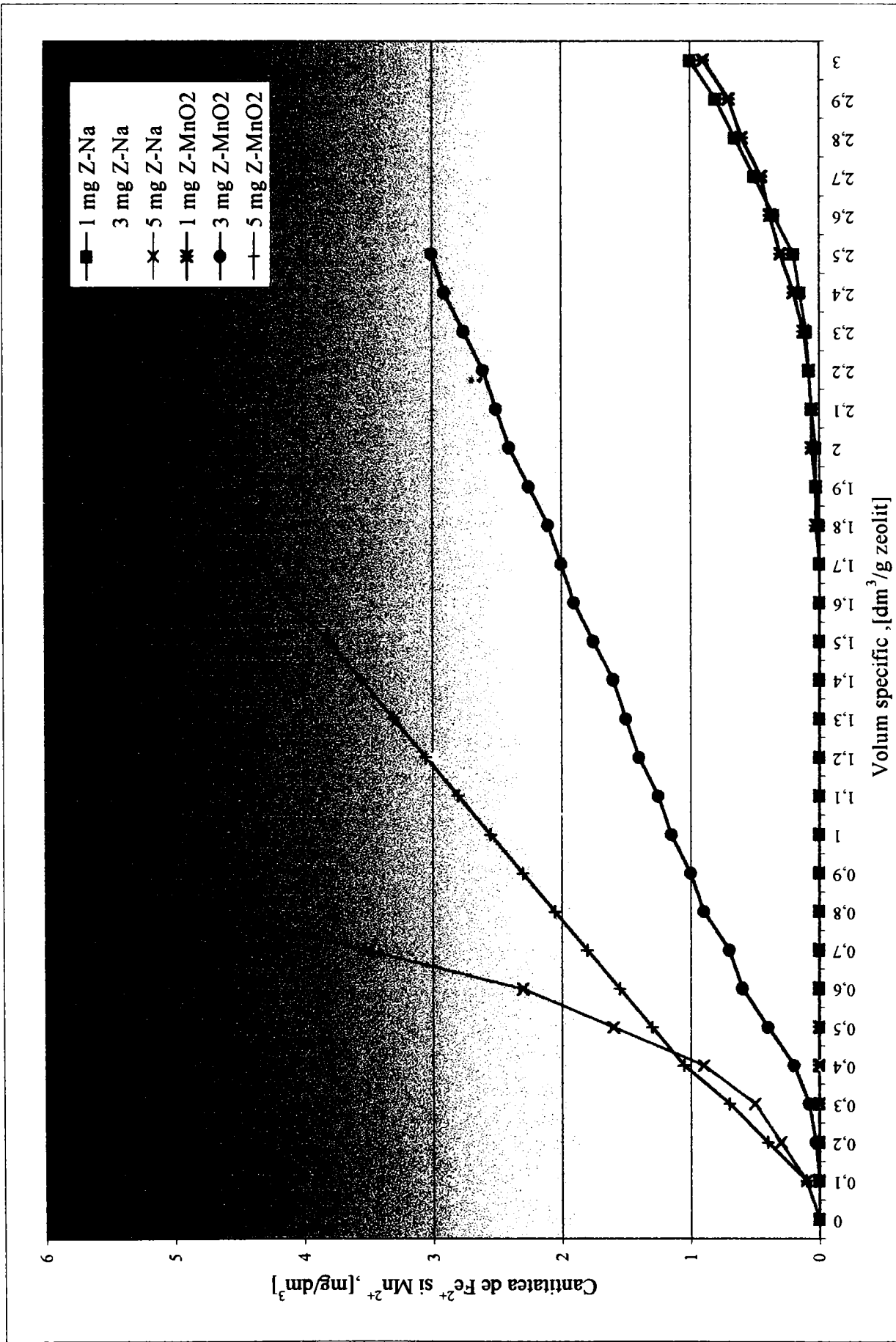


Figura 28. Dependența concentrației reziduale a Fe^{2+} , de volumul specific de influent, la diferite concentrații ale Fe^{2+} în influent.

Tabelul 27. Dependența concentrației cationilor Fe^{2+} și Mn^{2+} în efluent de volumul specific de influent pentru concentrații de $3 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ și $1 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$, pentru Z-Na.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3/g zeolit]	Concentrația cationilor în efluent [mg/dm^3]	
		Fe^{2+}	Mn^{2+}
1	0,10	0,00	0,00
2	0,20	0,00	0,00
3	0,30	0,00	0,00
4	0,40	0,10	0,00
5	0,50	0,20	0,00
6	0,60	0,30	0,00
7	0,70	0,40	0,03
8	0,80	0,48	0,06
9	0,90	0,60	0,10
10	1,00	0,70	0,15
11	1,10	0,85	0,20
12	1,20	1,00	0,30
13	1,30	1,15	0,40
14	1,40	1,30	0,50
15	1,50	1,50	0,60
16	1,60	1,70	0,70
17	1,70	1,90	0,80
18	1,80	2,05	0,85
19	1,90	2,25	0,90
20	2,00	2,40	0,95
21	2,10	2,60	1,00
22	2,20	2,80	
23	2,30	3,00	

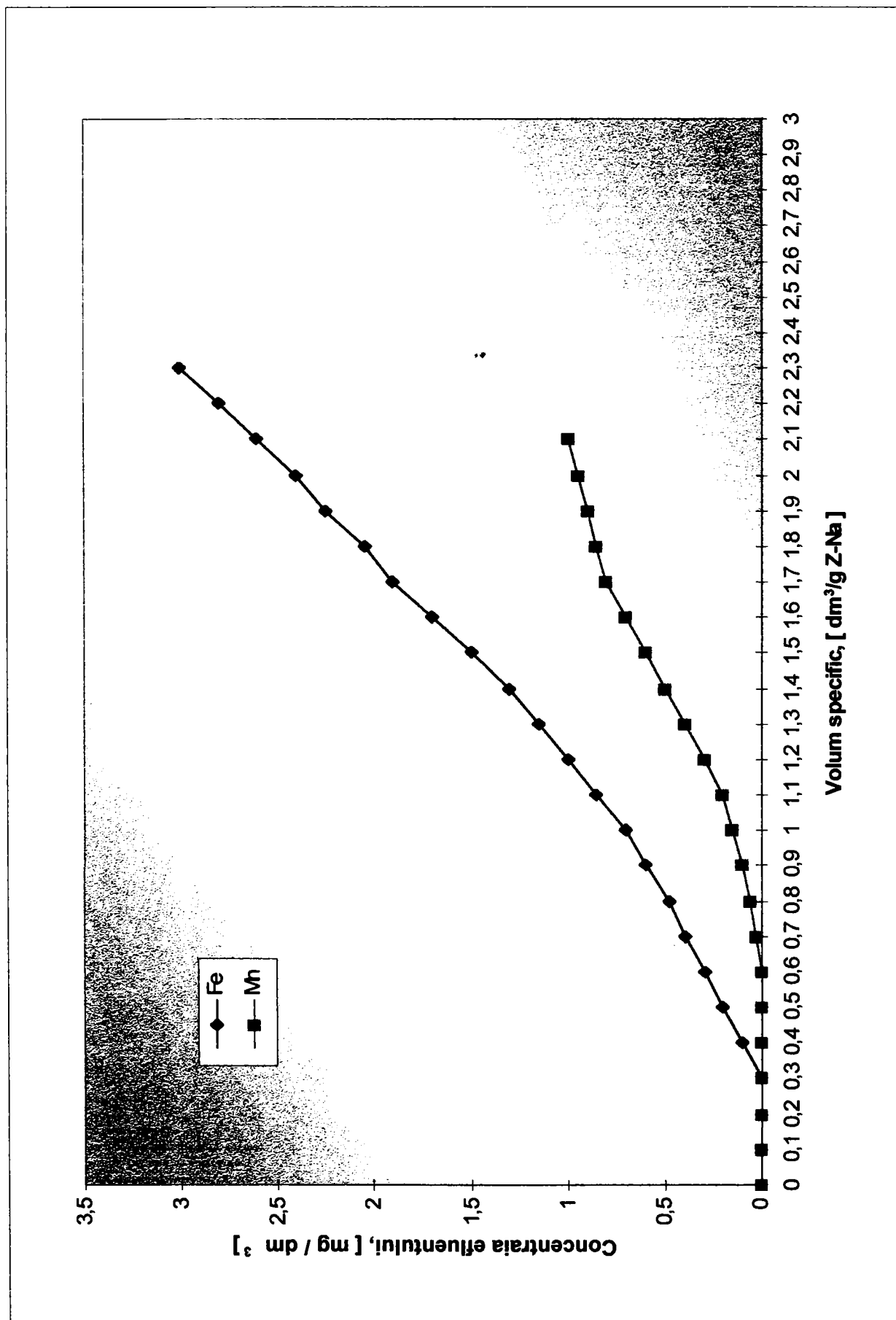


Figura 29. Dependența concentrației reziduale a Fe²⁺ și Mn²⁺ de volumul specific de influent la concentrații de 3mgFe²⁺/dm³ și 1mg Mn²⁺/dm³ în influent, pentru Z-Na.

Tabelul 28. Dependența concentrației cationilor Fe^{2+} și Mn^{2+} în efluent de volumul specific de influent pentru concentrații de $3 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ și $1 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$, pentru Z- MnO_2 .

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3/g zeolit]	Concentrația cationilor în efluent [mg/dm^3]	
		Fe^{2+}	Mn^{2+}
1	0,10	0,00	0,00
2	0,20	0,00	0,00
3	0,30	0,00	0,00
4	0,40	0,00	0,00
5	0,50	0,00	0,00
6	0,60	0,00	0,00
7	0,70	0,00	0,00
8	0,80	0,00	0,00
9	0,90	0,00	0,00
10	1,00	0,00	0,00
11	1,10	0,00	0,03
12	1,20	0,00	0,06
13	1,30	0,00	0,10
14	1,40	0,00	0,20
15	1,50	0,00	0,30
16	1,60	0,00	0,40
17	1,70	0,00	0,50
18	1,80	0,00	0,60
19	1,90	0,00	0,65
20	2,00	0,00	0,70
21	2,10	0,00	0,75
22	2,20	0,00	0,80
23	2,30	0,00	0,90
24	2,40	0,00	0,95
25	2,50	0,00	1,00
26	2,60	0,00	
27	2,70	0,00	
28	2,80	0,00	
29	2,90	0,00	
30	3,00	0,00	
31	3,10	0,00	
32	3,20	0,00	
48	4,80	0,00	
49	4,90	0,03	
50	5,00	0,06	
51	5,10	0,10	

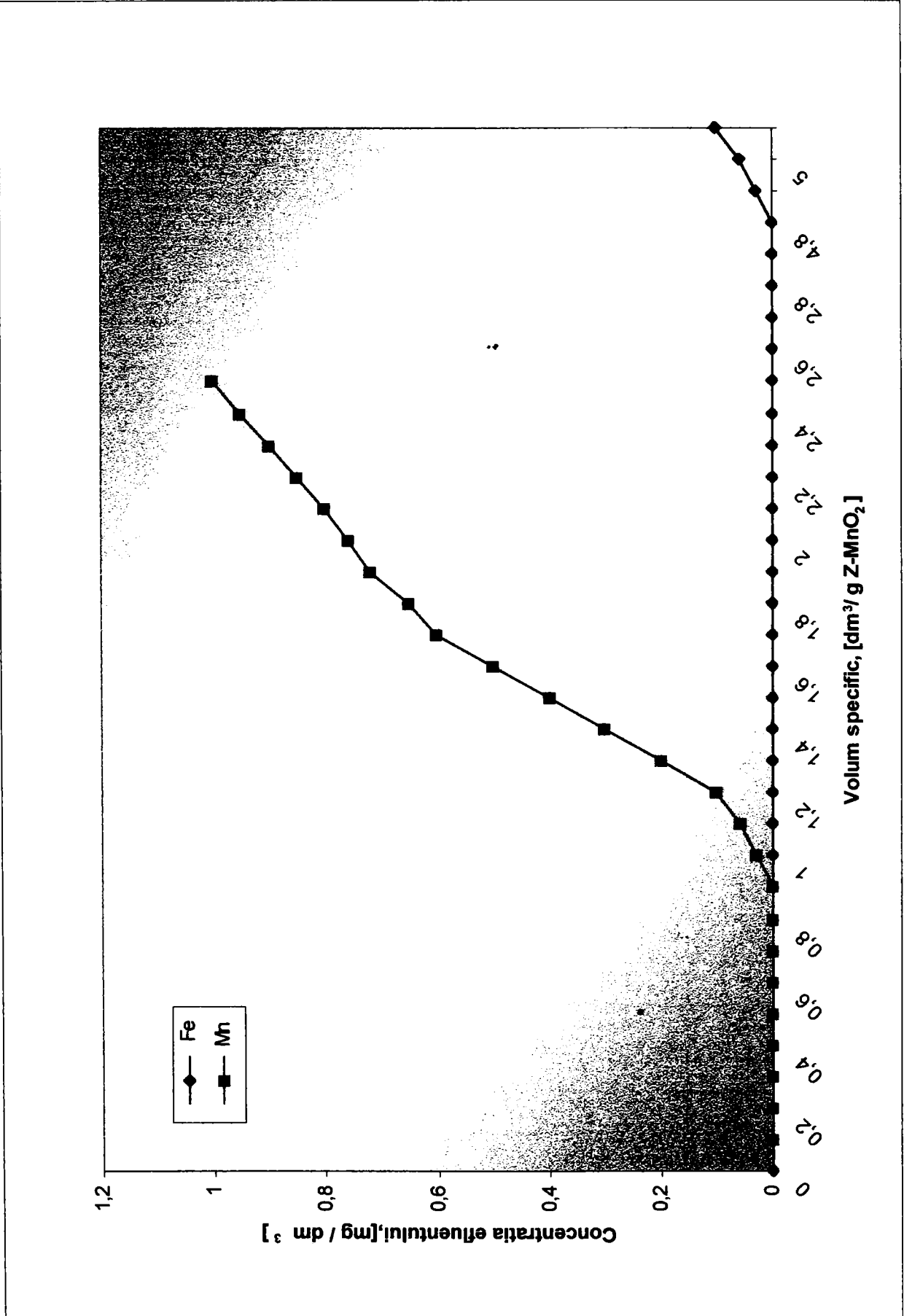


Figura 30. Dependenta concentratiei reziduale a Fe²⁺ si Mn²⁺ de volumul specific de influent la concentratii de 3mgFe²⁺/dm³ si 1mg Mn²⁺/dm³ in influent, pentru Z-MnO₂.

Tabelul 29. Dependența cantității de Fe^{2+} și Mn^{2+} reținuți pe Z-Na, de volumul specific de influent, cu concentrații de $3\text{mgFe}^{2+}/\text{dm}^3$ și $1\text{mgMn}^{2+}/\text{dm}^3$, pentru Z-Na.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3/g zeolit]	Cantitatea de cationi reținuți pe Z-Na [mg/g zeolit]			
		Fe^{2+}		Mn^{2+}	
		Individual	Cumulat	Individual	Cumulat
1	0,10	0,300	0,300	0,100	0,100
2	0,20	0,300	0,600	0,100	0,200
3	0,30	0,300	0,900	0,100	0,300
4	0,40	0,290	1,190	0,100	0,400
5	0,50	0,280	1,470	0,100	0,500
6	0,60	0,270	1,740	0,100	0,600
7	0,70	0,260	2,000	0,094	0,697
8	0,80	0,252	2,252	0,094	0,791
9	0,90	0,240	2,492	0,090	0,881
10	1,00	0,230	2,722	0,085	0,966
11	1,10	0,215	2,937	0,080	1,046
12	1,20	0,200	3,137	0,070	1,116
13	1,30	0,185	3,322	0,060	1,176
14	1,40	0,170	3,492	0,050	1,226
15	1,50	0,150	3,642	0,040	1,266
16	1,60	0,130	3,772	0,030	1,296
17	1,70	0,110	3,882	0,020	1,316
18	1,80	0,095	3,977	0,015	1,331
19	1,90	0,075	4,052	0,010	1,341
20	2,00	0,060	4,112	0,005	1,346
21	2,10	0,040	4,152	0,000	1,346
22	2,20	0,020	4,172		
23	2,30	0,000	4,172		

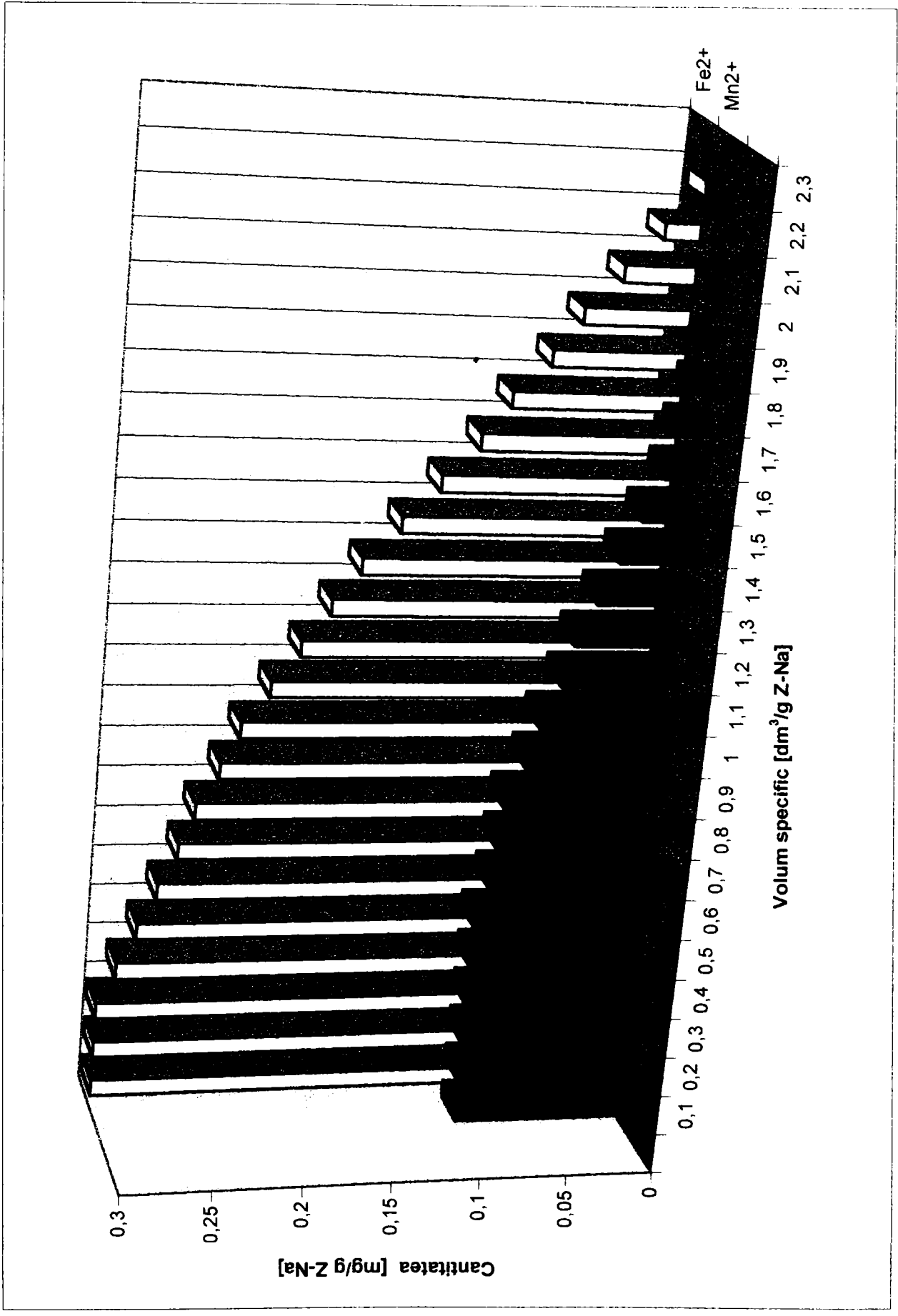


Figura 31. Dependența cantității de Fe²⁺ și Mn²⁺ reținute pe Z-Na, de volumul specific de influent.

Tabelul 30. Dependența cantității de Fe^{2+} și Mn^{2+} reținuți pe Z-Na, de volumul specific de influent, cu concentrații de $3 \text{ mgFe}^{2+}/\text{dm}^3$ și $1 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$, pentru Z-Na.

Nr. crt.	Volum specific de influent [dm^3/g zeolit]	Cantitatea de cationi reținuți pe Z-Na [mg/g zeolit]			
		Fe^{2+}		Mn^{2+}	
		Individual	Cumulat	Individual	Cumulat
1	0,10	0,300	0,300	0,100	0,100
2	0,20	0,300	0,600	0,100	0,200
3	0,30	0,300	0,900	0,100	0,300
4	0,40	0,300	1,200	0,100	0,400
5	0,50	0,300	1,500	0,100	0,500
6	0,60	0,300	1,800	0,100	0,600
7	0,70	0,300	2,100	0,100	0,700
8	0,80	0,300	2,400	0,100	0,800
9	0,90	0,300	2,700	0,100	0,900
10	1,00	0,300	3,000	0,097	0,997
11	1,10	0,300	3,300	0,094	1,091
12	1,20	0,300	3,600	0,090	1,181
13	1,30	0,300	3,900	0,080	1,261
14	1,40	0,300	4,200	0,070	1,331
15	1,50	0,300	4,500	0,065	1,396
16	1,60	0,300	4,800	0,050	1,446
17	1,70	0,300	5,100	0,040	1,486
18	1,80	0,300	5,400	0,035	1,521
19	1,90	0,300	5,700	0,030	1,551
20	2,00	0,300	6,000	0,025	1,576
21	2,10	0,300	6,300	0,020	1,596
22	2,20	0,300	6,600	0,010	1,606
23	2,30	0,300	6,900	0,005	1,611
24	2,40	0,300	7,200	0,000	1,611
25	2,50	0,300	7,500		
26	2,60	0,300	7,800		
27	2,70	0,300	8,100		
28	2,80	0,300	8,400		
29	2,90	0,300	8,700		
30	3,00	0,300	9,000		
31	3,10	0,300	9,300		
32	3,20	0,300	9,600		
48	4,80	0,297	14,297		
49	4,90	0,294	14,591		
50	5,00	0,290	14,881		

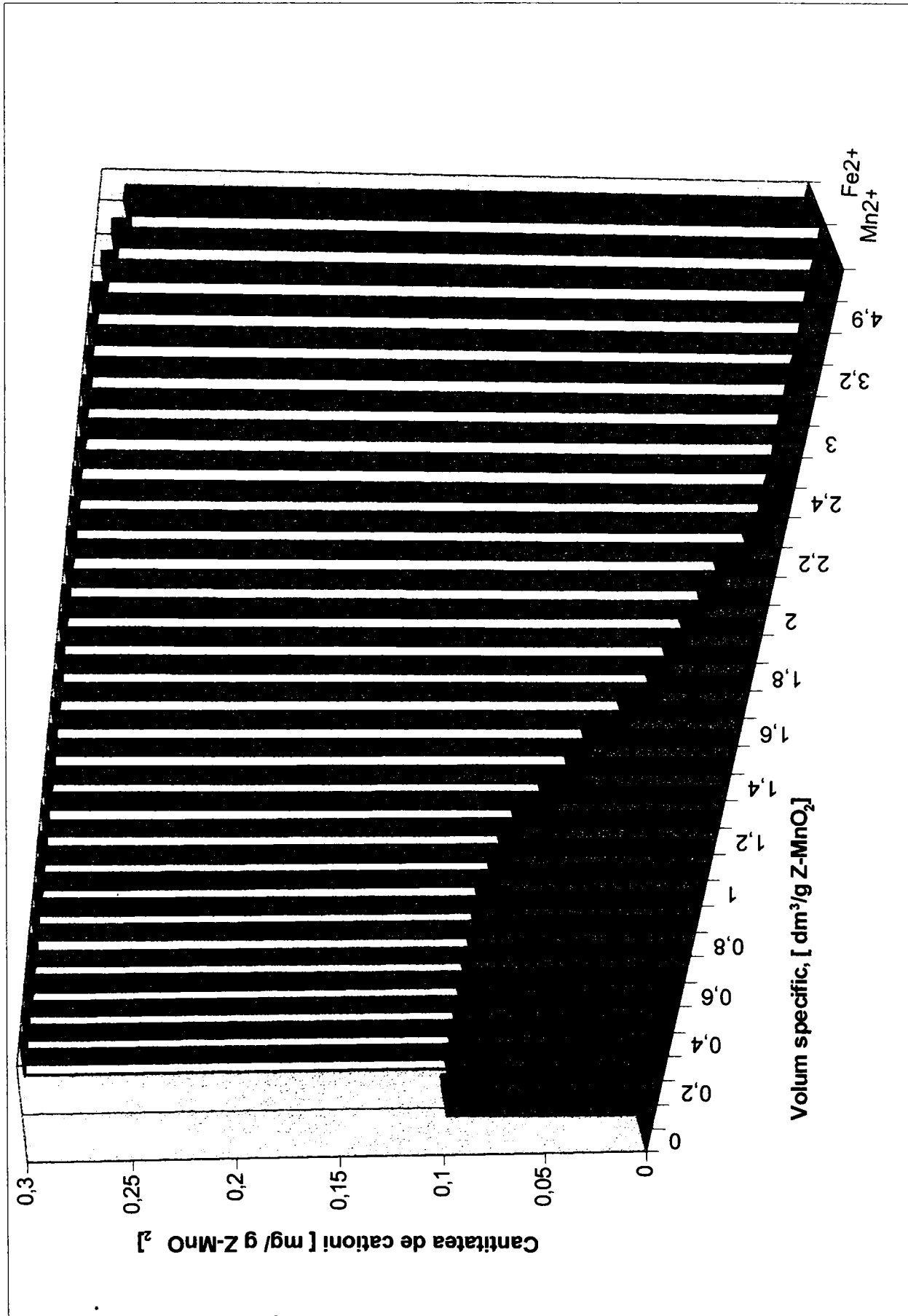


Figura 32. Dependența cantității de Fe²⁺ și Mn²⁺ reținute pe Z-MnO₂, de volumul specific de influent.

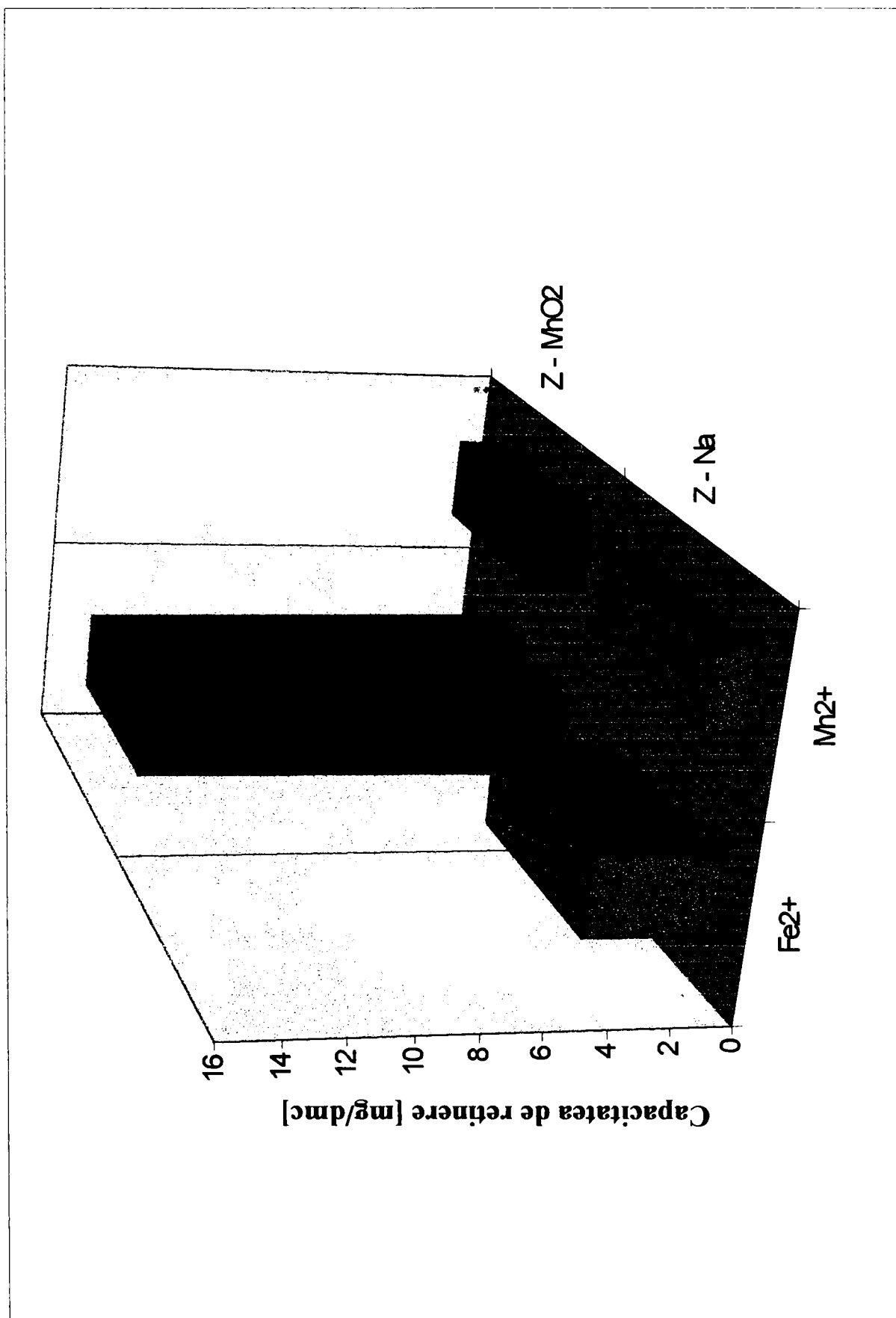


Figura 33. Capacitatea de reținere a Fe²⁺ și Mn²⁺ pe Z - Na și Z - MnO₂.

Aceasta se explică printr-un proces foarte complex de schimb ionic, oxidare și filtrare a celor doi cationi.

Tabelul 31. Capacitatea de reținere a Fe^{2+} și Mn^{2+} pe Z - Na și Z - MnO_2 , pentru concentrația de $3\text{mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ și $1\text{mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$ în influent.

Nr. crt.	Forma de zeolit	Capacitatea de reținere, [mg/g zeolit]	
		Fe^{2+}	Mn^{2+}
1	Z - Na	4,17	1,35
2	Z - MnO_2	14,88	1,61

Prin urmare se poate trage concluzia că procedeul care utilizează Z- MnO_2 poate rezolva problema dificilă a îndepărtării concomitente a fierului și manganului din apele de adâncime.

6.2. STUDIUL PROCESULUI DE ELIMINARE A FIERULUI ȘI MANGANULUI DIN APE DE ADÂNCIME [181,182]

Zeolitul natural manganizat a fost utilizat, în studiile redată în acest capitol, pentru eliminarea fierului și manganului din apele de adâncime.

6.2.1. Modul de lucru

Studiile experimentale pentru eliminarea fierului și manganului din apele de adâncime s-au realizat în regim dinamic. În acest scop, s-a utilizat o coloană de sticlă cu diametrul de 25 mm și înălțimea de 300 mm, echipată cu 20 g zeolit natural manganizat de granulație 315-500 μm .

Debitul de alimentare cu apă, al coloanei, a fost de $7\text{ cm}^3/\text{min}$, corespunzător la o încărcare specifică de $20\text{ m}^3/\text{m}^3\text{ h}$.

Caracteristicile probelor de apă de adâncime folosite, determinate prin metode uzuale, sunt redată în tabelul 32.

Tabelul 32. Caracteristicile principale ale apei de adâncime.

Nr. crt.	Proba de apă	pH	Turbiditate °SiO ₂	HCO ₃ ⁻ mg/dm ³	Fe _{total} mg/dm ³	Mn ²⁺ mg/dm	Ca ²⁺ mg/dm ³	Mg ²⁺ mg/dm ³
1	AB ₁	7,1	77,5	366	4	1	52	16,8
2	AB ₂	7,3	75,0	366	3	1	52	16,8

* AB - Apă brută

Probe de efluent de câte 1 dm³ au fost prelevate, determinându-se conținutul ionilor de : Fe²⁺ + Fe³⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺.

Conținutul de fier și mangan s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, calciul și magneziul complexometric, iar HCO₃⁻ conform STAS 1342-97.

Turbiditatea s-a măsurat cu turbidimetrul tip HACH, iar pH-ul cu un pH-metru tip CAST.

6.2.2. Studiul procesului de reținere a fierului și manganului pe zeolit manganizat

Pentru stabilirea capacității de reținere pe zeolitul manganizat, a ionilor metalici conținuți în apă (tabelul 32), s-a urmărit funcționarea în timp a coloanei, pentru două cicluri.

Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 33 și 34, respectiv în figurile 34 și 35.

Din aceste grafice rezultă că la un anumit volum specific, sunt reținuți practic total, toți cationii. Acest volum specific depinde de natura cationului. El crește în ordinea :



Concentrația cationilor în efluent crește cu creșterea volumului specific, până atinge concentrația inițială, exceptând fierul.

Volumul specific la care se atinge concentrația inițială, depinde de natura cationului și crește în ordinea:



Pe baza acestor date, s-a determinat capacitatea de reținere (mg / g zeolit) a cationilor ($Fe^{2+}+Fe^{3+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) în cele două cicluri de funcționare. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 35.

Din aceste date se observă o creștere a capacității de reținere a zeolitului, după regenerare, explicată prin creșterea cantității de bioxid de mangan din zeolit (vezi chimismul procesului de regenerare).

Tabelul 33. Dependența concentrației cationilor din efluent, de volumul specific de influent, în ciclul I.

Nr. crt.	Volum specific de influent, dm ³ /g zeolit	Concentrația cationilor în efluent, mg/dm ³			
		$Fe^{2+}+Fe^{3+}$	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0,05	0,00	0,00	2,00	0,00
2	0,10	0,00	0,00	8,00	10,60
3	0,15	0,00	0,00	16,00	13,20
4	0,20	0,00	0,00	28,10	14,40
5	0,25	0,00	0,00	36,05	15,20
6	0,30	0,00	0,00	39,50	16,00
7	0,35	0,00	0,00	42,00	16,80
8	0,40	0,00	0,00	44,00	
9	0,45	0,00	0,00	46,00	
10	0,50	0,00	0,00	48,50	
11	0,55	0,00	0,00	49,00	
12	0,60	0,00	0,00	50,00	
13	0,65	0,00	0,00	51,10	
14	0,70	0,00	0,00	52,00	
15	0,75	0,00	0,00		
16	0,80	0,00	0,00		
17	0,85	0,00	0,03		
18	0,90	0,00	0,08		
19	0,95	0,00	0,13		
20	1,00	0,00	0,18		
21	1,05	0,00	0,60		
22	1,10	0,00	0,90		
23	1,15	0,00	1,00		
24	1,20	0,00			
25	1,25	0,00			
26	1,30	0,00			
27	1,35	0,00			
28	1,40	0,00			
29	1,45	0,05			
30	1,50	0,10			
31	1,55	0,12			
32	1,60	0,3			

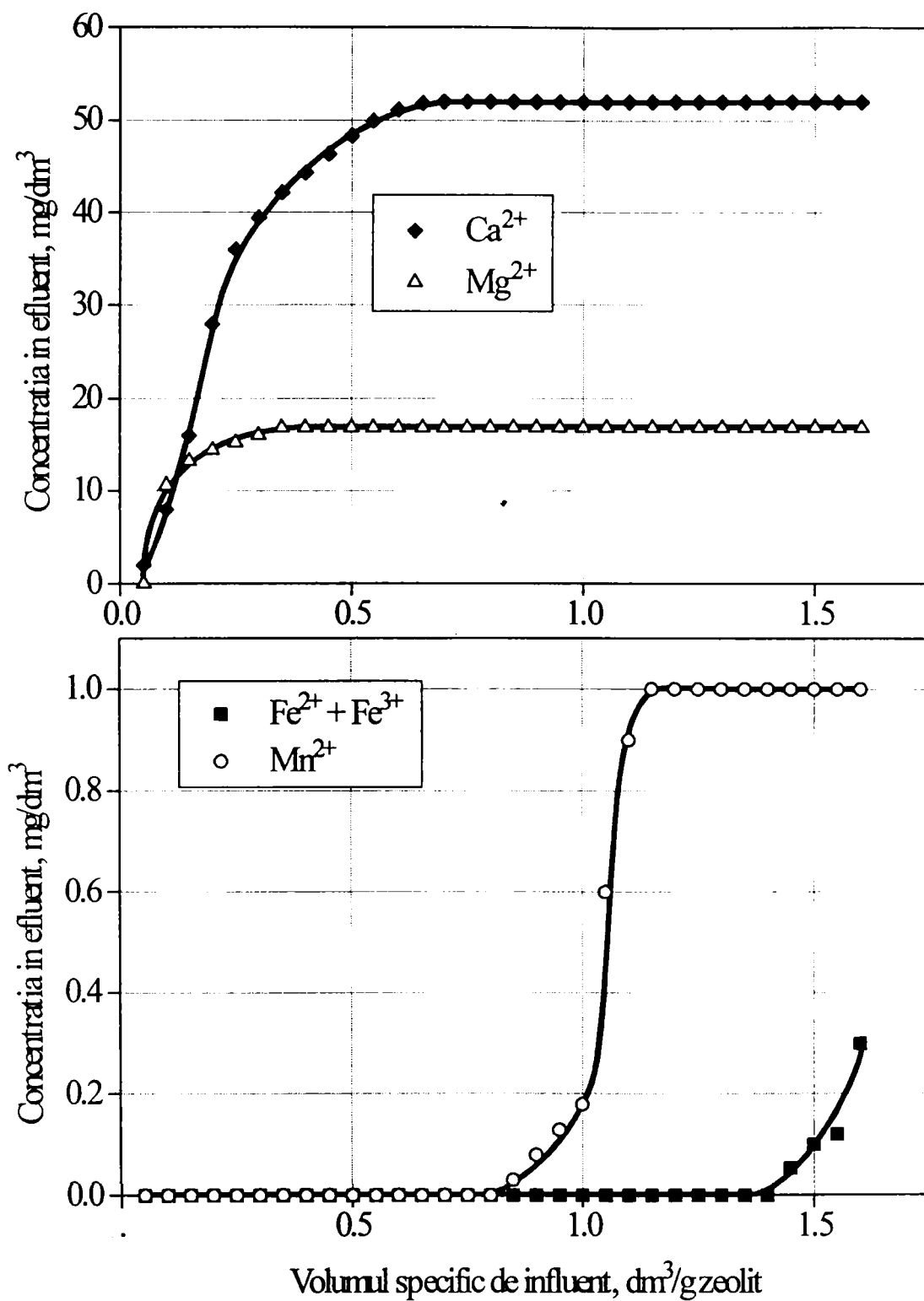


Figura 34. Dependența concentrației cationilor în efluent de volumul specific de influent, în ciclul I:

Tabelul 34. Dependența concentrației cationilor din efluent, de volumul specific de influent, în ciclul II

Nr. crt.	Volum specific de influent, dm ³ /g zeolit	Concentrația cationilor în efluent, mg/dm ³			
		Fe ²⁺ +Fe ³⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	0,05	0,00	0,00	4,00	3,60
2	0,10	0,00	0,00	16,00	10,60
3	0,15	0,00	0,00	24,00	13,20
4	0,20	0,00	0,00	31,70	14,40
5	0,25	0,00	0,00	38,00	16,80
6	0,30	0,00	0,00	40,50	
7	0,35	0,00	0,00	42,70	
8	0,40	0,00	0,03	46,00	
9	0,45	0,00	0,07	47,70	
10	0,50	0,00	0,10	49,60	
11	0,55	0,00	0,12	50,60	
12	0,60	0,00	0,18	51,70	
13	0,65	0,00	0,25	52,00	
14	0,70	0,00	0,32		
15	0,75	0,00	0,45		
16	0,80	0,00	0,55		
17	0,85	0,00	0,75		
18	0,90	0,00	0,90		
19	0,95	0,00	0,95		
20	1,00	0,00	1,00		
21	1,05	0,00			
22	1,10	0,00			
23	1,15	0,00			
24	1,20	0,00			
25	1,25	0,00			
26	1,30	0,00			
27	1,35	0,00			
28	1,40	0,00			
29	1,45	0,10			
30	1,50	0,20			
31	1,55	0,23			
32	1,60	0,30			

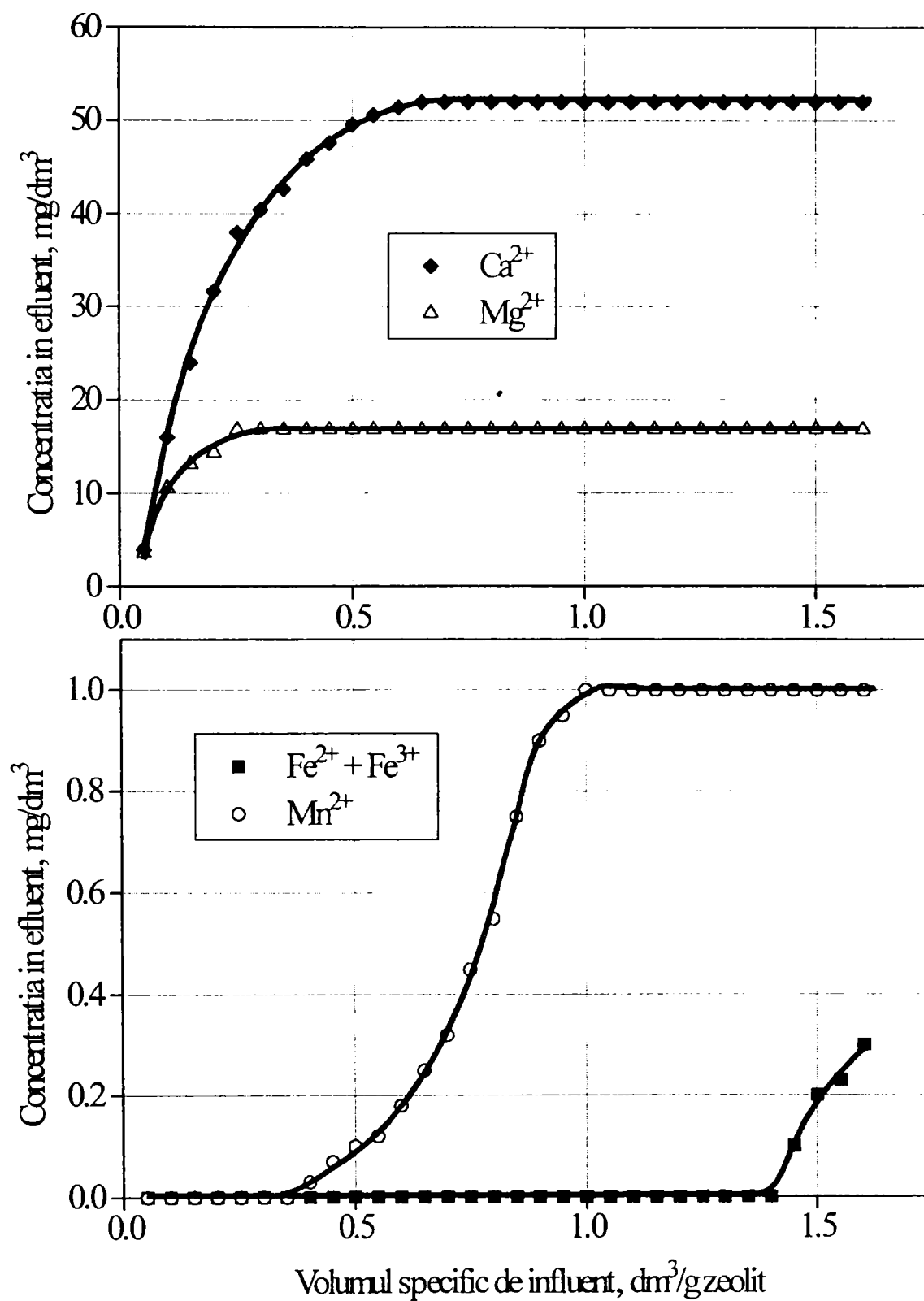


Figura 35. Dependența concentrației cationilor în efluent de volumul specific de influent, în ciclul II:

Tabelul 35. Valorile capacităților de reținere pentru $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} în cele două cicluri de funcționare.

Nr. crt.	Cationi	Capacitatea de reținere [mg / g zeolit]	
		Ciclul I	Ciclul II
1	$\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$	6,37	9,52
2	Mn^{2+}	0,95	1,43
3	Ca^{2+}	12,60	15,50
4	Mg^{2+}	2,05	2,54

Din datele experimentale rezultă că $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ și Mn^{2+} pot fi reținute total pentru un volum specific la care Ca^{2+} și Mg^{2+} se regăsesc total în efluent.

Aceste date ne permit să stabilim condițiile eliminării selective totale, în trepte, a ionilor $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$, respectiv $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$ și Mn^{2+} .

Pe baza rezultatelor experimentale, s-a stabilit că 1 kg zeolit manganizat permite demanganizarea a 900 dm³ apă, respectiv deferizarea a 1500 dm³ apă, până la un conținut rezidual de 0,1 mg cation / dm³.

Reținerea calciului și magneziului din apă se realizează printr-un proces de schimb ionic, în timp ce reținere fierului și manganului este rezultatul unui efect cumulat de schimb ionic, oxidare și filtrare.

Pe parcursul cercetărilor s-a observat formarea oxohidroxizilor de fier, care s-au depus la suprafața stratului de zeolit, contribuind la reținerea produșilor insolubili de fier. Acest strat format a condus în final la colmatarea coloanei.

6.2.3. Regenerarea zeolitului manganizat epuizat

Regenerarea zeolitului manganizat epuizat s-a realizat, în echicurent, la un debit de 7 cm³/minut, cu o soluție de permanganat de potasiu 0,2 N.

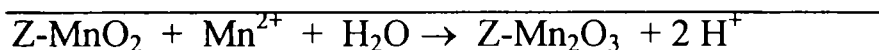
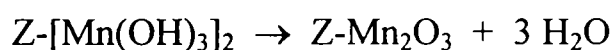
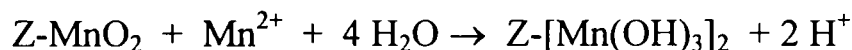
Regenerarea s-a considerat încheiată când concentrația permanganatului de potasiu la ieșire din coloană a fost egală cu concentrația inițială.

6.3. CHIMISMUL PROCESULUI

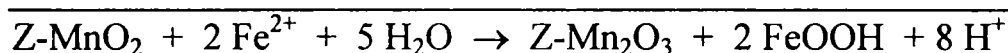
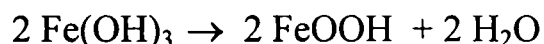
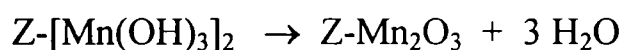
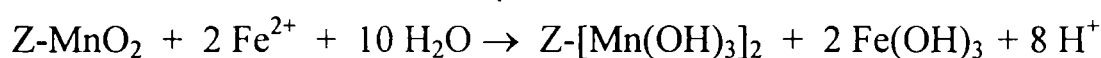
6.3.1. Chimismul procesului de deferizare – demanganizare

Pe baza datelor experimentale și a unor date din literatură [183,184] se propune următorul chimism al procesului:

a. – demanganizare;



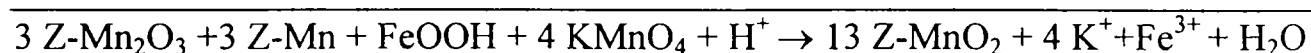
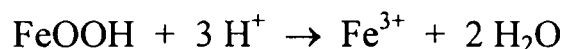
b. – deferizare



Acest chimism explică complexitatea procesului de demanganizare, deferizare, respectiv demanganizare și deferizare în cazul utilizării zeolitului manganizat în procesul de tratare a apelor de adâncime cu conținut de fier și mangan (procese de schimb ionic, procese de oxidare și hidroliză, procese de adsorbție, procese de filtrare etc).

6.3.2. Chimismul procesului de regenerare a zeolitului epuizat

Procesul de regenerare a zeolitului manganizat în procesul de demanganizare – deferizare, probabil, este:



CAPITOLUL VII

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A AZOTATULUI DE AMONIU CU MICROELEMENTELE FIER ȘI MANGAN

Zeolitul clinoptilolitic, rezultat ca deșeu în procesul de eliminare a fierului și manganului din apele de adâncime, se poate utiliza la fabricarea unor sortimente de îngrășăminte chimice cu microelemente, caracterizate prin proprietăți fizico-mecanice superioare, ce răspund exigențelor de ordin tehnic și economic impuse pentru obținerea unor producții agricole mari, de calitate superioară.

De asemenea prezența zeolitului asigură o asimilare mai eficientă a ionilor K^+ și NH_4^+ din sol pe întreaga perioadă de vegetație.

Zeoliții mai pot elibera substanțe nutritive, greu solubile aflate deja în sol pentru a fi preluate de către plante, și pot îmbunătăți retenția de apă.

În acest capitol se prezintă cercetări privind utilizarea zeolitului clinoptilolitic, epuizat, cu conținut de microelemente ($Fe^{2+}+Fe^{3+}$, Mn^{2+}) în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente și caracterizarea acestuia [185].

7.1. MODUL DE LUCRU

Procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan constă în înglobarea zeolitului natural, epuizat, în topitura de azotat de amoniu.

În acest scop s-a utilizat o instalație de laborator prezentată în figura 36.

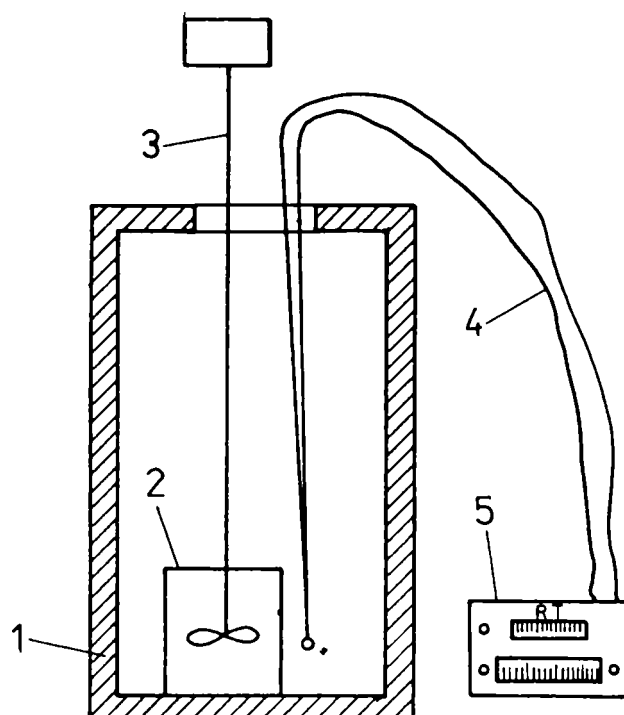


Figura 36. Schema instalației de laborator:

1 – cuptor; 2 – creuzet; 3 – agitator mecanic; 4 – termocuplu;
5 – regulator de temperatură.

O cantitate determinată de azotat de amoniu a fost topită la temperatură constantă (169°C). În topitura de azotat de amoniu s-a introdus, sub agitare continuă, o cantitate determinată de zeolit cu conținut definit de $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ și Mn^{2+} cu dimensiunea $\geq 73 \mu\text{m}$. Topitura omogenă s-a răcit brusc la temperatura mediului ambiant. Probele, obținute după măcinare și sortare, s-au păstrat în flacoane închise în scopul analizării lor.

Produsele obținute s-au supus unui studiu complex, constând din analiză chimică, analiză röntgenografică, analiză termogravimetrică și termodiferențială, analiză de evaluare a punctului higroscopic.

Conținutul în fier și mangan s-a determinat prin metoda spectrofotometrică de absorbție atomică.

Analiza röntgenografică s-a realizat cu un difractometru Rx tip Dron 3 cu radiația CuK_{α} .

Pentru analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a folosit un derivatograf Q 150 D Mom Budapesta.

7.2. CĂRACTERIZAREA AZOTATULUI DE AMONIU CU MICROELEMENTE

7.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele experimentale privind conținutul în fier și mangan al îngrășământului obținut, sunt redate în tabelul 36.

Tabelul 36. Conținutul de fier și mangan din azotatul de amoniu cu microelemente, la diferite concentrații ale zeolitului epuizat în îngrășământ.

Număr probă	1	2	3	4	5
$Z + [(Fe^{2+} + Fe^{3+}) + Mn^{2+}]$, %	1	3	5	7	10
$[Fe^{2+} + Fe^{3+}]$, %	0,067	0,202	0,336	0,471	0,672
$[Mn^{2+}]$, %	0,014	0,041	0,068	0,095	0,136

Din aceste date rezultă că azotatul de amoniu prelucrat cu zeolit natural cu conținut de fier și mangan are o concentrație de fier cuprinsă între 0,067 % - 0,672 %, respectiv de mangan cuprinsă între 0,014 % - 0,136 %. Aceste concentrații corespund necesarului de microelemente pentru culturi, în raport cu cantitatea de azotat de amoniu folosită ca îngrășământ (kg/ha).

7.2.2. Studii röntgenografice

Produsele obținute au fost supuse studiului röntgenografic.

Difractogramele pentru toate produsele sunt asemănătoare (figura 37 – c).

Pe baza difractogramelor s-a întocmit diagrama dr raze X pentru produsele obținute (figura 38).

Liniile caracteristice azotatului de amoniu se regăsesc la toate produsele.

Liniile caracteristice zeolitului, nu sunt scoase în evidență datorită, pe de o parte, suprapunerilor cu liniile caracteristice azotatului de amoniu, iar pe de altă parte datorită conținutului relativ mic al zeolitului în produse.

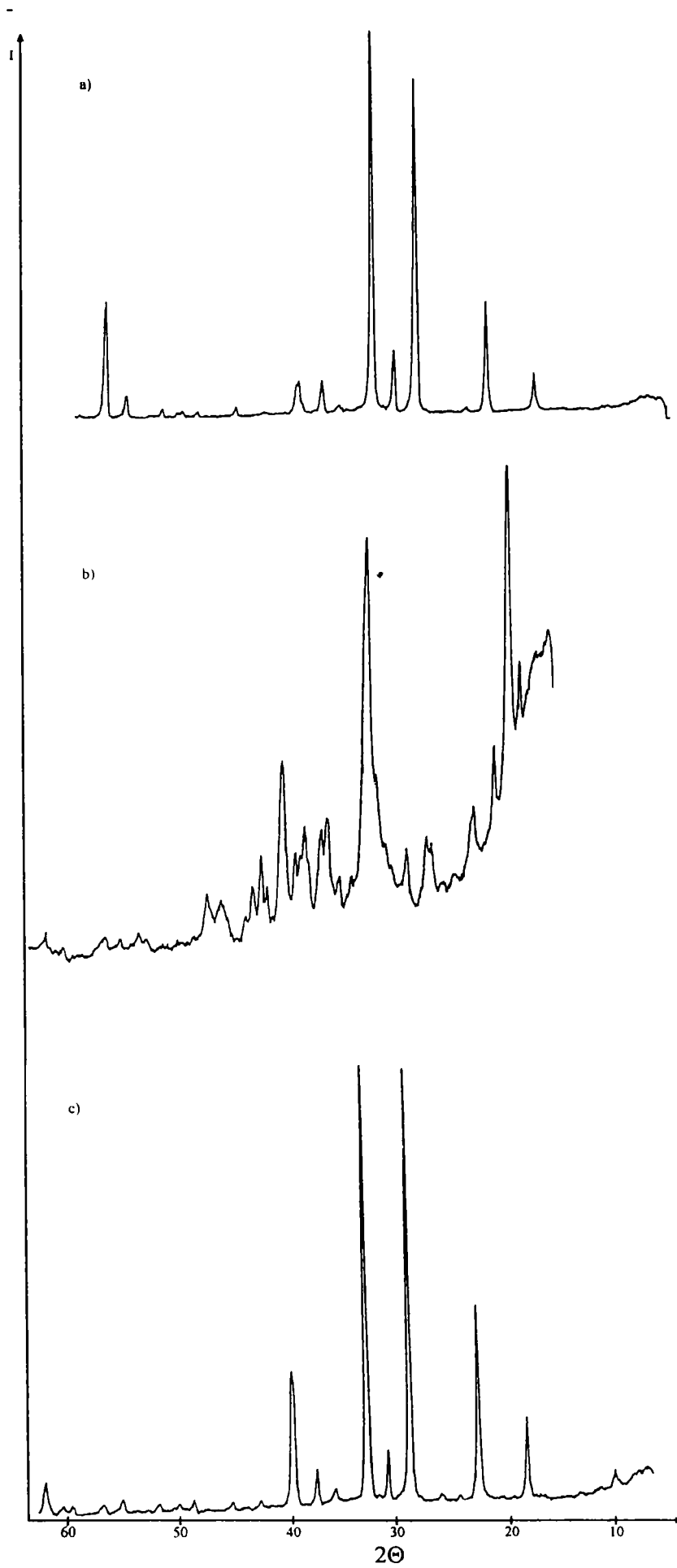


Figura 37. Difractogramele pentru azotat de amoniu (a), zeolit natural manganizat (b), și azotat de amoniu cu conținut de 10% Z-Fe și Mn (c).

Component \ominus	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
NH_4NO_3																			
Z - [Fe, Mn]																			
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\% \text{ Z-[Fe, Mn]}$																			
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\% \text{ Z-[Fe, Mn]}$																			
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 7\% \text{ Z-[Fe, Mn]}$																			
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10\% \text{ Z-[Fe, Mn]}$																			

Figura 38. Diagrama de raze X pentru azotatul de amoniu cu fier și mangan, pentru diferite concentrații ale zeolitului epuizat în îngrășământ.

Prin urmare, se poate considera că înglobarea zeolitului epuizat în topitura de azotat de amoniu constituie un proces fizic, ce nu afectează structura cristalină a azotatului de amoniu, component de bază al îngrășământului.

Ca atare se poate obține azotat de amoniu cu conținut bine definit în microelementele fier și mangan prin înglobarea zeolitului epuizat [Z-(Fe +Mn)] în topitura de azotat de amoniu înainte de granulare.

7.2.3. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Produsul obținut, conținând procente diferite de zeolit cu fier și mangan, a fost supus și unui studiu termogravimetric și termodiferențial.

Termogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate probele analizate (figura 39).

Din interpretarea acestora, s-au obținut valorile temperaturilor de transformare politermă (tabelul 37).

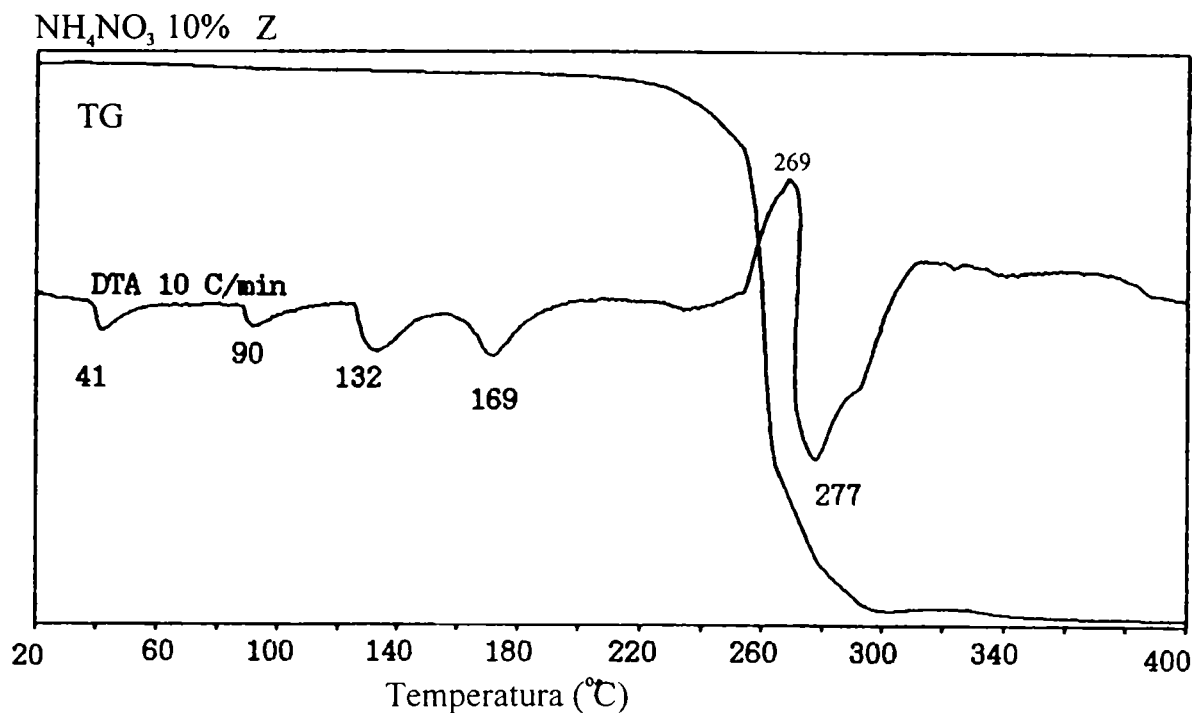


Figura 39. Curbele TG și DTA pentru azotatul de amoniu cu conținut de 10% Z - [(Fe²⁺ + Fe³⁺) + Mn²⁺].

Tabelul 37. Temperatura de transformare a formelor polimorfe ale azotatului de amoniu.

Nr. crt.	Produsul	Temperatura, °C				
		IV – III	III - II	III - I	II-Topitură	Început de descompunere
1	NH ₄ NO ₃	40	92	134	173	200
2	NH ₄ NO ₃ + 3 % Z-[Fe, Mn]	42	92	132	173	225
3	NH ₄ NO ₃ +10 % Z-[Fe, Mn]	41	90	132	169	225

Observație: Formele cristaline ale azotatului de amoniu: I - cubică, II - tetragonală, III - rombică, IV - rombică bipiramidală.

Efectul termic (tabelul 37) ce apare în intervalul de temperatură 40 - 42°C corespunde transformării formei cristaline (IV) rombică bipiramidală a azotatului de amoniu, în forma cristalină rombică (III).

Efectul termic corespunzător temperaturii de aproximativ 90°C, corespunde transformării cristaline rombice (III) în forma cristalină tetragonală (II).

Efectul termic corespunzător temperaturii de aproximativ 130°C corespunde temperaturii de transformare a formei cristaline tetragonale (II) în forma cristalină cubică (I).

Efectul termic aferent temperaturii de circa 170°C corespunde trecerii formei cubice (I) în topitură.

Din datele prezentate rezultă că introducerea zeolitului cu fier și mangan practic nu modifică temperaturile de transformare politermă a azotatului de amoniu.

Înglobarea zeolitului în azotatul de amoniu determină o îmbunătățire a stabilității termice a produselor obținute (tabelul 37). Astfel în cazul introducerii zeolitului cu fier și mangan, produsele devin stabile din punct de vedere termic până la temperatura de 225°C.

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată de asemenea că înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu, nu este însoțită de procese chimice care să înrăutățească calitatea azotatului de amoniu ca îngrășământ.

7.2.4. Studii asupra higroscopicității

Pentru studiul higroscopicității azotatului de amoniu cu conținut de zeolit cu fier și mangan s-a utilizat metoda prezentată în literatura de specialitate [127].

Dinamica absorbției apei este caracterizată de relația:

$$Q = K (h_a - h)$$

în care :

Q - cantitatea de apă absorbită pe unitatea de suprafață a substanței în unitatea de timp ($\text{g}/100 \text{ cm}^2 \cdot 3 \text{ ore}$);

h_a - umiditatea relativă a aerului;

h - punctul higroscopic al substanței studiate;

K - coeficientul vitezei de absorbție al apei, ce depinde de temperatură, de caracteristicile suprafeței, de solubilitatea substanței, de grosimea stratului aerului stabil deasupra substanței.

Deoarece constanta de viteză depinde de o serie de factori greu de evaluat teoretic, viteza de absorbție măsurată este numai aparent proporțională cu suprafața specifică și forța motrice de absorbție.

Pentru determinarea punctului higroscopic al produselor obținute, acestea se introduc într-o atmosferă cu umiditate relativă determinată și se determină viteza de absorbție a apei.

Umiditatea necesară se asigură într-un exicator, deasupra unui strat de soluție de H_2SO_4 , de concentrație cunoscută.

Presiunea de saturație a apei deasupra soluțiilor de H_2SO_4 este mai mică decât deasupra apei. Din această cauză, aerul ce se află deasupra H_2SO_4 în exicatorul închis, are o umiditate relativă sub 100 %.

Practic, pentru determinarea punctului higroscopic se utilizează două exicatoare de aceeași mărime. Concentrația soluțiilor de H_2SO_4 în cele două exicatoare trebuie astfel aleasă încât umiditatea relativă corespunzătoare a aerului să difere cu 6 - 12 % și umiditatea relativă a aerului celui mai concentrat acid să depășească presupusa valoare a punctului higroscopic al substanței studiate.

În fiecare exicator se introduc câte două fiole identice ce conțin substanța studiată, reprezentând probe paralele.

Nivelul acidului sulfuric trebuie să depășească cu 2 - 3 mm placa perforată din exicator, pe care se așează fiolele, iar distanța de la suprafața plăcii perforate la suprafața probei trebuie să fie aceeași în toate determinările. De asemenea, distanța dintre fiole trebuie să fie egală cu distanța dintre fiole și pereții exicatorului.

Exicatoarele închise se introduc timp de trei ore într-un termostat cu aer, pentru încălzire la $25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$.

Produsul studiat cu dimensiuni cuprinse între 1 - 3 mm, se introduce în patru fiole uscate, prevăzute cu capace.

După cântărire la balanța analitică se iau capacele și fiolele se introduc repede în exicatoare. Exicatoarele se lasă în termostat timp de trei ore. După expirarea timpului, fiolele se scot repede, se pun capacele și se cântăresc. Cantitatea de apă absorbită reprezintă diferența între masa finală și masa inițială a fiolei.

Valoarea Q se determină din relația:

$$Q = \frac{a \cdot 180 \cdot 100}{\tau \cdot S}$$

în care:

a - diferența între masa finală și masa inițială a fiolei, g;

τ - timpul de staționare a probei, min;

S - suprafața secțiunii fiolei, cm^2 .

Diferența între rezultatele a două probe paralele nu trebuie să depășească 7 %.

Din valorile medii Q_I și Q_{II} corespunzătoare umidităților $h_{a_I} = 70\%$ și

$h_{a_{II}} = 81\%$ din cele două exicatorare se calculează punctul higroscopic h :

$$h = \frac{Q_{II} \cdot h_{a_I} - Q_I \cdot h_{a_{II}}}{Q_{II} - Q_I}$$

unde:

Q_I - reprezintă valoarea medie a probelor paralele Q_{I_1} și Q_{I_2} din exicatorul I,

Q_{II} - reprezintă valoarea medie a probelor paralele Q_{II_1} și Q_{II_2} din exicatorul II.

Datele experimentale și de calcul sunt redate în tabelul 38.

Tabelul 38. Datele experimentale privind punctul higroscopic.

Nr. crt.	Produsul	Q_{I_1}	Q_{I_2}	Q_I	Q_{II_1}	Q_{II_2}	Q_{II}	Punctul higroscopic %
1	NH_4NO_3	0,794	0,730	0,762	1,788	1,848	1,818	62,70
2	NH_4NO_3 -3%Z-[Fe,Mn]	0,559	0,568	0,564	1,993	1,975	1,984	70,04
3	NH_4NO_3 -5%Z-[Fe,Mn]	0,696	0,603	0,6449	2,125	2,100	2,113	69,45
4	NH_4NO_3 -7%Z-[Fe,Mn]	0,524	0,506	0,515	1,997	2,031	2,014	70,71
5	NH_4NO_3 -10%Z-[Fe,Mn]	0,435	0,413	0,424	1,924	1,852	1,888	71,38

Din aceste date rezultă că înglobarea zeolitului cu conținut de fier și mangan în azotatul de amoniu, influențează pozitiv punctul higroscopic al îngrășămintelor obținute, comparativ cu punctul higroscopic al azotatului de amoniu pur. Deci rezultă produse cu calități fizice mai bune, mai puțin higroscopice.

— // —

Zeolitul epuizat cu conținut de fier și mangan poate fi utilizat în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente, prin introducerea lui în topitura de azotat de amoniu înainte de granulare.

În acest caz se poate obține azotat de amoniu cu conținut variabil în microelementele fier și mangan, cu proprietăți agrochimice superioare azotatului de amoniu.

CAPITOLUL VIII

PROCESE TEHNOLOGIE

8.1. PROCESUL TEHNOLOGIC DE OBȚINERE A ZEOLITULUI MANGANIZAT

Pe baza datelor experimentale se propune fluxul procesului de prelucrare a zeolitului natural indigen în zeolit manganizat (figura 40).

Zeolitul natural se supune procesului de activare chimică:

- în prima etapă cu o soluție de 2n HCl;
- în a doua etapă cu o soluție de 2n NaCl la pH 10.

Zeolitul activat este tratat cu o soluție de 2n MnCl₂ când se obține Z-Mn.

Acesta în continuare se tratează cu o soluție de KMnO₄ (5 g/l) și rezultă Z-MnO₂.

Zeolitul uscat constituie produsul finit.

8.2. PROCESUL TEHNOLOGIC DE UTILIZARE A ZEOLITULUI MANGANIZAT

Pe baza datelor experimentale se propune fluxul procesului de utilizare a zeolitului manganizat la deferizarea și demanganizarea apei de adâncime și utilizarea zeolitului epuizat la obținerea azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan (figura 41).

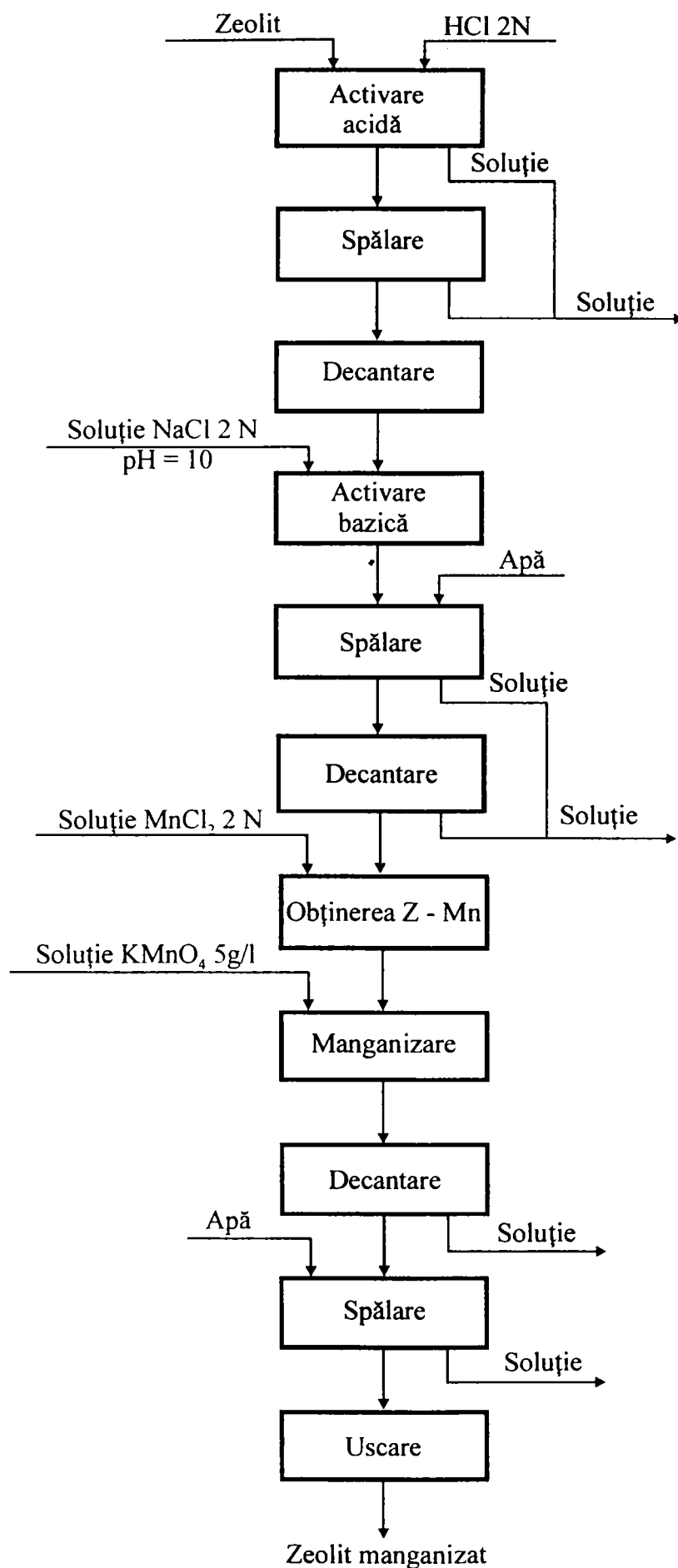


Figura 40. Fluxul procesului de prelucrare a zeolitului natural indigen în zeolit manganizat.

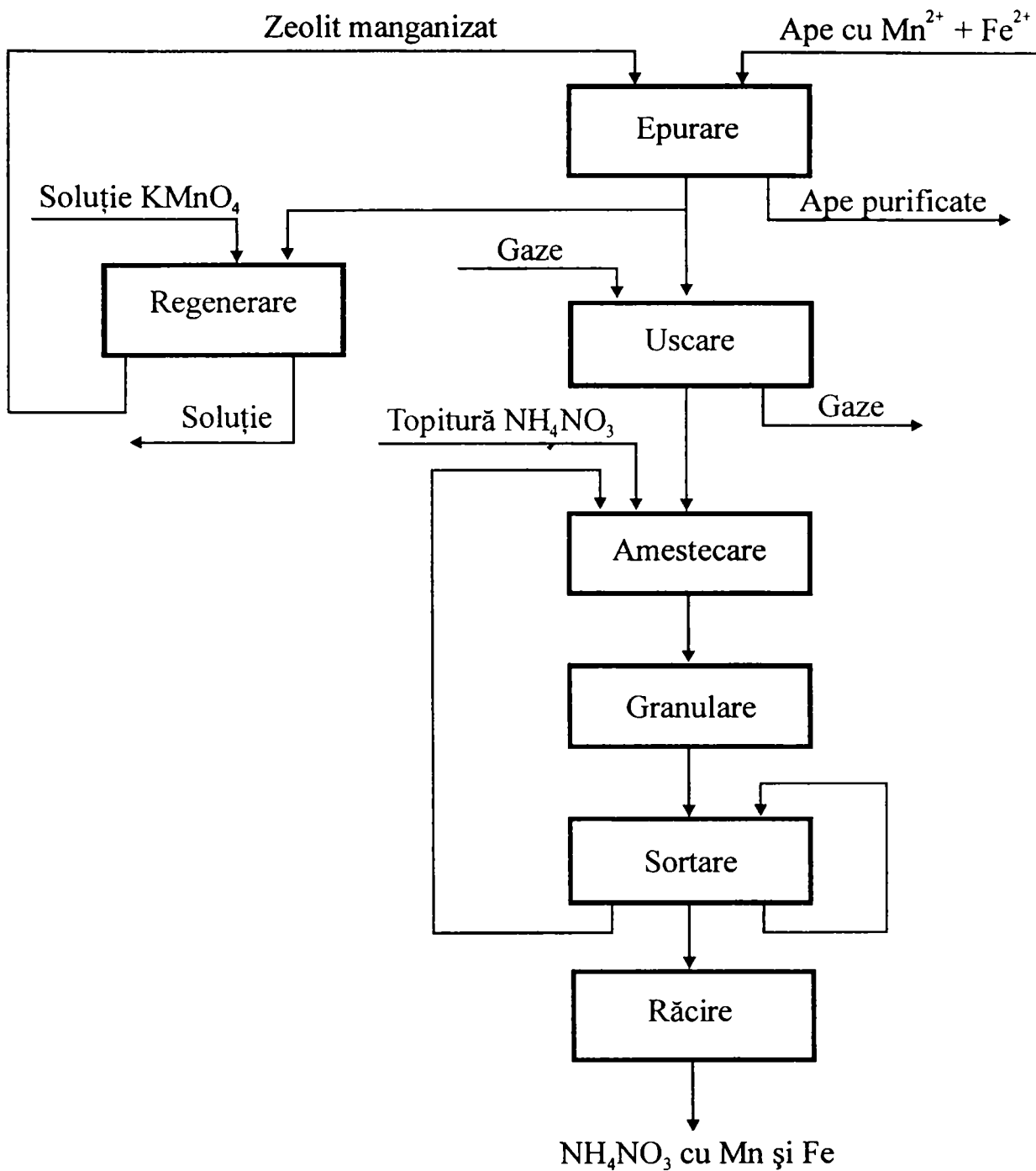


Figura 41. Fluxul procesului de utilizare a zeolitului manganizat la deferizarea și demanganizarea apei de adâncime și utilizarea zeolitului epuizat la obținerea azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan.

Zeolitul manganizat ($Z\text{-MnO}_2$) este folosit pentru deferizarea și demanganizarea apelor de adâncime când se obține apa potabilă și zeolitul epuizat.

Zeolitul epuizat se amestecă cu topitura de azotat de amoniu și se supune procesului de granulare. Granulele de îngrășământ se supun procesului de sortare.

Fracțiunea mică (sub 1 mm) se recirculă la amestecare, fracțiunea mare (peste 4 mm) după măcinare se recirculă la sortare, iar fracțiunea mijlocie (1-4 mm) după răcire sub 32°C constituie produsul finit – azotatul de amoniu cu microelementele mangan și fier.

Acest proces tehnologic asigură, pe de o parte, obținerea apei potabile din ape de adâncime, iar pe de altă parte, valorifică zeolitul epuizat în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan, produs de calitate superioară.

CAPITOLUL IX

CONCLUZII

Apele de adâncime, în majoritatea cazurilor conțin fier și mangan. Ele nu pot fi utilizate direct ca ape potabile sau industriale decât după o prealabilă tratare.

Metodele uzuale de tratare a acestor ape nu asigură o eliminare eficientă a fierului și manganului.

Având în vedere că țara noastră dispune de zăcăminte importante de zeoliți, cercetările au urmărit valorificarea acestora în procesul de tratare a apelor de adâncime, iar după epuizarea lor în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente.

Teza este structurată în două părți.

În prima parte, care cuprinde două capitole, este prezentat materialul documentar care stă la baza cercetărilor experimentale.

Capitolul I definește tufurile zeolitice, redă caracteristicile structurale și proprietățile acestor materiale, precum și aria lor de răspândire. De asemenea sunt prezentate posibilitățile de activare și regenerare a lor. În finalul capitolului sunt prezentate pe larg utilizările specifice ale zeoliților naturali.

În capitolul II sunt prezentate aspecte privind metodele de obținere ale îngrășămintelor cu microelemente, principalele lor proprietăți precum și rolul microelementelor în dezvoltarea plantelor.

De asemenea sunt prezentate tipurile de îngrășămintă solide de bază cu microelemente.

Partea a doua a tezei cuprinde cercetările experimentale întreprinse.

Capitolul III, cuprinde datele experimentale privind caracterizarea din punct de vedere fizic, chimic și structural a zeolitului natural de Bârsana.

În capitolul IV sunt prezentate studiile efectuate în scopul îmbunătățirii proprietăților fizico-chimice și structurale ale zeolitului clinoptilolitic natural indigen prin modificarea chimică a acestuia în mediu puternic acid și acido-bazic.

În capitolul V se redă modul de obținere a zeolitului activat manganizat și este caracterizat materialul obținut.

Capitolul VI este consacrat studiilor întreprinse privind utilizarea comparativă a zeolitului clinoptilolitic indigen activat prin tratament combinat cu acid clorhidric și clorură de sodiu în mediu bazic, și a zeolitului manganizat în procesul de eliminare a fierului și manganului din apă.

Capitolul VII al tezei cuprinde date experimentale privind procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan. Este caracterizat produsul obținut prin intermediul unor studii röntgeno-structurale, studii de analiză termogravimetrică și termodiferențială și studii asupra higroscopicității.

Pe baza rezultatelor obținute, în capitolul VIII se propune fluxul procesului de prelucrare a zeolitului natural indigen în zeolit manganizat precum și fluxul procesului de utilizare a zeolitului manganizat la defierizarea și demanganizarea apei de adâncime și utilizarea zeolitului epuizat la obținerea azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan.

Capitolul IX cuprinde concluziile rezultate în urma cercetărilor experimentale efectuate.

În finalul lucrării este prezentată bibliografia utilizată, 185 surse dintre care 9 reprezintă lucrările proprii publicate în reviste de specialitate și volume ale manifestărilor interne și internaționale.

Cercetările prezentate în această teză evidențiază următoarele contribuții de natură teoretică și aplicativă.

S-a efectuat caracterizarea structurală a zeolitului natural din zona Bârsana Maramureș stabilindu-se caracteristicile fizice (densitatea aparentă, porozitatea aparentă, suprafața specifică, volumul porilor și dispersia acestora etc.), compoziția chimică, capacitatea de schimb a cationilor, rezistența în mediu acid, stabilitatea

termică și conținutul în clinoptilolit (68 - 73 %). S-a demonstrat că faza mineralogică majoritară a minerului zeolitic natural este clinoptilolitul.

S-au stabilit condițiile optime ale procesului de modificare chimică în mediu acid a zeoliților naturali indigeni. În urma acestui proces se obțin zeoliți cu proprietăți structurale superioare (suprafață specifică și volumul porilor) fără modificarea structurii cristaline a acestora.

Pe baza datelor experimentale s-a presupus chimismul procesului de modificare chimică a zeolitului natural indigen în mediu puternic acid.

S-au stabilit condițiile optime ale procesului de modificare chimică în mediul acido-bazic a zeoliților naturali. Pe baza datelor experimentale și a unor date din literatură s-a propus modelul matematic original al activării acido-bazice a zeolitului și s-a dedus distribuția speciilor oxohidroxicomplecșilor de aluminiu formați pe suprafața zeolitului modificat chimic. Cunoașterea distribuției speciilor oxohidroxicomplecșilor de aluminiu pe suprafața zeolitului natural activat, în funcție de pH-ul mediului, permite să se stabilească apriori condițiile optime ale procesului de activare a zeolitului natural utilizat în procese de adsorbție, în procese de schimb ionic sau în procese complexe de adsorbție - schimb ionic.

Capacitatea maximă de schimb ionic corespunde procesului de prelucrare chimică a zeolitului la $\text{pH} > 10$, iar capacitatea maximă de adsorbție în cazul prelucrării chimice la $\text{pH} < 3$.

Pe baza datelor experimentale s-a propus chimismul procesului de prelucrare chimică a zeolitului natural în funcție de pH-ul fazei lichide.

S-a demonstrat că zeolitul natural prezintă un caracter amfoter în procesul de prelucrare chimică. Ca atare în cazul utilizării zeolitului natural netratat trebuie să se țină seama de comportarea chimică a acestuia în contact cu faza lichidă la epurarea apelor reziduale sau a altor tipuri de ape.

S-au stabilit condițiile procesului de obținere a zeolitului manganizat și s-au efectuat studii asupra lui. Studiile au arătat că în procesul de manganizare a zeolitului natural se obține un produs ($Z - \text{MnO}_2$) cu un conținut de 11 mg $\text{Mn}_{\text{total}}/\text{g}$ și cu un indice mediu de oxidare $x = 1,75$.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit chimismul procesului de manganizare a zeolitului.

S-a testat comparativ zeolitul manganizat ($Z\text{-MnO}_2$) și zeolitul activat chimic ($Z\text{-Na}$) în procesul de eliminare a fierului și manganului, respectiv de eliminare concomitentă a fierului și manganului din ape sintetice și ape naturale de adâncime.

În cazul apelor sintetice s-a stabilit că zeolitul manganizat prezintă capacitate de reținere mai mare decât zeolitul activat chimic ($Z\text{-Na}$), atât pentru fier cât și pentru mangan. Reținerea fierului și manganului pe zeolitul manganizat este un proces foarte complex de schimb ionic, oxidare și filtrare a celor doi cationi.

În cazul apelor de adâncime, care pe lângă fier și mangan mai conțin calciu și magneziu s-au stabilit condițiile procesului de reținere numai a fierului și manganului pe zeolit manganizat, asigurând o calitate corespunzătoare apei potabile.

S-au stabilit de asemenea condițiile eliminării selective totale, în trepte a ionilor de calciu și magneziu, respectiv fier și mangan.

Zeolitul manganizat epuizat, după regenerare prezintă o capacitate de reținere față de fier și mangan mai mare, ceea ce se explică prin creșterea conținutului de bioxid de mangan regenerat.

Ca atare zeolitul manganizat poate fi folosit eficient în procesul de demanganizare- deferizare a apelor de adâncime.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit chimismul procesului de deferizare-demanganizare și chimismul procesului de regenerare a zeolitului manganizat epuizat. Chimismul propus explică complexitatea procesului de demanganizare - deferizare în cazul utilizării zeolitului manganizat în procesul de tratare a apelor de adâncime cu conținut de fier și mangan (proces de schimb ionic, procese de oxidare și hidroliză, procese de adsorbție, procese de filtrare etc.).

S-au efectuat studii privind utilizarea zeolitului manganizat epuizat în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan.

Studiile efectuate asupra azotatului de amoniu cu microelemente, obținut, (studii asupra compoziției chimice, röntgenografice, termogravimetrice și termodiferențiale, studii asupra higroscopicității) au arătat că prin înglobarea

zeolitului manganizat epuizat în topitura de azotat de amoniu înainte de granulare rezultă produse cu calități fizico-chimice mai bune, mai puțin higroscopice, respectiv cu conținut variabil în microelementele fier și mangan.

Pe baza datelor experimentale se propune procesul tehnologic de obținere a zeolitului manganizat și procesul tehnologic de utilizare a zeolitului manganizat la deferizarea și demanganizarea apei de adâncime și utilizarea zeolitului epuizat la obținerea azotatului de amoniu cu microelementele fier și mangan.

Ultimul proces tehnologic asigură pe de o parte obținerea apei potabile din ape de adâncime, iar pe de altă parte valorifică zeolitul epuizat în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente, produs de calitate superioară.

BIBLIOGRAFIE

1. Zehnder A.J.B., EAWG news, 43 D, 1997, p.3.
2. Shiklomanov I.A., Water in crisis, P.H. Gleik Editor. Oxford University Press, 1993, p.13.
3. Nițescu S., Deferizarea și demanganizarea apei, București, Ed. Tehnică, 1977.
4. Teodorescu M., Optimizarea deferizării și demanganizării apei, Ed. Tehnică, Buc., 1979.
5. *** Memento technique de l'eau, Ed. Degremont, Paris, 1990.
6. Collela C., Aiello R., Nastro A., Properties and Applications of Zeolites, Ed. The Chemical Society, London, 1980, p. 258.
7. Tarasevich Y.I., Polyakov V.E., Polyakova I.G., Zeolite '97, 5 th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Ischia, Naples, Italy, 1997, p.282.
8. Tarasevich Y.I., Program and Abstracts Zeolite '93, 4 th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Idaho, SUA, 1993, p.165.
9. Tarasevich Y.I., Himia i tehnologia vadî, 20, nr. 1, 1998, p. 42.
10. Collela C., Aiello R., Sersale R., Rend.Soc., It.Min.Petr., 12, 1973, p.439.
11. Lai T.M., Eberl D.D., Zeolites, 6, 1986, p.129.
12. Bărbat A., Marton A., Tufurile vulcanice zeolitice, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1989.
13. Carrondo M.J.T., Perry R., Lester J.N., Journal WPCF, 3, 1981, p.344.
14. Clarke G., Industrial Minerals, 149, 1980, p.21.
15. Bedeleian I., Stoici S., Zeoliți, Ed.Tehnică, București, 1984.

16. Tsirambides A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., *Applied Clay Science*, 7, 1993, p.509.
17. Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., Soldatos K., *Bull.Geol. Soc. Greece, Atena*, 23, nr.2, 1988, p.451.
18. Novgorodov P.G., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.59.
19. Rainov N., Petrova P., Hristova., Atanasova R., Zankarska R., Popov N., Janev I. Popova T., Purvanov B., Konkin G., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.19.
20. Tsitsishvili V.G., Krupennikova A.Ju., Dolaberidze N.m., Alelishvili M.V., Tsiklauri V.Z., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.66.
21. Bogdanova V.I., Belitsky I.A., Predeina L.M., Galay G.I., Drobot I.V., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.50.
22. Galabova I.M., Sheppard R.A., Haralampiev G.A., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.69.
23. Rodriguez T., Herrera V., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium, and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.63.
24. Vucinic D., Tomanec R., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium, and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.67.
25. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Badkha L.I., *Abstracts of Zeolite '95; International Simposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria*, 1995, p.65.
26. Barna V., *Zăcămintele nemetalifere din România*, Ed.Tehnică, București, 1967.
27. Cosma R., Mocanu Gh., Lazăr A., Pop A., Soare V., Tomuța E., Cicârdel A., Tintu D., Atanasiu M., *Anuarul Inst. Geol. Geofiz.*, 62, 1983, p.29
28. Pop N., Damian Gh., Pop V., *Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania"*, Cluj-Napoca, 1991, p.317.

29. Neagu Th., Alexandrescu Gr., Frunzescu D., Nica M., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.317.
30. Mârza I., Meza-roş N., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.11.
31. Pop N., Bâlcu Th., Damian Gh., Bernard A., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.253.
32. Popescu S., Russu R., Nichita C., Pauliu S., Abstracts of Zeolite '95; International Symposium and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria, 1995, p.18.
33. Cruceanu M., Popovici E., Bâlbă N., Naum N., Vlădescu L., Vasile A., Russu R., Site moleculare zeolitice, Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.
34. Bărbat A., Simpozion, Zeoliţii în tehnologia modernă, vol.I, Iaşi, 1982.
35. * * * Documentaţia cu calculul rezervelor de tufuri vulcanice cu zeoliţi de la Valea Morii (Bârsana) judeţul Maramureş - SC.Cuarţ, Baia Mare, 1994.
36. Ragnarsdottir K.V., Geochim. Cosmochim., Acta, 57, 1993, p. 2439.
37. Smith I.V., Zeolites, 4, 1984, p.309.
38. Mortier W.J., Van den Bossche E., Uytterhoeven I.B., Zeolites, 4, 1984, p.41.
39. Barrer R.M., J. Chem. Soc., 1950, p.2342.
40. Breck D.W., Zeolites Molecular Sieves, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.
41. Barrer R.M., Davies J.A., Rees L.V.C., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1969, p. 2599.
42. Barrer R.M., Klinowschi J., J. Chem. Soc. Far. Trans. I., 68, 1972. p. 1956.
43. Sherry H.S., Ion Exchange, Ed. Marinsky, Chapt., 3, 2,1969, p. 89.
44. Ames L.L.Jr., Amer. Mineral., 46, 1961, p. 1120.
45. Barrer R.M., Papadopoulos R., Rees L.V.C., J.Inorg.Nucl.Chem., 29, 1967, p. 2047.
46. Filizova L., Izv. Geol. Inst., Bulg., Akad Nauk, Ser. Rudni. Nerudni Polezni Izkopani, 23, 1974, p. 311.

47. Ames L.L.Jr., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 1965, p 885.
48. Howery D.G., Thomas H.C., *J.Phys.Chem.*, 69, 1965, p.531.
49. Semmens M.J., Seifarth M., In "Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Ed. L.B. Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press, New York, 1978, p.517.
50. Fujimori K., Moriya Y., *Asahi Garashm Kogyo Giutsu Shorekai Kenkyu Hokoku*, 23, 1973, p. 243.
51. Serman D.J., *The Nato Advanced Study Institute On Zeolites; Science And Technology*, Alcabideche, Portugal, May, 1-2, 1983.
52. Ames L.L.Jr., *Amer. Mineral.*, 45, 1960, p. 689.
53. Chelischev N.F., Martynova N.S., Fakina L.K., Berenshtein B.G., *Doklady Akad. Nauk. USSR*, 217, 1970, p.1140.
54. Hawkins D.B., *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p.1021.
55. Ames L.L.Jr., *Amer. Mineral.*, 49, 1964, p. 127.
56. Wolf F., Furtig H., Knoll H., *Chem. Techn.*, 123, 1971, p.273.
57. Barrer R.M., Townsend R.P., *J. Chem. Soc. Far. Trans. I.*, 72, 1976, p. 661.
58. Barrer R.M., Munday B.M., *J. Chem. Soc.*, 1971, p.2904.
59. Klieve J.R., Semmens M.J., *Water Research*, 14, 1980, p.162.
60. Roman I., *Zeoliții în tehnologia modernă, Simpozion, Iași*, 1983, p.477.
61. Pode R., *Rezumatul tezei de doctorat, Lit. I.P.Timișoara*, 1995.
62. Burtică G., Pode R., Pode V., Chiriac A., *Univ.Timișoara, Seria Chimie*, 1, 1991.
63. Burtică G., Pode R., Pode V., Iovi C., *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 36 (50), 1991, p.173.
64. Burtică G., Pode R., Golici N., Iovi C., *Chem. Bull. Tech.Univ. Timișoara*, 36 (50), 1991, p.181.
65. Murphy C.B., Hrycyk O., Gleason W.T., *Conferința Internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali"*, Tucson, Arizona, 1976, p.471.
66. Mercer B.W., Ames L. *Conferința Internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali"*, Tucson, Arizona, 1976, p.451.

67. Quanchang Z., Cheng H., Bozhi G., Weiling L., Kexuc Tongbao, 6, 1980, p.639.
68. Renaud C., Le Cloirec P., Blanchard G., Martin G., T.S.M.-L'eau, 6, 1980, p.259.
69. Loizidou M., Townsend R.P., Zeolites, 7, 1987, p.153.
70. Semmens M.J., Seyfarth M., Conferința Internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali", Tucson, Arizona, 1976, p.451.
71. Sand L.B., Mumpton F.A., "Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use", Elmsford, New York, Pergamon Press, 1978, p.576.
72. Bâlbă N., Bâlbă D., Mihăilă G., Naum N., Rev. Roum. Chim., 32, nr.6, 1987, p. 563.
73. Bold A., Vasile A., Popa A., Cruceanu M., Popovici E., Alexandroaie M., Rev. Roum. Chim., 34, nr.8, 1989, p.1699.
74. Barrer R.M., Trans. Faraday Soc., 40. 1994, p.555.
75. Pode R., Burtică G., Pode V., Iovi A., Rev. Chim., București, 42, nr. 8-9, 1991, p.416.
76. Pode R., Burtică G., Iovi A., Pode V., Mihalache T., Rev. Chim., București, 42, nr. 6, 1995, p.530.
77. Colella C., Pansini M., Perspectives in Molecular Sieve Science, W. H. Flank and T.E. Whyte, ACS Symp, Series 368, Washington, D.C., 1988, p.501.
78. Pansini M., Colella C., De`Gennaro M., Desalination 82, 1991, p.129.
79. Cappelletti P., Colella C., De`Gennaro M., Cruciani G., Langela A., Oggiano G., Pansini M., 5 th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Italia, 1997, p.100.
80. Stanca M., Pop A., Rev. Chim., București, 46, nr. 12, 1995, p.1070.
81. Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A., Sikalidis C., Geologica Carpatica-Series Clays, 44, 2, Bratislava, 1993, p.115.
82. Andrews R.D., Laffoon L., Hulzenga H., Price M.E., Abstracts of Zeolite `95; International Simposium, and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria, 1995, p.115.

83. Hlavay J., Vigh Gy., Olaszi V., Inczedy J., *Zeolites*, 3, 1983, p.188.
84. Coheci V., Burtică G., Mititelu E., Simp. "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR", 2, 1984, p.97.
85. Coheci V., Burtică G., Cândea M., Simp., "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR", 2, 1984, p.261.
86. Ciambelli P., Corbo P., Porcelli C., Rimoli A., *Zeolites*, 5, 1985, p.184.
87. Townsend R.P., Loizidou M., *Zeolites*, 4, 1984, p.191.
88. Hagiwara Z., Uchida M., Conferința internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali", Tucson, Arizona, 1976, p.463.
89. Pode R., Burtică G., Iovi A., *Analele științifice ale Universității "Al.I.Cuza", Iași, Tom 1, Chimie*, 1993, p.167.
90. Hlavay J., Vigh Gy., Olaszi V., Inczedy J., *Water Res.*, 16, 1982, p.417.
91. David A., Sabatt A., Robert N., Knox C., Jeffry H., *American Chemical Society*, 594, 1985, p.54.
92. Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D., Anousis I., *The Science of the Total Environment*, 173/174, 1995, p.237.
93. Andreeva N.R., Chernyavskaya N.B., *Radiochimia*, 24 (1), 1982, p.9
94. Gradev G.D., Milanov M.V., Chernova N.A., *Natural Zeolites Proceedings of the 4th Bulgarien-soviet, Symposium on natural zeolites, Burgas, Sofia, 1986*, p.121.
95. Nicașena V.A., Turina Gradev.G.D., Stefanova I.G., Avramova A.G., *Natural Zeolites Proceedings of the 4 th Bulgarien-soviet, Symposium on natural zeolites, Burgas, Sofia,1986*, p.129.
96. Holman W.F., Hopping W.D., *Journal WPCF*, 12, 1980, p.2887.
97. Coheci V., Burtică G., Lungu E., Mășu S., Bogatu G., *Rev. Chim.*, 40 (3), 1989, p.262.
98. Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *Zeolites*, 3, 1983, p.259.
99. Abrudean M., Bâldea A., Axente D., *Zeolites*, 5, 1985, p.211.
100. Hayhurst D.T, Conferința Internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali", Tucson, Arizona, 1976, p.503.

101. Marton A., Bucur N., Simpozion I.C.P.M.S.N. Cluj-Napoca, 1979.
102. Tițișvili G.V., Natural Zeolites Proceedings of the 4th Bulgarian-soviet, Symposium on natural zeolites, Burgas, Sofia, 1986, p.200.
103. Marton A., Bucur N., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.435.
104. Marton A., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.427.
105. Moscou L., Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam-Oxford - New York - Tokyo, 1991.
106. Tîrșu M., Maior E., Petre I., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.409.
107. Coheci V., Burtică G., Mășu S., "Sisteme moderne de epurare a apelor și gazelor reziduale", ICECHIM, 2, 1986, p.7.
108. Coheci V., Burtică G., Duracu S., vol III, Simpozion "Zeoliții în tehnologia modernă", Iași, 1987.
109. Marton A., Bărbat A., Simpozion "The volcanic tuffs from the Transylvanian basin Romania", Cluj-Napoca, 1991, p.419.
110. Pode R., Iovi A., Rev. chim., 48, nr.3, 1997, p.208.
111. Bărbat A., Jerca I., Trifa N., Suvăială L., Simpozion "Valorificarea substanțelor nemetalifere", vol. I - IV, Cluj - Napoca, 1983.
112. Coheci V., Burtică G., Lungu E., Mășu S., Bogatu C., Rev. Chim., 49 (3), 1989, p.262.
113. Howling D.N., Rev. Sci., Instrum., 27, 1956, p.952.
114. Luca D., Bulea M., Rev. Rom. Phys., 1, 1992, p.75.
115. Burtică G., Pode R., Popovici E., Duca Gh., Covaliov V., Analele științifice ale Univ.de Stat Moldova, Seria "Științe reale", Chișinău, 1997, p.175.
116. Burtică G., Pode R., **Herman S.**, Jitea V., Analele Univ de Vest Timișoara, Seria Chimie, nr.3, 1994, p.1.
117. Burtică G., Pode R., **Herman S.**, Jitea V., Analele Univ de Vest, Timișoara, Seria Chimie, nr.2, 1994, p.2.

118. Burtică G., **Herman S.**, Pode R., Analele științifice ale Univ. de Stat Moldova, Seria "Științe reale", Chișinău, 1997.
119. Burtică G., Chem. Bull., "Politehnica" Univ. Timișoara, 41(56), 1996, p.183.
120. Burtică G., Pode R., Popovici E., **Herman S.**, Zeolite 97, 5 th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Ischia, Naples, Italy, 1997, p.90.
121. Cocheți V., Ursoiu I., Negulescu L., Brânzei E., Rus V., Simpozion "Puroolite Romania", Timișoara, 1996.
122. Iovi A., Ingrășăminte cu microelemente, Lit. I.P.Timișoara, 1982.
123. Iovi A., Iovi C., Rev. chim., 44, nr.7. 1993, p.648.
124. Davidescu D., Davidescu V., Lăcătușu R., Microelementele în agricultură, Ed. Acad. R.S.R., București, 1988.
125. Catalîmov M.V., Microelementî i microudobrenia, Izd. Himia, Moscva – Leningrad, 1965.
126. Davidescu D., Davidescu V., Agrochimie horticolă, Ed., Acad. Română, București, 1992.
127. * * * Fertilizer internațional, nr. 278, 1989, p.36.
128. * * * Fertilizer internațional, nr. 259, 1989, p.17.
129. Filipescu L., Proprietățile fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate, Ministerul Industriei Chimice, 1987.
130. Pozin M.E., Rucovodstvo K., Practiceschim po tehnologii neorganiceshikh veșestv, Himia, Leningrad, 1980.
131. Lara Alen R., Pat. Spania, nr. 527568, 16.04.1985, C.A. vol. 106, 1987, nr. 21306411 t.
132. Burakovskii M. Ya., Deryabin A.S., Goldman V.D., Dranovskii M.A., Gorovoi G.G, Safanov I.S., ZhelninB.I. Byalkovskii K.L., Pat.USSR, nr. 1242, 487, 1986, C.A., vol. 105., 1986, nr. 171337 f.
133. Vovkotrub N.F., Shevchenko Yu.N., Ivanitskaya S.A., Bogoneaz T.I., Hhim. Tehnol., Kiev, 3, 1987, p.10, C.A.,vol. 107, 1987. nr. 38654 g.

134. Vovkotrub N.F., Pakhovchishin S.U., Kihne Technol., Kiev, 2,1988, p.34, C.A., vol. 109, 1988, nr. 222217 x.
135. Burriesci N., Valerite S., Zipelli C., Bart J., Zeolites, 4, 1984, 373, C.A., vol., 102, 1985, nr. 45020 x.
136. Wang Jize, Li Remyi., Guo Xizhong, Pat. China, nr. 1078225, 1993, C.A., vol. 121, 1994, nr. 8188 e.
137. Meshalkina L.K., Leonova G.B., Khim.Prom-st., Moscva, 9, 1987, p.538, C.A., vol. 107, 1987, nr.2 16685 c.
138. Pode R., Iovi A., Burtică G., Rev.chim., 48, nr.3, 1997, p. 208.
139. Chen T., Pan Y., Patent CN, nr.85102658, 1986, C.A., vol.107, 1987, nr. 153562.
140. Zvetkov S., Dobрева. Z., Chem.Tech., Leipzig, 46(2),1994, p.96, C.A.,vol.121, 1994, nr.133051 f.
141. Taran A.I., Taran A.V., Kabanov Yu.M., Khim Prom.-st, Moscva, 6, 1987, p.340, C.A.,vol. 107,1987, nr.216680 x.
142. Fedyushkin B.F., Ovchinnikova O.V., Zubanov V.T., Velichko V.A., Pat.USSR, nr.1305149, 1987,C.A., vol.107, 1987, nr.133435 v.
143. Alesmanov M.S., Karmyahov F.V., Agaev N.B., Ibradinova S.M., Dzahafarov A.P., Khim Prom.-st, Moscva, 4, 1986, p. 214-16, R.J., 19, nr. 16, 1986, 161 L 120.
144. Tkachev K.V., Okhrimenko M.F., Telepneva E.A., Zhmurko I.G., Kudyastsev N.N., Sokolova E.A., Khim. Sel'skhoz., 1987 (9), p.33, C.A., vol.107, 1987, nr.216683 a.
145. Alesmanov M.S., Fedyushkin B.F., Novikov A.A., Ibradinova S.M., Dzahafarov A.P., Azerb. Khim Zh., 6, 1985, 123-30, C.A., vol.105, 1986, nr. 96556 w.
146. Fedyushkin B.F., Ovchinnikova K.N., Novitrov A.A., Rakitina R.F., Kurnushko O.V., Gumbatov M.O., Tretyak E.S., Pat. USSR, nr. 1117289, 1984, C.A., vol.102, 1985, nr. 5084 g.

147. Novosielski O., Beresniewicz A., Struszezyk N., Rybycki Z., Skwarski T., Pat.polonez, nr. 3411245, 1984, C.A., vol.102, 1985, nr. 5080 k.
148. Iovi A., Iovi C., Negrea P., Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe, Ed. Politehnica, Timișoara, 1999.
149. Iovi A., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, vol. 41(55), 1996, p. 149.
150. Iovi A., Nimară A., Urdea V., Princz E., Martony L., Mateescu C., Frânca N., Rev. chim., 35, 1, 1988, p.39.
151. Iovi A., Nimară A., Urdea., Haiduc C., Bul. șt. și tehn. al I.P., Timișoara, Seria chimie, 33(47), 1988, p.23.
152. Ustinova L.N., Parinik S.I., Kerhe T.E., Plîșevski I.S, Petrov B.A., Gainutdniev M.Z., Pat. USSR, 1983, R.J., 19, nr. 1, 1986, 1L 183 P.
153. Iovi A., Nimară A., Urdea V., Bul. șt. și tehn. al I.P. Timișoara, Seria chimie, 31(45) 1986, p.19.
154. Iovi A., Haiduc C., Pârlea M., Nimară A., Bul. șt. și tehn. al I.P. Timișoara, Seria chimie, 25(39), 1980, p.17.
155. Kubovy O., Socha J., Uhlir Z., Pat. czech., nr. 235112, 1987, C.A., vol.108, 1988, nr, 111261 d.
156. Uspenskii D.D., Kruglova L.Ya., Makhgeva L.V., Kalinina V.N., Khim. Technol., Kiev, 2, 31-4, 1988, C.A., vol. 109, 1988, nr. 37216 v.
157. Plyshevskii S.V., Gavrilyuc N.I., Bardinov F.B., Peckovskii V.V., Pat. USSR, nr. 1270148, 1986, C.A., vol. 107, 1987, nr. 76880 k.
158. Troyan M., Brandova D., Pat. czech., nr. 273942, 1992, C.A., vol. 118, 1993, 190750 v.
159. Volski T., Dechnik I., Clinski J., Pat. polonez, nr.135964, 1987, R.J., 19, 2, 1988, 2L147 P.
160. Watanobe S., Pat. japonez, nr.62235283, 1987, C.A., vol.108, 1988, nr. 166575 g.
161. Pavli V.G., Kavitonov E.A. ș.a., Pat. USSR, nr.1234390, 1986.
162. Asamae E., Aromeel E., Einard M., Proc. Estonia, Acad. Sci. Che., 41, nr. 4, 1992, p.164.

163. Yu Qi, Pat. chinezesc, nr. 92101717, 1992.
164. Caplan A.I., Curneacov I.F. ș.a. Pat. USSR, nr.1087498, 1982.
165. Matoba S., Pat. japonez, nr. 6384428, 1988.
166. Winter F., Mates L., Lucrări practice de chimie fizică a silicaților, Lit. I.P.T, 1972.
167. Mason B., Sand L.B., Am. mineral, 45, 1960, p. 341.
168. Tarasevich Yu.I., Abstracts of Zeolite '95; International Simposium, and Exhibition Natural Zeolites - Sofia, Bulgaria, 1995, p.115.
169. Van Manfred Storr, Nguyen Than Ha, Hasso Zwahr, Greifswald, Z. geol. Wiss., Berlin, 7, 12, 1979, p.1455.
170. * * * Zeolites, 16: 322-802, 1996, p.478, 479.
171. **Herman S.**, Burtică G., Pode R., Iovi A., Zilele Academice Timișene, 1997, p.313.
172. Stumm D., Chemistry of the Solid-Water Interface, Wiley, New York, 1992.
173. Oelkers E.H., Schott J., Geochim. Cosmochim Acta, 59, 1995, p. 5039.
174. Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelidies P., Kassoli-Foarnaraki A., Applied Cley Science, 11, 1996, p.199.
175. Plank C.J., J. Phys. Chem., 59, 1965, p.564.
176. Labor B.I., Pac V.N., Smola V.I., Caminscaia T.V., Natural Zeolites Proceedings of the 4 th Bulgarien-soviet Symposium on natural zeolites, Burgas, 1985, Sofia, 1986, p.138.
177. Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P., Kassoli-Foarnaraki A., Zeolite'95; International Simposium and Exhibition Natural-Zeolites, Sofia, Bulgaria, 1995, p.54.
178. Pode R., Burtică G., Popovici E., **Herman S.**, 1 st International Conference of Chem. Societies of the South-East European Countries, Chemical Sciences and Industry, Halkidiki, Grecia, vol. 1, 1998, p.548.
179. Polyak K., Hlavay J., Maixner J., Program and Abstracts Zeolite '93, 4 the International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Idaho, SUA, 1993, p.165.

180. Polyakov V.E., Terasevich Y.I., Polyakova I.G., Ostopenko V.I., Kulishenko A.E., Shovgaj A.S., Abstracts of Zeolites 95; International Simposium and Exhibition Natural-Zeolites, Sofia, Bulgaria, 1995, p.89.
181. Pode R., Burtică G., Popovici E., **Herman S.**, 1 st International Conference of Chem. Societies of the South-East European Countries, Chemical Sciences and Industry, Halkidiki, Grecia, vol. 1, 1998, p.562.
182. Burtică G., Pode R., Iovi A., **Herman S.**, Popovici E., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 42(56), 1997, p.65.
183. Polyak K., Hlavay J., Maixner J., Natural Zeolites '93, D.W Ming and F.A. Mumpton, New York, 1995, p.385.
184. Polyakov V.E., Polyakova I.G., Terasevich Y.I., Himia i tehnologia vodî, 19, nr. 5, 1997, p. 493.
185. Pode R., Pode V., Iovi A., **Herman S.**, Science and Technology of Environmetal Protection, vol. 5, nr. 2, 1999, p.68.

CUPRINS

	Pag.
INTRODUCERE	1
PARTEA I.....	3
CAP. 1. STUDII ASUPRA ZEOLIȚILOR NATURALI ȘI UTILIZĂRII LOR ...	3
1.1. Considerații generale	3
1.2. Structura zeoliților naturali	5
1.3. Proprietățile zeoliților naturali.....	7
1.3.1. Stabilitatea zeoliților naturali	7
1.3.1.1. Stabilitatea mecanică	7
1.3.1.2. Stabilitatea termică	7
1.3.1.3. Stabilitatea în mediu acid	8
1.3.2. Capacitatea de adsorbție	8
1.3.3. Capacitatea de schimb ionic	9
1.3.4. Conductibilitatea electrică.....	11
1.4. Activarea zeoliților naturali	11
1.4.1. Activarea termică	11
1.4.2. Activarea chimică.....	11
1.4.2.1. Activarea acidă	12
1.4.2.2. Activarea alcalină	12
1.4.2.3. Activarea combinată	13
1.5. Regenerarea zeoliților naturali	13
1.5.1. Regenerarea termică	13
1.5.2. Regenerarea chimică	13

1.6. Clinoptilolitul	14
1.7. Utilizarile zeoliților naturali.....	15
1.7.1. Utilizări în procese de schimb ionic	15
1.7.2. Utilizări în procesul de adsorbție.....	16
1.7.3. Utilizări în alte domenii.....	16
1.8. Studii asupra obținerii și utilizării zeolitului manganizat	18
1.8.1. Obținerea zeolitului manganizat.....	18
1.8.2. Studii de eliminare a fierului și manganului din ape.....	18
1.8.3. Regenerarea zeoliților naturali manganizați epuizați	19
CAP. 2. ÎNGRĂȘĂMINTE DE BAZĂ CU MICROELEMENTE	20
2.1. Generalități.....	20
2.2. Rolul microelementelor în viața plantelor	20
2.2.1. Fierul	21
2.2.2. Manganul.....	21
2.3. Metode generale de obținere.....	22
2.3.1. Amestecarea uscată sau amestecarea în vrac	22
2.3.2. Acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu materiale ce conțin microelemente.....	22
2.3.3. Încorporarea microelementelor în diferite faze ale procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor de bază	22
2.4. Proprietățile îngrășămintelor.....	23
2.4.1. Conținutul în elemente nutritive.....	23
2.4.2. Higroscopicitatea	23
2.4.3. Capacitatea de aglomerare.....	24
2.5. Îngrășămintele de bază cu microelemente (Fe, Mn).....	25
2.5.1. Îngrășămintele simple de bază cu microelemente.....	25
2.5.1.1. Azotat de amoniu.....	25
2.5.1.2. Uree.....	26
2.5.1.3. Superfosfat.....	27

2.5.2. Îngrășăminte complexe de bază cu microelemente.....	28
2.5.2.1. Nitrofosfați.....	28
2.5.2.2. Fosfați de amoniu	29
2.5.2.3. Termofosfați sinterizați.....	30
2.5.2.4. Îngrășăminte mixte cu microelemente.....	30
2.5.2.5. Sticle fosfatice	31
 PARTEA A II A. CERCETĂRI EXPERIMENTALE	 32
 CAP. 3. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A ZEOLITULUI	
NATURAL DIN ZONA BÂRSANA-MARAMUREȘ.....	32
3.1. Caracteristicile fizice	32
3.2. Compoziția chimică	33
3.3. Studii röntgenografice.....	34
3.4. Studii termogravimetrice	37
 CAP. 4. STUDII ASUPRA ZEOLIȚILOR NATURALI MODIFICAȚI	
CHIMIC	39
4.1. Studii privind modificarea chimică în mediu acid.....	39
4.1.1. Modul de lucru	39
4.1.2. Studii asupra fazei lichide	40
4.1.3. Chimismul procesului.....	41
4.1.4. Studii asupra zeolitului activat	43
4.1.4.1. Studii privind suprafața specifică, volumul și	
distribuția porilor	43
4.1.4.2. Studii röntgenografice.....	44
4.2. Studii privind modificarea chimică în mediu acido-bazic	46
4.2.1. Modul de lucru	47
4.2.2. pH-ul sistemului	47
4.2.3. Modelul matematic al activării acido-bazice a zeolitului.....	49
4.2.4. Chimismul procesului.....	62

4.3. Comportamentul chimic al zeolitului clinoptilolitic în soluții	
1M NaCl la diferite valori ale pH-ului.....	63
4.3.1. Modul de lucru	63
4.3.2. pH-ul soluției.....	63
CAP. 5. STUDII ASUPRA ZEOLITULUI MANGANIZAT	67
5.1. Obținerea zeolitului manganizat	67
5.1.1. Generalități	67
5.1.2. Modul de lucru	68
5.2. Caracterizarea zeolitului manganizat.....	68
5.2.1. Microscopie optică	68
5.2.2. Studii RES	70
5.2.3. Analiza chimică.....	71
5.3. Chimismul procesului de manganizare.....	72
CAP. 6. STUDII PRIVIND UTILIZAREA ZEOLITULUI MANGANIZAT ÎN PROCESUL DE ELIMINARE A FIERULUI ȘI MANGANULUI DIN APE.....	73
6.1. Studii pe ape sintetice	73
6.1.1. Modul de lucru	74
6.1.2. Studiul procesului de reținere a fierului pe zeolit	74
6.1.3. Studiul procesului de reținere a manganului pe zeolit	86
6.1.4. Studii de reținere a fierului și manganului pe zeolit.....	95
6.2. Studiul procesului de eliminare a fierului și manganului din ape de adâncime.....	107
6.2.1. Modul de lucru	107
6.2.2. Studiul procesului de reținere a fierului și manganului pe zeolit manganizat.....	108
6.2.3. Regenerarea zeolitului manganizat epuizat.....	113
6.3. Chimismul procesului	114
6.3.1. Chimismul procesului de deferizare - demanganizare	114
6.3.2. Chimismul procesului de regenerare a zeolitului epuizat	114

CAP. 7. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A AZOTATULUI DE AMONIU CU MICROELEMENTELE FIER ȘI MANGAN.....	115
7.1. Modul de lucru	115
7.2. Caracterizarea azotatului de amoniu cu microelemente	117
7.2.1. Studii asupra compoziției chimice	117
7.2.2. Studii röntgenografice	117
7.2.3. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	119
7.2.4. Studii asupra higroscopicității	121
CAP. 8. PROCESE TEHNOLOGICE.....	125
8.1. Procesul tehnologic de obținere a zeolitului manganizat.....	125
8.2. Procesul tehnologic de utilizare a zeolitului manganizat.....	125
CAP. 9. CONCLUZII	129
BIBLIOGRAFIE.....	134