

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

ing. URȘOIU IOAN

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL
PROCESELOR DE SCHIMB IONIC
IMPLICATE ÎN TRATAREA APELOR**

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

624.117
181 c

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
Prof. dr. ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA
1999

INTRODUCERE

Creșterea continuă a nevoilor de apă a devenit una din problemele acute ale contemporaneității [1]. Pentru dezvoltarea socială și economică a unei țări, apa trebuie să îndeplinească două condiții esențiale: să fie în cantități suficiente și de calitate corespunzătoare, deoarece sursele de apă, posibil a fi tratate, sunt din ce în ce mai greu accesibile, datorită gradului ridicat de poluare și a metodelor tot mai sofisticate de tratare [2].

Principalele surse de ape sunt apele subterane și apele de suprafață. Ele trebuie tratate pentru a răspunde cerințelor diverșilor utilizatori. Apele subterane pot fi considerate cele mai convenabil a fi tratate în scop potabil, iar cele de suprafață, care se găsesc în cantități mai mari, pot fi tratate, atât în scop potabil, cât și în scop industrial, însă prin tehnologii mai complicate.

Dezvoltarea industriilor de vîrf, cum ar fi microelectronica, centralele nucleare etc. reclamă cantități mari de apă de cea mai înaltă calitate, aproape de limita chimic pură. Prin tehnologii convenționale este din ce în ce mai dificil să se obțină o astfel de apă. Pentru producerea apei de înaltă puritate, este indispensabilă o treaptă de tratare prin schimb ionic, alături de alte trepte de finisare.

Elaborarea proceselor tehnologice noi, precum și retehnologizarea celor în funcțiune, reclamă pentru obținerea apei de înaltă puritate o treaptă de tratare prin schimb ionic.

Procesele de schimb ionic sunt implicate în obținerea apei potabile [3-10], a apei industriale [11 - 13], în epurarea unor ape reziduale cu conținut de ioni metalici [14, 15].

Pentru fiecare tip de proces, care utilizează o treaptă de schimb ionic, este necesar să se stabilească condițiile optime care să asigure obținerea unei ape cu parametrii ceruți de procesul dat.

Prin urmare, problematica referitoare la tratarea apelor prin schimb ionic este de mare actualitate, întrucît implementarea treptei de schimb ionic în procesele tehnologice, determină obținerea apei de calitate superioară.

PARTEA I

STUDII ASUPRA PROCESELOR DE SCHIMB IONIC

CAPITOLUL I

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Schimbătorii de ioni, ioniții sau rășinile schimbătoare de ioni sunt substanțe cu caracter de polielectroliți, insolubili în mediul de reacție și capabili să-și schimbe ionii mobili, cu ioni de același semn din soluție în cantități echivalente [16 –18].

Schimbul ionic are loc, în condiții de modificare continuă a concentrației și repartiției contraionilor între mediul de reacție și schimbătorul de ioni (figura 1).

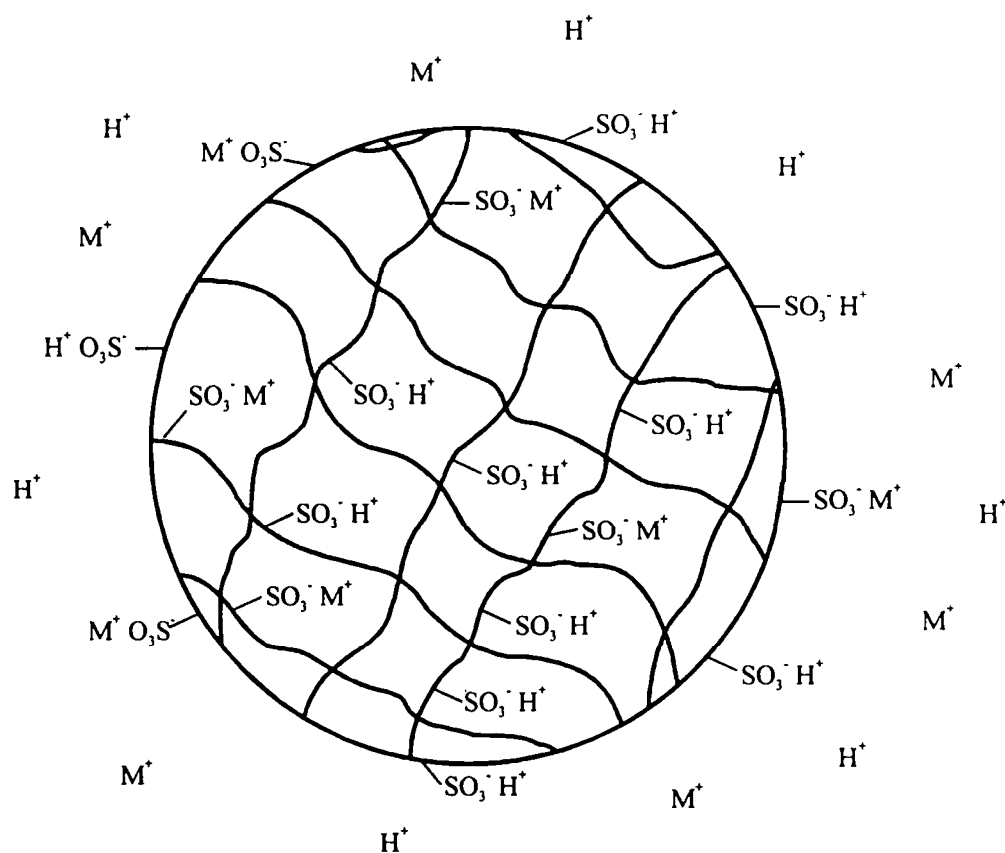
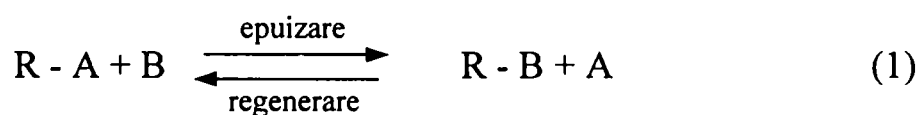


Figura 1. Repartiția contraionilor între schimbătorul de ioni și soluție.

Această permutare - schimb de ioni - modifică compoziția ionică a soluției, fără a modifica însă și cantitatea echivalentă totală de ioni aflați inițial în cele două faze.

Reacția de schimb ionic este în general reversibilă și poate fi reprezentată prin ecuația:

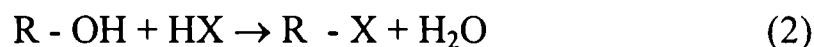


unde: R - radicalul (matricea) schimbătorului de ioni;

A - ionul mobil al schimbătorului de ioni;

B - ionul schimbat din mediul de reacție de același semn cu A.

În cazul, cînd din reacția de schimb rezultă apă, reacția se consideră ireversibilă, dată fiind disocierea slabă a apei, de exemplu:



Obținerea schimbătorilor de ioni organici și anorganici sintetici a condus la diversificarea gamei de schimbători de ioni atît în ceea ce privește proprietățile acestora, cît și a domeniilor de utilizare.

La noi în țară baza sintezei schimbătorilor de ioni a fost pusă în anul 1964, la Combinatul Chimic Victoria prin obținerea cationitului CS-2. În prezent se pun bazele unei colaborări cu firma PUROLITE în vederea diversificării fabricației de schimbători de ioni.

1. CLASIFICAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI

În funcție de tipul ionului pe care îl pot schimba, schimbătorii de ioni se clasifică în [19 –29]:

- schimbători de ioni cationici sau cationiți;
- schimbători de ioni anionici sau anioniți;
- schimbători de ioni amfoteri.

În funcție de natura lor schimbătorii de ioni se clasifică în:

- schimbători de ioni anorganici;
- schimbători de ioni organici.

Schimbătorii de ioni anorganici pot fi:

- schimbători de ioni naturali [30 –42];
- schimbători de ioni sintetici [43 –46].

Schimbătorii de ioni organici pot fi:

- schimbători de ioni naturali sau natural modificați [47];
- schimbători de ioni sintetici [48].

Schimbătorii de ioni organici sintetici la rîndul lor se clasifică în:

- schimbători de ioni de policondensare;
- schimbători de ioni de polimerizare.

Schimbătorii de ioni organici de policondensare se împart în:

- schimbători de ioni cationici [49 –52];
- schimbători de ioni anionici [27].

Schimbătorii de ioni organici de polimerizare sunt:

- schimbători de ioni cationici [53 – 59];
- schimbători de ioni anionici [60 –62];
- schimbători de ioni amfoteri [16, 19];
- schimbători de ioni specifici [63 – 66];
- schimbători de ioni chelatici [67, 68].

În funcție de tăria grupei active schimbătorii de ioni cationici se clasifică în:

- schimbători de ioni cationici puternic acizi, cei care conțin grupe active sulfonice (-SO₃H);
- schimbători de ioni cationici mediu acizi, cei care conțin grupe active fosforice (-PO(OH)₂) sau arsenice (-As(OH)₂);
- schimbători de ioni slab acizi, cei care conțin grupe active fenolice (-OH), fosforoase (-P(OH)₂) sau carboxilice (-COOH);

Schimbătorii de ioni anionici se pot clasifica în:

- schimbători de ioni anionici puternic bazici, cei care conțin grupe active amoniu cuaternar;
- schimbători de ioni anionici mediu bazici, cei care conțin grupe active amine secundare și amine terțiare;
- schimbători de ioni anionici slab bazici, cei care conțin grupe active amine primare.

După starea de agregare schimbătorii de ioni se clasifică în:

- schimbători de ioni solizi;
- schimbători de ioni lichizi [68 –71].

2. PROPRIETĂȚILE SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Majoritatea schimbătorilor de ioni se obțin pe bază de copolimeri stiren divinilbenzen (DVB) și în general sunt omogeni. Freeman și colab. [72] susțin totuși că aceștia ar fi heterogeni, deoarece proprietățile lor fizico-chimice variază, în limite strânse, de la granulă la granulă. Se constată însă, avîndu-se în vedere densitatea granulelor gonflante, capacitatea de schimb precum și spectrele RMN că nu există diferențe pregnante între granule, eterogenitatea fiind deci nesemnificativă [73].

2.1. FORMA FIZICĂ

Schimbătorii de ioni cei mai des utilizați sunt cei sub formă de granule cu suprafața neregulată sau sferică cu diametrul cuprins între 0,3 și 1,8 mm.

Cei mai recentți se prezintă sub formă de granule sferice "perle" care asigură o rezistență hidraulică mult mai mică.

Granulele de schimbători de ioni sunt elastice pentru a rezista la forțele ce apar în timpul funcționării cum ar fi: tasarea în coloană, schimbarea de volum ca urmare a modificării formei ionice, șocuri mecanice, presiune osmotică etc.

2.2. STRUCTURA GRANULEI

Proprietățile schimbătorilor de ioni sunt influențate semnificativ de structura suportului, respectiv de gradul de reticulare [19, 74].

Gradul de reticulare poate fi definit ca raportul între numărul de molecule de divinilbenzen, (X) și a celor de stiren, (N):

$$n(\%) = \frac{X}{N} \cdot 100 \quad (3)$$

De gradul de reticulare depind o serie de proprietăți ale schimbătorilor de ioni: solubilitatea, capacitatea de schimb, selectivitatea etc.

Proprietățile elastice ale granulei depind de [75]:

- structura lanțului polistirenic;
- distanțele medii dintre punctele de reticulare ;
- poziția și structura locului de reticulare;
- aranjarea spațială a lanțurilor de polistiren reticulat;
- diametrul mediu al microporilor.

Pînă în prezent nu s-a putut stabili o relație de interdependență între structura granulei și unele proprietăți ale schimbătorilor de ioni (coeficient de umflare, capacitate totală de schimb etc.).

2.3. POROZITATEA GRANULEI

Microporozitatea și dimensiunile porilor sunt determinate de gradul de reticulare a polimerului [76].

Rețeaua tridimensională a copolimerului trebuie să fie permeabilă pentru ionii de schimb și să asigure o viteză suficient de mare pentru a permite finalizarea procesului.

Coeficienții de difuzie în granulă pentru ionii de dimensiuni mici, pe schimbători de ioni sulfonici de tip gel sunt de ordinul $10^{-6} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, iar echilibrul se instalează într-un timp cuprins de la câteva secunde la câteva minute [77, 78].

2.4. ADSORBȚIA APEI ÎN GRANULĂ (UMFLAREA)

Cantitatea de apă conținută în granulă influențează proprietățile fizice și funcționale ale schimbătorilor de ioni și depinde de [20, 73]:

- tipul scheletului macromolecular (natura chimică și felul reticulării);
- încărcarea electrică (natura și concentrația grupelor polare);
- natura ionilor mobili.

Umflarea depinde de gradul de reticulare (figura 2).

Schimbătorii de ioni cu un grad redus de reticulare prezintă un grad de umflare mare și cu cît proporția de agent de reticulare crește, umflarea este mai puțin pronunțată. Odată cu creșterea conținutului de divinilbenzen crește și capacitatea de schimb.

Creșterea concentrației grupelor funcționale duce la mărirea gradului de umflare în apă, fără a prezenta o importanță practică deosebită [20].

Cantitatea de apă adsorbită în granulă depinde de gradul de hidratare a ionilor mobili. Cu cît gradul de hidratare a ionilor mobili este mai mare, cu atît cantitatea de apă adsorbită va fi mai mare [76]. Acest lucru este deosebit de important în cazurile practice de proiectare și utilizare a coloanelor de schimb, pentru a cunoaște variația de volum ce intervine la schimbarea formei ionice a stratului.

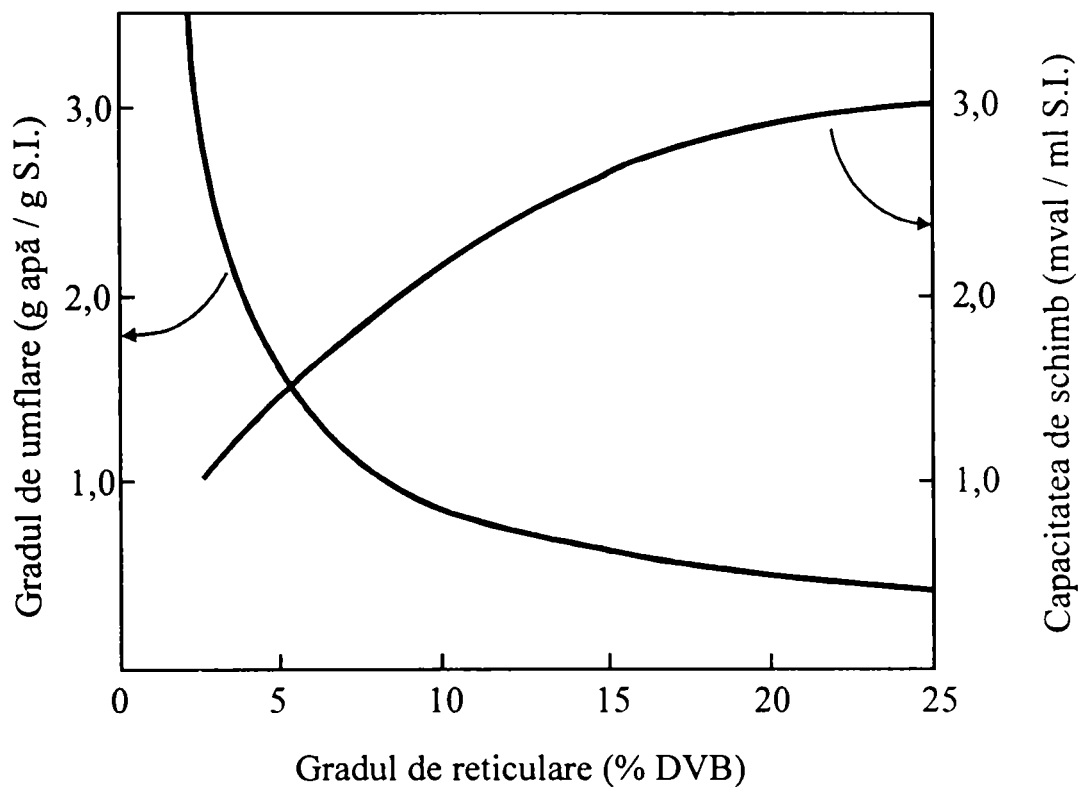


Figura 2. Influența gradului de reticulare a schimbătorilor de ioni sulfonici asupra gradului de umflare și asupra capacității volumetrice de schimb [20].

Umflarea granulei se poate datora și presiunii osmotice care tinde să micșoreze concentrația contraionilor prin introducerea moleculelor de solvent în spațiile intergranulare ale schimbătorilor de ioni.

2.5. STABILITATEA FIZICĂ ȘI CHIMICĂ

Stabilitatea fizică a schimbătorilor de ioni este determinată de rezistența lor mecanică.

Prin încălzirea peste o anumită temperatură sau sub acțiunea unor oxidanți schimbătorul de ioni suferă unele procese de degradare ireversibile cum ar fi [19]:

- ruperea și degradarea grupelor funcționale;
- formarea de legături transversale suplimentare în rețeaua tridimensională și distrugerea granulei;
- depolimerizarea și ruperea lanțurilor macromoleculare, cu degradarea structurii și a grupelor funcționale ale granulei de schimbător.

Stabilitatea fizică și chimică a schimbătorilor de ioni este un factor determinant la utilizarea lor în anumite procese [79 - 81]

2.6. SELECTIVITATE-SPECIFICITATE

Selectivitatea reprezintă proprietatea unui schimbător de ioni de a avea o acțiune selectivă, față de anumiți ioni.

Coeficientul de selectivitate depinde de natura ionilor (mărimea și încărcarea electrică), de granulație, de capacitatea de schimb, de compoziția soluției și de timpul de schimb ionic [19].

Specificitatea unui schimbător de ioni depinde numai de structura chimică a acestuia, respectiv a grupei active.

2.7. CAPACITATEA DE SCHIMB

Capacitatea de schimb este una din mărimile fundamentale pentru caracterizarea unui schimbător de ioni și reprezintă cantitatea de ioni schimbată în timpul procesului, egală cu numărul de grupe funcționale capabile de schimb. Ea se exprimă în echivalenți pe unitatea de produs uscat sau pe unitatea de volum de produs umed.

În practică se utilizează două noțiuni: capacitate totală și capacitate utilă de schimb.

Capacitatea totală de schimb reprezintă cantitatea de ioni schimbați până la epuizarea totală a schimbătorului de ioni, raportată la unitatea de masă substanță uscată (C_T , mval/g) sau la unitatea de volum de masă umedă (C_{TV} , mval/ml).

Capacitatea totală de schimb nu depinde de dimensiunea granulelor. Ea este funcție de forma ionică a schimbătorului și de gradul de reticulare a rețelei tridimensionale a suportului (figura 2) [20].

Capacitatea utilă de schimb (CUV, mval/ml), este determinată de nivelul de regenerare a schimbătorului și de concentrația ionului impus în efluent.

Factorii care influențează capacitatea de schimb sunt de natură constructivă funcțională și chimică.

Factori constructivi: raportul între înălțimea și diametrul coloanei trebuie să fie:

$$H/d \geq 1$$

Factori funcționali : capacitatea de schimb depinde de viteza de percolare, sarcina specifică și nivelul de regenerare.

Viteza de percolare reprezintă raportul între debitul trecut prin filtrul ionic și secțiunea de filtrare:

$$W = \frac{D}{S} \quad (\text{m/h}) \quad (4)$$

unde: D - debitul apei care trece prin coloană, m³/h;

S - secțiunea coloanei, m²;

W - viteza de percolare, m/h.

Valorile practice ale vitezei de percolare variază între 10 și 40 m/h.

Sarcina specifică sau încărcarea specifică - reprezintă raportul între debitul orar și volumul de schimbător aflat în coloană:

$$Y(I.S.) = \frac{D}{V} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}) \text{ sau } \text{h}^{-1} \quad (5)$$

unde: Y (I.S.) - sarcina specifică sau încărcarea specifică, $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ sau h^{-1}
D - debitul orar al influentului, m^3/h ;
V - volumul de schimbător de ioni din coloană, m^3 .

Această valoare reprezintă de fapt timpul de contact dintre influent și stratul de schimbător de ioni. Valorile practice ale sarcinei specifice variază între 6 - 30 h^{-1} .

Nivelul de regenerare - reprezintă cantitatea de agent de regenerare folosită pentru unitatea de volum de schimbător. Ea se exprimă în grame reactiv puritate 100% pentru un litru de schimbător de ioni sau în kg reactiv 100% pentru m^3 de schimbător de ioni.

Factori chimici. Compoziția chimică a influentului intervine asupra capacității utile de schimb, atât prin valorile absolute ale concentrațiilor diferiților ioni, cât mai ales, prin raportul concentrațiilor diferiților ioni.

Capacitatea utilă de schimb a cationiților slab acizi este influențată de raportul dintre duritatea totală și conținutul în bicarbonați:

$$\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{[HCO_3^-]} \quad (6)$$

Dacă acest raport este subunitar, capacitatea de schimb a cationitului se diminuează progresiv. Aceasta se datorează faptului că o parte din ionii bicarbonat sunt legați de ioni Na^+ , care scapă primii.

O influență deosebită asupra capacității de schimb a anioniților slab bazici o are raportul:

$$\frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]} \quad (7)$$

Cu cât acest raport este mai mare decât unitatea, cu atât capacitatea de schimb este mai mică.

Un alt factor care influențează în mare măsură capacitate utilă de schimb îl reprezintă pH-ul soluției de electrolit, care influențează gradul de ionizare a grupelor active.

3. CONSIDERAȚII PRIVIND MODELELE PROCESULUI DE SCHIMB IONIC

Modelele procesului de schimb ionic introduc proprietăți particulare ale schimbătorilor pentru a determina ecuațiile care redau influența diferitelor forțe fizice asupra acestuia. Cu cât modelul este mai complex, cu atât se pot obține mai multe informații asupra comportării sistemului. Fiecare adaptare a unui model, în concordanță cu unele proprietăți particulare ale schimbătorului de ioni, conduce la o abatere față de termodinamica procesului de schimb.

Primul model care reflectă una din proprietățile particulare ale unui schimbător de ioni a fost introdus de Gregor [65, 82]. Corespunzător acestui model, matricea schimbătorului de ioni este considerată o rețea de resorturi elastice. Atunci când schimbătorul de ioni se umflă, rețeaua este întinsă și exercită o presiune asupra lichidului din pori. Modelul lui Gregor este pur mecanic, presiunea de umflare fiind unica proprietate particulară luată în considerare.

În tratarea termodinamică a acestui model, componentele sistemului sunt de obicei considerate ca fiind matricea cu grupele ionice fixe, ionii mobili și solventul. Învelișul de solvatare sau hidratare a fost considerat un tot unitar cu ionii, pe când alți autori presupun că acesta aparține solventului.

Considerația lui Gregor nu este suficient definită din punct de vedere termodinamic, dar evidențiază mai clar acțiunea fizică a presiunii de umflare.

Modelul lui Gregor poate explica cel puțin calitativ secvența de selectivitate a ionilor alcalini și alte reguli în care efectul presiunii de umflare nu este estompat de acțiunea altor forțe. Totuși acest model nu poate explica modificările de selectivitate ce apar foarte frecvent și care sunt atribuite interacțiilor specifice ca de exemplu, formarea perechilor de ioni între grupele ionice fixe și contraionul preferat.

Lazare și Gregor [83] au sugerat un model mai rafinat în care apar și forțe electrostatice, (figura 3).

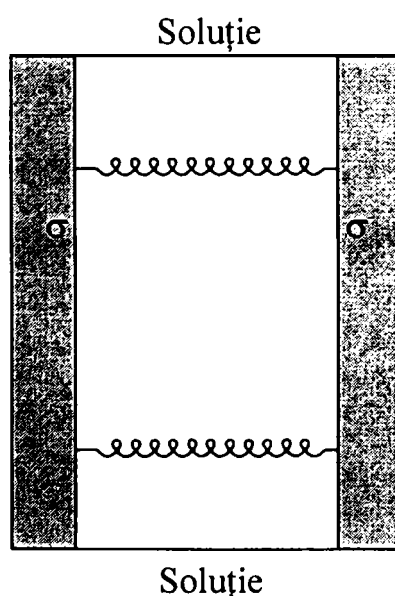


Figura 3. Modelul lui Lazare și Gregor [83].

Acest model descrie rășina schimbătoare de ioni ca și o serie de plăci plan-paralele interconectate prin resoarte elastice. Plăcile posedă o sarcină electrică de suprafață respingându-se electrostatic una pe cealaltă, întinzând astfel resoartele elastice.

Cele două modele ale lui Gregor pot fi denumite "**macroscopice**". Ele nu implică ionul singular ca o particulă discretă, iar elasticitatea resorturilor, care reprezintă matricea, este pur mecanică.

Modele propuse de Katchalsky [84 - 86] și de către Harris și Rice [87, 88] se bazează pe considerații la scară moleculară. Aceste două modele similare din multe puncte de vedere, au fost dezvoltate pentru polielectroliți liniari, fiind ulterior extinse pentru geluri reticulate.

O altă interpretare a procesului de schimb ionic a fost făcută de Eisemann [89], care a arătat că din punct de vedere energetic, procesul de schimb ionic poate fi explicat ținând seama de două tipuri de fenomene:

- procesul de schimb poate fi total sau parțial, în funcție de hidratarea ionului liber din soluția diluată;
- interacțiunile electrostatice dintre ionii liberi și grupele fixe ale schimbătorului de ioni.

Efectul termenului hidrostatic sau electrostatic depinde în procesul de schimb ionic de razele ionice sau altfel spus de tăria câmpului electric ionic [90, 91].

Efectul interacțiunilor hidrostactice, calculabil cu relația lui Born's [92], este determinat, pe de-o parte, de presiunea osmotică mare care există în interiorul schimbătorului de ioni, iar pe de altă parte de necesitatea unui contact intim dintre sarcinile mobile și fixe din schimbător. Cu toate acestea se consideră că este suficient un grad de hidratare de aproximativ 56%, fiind necesară o cantitate de apă suficient de mare pentru a asigura umflarea schimbătorului de ioni [93].

Interacțiunile electrostatice din interiorul schimbătorului de ioni, neglijând interacțiunile cu apa, pot fi exprimate printr-o serie Taylor, ținând seama de rețeaua de puncte încărcate (atracția coulombiană), momentul de dipol (inclusiv polarizația), momentele de multipoli etc [94].

O abordare originală a proceselor de schimb ionic folosește teoria modelării macrocinetice [94]. Procesele se încadrează într-un proces chimic de tipul: adsorbție - reacție chimică-desorbție (necatalitic).

4. CONSIDERAȚII TERMODINAMICE ASUPRA PROCESELOR DE SCHIMB IONIC

Echilibru de schimb ionic este atins atunci cînd schimbătorul de ioni este plasat într-o soluție de electrolit, care conține contraioni diferiți de cei proprii schimbătorului de ioni [24].

4.1. IZOTERMA DE SCHIMB IONIC

Echilibrul de schimb ionic poate fi caracterizat prin izoterma de schimb ionic.

Izoterma de schimb ionic redă compoziția ionică a schimbătorilor de ioni în condiții experimentale date.

Pentru reprezentarea izotermei de schimb se pot utiliza diferite mărimi. De regulă se reprezintă fracția ionică echivalentă, a contraionului în schimbător în funcție de fracția echivalentă a aceluiași ion în soluție (figura 4).

Într-un sistem ipotetic, în care schimbătorul de ioni prezintă aceeași selectivitate pentru doi contraioni A și B, fracțiile ionice echivalente în schimbător (\bar{x}_A) sunt aceleași cu cele din soluție (x_A). În acest caz izoterma de schimb ionic este liniară și reprezintă diagonala diagramei $\bar{x}_A = f(x_A)$ (figura 4).

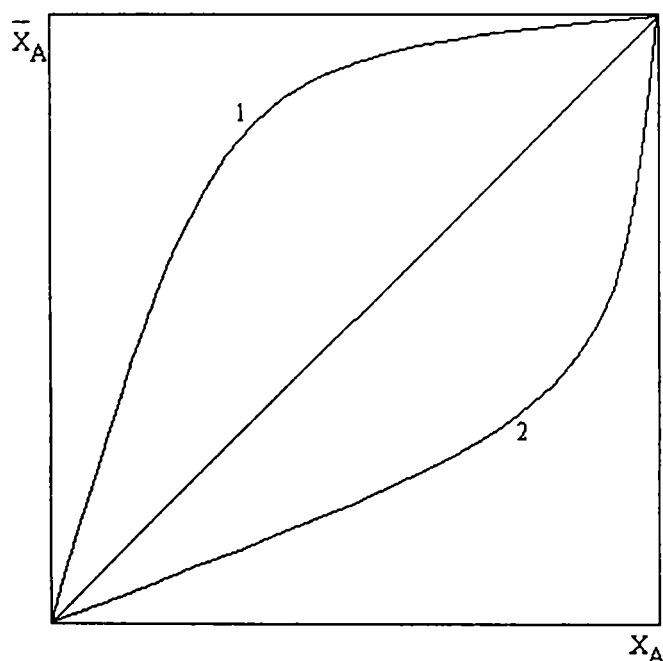


Figura 4. Izoterma de schimb ionic.

Dacă ionul A este preferat, atunci izoterma de schimb este o curbă negativă și se situează deasupra diagonalei (curba 1), iar dacă, ionul B este preferat izoterma este pozitivă și se situează sub diagonală (curba 2).

4.2. FACTORUL DE SEPARARE

Selectivitatea schimbătorului de ioni pentru unul din contraioni se poate exprima și prin factorul de separare. Acest mod de exprimare este convenabil mai

ales în cazuri practice, cum ar fi de exemplu calculul performanțelor coloanelor de schimb ionic.

Factorul de separare, r_B^A , este definit de relația (8) [24, 95]:

$$r_B^A = \frac{K_d(A)}{K_d(B)} = \frac{\bar{m}_A \cdot m_B}{m_B \cdot \bar{m}_A} = \frac{\bar{C}_A \cdot C_B}{C_B \cdot \bar{C}_A} = \frac{\bar{X}_A \cdot X_B}{\bar{X}_B \cdot X_A} \quad (8)$$

unde: $K_d(A)$, $K_d(B)$ reprezintă rapoartele de repartiție a ionilor A și B, date de relația (9) [95]:

$$K_d(A) = \frac{\bar{m}_A}{m_A} \quad \text{și} \quad K_d(B) = \frac{\bar{m}_B}{m_B} \quad (9)$$

unde: m_A , m_B , \bar{m}_A , \bar{m}_B - concentrația molală a ionilor A și B în soluție, respectiv în schimbător;

C_A , C_B , \bar{C}_A , \bar{C}_B - concentrația molară a ionilor A și B în soluție, respectiv în schimbător;

X_A , X_B , \bar{X}_A , \bar{X}_B - fracția echivalentă a ionilor A și B în soluție, respectiv în schimbător.

Factorul de separare depinde de concentrația totală a soluției de temperatură și de fracția echivalentă a ionului schimbabil.

4.3. COEFICIENTUL DE SELECTIVITATE

Descrierea echilibrului de schimb ionic prin coeficientul de selectivitate este convenabil mai ales în cazul unor studii teoretice.

Coeficientul molal de selectivitate este definit de relația [24]:

$$K_B^A = \frac{m_A^{-|z_B|} \cdot m_B^{|z_A|}}{m_B^{-|z_A|} \cdot m_A^{|z_B|}} \quad (10)$$

unde: z_A , z_B - valența ionilor A și B.

Coeficientul de selectivitate mai poate fi exprimat și prin molaritățile și fracțiile ionice echivalente ale componentelor sistemului [24].

Într-o tratare mai riguroasă a echilibrului de schimb ionic se recomandă utilizarea coeficientului molal de selectivitate corectat, care conține în expresia de definiție, corecția pentru coeficienții de activitate în soluție.

Coeficientul molal de selectivitate corectat este definit de [24]:

$$K_{aB}^A = \frac{m_A^{-|z_B|} \cdot a_B^{|z_A|}}{m_B^{-|z_A|} \cdot a_A^{|z_B|}} = K_{aB}^A \cdot \frac{\gamma_B^{|z_A|}}{\gamma_A^{|z_B|}} \quad (11)$$

unde: a_A, a_B - activitatea ionilor A și B;

γ_A, γ_B - coeficientul molal de activitate a ionilor A și B.

Utilizând metoda dezvoltată de Gaines și Thomas, există posibilitatea de a calcula energia standard de schimb $(\Delta G_{sch}^0)_{A/B}$, prin integrarea grafică a relației [91]:

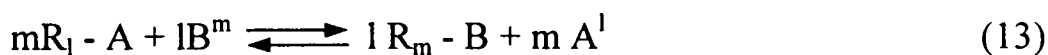
$$(\Delta G_{sch}^0)_{A/B} = \frac{RT}{2} \left(1 - \int_0^1 \ln K_{aB}^A \cdot d\bar{X}_B \right) \quad (12)$$

unde: R – constanta gazelor;

T – temperatura absolută a sistemului.

Coeficienții de selectivitate pot fi stabiliți de asemenea prin analogie cu constantele termodinamice de echilibru, folosind concentrațiile analitice în locul activităților ionilor [95].

Pentru reacția de schimb:



coeficientul de selectivitate poate fi scris astfel:

$$K_{(AB)} = \frac{[\bar{B}]^l [A]^m}{[\bar{B}]^l \cdot [\bar{A}]^m} \quad (14)$$

unde: [A] și [B] - reprezintă concentrațiile analitice ale ionilor A și B în faza soluției;

$[\bar{A}]$ și $[\bar{B}]$ - reprezintă concentrațiile ionilor A și B în faza schimbător de ioni;

l, m - valența ionilor A și B.

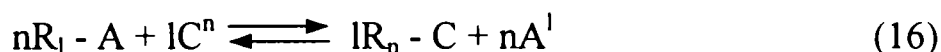
Diferențele de afinitate ale schimbătorului de ioni pentru diferiți ioni se pot evalua prin utilizarea factorului de separare dat de relația:

$$r_B^A = \frac{[\bar{B}][A]}{[B][\bar{A}]} \quad (15)$$

După cum se observă din relația (15), pentru definirea factorului de separare nu s-a luat în considerare valența ionilor. Astfel, valorile minime ale celor doi parametri, coeficientul de selectivitate și factorul de separare, sunt identice numai pentru ionii A și B de același tip.

Dacă se pune problema aprecierii comportării la schimb a altor combinații de doi ioni, se apelează la coeficienții de selectivitate ai reacțiilor de schimb cunoscute, în care intră ionii luați în considerare față de cel de al treilea ion comun.

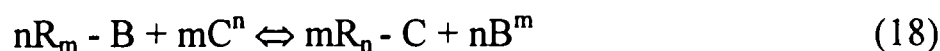
Aceasta înseamnă că în cazul cunoașterii reacției de schimb R - A/B (13) cu coeficientul de selectivitate $K_{(AB)}$ (14), luând în considerare reacția de schimb R - A/C (16):



cu coeficientul de selectivitate:

$$K_{(AC)} = \frac{[\overline{C}]^l [A]^n}{[C]^l [\overline{A}]^n} \quad (17)$$

rezultă că pentru reacția de schimb ionic, R - B/C:



coeficientul de selectivitate este:

$$K_{(BC)} = \frac{[\overline{C}]^m [B]^n}{[C]^m [\overline{B}]^n} \quad (19)$$

sau altfel scris:

$$K_{(BC)} = \sqrt[m]{\frac{K_{(AC)}^m}{K_{AB}^n}} \quad (20)$$

Avantajul de a folosi coeficienții de selectivitate în loc de factorii de separare constă în aceea că rezultatul este general valabil și nu depinde de condițiile concrete de concentrație a contraionilor și de valența lor.

Din relația (20) se observă că în condiția $l = m = n$, regula este valabilă și pentru factorii de separare, chiar dacă la stabilirea acestora s-a plecat de la concentrații diferite ale contraionilor.

Cunoașterea coeficienților de selectivitate permite calculul rapoartelor de repartiție și a factorilor de disociere pentru condiții oarecare.

Pentru reacția de schimb R-B/C, rezultă de exemplu:

$$(K_{d(C)})^m = \frac{K_{(BC)} \cdot [\overline{B}]^n}{[B]^n} \quad (21)$$

Pentru o concentrație mică a ionului C este valabilă aproximația:

$$[\overline{B}] = CTS \quad (22)$$

unde: CTS = capacitatea totală de schimb.

În aceste condiții relația $K_{d(C)}$, devine:

$$K_{d(C)} = \sqrt[m]{\frac{K_{(BC)} \cdot (CTS)^n}{[B]^n}} \quad (23)$$

sau sub formă logaritmică:

$$\log K_{d(C)} = \frac{1}{m} \log K_{(BC)} + \frac{n}{m} \log CTS - \frac{n}{m} \cdot \log[B] \quad (24)$$

Astfel, rezultă o dependență tipică, pentru reacțiile de schimb ionic, între raportul de repartiție și concentrația contraionilor, dependență care este liniară în cazul reprezentării dublu logaritmice.

La concentrații mai mari ale ionului C, nu mai este valabilă relația (22) și în acest caz trebuie să se țină seama de influența gradului de epuizare a schimbătorului asupra valorii raportului de repartiție.

4.4. TRATAREA TERMODINAMICĂ A SCHIMBULUI IONIC

În prezent s-au impus două abordări ale proceselor de schimb ionic [96]:

- procesul de schimb ionic considerat ca și un echilibru de membrană;
- procesul de schimb ionic considerat ca și un proces osmotic;

4.4.1. PROCESUL DE SCHIMB IONIC CONSIDERAT CA ȘI UN ECHILIBRU DE MEMBRANĂ DONNAN

Faptul că pe de o parte schimbătorii de ioni conțin o cantitate apreciabilă de apă, iar pe de altă parte ei pot fi considerați (datorită reticulării lor) ca fiind niște soluții lichide de lanțuri de polielectroliți, a căror concentrație este de ordinul 1 - 10 mval/1000 g apă, le-a sugerat lui Bauman și Eichhorn ideea de a considera schimbătorii de ioni ca și soluții concentrate de electroliți polimoleculari, închiși într-o membrană semipermeabilă [97, 98]. Membrana este considerată însăși suprafața granulei, care lasă să treacă ionii de dimensiuni mici și rămâne impermeabilă pentru radicalii de dimensiuni mari ai schimbătorului de ioni. Având în vedere considerațiile de mai sus, ecuația lui Donnan poate fi extinsă pentru caracterizarea echilibrului de schimb ionic.

Dacă se notează schimbătorul sub forma ionică RNa^+ și soluția total disociată cu care este în contact, cu Na^+Cl^- , un număr x de ioni Na^+ și Cl^- din soluția externă va trece în faza solidă.

Exprimînd variația concentrației ionului Na^+ în cele două stadii ale reacției, se va putea scrie:

inițial: faza solidă: $[Na]_1$; soluție $[Na]_2, [Cl]_2$

final: faza solidă: $[Na]_1 + (X)_{Na}$; soluție $[Na]_2 - (X)_{Na}; [Cl]_2 - [X]_{Cl}$

Se consideră numărul ionilor de Na^+ care difuzează din soluție în schimbătorul de ioni egal cu numărul ionilor Cl^- , pentru păstrarea electroneutralității sistemului.

Deoarece procesul de schimb ionic la echilibru este reversibil și izoterm, lucrul total maxim nul și:

$$[Na]_1 + [X]_{Na} = [Na]_{S.I.} \text{ și } [Na]_2 - [X]_{Na} = [Na]_{sol.}, \quad (25)$$

ceea ce reprezintă concentrația ionilor de Na în schimbătorul de ioni, respectiv în soluție, $[X]_{Cl}$ și $[Cl]_2 - [X]_{Cl}$, concentrațiile ionilor Cl^- în schimbătorul de ioni $[Cl]_{S.I.}$ respectiv în soluție $[Cl]_{sol.}$, de unde rezultă:

$$\frac{[Na]_{S.I.}}{[Na]_{sol.}} = \frac{[Cl]_{sol.}}{[Cl]_{S.I.}}, \quad (26)$$

care este tocmai ecuația lui Donnan.

O relație similară se poate scrie pentru cazul cînd în reacția de schimb intervin și ionii de K^+ :

$$\frac{[Na]_{S.I.}}{[K]_{S.I.}} = \frac{[Na]_{sol.}}{[K]_{sol.}} \quad (27)$$

Prin urmare rezultă, că la echilibru, raportul concentrației a doi ioni competitivi este același cu raportul concentrației lor în soluție.

Ecuația lui Donnan se verifică experimental satisfăcător în cazul schimbului ionilor H^+ cu K^+ , Na^+ și NH_4^+ pe schimbători de ioni cu capacitate de adsorbție mică și grad de umflare mare la care concentrația fazei interne este mică și coeficienții de activitate sunt aproximativ egali cu unitatea [96].

4.4.2. PROCESUL DE SCHIMB IONIC CONSIDERAT CA ȘI UN PROCES OSMOTIC

În cazul în care la procesul de schimb ionic participă ioni de valențe diferite, aplicabilitatea ecuației lui Donnan pentru descrierea echilibrului de schimb, este limitată, din cauza influenței exercitate de hidratarea ionilor.

Gregor dezvoltă teoria lui Donnan, luînd în considerare proprietățile elastice ale matricii schimbătorilor de ioni, determinate de gradul de reticulare - modelul matricii elastice [74].

Conform acestui model care include și proprietățile matricii elastice prin presiunea osmotică [24], distribuția ionilor în faza solidă și faza soluției, la echilibru, este afectată de o diferență de potențial între cele două faze.

Potențialul Donnan este dat de relația:

$$E_{Donnan} = \frac{1}{z_i \cdot F} (RT \ln \frac{a_i}{a_i} - \pi \cdot v_i) \quad (28)$$

unde: a_i, \bar{a}_i = activitatea speciei (i) în soluție, respectiv în schimbător;

z_i = valența electrochimică a speciei i;

π = presiune osmotică;

F = numărul lui Faraday;

v_i = volumul parțial molar al speciei i.

Aplicînd ecuația potențialului Donnan pentru doi contraioni competitivi A și B, avem:

$$RT \ln \left[\left(\frac{\bar{a}_A}{a_A} \right)^{z_B} \cdot \left(\frac{a_B}{\bar{a}_B} \right)^{z_A} \right] = \pi (z_A \cdot v_B - z_B v_A) \quad (29)$$

Substituind activitățile prin molalități, m_i , conform cu:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i \quad (30)$$

unde: γ_i = coeficientul molal de activitate a speciei i.

și utilizînd relația care definește coeficientul molal de selectivitate (10) obținem următoarea relație pentru coeficientul molal de selectivitate [99]:

$$\ln K_B^A = \ln \frac{\gamma_B^{1/z_A'}}{\gamma_A^{1/z_B'}} + \ln \frac{\gamma_A^{1/z_B'}}{\gamma_B^{1/z_A'}} + \frac{\pi}{RT} (z_A v_B - z_B v_A) \quad (31)$$

Ecuația (31) descrie echilibrul de schimb ionic în funcție de coeficientul de selectivitate, din care se poate calcula concentrația contraionilor în schimbătorul de ioni, pentru o concentrație dată în soluție. Pentru majoritatea scopurilor practice cunoașterea acestei concentrații în schimbătorul de ioni este suficientă.

624.117 / 1812

5. CONSIDERAȚII ASUPRA CINETICII DE SCHIMB IONIC

Orice problemă de cinetică presupune cunoașterea mecanismului procesului, care este treapta determinată de viteză, legile de viteză, cum poate fi viteza prevăzută teoretic [100].

5.1. MECANISMUL SCHIMBULUI IONIC

În primele studii sistematice asupra cineticii schimbului ionic, s-a considerat că procesul de schimb ionic este o reacție chimică, a cărei viteză poate fi exprimată prin relația [101]:

$$d(\bar{C}_1)/dt = k \cdot C_1^{v_1} \cdot (\bar{C})_2^{v_2} - (k/\alpha_{1,2}) \cdot C_2^{v_2} \cdot (\bar{C})_1^{v_1} \quad (32)$$

în care: C_i - concentrația contraionilor;
 v_i - coeficienții stoichiometrici;
 k - constanta de viteză;
 α - coeficientul de separare;
 t - timpul.

Ulterior, pe baza datelor experimentale s-a stabilit modelul de transfer de masă, respectiv că viteza procesului de schimb ionic este controlată de procesul de difuzie [102, 103]. În acest caz viteza procesului de schimb ionic poate fi exprimat prin relația [103]:

$$d(\bar{C}_1)/dt = k_{\text{lichid}} \cdot (C_1 - C_1^*) = k_{\text{solid}} \cdot [(\bar{C}_1^*) - (\bar{C}_1)] \quad (33)$$

unde: * se referă la interfața lichid-particulă.

Literatura de specialitate indică mai multe modele pentru rezolvarea problemelor de cinetică de schimb ionic, precum și pentru corelarea diferiților parametri care intervin în procesul de schimb ionic [104 -110].

5.2. TREAPTA DETERMINANTĂ DE VITEZĂ

Așa cum s-a arătat mai înainte viteza de schimb ionic este controlată de procesul de difuzie a contraionilor.

În cursul procesului de schimb ionic un contraion A poate migra din schimbătorul de ioni în soluție concomitent cu migrarea unui contraion B din soluție în schimbătorul de ioni. În volumul soluției diferența de concentrație este menținută la un nivel minim prin agitare continuă. În soluție transferul este realizat prin convecție. Agitarea influențează puțin transferul în interiorul granulei de schimbător de ioni. În interiorul granulei și prin filmul care înconjoară granula, transferul de masă se realizează prin difuzie [100]. Prin urmare, treptele determinante de viteză pot fi:

- interdifuzia contraionilor în granula de schimbător de ioni (**difuzia în particulă**);

- interdifuzia contraionilor prin film (**difuzia prin film**).

În practică, oricare din aceste două trepte pot fi determinate de viteză. În cazuri intermediare viteza poate fi afectată de ambele trepte.

Pentru determinarea treptei limitative de viteză, din considerații calitative și pentru a clarifica condițiile de operare, se aleg două cazuri limită și anume viteza de schimb este controlată de difuzia în particula ideală și viteza de schimb ionic este controlată de difuzia prin filmul ideal [111].

În cazul în care viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în granula, viteza de difuzie prin film este mai mare, decât viteza de difuzie în granula și în consecință gradientii de concentrație există numai în granula.

În figura 5a sunt redată profilele de concentrație ale speciilor de ioni schimbabili, când viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în particula ideală. La un moment dat fluxul de interdifuziune este proporțional cu panta acestui profil, cu coeficientul de interdifuzie, cu concentrația grupelor fixe și invers proporțional cu raza particulei. Mai mult, acest flux este independent de grosimea filmului, de concentrația soluției și de coeficientul de difuzie în film.

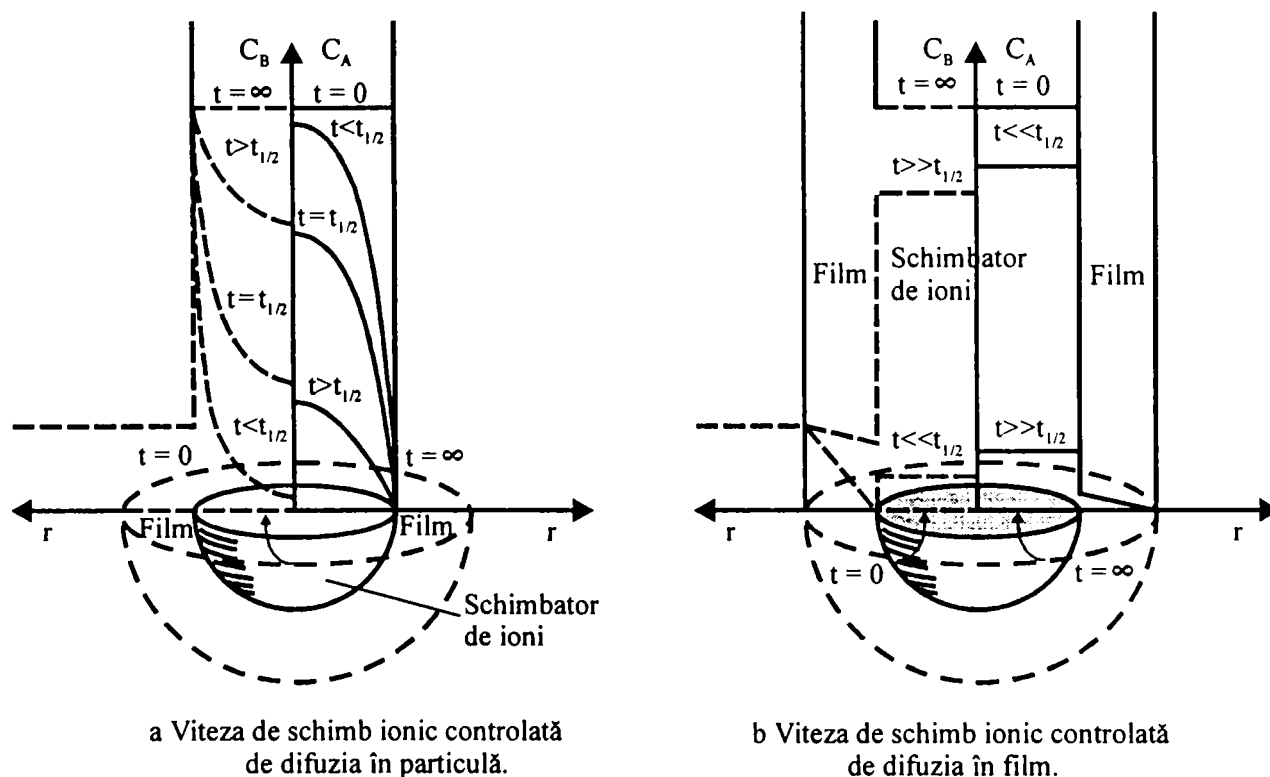


Figura 5. Profilele radiale de concentrație pentru difuzia în particula ideală (a) și pentru difuzia prin filmul ideal (b) [111].

În figura 5b sunt redată profilele radiale de concentrație pentru cazul în care viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în film. În acest caz viteza de difuzie în particulă este mult mai mare decât viteza de difuzie prin film și astfel există gradient de concentrație numai în film. În acest caz, fluxul este proporțional cu concentrația soluției și cu coeficientul de interdifuzie în film, și în același timp

invers proporțional cu grosimea filmului și independent de concentrația grupelor fixe, de coeficientul de interdifuzie în granulă și de raza granulei. Controlul difuziei prin film va fi predominant în sisteme de schimbători de ioni cu concentrație mare a grupelor fixe, cu grad de reticulare scăzut și particule de dimensiuni mici, soluții diluate și agitare redusă.

Treapta determinată de viteză poate fi estimată utilizând un criteriu simplu [112]:

$$\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_o}(5 + 2r \frac{A}{B}) \ll 1$$

- viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în particulă.

$$\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_o}(5 + 2r \frac{A}{B}) \gg 1$$

- viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în film.

unde: X - concentrația grupelor active;

C - concentrație soluției;

D, \bar{D} - coeficientul de interdifuzie în film respectiv în granulă;

r_o - raza granulei;

δ - grosimea filmului;

$r \frac{A}{B} = \frac{\bar{C}_A \cdot C_B}{C_B \cdot C_A}$ - factor de separare;

C_i, \bar{C}_i - concentrația contraionilor în soluție respectiv în schimbător.

În domeniul intermediar, $\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_o}(5 + 2r \frac{A}{B}) = 1$ respectiv, interdifuzia în granulă este aproximativ egală cu interdifuzia în film și astfel, amîndouă mecanismele determină viteza de schimb ionic.

Coeficienții efectivi de interdifuzie D și \bar{D} în lichid (film), respectiv în schimbătorul de ioni, pot fi considerați ca și niște mărimi empirice, care pot fi determinați experimental. Coeficientul de interdifuzie în lichid (D) poate fi determinat ca și media coeficienților de difuzie a ionilor schimbabili în lichid, de obicei apa. Pentru estimarea valorii coeficientului de interdifuzie în schimbător, (\bar{D}) s-a adoptat o relație originală pentru membrane schimbătoare de ioni [113]:

$$\bar{D} = D[\varepsilon/(2 - \varepsilon)]^2 \quad (34)$$

unde: ε - fracția golurilor.

Rezolvarea problemelor de difuzie pentru diferite geometrii a condus în unele cazuri la determinarea grosimii filmului, a coeficientului de interdifuzie și a altor parametrii [114].

Treapta determinată de viteză, difuzia în particulă sau difuzia în film, poate fi pusă în evidență experimental prin așa numitul "test de întrerupere" [115].

5.3. LEGILE DE VITEZĂ ÎN PROCESUL DE SCHIMB IONIC

Tratarea cantitativă a schimbului ionic este mult mai complicată decât schimbul izotopic pentru sisteme în echilibru. În procesul de schimb ionic fluxurile pentru cel puțin două specii ionice sunt cuplate. În plus, apar complicații datorită selectivității schimbătorului de ioni, interacțiunilor specifice, sorbției electrolitului, desorbției, umflării și presiunii osmotice.

Cinetica schimbului ionic este în general considerată a fi controlată de transferul de masă în particulele solide sau în faza lichidă de contact, un concept introdus, pentru prima dată de către Boyd [102]. Teoriile curent acceptate pentru transferul de masă în particulă se bazează pe ecuațiile Nernst-Planck [102, 112, 116-129], ecuații care iau în considerare efectul câmpului electric generat de difuzia ionică, dar exclud convenția [26, 121, 130 - 132]. Pentru transferul de masă în faza lichidă, conceptul filmului lui Nernst este frecvent folosit, fie împreună cu ecuațiile Nernst-Planck [118], fie împreună cu o aproximație mai simplă, a unei forțe motrice liniare [133].

Au fost propuse modele mai realiste pentru transferul masic în fază lichidă, bazate pe reînnoirea suprafeței sau pe teoriile penetrației, dar, datorită complexității lor, nu și-au găsit încă o acceptare generală [134]. Acest lucru este valabil și pentru perfecționări mai recente ale ecuației difuziei, ca de exemplu: utilizarea termodinamicii proceselor ireversibile [135] sau ecuațiile Stefan- Maxwell [136, 137].

Ideea controlului cineticii (vitezei) schimbului ionic, de către o reacție chimică de schimb, în locul sau alături de difuzie, a fost deseori dezbătută. "Controlul chimic al reacției" a fost postulat mai târziu pentru schimbul cationic pe rășini chelatice [138], dar a fost retractat ulterior [139], o teorie matematică mai detaliată a cineticii schimbului ionic însoțit de reacții ionice rapide (ca de pildă echilibrul de disociere al grupelor slab acide) a fost apoi dezvoltată [140] și confirmată pentru o întreagă varietate de sisteme [141 - 155]. În aceste situații, viteza este controlată de difuzie, care constituie procesul lent, dar este puternic afectată de echilibrul de reacție, care controlează concentrațiile speciilor ce difuzează [156 - 158].

Recent, controlul cineticii schimbului ionic de către o reacție chimică a fost postulat pentru un sistem de schimb anionic cu selectivitate ridicată, ideea fiind aceea că selectivitatea crește datorită interacției chimice puternice a anionului preferat cu grupa ionică fixă a schimbătorului [159 - 163].

Au fost identificate cinci modele cinetice de schimb ionic și s-a examinat, pentru fiecare dintre ele, dependența vitezei de schimb de diverși parametri: mărimea particulei, concentrația particulei, factorul de separare, capacitatea de

schimb ionic, agitarea soluției etc [164]. Aceste cinci modele reprezintă situații posibile, în sisteme în care transferul de masă în fază lichidă, transferul de masă în fază solidă și reacția chimică la nivelul grupei de schimb, reprezintă trepte determinante ale vitezei de schimb ionic global. Modelele menționate sunt [164]:

Modelul 1: Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza lichidă cu forță motrice liniară.

Modelul 2: Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza solidă, în acord cu ecuațiile Nernst-Planck.

Modelul 3: Viteza de schimb ionic este controlată de reacția chimică cu o ecuație de viteză de tip SN_2 .

Modelul 4: Viteza de schimb ionic este controlată de reacția chimică cu mecanism cu miez nereacționat.

Modelul 5: Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza solidă cu reacție ireversibilă rapidă.

Modelele 1 și 2 sunt modele standard ale cineticii schimbului ionic [100, 116]. Modelul 3 exemplifică cazul în care reacția chimică este determinantă de viteză în cel mai strict sens și este ocazional invocat pentru sisteme cu interacțiuni chimice puternice [138, 159 –161]. Modelele 4 și 5 postulează un mecanism cu miez nereacționat [165, 166].

Premisele comune pentru toate cele cinci modele sunt [164]:

- factor de separare constant;
- coeficienți de difuzie individuali constanți;
- volum constant de schimbător de ioni;
- nici o reținere sau eliberare de solvent;
- excluziune Donnan completă a contraionilor din schimbătorul de ioni.

Toate modelele, cu excepția primului, presupun că schimbătorul de ioni poate fi tratat ca o fază cvasi-omogenă și izotropică.

Discuția ce va urma se va limita la schimbul între un schimbător de ioni, conținând inițial ionul A ca singur contraion, și o soluție de concentrație constantă, conținând ionul B ca singur contraion [100]:

$$t = 0 \quad \left| \begin{array}{l} \bar{C}_A = \bar{C} \\ \bar{C}_B = 0 \end{array} \right. \quad \text{și} \quad t \geq 0 \quad \left| \begin{array}{l} C_A = 0 \\ C_B = C \end{array} \right. \quad (35)$$

Aceste considerații corespund "**soluției de diluție infinită**".

Modelul 1 – Viteza de schimb ionic este controlată de difuzia în faza lichidă

În acest model, treapta determinantă de viteză este transferul de masă în faza lichidă. Modelul presupune:

- lipsa gradientului de concentrație în particulă;
- starea cvasi-staționară a transferului masic în faza lichidă;
- forță motrice liniară;
- factor de separare ($r \frac{A}{B}$) constant la o concentrație dată a soluției.

În termenii conceptului filmului Nernst, ecuația fluxului pentru acest model este [133]:

$$J = D \cdot \Delta C / \delta \quad (36)$$

unde: J - fluxul de contraioni;

ΔC - diferența de concentrație a contraionului pe grosimea filmului;

δ - grosimea filmului.

Ecuația (36), integrată în condițiile (35) devine [100]:

$$\ln(1 - U) + (1 - r \frac{A}{B})U = -3 D C r \frac{A}{B} t / r_o \delta \bar{C} \quad (37)$$

unde: U - fracția atinsă din echilibru;

r_o - raza granulei.

De un interes special, este cazul limită în care $r \frac{A}{B}$ are o valoare foarte mare, corespunzător reținerii contraionului preferat. Pentru $r \frac{A}{B} \gg 1$ și valori nu prea mici ale factorului $(1-U)$, partea stîngă a ecuației (37) este dominată de termenul al doilea, ecuația (37) reducîndu-se la:

$$U \approx 3 D C t / r_o \delta \bar{C} \quad (38)$$

Aceasta reflectă o dependență liniară a gradului de atingere a echilibrului (U) de timp, ceea ce înseamnă o viteză constantă de schimb. Explicația fizică este simplă. Datorită preferinței foarte mari pentru contraionul reținut (B), concentrația acestui ion la interfața soluției - schimbător rămîne neglijabilă, pînă cînd conversia este aproape completă. În consecință, gradientul maxim de concentrații și forța motrice liniară în film, sunt menținute în tot acest timp.

Este remarcabil că viteza de schimb, în cazul limită descris de ecuația (38), este independentă de factorul de separare. În termeni fizici, aceasta se întîmplă deoarece o preferință și mai mare a schimbătorului pentru ionul reținut (un $r \frac{A}{B}$ mai mare) va reduce și mai mult o concentrație (cea de la interfață), care este deja neglijabilă. Un factor de separare mai mare, influențează procesul de schimb prin aceea că mărește perioada de timp a validității ecuației (38), lăsînd la o parte faptul că factorul de separare își recîștigă influența, conform ecuației (37), odată ce această perioadă de timp a fost depășită.

Conform ecuațiilor (37) și (38), timpul necesar pentru realizarea unei conversii date este proporțional cu raza particulei și cu capacitatea de schimb. Dependența de mărimea particulei reflectă că aria suprafeței pe unitatea de volum a particulei este invers proporțională cu raza particulei.

În cazul limită opus: $r_B^A \ll 1$, corespunzător eliberării contraionului preferat, ecuația (37), se reduce la:

$$\ln(1-U) + U = -3 D C r_B^A t / r_0 \delta \bar{C} \quad (39)$$

Exceptînd cazul unui grad extrem de mic de atingere a echilibrului, ($\ln(1-U) \approx -U$ pentru $U \ll 1$), viteza de schimb este foarte scăzută, din cauza valorii mici a lui r_B^A din partea dreaptă a ecuației (39) și este puternic dependentă de această valoare. În termeni fizici, gradientul concentrației în film scade repede dacă schimbătorul acceptă cu greu ionul de reținut și diferența remanentă de concentrație pe grosimea filmului, depinde puternic de condițiile limită la interfață.

De interes este și cazul special: $r_B^A = 1$, cu aplicație la schimbul izotopic. Ecuația (37) se reduce în acest caz la [100]:

$$\ln(1-U) = -3 D C t / r_0 \delta \bar{C} \quad (40)$$

Modelul 2 – Viteza de schimb controlată de difuzia în faza solidă

În acest model, treapta determinată de viteză este difuzia în interiorul particulei de schimbător. Modelul presupune:

- lipsa gradientului de concentrație în faza lichidă;
- lipsa convenției (de exemplu prin reținerea sau eliberarea de solvent) în faza solidă.

În acest model, difuzia este descrisă de ecuațiile Nernst-Planck [167,168].

$$J_i = -D_i (\text{grad } C_i + z_i C_i (F / R T) \text{ grad } \varphi) \quad (i = A, B) \quad (41)$$

unde: F – constanta lui Faraday;

φ - potențialul electric.

care iau în considerare gradientul de potențial electric ($\text{grad } \varphi$) generat de difuzia ionică. Nu se cunosc soluții integrale pentru: $\bar{D}_A \neq \bar{D}_B$. Pentru conversie completă și concentrația constantă a soluției (condiția (35)) soluțiile numerice au fost approximate prin ecuații empirice. De interes sunt cele pentru schimbul uni-divalent [100]:

$$U(\tau) = (1 - \exp(\pi^2 (f_1(a) \tau + f_2(a) \tau^2 + f_3(a) \tau^3)))^{1/2} \quad (42)$$

unde: $a = \bar{D}_A / \bar{D}_B$;

$$\tau = \bar{D}_A t / r_0^2,$$

f_1, f_2, f_3 – coeficienți care pentru $1 \leq a \leq 20$ se calculează cu relația:

$$\left. \begin{aligned} f_1(a) &= -1 / (0,64 + 0,36 \cdot a^{0,668}); \\ f_2(a) &= -1 / (0,96 - 2 \cdot a^{0,4635}); \\ f_3(a) &= -1 / (0,27 + 0,09 \cdot a^{1,14}), \end{aligned} \right\}$$

În acest caz factorul de selectivitate (separare) nu afectează direct viteza de schimb. În termeni fizici, acest fapt are loc deoarece suprafața particulei este complet în forma B, la orice timp $t > 0$, indiferent de selectivitate, concentrația ionului A (care este eliberat), rămânând neglijabilă tot timpul, așa cum prevede condiția (35).

Totuși este posibil un efect indirect al selectivității asupra vitezei de schimb chiar dacă este îndeplinită condiția amintită mai sus. Acest efect constă în faptul că selectivitatea crește, cel puțin în parte, datorită interacțiunii puternice dintre grupele schimbătorului și contraionul preferat; o asemenea interacție micșorează mobilitatea ionului, reducând astfel viteza de difuzie în particulă.

Tipic pentru acest model este faptul că timpul necesar pentru atingerea unei conversii date este invers proporțional cu pătratul razei particulei și este independent de concentrația soluției.

Pentru $\bar{D}_A = \bar{D}_B$, termenul potențialului electric din ecuația (41) dispare și fluxul ecuației poate fi integrat, obținându-se ecuația [114, 164]:

$$U = 1 - (6 / \pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} ((1 / n^2) \exp(-n^2 \pi^2 \tau)) \quad (43)$$

O aproximație utilă, valabilă pînă la $U = 0,3$, este:

$$U \approx 6 (\tau / \pi)^{1/2} \quad (44)$$

În particular, ecuațiile (43) și (44) sunt aplicabile schimbului izotopic.

Modelul 3 – Viteza de schimb este controlată de reacția chimică cu un mecanism de tip SN_2

În acest model, treapta determinantă de viteză este reacția de schimb la nivelul grupelor ionice fixe, cu o lege de viteză postulată de [98]:

$$dQ_B / dt = k C_B \bar{C}_A - k' C_A \bar{C}_B \quad (45)$$

unde: Q_B – cantitatea de ioni B în unitatea de volum de schimbător de ioni.

care, pentru o soluție de concentrație constantă ($C_B = C$ și $C_A = 0$), se reduce la:

$$dU/dt = kC(1-U) \quad (46)$$

Modelul implică lipsa gradientului de concentrație atât în particulă, cât și în soluție, aceasta deoarece viteza mică a reacției chimice permite transferul masic și stabilirea și menținerea echilibrului.

Integrarea legii de viteză (46) conduce la [98]:

$$\ln(1-U) = -kCt \quad (47)$$

Caracteristică acestui model este independența vitezei de schimb de oricare parametri, cu excepția concentrației soluției și a constantei de viteză.

Modelul 4 – Viteza de schimb este controlată de reacția chimică cu mecanism de miez nereacționat

În acest model, ca și în modelul 3, reacția chimică este lentă, iar transferul de masă este rapid, fiind propusă aceeași lege a vitezei de reacție. Totuși, modelul 4 nu permite ionilor B din soluție să pătrundă dincolo de porțiunea din particulă deja convertită în forma B. Această porțiune constituie un înveliș sferic exterior (figura 6).

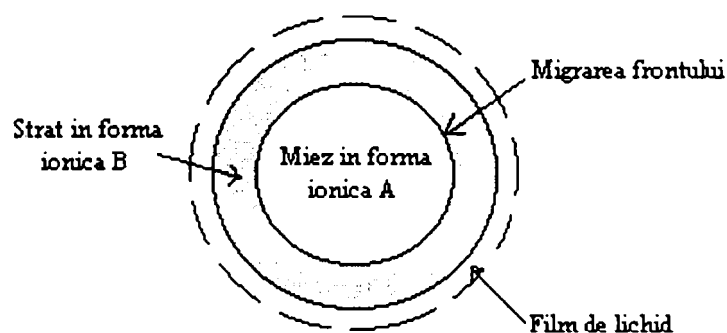


Figura 6. Vizualizarea schematică a mecanismului cu miez nereacționat.

Transferul de masă prin acest înveliș fiind rapid, reacția rămâne limitată la periferia miezului interior al particulei, care este încă în forma A. Acest fapt este în contrast cu modelul 3, în care reacția are loc uniform în întregul volum al particulei.

Integrarea relației (46), pentru conversie completă și concentrație constantă a soluției (condiția 35), conduce la [159, 166]:

$$1 - (1-U)^{1/3} = k C t / r_0 \quad (48)$$

Acest model arată aceeași dependență a timpului necesar pentru atingerea unei conversii date de constanta de viteză și de concentrația soluției, la fel ca în modelul 3. În plus, acest timp este proporțional cu raza particulei. În termeni fizici, această dependență există deoarece reacția este limitată la aria unei suprafețe și aria suprafeței particulei pe unitatea de volum este proporțională cu raza particulei.

O altă diferență distinctă între cele două modele cu reacție chimică lentă este aceea că, modelul 4 presupune o suprafață sferică de separare între schimbătorul convertit și cel neconvertit, suprafață care avansează spre centrul particulei, în timp ce modelul 3 nu are gradient sau trepte de concentrație în interiorul particulei la nici un timp.

Modelul 5 – Viteza de schimb este controlată de difuzia în faza solidă cu reacție ireversibilă rapidă

În acest model, grupele de schimb suferă o reacție rapidă și practic ireversibilă cu ionii B din soluție. Astfel, orice ion B care vine în contact cu o grupă de schimb, încă nereacționată, este fixat pe această grupă. Ca rezultat, asemănător cu modelul 4, dar din alte motive, ia naștere o suprafață sferică mobilă de separare între schimbătorul deja convertit și cel neconvertit. Treapta determinată de viteză este difuzia ionului B prin stratul de schimbător convertit (de la suprafața particulei), reacția afectează puternic viteza de schimb prin imobilizarea unui număr mare de ioni care difuzează din soluție, modificând geometria zonei de difuzie.

Legea presupusă pentru viteza de difuzie este:

$$J_B = - \bar{D}_B \text{grad } \bar{C}_B \quad (49)$$

unde: \bar{D}_B și \bar{C}_B se referă exclusiv la ionul B, fără legătură cu grupele de schimb.

Integrarea ecuației (49) pentru mecanismul cu miez nereacționat și cu soluție de concentrație constantă (condiții (35) conduce la [140,166]:

$$1-3(1-U)^{2/3} + 2(1-U) = 6 \bar{D}_B C b t / r_0^2 \bar{C} \quad (50)$$

unde: $b = \bar{C}_B^* / C_B$ este coeficientul de repartiție la echilibru al ionului determinat de viteză (B).

5.4. CONSIDERAȚII ASUPRA CINETICII DE SCHIMB IONIC PE COLOANĂ

Principalele aplicații practice ale schimbătorilor de ioni sunt dedurizarea și demineralizarea apei în strat fix [169].

Problemele de cinetică de schimb ionic pe coloană sunt mult mai complicate decât în regim staționar, deoarece intervin mult mai mulți factori și în special de ordin hidrodinamic.

Viteza de schimb ionic depinde de:

- viteza de transport a ionului care se schimbă din soluție către particula de schimbător de ioni;
- viteza de trecere a acestuia prin filmul care înconjoară particula de schimbător de

- ioni către suprafața particulei;
- viteza de transport al ionului prin pori înspre zona activă de schimb;
- viteza de schimb a procesului respectiv;
- viteza de excludere a ionului schimbat din zona activă de schimb;
- viteza de transport a acestuia prin film;
- viteza de transport a ionului schimbat în soluție.

Viteza procesului de schimb pentru un strat diferențial, dD , poate fi redată de relația [169]:

$$S \frac{dC}{dD} = \frac{K^{\circ} \cdot S^{\circ}}{V} (C - C_e) = K^{\circ} \cdot \alpha (C - C_e) \quad (51)$$

unde: S – suprafața de schimb;
 C - concentrația ionului de schimb;
 C_e - concentrația ionului de schimb în soluție la echilibru;
 S° - aria efectivă pentru transferul de masă;
 $K^{\circ} \cdot \alpha$ - termen de transfer de masă.

Pentru majoritatea aplicațiilor este convenabil să se exprime debitul de volum ca volum pe unitatea de timp și concentrația C , ca mval/unitatea de volum și astfel ecuația (1) devine:

$$Q \frac{dC}{dm} = \frac{K^{\circ} \alpha}{\rho_p \cdot \rho_s} (C - C_e) \quad (52)$$

unde: Q - debitul, l/h;
 C_e - concentrația ionilor în soluție la echilibru, mval/l;
 m - masa de schimbător de ioni în coloană, g;
 K° - coeficientul total de transfer, mval/l/dm³;
 α - aria suprafeței schimbătorului de ioni pe unitatea de volum de strat, dm⁻¹
 ρ_p - greutatea specifică a schimbătorului de ioni, g/cm³;
 ρ_s - densitatea soluției, g/cm³.

Rearanjînd ecuația (52) pentru două concentrații C_1 și C_2 se obține o expresie pentru masa de schimbător de ioni:

$$m = \frac{\rho_p \rho_s Q}{K^{\circ} \alpha} \cdot \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C - C_e} \quad (53)$$

Proiectarea unei instalații de schimb ionic necesită cunoașterea capacității schimbătorului de ioni în strat și eficiența procesului.

Zona activă de schimb într-o coloană este prezentată schematic în figura 7 [169].

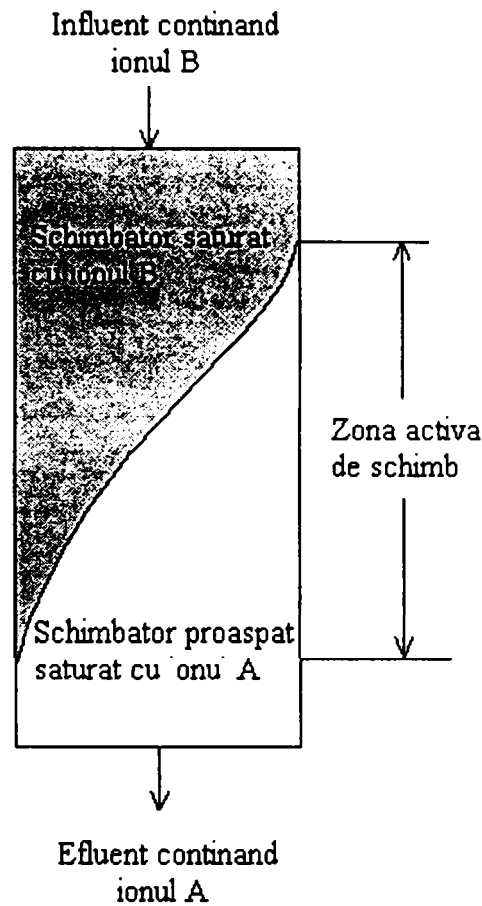


Figura 7. Profilul longitudinal al zonei de schimb activ într-o coloană [169].

Zona activă se deplasează progresiv în jos, pe măsură ce procesul avansează. La intrarea influentului în zona de schimb, schimbătorul de ioni a atins echilibrul cu soluția și ionii eliberați din schimbător migrează înspre partea inferioară a stratului fără a mai avea loc vreun schimb. În partea superioară a stratului acesta este aproape complet epuizat. Partea de mijloc a zonei conține o cantitate relativ mare de schimbător neepuizat, existând concomitent o concentrație relativ ridicată în ioni de schimb și astfel în această zonă a stratului procesul de schimb este foarte rapid. În apropierea stratului inferior al zonei active soluția conține o cantitate redusă de ioni care trebuie îndepărtați, dar în această zonă schimbătorul de ioni este bogat în contraioni schimbabili. Când zona de schimb atinge fundul coloanei în efluent apar ionii inițiali în soluție și schimbătorul de ioni se supune regenerării.

6. APLICAȚII ALE SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Schimbătorii de ioni, datorită proprietăților lor specifice, au diferite aplicații industriale și sunt folosiți pentru rezolvarea unor probleme speciale de mare importanță științifică și tehnică.

Ei se aplică în:

- procese de dedurizare și demineralizare a apei în vederea obținerii apei de alimentare a cazanelor [170 - 186];
- procese hidrometalurgice [187 - 208];
- procese de epurare a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici [209 - 218];
- decontaminarea apelor radioactive [219 -236];
- separarea și recuperarea unor acizi organici [237 - 239];
- demineralizarea soluțiilor organice neionizate [17, 237, 239 - 241];
- identificări, separări și dozări de elemente și compuși chimici [96, 242, 243];
- în industria farmaceutică și organică de sinteză [96, 244, 245];
- catalizatori [246 -251];
- suportți inerți insolubili pentru grupe chimice active [252, 253];
- determinări biologice [23];
- eliminarea unor ioni specifici, substanțe organice și microorganisme din apele potabile și reziduale [254 - 265].

CAPITOLUL II

TEHNOLOGII DE APLICARE A SCHIMBULUI IONIC LA TRATAREA APELOR

1. TENOLOGII DE OBȚINERE A APEI DE ALIMENTARE A CAZANELOR

Tratarea apelor în scop industrial și în special în vederea obținerii apei de alimentare a cazanelor, reprezintă domeniul cel mai larg de aplicații ale proceselor de schimb ionic.

Trebuie precizat de la început că nu există o apă naturală care să îndeplinească condițiile cerute pentru apa de alimentare și din această cauză este supusă tratării în funcție de natura și cantitatea de impurități prezente, precum și în funcție de indicii de calitate ceruți apei de alimentare [266 – 272].

Unii dintre indicii apei de alimentare a cazanelor nu trebuie precizați ca valoare, aceștia fiind în relație proporțională cu indicii apei din cazan, respectiv cu cifra de concentrare maxim admisă. De exemplu pentru salinitate [273]:

$$S_{al} = \frac{P_j \cdot p}{100 + P_j} \quad (54)$$

sau pentru alcalinitatea "m", care prin transformare trece în alcalinitate "p":

$$m_{al} = \frac{P_j \cdot p}{(100 + P_j) \cdot k} \quad (55)$$

în care: S_{al} , m_{al} - salinitatea, respectiv alcalinitatea apei de alimentare;

P_j - purja (% din apa din cazan);

p - alcalinitatea apei din cazan

k - un factor dependent de presiune, reprezentînd de fapt gradul de transformare a bicarbonatului de sodiu în hidroxid de sodiu avînd valorile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Coeficientul de transformare a alcalinității [12].

Presiunea, bar	0,7.....16	16.....25	25.....64	> 65
k	0,7	0,8	0,9	1,0

În general, în prima fază, apa brută este supusă unor metode de tratare fizico-chimice cum ar fi: coagularea, decantarea, filtrarea, dezuleierea.

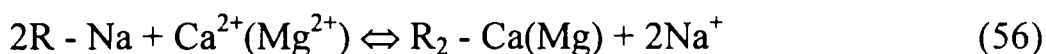
În cea de-a doua fază se urmărește îndepărtarea substanțelor dizolvate, în general săruri dizolvate, prezente sub formă de cationi, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ și anioni Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- și silice, prin schimb ionic.

1.1. DEDURIZAREA APEI

Duritatea apei conduce la formarea de depuneri în cazane, cauzând neajunsuri cu urmări grave. Îndepărtarea durității din apă în vederea obținerii apei de alimentare a cazanelor a fost prima aplicație industrială a schimbătorilor de ioni.

Dedurizarea prin schimb ionic presupune utilizarea unui schimbător puternic acid, în ciclul neutru, ionul mobil fiind sodiul.

Procesul de dedurizare prin schimb ionic se bazează pe următoarea reacție de schimb:



Efluentul coloanei de dedurizare va conține numai săruri de sodiu. Salinitatea apei rămâne practic neschimbată [273].

Capacitatea utilă de schimb depinde de:

- nivelul de regenerare, 2 - 3 ori mai mare decât cantitatea teoretică;
- calitatea efluentului, respectiv scăparea maximă admisă în efluent;
- viteza de filtrare și sarcina specifică.

1.2. DEDURIZAREA-DECARBONATAREA APEI

Simpla dedurizare este necesară dar nu suficientă în cazul obținerii apei de alimentare a cazanelor acvatubulare, la care limitele pentru alcalinitatea și salinitatea apei din cazan se prevăd a fi mai strânse [12, 274].

Procesul de dedurizare-decarbonatare se poate realiza în mai multe variante.

1.2.1. PRETRATARE CU VAR ȘI DEDURIZARE PRIN SCHIMB IONIC

Această variantă cuprinde pretratarea apei cu var, obținându-se o decarbonatare a apei și apoi o dedurizare prin filtre cationice [275].

Aplicarea acestei metode de tratare cu var este limitată de compoziția apei brute și anume nu poate fi folosită când:

$$m > d_T ; d_{\text{Mg}} > d_{\text{tp}} \quad (57)$$

unde: m - alcalinitatea apei;
 d_{Mg} - duritatea dată de Mg;
 d_T - duritatea totală;
 d_{tp} - duritatea temporară.

Avantajul acestei metode constă în faptul că pe de-o parte folosește un reactiv ieftin (varul), iar pe de altă parte se reduce încărcarea ionică a cationitului.

1.2.2. DEDURIZAREA- DECARBONATAREA PRIN SCHIMB IONIC

Acest proces se poate realiza în trei variante:

1.2.2.1. Coloane cationice Na - H în paralel (figura 8)

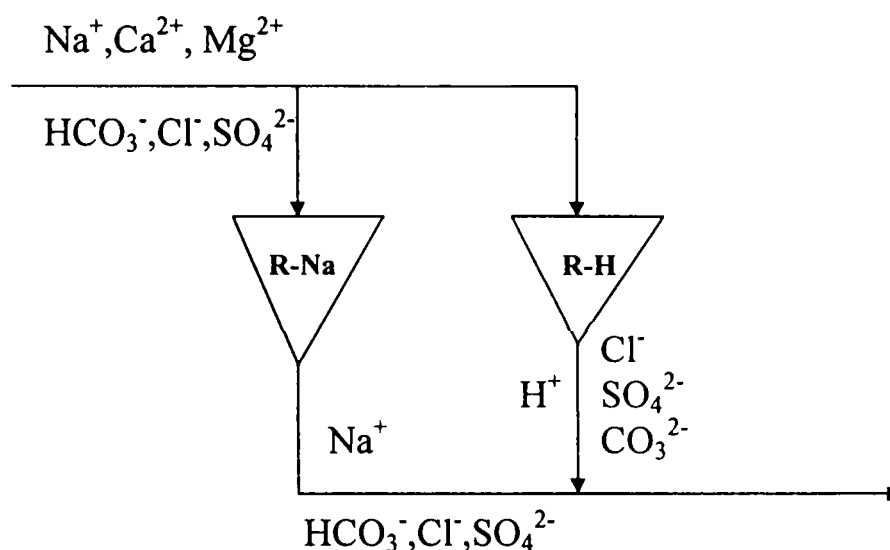


Figura 8. Coloane cationice Na - H în paralel [276].

Apa brută, în funcție de duritatea temporară, respectiv alcalinitatea "m", se împarte în două fluxuri, unul trecând peste coloana puternic acidă în forma ionică R - Na, iar celălalt peste coloana puternic acidă în forma ionică R-H.

Efluentul coloanei R - Na reprezintă o apă lipsită de duritate, dar are aceiași cantitate de bicarbonați, respectiv aceiași alcalinitate "m". Efluentul coloanei R - H, conține acizi minerali respectivi (H_2CO_3 , HCl , H_2SO_4).

Avantajele metodei sunt:

- se poate realiza cu materiale existente;
- se poate aplica oricărei ape brute, cu condiția ca aceasta să fie limpede.

Dezavantajele metodei:

- în afara coloanei R - Na, restul sistemului trebuie protejat anticoroziv, prin cauciucare;
- reglarea debitelor prin cele două coloane este destul de greoaie și se pot obține apă cu alcalinitate peste 0,5 mval/l, fie, ceea ce este mai grav, ape acide.

1.2.2.2. Coloane înseriate H - Na cationice (figura 9)

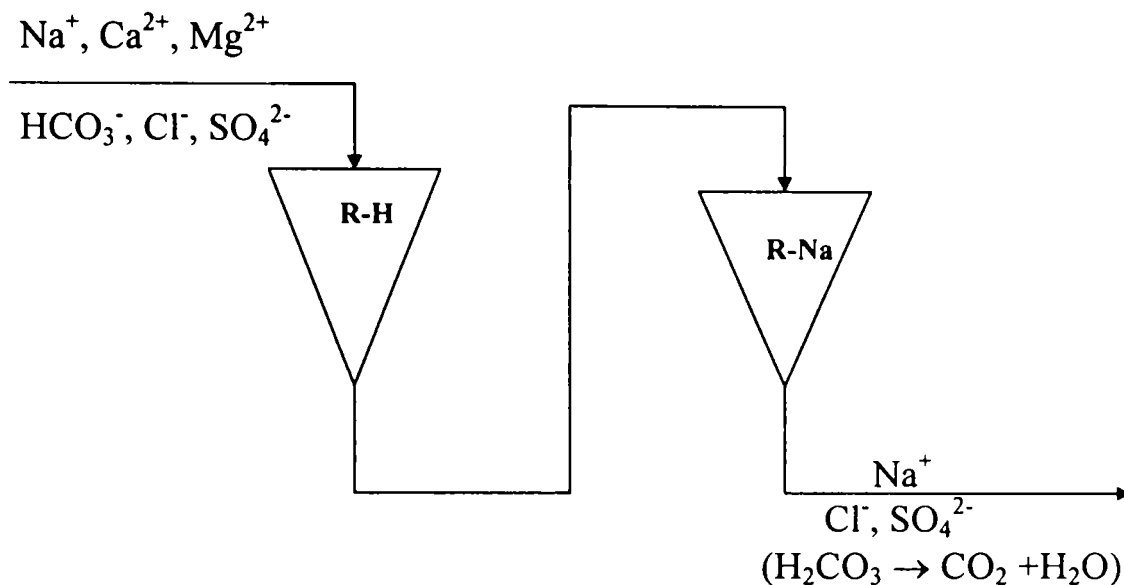


Figura 9. Coloane înseriate H - Na cationice [277].

Coloana R - H este echipată cu o masă cationică slab acidă cu grupe active carboxilice. Prin trecerea apei peste această coloană sunt reținuți cationii legați de anionul HCO_3^- , care la rîndul său se descompune în CO_2 și H_2O .

Coloana R - Na este echipată cu o masă cationică puternic acidă. În această coloană sunt reținuți cationii din duritatea permanentă.

Avantajele procesului sunt:

- nu necesită o reglare a debitelor de ieșire pentru menținerea alcalinității "m" a apei tratate;
- consum redus de acid, deoarece cationitul slab acid necesită o cantitate de acid de 2-3 ori mai mică decât cationitul puternic acid.

Dezavantajul metodei constă în faptul că tot sistemul este protejat anticoroziv prin cauciucare.

1.2.2.3. Dedurizare-decarbonatare în sistem neutru (figura 10)

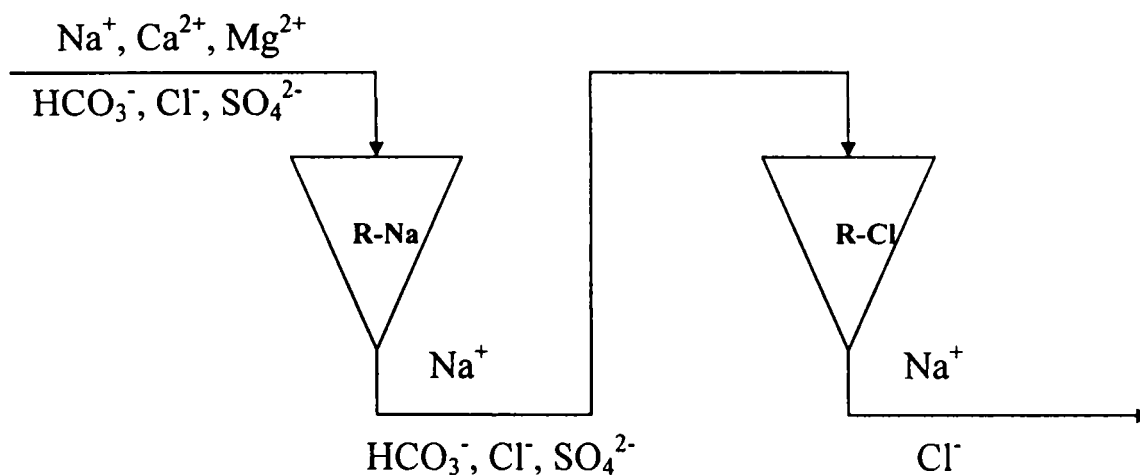


Figura 10. Schema procesului de dedurizare-decarbonatare în sistem neutru [278].

În acest procedeu, în prima coloană, care este echipată cu un cationit puternic acid în forma ionică R-Na, are loc dedurizarea apei. În cea de doua coloană, care este echipată cu un anionit puternic bazic în forma ionică R-Cl, are loc reținerea anionilor HCO_3^- și SO_4^{2-} , astfel că în final, apa tratată conține practic numai clorură de sodiu.

1.3. DEMINERALIZAREA PARȚIALĂ A APEI (figura 11)

Pentru cazanele de presiuni mai mari, peste 40 kgf/cm^2 , la care indicii apei din cazan [269] sunt din ce în ce mai severi, acești indici nu mai pot fi realizați la un quantum admis de purje, cu o apă de alimentare simplu dedurizată și decarbonată.

În condițiile unei ape brute de calitate mijlocie, indicii apei de alimentare pot fi obținuți printr-o tratare în schema R-H--R-Na cationică.

Dacă însă avem de tratat o apă brută care prezintă o salinitate mare și în special mult sodiu, nu mai este posibilă aplicarea schemelor prezentate anterior și este necesară adoptarea unei scheme care să reducă salinitatea, respectiv demineralizarea parțială sau totală [278, 279].

Schema de demineralizare parțială, se compune din două coloane înseriate, prima echipată cu un cationit puternic acid în forma ionică R-H, a doua echipată cu un anionit slab bazic, în forma ionică R-OH. Efluentul obținut după cele două coloane are un caracter acid ($\text{pH} = 5$), datorită CO_2 -ului, care se îndepărtează prin aerare.

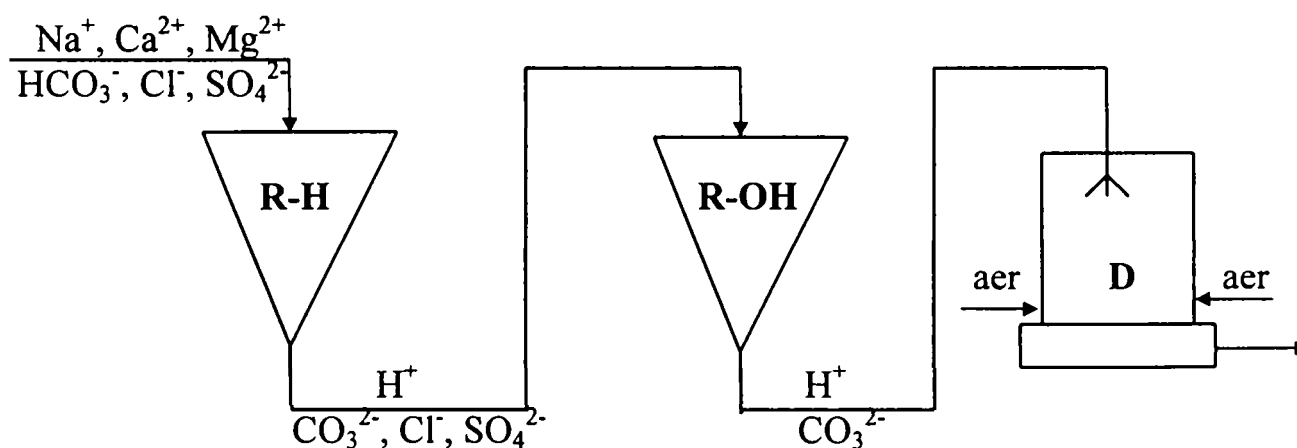


Figura 11. Schema de principiu a unei instalații de demineralizare parțială [278].

Prin legarea înseriată se obțin economii de 30-35% acid regenerant pentru aceeași capacitate sau o mărire de 20% a capacității la același nivel de regenerare.

Comparativ cu funcționarea cu o singură coloană, schema cu două coloane înseriate oferă avantajul reducerii cu 40-50% a scăpărilor de sodiu.

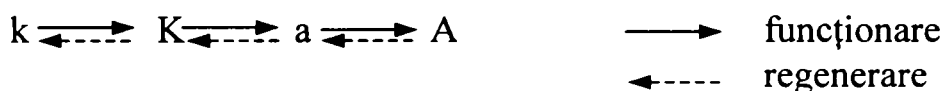
O altă metodă pentru creșterea eficienței tratării este procesul cu straturi suprapuse, care constă în introducerea într-o singură coloană a două mase schimbătoare de ioni de același semn, una slabă și alta puternică [280].

Tehnica cationiților în straturi suprapuse se limitează în cazul apelor la care duritatea este mai mare decât alcalinitatea și când creșterea costului investiției, prin folosirea schimbătorului slab acid este amortizată rapid prin economia de acid.

1.4. DEMINERALIZAREA TOTALĂ A APEI

Utilizarea numai a unui cationit puternic acid și a unui anionit puternic bazic (demineralizarea în două trepte), conduce la consumuri ridicate de reactivi de regenerare. Din această cauză se recurge frecvent la demineralizarea apei în mai multe trepte.

Într-o schemă de demineralizare totală a apei, în general avem următoarea succesiune:



unde: k – cationit slab acid;
 K – cationit puternic acid;
 a – anionit slab bazic;
 A – anionit puternic bazic.

O problemă esențială o reprezintă optimizarea lanțului de demineralizare cu coloană cu pat mixt în funcție de sarcina ionică totală [281]. Acest fapt impune funcționarea coloanei cu pat mixt numai ca element de finisare, respectiv, nu trebuie să se admită epuizarea ei totală.

Obținerea unei ape de înaltă calitate, dintr-o apă cu salinitate ridicată presupune o schemă de demineralizare care să înceapă cu un cationit puternic acid și este esențială folosirea unui anionit slab bazic pentru a mări eficiența economică a exploatarei. Este posibil ca în cazul acestei scheme să se intercaleze o a doua coloană puternic acidă și a celei de a doua coloană puternic bazică, urmate de o coloană cu pat mixt sau se poate folosi un număr mai mic de coloane folosind două coloane cu pat mixt înseriate:

1.5. TRATAREA CONDESATELOR (figura 12)

În cazul cazanelor cu parametrii ridicați și în special la cele cu circulație forțată, apare necesară tratarea condensatelor recuperate.

Pe lângă contaminările ionice, datorită pătrunderilor de apă de răcire sau a unor produse tehnologice, condensatele recuperate mai conțin produși de coroziune cum ar fi oxizii de fier și cupru. Acest fenomen este mai frecvent în cazul cazanelor industriale care au opriri și porniri repetate, în timpul opririlor, procesul de coroziune fiind mai activ.

Pentru asigurarea indicilor de calitate ai apei de alimentare a cazanelor cu parametrii ridicați, aceasta trebuie integral tratată [282]. Apa de alimentare este constituită dintr-un amestec de condensate recuperate, de diverse proveniențe, și din apă de adaos, destinată compensării pierderilor din sistem. Fiecare din aceste

componente contribuie într-o proporție mai mare sau mai mică la impurificarea apei de alimentare.

Schemele de tratare a condensatului turbinelor de abur prevăd o etapă de reținere a materiilor fine în suspensie (oxizi metalici, silice coloidală) - filtre electromagnetice, filtre cu celuloză (prestrat), schimbători de ioni cationici - și o etapă de reținere a sărurilor care impurifică condensatul prin infiltrări la nivelul condensatorului [283 - 304].

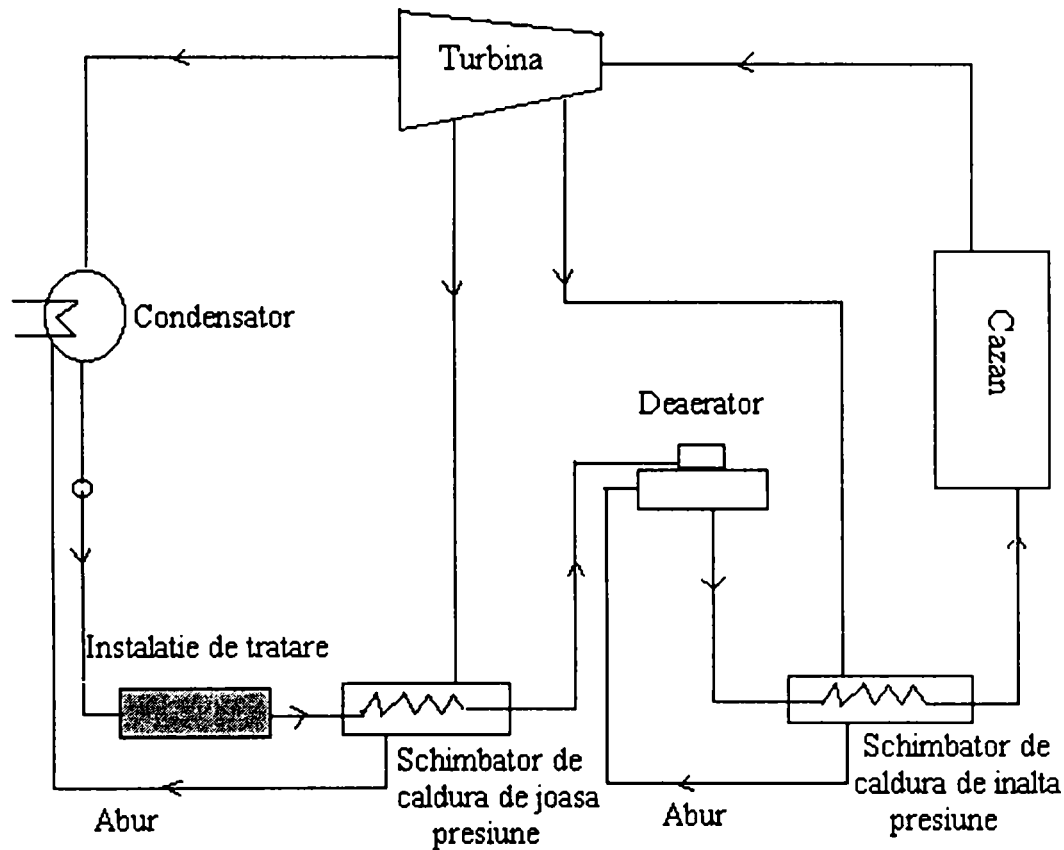


Figura 12. Schema de principiu a unui sistem cazan - turbină cu instalație de tratare a condensatului[301].

2. TEHNOLOGII DE OBTINERE A APEI DE ÎNALTĂ PURITATE

În domeniul tratării apelor în scop industrial, un loc aparte îl ocupă tehnologiile de obținere a apei de înaltă puritate.

Dezvoltarea unor industrii de vîrf, cum ar fi microelectronica, precum și a unor obiective energetice nucleare pun probleme obținerii unei apei de înaltă puritate, cu parametrii severi în concordanță cu debitele necesare (tabelul 2).

Tabelul 2. Caracteristicile fizico-chimice ale apei de înaltă puritate [305].

Nr.crt.	Parametrul	UM	Valoarea
1	pH	unit.	6,8 - 7,0
2	Conductivitatea	$\mu\text{S/cm}$	0,2
3	SiO ₂	ppb	5
4	Na ⁺	ppb	1
5	Cl ⁻	ppb	2
6	CCO - Mn	ppb	0,5
7	O ₂ dizolvat	ppb	20

Având în vedere caracteristicile cerute apei de înaltă puritate și cunoscând natura și cantitățile de impurități prezente în apa brută, principalele faze ale procesului de tratare și eventuala lor ordine de utilizare sunt [306]:

- coagulare asociată sau nu cu debicarbonare la cald și o clorinare sau o ozonizare;
- decantare, în cazul unei cantități importante de suspensii;
- filtrare pe nisip sau pe filtre cu dublu strat hidroantracit/nisip;
- adsorbția substanțelor organice pe cărbune activ sau pe rășini adsorbante (scavenger);
- osmoză inversă și/sau schimb ionic;
- filtrare finală: filtre cartuș, ultrafiltrare cu membrane.

Coagularea reprezintă una din cele mai importante faze ale procesului tehnologic de obținere a apei de înaltă puritate.

Impurificarea naturală, datorită eroziunii malurilor, proceselor naturale de sinteză și de descompunere etc. cât mai ales impurificarea datorată activităților umane, face ca apele de suprafață să nu prezinte calitățile necesare unei folosiri directe și pune mereu probleme în tehnologia apei.

Complexitatea surselor de poluare crează o gamă largă de substanțe impurificatoare, aflate, atât sub formă de suspensii, cât și ca soluții reale. La aceasta se adaugă variabilitatea mare a compoziției și a concentrației elementelor componente ale apelor de suprafață, funcție de natura albiei și a efluenților, a condițiilor metrologice, chimice etc.

Dintre elementele impurificatoare, substanțele în suspensie sunt nelipsite din apele naturale, provocând o serie de neajunsuri. Conținutul în suspensii sau turbiditatea apei apare astfel ca un element esențial, în cazul tratării apelor de suprafață, în scop potabil sau industrial [307, 308].

În separarea particulelor în suspensie din apele naturale și reziduale, cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,005 - 100 μm , intervin următoarele procese:

- aglomerarea particulelor în suspensie (argile, oxizi de fier, fitoplancton, resturi biologice);
- coagularea apelor naturale sau reziduale;
- bioflocularea (depunerea bacteriilor și a altor suspensii în procedeele de tratare biologică);
- condiționarea reziduurilor;
- filtrarea, infiltrarea apelor subterane;
- precipitarea (eliminarea fosfaților).

În cadrul sistemelor de recirculare, coagularea reprezintă o fază obligatorie [309-319].

Gama agenților de coagulare și a adjuvanților de coagulare folosiți astăzi în tratarea apei este foarte largă.

Primii agenți de coagulare, folosiți în tratarea apelor, au fost cei anorganici și anume clorura ferică și sulfatul de aluminiu, cu adaus de reactivi de alcalinizare (lapte de var). Cu timpul, numărul acestor coagulanți a crescut semnificativ, adăugându-se la cei de mai sus - sulfatul feros, clorura de aluminiu, alaunii de fier și aluminiu, alaunii de aluminiu și potasiu și chiar aluminatul de sodiu, pentru a cita doar coagulanții clasici de fier și aluminiu [320].

Mai târziu, au fost încercate și alte substanțe anorganice, ca: hidroxidul și oxidul de calciu, bentonita, permanganatul de potasiu, sărurile de titan, sulfatul sau clorura de cupru [321], clorura de magneziu [322], clorura de calciu [323], oxiclorigura de aluminiu [324] etc.

Un rol deosebit îl au și îl vor avea coagulanții complecși, care sunt amestecuri de săruri de fier, aluminiu, uneori și acizi polisilici, obținuți fie prin amestecarea sărurilor respective, fie prin solubilizarea acestora din diferite materii prime.

Coagulanții obținuți din diferite deșeuri industriale, cum ar fi: zguri metalurgice, cenuși zburătoare și zguri de termocentrală, nămolurile de la fabricarea aluminei, cenușile de pirită, ape reziduale și deșeuri din industria minieră, argilă, serpentin, se numesc coagulanți anorganici complecși [325-331].

Astfel, s-au obținut coagulanți anorganici complecși de tip FERAL din zguri de termocentrală, care conțin în special silicați de fier și aluminiu; de tip FERALTI din nămolul roșu rezultat ca deșeu la fabricarea aluminei, conține ioni activi Al, Fe, Ti, Ca, Na și SiO_2 ; de tip FERIL, din cenușa de pirită și conține ioni activi Fe și SiO_2 ; de tip MAGFERAL din minereul de serpentină în care predomină Mg alături de Fe, Al și SiO_2 ; de tip FERALSIMIN din nămoluri rezultat la epurarea apelor de mine și conține în principal Fe, Al, Cu, Mg și SiO_2 ; de tip FERALSIFLOT din sterilul iazurilor de la flotarea minereurilor neferoase și conține Fe, Al, Mg și SiO_2 ; de tip FERALSIFIN obținut prin valorificarea apelor reziduale de la spălarea filtrelor de la prepararea pământurilor decolorante și conțin Al, Fe, Mg, Si; de tip ALFERSIGIL din argile și conține: Al, Fe, SiO_2 .

Studile întreprinse au scos în evidență o serie de avantaje a acestor coagulanți anorganici complecși față de cei clasici:

- economie de reactivi de coagulare;
- procedee simple de obținere a acestora;
- utilizarea acestor coagulanți se poate face după o simplă decantare, nefiind necesară filtrarea lor, particulele fine de nămol, pe care le conțin, vor avea un efect de îngreunare a flocoanelor în procesul de coagulare;
- prepararea coagulanților se poate face cu acid sulfuric sau clorhidric, în funcție de disponibilități, în concentrația în care pot fi procurați mai ușor, extracția neimpunând limite stricte în acest sens;
- pot fi utilizați acizi reziduali, cu condiția să nu contină substanțe nocive, care ar avea un efect dăunător asupra efluenților;

- obținerea acestor coagulanți permite valorificarea unor deșeuri industriale nevalorificate sau parțial valorificate, care rezultă în procesele tehnologice;
- coagulanții obținuți au un spectru larg de aplicabilitate, ei putând fi utilizați la tratarea apelor potabile, industriale și la epurarea apelor reziduale;
- ameliorarea coagulării, datorită prezenței mai multor elemente active ale coagulării;
- coagulanții acționează într-un domeniu larg de pH;
- datorită conținutului de silice activă, doza necesară de coagulant este mai mică, decât în cazul coagulanților clasici, concomitent reducându-se și timpul de sedimentare, prin îmbunătățirea calității flocculelor și a măririi vitezei de sedimentare.

Schema generală a unei instalații de tratare cuprinde două părți principale: tratarea apei de adaos și tratarea apei de proces (figura 13) [332].

Noile procedee care s-au dezvoltat ulterior vin atât din partea unor utilizatori (procedeele Asahi [333], I.F. [334], Himsley [335]), a unor constructori de instalații de schimb ionic (procedeul contracurent / contrapresiune a lui Steinmüller [336], procedeul Higgins [337], E. C. I. - Degremont [338], procedeul Ammonex - Cochrane [339]) cât și din partea unor fabricanți de schimbători de ioni (Stratabed - Rohm and Hass [59], Lewatit - Schwebebett [340], Lewatit - Lifbett [341], Lewatit - Rinsebett [342] - Bayer).

O atenție deosebită se acordă obținerii apei ultrapure (figura 14)

Cercetările mai recente în ceea ce privește obținerea apei ultrapure sunt îndreptate mai ales înspre treapta de finisare a apei demineralizate [343-356].

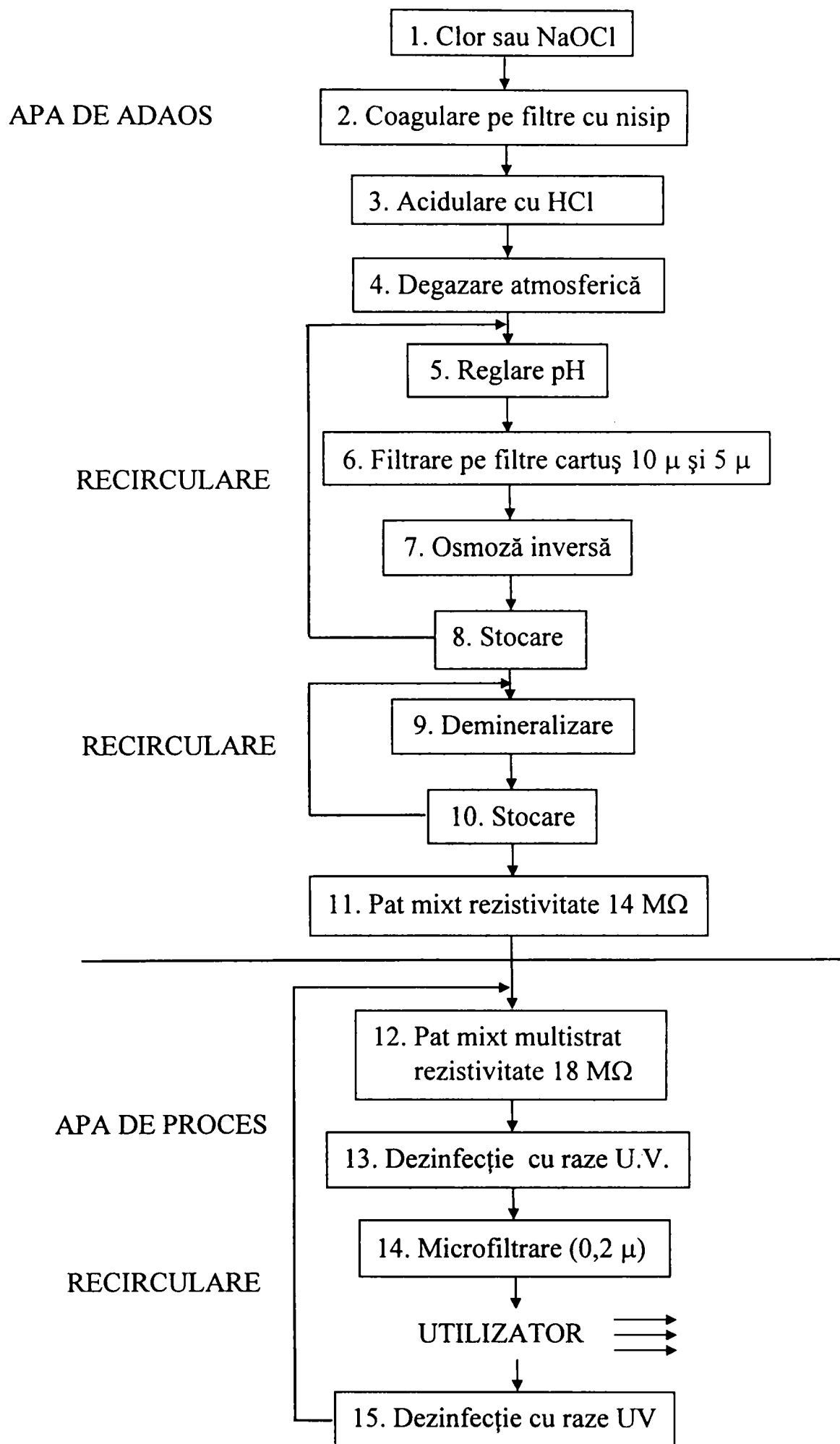


Figura 13. Schema generală de obținere a apei ultrapure [332].

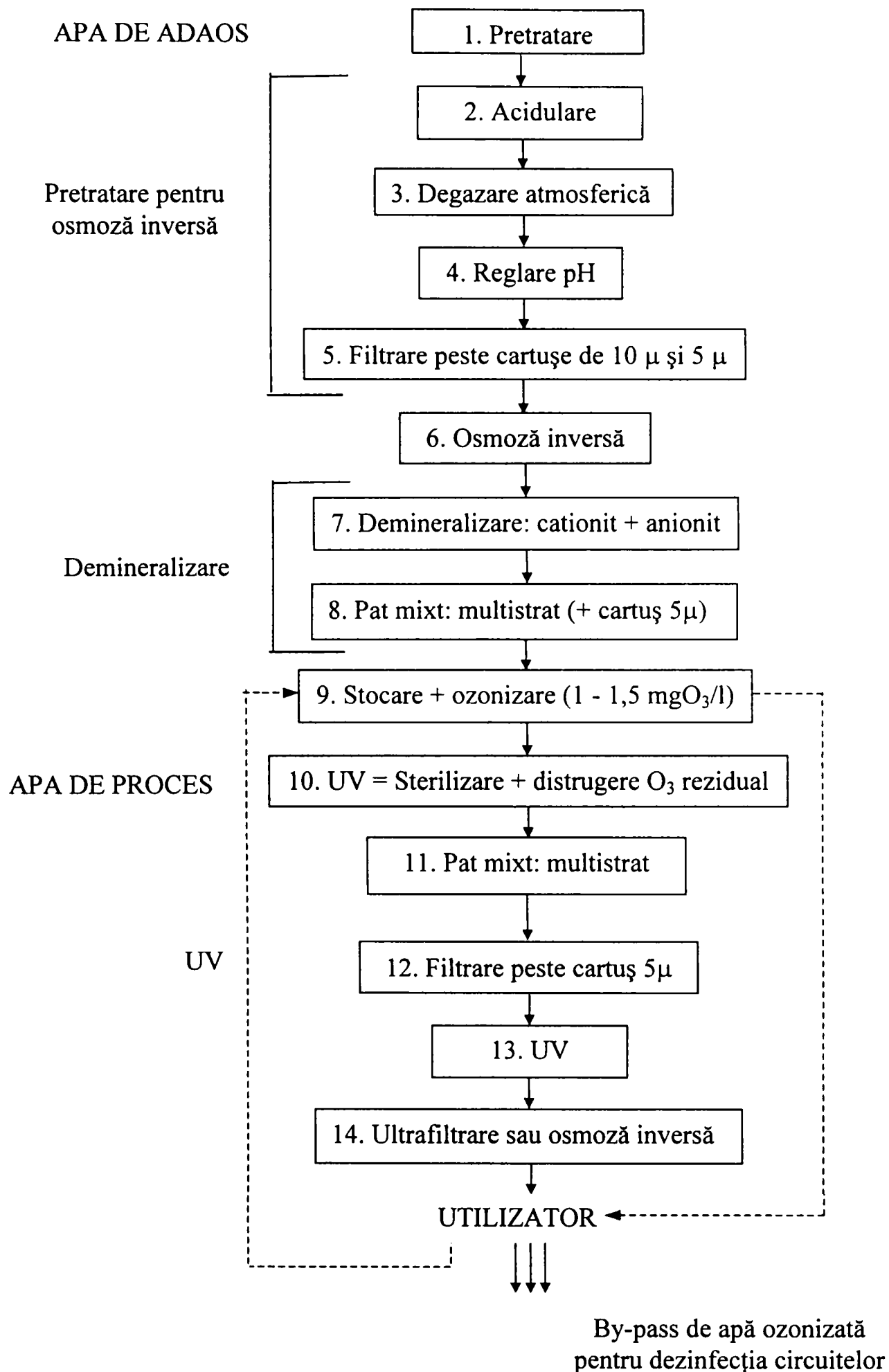


Figura 14. Schema complexă de obținere a apei ultrapure [332].

3. TEHNOLOGII DE TRATARE PRIN SCHIMB IONIC A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE IONI METALICI

Proveniența apelor reziduale cu conținut de ioni metalici este foarte diversă (acoperiri metalice, prelucrarea suprafețelor, metalurgia neferoasă, ape de purjă din circuitele de răcire etc).

Epurarea apelor reziduale cu conținut de ioni metalici se impune mai ales datorită toxicității ridicate a majorității ionilor metalici. Ionii metalelor grele produc tulburări ale echilibrului fizico-chimic și biologic cu consecințe negative asupra folosirii apei, inhibând în același timp procesul de autoepurare a apei [357].

Toxicitatea ionilor metalici este influențată de prezența sau absența altor ioni metalici, rezultând fie o creștere a acesteia-acțiune sinergică (Ni^{2+} și Zn^{2+} ; Cu^{2+} și Cd^{2+}), fie o scădere a acesteia-acțiune antagonică (Ca^{2+} și Cu^{2+} ; Ca^{2+} și Zn^{2+}) [358].

Metodele de epurare a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici sunt foarte diverse și se încadrează în următoarele categorii [359-362]:

- precipitare;
- oxido - reducere;
- schimb ionic;
- adsorbție pe cărbune activ;
- osmoza inversă;
- recuperare evaporativă;
- ultrafiltrare;
- metode electrochimice.

De departe, primele trei metode sunt cele mai răspândite, găsimu-și aplicații industriale [363-366].

Epurarea recuperativă prin schimb ionic [367-382] a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici prezintă avantajul că pe lângă obținerea unui efluent cu caracteristici ce se încadrează în limitele de deversare, se pot recupera ionii metalici, în special cromul, care se poate reutiliza în procesul tehnologic.

3.1. TEHNOLOGII DE TRATARE A APELOR REZIDUALE DIN GALVANOTEHNICĂ

În domeniul industriei galvanotehnice, schimbătorii de ioni se utilizează pe scară largă, în primul rând, pentru tratarea și recircularea apelor de spălare. De asemenea, se utilizează din ce în ce mai mult pentru recondiționarea și regenerarea soluțiilor de proces uzate și pentru recuperarea unor metale și a altor substanțe valoroase din soluțiile diluate din galvanotehnică [383].

Apele de spălare galvanice se caracterizează prin aceea că ele conțin toate substanțele chimice din linia de acoperire galvanică. Prin tratarea acestor ape reziduale diluate prin schimb ionic are loc o concentrare a ionilor reținuți de 500-5000 ori față de concentrația inițială.

În procesul de recuperare, un rol important îl are alegerea schimbătorilor de ioni, care depinde de: natura ionilor prezenți, pH-ul influentului și de compoziția chimică a influentului [384, 385].

3.1.1. RECUPERAREA ACIDULUI CROMIC

Acidul cromic rezultă în urma spălării pieselor scoase din baia de cromare. În cazul în care debitul este mic, se obține o soluție cu o concentrație mare în acid cromic. În acest caz este necesară numai o purificare de impuritățile metalice care se acumulează în baia de electroliză (Cr^{6+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} etc.), prin schimb ionic pe un cationit puternic acid în forma ionică R-H. Soluția de acid cromic este apoi trimisă la concentrare prin evaporare [386].

În cazul debitelor mari de apă de spălare, cu conținut relativ scăzut de acid cromic, recuperarea și purificarea acidului cromic este mai complexă, cuprinzând cel puțin un schimb ionic dublu (figura 15).

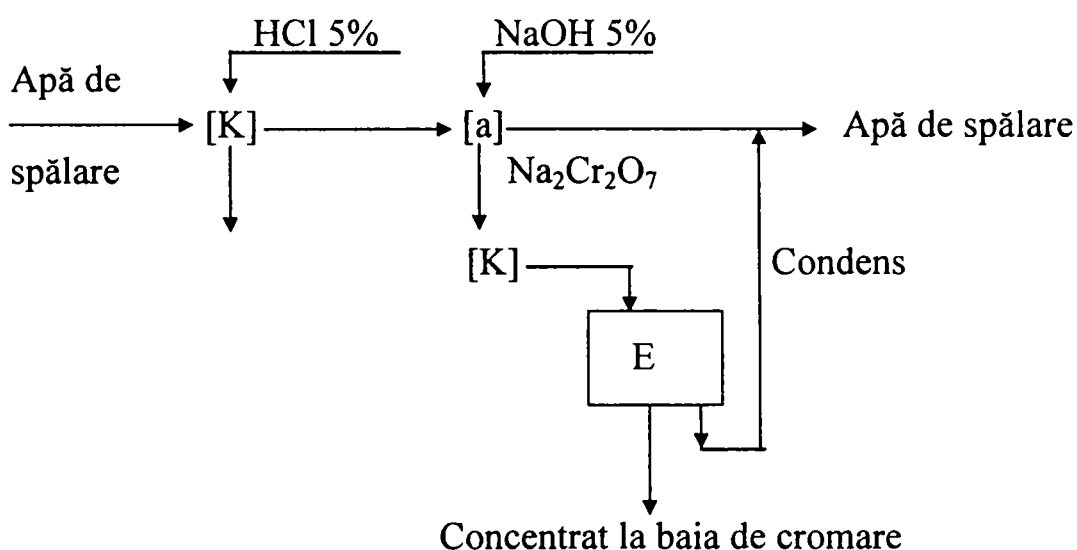


Figura 15. Recuperarea și purificarea acidului cromic din apele curgătoare[387].

unde: K - cationit puternic acid în forma ionică R-H;
 a - anionit slab bazic în forma ionică R-OH;
 E - evaporare .

Schema poate fi completată cu o treaptă puternic bazică pentru reținerea anionilor CN^- , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} etc.

3.1.2. RECUPERAREA METALELOR RARE

În majoritatea băilor de aurire industriale aurul se află sub forma anionului complex de dicianoaurat, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, care este reținut pe un anionit puternic bazic în forma ionică R-OH. Apa de spălare este trecută peste două coloane legate în serie echipate cu anionit puternic bazic. Randamentul de recuperare a aurului este de 92-95%. Deoarece efluentul coloanelor anionice conține cianură liberă, el este trimis la stația de neutralizare - oxidare sau în lipsa acesteia, la o instalație locală [385]. Regenerarea anionitului puternic bazic epuizat, care conține 100 g Au/l anionit, nu

este rentabilă. Anionitul epuizat este trimis la o unitate specializată pentru ardere și recuperarea aurului.

În cazul utilizării unui anionit slab bazic în forma ionică R-Cl, aurul reținut poate fi recuperat prin regenerare cu un amestec de soluție NaOH, urmată de o regenerare cu o soluție de NaCl, pentru a aduce anionitul în forma ionică R-Cl. Randamentul de regenerare este mai mare de 92%.

Recuperarea argintului din soluții cianurice diluate se poate realiza practic, utilizând fie un schimbător anionic slab bazic, fie un schimbător anionic puternic bazic. Schimbătorii anionici puternic bazici au o capacitate de reținere a complexului cianuroargentat cu 20-50% mai mare decât schimbătorii anionici slab bazici. În schimb regenerarea anionitului puternic bazic epuizat se face numai incomplet și din această cauză, uneori, în loc de regenerare se preferă arderea anionitului în vederea recuperării argintului metalic, ca și în cazul aurului [388].

3.1.3. RECUPERAREA METALELOR PRIN SCHIMB IONIC SELECTIV

Cel mai simplu schimbător de ioni selectiv este schimbătorul cationic slab acid cu grupă activă carboxilică, care se caracterizează printr-o capacitate utilă de schimb (pentru ionii metalelor grele) cu 20-50% mai mare decât a cationiților puternic acizi.

O selectivitate ridicată o prezintă și schimbătorii de ioni chelatici [389] și cei specifici [383] (tabelul 3).

Tabelul 3. Caracteristicile schimbătorilor cationici selectivi [383].

Caracteristica	Schimbătorul carboxilic	Schimbătorul chelatic
Matricea	Acrilat, macroporos	Polistiren, macroporos
Grupa activă	Acid carboxilic, -COOH	iminodiacetat $-N \begin{cases} -CH_2-COOH \\ -CH_2-COOH \end{cases}$
Forma ionică de utilizare	Monosodică - COONa	monosodică $-N \begin{cases} -CH_2-COONa \\ -CH_2-COOH \end{cases}$
Domeniul de pH	4-7 (9)	2-6(9) în funcție de natura ionului.
Capacitate utilă de schimb	1-3 val/l schimbător	Specifică ionului (40-50 g /lCu; 30-40 g/l(Ni, Zn)
Selectivitate	$H^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+}$	$H^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+}$

O caracteristică a schimbătorilor cationici selectivi este afinitatea foarte mare a acestora față de ionul de hidrogen, ceea ce conduce la un consum mult mai mic de acid de regenerare sau se poate utiliza la regenerare un acid mai slab disociat în apă [390].

Efluentul de la regenerare este constituit din soluția apoasă de 10-20 g/l a sării metalului separat cu acidul de regenerare. În cazul schimbătorilor de ioni chelatici, concentrația de metal ce se obține este aproximativ numai jumătate din această cantitate.

Prin acest procedeu de schimb ionic selectiv se pot recupera ionii de cadmiu, cupru, nichel din diferite soluții diluate [384-386].

3.1.4. REGENERAREA SOLUȚIILOR DE PROCES

Prin procesul de schimb ionic, se regenerează electroliții de cromare [391], soluțiile de decapare pe bază de acid fosforic și soluțiile de cromare (pasivare) pentru zinc și cadmiu [392-394].

3.1.5. PROCEDEE SPECIALE DE RECUPERARE PRIN SCHIMB IONIC

În aceste procedee se folosește un strat de schimbător de ioni de înălțime mică (aproximativ 7,6 cm). Schimbătorul de ioni este de granulație foarte fină care favorizează cinetica schimbului ionic și o viteză de trecere mai mare a influentului. Stratul de schimbător permite să se lucreze în două sensuri de curgere a lichidului, ceea ce permite efectuarea regenerării în contracurent.

Acest proces permite recuperarea sărurilor metalice din efluenții galvanici și obținerea unor regenerare relativ concentrate 35-40 g Me/l. El permite epurarea apelor de spălare concomitent cu recuperarea metalului [395-397].

Un asemenea procedeu a fost elaborat pentru recuperarea sărurilor metalice din efluenții galvanici [398]. Procedeu permite obținerea unor regenerare relativ concentrate, returnabile direct în baia de acoperire, și anume cu 38-40 g/l crom hexavalent, 34-38 g/l nichel sau 35-40 g/l cupru.

3.2. TEHNOLOGII DE TRATARE A APELOR DE PURJĂ DIN CIRCUITELE DE RĂCIRE

Prin recircularea apei de răcire în sistemele răcite, săruri prezente în cantități mici se concentrează, prin evaporarea unei părți din apă și din acest motiv este necesară purjarea unei anumite cantități de apă, pentru a împiedica formarea de cruste sau accelerarea coroziunii odată cu creșterea salinității [399].

Cromatul este un agent anticoroziv frecvent utilizat în condiționarea apelor de răcire, mai ales din industria chimică și petrochimică [399-401]. El este evacuat prin purjare odată cu sărurile din apa de răcire.

Metodele de reducere a concentrației ionilor cromat din apele reziduale sunt multiple [402-404]. Cele mai mult utilizate sunt reducerea chimică a cromului hexavalent și precipitarea acestuia în mediu bazic, urmată de filtrarea hidroxidului insolubil format [405] și procedeu prin schimb ionic [406].

Metoda prin schimb ionic permite recuperarea și reutilizarea cromatului în circuitul de răcire.

PARTEA II

STUDII EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESELOR DE SCHIMB IONIC IMPLICATE ÎN TRATAREA ȘI EPURAREA APELOR

CAPITOLUL III

STUDII ASUPRA PROCESELOR DE SCHIMB IONIC

Procesul de obținere a apelor de înaltă puritate cuprinde o fază de tratare cu schimbători de ioni.

Pentru a stabili condițiile optime ale procesului de schimb ionic, pentru anumite tipuri de ape, este necesar să se stabilească tipul de schimbător de ioni și cunoașterea parametrilor termodinamici și cinetici.

În acest capitol se prezintă studiile termodinamice și cinetice referitoare la schimbătorii de ioni cationici și anionici, în vederea elaborării unui proces tehnologic eficient.

1. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE TRATARE A APEI CU SCHIMBĂTORI DE IONI CATIONICI

1.1. STUDII ASUPRA ECHILIBRULUI DE SCHIMB IONIC PE SCHIMBĂTORI DE IONI CATIONICI

1.1.1 GENERALITĂȚI

În procesele de obținere a apei de înaltă puritate, plecându-se de la ape brute cu compoziție chimică diferită (calitativ și cantitativ) este necesar să se folosească schimbători de ioni puternic acizi. În acest caz trebuie să se stabilească afinitatea schimbătorului cationic pentru cationii existenți în apa brută, respectiv să se determine coeficienții de selectivitate, rapoartele de repartiție, respectiv constanta termodinamică de schimb.

1.1.2. MODUL DE LUCRU

În vederea stabilirii compoziției la echilibru s-a utilizat modelul în suspensie, prezentat în figura 16, folosind în acest scop 10 ml schimbător de ioni cationic puternic acid CS-3 adus în forma ionică R-H respectiv R-Na, care a fost epuizat cu soluții de NaCl, respectiv CaCl₂, de diferite concentrații.

După separarea fazelor s-au determinat concentrațiile la echilibru a speciilor ionice implicate (H^+ , Na^+ , Ca^{2+}) în procesul de schimb ionic respectiv.

Concentrația protonului s-a determinat pH-metric, concentrația Ca^{2+} complexometric, iar concentrația Na^+ prin calcul și prin absorbție atomică.

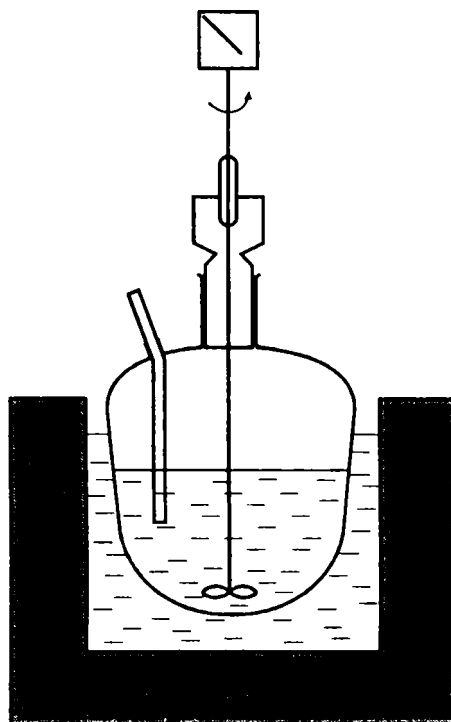


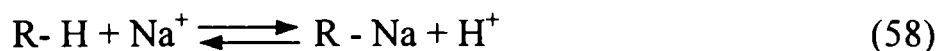
Figura 16. Instalația experimentală - modelul în suspensie.

Pe baza rezultatelor experimentale s-au calculat coeficienții de selectivitate, rapoartele de repartiție și constantele termodinamice de schimb pentru sistemele R-H/Na, R-H/Ca și R-Na/Ca.

1.1.3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE [407]

1.1.3.1 Sistemul R-H/Na

În cazul sistemului R-H/Na, reacția de schimb ionic este:



Rezultatele experimentale privind concentrațiile de echilibru pentru sistemul R-H/Na sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Concentrațiile de echilibru pentru sistemul R-H/Na, la diferite concentrații inițiale a soluțiilor de NaCl.

C _{inițială} a sol. NaCl (val/l)	0,01	0,025	0,05	0,1	1
$[\bar{Na}] \cdot 10^3$, (val/l)	0,6	0,9	1,2	1,2	1,75
$[H] \cdot 10^3$, (val/l)	1,064	4,45	9,15	29,1	156,8
$[\bar{H}]$, (val/l)	1,3	1,0	0,7	0,7	0,15
$[Na] \cdot 10^3$, (val/l)	7	16	26	40	825

Pe baza concentrațiilor de echilibru, pentru sistemul R-H/Na, au fost calculați coeficienții de selectivitate prezentați în tabelul 5 și figura 17.

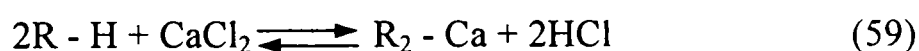
Tabelul 5. Coeficienții de selectivitate pentru sistemul R-H/Na, la diferite concentrații inițiale a soluțiilor de NaCl.

C _{inițială} a sol. NaCl (val/l)	0,01	0,025	0,05	0,1	1
K _{H-Na}	0,076	0,250	0,603	1,247	2,217

Din aceste date se observă că între coeficienții de selectivitate și concentrația NaCl există o dependență liniară, crescătoare.

1.1.3.2. Sistemul R-H/Ca

În cazul sistemului R-H/Ca, reacția de schimb este:



Rezultatele experimentale privind concentrațiile de echilibru pentru sistemul R-H/Ca sunt prezentate în tabelul 6.

Pe baza concentrațiilor de echilibru au fost calculați coeficienții de selectivitate pentru sistemul R-H/Ca prezentați în tabelul 7 și figura 18.

Din datele experimentale rezultă că coeficientul de selectivitate depinde de concentrația soluției de CaCl₂ și este cu atât mai mare, cu cât este mai concentrată soluția.

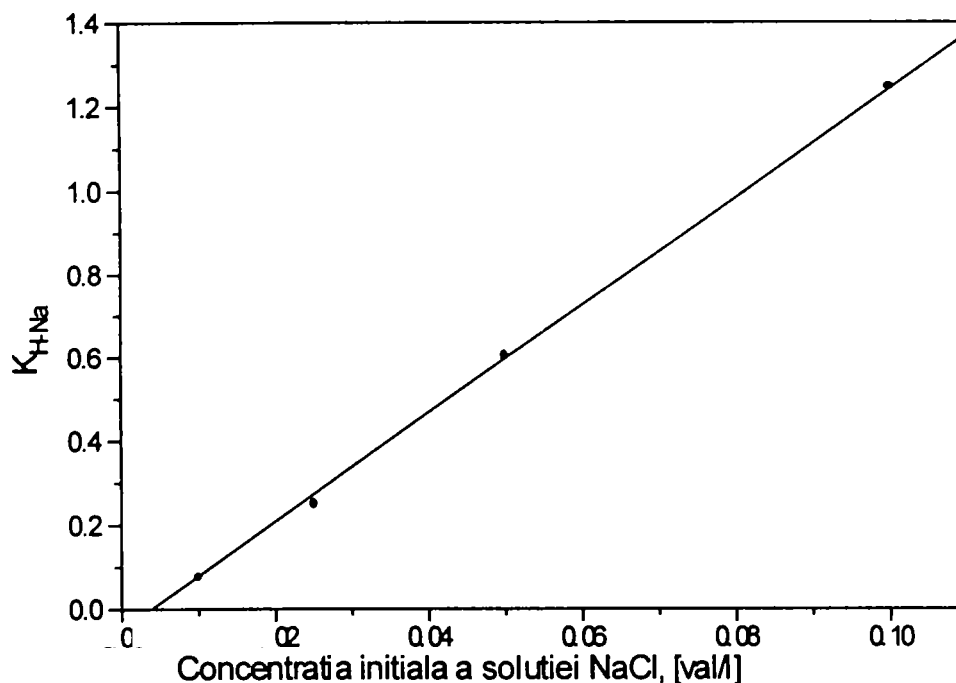


Figura 17. Coeficienții de selectivitate în funcție de concentrația inițială a soluției de NaCl.

Tabelul 6. Concentrațiile de echilibru pentru sistemul R-H/Ca, la diferite concentrații inițiale a soluțiilor de CaCl_2

$C_{\text{inițială a sol. CaCl}_2(\text{val/l})$	0,01	0,025	0,05	0,1	1
$[\overline{\text{Ca}}]$ val/l	1,2	1,45	1,5	1,6	1,78
$[\text{H}] \cdot 10^3$ (val/l)	16,95	25,68	47,24	66,52	188,8
$[\overline{\text{H}}]$ val/l	0,7	0,45	0,4	0,3	0,12
$[\text{Ca}] \cdot 10^3$ (val/l)	3,8	10	19	34	802

Tabelul 7. Coeficienții de selectivitate pentru sistemul R - H/Ca.

$C_{\text{inițială a sol. CaCl}_2(\text{val/l})$	0,01	0,025	0,05	0,1	1
$K_{\text{H-Ca}}$	0,185	0,472	1,101	2,313	5,499

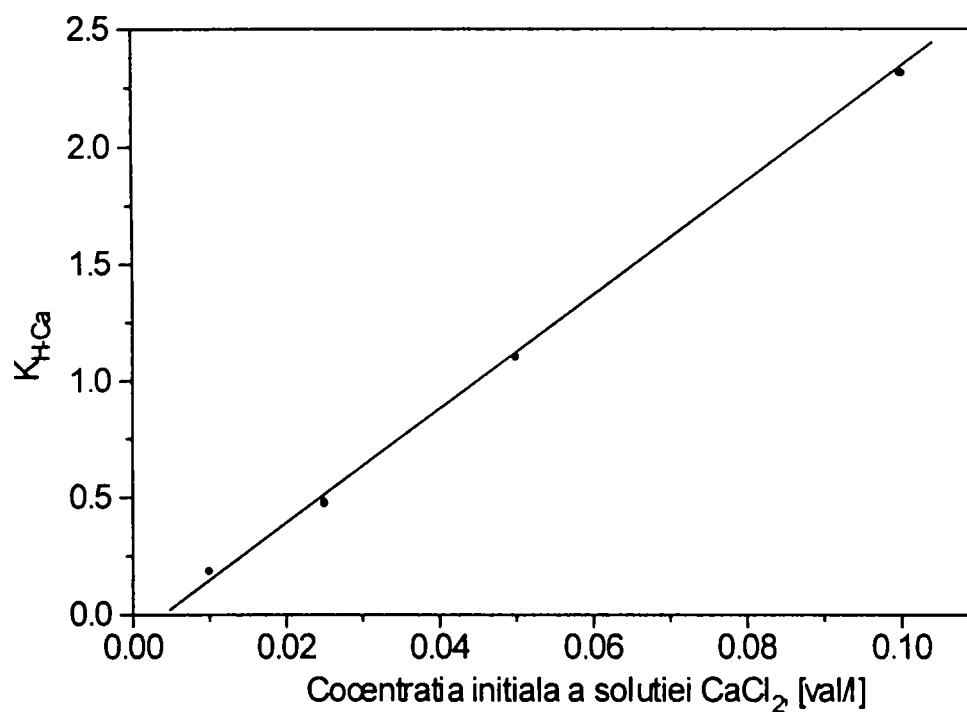
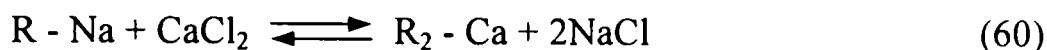


Figura 18. Coeficienții de selectivitate în funcție de concentrația inițială a soluției de CaCl_2 .

1.1.3.3. Sistemul R-Na/Ca

În sistemul R-Na/Ca, reacția care are loc este:



Rezultatele experimentale privind concentrațiile de echilibru pentru sistemul R-Na/Ca sunt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8. Concentrațiile de echilibru pentru sistemul R-Na/Ca, la diferite concentrații inițiale a soluției de CaCl₂.

C _{inițială} a sol. CaCl ₂ (val/l)	0,01	0,025	0,05	0,1	1
[Ca], (val/l)	0,65	1,0	1,26	1,35	1,65
[Na] · 10 ³ , (val/l)	10,55	22,22	30,05	51,79	222,22
[Na], (val/l)	1,25	0,9	0,64	0,55	0,25
[Ca] · 10 ³ , (val/l)	3,75	7,5	9,8	16	535

Pe baza concentrațiilor de echilibru au fost calculați coeficienții de selectivitate pentru sistemul R - Na/Ca, prezentați în tabelul 9 și figura 19.

Tabelul 9. Coeficienții de selectivitate pentru sistemul R - Na /Ca, la diferite concentrații inițiale a soluției de CaCl₂.

C _{inițială} a sol., CaCl ₂ (val/l)	0,01	0,025	0,05	0,1	1
K _{Na-Ca}	0,012	0,081	0,283	0,748	2,436

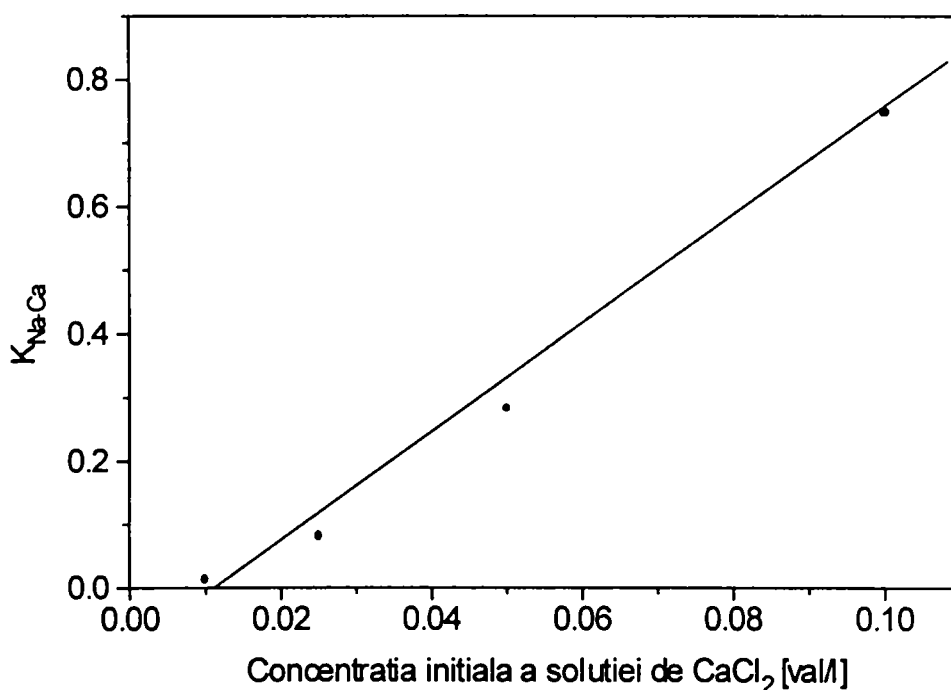


Figura 19. Coeficienții de selectivitate în funcție de concentrația inițială a soluției de CaCl₂.

Și în acest caz se observă o dependență liniară între coeficienții de selectivitate și concentrație.

1.1.3.4. Rapoartele de repartiție

Pe baza datelor experimentale s-au calculat rapoartele de repartiție, K_d , pentru sistemele studiate R - H/Na, R - H/Ca, R - Na/Ca.

Rezultate obținute în funcție de concentrația soluției de epuizare sunt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10. Rapoartele de repartiție pentru sistemele R - H/Na, R - H/Ca, R - Na/Ca, în funcție de concentrația soluției de epuizare.

$C_{\text{inițială a sol.}}$ (val/l)	0,01	0,025	0,05	0,1	1
$K_{d_{H-Na}}$	85,71	56,25	46,15	30,0	2,12
$K_{d_{H-Ca}}$	315,79	145,0	78,95	47,06	2,22
$K_{d_{Na-Ca}}$	173,33	133,33	128,57	84,37	3,08

Din datele prezentate se observă că raportul de repartiție scade cu creșterea concentrației soluției de epuizare, ceea ce se explică prin faptul că în faza schimbător de ioni concentrația ionului este limitată de capacitatea totală de schimb a acestuia.

Raportul de repartiție pentru sistemul R - H/Ca este mai mare decât pentru sistemul R - H/Na, pentru oricare concentrație, ceea ce indică o selectivitate mai mare a cationitului CS - 3 pentru ionul de calciu.

1.1.3.5. Constanta de echilibru

Pe baza datelor experimentale se determină constantele termodinamice de echilibru pentru sistemele studiate, plecând de la relația [152]:

$$\frac{1}{\bar{C}_{Me}} = \frac{1}{CTS} + K_e \left(\frac{1}{C_{Me}^i} \right)^b \quad (61)$$

în care: CTS - capacitatea totală de schimb;

\bar{C}_{Me} - încărcarea schimbătorului de ioni;

K_e - constanta termodinamică de schimb;

b - coeficient;

C_{Me}^i - concentrația inițială a soluției de epuizare.

Prin logaritizarea ecuației (61), rezultă:

$$\lg \frac{CTS - \bar{C}_{Me}}{CTS \cdot \bar{C}_{Me}} = \lg K_e + b \cdot \lg \frac{1}{C_{Me}^i} \quad (62)$$

Expresia obținută este ecuația unei drepte:

$$y = a + bx$$

Reprezentînd grafic $(CTS - \bar{C}_{Me}) / CTS \cdot \bar{C}_{Me} = f(\frac{1}{C_{Me}^i})$ în coordonate logaritmice (figura 20), din ordonata la origine se calculează valoarea constantei termodinamice de echilibru K_e , iar din panta dreptelor coeficientul b , pentru sistemele studiate.

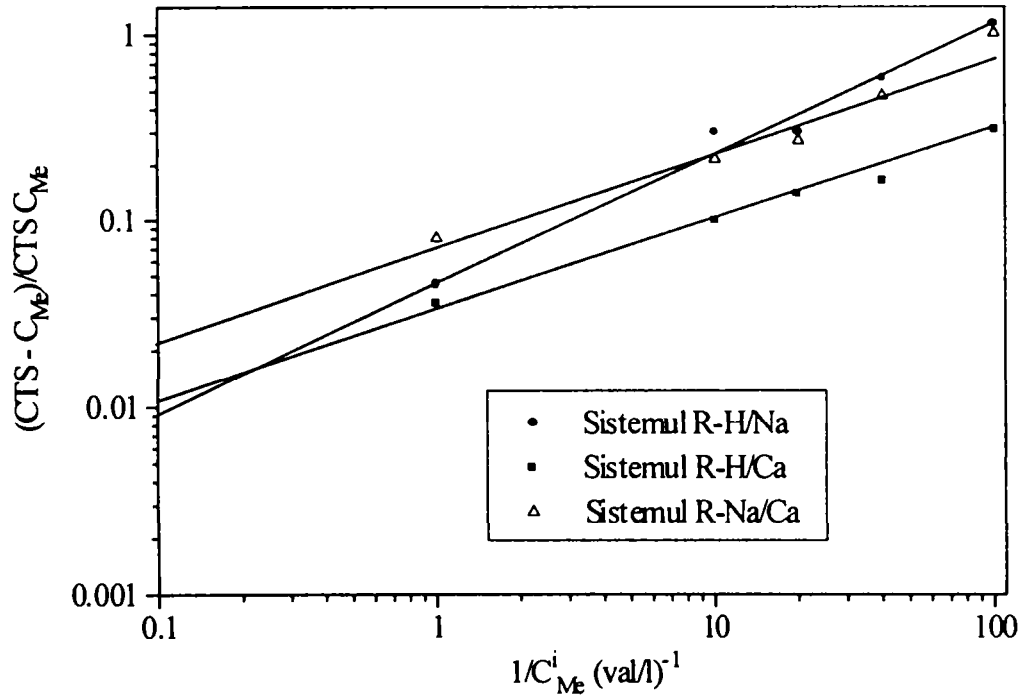


Figura 20. Dependența $(CTS - \bar{C}_{Me}) / CTS \cdot \bar{C}_{Me}$ de $f(1/C_{Me}^i)$ pentru sistemele studiate.

Datele de calcul obținute sunt prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11. Constantele termodinamice de echilibru pentru sistemele R - H/Na, R - H/Ca și R - Na/Ca.

Sistemul	K_e	b
R - H/Na	1,002	0,48
R - H/Ca	1,023	0,43
R - Na/Ca	1,025	0,33

1.2. STUDII CINETICE PE SCHIMBĂTORI DE IONI CATIONICI

1.2.1. DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIE PRIN METODA GRADULUI DE TRANSFORMARE A REACTANTULUI VALOROS

1.2.1.1. Generalități

Pentru exprimarea compoziției masei de reacție la un moment dat se poate lua în considerare noțiunea de grad de transformare a reactantului valoros (raportul între gradul de epuizare la un moment dat și gradul de epuizare maxim)[408].

În cazul procesului de schimb ionic analizat, R - H/Ca, gradul de transformare a cationitului VIONIT CS - 3 este dat de relația [73]:

$$\eta_{R-H} = \frac{n_{R-H(s)}^o - n_{R-H(s)}}{n_{R-H(s)}^o} = \frac{n_{CaCl_2(l)}^o - n_{CaCl_2(l)}}{n_{R-H(s)}^o} \quad (63)$$

unde: $n_{CaCl_2(l)}^o$ - numărul inițial de mval de $CaCl_2$ în soluție;

$n_{CaCl_2(l)}$ - numărul de mvalde $CaCl_2$ în soluție la un moment dat;

$n_{R-H(s)}^o$ - numărul inițial de mval de H^+ în schimbătorul de ioni.

1.2.1.2. Modul de lucru

Determinările de cinetică s-au efectuat pentru sistemul R-H/Ca, utilizând ca și soluție de epuizare o soluție de $CaCl_2$ de diferite concentrații. Pentru efectuarea acestor determinări s-a utilizat modelul în suspensie prezentat în figura 16.

În vederea determinării gradului de transformare a cationitului VIONIT CS-3, s-a determinat complexometric concentrația momentană a ionului Ca^{2+} în soluție. Pe baza acestor date s-a determinat gradul de transformare la un moment dat.

1.2.1.3. Determinări experimentale

Rezultatele experimentale și de calcul pentru sistemul R-H/Ca pentru diferite concentrații inițiale ale soluției de epuizare sunt prezentate în tabelul 12 și figura 21.

Din aceste date se observă că gradul de transformare a cationitului depinde de concentrația inițială a soluției de epuizare și crește odată cu mărirea concentrației $CaCl_2$.

Tabelul 12. Datele cinetice pentru sistemul R-H/Ca în funcție de concentrația soluției de epuizare.

τ , (s)	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360
$n_{CaCl_2(l)}^o$	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$n_{R-H(s)}^o$	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
$C_{CaCl_2}^o$ 1,0 N											
$n_{CaCl_2(l)}$	98,76	98,0	95,06	92,40	88,98	83,94	82,52	81,57	81,38	81,38	81,38
$n_{R-H(s)}$	0,065	0,105	0,26	0,40	0,58	0,845	0,92	0,97	0,98	0,98	0,98
$C_{CaCl_2}^o$ 0,5 N											
$n_{CaCl_2(l)}$	99,33	98,76	97,15	95,72	94,11	90,50	84,41	83,00	81,76	81,76	81,76
$n_{R-H(s)}$	0,035	0,065	0,15	0,225	0,31	0,50	0,715	0,895	0,96	0,96	0,96
$C_{CaCl_2}^o$ 0,1 N											
$n_{CaCl_2(l)}$	97,71	99,33	98,48	97,24	96,20	94,11	91,73	87,36	83,85	82,14	81,76
$n_{R-H(s)}$	0,015	0,035	0,08	0,145	0,20	0,31	0,435	0,665	0,85	0,94	0,96

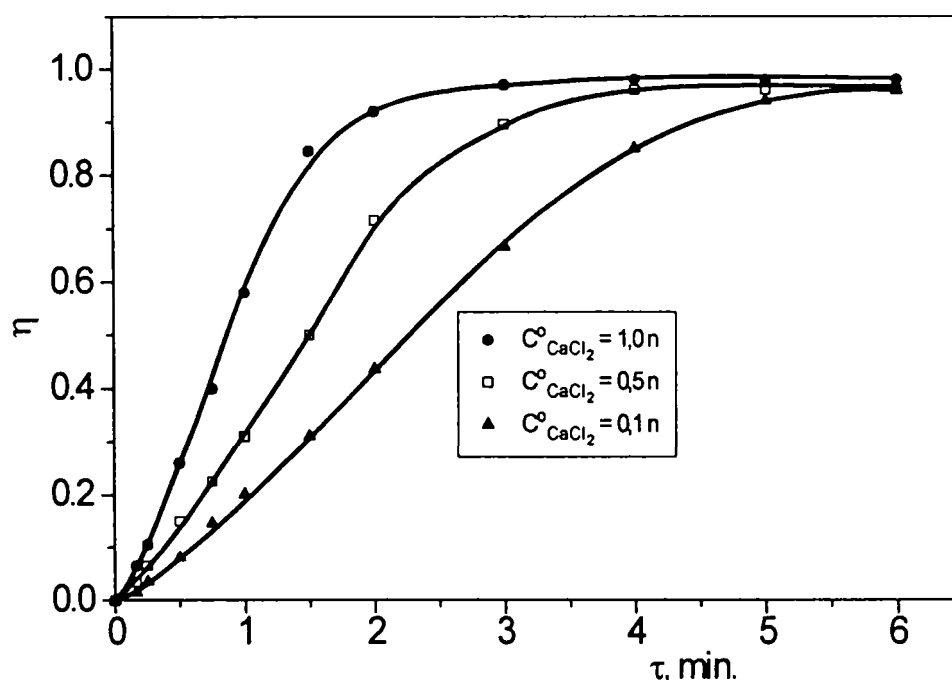


Figura 21. Randamentul de transformare a cationitului CS-3 în funcție de timp la diferite și concentrații inițiale ale soluției de $CaCl_2$.

Pe baza datelor experimentale și a modelului macrocinetic a transferului $CaCl_2$ prin faza nou formată a granulei s-a calculat coeficientul de difuzie, cu ajutorul relației [409, 410]:

$$\tau = \frac{1}{6} \cdot \frac{CTS \cdot R^2}{D_{CaCl_2}^* \cdot C_{CaCl_2}^o} \cdot [1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta)] \quad (64)$$

unde: τ - timpul;

CTS - capacitatea totală de schimb;

R - raza granulei de schimbător de ioni;

$D_{CaCl_2}^*$ - coeficientul de difuzie;

$C_{CaCl_2}^o$ - concentrația inițială a soluției de $CaCl_2$;

η - gradul de transformare a cationitului CS-3.

Prin logaritizarea relației (64) și rearanjarea acesteia, se obține expresia:

$$\lg[1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta)] = -\lg \frac{1}{6} \cdot \frac{CTS \cdot R^2}{D_{CaCl_2}^* \cdot C_{CaCl_2}^o} + \lg \tau \quad (65)$$

care corespunde ecuației unei drepte de forma $y = -a + x$. Din ordonata la origine a dreptelor (figura 22) se determină coeficientul de difuzie pentru diferite concentrații inițiale ale soluției de $CaCl_2$.

Valorile calculate ale coeficienților de difuzie în funcție de concentrația soluției de $CaCl_2$ sunt redată în tabelul 13.

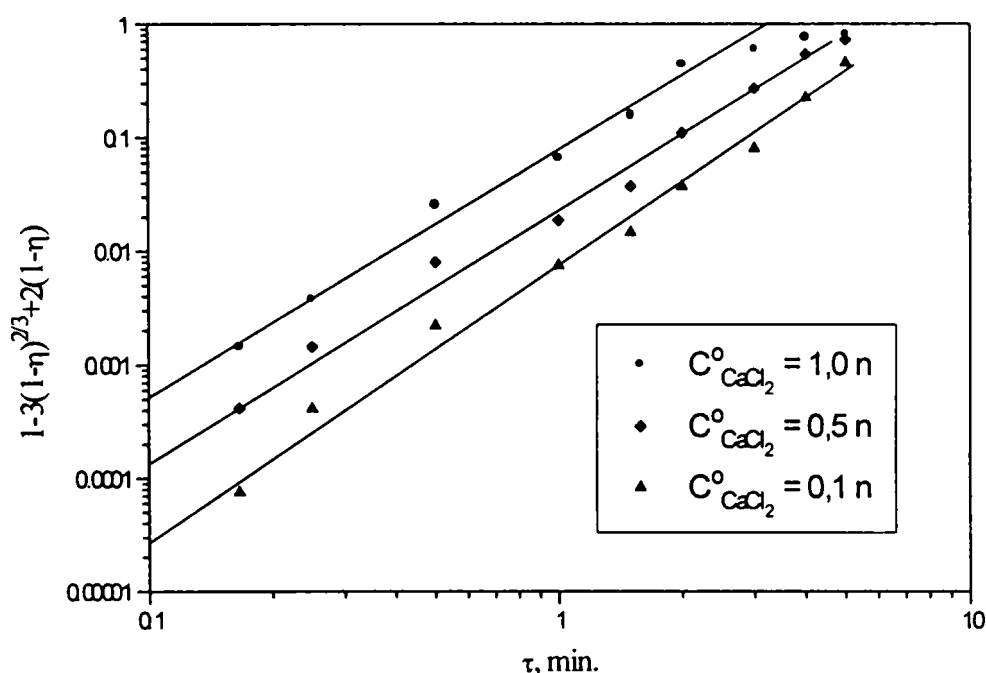


Figura 22. Dependența $[1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta)]$ de timp (τ) la diferite concentrații inițiale ale soluției de $CaCl_2$.

Tabelul 13. Coeficienții de difuzie, $D_{CaCl_2}^*$, în funcție de concentrația inițială a soluției de $CaCl_2$.

$C_{CaCl_2}^o$ (val/l)	0,1	0,5	1,0
$D_{CaCl_2}^*$ (m^2/s)	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$

Aceste valori pentru sistemul R-H/Ca sunt în concordanță cu datele prezentate în literatură [73].

1.2.2.1. Generalități

Metoda se bazează pe un mecanism cu miez nereacționat (figura 23).

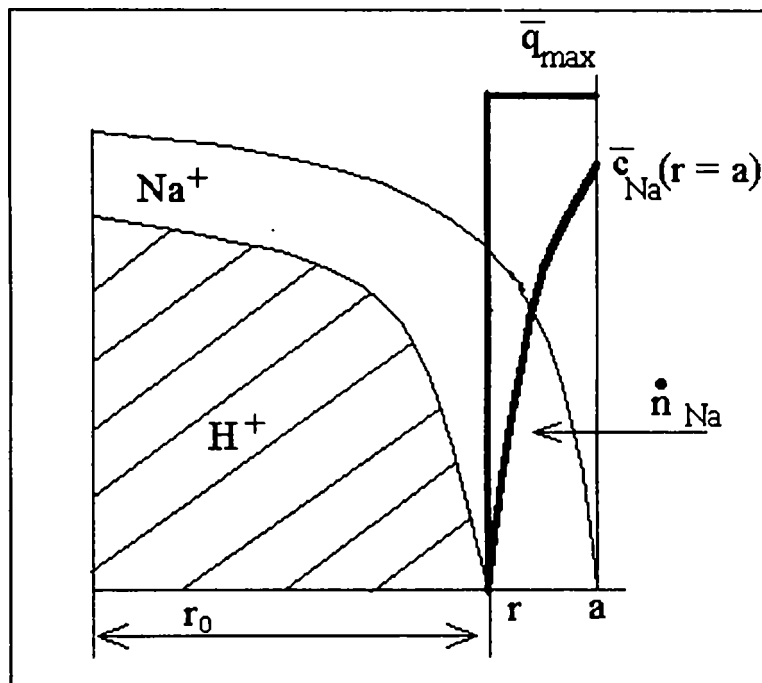


Figura 23. Migrarea frontului de epuizare.

Pentru vizualizarea prin metode optice a planului interfazic, granula de schimbător de ioni trebuie să îndeplinească următoarele condiții [411]:

- să fie transparentă în forma ionică H^+ ;
- dacă este transparentă în forma ionică Me^+ , atunci cele două forme de încărcare trebuie să aibe indici de refracție diferiți sau culori diferite.

Frontul mobil, care avansează înspre interiorul granulei de schimbător de ioni, datorat difuziei contraionului, poate fi pus în evidență prin vizualizare la microscopul optic, putîndu-se determina coeficientul de interdifuzie.

Pentru determinarea coeficientului de interdifuzie în granulă s-a avut în vedere ecuația lui Crank [114], care descrie fenomenul de difuzie în cazul unei reacții de cuplare:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right) - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (66)$$

în care \bar{c} - concentrația ionilor care difuzează în granula de schimbător de ioni, val/l;

t - timpul, s;

\bar{D} - coeficientul de difuzie, m^2/s ;

q - încărcarea matricii schimbătorului de ioni, val/l.

Ținând seama de ecuația lui Langmuir, care descrie echilibrul în miez:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = q_{\max} \frac{k_L}{(\bar{c} + k_L)^2} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} \quad (67)$$

în care: q_{\max} - capacitatea totală de schimb, val/l;

k_L - constanta lui Langmuir, val/l.

prin combinarea relațiilor (66) și (67), rezultă:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{\bar{D}}{1 + \frac{q_{\max} \cdot k_L}{(\bar{c} + k_L)^2}} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right) \quad (68)$$

Astfel, pentru un volum mare de soluție și capacitate mică, se pot face unele simplificări [411]:

- procesul de schimb ionic decurge cvasistaționar;
- procesul de schimb ionic este caracterizat de o izotermă ideală;
- concentrația soluției este constantă.

Ecuația de difuzie cvasistaționară în simetrie sferică este dată de relația:

$$\frac{\partial \bar{c}^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} = 0 \quad (69)$$

Considerînd condițiile inițiale:

$$\bar{c}(r,0) = q(r,0) = 0 \quad (70)$$

din relația (69), neglijînd difuzia în film, se obține:

$$\frac{\bar{c}}{C_{Na^+,o}} = \frac{1}{r_o} - \frac{1}{r} \quad (71)$$

unde: $C_{Na^+,o}$ - concentrația inițială a soluției de epuizare, val/l.

Considerînd difuzia cvasistaționară se poate deduce o relație care redă viteza de migrare a frontului în funcție de timp și un parametru de încărcare.

Luînd în considerare condițiile la limită:

$$U(t)=1-\left(\frac{r_0(t)}{a}\right)^3 \quad (80)$$

Prin urmare fracția atinsă din echilibru este funcție de timp:

$$U = f(t) \quad (81)$$

Prin urmare, acest model ne permite pe baza determinărilor experimentale și a mărimilor fizice să determinăm capacitatea de schimb și coeficientul de difuzie în funcție de timp, parametri necesari la proiectarea tehnologică a procesului de schimb ionic.

1.2.2.2. Modul de lucru

În determinările experimentale s-au utilizat granule (0,5mm) de schimbător de ioni cationic puternic acid CS-3, care se prezintă sub formă de perle. Granulele de schimbător de ioni au fost aduse în forma ionică R-H prin regenerare cu o soluție de HCl. După spălare, granulele de schimbător de ioni în forma ionică R-H au fost înbibate cu o soluție de roșu de metil și apoi spălate din nou pentru îndepărtarea excesului de soluție de roșu de metil.

Vizualizarea deplasării frontului interfazic s-a efectuat pe un microscop de tip MC-1, când granula de schimbător de ioni a fost epuizată cu o soluție de NaCl de concentrație 0,5N alcalinizată, măsurându-se raza frontului (r_0), în funcție de durata procesului.

Prin difuzia ionilor Na^+ în interiorul granulei de schimbător de ioni se delimitează două faze, una de culoare galbenă care reprezintă partea convertită din granulă în forma R-Na și una de culoare roșie care reprezintă miezul nereacționat al granulei.

Pe baza datelor obținute s-au determinat mărimile τ , U și \bar{D} .

1.2.2.3. Determinări experimentale

Rezultatele experimentale și de calcul sunt prezentate în tabelul 14.

Din aceste date (tabelul 14 și figura 24) rezultă o dependență bine definită între r_0/a și timpul procesului de schimb. Alura curbei este asemănătoare cu alurele altor sisteme prezentate în literatura de specialitate [412].

Tabelul 14. Rezultatele experimentale și de calcul obținute la epuizarea schimbătorului de ioni cationic CS-3 cu o soluție de NaCl 0,5N.

t (min)	a (mm)	r _o (mm)	r _o /a	τ	U	$\bar{D} \cdot 10^{-9}$ (m ² /s)
1	0,25	0,23	0,92	0,1905	0,221	11,9
2	0,25	0,22	0,88	0,276	0,318	8,62
3	0,25	0,21	0,86	0,3174	0,363	6,61
4	0,25	0,207	0,83	0,375	0,428	5,85
5	0,25	0,20	0,80	0,430	0,483	5,37
6	0,25	0,19	0,76	0,498	0,516	5,18
7	0,25	0,1775	0,71	0,574	0,642	5,125
8	0,25	0,1625	0,65	0,653	0,725	5,10
9	0,25	0,15	0,60	0,709	0,784	4,92
10	0,25	0,135	0,54	0,763	0,842	4,76
11	0,25	0,125	0,50	0,791	0,875	4,49
12	0,25	0,1125	0,45	0,818	0,908	4,26
13	0,25	0,1025	0,41	0,833	0,931	4,00
14	0,25	0,0925	0,37	0,841	0,949	3,75
15	0,25	0,0825	0,33	0,844	0,964	3,51
16	0,25	0,075	0,30	0,842	0,973	3,28
17	0,25	0,0625	0,25	0,831	0,984	3,05
18	0,25	0,0525	0,21	0,815	0,990	2,82
19	0,25	0,050	0,20	0,810	0,992	2,66
20	0,25	0,040	0,16	0,787	0,995	2,45
21	0,25	0,030	0,12	0,757	0,998	2,25
22	0,25	0,0225	0,09	0,742	0,999	2,10
23	0,25	0,0125	0,05	0,691	0,999	1,87
24	0,25	0,0075	0,03	0,669	0,999	1,74
25	0,25	0,0050	0,02	0,657	0,999	1,64
26	0,25	0,000	0,00	0,630	1,000	1,51

Fracția atinsă din echilibru de epuizare (U) este funcție de timpul procesului de schimb (figura 25). Din aceste date se constată că fracția atinsă din echilibru crește cu durata procesului de schimb, pronunțat la început și tinde spre o valoare constantă, la o durată de 15 minute fiind de aproximativ 97%.

Coeficientul de difuzie este influențat de durata procesului, mai ales la fracții atinse din echilibru mai mari de 50%. Se constată de asemenea o interdependență bine definită între parametrii calculați și timpul procesului de schimb ionic.

Datele obținute pot fi utilizate pentru calculul tehnologic al procesului de schimb ionic, în cazul cationiților puternic acizi.

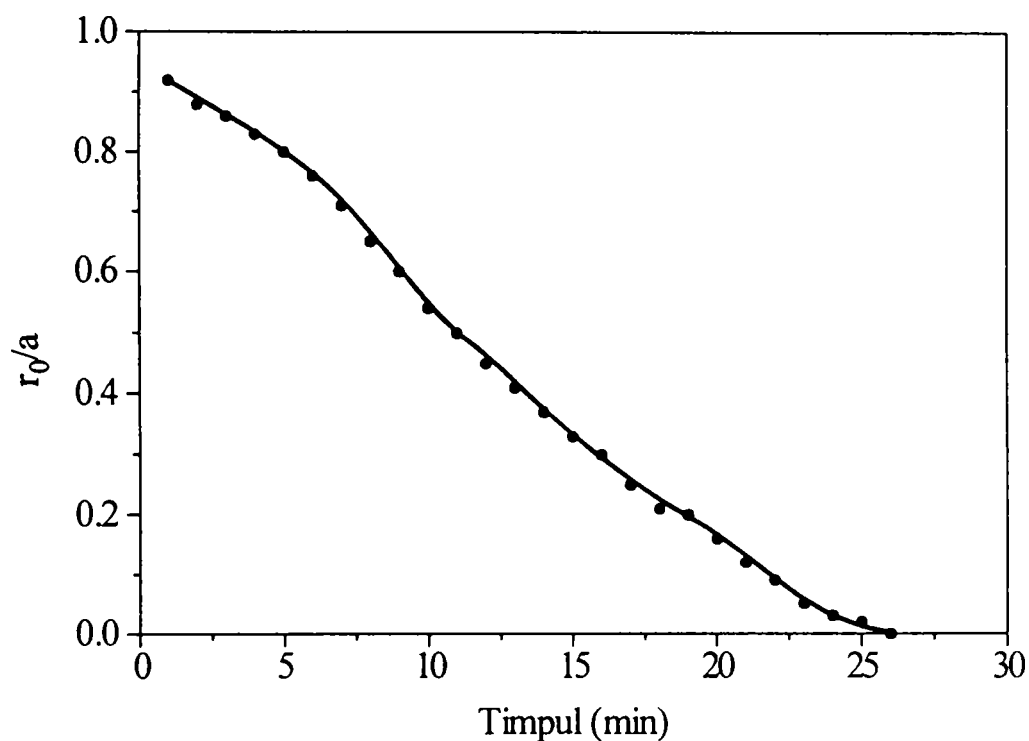


Figura 24. Dependența deplasării frontului de propagare pentru cationitul CS-3, la $c_{Na^+}^0 = 0,5 \text{ val/l.}$

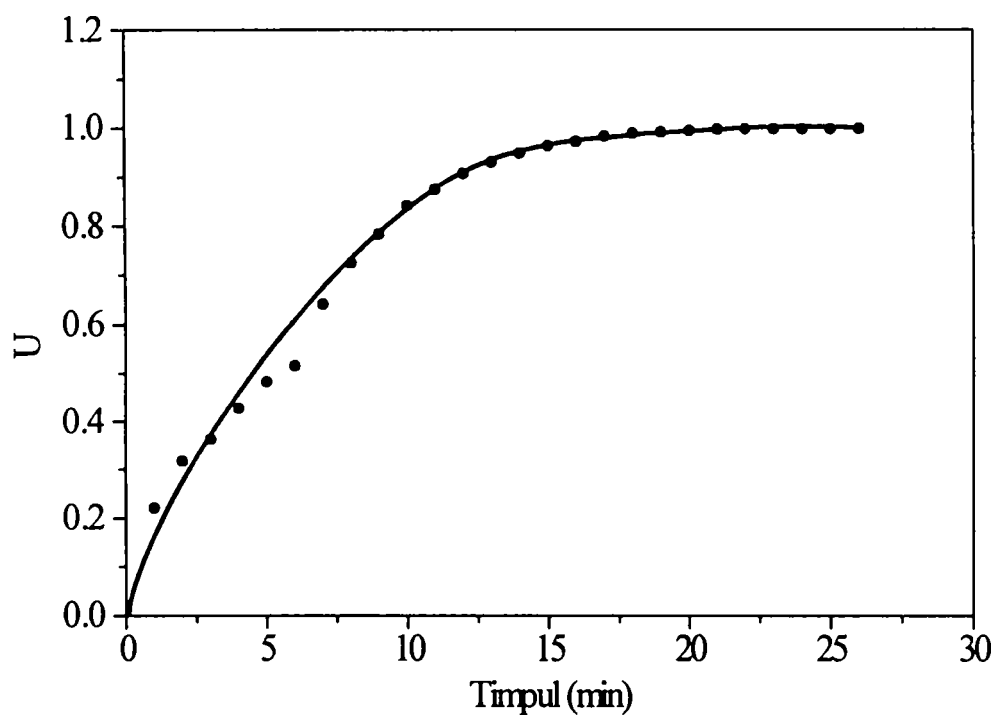


Figura 25. Dependența de timp a fracției atinse din echilibru pentru epuizarea cationitului CS-3, $c_{Na^+}^0 = 0,5 \text{ val/l.}$

1.3. STUDII PRIVIND INFLUENȚA IONULUI Al^{3+} ASUPRA CAPACITĂȚII DE SCHIMB A SCHIMBĂTORILOR DE IONI PUTERNIC ACIZI

Procesul tehnologic de tratare a apelor de suprafață are în componență faza de coagulare urmată de faza de schimb ionic. În procesul de coagulare se utilizează de obicei săruri de aluminiu. Ca atare, apa tratată prin coagulare conține aluminiu rezidual (Al^{3+}) a cărui concentrație depinde de condițiile procesului de coagulare. Este foarte important să se stabilească influența ionilor de aluminiu asupra capacității utile de schimb a schimbătorilor de ioni puternic acizi.

1.3.1. MODUL DE LUCRU

În studiu s-au folosit schimbători de ioni puternic acizi (CS-3) proaspăt și utilizat în proces (timp de funcționare 6 luni) care au fost epuizați cu apă cu și fără conținut de ioni Al^{3+} , în condițiile unei sarcini specifice de $12\text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$. Schimbătorii de ioni epuizați au fost regenerați cu o soluție de HCl 6%, la un nivel de regenerare de 300%, o sarcină specifică de regenerare de $6\text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ și o sarcină specifică de spălare de $12\text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$.

Caracteristicile apelor utilizate drept influent pentru epuizarea cationitului CS-3 (cu și fără ioni de Al^{3+}) sunt redată în tabelul 15.

Tabelul 15. Caracteristicile apelor utilizate drept influent pentru epuizarea cationitului CS-3 [413].

Nr. crt.	CATIONI	mval/dm ³	ANIONI	mval/dm ³
1.	Ca^{2+}	7,7	HCO_3^-	1,0
2.	Mg^{2+}	4,0	Cl^-	7,7
3.	Na^+	1,0	SO_4^{2-}	4,5
4.	Al^{3+}	0,5	-	-
5.	TOTAL	13,2	TOTAL	13,2

1.3.2. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE [413]

Rezultatele experimentale privind capacitatea de schimb la diferite cicluri de epuizare pentru cationiții folosiți sunt redată în tabelele 16 și 17.

Tabelul 16. Capacitățile utile de schimb pentru cele două probe de mase cationice.

Nr.de Cicluri	Capacitatea utilă de schimb, val/dm ³			
	Cationit CS-3 proaspăt + Al ³⁺	Cationit CS-3 proaspăt	Cationit CS-3 utilizat + Al ³⁺	Cationit CS-3 utilizat
1.	1,620	1,627	1,446	1,485
2.	1,592	1,599	1,426	1,319
3.	1,558	1,571	1,252	1,285
4.	1,550	1,561	1,230	1,232
5.	1,466	1,472	1,198	1,236
6.	1,450	1,450	1,194	1,234
7.	1,432	1,450	1,184	1,220
8.	1,416	1,425	1,198	1,198
9.	1,410	1,425	1,192	1,194
10.	1,408	1,430	1,148	1,178

Tabelul 17. Scăderea capacităților utile de schimb pentru cele două probe de mase cationice.

Nr.de Cicluri	Scăderea capacității utile de schimb, %			
	Cationit CS-3 proaspăt + Al ³⁺	Cationit CS-3 proaspăt	Cationit CS-3 utilizat + Al ³⁺	Cationit CS-3 utilizat
7.	11,60	10,08	18,11	17,84
10.	13,08	12,10	20,60	20,67

Din datele experimentale rezultă că în cazul influențului cu și fără conținut de ioni de aluminiu, capacitățile utile de schimb ale cationiților, respectiv scăderea acestora, practic nu diferă, ceea ce duce la concluzia că prezența ionului de aluminiu, în limita de concentrație studiată nu influențează capacitatea utilă de schimb, întrucât în faza de regenerare el este eluat.

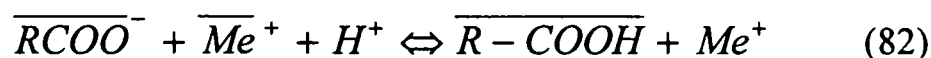
1.4. STUDIUL PRIVIND REGENERAREA SCHIMBĂTORILOR CATIONICI

1.4.1. REGENERAREA CATIONIȚILOR SLAB ACIZI

1.4.1.1. Generalități

Performanțele schimbătorilor de ioni în general și a schimbătorilor de ioni cationici slab acizi, în special, depind de eficacitatea regenerării acestora.

La regenerarea unui schimbător de ioni slab acid, epuizat cu ioni metalici, Me⁺, are loc următorul proces redat de reacția:



În forma ionică H^+ , schimbătorul de ioni slab acid reprezintă un poliacid stabil, ai cărui anioni sunt înglobați în structura macromoleculară [411].

În forma ionică Me^+ , schimbătorul de ioni poate fi considerat sarea disociată, corespunzătoare a acestui poliacid [411]. Prin analogie cu acizii carboxilici, un schimbător de ioni slab acid poate fi considerat ca și un acid slab, respectiv ca o sare a unui acid slab, pentru care sunt valabile aceleași legi de disociere și dependența de diferiți parametri.

Prin trecerea schimbătorului de ioni din forma ionică Me^+ în forma ionică H^+ se schimbă și tipul de legături dintre grupele fixe și contraioni. În forma ionică H^+ , se formează legături homeopolare ceea ce conduce la o puternică selectivitate pentru ionii H^+ , astfel că starea de echilibru se stabilește aproape instantaneu [100].

În literatura de specialitate [146, 150, 166] sunt prezentate o serie de investigații asupra proceselor de schimb ionic pe schimbători de ioni cationici slab acizi.

Premisele teoretice ale modelelor sunt prezentate de către Helfferich [100]. Dacă o granulă de schimbător de ioni de rază a , saturată cu ioni Me^+ se introduce într-o soluție a unui acid HY , va avea loc un proces de difuzie, pînă la stabilirea echilibrului [100].

Cercetările întreprinse au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de regenerare a cationiților slab acizi.

1.4.1.2. Modul de lucru

În cercetările experimentale s-a utilizat cationitul de tip VIONIT CC-21, adus în forma ionică R-Mg. Schimbătorul cationic CC-21 se aduce în forma ionică R-H prin regenerare cu o soluție de HCl 5%. Prin regenerarea acestuia cu o soluție de NaOH 10% se ajunge la forma ionică R-Na, care prin tratare cu o soluție de $MgSO_4$ se aduce în forma ionică R-Mg.

Determinările experimentale s-au efectuat în sistem static la 20°C.

Ca regeneranți s-au folosit soluții de diferite concentrații de HCl, HCOOH, CH_3COOH .

Evaluarea gradului de regenerare s-a efectuat prin determinarea complexometrică a concentrației ionului magneziu în soluțiile de regenerare și s-a calculat cu relația:

$$U(t) = \frac{c_{Mg^{2+}}}{c_{Mg^{2+}}^0} \quad (83)$$

unde: $c_{Mg^{2+}}$ - cantitatea de magneziu din soluție la un moment dat (mval);

$c_{Mg^{2+}}^0$ - cantitatea maximă de magneziu din schimbătorul de ioni (mval).

1.4.1.3. Determinări experimentale

1.4.1.3.1. Regenerarea cu acid clorhidric

Datele experimentale obținute la regenerarea cationitului CC-21 cu soluții de HCl de diferite concentrații sunt redată în tabelul 18 și figura 26.

Tabelul 18. Rezultate experimentale obținute la regenerarea cationitului CC-21 cu soluții de HCl de concentrații diferite.

Nr. crt.	Timp, min	U(t)			
		HCl 0,01N	HCl 0,1N	HCl 0,5N	HCl 1,0N
1.	0,5	0,033	0,066	0,08	0,133
2.	1,0	0,053	0,100	0,133	0,166
3.	1,5	0,066	0,133	0,166	0,233
4.	2,0	0,080	0,200	0,233	0,333
5.	3,0	0,106	0,253	0,300	0,400
6.	5,9	0,133	0,286	0,366	0,466
7.	10,0	0,200	0,333	0,433	0,533
8.	15,0	0,266	0,400	0,500	0,600
9.	30,0	0,366	0,500	0,566	0,666
10.	45,0	0,466	0,566	0,666	0,733
11.	60,0	0,533	0,633	0,733	0,800
12.	120,0	0,70	0,733	0,800	0,866

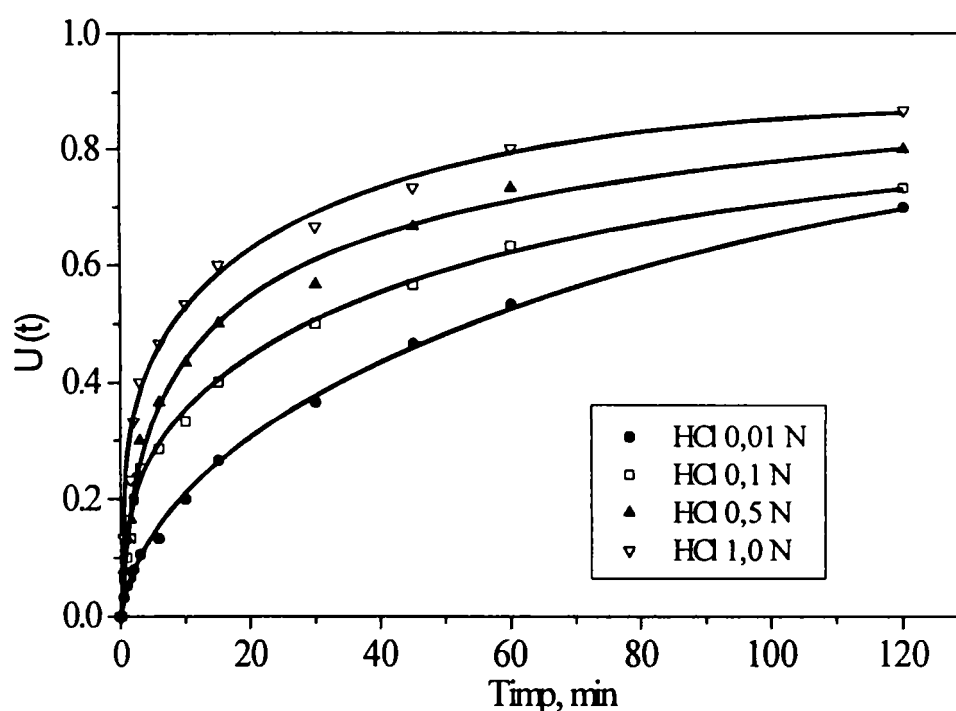


Figura 26. Dependența gradului de regenerare de timp, la diferite concentrații ale acidului HCl.

Din aceste date rezultă că gradul de regenerare crește odată cu mărirea duratei procesului tinzând către o valoare constantă, la o durată a procesului mai mare de 60 minute, indiferent de concentrația acidului clorhidric.

Rezultă că procesul de regenerare, în condiții optime, se poate realiza cu o soluție de HCl 1N, timp de 60 minute, când se atinge un grad de regenerare de peste 80%.

1.4.1.3.2. Regenerarea cu acid formic

Rezultatele experimentale în cazul utilizării drept reactiv de regenerare a acidului formic sunt prezentate în tabelul 19 și figura 27.

Tabelul 19. Rezultatele experimentale obținute la regenerarea cationitului CC-21 cu soluții de HCOOH de concentrații diferite.

Nr. crt.	Timp, min.	U(t)			
		HCOOH 0,01N	HCOOH 0,1N	HCOOH 0,5N	HCOOH 1,0N
1.	0,5	0,026	0,053	0,066	0,133
2.	1,0	0,040	0,066	0,100	0,166
3.	1,5	0,053	0,080	0,133	0,200
4.	2,0	0,066	0,106	0,200	0,266
5.	3,0	0,080	0,133	0,266	0,300
6.	5,0	0,106	0,200	0,333	0,400
7.	10,0	0,166	0,266	0,400	0,466
8.	15,0	0,233	0,333	0,466	0,533
9.	30,0	0,333	0,433	0,553	0,600
10.	45,0	0,413	0,533	0,633	0,700
11.	60,0	0,500	0,600	0,700	0,766
12.	120,0	0,633	0,700	0,766	0,833

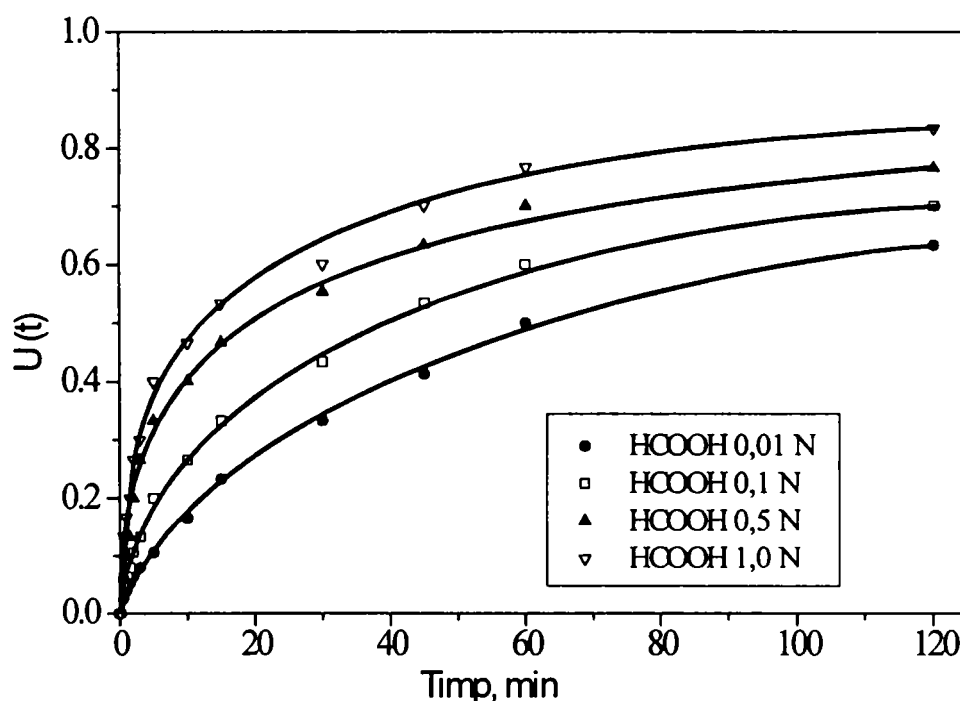


Figura 27. Dependența gradului de regenerare de timp, la diferite concentrații ale acidului formic.

Din aceste date rezultă că gradul de regenerare crește odată cu mărirea duratei procesului de regenerare, iar la o durată mai mare de 60 minute tinde către o valoare constantă indiferent de concentrația acidului formic. În cazul utilizării acidului formic pentru regenerare condițiile optime ale procesului ar fi: concentrația acidului formic 1N și durata procesului mai mare de 60 minute, când se realizează un grad de regenerare de 75%.

1.4.1.3.3. Regenerarea cu acid acetic

Datele experimentale privind regenerarea cationitului CC-21 cu soluții de acid acetic de diferite concentrații sunt prezentate în tabelul 20 și figura 28.

Tabelul 20. Rezultatele experimentale obținute la regenerarea cationitului CC-21 cu soluții de $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ de concentrații diferite.

Nr. crt.	Timp, Min.	U(t)			
		CH_3COOH 0,01N	CH_3COOH 0,1N	CH_3COOH 0,5N	CH_3COOH 1,0N
1	0,5	0,026	0,026	0,040	0,100
2	1	0,040	0,040	0,053	0,133
3	1,5	0,046	0,066	0,073	0,166
4	2	0,053	0,086	0,093	0,200
5	3	0,066	0,106	0,133	0,266
6	5	0,080	0,133	0,200	0,333
7	10	0,120	0,166	0,333	0,433
8	15	0,166	0,233	0,433	0,486
9	30	0,266	0,333	0,500	0,580
10	45	0,333	0,433	0,566	0,633
11	60	0,400	0,533	0,666	0,733
12	120	0,560	0,633	0,733	0,800

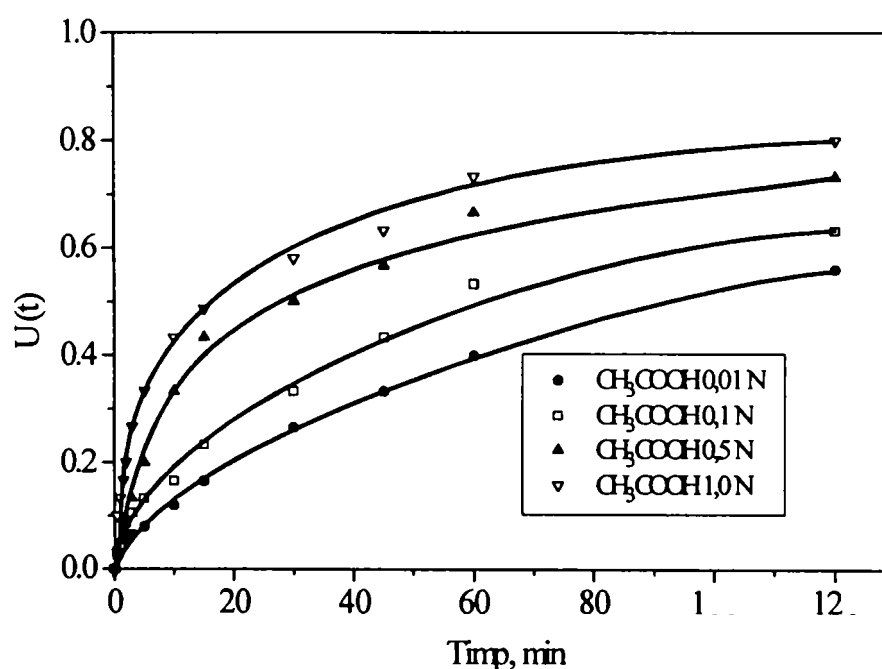


Figura 28. Dependența gradului de regenerare de timp, la diferite concentrații ale acidului acetic.

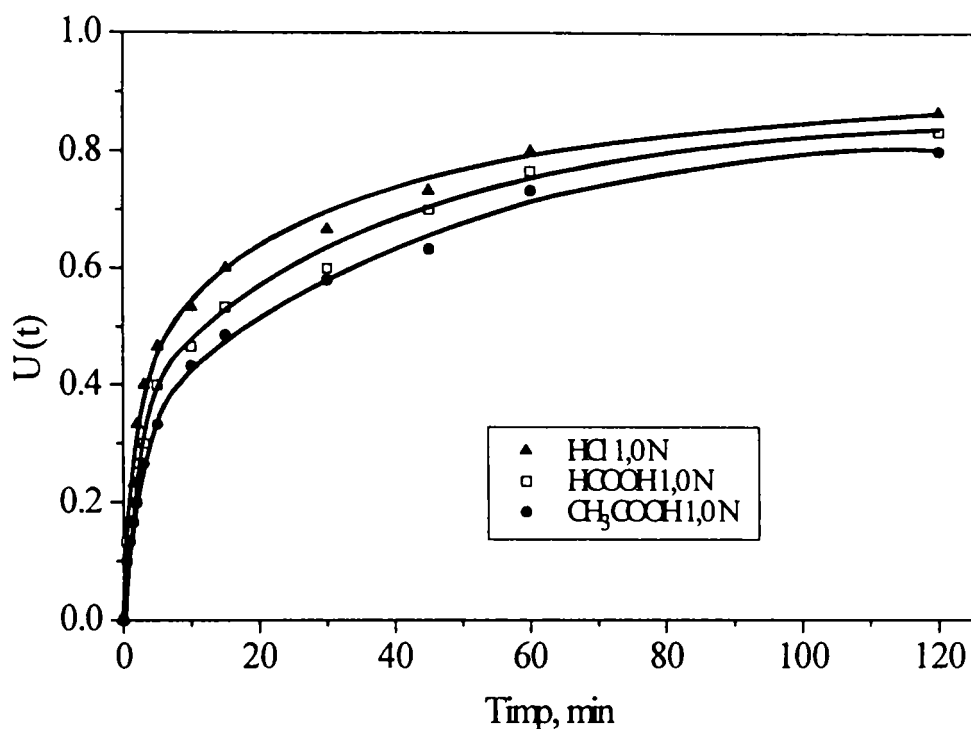


Figura 29. Dependența gradului de regenerare de natura acidului și timp, pentru concentrația acizilor 1,0 N.

Și în acest caz gradul de regenerare crește cu mărirea duratei procesului, tinzând către o valoare constantă la o durată a procesului mai mare de 60 minute. La aceeași durată a procesului de regenerare gradul de regenerare se mărește odată cu creșterea concentrației acidului acetic.

Condițiile optime ale procesului de regenerare cu acid acetic sunt: concentrația acidului acetic 1N și durata procesului mai mare de 60 minute.

Din datele experimentale rezultă că gradul de regenerare depinde într-o anumită măsură de natura acidului, pentru ceilalți parametri ai procesului constanți (figura 29), respectiv de tăria acestora. El crește în ordinea:

$$U_{\text{CH}_3\text{COOH}} < U_{\text{HCOOH}} < U_{\text{HCl}}$$

Dependența gradului de regenerare de timpul procesului de regenerare este similară pentru toți acizii și pentru toate concentrațiile acestora.

Din punct de vedere practic este indicat să se utilizeze pentru regenerare acid clorhidric.

1.4.2. REGENERAREA CATIONIȚILOR PUTERNIC ACIZI

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea nivelului optim de regenerare a cationiților puternic acizi.

1.4.2.1. Modul de lucru

Determinările experimentale au fost efectuate pe o coloană cu $L = 10$ cm și $d = 2,5$ cm, echipată cu 50 cm^3 cationit puternic acid de tip VIONIT CS-3. Înainte de epuizare cationitul a fost regenerat de diferite nivele de regenerare cu o soluție de acid clorhidric. Influentul de epuizare a constat dintr-o soluție care a conținut $4 \text{ mval Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ și $0,4 \text{ mval Na}^{+}/\text{dm}^3$, la o încărcare specifică de $20 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$, pentru două cicluri de epuizare. În efluent s-au urmărit scăpările ionice permanente, determinându-se parametrul "-m" prin titrare cu o soluție de NaOH 0,1N în prezență de indicator mixt. Cercetările s-au efectuat la diferite nivele de regenerare.

1.4.2.2. Determinări experimentale

Rezultatele experimentale și de calcul pentru diferite niveluri de regenerare sunt redată în tabelele 21-23 și figurile 30-32.

Pe baza datelor experimentale, pentru o scăpare ionică de $0,4-0,5 \text{ mval}/\text{dm}^3$, s-au calculat capacitățile utile de schimb pentru cele două cicluri de epuizare-regenerare (tabelele 21-23).

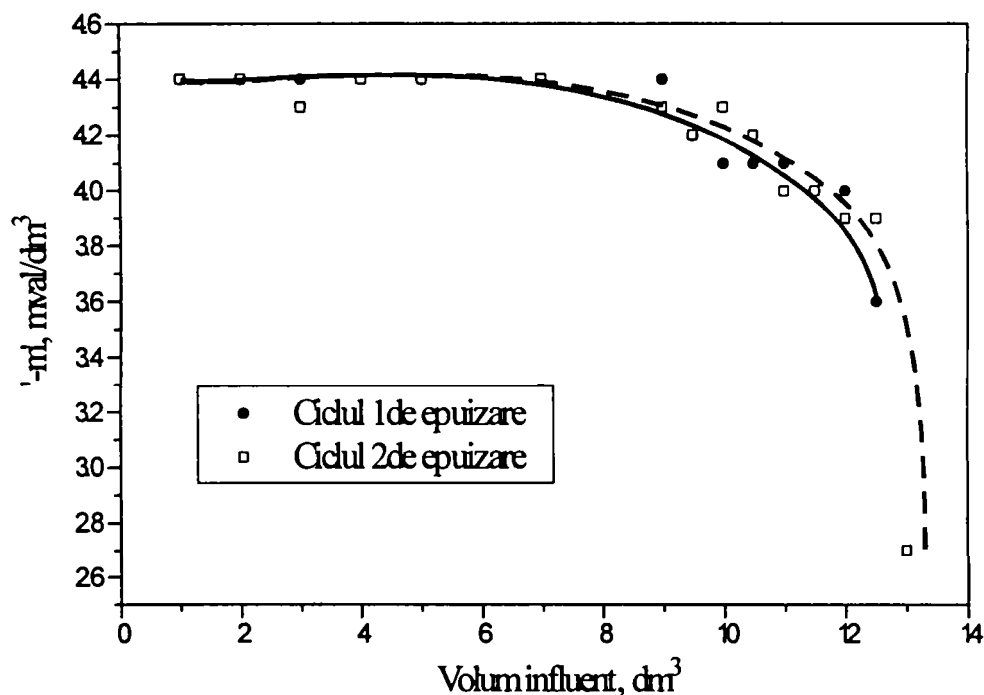


Figura 30. Scăparea ionică permanentă în funcție de volumul de influent trecut peste schimbătorul de ioni cationic, pentru un nivel de regenerare de $75 \text{ g HCl}/\text{l}_{\text{S.I.}}$.

Tabelul 21. Scăparea ionică pentru un nivel de regenerare de 75 gHCl/l_{S.I.}.
Ciclul 1 și 2 de epuizare-regenerare.

Volum de influent, dm ³	"-m", mval/dm ³	Scăparea ionică, mval/dm ³	Cationi reținuți, mval	CUS, mval/ml _{S.I.}
CICLUL 1				
1	4,4	0,0	4,4	1,093
2	4,4	0	8,8	
:	:	:	:	
9	4,4	0	39,6	
9,5	4,2	0,2	41,7	
10,0	4,1	0,3	43,75	
10,5	4,1	0,30	46,80	
11,0	4,1	0,30	48,85	
11,5	4,0	0,4	50,85	
12	4,0	0,4	52,88	
12,5	3,6	0,8	54,65	
CICLUL 2				
1,0	4,4	0,0	4,4	1,083
2,0	4,4	0,0	8,8	
3,0	4,3	0,1	13,1	
4,0	4,4	0,0	17,5	
5,0	4,4	0,0	21,9	
6,0	4,4	0,0	26,3	
7,0	4,4	0,0	30,7	
8,0	4,3	0,1	35,0	
8,5	4,3	0,1	37,15	
9,0	4,3	0,1	40,30	
9,5	4,2	0,2	42,40	
10	4,3	0,10	44,55	
10,5	4,2	0,2	46,65	
11,0	4,0	0,4	48,65	
11,5	4,0	0,4	50,65	
12,0	3,9	0,50	52,50	
12,5	3,9	0,50	54,20	
13,0	2,7	1,70	-	

Tabelul 22. Scăparea ionică pentru un nivel de regenerare de 100 gHCl/l_{S.I.}
Ciclul 1 și 2 de epuizare-regenerare.

Volum de influent, dm ³	"-m", mval/dm ³	Scăpare ionică, mval/dm ³	Cationi reținuți, mval	CUS, mval/ml _{S.I.}	Obs.
CICLUL 1					
1,0	4,4	0,0	4,4	1,120	
2,0	4,4	0,0	8,8		
3,0	4,4	0,0	13,2		
4,0	4,2	0,2	17,4		
5,0	4,4	0,0	21,8		
6,0	4,4	0,0	26,2		
7,0	4,4	0,0	30,6		
8,0	4,4	0,0	35,0		
9,0	4,3	0,1	39,3		
10,0	4,3	0,1	43,6		
10,5	4,3	0,1	45,75		
11,0	4,3	0,1	47,90		
11,5	4,2	0,2	50,0		
12,0	4,0	0,4	52,0		
13,0	4,1	0,3	54,05		
13,5	3,9	0,5	56,0		
CICLUL 2					
1,0	4,6	-	4,4	1,128	probabil spălare incompletă
2,0	4,4	0,0	8,8		
3,0	4,4	0,0	13,2		
4,0	4,4	0,0	17,6		
5,0	4,4	0,0	22,0		
6,0	4,1	0,3	26,1		
7,0	4,4	0,0	30,50		
8,0	4,4	0,0	34,90		
9,0	4,4	0,0	39,30		
10,0	4,4	0,0	43,7		
11,0	4,4	0,0	48,1		
11,5	4,2	0,2	50,2		
12,0	4,2	0,2	52,3		
12,5	4,2	0,2	54,4		
13,0	4,0	<u>0,4</u>	<u>56,4</u>		
13,5	3,5	0,9	-		
14,0	2,0	2,4	-		

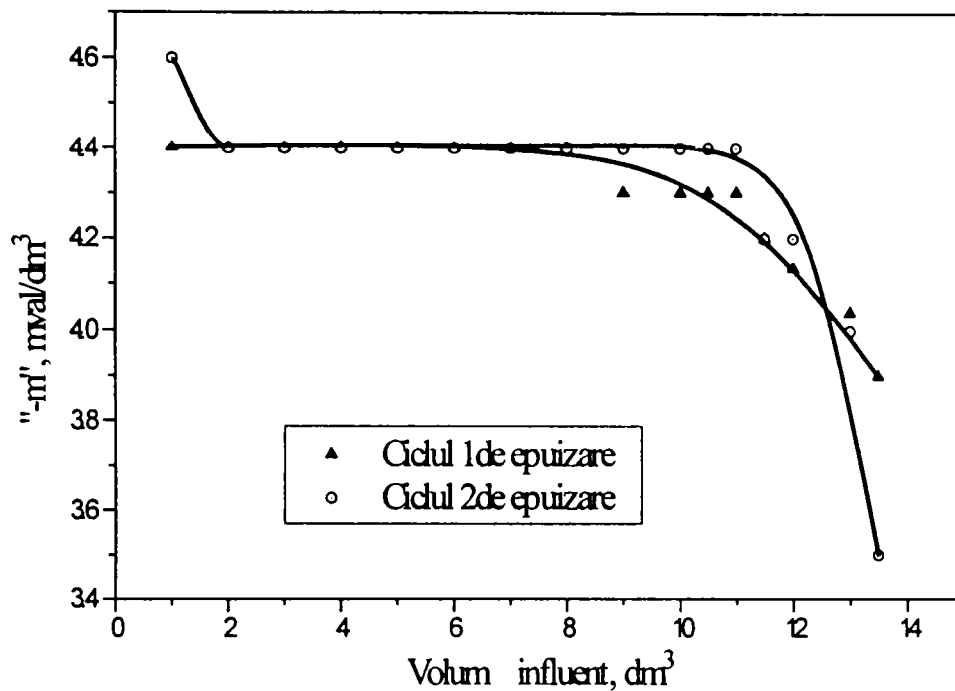


Figura 31. Scăparea ionică permanentă în funcție de volumul de influent trecut peste schimbătorul de ioni cationic, pentru un nivel de regenerare de 100 g HCl / l_{s.l.}

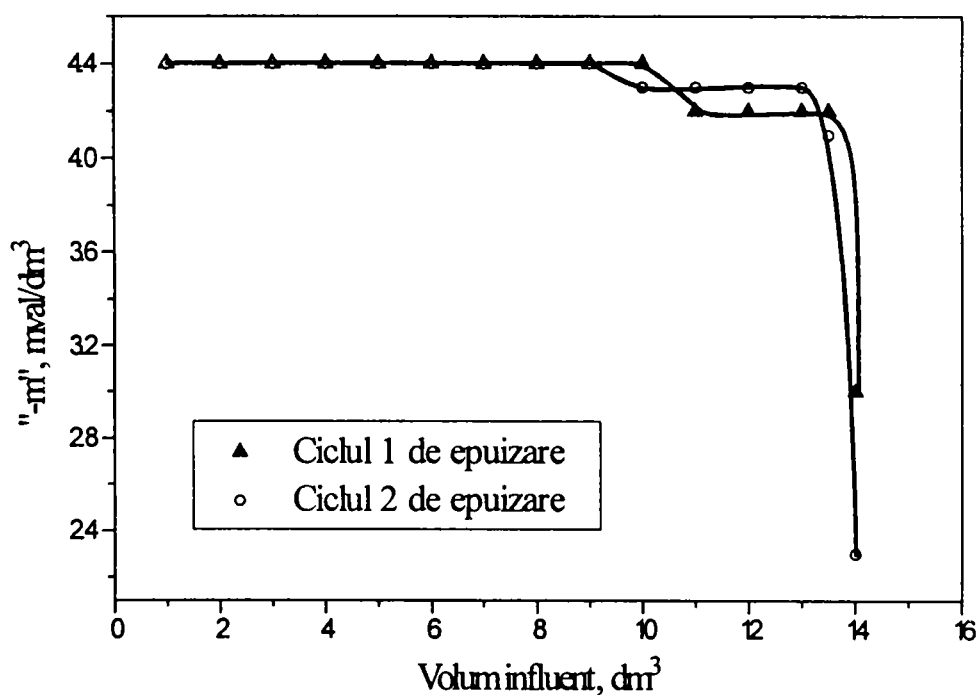


Figura 32. Scăparea ionică permanentă în funcție de volumul de influent trecut peste schimbătorul de ioni cationic pentru un nivel de regenerare de 150 g HCl/l_{s.l.}

Tabelul 23. Scăparea ionică pentru un nivel de regenerare de 150 g HCl/l.

Volumul influentului [dm ³]	"-m" [mval/dm ³]	Scăpare ionică [mval/dm ³]	Cationi reținuți [mval]	CUS [mval/ml _{S.L.}]
CICLUL 1				
1,0	4,4	0,0	4,4	1,175
2,0	4,4	0,0	8,8	
3,0	4,4	0,0	13,2	
4,0	4,4	0,0	17,6	
5,0	4,3	0,1	21,9	
6,0	4,4	0,0	26,3	
7,0	4,4	0,0	30,7	
8,0	4,4	0,0	35,1	
9,0	4,4	0,0	39,5	
10,0	4,4	0,0	43,9	
11,0	4,2	0,2	48,1	
11,5	4,3	0,1	52,4	
12,0	4,2	0,1	54,55	
13,0	4,2	0,2	56,65	
13,5	4,2	<u>0,2</u>	<u>58,75</u>	
14,0	3,0	1,4	-	
CICLUL 2				
1,0	4,4	0,0	4,4	1,177
2,0	4,4	0,0	8,8	
3,0	4,4	0,0	13,2	
4,0	4,4	0,0	17,6	
5,0	4,4	0,0	22,0	
6,0	4,4	0,0	26,4	
7,0	4,4	0,0	30,8	
8,0	4,4	0,0	35,2	
9,0	4,4	0,0	39,6	
10,0	4,3	0,1	43,9	
11,0	4,3	0,1	48,2	
12,0	4,3	0,1	52,5	
13,0	4,3	0,1	56,8	
13,5	4,1	<u>0,3</u>	<u>58,85</u>	
14,0	2,8	1,6	-	

Capacitățile utile medii de schimb, obținute pentru cele trei niveluri de regenerare sunt prezentate în tabelul 24.

Tabelul 24. Capacitățile utile medii de schimb pentru cationitul CS-3 pentru cele trei nivele de regenerare.

Nivel regenerare g HCl/l _{S.I.}	CUS ₁ [mval/ml _{S.I.}]	CUS ₂ [mval/ml _{S.I.}]	CUS _{medie} [mval/ml _{S.I.}]	Creșterea CUS [%]
75	1,093	1,084	1,088	-
100	1,120	1,128	1,124	3,20
150	1,175	1,177	1,176	7,48

Capacitatea utilă de schimb crește puțin cu mărirea nivelului de regenerare. De exemplu, dublarea nivelului de regenerare (de la 75g HCl/l_{S.I.} la 150 g HCl/l_{S.I.}) duce la mărirea capacității utile de schimb cu 7,48%.

Prin urmare din punct de vedere economic nu este justificată mărirea nivelului de regenerare pentru o creștere neînsemnată a capacității utile de schimb. În consecință, nivelul de regenerare optim în cazul cationitului CS-3 este de 100 g HCl/l_{S.I.}.

2. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE TRATARE A APEI CU SCHIMBĂTORI DE IONI ANIONICI

Pentru obținerea datelor necesare proiectării tehnologice a treptei anionice a procesului de tratare a apei, cercetările cuprind probleme legate de termodinamica și cinetica procesului de schimb ionic pe anioniți.

2.1. STUDIUL TERMODINAMIC AL SCHIMBULUI IONIC Cl⁻/SO₄²⁻ PE SCHIMBĂTORI DE IONI ANIONICI ÎN REGIM STATIC

2.1.1. GENERALITĂȚI

Avînd în vedere compoziția unor ape brute, caracterizată printr-un conținut ridicat în ioni SO₄²⁻, în studiul experimental s-a determinat selectivitatea schimbătorilor de ioni de tip PUROLITE A100 și WOFATIT SBW pentru ionii SO₄²⁻.

Pentru trasarea izotermelor de schimb ionic este necesar să se cunoască compoziția relativă a schimbătorului de ioni și a soluției.

Fracția echivalentă a ionului SO₄²⁻ în soluție la echilibru se determină cu relația:

$$X = \frac{C_{SO_4^{2-}}^0 - C_{Cl^-}}{C_{SO_4^{2-}}^0} \quad (84)$$

unde: X - fracția echivalentă a ionului SO₄²⁻ în soluție la echilibru;

C_{SO₄²⁻}⁰ - concentrația inițială a ionului SO₄²⁻ în soluție;

C_{Cl⁻} - concentrația la echilibru a ionului Cl⁻ în soluție.

Fracția echivalentă a ionului SO_4^{2-} în schimbătorul de ioni la echilibru se calculează cu relația:

$$Y = \frac{\bar{C}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\bar{C}_{\text{Cl}^-}} = \frac{C_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{sol.}}}{\text{CTS} \cdot \frac{m_{\text{uscat}}}{\rho}} \quad (85)$$

unde: $\bar{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$ - concentrația ionului SO_4^{2-} în schimbătorul de ioni la echilibru;

\bar{C}_{Cl^-} - concentrația la echilibru a ionului Cl^- în schimbătorul de ioni;

V_{sol} - volumul soluției;

CTS - capacitatea totală volumetrică de schimb;

m_{uscat} - masa de schimbător de ioni uscat;

ρ - densitatea în vrac a schimbătorului de ioni.

Factorul de separare se calculează cu relația [164]:

$$r_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = \frac{Y(1-X)}{X(1-Y)} \quad (86)$$

2.1.2 MODUL DE LUCRU

Principalele caracteristici ale schimbătorilor de ioni anionici luați în studiu sunt prezentate în tabelul 25.

Tabelul 25. Caracteristicile fizico-chimice ale schimbătorilor de ioni luați în studiu.

Denumirea anionitului	Tipul funcțional	Grupa activă	Matrice	Structură	Capacitate totală de schimb, mval/ml	Densitate în vrac g/cm ³	Umiditate în forma Cl ⁻ %
PUROLITE A100	slab bazic	-N(CH ₃) ₂	copolimer stiren-DVB	macro-poroasă	1,3	0,7	55-62
WOFATIT SBW	puternic bazic	-N(CH ₃) ₃]OH	copolimer stiren-DVB	gel	0,9	0,8	47-54

Schimbătorii de ioni umflați în prealabil au fost aduși în forma ionică R-Cl prin regenerare cu o soluție de HCl 4%, la un nivel de regenerare de 400%, după care au fost spălați pentru îndepărtarea excesului de reactiv de regenerare.

Schimbătorii de ioni în formă umedă au fost uscați pînă la greutate constantă în vederea determinării umidității (tabelul 26).

Tabelul 26. Date experimentale privind umiditatea anioniților.

Schimbătorul anionic	PUROLITE A 100			WOFATIT SBW		
Masa umedă, g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Masa uscată, g	0,40	0,42	0,38	0,51	0,49	0,50
Masa uscată medie, g		0,40			0,50	
Umiditate %		60			50	

Probe din fiecare schimbător de ioni au fost aduse la echilibru cu soluții cu 8 mval $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ și 12 mval $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ la temperaturi de 5 și 25 °C. În soluțiile de echilibru a fost determinată concentrația ionului Cl^- prin analiză instrumentală cu ajutorul unui pCl-metru tip OP - 261. pCl – metrul a fost în prealabil etalonat (tabelul 27 și figura 33).

Tabelul 27. Date pentru etalonarea pCl-metrului OP - 261.

Nr. probei	C_{Cl^-} mg/dm ³	Raport de diluție	cm ³ sol. Cl^- 400 mg/dm ³	C_{Cl^-} aparat mg/dm ³
1.	0	∞	0	0,45
2.	40	10	10	78
3.	80	5	20	150
4.	120	3,33	30	223
5.	160	2,5	40	296
6.	200	2	50	375
7.	240	1,67	60	454
8.	280	1,43	70	525
9.	320	1,25	80	603
10.	360	1,11	90	680
11.	400	1	100	757

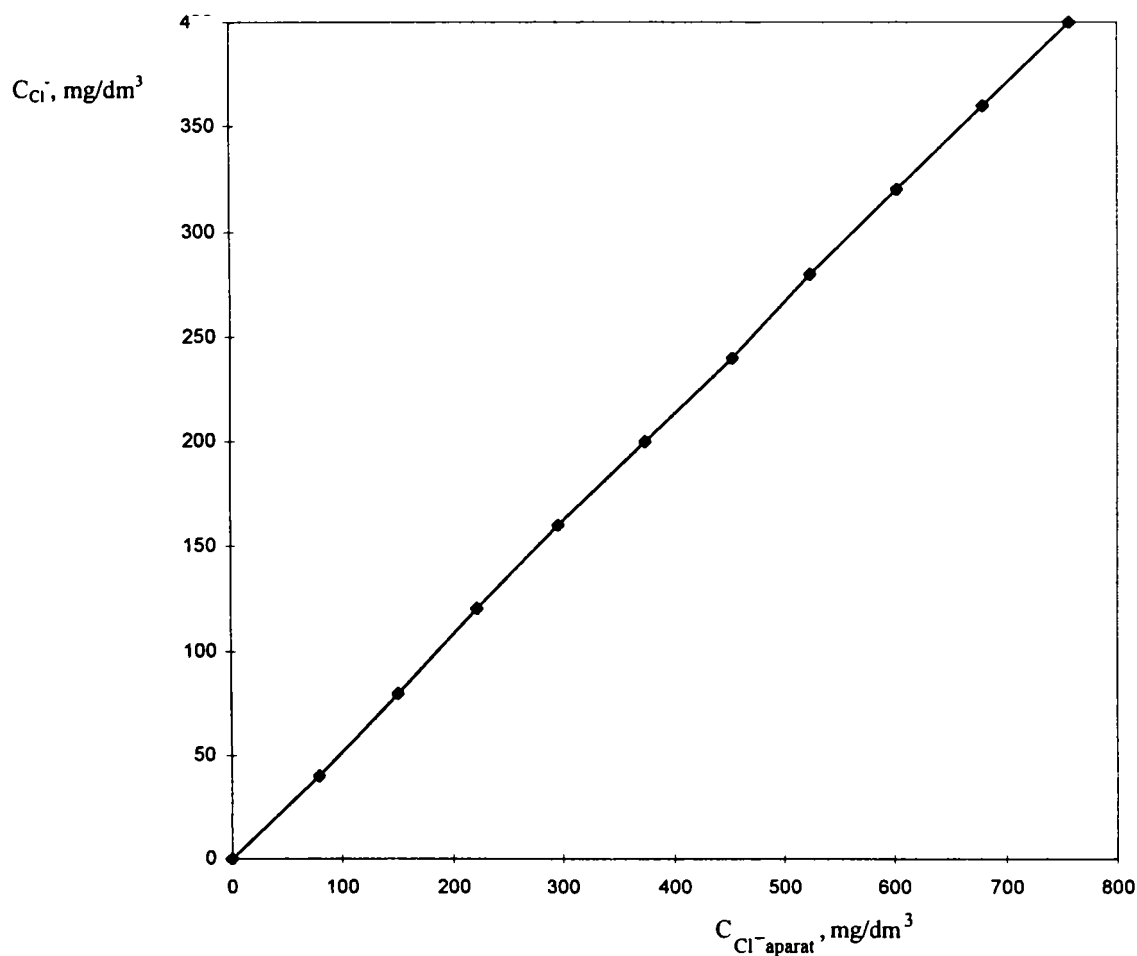


Figura. 33. Curba de etalonare a pCl-metrului OP-261.

Din panta dreptei s-a determinat constanta aparatului:

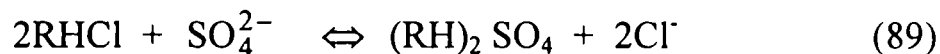
$$K = \operatorname{tg} \alpha = 0,533 \quad (87)$$

și s-a dedus relația de calcul a concentrației reale:

$$C_{\text{Cl}^-} = 0533 \cdot C_{\text{Cl}^- \text{ aparat}} \quad (88)$$

2.1.3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

În cazul schimbului ionic heterovalent R-Cl/SO₄²⁻, redat prin reacția:



Selectivitatea schimbătorilor de ioni anionici poate fi apreciată prin izotermele de schimb ionic și prin factorul de separare.

Datele experimentale și de calcul privind izotermele de schimb ionic și factorul de separare pentru anioniții luați în studiu, la diferite concentrații ale soluției de epuizare și diferite temperaturi sunt prezentate în tabelele 28-36) și figurile 34-41.

Tabelul 28. Date termodinamice: PUROLITE A100; $C_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 12 \text{ mval/dm}^3$;

t = 25°C.

Nr. probei	1	2	3	4	5
m _{umed} , g	1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
m _{uscat} , g	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C _{Cl⁻} mg/dm ³	350,7	329,4	287,8	224,4	125,8
C _{Cl⁻} mval/dm ³	9,88	9,28	8,11	6,32	3,54
X	0,18	0,23	0,32	0,47	0,71
Y	0,53	0,62	0,73	0,85	0,95
r _{SO₄²⁻/Cl⁻}	5,14	6,39	5,75	5,46	7,76

Tabelul 29. Date termodinamice: PUROLITE A 100; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 8 \text{ mval/dm}^3$;

t = 25°C.

Nr. probei	1	2	3	4	5
$M_{umed}, \text{ g}$	1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
$M_{uscat}, \text{ g}$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	228,1	216,9	198,8	167,4	109,3
C_{Cl^-} mval/dm^3	6,43	6,11	5,60	4,72	3,08
X	0,20	0,24	0,30	0,41	0,62
Y	0,35	0,41	0,50	0,64	0,83
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	2,15	2,20	2,33	2,56	2,99

Tabelul 30. Date termodinamice: PUROLITE A 100; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 12 \text{ mval/dm}^3$;

t = 5°C.

Nr. probei	1	2	3	4	5
$m_{umed}, \text{ g}$	1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
$m_{uscat}, \text{ g}$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	346,5	324,1	284,6	221,2	123,6
C_{Cl^-} mval/dm^3	9,76	9,13	8,02	6,23	3,48
X	0,19	0,24	0,33	0,48	0,71
Y	0,53	0,61	0,72	0,84	0,94
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	4,81	4,95	5,22	5,69	6,4

Tabelul 31. Date termodinamice: PUROLITE A 100; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 8 \text{ mval/dm}^3$;

$t = 5^\circ\text{C}$.

Nr. probei	1	2	3	4	5
$m_{\text{umed}}, \text{ g}$	1,25	1,00	0,75	0,50	0,25
$m_{\text{uscat}}, \text{ g}$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	223,9	212,7	194,0	164,7	107,1
C_{Cl^-} mval/dm^3	6,31	5,99	5,46	4,64	3,02
X	0,21	0,25	0,32	0,42	0,62
Y	0,34	0,40	0,49	0,62	0,81
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	1,94	2,00	2,04	2,25	2,61

Tabelul 32. Date termodinamice: WOFATIT SBW; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 12 \text{ mval/dm}^3$;

$t = 25^\circ\text{C}$.

Nr. probei	1	2	3	4	5
$m_{\text{umed}}, \text{ g}$	1,00	0,80	0,60	0,40	0,20
$m_{\text{uscat}}, \text{ g}$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	272,4	239,3	196,7	142,8	75,7
C_{Cl^-} mval/dm^3	7,67	6,74	5,54	4,02	2,13
X	0,36	0,44	0,54	0,67	0,82
Y	0,68	0,75	0,82	0,89	0,95
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	3,78	3,82	3,88	3,99	4,17

Tabelul 33. Date termodinamice: WOFATIT SBW; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 8 \text{ mval/dm}^3$;

$t = 25^\circ\text{C}$.

Nr. probei	1	2	3	4	5
$M_{\text{umed}}, \text{g}$	1,00	0,80	0,60	0,40	0,20
$M_{\text{uscat}}, \text{g}$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	185,0	168,0	146,0	114,1	67,2
C_{Cl^-} mval/dm^3	5,21	4,73	4,11	3,21	1,89
X	0,35	0,41	0,49	0,60	0,76
Y	0,46	0,53	0,61	0,71	0,84
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	1,58	1,62	1,63	1,63	1,66

Tabelul 34. Date termodinamice: WOFATIT SBW; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 12 \text{ mval/dm}^3$;

$t = 5^\circ\text{C}$.

Nr. probei	1	2	3	4	5
$M_{\text{umed}}, \text{g}$	1,00	0,80	0,60	0,40	0,20
$M_{\text{uscat}}, \text{g}$	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	268,1	235,6	193,5	140,2	75,2
C_{Cl^-} mval/dm^3	7,55	6,64	5,45	3,95	2,12
X	0,37	0,45	0,55	0,67	0,81
Y	0,67	0,74	0,81	0,88	0,94
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	3,46	3,43	3,49	3,61	3,67

Tabelul 35. Date termodinamice: WOFATIT SBW; $C_{SO_4^{2-}}^0 = 8 \text{ mval/dm}^3$;

$t = 5^\circ\text{C}$.

Nr. probei	1	2	3	4	5
m_{umed}, g	1,00	0,80	0,60	0,40	0,20
m_{uscat}, g	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
C_{Cl^-} mg/dm^3	181,2	164,2	142,3	111,9	66,1
C_{Cl^-} mval/dm^3	5,10	4,63	4,01	3,15	1,86
X	0,36	0,42	0,50	0,61	0,77
Y	0,45	0,51	0,59	0,70	0,83
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	1,45	1,44	1,44	1,49	1,46

Tabelul 36. Dependența factorului de separare de masa de anionit la 25°C și $C_{SO_4^{2-}}^0 = 8 \text{ mval/dm}^3$.

masa, g	0.1	0.2	0,3	0,4	0,5
PUROLITE A 100					
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	2,99	2,56	2,33	2,20	2,15
WOFATIT SBW					
$r_{SO_4^{2-}/Cl^-}$	1,66	1,63	1,63	1,62	1,58

Din datele experimentale rezultă că factorul de separare este mai mare în cazul anionitului de tip PUROLITE A 100 decât în cazul anionitului WOFATIT SBW. Aceasta explică selectivitatea mai mare față de ionul sulfat a anionitului PUROLITE A 100 comparativ cu a anionitului WOFATIT SBW. Aceasta se explică prin aceea că anionitul PUROLITE A 100 conține grupe active amino-terțiare pe când anionitul de tip WOFATIT SBW conține grupe active amoniu-cuaternar.

Factorul de separare crește odată cu mărirea temperaturii și implicit selectivitatea anioniților față de ionul sulfat. Acest lucru se explică prin aceea că procesul de schimb ionic este un proces endoterm.

Selectivitatea anioniților studiați față de ionul sulfat este influențată de concentrația inițială a ionului sulfat în soluție, bazicitatea schimbătorului de ioni și temperatură.

Cea mai mare influență asupra selectivității o are concentrația inițială a ionului sulfat în soluție.

Prin urmare, la stabilirea schemei de tratare a apelor cu conținut de sulfat cel mai indicat este anionitul de tip PUROLITE A100.

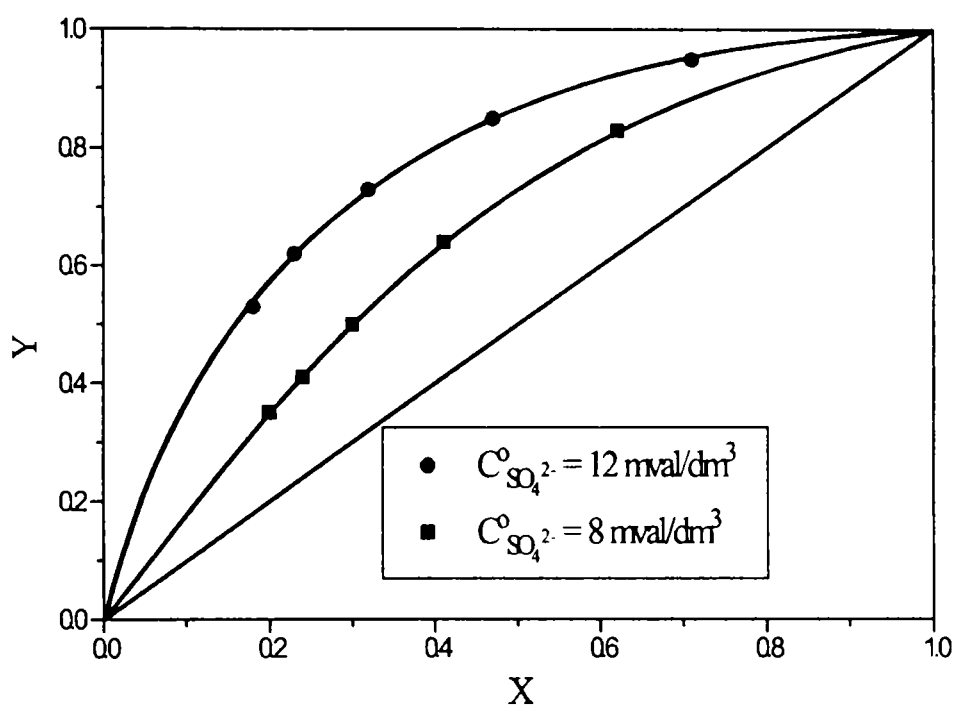


Figura 34. Izoterme de echilibru: PUROLITE A 100; $t = 25^\circ\text{C}$.

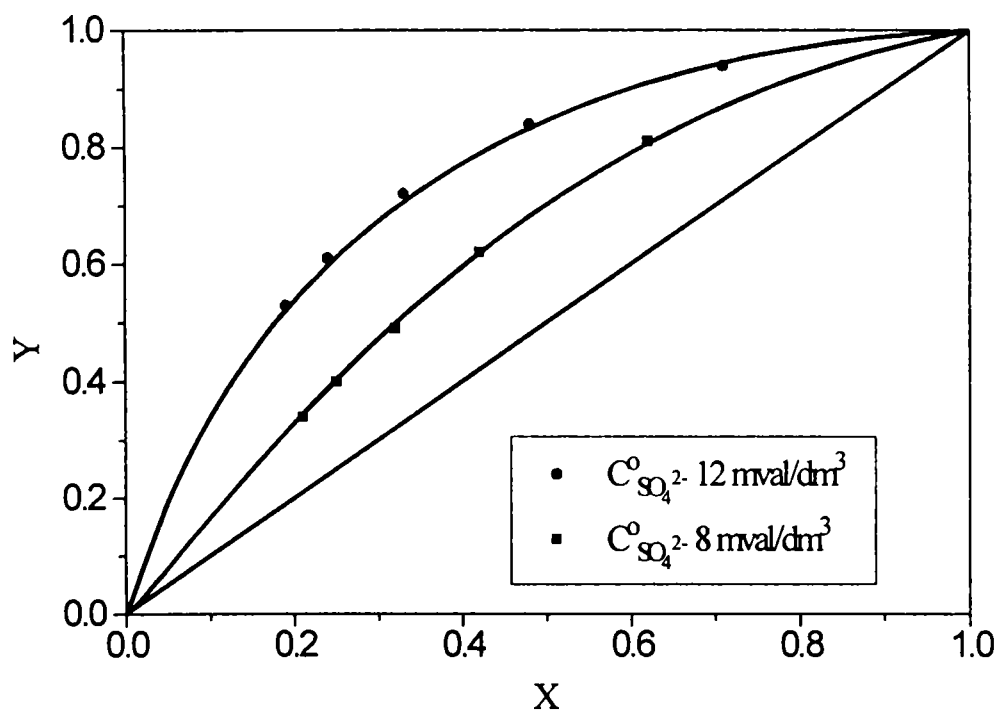


Figura 35. Izoterme de echilibru: PUROLITE A 100; $t = 5^\circ\text{C}$.

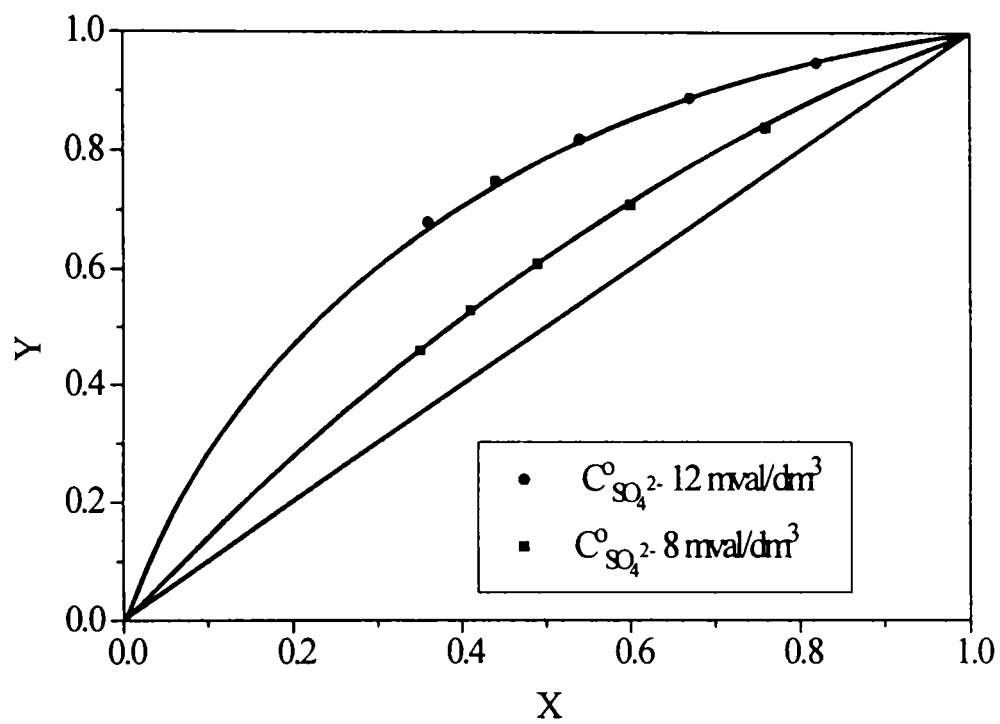


Figura 36. Izoterme de echilibru: WOFATIT SBW; $t = 25^\circ\text{C}$.

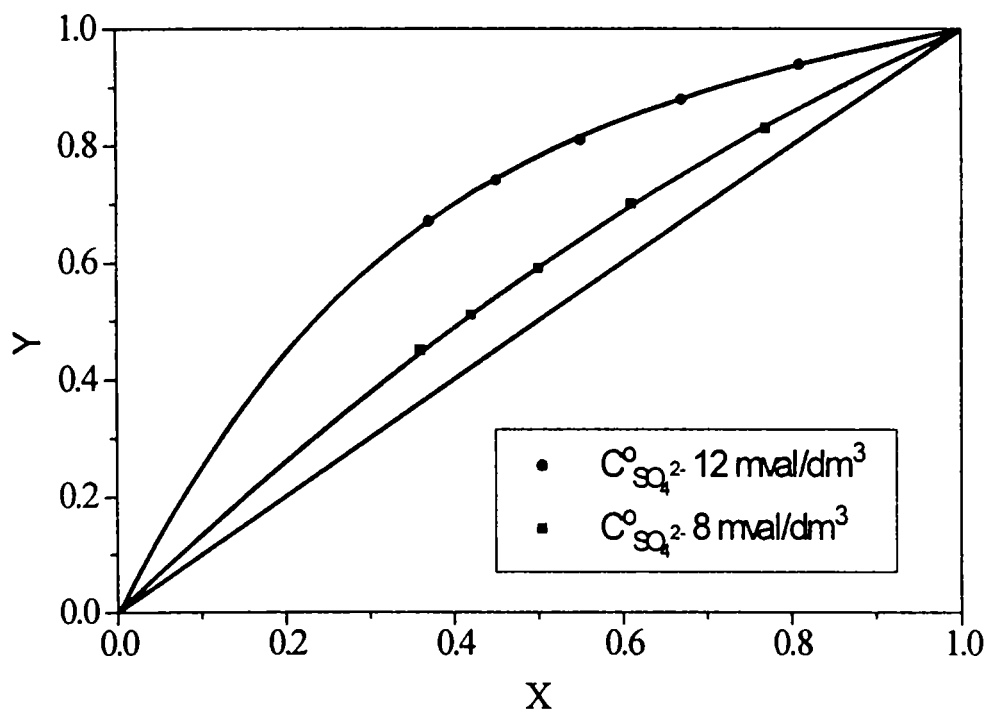


Figura 37. Izoterme de echilibru: WOFATIT SBW; $t = 5^\circ\text{C}$.

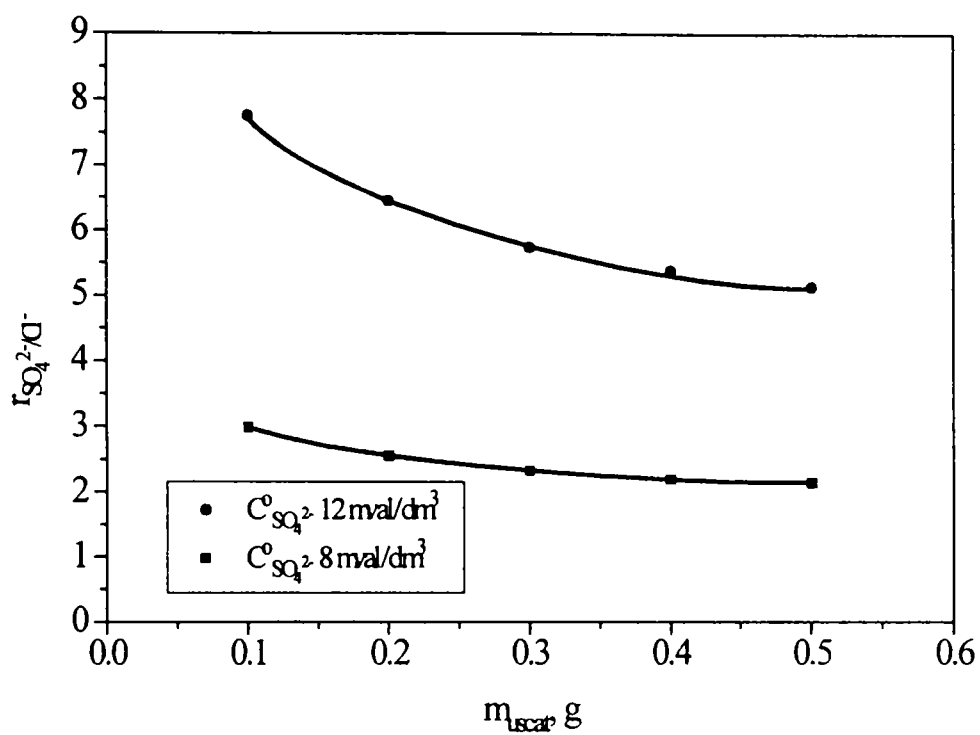


Figura 38. Dependența factorului de separare pentru anionitul PUROLITE A 100 de cantitatea de anionit, la $t=25^\circ\text{C}$ și la diferite concentrații inițiale a soluției de epuizare.

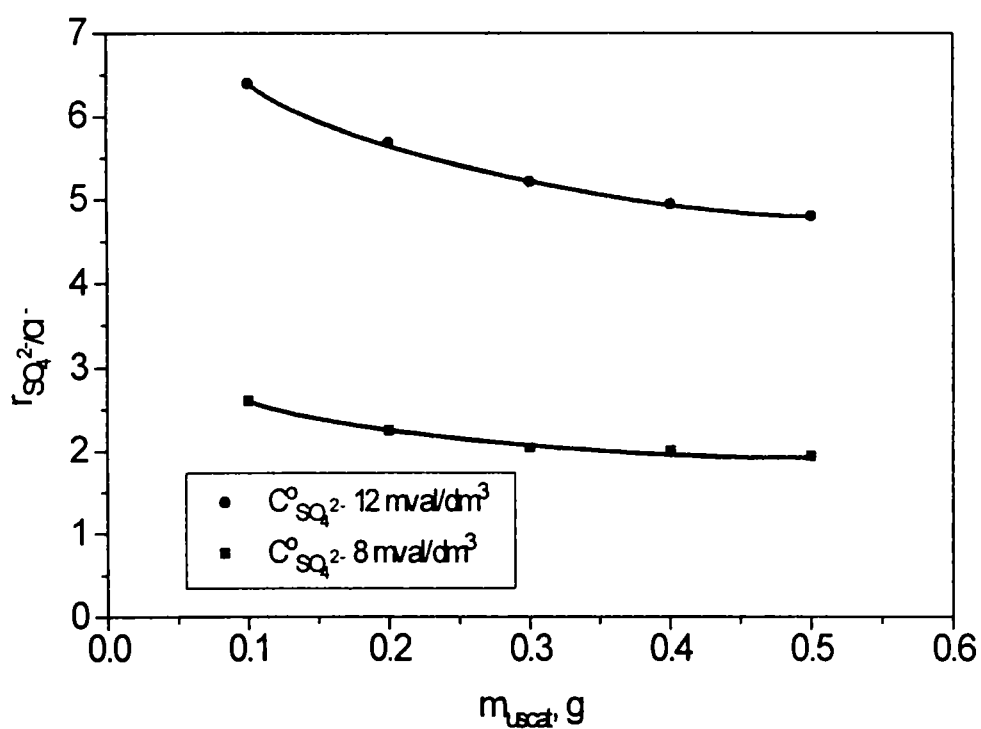


Figura 39. Dependența factorului de separare pentru anionitul PUROLITE A 100 de cantitatea de anionit, la $t=5^\circ\text{C}$ și la diferite concentrații inițiale a soluției de epuizare.

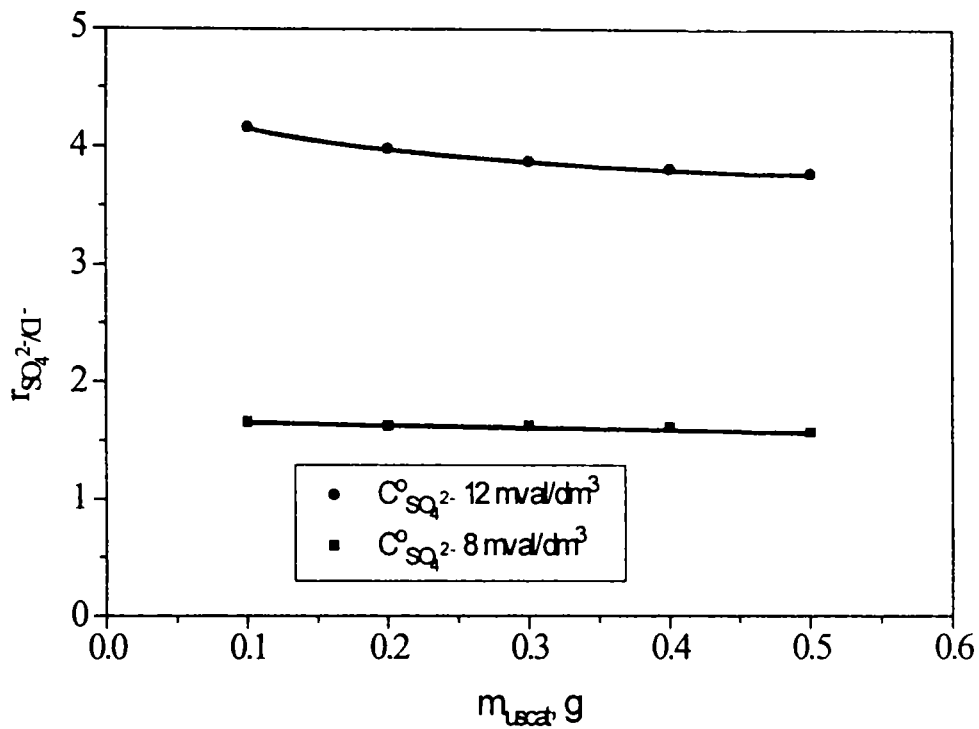


Figura 40. Dependența factorului de separare pentru anionitul WOFATIT SBW de cantitatea de anionit, la $t=25^\circ\text{C}$ și la diferite concentrații inițiale a soluției de epuizare.

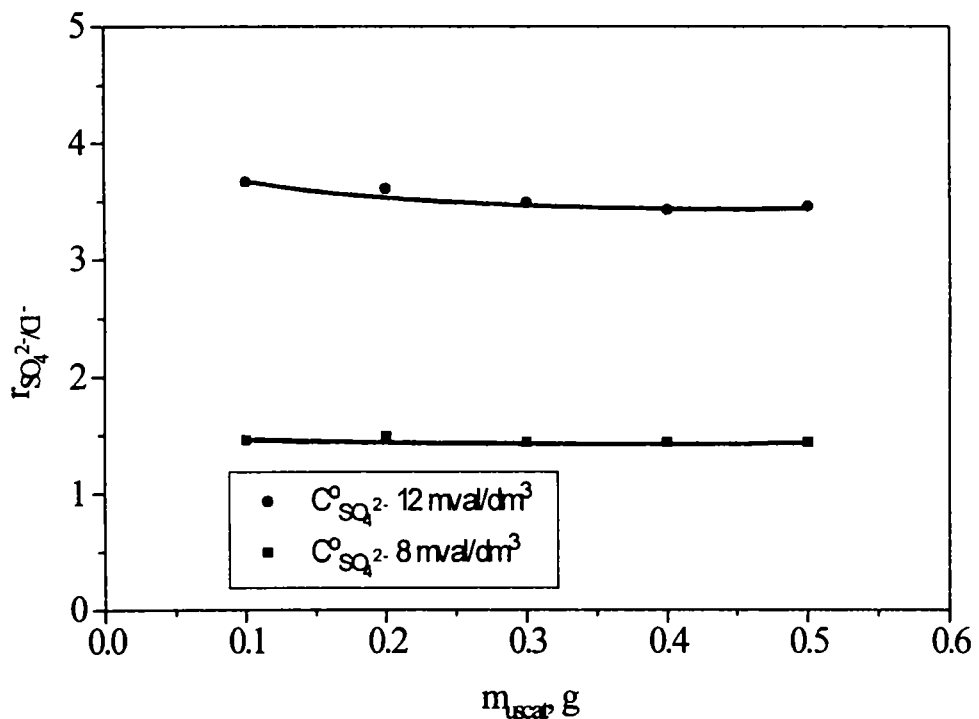


Figura 41. Dependența factorului de separare pentru anionitul WOFATIT SBW de cantitatea de anionit, la $t=5^\circ\text{C}$ și la diferite concentrații inițiale a soluției de epuizare.

2.2. STUDIUL TERMODINAMIC PE SCHIMBĂTORI DE IONI ANIONICI ÎN REGIM DINAMIC

2.2.1. GENERALITĂȚI

Pentru evaluarea experimentală a selectivității schimbătorului de ioni, pentru o pereche de ioni dată, este esențial să se cunoască izotermele de echilibru, care arată compoziția relativă a schimbătorului de ioni și a soluției cu care este în echilibru.

Fracția echivalentă a sulfatului în soluția cu care schimbătorul de ioni este în echilibru, este dată de relația [90]:

$$X = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_{\text{Cl}^-}} = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{C} \quad (90)$$

unde: $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ și c_{Cl^-} - concentrațiile ionilor sulfat și clorură în soluție;

C - concentrația totală a soluției

Fracția echivalentă a ionului sulfat în rășină, se determină cu relația:

$$Y = \frac{\bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}} + \bar{c}_{\text{Cl}^-}} = \frac{\bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\bar{C}} \quad (91)$$

unde: $\bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}}$ și \bar{c}_{Cl^-} - concentrațiile ionilor sulfat și clorură în schimbător;

\bar{C} - concentrația totală a ionilor sulfat și clorură în schimbător.

Coeficientul de selectivitate $K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-}$ și factorul de separare $r_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-}$ se determină

cu relațiile [90]:

$$K_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{\bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot (c_{\text{Cl}^-})^2}{(c_{\text{Cl}^-})^2 \bar{c}_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{C}{\bar{C}} \cdot \frac{Y(1-X)^2}{X(1-Y)^2} \quad (92)$$

și

$$r_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{\bar{c}_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}} \bar{c}_{\text{Cl}^-}} = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} \quad (93)$$

Pentru o temperatură dată, coeficientul de selectivitate și factorul de separare depind de compoziția și de concentrația fazei apoase.

2.2.2. MODUL DE LUCRU

Pentru evaluarea echilibrului de schimb ionic au fost utilizate două rășini anionice, una de tip VIONIT AS-14 și una de tip KASTELA101, amândouă rășinile avînd grupe functionale amino-terțiare (tabelul 37).

În prealabil cele două rășini au fost menținute 24 de ore în apă pentru umflare.

Tabelul 37. Caracteristicile schimbătorilor de ioni de tip VIONIT AS-14 și Kastel A 101.

Rășina	Grupe funcționare	Matrice	Porozitate	Capacitate totală de schimb val/l _{SI}
VIONIT AS-14	amino-terțiare	Stiren divinil-benzen	Macroporoasă	1,3
KASTEL A101	amino-terțiare	Stiren divinil benzen	Poroasă	1,7

Rășinile astfel preparate au fost introduse în două coloane de sticlă identice termostatare (figura 42). Prin regenerare cu HCl, schimbătorul anionic se aduce în forma utilă R-Cl.

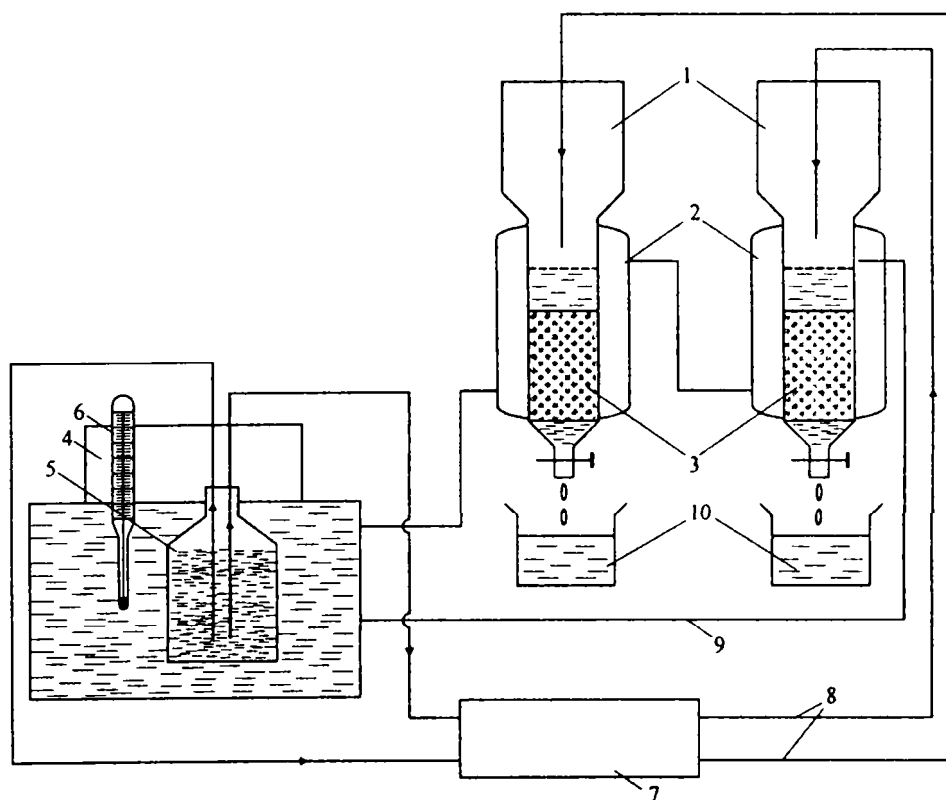


Figura 42. Schema instalației de laborator.

1- coloană de sticlă; 2- mantale de încălzire; 3- schimbători de ioni;
4- termostat; 5- rezervor soluție de epuizare; 6- termometru; 7- pompă peristaltică; 8- conducte de alimentare cu soluție de epuizare; 9- conducte de apă de termostatare; 10- vase de colectare efluent.

Rășinile aduse în formă ionică Cl⁻, au fost epuizate cu o soluție de NaCl - Na₂SO₄ de diferite concentrații, luată în exces, la diferite fracții echivalente în sulfat.

După epuizare rășinile au fost spălate, pentru îndepărtarea excesului de soluție de epuizare și regenerate în primă fază cu o soluție de NaOH 1N, respectiv în faza a doua cu HCl pentru readucerea lor în formă R-Cl.

Concentrațiile ionilor clorură și sulfat în faza rășină s-au determinat conform STAS 7961-67, respectiv STAS 8601-70.

2.2.3 DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Cercetările experimentale au urmărit determinarea parametrilor termodinamici (coeficientul de selectivitate și factorul de separare) ai procesului de schimb anionic, în regim dinamic, pentru evaluarea selectivității pentru schimbul ionic heterovalent Cl⁻ / SO₄²⁻. S-a studiat influența diferiților factori (concentrația totală a soluției, compoziția soluției, temperatura) asupra selectivității anioniților.

Datele experimentale și de calcul pentru diferite concentrații totale a soluției de epuizare la diferite fracții echivalente ale ionului sulfat și diferite temperaturi sunt redată în tabelele 38 – 40 și figurile 43 – 69.

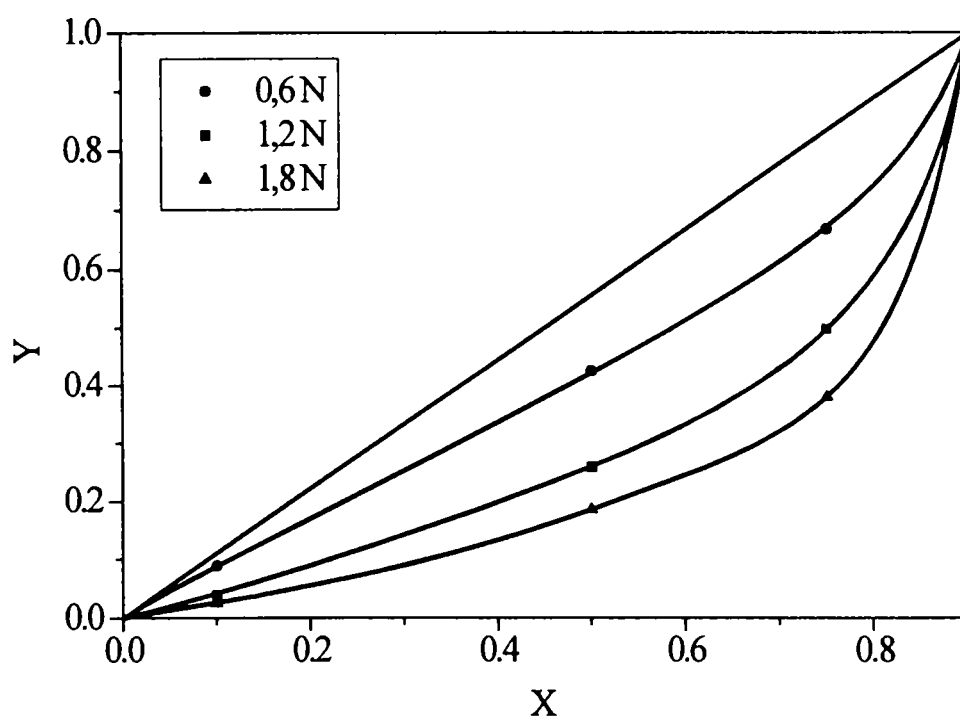


Figura 43. Izotermele de schimb ionic pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 25°C și diferite concentrații ale soluțiilor de epuizare [414].

Tabelul 38. Date experimentale și de calcul privind izotermele de schimb pentru o concentrație inițială a soluției de 0,6N.

C	0,6								
X	0,1			0,5			0,75		
t °C	25	35	45	25	35	45	25	35	45
VIONIT AS-14									
$c_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,06	0,06	0,06	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45
c_{Cl^-} val/l	0,54	0,54	0,54	0,3	0,3	0,3	0,15	0,15	0,15
$\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,076	0,084	0,087	0,384	0,422	0,485	0,636	0,683	0,682
\bar{c}_{Cl^-} val/l	0,77	0,78	0,80	0,516	0,488	0,455	0,314	0,267	0,272
\bar{C} val/l	0,85	0,87	0,89	0,90	0,91	0,94	0,95	0,95	0,96
Y	0,0895	0,0967	0,098	0,426	0,464	0,515	0,668	0,697	0,711
$r_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	1,130	1,038	1,022	1,345	1,147	1,058	1,478	1,300	1,218
$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	0,6172	0,662	0,6577	0,4309	0,5324	0,6987	0,3213	0,387	0,443
KASTEL A101									
$c_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,06	0,06	0,06	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45
c_{Cl^-} val/l	0,54	0,54	0,54	0,3	0,3	0,3	0,15	0,15	0,15
$\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,107	0,113	0,129	0,550	0,556	0,516	0,921	0,930	0,956
\bar{c}_{Cl^-} val/l	1,243	1,240	1,231	0,826	0,824	0,809	0,469	0,465	0,422
\bar{C} val/l	1,350	1,343	1,360	1,376	1,380	1,385	1,390	1,395	1,398
Y	0,079	0,084	0,095	0,400	0,403	0,416	0,663	0,666	0,684
$r_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	1,29	1,21	1,05	1,50	1,48	1,40	1,52	1,50	1,38
$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	0,335	0,359	0,414	0,242	0,246	0,264	0,2099	0,214	0,245

Tabelul 39. Date experimentale și de calcul privind izotermele de schimb pentru o concentrație inițială a soluției de 1,2N.

C	1,2								
X	0,1			0,5			0,75		
t °C	25	35	45	25	35	45	25	35	45
VIONIT AS-14									
$c_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,12	0,12	0,12	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9
c_{Cl^-} val/l	1,08	1,08	1,08	0,6	0,6	0,6	0,3	0,3	0,3
$\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,037	0,039	0,057	0,216	0,303	0,331	0,513	0,557	0,572
\bar{c}_{Cl^-} val/l	0,923	0,931	0,933	0,794	0,697	0,689	0,517	0,483	0,478
\bar{C} val/l	0,96	0,97	0,99	1,010	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05
Y	0,0392	0,0405	0,0581	0,259	0,306	0,324	0,499	0,535	0,545
$r_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	2,72	2,15	1,80	2,86	2,30	2,08	3,01	2,60	2,50
$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	0,429	0,441	0,643	0,280	0,377	0,417	0,193	0,238	0,2507
KASTEL A101									
$c_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,12	0,12	0,12	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9
c_{Cl^-} val/l	1,08	1,08	1,08	0,6	0,6	0,6	0,3	0,3	0,3
$\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,056	0,059	0,063	0,387	0,396	0,414	0,746	0,463	0,779
\bar{c}_{Cl^-} val/l	1,344	1,346	1,345	1,023	1,021	1,005	0,674	0,0665	0,649
\bar{C} val/l	1,400	1,405	1,408	1,410	1,417	1,419	1,420	1,423	1,428
Y	0,04	0,042	0,045	0,275	0,280	0,292	0,526	0,535	0,546
$r_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	2,60	2,52	2,36	2,63	2,57	2,42	2,70	2,60	2,49
$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	0,301	0,316	0,3406	0,2226	0,2287	0,246	0,1648	0,173	0,185

Tabelul 40. Date experimentale privind izotermele de schimb pentru o concentrație inițială a soluției de 1,2N.

C	1,8								
X	0,1			0,5			0,75		
t °c	25	35	45	25	35	45	25	35	45
VIONIT AS-14									
Y	0,025	0,027	0,028	0,185	0,198	0,208	0,380	0,398	0,425
$c_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,18	0,18	0,18	0,9	0,9	0,9	1,95	1,35	1,35
c_{Cl^-} val/l	1,62	1,62	1,62	0,9	0,9	0,9	0,45	0,45	0,45
$\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,0269	0,0276	0,030	0,197	0,211	0,223	0,414	0,438	0,467
\bar{c}_{Cl^-} val/l	1,0311	1,0314	1,033	0,871	0,859	0,841	0,676	0,662	0,633
\bar{C} val/l	1,058	1,060	1,063	1,068	1,070	1,071	1,09	1,100	1,100
$r_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	4,250	4,00	3,80	4,40	4,05	3,802	4,894	4,526	4,058
$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	0,362	0,392	0,406	0,234	0,259	0,278	0,136	0,149	0,175
KASTEL A101									
$c_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,18	0,18	0,18	0,9	0,9	0,9	1,35	1,35	1,35
c_{Cl^-} val/l	1,62	1,62	1,62	0,9	0,9	0,9	0,45	0,45	0,45
$\bar{c}_{SO_4^{2-}}$ val/l	0,04	0,041	0,045	0,274	0,299	0,315	0,646	0,668	0,690
\bar{c}_{Cl^-} val/l	1,385	1,390	1,390	1,154	1,41	1,131	0,854	0,848	0,833
\bar{C} val/l	1,425	1,437	1,435	1,428	1,440	1,446	1,500	1,516	1,524
Y	0,028	0,029	0,032	0,192	0,208	0,218	0,431	0,441	0,453
$r_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	3,80	3,72	3,20	3,90	3,79	3,58	3,95	3,80	3,62
$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$	0,303	0,313	0,347	0,185	0,204	0,2218	0,133	0,139	0,149

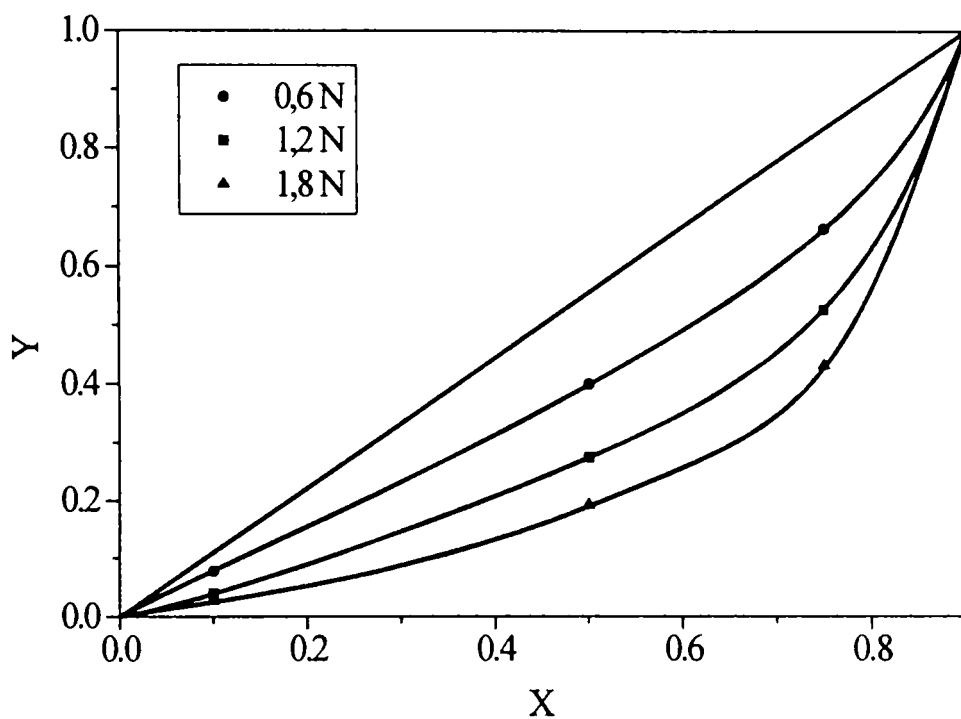


Figura 44. Izotermele de schimb ionic pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la 25°C și diferite concentrații ale soluțiilor de epuizare.

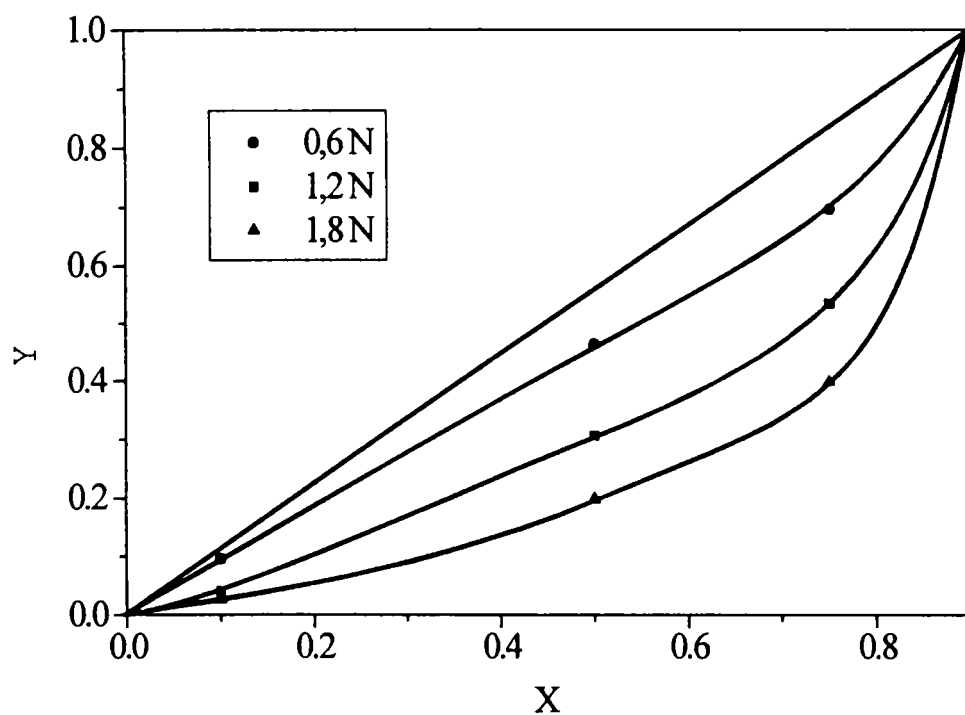


Figura 45. Izotermele de schimb ionic pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 35°C și diferite concentrații ale soluțiilor de epuizare [414].

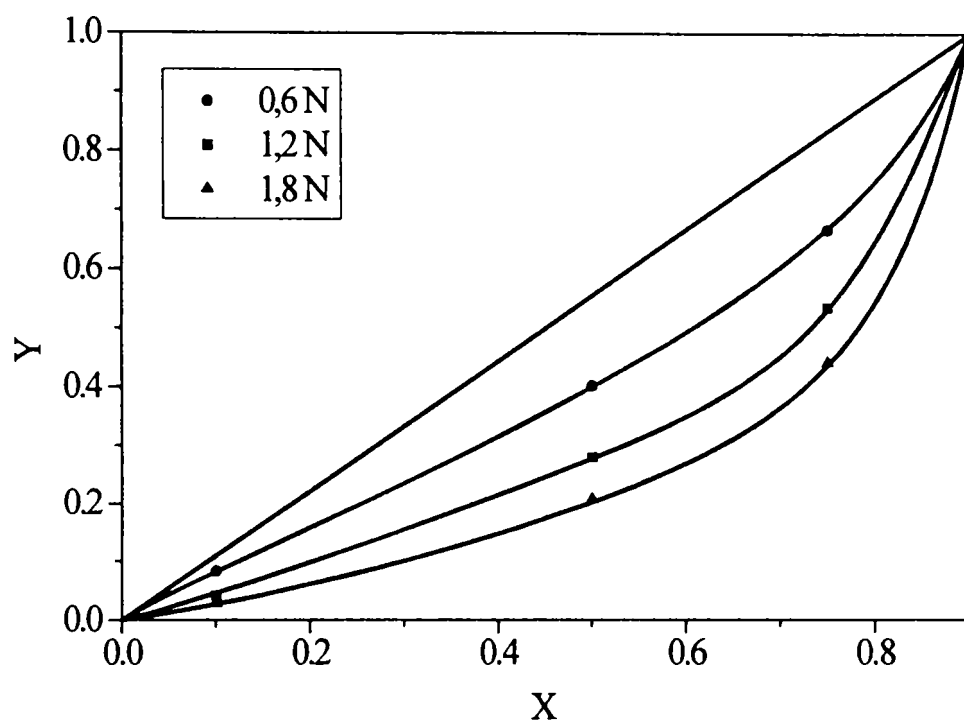


Figura 46. Izotermele de schimb ionic pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la 35°C și diferite concentrații ale soluțiilor de epuizare.

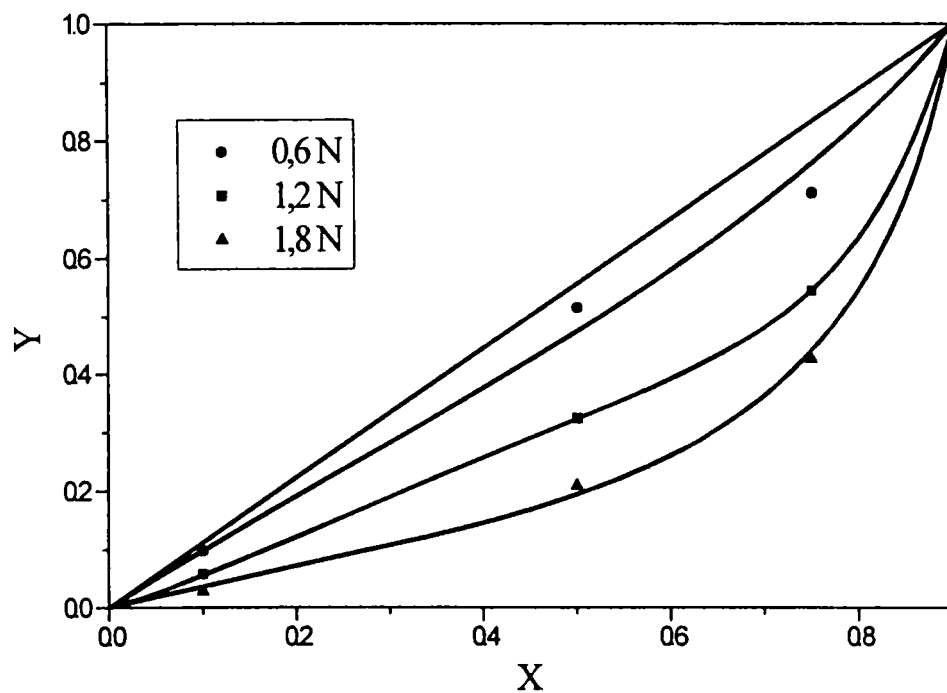


Figura 47. Izotermele de schimb ionic pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 45°C și diferite concentrații ale soluțiilor de epuizare [414].

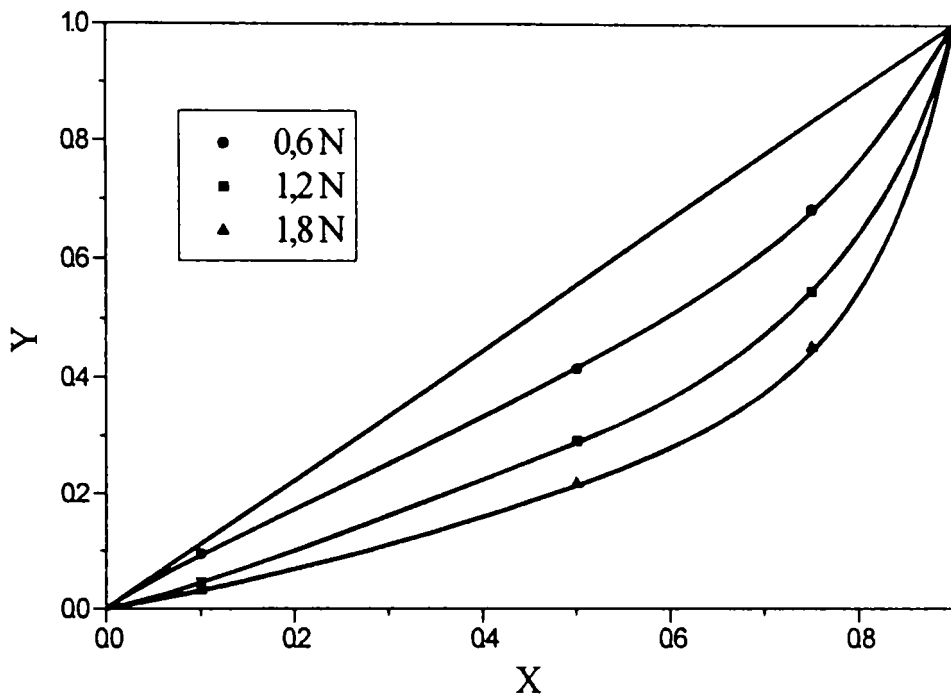


Figura 48. Izotermele de schimb ionic pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la 45°C și diferite concentrații ale soluțiilor de epuizare.

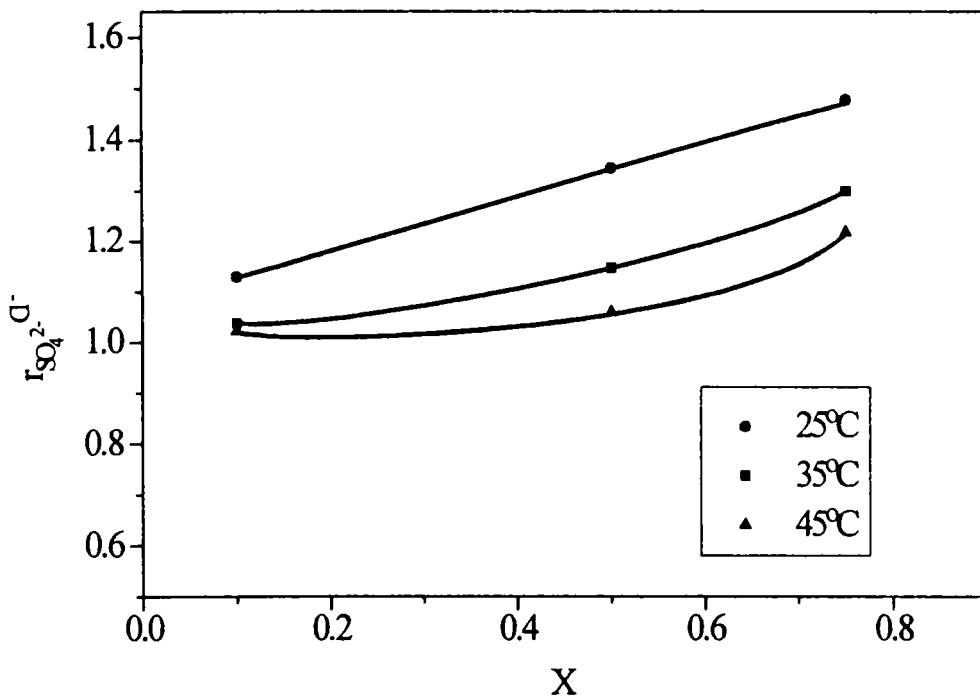


Figura 49. Dependența factorului de separare de fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la o concentrație a soluției de epuizare de 0,6 N și diferite temperaturi [414].

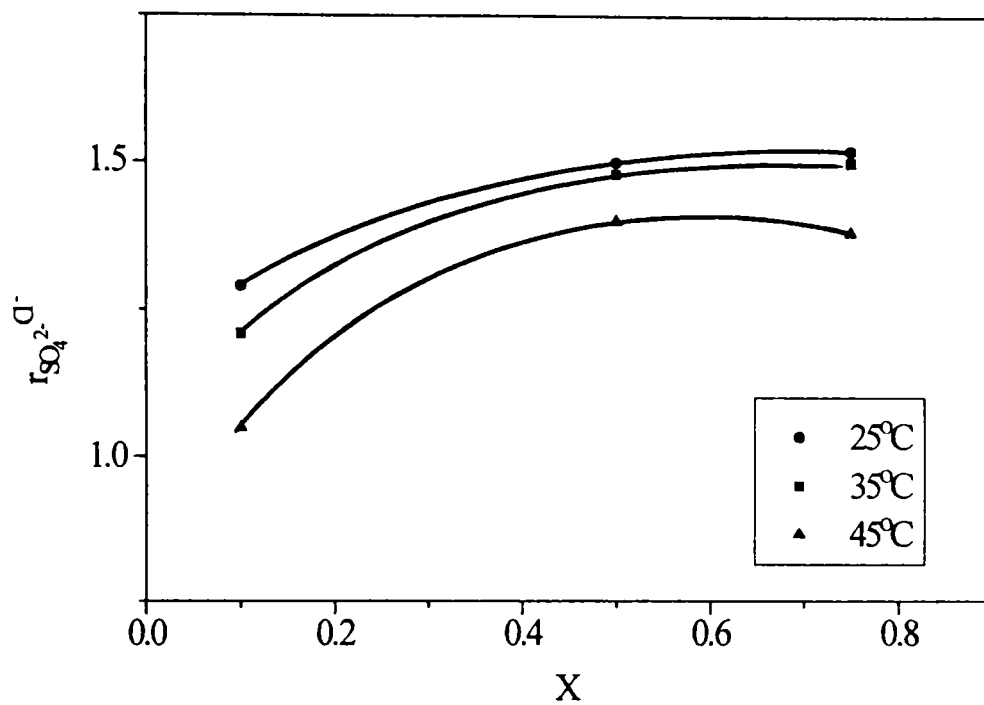


Figura 50. Dependența factorului de separare de fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la o concentrație a soluției de epuizare de 0,6 N și diferite temperaturi.

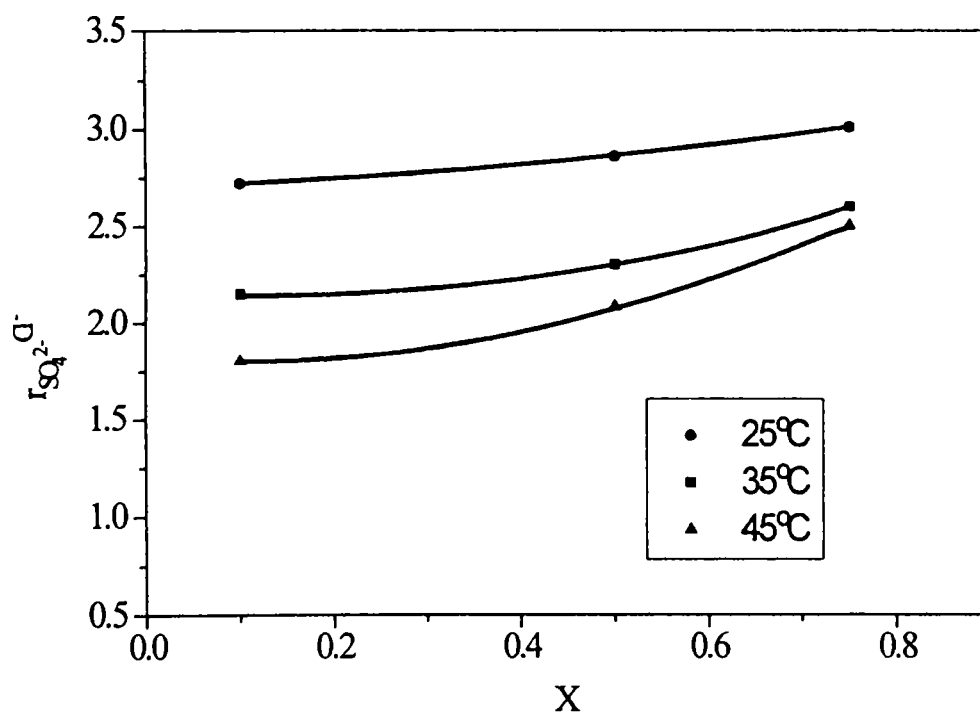


Figura 51. Dependența factorului de separare de fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la o concentrație a soluției de epuizare de 1,2 N și diferite temperaturi [414].

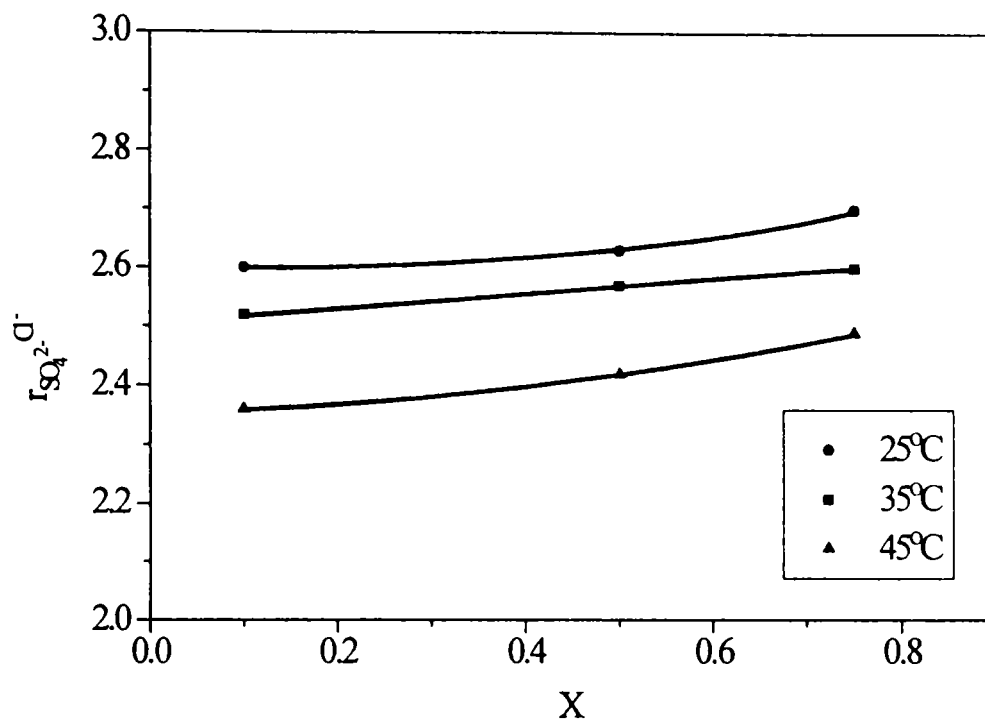


Figura 52. Dependența factorului de separare de fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la o concentrație a soluției de epuizare de 1,2 N și diferite temperaturi.

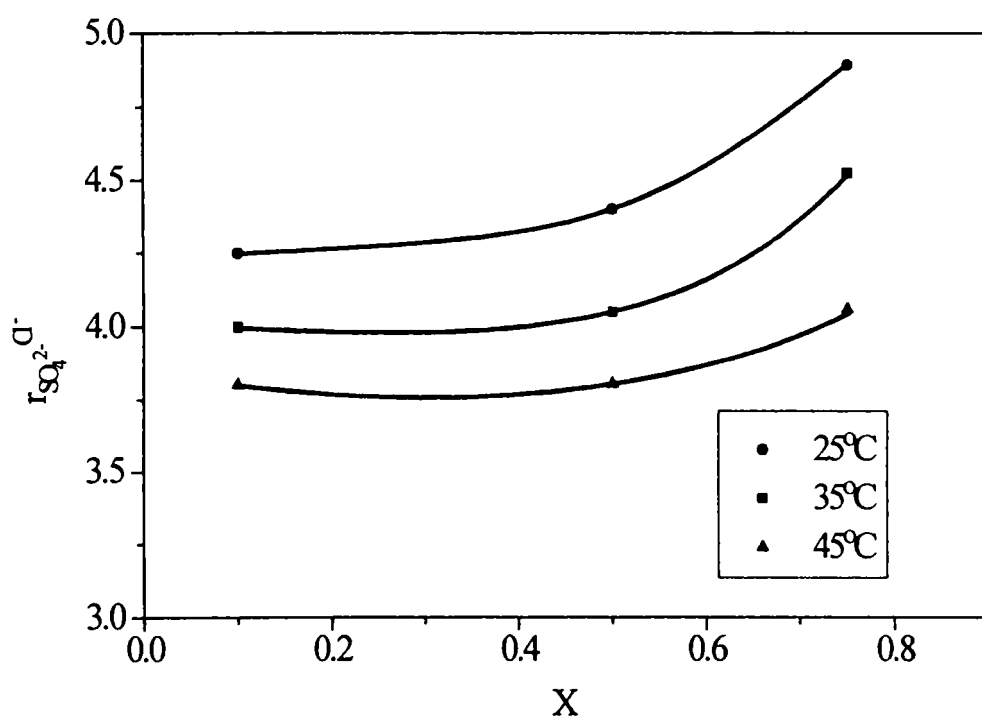


Figura 53. Dependența factorului de separare de fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la o concentrație a soluției de epuizare de 1,8 N și diferite temperaturi [414].

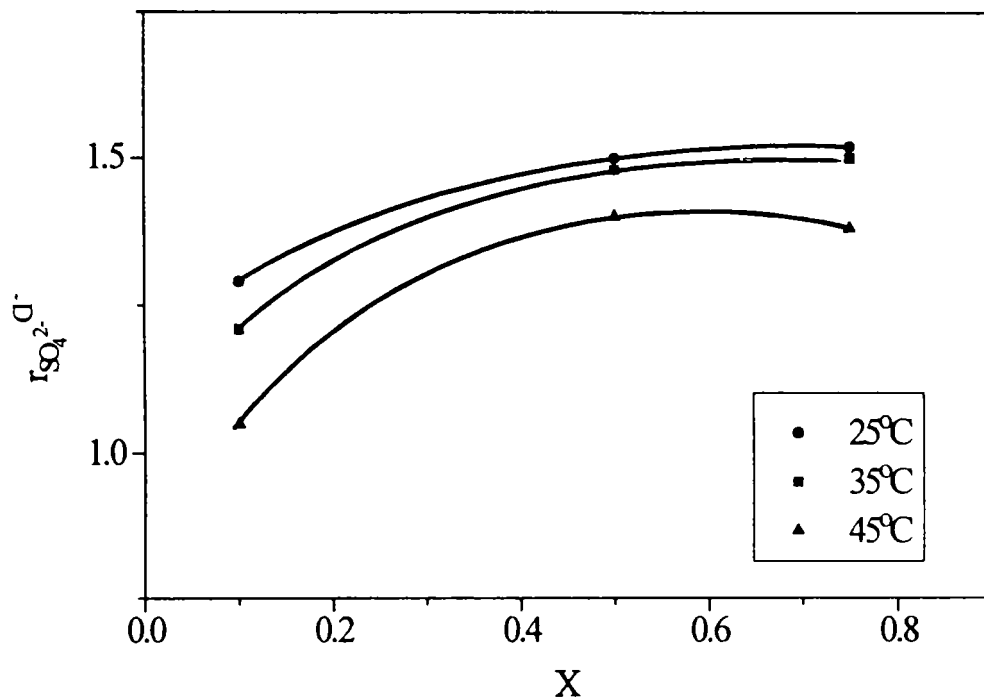


Figura 54. Dependența factorului de separare de fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la o concentrație a soluției de epuizare de 1,8 N și diferite temperaturi.

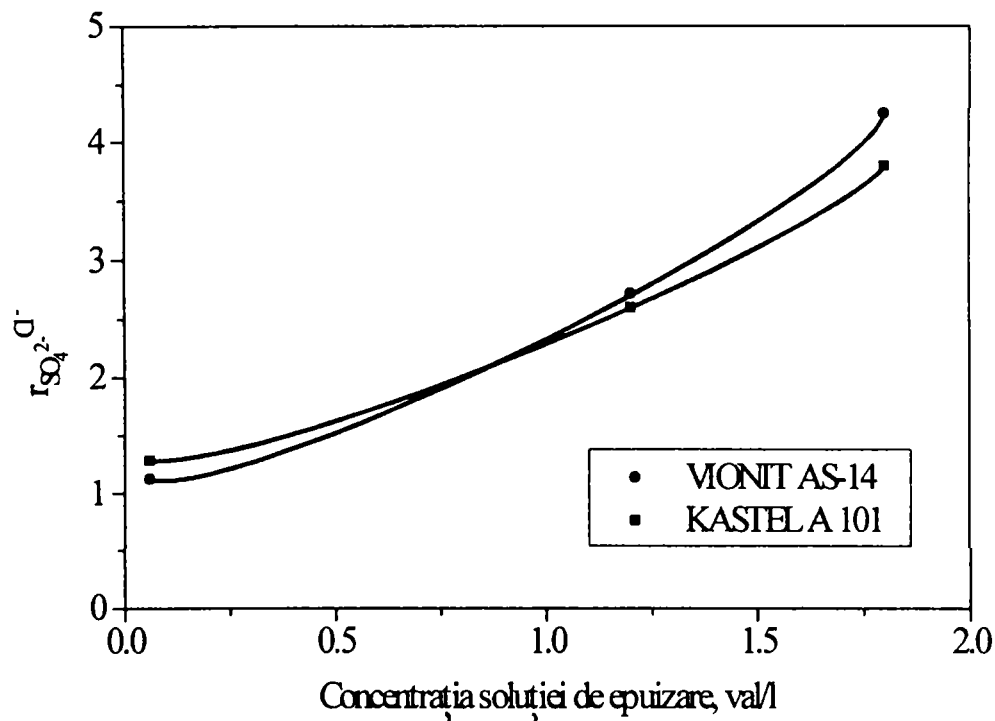


Figura 55. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 25°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,1.

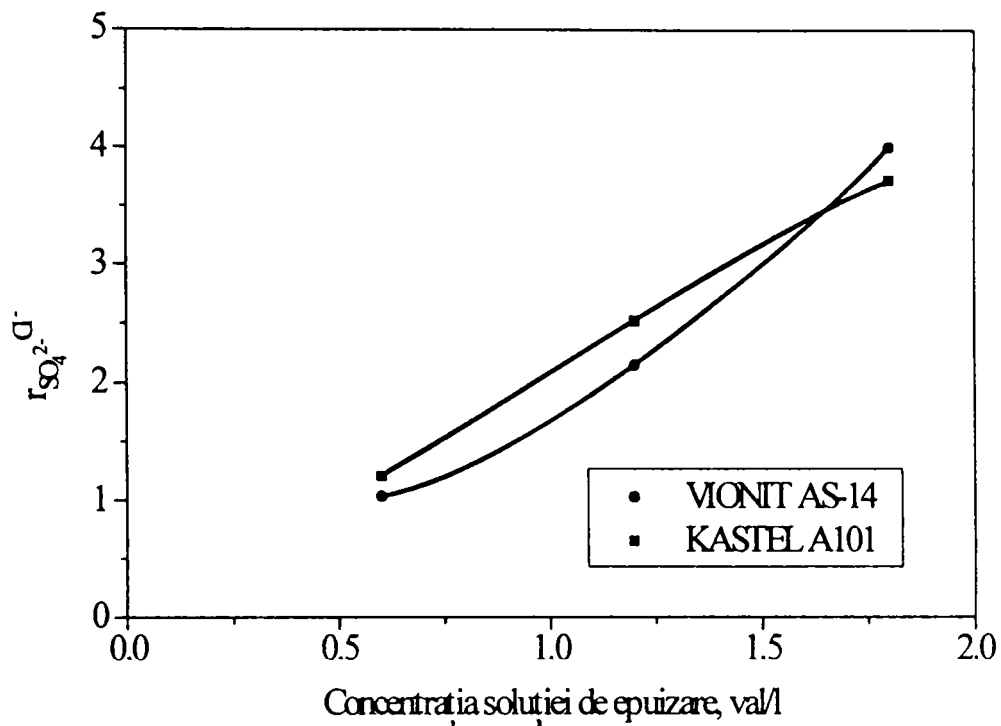


Figura 56. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 35°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,1.

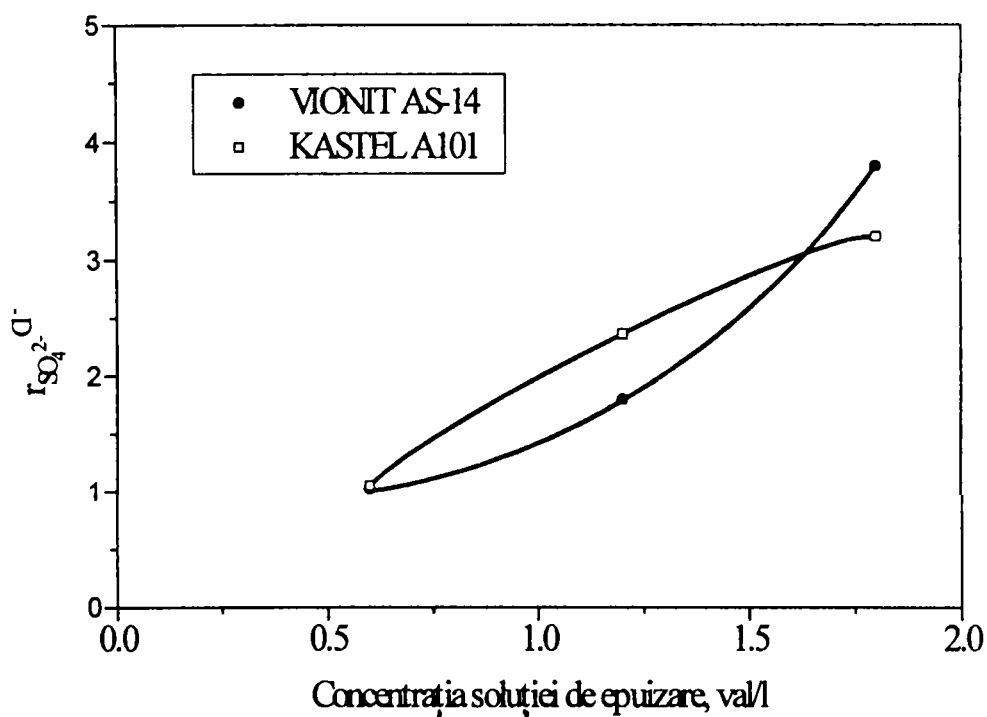


Figura 57. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 45°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,1.

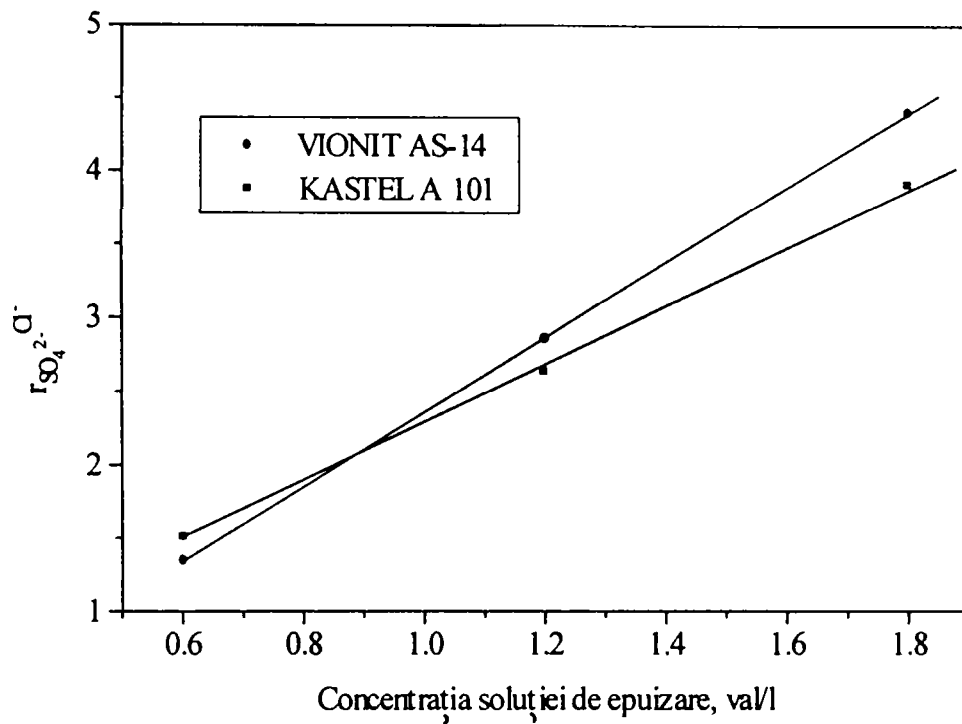


Figura 58. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 25°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,5.

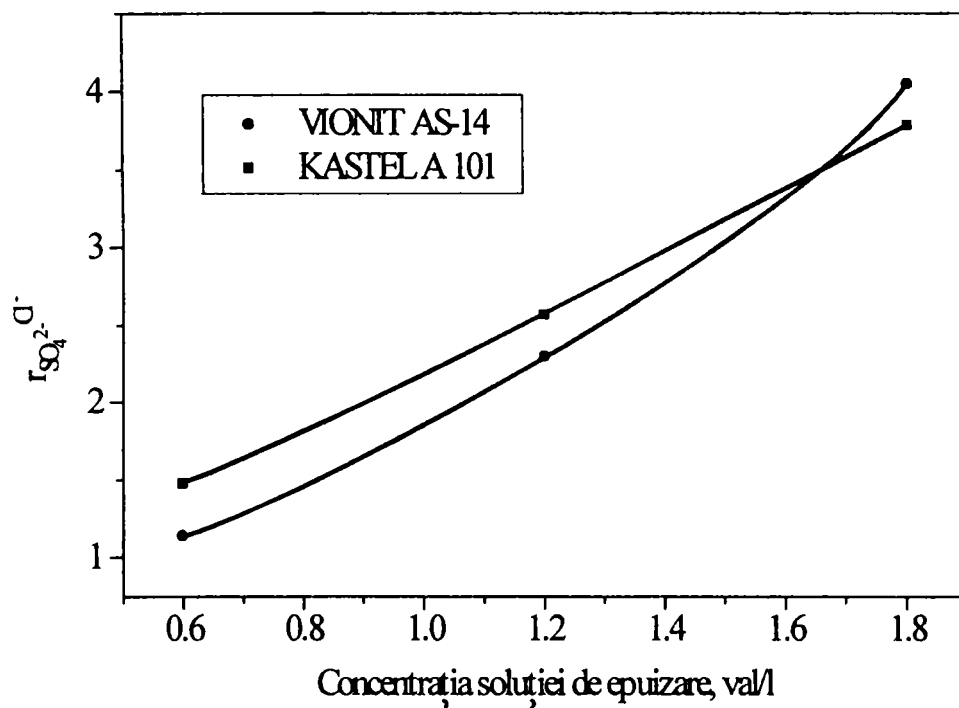


Figura 59. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 35°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,5.

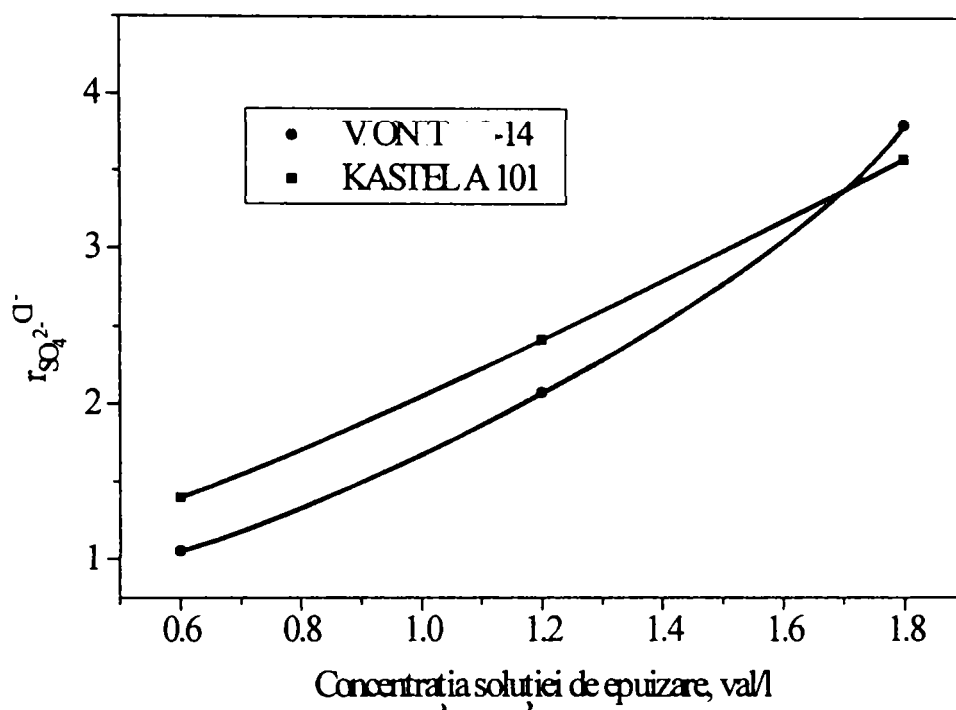


Figura 60. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 45°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,5.

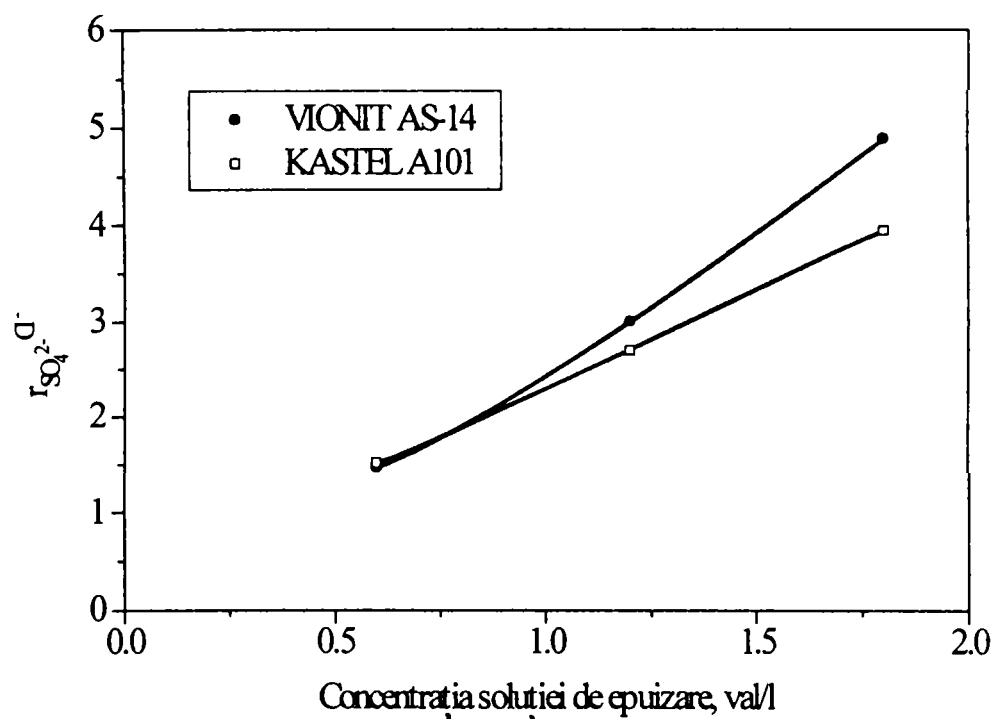


Figura 61. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 25°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,75.

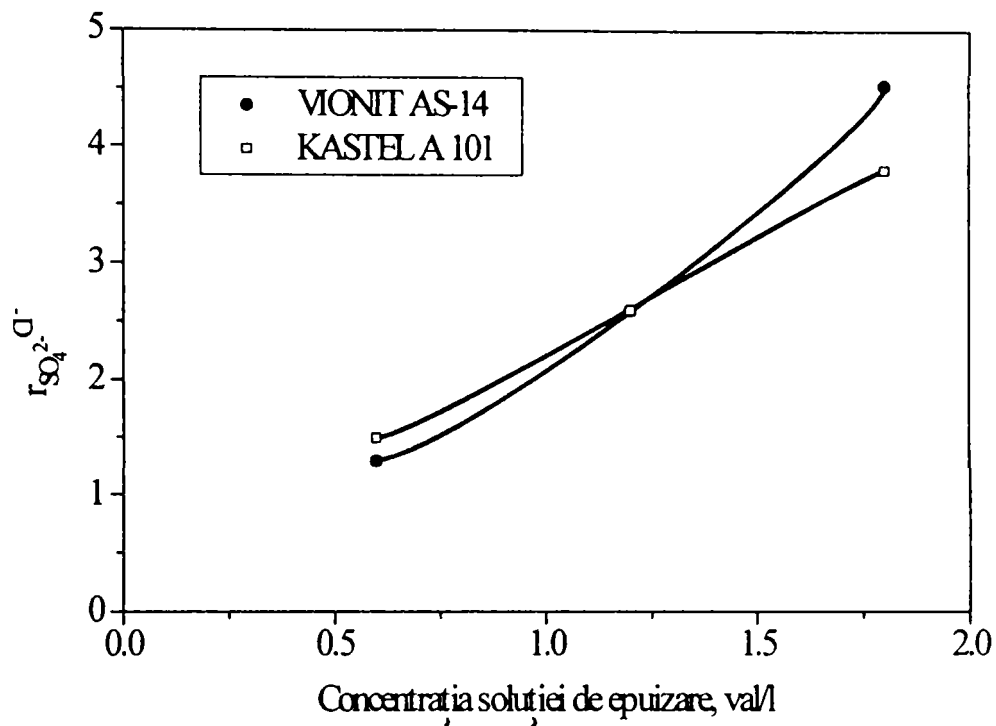


Figura 62. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 35°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,75.

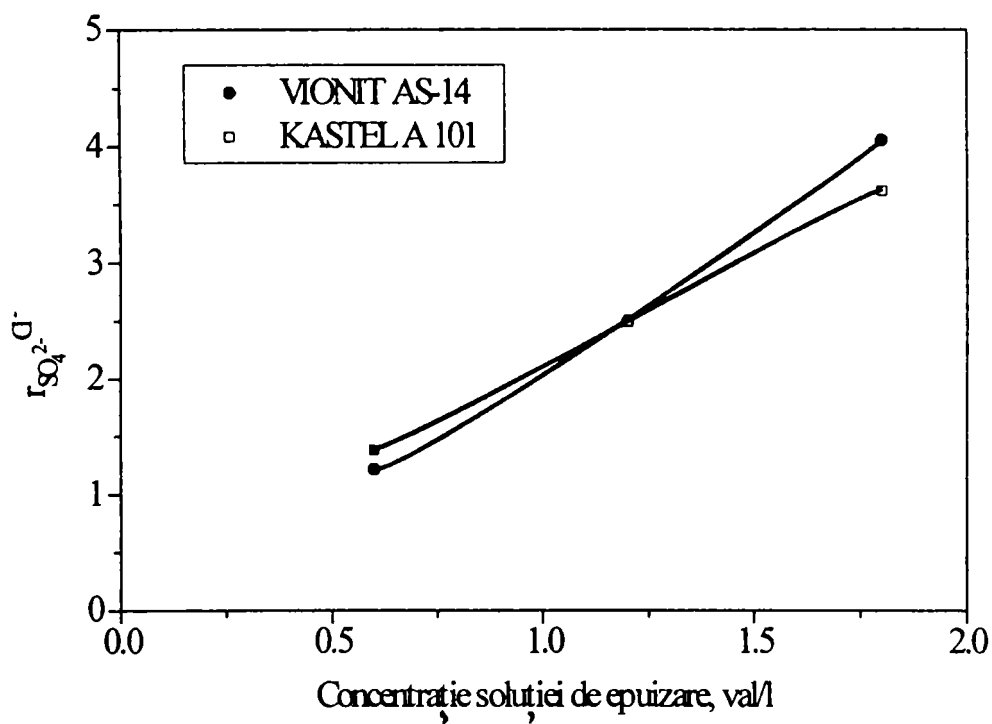


Figura 63. Dependența factorului de separare de concentrația soluției de epuizare pentru anioniții de tip VIONIT AS 14 și KASTEL A 101, la 45°C și fracție echivalentă a ionului sulfat de 0,75.

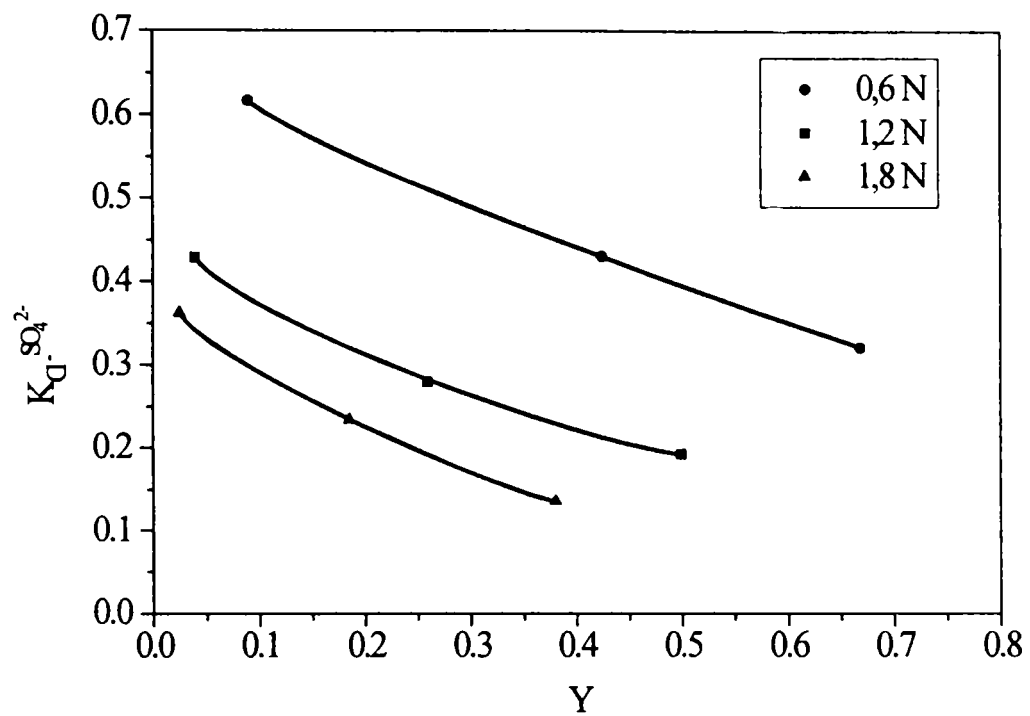


Figura 64. Dependența coeficientului de selectivitate de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 25°C și diferite concentrații ale soluției de epuizare [414].

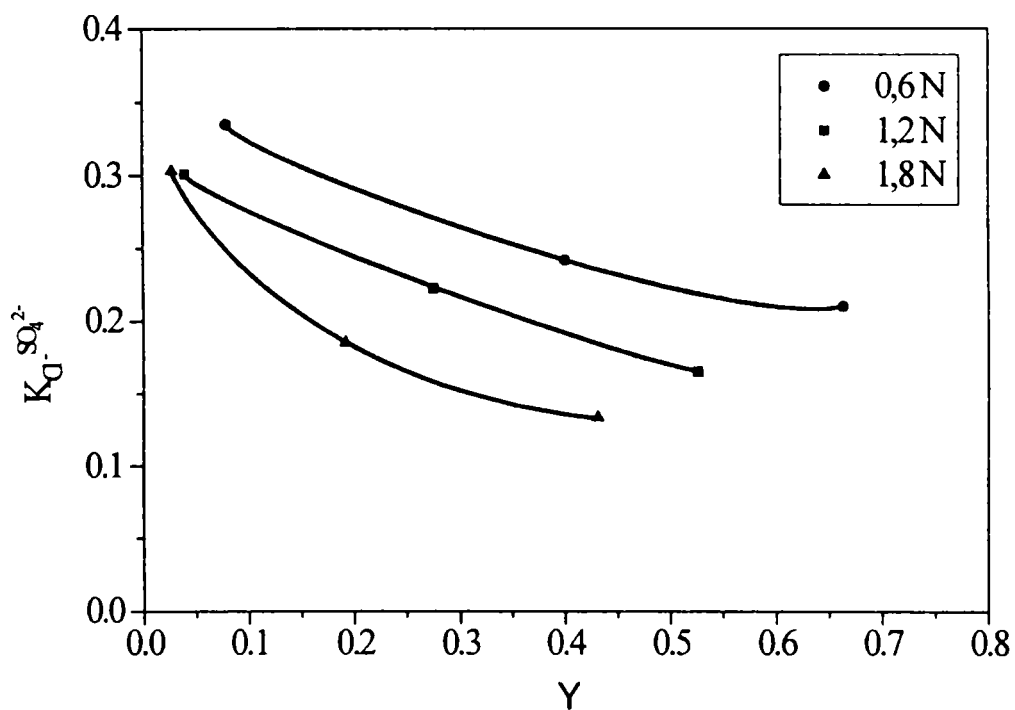


Figura 65. Dependența coeficientului de selectivitate de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la 25°C și diferite concentrații ale soluției de epuizare.

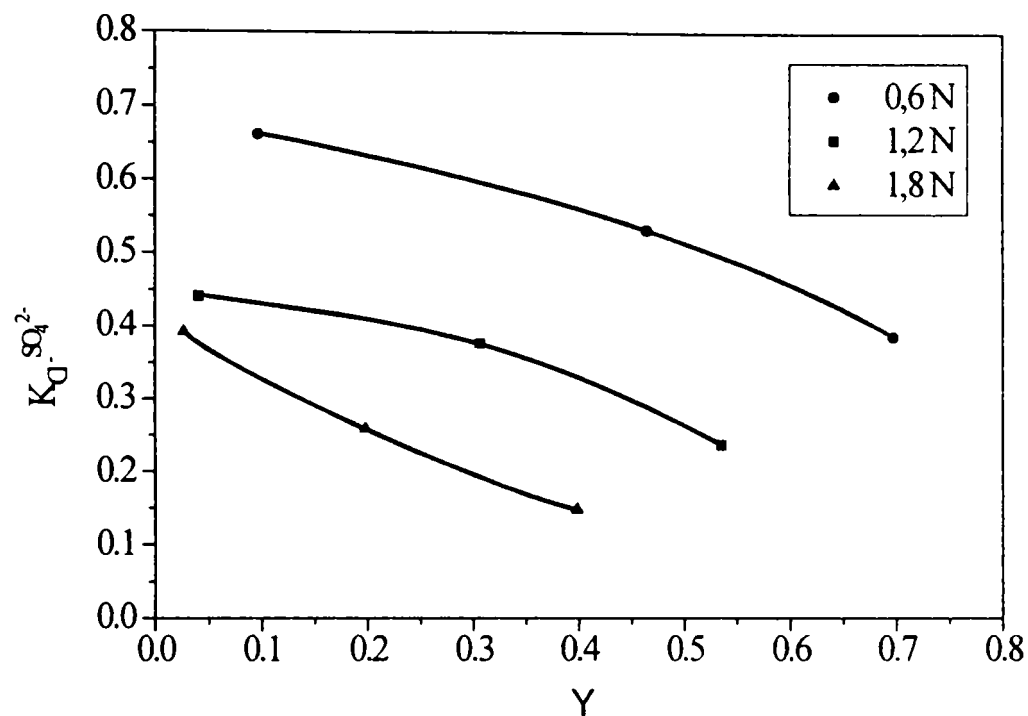


Figura 66. Dependența coeficientului de selectivitate de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 35°C și diferite concentrații ale soluției de epuizare [414].

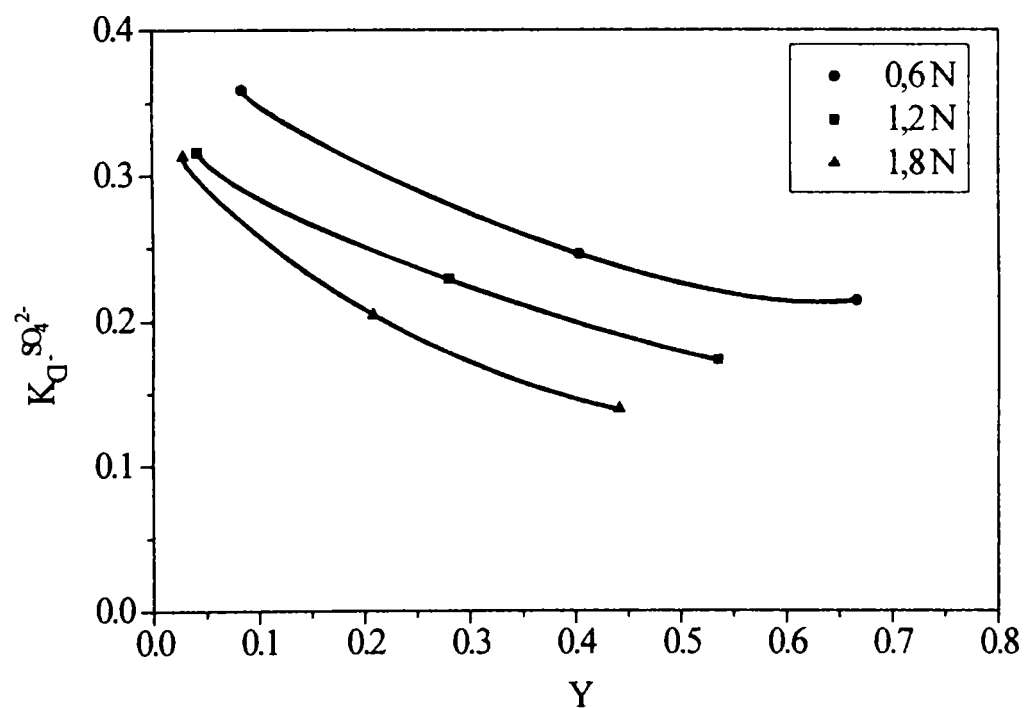


Figura 67. Dependența coeficientului de selectivitate de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, pentru anionitul de tip KASTEL A 101, la 35°C și diferite concentrații ale soluției de epuizare.

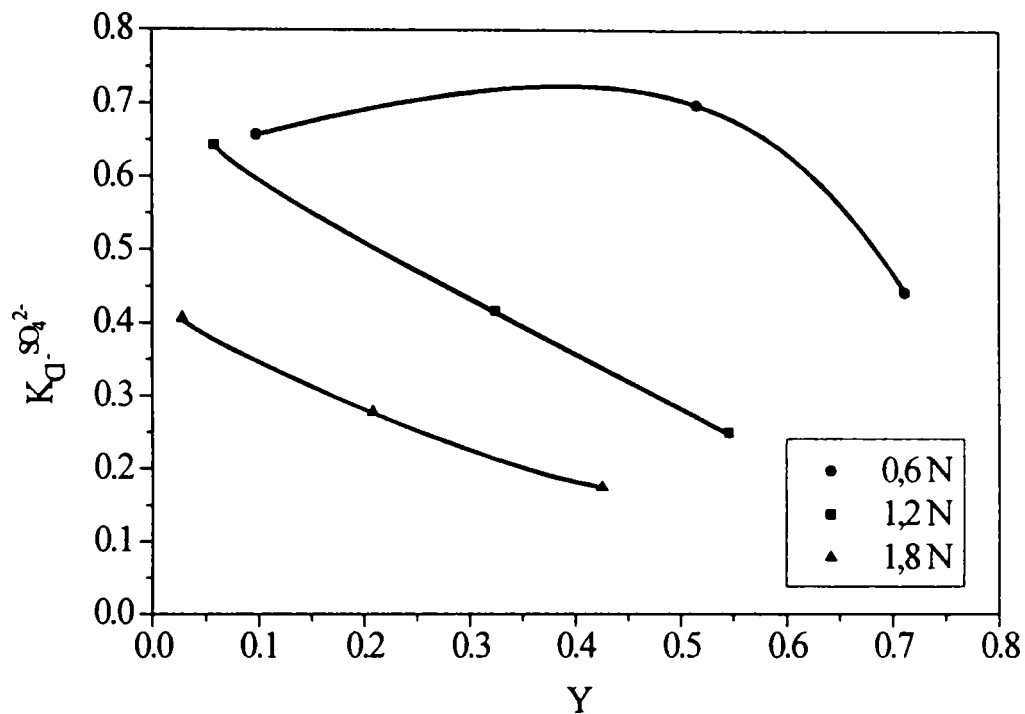


Figura 68. Dependența coeficientului de selectivitate de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 45°C și diferite concentrații ale soluției de epuizare [141].

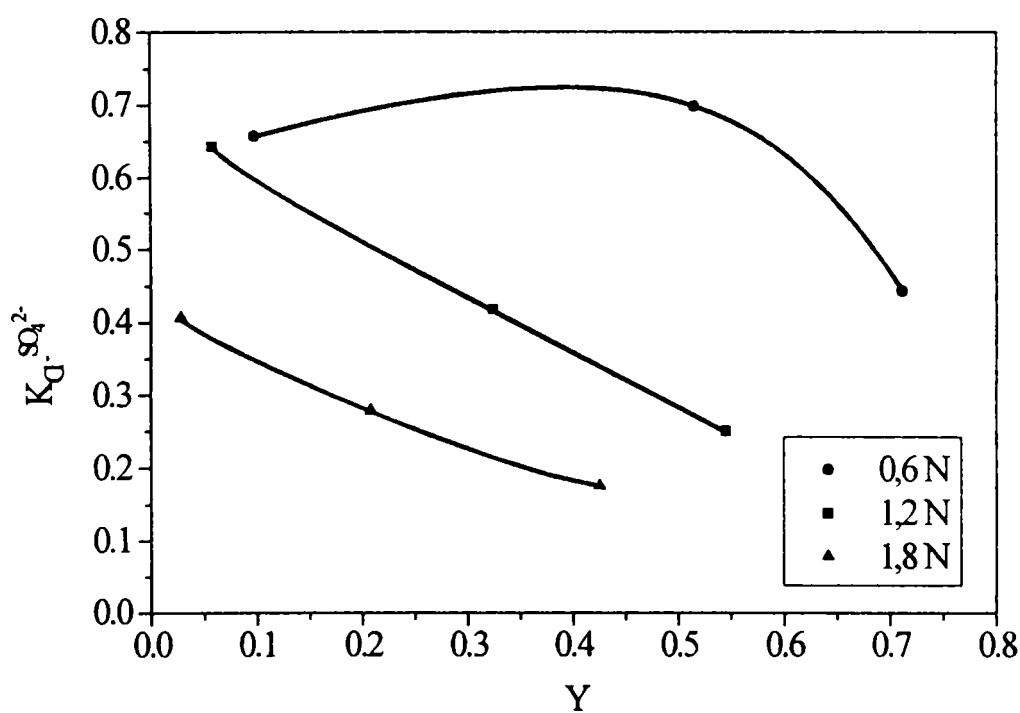


Figura 69. Dependența coeficientului de selectivitate de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, pentru anionitul de tip VIONIT AS 14, la 25°C și diferite concentrații ale soluției de epuizare.

Din datele experimentale, respectiv izotermele de schimb (care se plasează sub diagonala $Y = f(X)$), rezultă că schimbătorii studiați prezintă o selectivitate relativ scăzută față de ionul sulfat. Aceste date sunt în concordanță cu unele date din literatură [24].

Din datele obținute rezultă că factorul de separare este influențat pozitiv în mică măsură de creșterea fracției echivalente a ionului sulfat în soluția de epuizare, la ceilalți parametri constanți (temperatură, concentrație).

Odată cu mărirea temperaturii factorul de separare scade, ceea ce denotă o creștere a selectivității schimbătorilor de ioni studiați, pentru ceilalți parametri constanți (fracția echivalentă a ionului sulfat și concentrația totală).

Factorul de separare în cazul anioniților studiați depinde de concentrația totală a soluției de epuizare și anume crește odată cu mărirea acesteia, la ceilalți parametri constanți (temperatură și fracție echivalentă a ionului sulfat). Cu alte cuvinte, odată cu creșterea concentrației totale a soluției de epuizare scade selectivitatea față de ionul sulfat. Acest fapt este în concordanță cu unele date din literatură [90].

În cazul anioniților studiați (VIONIT AS – 14, KASTEL A101), factorii de separare au valori apropiate.

Din datele experimentale rezultă că, coeficientul de selectivitate pentru anioniții studiați depinde de fracția echivalentă a ionului sulfat în faza rășină, la ceilalți parametri constanți (concentrația totală a soluției de epuizare, temperatură). El scade odată cu mărirea fracției echivalente a ionului sulfat în faza rășină, respectiv selectivitatea față de ionul sulfat se micșorează.

Coeficientul de selectivitate este influențat de concentrația totală a soluției de epuizare. El se micșorează odată cu creșterea concentrației totale, la ceilalți parametri constanți (temperatura, fracția echivalentă a ionului sulfat în soluție). Valorile coeficienților de selectivitate pentru aceleași condiții, sunt mai mari în cazul anionitului de tip VIONIT AS-14 decât în cazul anionitului KASTEL A101. Acest lucru arată că anionitul VIONIT AS-14 este mai selectiv pentru ionul sulfat.

Datele experimentale obținute permit alegerea condițiilor optime ale procesului de schimb anionic și pot fi folosite în proiectarea tehnologică a fazei anionice a procesului tehnologic de demineralizare a apelor cu conținut de ioni de sulfat și clorură.

2.3. STUDII CINETICE ASUPRA SCHIMBULUI IONIC PE SCHIMBĂTORI ANIONICI

2.3.1. GENERALITĂȚI

În general, viteza de schimb ionic este determinată de difuzia ionilor în interiorul granulei de schimbător de ioni, dacă aceasta se desfășoară fără participarea coionilor, sau prin intermediul saltului ionilor de la o grupă funcțională la alta, are loc o micșorare a vitezei globale, fenomen care conduce la o micșorare a vitezei de difuzie către interiorul granulei de schimbător de ioni. Aceste procese se supun cineticii de gel [100].

Un rol important îl joacă și efectul Donnan, care se referă la reducerea concentrației coionilor în granula de schimbător de ioni. În acest caz difuzia în granulă este determinată de concentrația ridicată a contraionilor în soluția externă sau de realizarea unei combinații puțin disociate între contraion și grupa funcțională a schimbătorului de ioni [100]. Scăderea vitezei de schimb ionic are ca efect fenomenul de egalizare a concentrațiilor înainte de stabilirea echilibrului.

La baza studiilor întreprinse stă ecuația cinetică [102, 159]:

$$\ln(1-U) = k_1 c_0 t \quad (94)$$

unde:

- U - fracția atinsă din echilibru;
- k_1 - constanta de viteză;
- c_0 - concentrația inițială a soluției;
- t - timpul.

Fracția atinsă din echilibru se determină cu relația:

$$U = \frac{(c_{Cl^-})_\tau}{(c_{Cl^-})_\infty} \quad (95)$$

- unde: $(c_{Cl^-})_\tau$ - concentrația ionilor Cl^- la momentul τ ;
- $(c_{Cl^-})_\infty$ - concentrația ionilor Cl^- la echilibru.

O metodă de recunoaștere eficientă a mecanismului cinetic este așa-zisul **test întrerupt**: înainte ca sistemul să atingă starea de echilibru se întrerupe contactul dintre schimbătorul de ioni și soluție, iar după trecerea unui anumit timp fazele se contactează din nou; viteza instantanee de schimb va rămâne neschimbată la interfața peliculară, dar va crește la cinetica de gel [415-417].

Testul cu întrerupere nu oferă posibilitatea de a deosebi cinetica de gel de cea de amestec și nici pe cea peliculară de cinetica de natură chimică propriu-zisă a procesului, dar oferă date certe cu privire la deosebirile dintre fenomenele din prima categorie și cele din cea de a doua.

Cercetările experimentale efectuate se referă la cinetica schimbului ionic în sistemul $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$ și verificarea acesteia prin testul întrerupt.

2.3.2. STUDII CINETICE PENTRU SISTEMUL $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$

2.3.2.1. Modul de lucru

În cercetările efectuate s-au utilizat anioniți de tip WOFATIT SBW și de tip PUROLITE A 100. Aceștia au fost puși în contact cu o soluție de diferite concentrații a ionului sulfat la temperatura de 25°C (figura 70).

În soluția de epuizare s-a determinat concentrația ionului clorură folosind în acest scop un pCl-metru de tip OP-261. Pe baza rezultatelor obținute s-a calculat fracția atinsă din echilibru (U), la un moment dat.

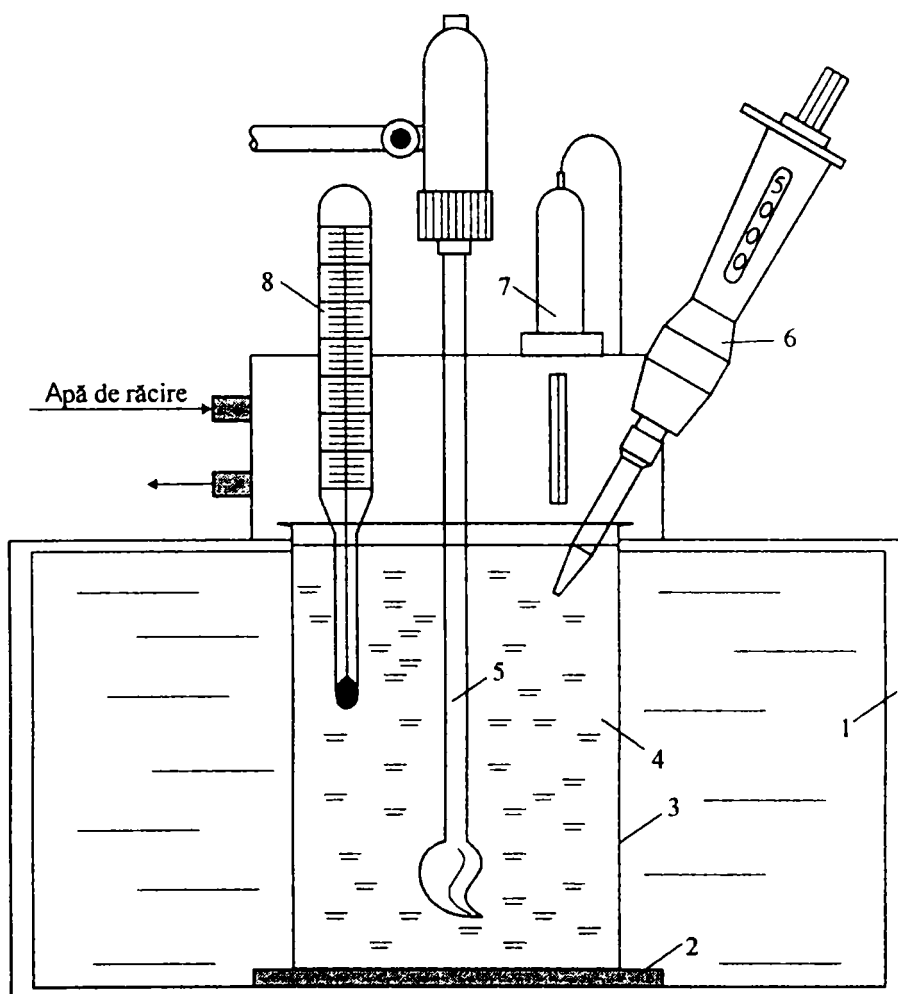


Figura 70. Schema instalației de laborator pentru studiul cinetic al schimbului ionic: 1-termostat; 2-suport textil; 3-pahar Berzelius; 4-soluție + anionit; 5-agitator; 6-pipetă automată; 7-termometru de contact; 8-termometru de control.

2.3.2.2. Determinări experimentale

Rezultatele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de schimb pe anioniții studiați sunt prezentate în tabelele 41-44 și figurile 71-74.

Tabelul 41. Date cinetice :WOFATIT SBW; $c_{SO_4^{2-}}^0 = 12 \text{ mval/dm}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$.

Nr. probei	τ , sec.	c_{ci} , mg/dm^3	c_{ci} , mval/dm^3	U
1.	0	0,346	0,01	0,00
2.	30	12,15	0,34	0,06
3.	60	24,30	0,68	0,12
4.	90	38,48	1,08	0,19
5.	120	50,64	1,43	0,25
6.	180	70,89	2,00	0,35
7.	240	91,14	2,57	0,45
8.	300	105,5	2,97	0,52
9.	420	129,5	3,65	0,64
10.	600	156,2	4,40	0,77
11.	900	182,3	5,14	0,90
12.	1200	196,7	5,53	0,97
13.	1800	202,5	5,70	1,0
14.	2400	202,5	5,70	1,0
15.	3000	202,5	5,70	1,0
16.	3600	202,5	5,70	1,0

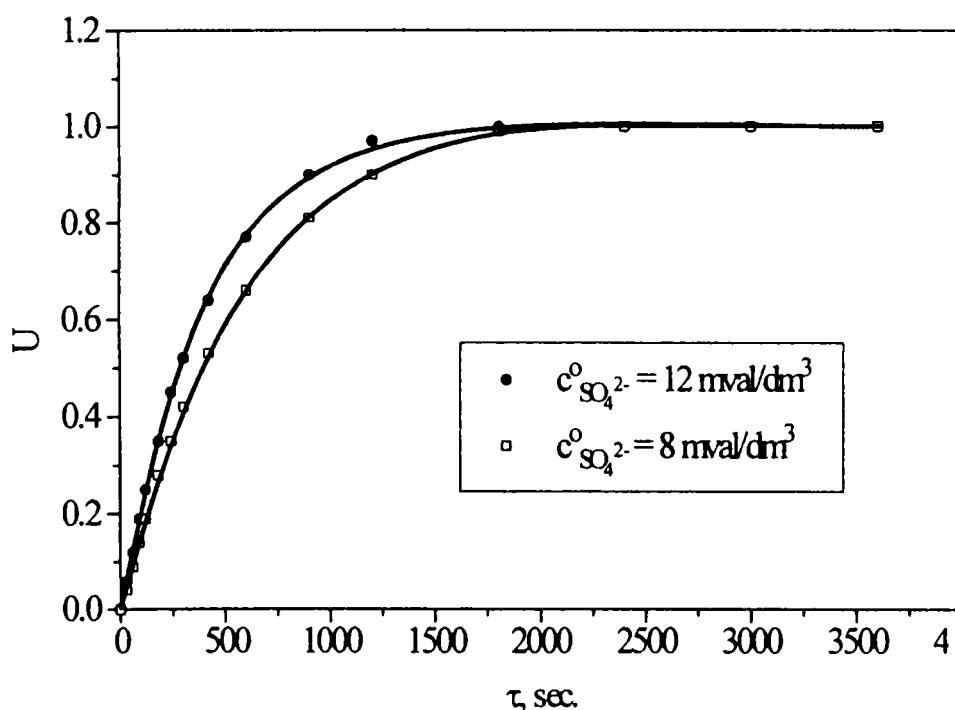


Figura 71. Dependența fracției atinse din echilibru de timp pentru anionitul de tip WOFATIT SBW, la 25°C și diferite concentrații ale ionului sulfat în soluția de epuizare.

Tabelul 42. Date cinetice :WOFATIT SBW; $c_{SO_4^{2-}}^o = 8\text{mval/dm}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$.

Nr. probei	τ , sec.	c_{Cl^-} , mg/dm^3	c_{Cl^-} , mval/dm^3	U
1.	0	0,277	0,01	0,00
2.	30	6,023	0,17	0,04
3.	60	13,59	0,38	0,09
4.	90	21,11	0,59	0,14
5.	120	28,68	0,81	0,19
6.	180	42,21	1,19	0,28
7.	240	52,82	1,49	0,35
8.	300	63,43	1,79	0,42
9.	420	79,95	2,25	0,53
10.	600	99,67	2,81	0,66
11.	900	122,1	3,44	0,81
12.	1200	135,9	3,83	0,90
13.	1800	149,2	4,20	0,99
14.	2400	150,8	4,25	1,00
15.	3000	150,8	4,25	1,00
16.	3600	150,8	4,25	1,00

Tabelul 43. Date cinetice: PUROLITE A100; $c_{SO_4^{2-}}^o = 12\text{mval/dm}^3$;

$t = 25^\circ\text{C}$.

Nr. probei	τ , sec.	c_{Cl^-} , mg/dm^3	c_{Cl^-} , mval/dm^3	U
1.	0	0,336	0,01	0,00
2.	30	8,848	0,25	0,03
3.	60	20,68	0,58	0,07
4.	90	35,44	1,00	0,12
5.	120	47,22	1,33	0,16
6.	180	67,69	1,91	0,23
7.	240	88,48	2,49	0,30
8.	300	103,4	2,91	0,35
9.	420	132,7	3,74	0,45
10.	600	168,4	4,74	0,57
11.	900	209,5	5,90	0,71
12.	1200	242,0	6,82	0,82
13.	1800	280,4	7,90	0,95
14.	2400	295,3	8,32	1,00
15.	3000	295,3	8,32	1,00
16.	3600	295,3	8,32	1,00

Tabelul 44. Date cinetice: PUROLITE A 100; $c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 8 \text{ mval/dm}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$.

Nr. probei	τ , sec.	c_{Cl^-} , mg/dm^3	c_{Cl^-} , mval/dm^3	U
1.	0	0,288	0,01	0,00
2.	30	4,104	0,12	0,02
3.	60	10,29	0,29	0,05
4.	90	18,50	0,52	0,09
5.	120	24,62	0,69	0,12
6.	180	34,91	0,98	0,17
7.	240	45,15	1,27	0,22
8.	300	55,43	1,56	0,27
9.	420	74,09	2,09	0,36
10.	600	94,34	2,66	0,46
11.	900	125,3	3,53	0,61
12.	1200	149,8	4,22	0,73
13.	1800	180,7	5,09	0,88
14.	2400	198,8	5,60	0,97
15.	3000	205,2	5,78	1,00
16.	3600	205,2	5,78	1,00

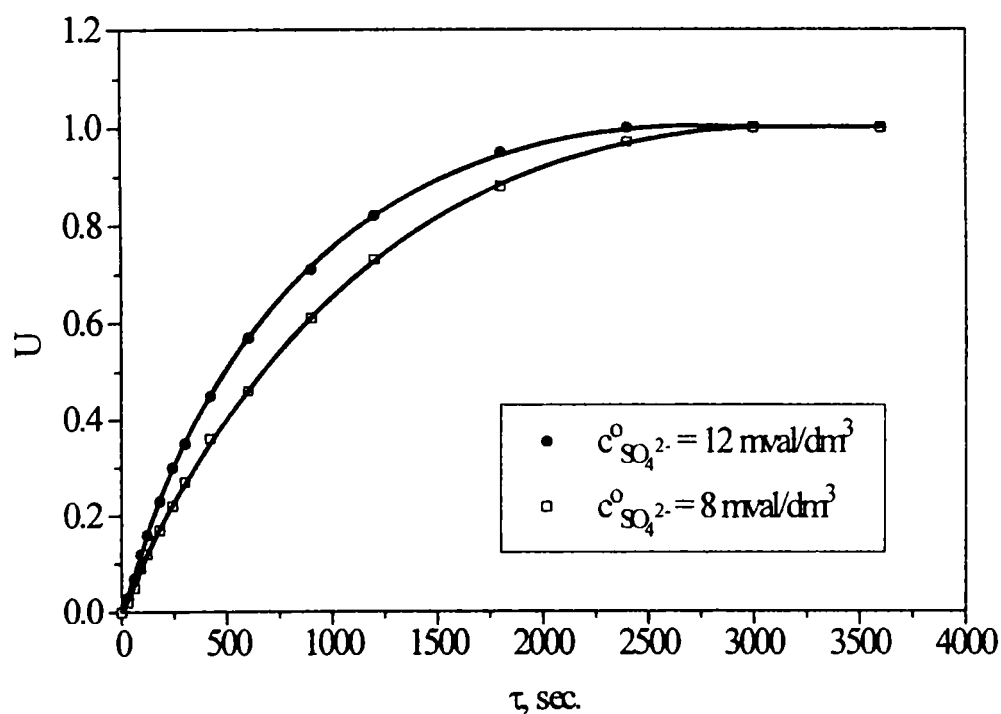


Figura 72. Dependența fracției atinse din echilibru de timp pentru anionitul de tip PUROLITE A 100, la 25°C și diferite concentrații ale ionului sulfat în soluția de epuizare.

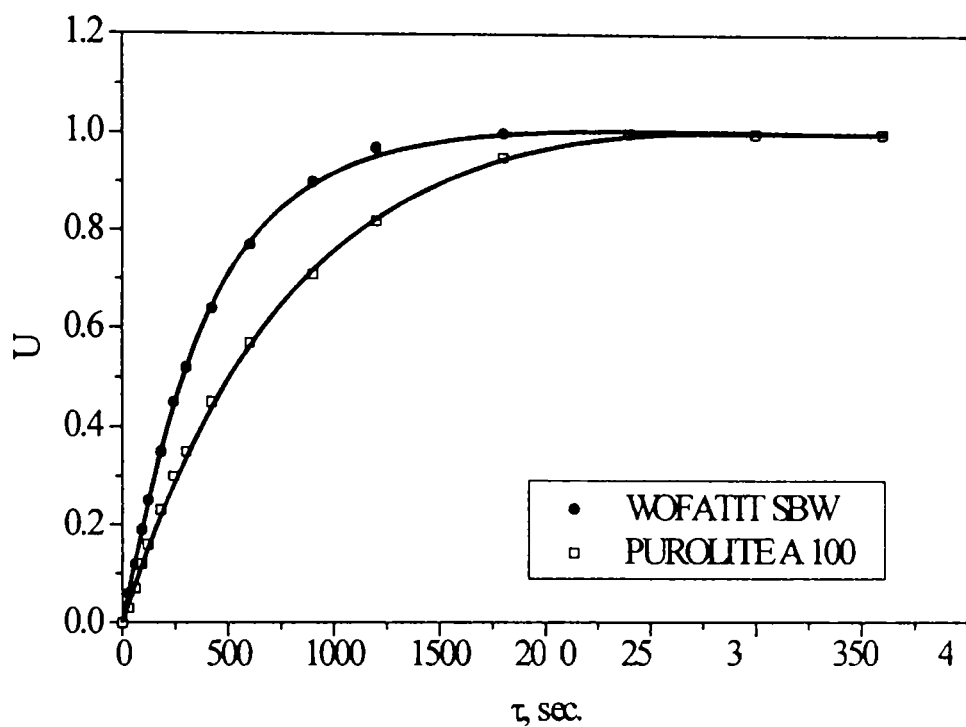


Figura 73. Dependența fracției atinse din echilibru de timp pentru anioniții studiați, la 25°C și o concentrație a ionului sulfat în soluția de epuizare de 12 mval/dm³.

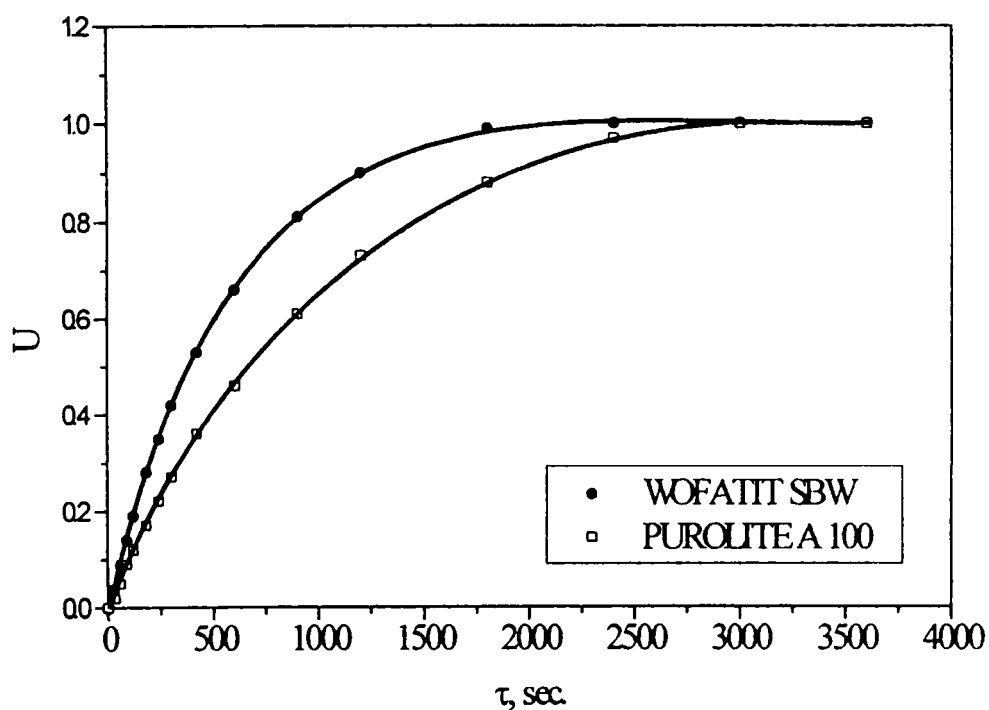


Figura 74. Dependența fracției atinse din echilibru de timp pentru anioniții studiați, la 25°C și o concentrație a ionului sulfat în soluția de epuizare de 8 mval/dm³.

Din datele experimentale rezultă că viteza procesului de schimb ionic pe anioniții studiați crește odată cu mărirea concentrației inițiale a ionului sulfat din soluție.

Viteza procesului de schimb depinde de natura anionitului. Ea crește cu mărirea bazicității anionitului. În cazul studiat, viteza procesului de schimb ionic este mai mare în cazul anionitului de tip WOFATIT SBW decât în cazul anionitului PUROLITE A 100.

2.3.3. VERIFICAREA CINETICII DE SCHIMB PENTRU SISTEMUL Cl/SO_4^{2-} PRIN TESTUL ÎNTRERUPT

2.3.3.1. Modul de lucru

Pentru realizarea testului **întrerupt** suprafața interioară a paharului Berzelius, se separă de soluția cu anionit prin intermediul unei plase sintetice fine (figura 75).

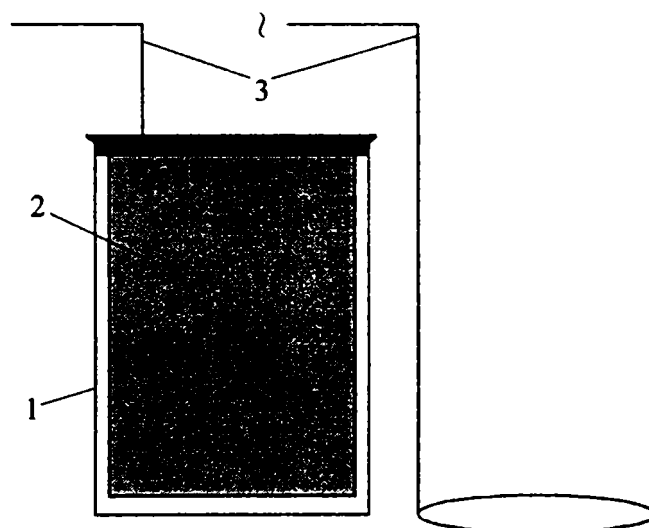


Figura 75. Schema instalației pentru realizarea testului **întrerupt**.

1-pahar Berzelius; 2-plasă sintetică; 3-inel de sîrmă cu tijă de fixare.

Întreruperea testului se realizează practic astfel:

- oprirea agitării;
- scoaterea din pahar a plasei sintetice în interiorul căreia se află anionitul luat în studiu, realizînd astfel separarea anionitului de soluția cu care era în contact;
- îndepărtarea filmului care înconjoară granulele de anionit prin adsorbție pe hîrtie de filtru;
- după 20 minute, anionitul se reitroduce în soluție și experimentul cinetic continuă încă 40 minute.

Pentru realizarea testului **întrerupt**, pentru fiecare anionit, se repetă experiențele cinetice pentru o concentrație inițială a ionului SO_4^{2-} în soluție de 12 mval/dm^3 , descris mai sus, cu deosebirea că la timpul $\tau = 240 \text{ sec.}$ se realizează întreruperea testului timp de 20 min.

2.3.3.2. Determinări experimentale

Rezultatele experimentale și de calcul obținute în cazul testului întrerupt sunt prezentate în tabelele 45 și 46, respectiv figurile 76 și 77.

Tabelul 45. Date cinetice :WOFATIT SBW; $c_{SO_4^{2-}}^o = 12 \text{ mval/dm}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$; testul întrerupt.

Nr. probei	τ , sec.	c_{ci}^- , mg/dm^3	c_{ci}^- , mval/dm^3	U
1.	0	0,357	0,01	0,00
2.	30	12,05	0,34	0,06
3.	60	24,04	0,68	0,12
4.	90	38,06	1,07	0,19
5.	120	50,10	1,41	0,25
6.	180	70,36	1,98	0,35
7.	240	90,08	2,54	0,45
8.	300	102,3	2,88	0,51
9.	420	124,2	3,50	0,62
10.	600	152,4	4,29	0,76
11.	900	178,6	5,03	0,89
12.	1200	192,4	5,42	0,96
13.	1800	200,4	5,65	1,00
14.	2400	200,4	5,65	1,00
15.	3000	200,4	5,65	1,00
16.	3600	200,4	5,65	1,00

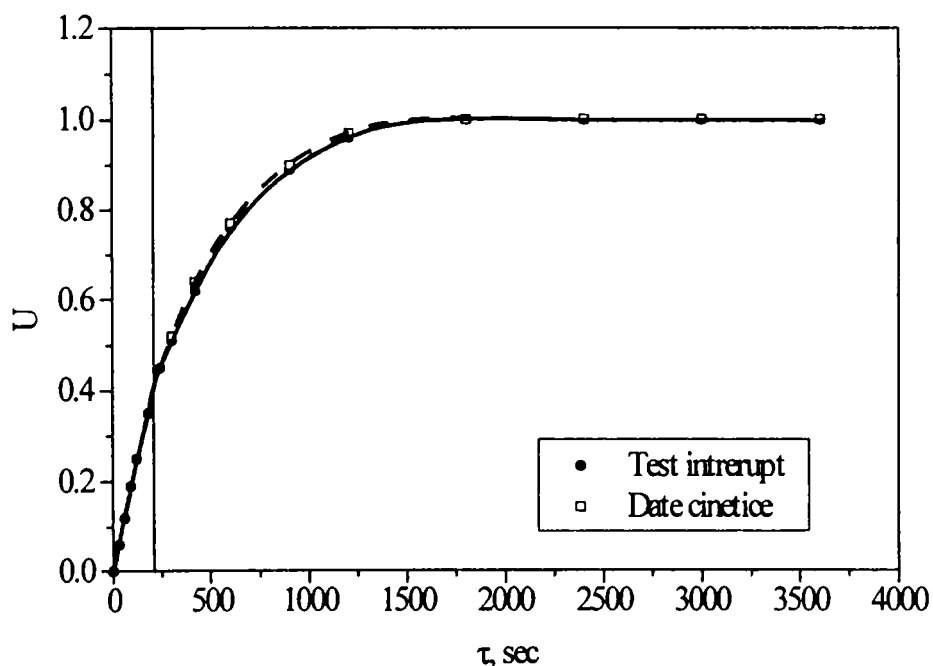


Figura 76. Dependența fracției atinse din echilibru de timp pentru anionitul de tip WOFATIT SBW, la 25°C și concentrația ionului sulfat în soluția de epuizare 12 mval/dm^3 [418].

Tabelul 46. Date cinetice :PUROLITE A100; $c_{SO_4^{2-}}^o = 12 \text{ mval/dm}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$;

testul întrerupt.

Nr. probei	τ , sec.	c_{ci} , mg/dm^3	c_{ci} , mval/dm^3	U
1.	0	0,341	0,01	0,00
2.	30	8,795	0,25	0,03
3.	60	20,57	0,58	0,07
4.	90	35,23	0,99	0,12
5.	120	47,01	1,32	0,16
6.	180	67,69	1,91	0,23
7.	240	87,95	2,48	0,30
8.	300	108,7	3,06	0,37
9.	420	143,9	4,05	0,49
10.	600	182,3	5,14	0,62
11.	900	220,1	6,20	0,75
12.	1200	243,6	6,82	0,83
13.	1800	276,1	7,78	0,94
14.	2400	293,7	8,27	1,00
15.	3000	293,7	8,27	1,00
16.	3600	293,7	8,27	1,00

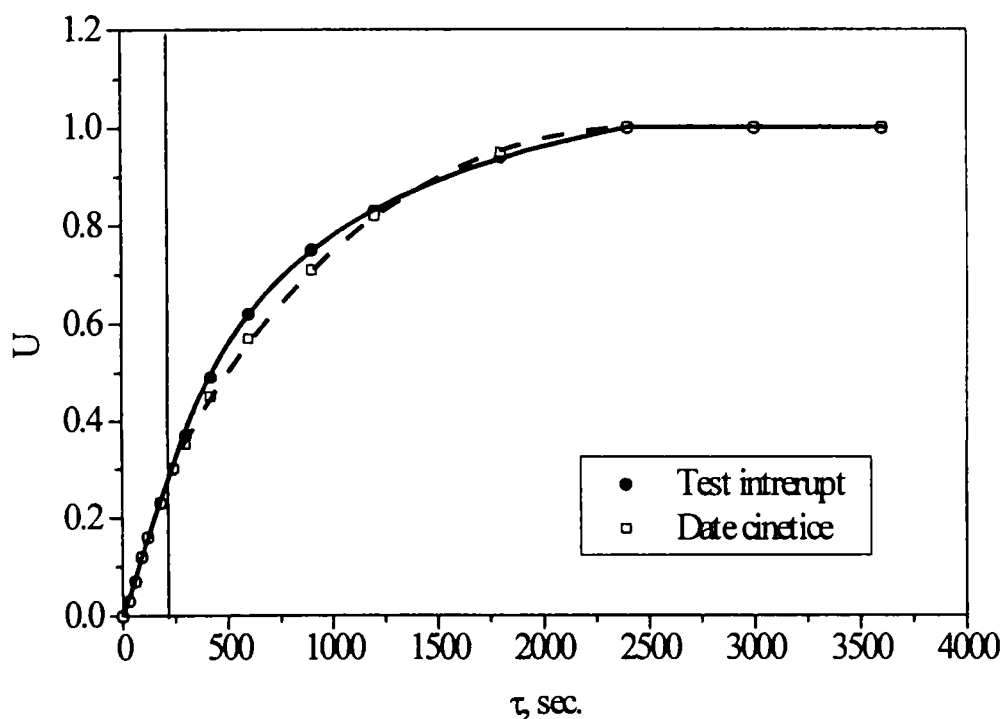


Figura 77. Dependența fracției atinse din echilibru de timp pentru anionitul de tip PUROLITE A 100, la 25°C și concentrația ionului sulfat în soluția de epuizare 12 mval/dm^3 [418].

Analizând curbele cinetice obținute în cazul **testului întrerupt** se constată următoarele:

- curba cinetică obținută pentru anionitul de tip WOFATIT SBW nu prezintă o modificare semnificativă de alură după momentul întreruperii, fapt pe baza căruia se poate trage concluzia că treapta determinantă de viteză a procesului de schimb ionic Cl^-/SO_4^{2-} la care participă anionitul puternic bazic cu structură de gel, este difuzia în film;

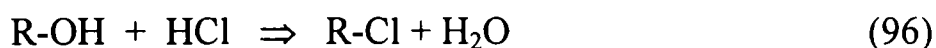
- curba cinetică obținută în cazul **testului întrerupt** pentru anionitul de tip PUROLITE A100, prezintă o viteză de creștere a lui "U" mai accentuată în momentul imediat următor întreruperii testului, fapt pe baza căruia se poate trage concluzia că treapta determinantă de viteză a procesului de schimb ionic Cl^-/SO_4^{2-} la care participă anionitul slab bazic, cu structură macroporoasă, este difuzia în particulă.

2.4. STUDIUL PROCESELUI DE SCHIMB IONIC ÎNSOȚIT DE NEUTRALIZARE PE SCHIMBĂTORI ANIONICI

2.4.1. GENERALITĂȚI

Treapta anionică a unei scheme de demineralizare a apei poate determina un schimb ionic însoțit de neutralizare și deci un proces de schimb ireversibil.

Procesul de schimb ionic are loc conform reacției:



Pentru analizarea unui astfel de proces din multitudinea de modele prezentate în literatura de specialitate am ales modelul bazat pe teoria talerelor [419].

Teoria clasică se bazează pe noțiunea "*talerului teoretic*". În acest sens înălțimea unui taler este grosimea unui strat, astfel încât soluția care iese de pe taler este în echilibru cu concentrația medie a solutului în faza staționară.

Pentru zona de schimb din procesul de schimb ionic, înălțimea unității de transfer se determină cu relația [420]:

$$HUT = \frac{z_E}{NUT} \quad (97)$$

unde: HUT - înălțimea unității de transfer;

z_E - înălțimea zonei de schimb;

NUT - numărul unităților de transfer.

Pentru calculul lui z_E se utilizează relația [419]:

$$z_E = L(\theta_S^* - \theta_E^*) \quad (98)$$

unde: θ_S^* - timp redus prin timpul stoechiometric, corespunzând la

$$c_S = 0,95c_0;$$

θ_E^* - timp redus prin timpul stoechiometric, corespunzând la

$$c_E = 0,05 c_0.$$

Calculul NUT pornește de la ecuația bilanțului de materiale pentru un taler și este dat de relația [419]:

$$NUT = \frac{k_f \cdot a \cdot A \cdot z_E}{U_S} = \frac{k}{k-1} \ln \left[\left(\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \right) \right] - \ln \left[\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \right] \quad (99)$$

unde: k_f - coeficientul de transfer în film;

A - secțiunea coloanei;

U_S - debitul soluției;

k - coeficientul de departajare între faza staționară și faza mobilă;

a - suprafața specifică a particulei;

c_0 - concentrația inițială a soluției de epuizare.

Pentru $c_1 = 0,05 c_0$ și $c_2 = 0,95 c_0$, avem:

$$NUT = \frac{k}{k-1} \ln 19^2 - \ln 19 \quad (100)$$

Dacă se pleacă de la relația:

$$NUT = \frac{k}{k-1} \ln \left[\left(\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2} \right) \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \right] \quad (101)$$

se obține:

$$NUT = \frac{k}{k-1} \ln 19^2 \quad (102)$$

Procesul de schimb ionic însoțit de neutralizare poate fi considerat un proces cu izotermă ireversibilă și în acest caz:

$$k = \infty$$

Ecuațiile (100) și (102) devin:

$$NUT = 2,98 \quad (103)$$

respectiv:

$$NUT = 5,88 \quad (104)$$

Cu ajutorul acestor relații și a datelor experimentale se calculează înălțimea zonei de schimb.

2.4.2. MODUL DE LUCRU

Pentru determinarea parametrilor modelului am utilizat 10 cm³ din cei doi anioniți, unul de tip VIONIT AT-1 și unul de tip DUOLITE A 102 D, în forma ionică OH⁻, soluția de epuizare fiind HCl de diferite concentrații.

Pentru trasarea curbei de epuizare în efluent s-a urmărit scăpările în ionii Cl⁻, determinate cu ajutorul unui pCl-metru de tip OP-261. Din curbele de epuizare s-au determinat timpii stoechiometrici și s-au calculat timpii reduși.

2.4.3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Rezultatele experimentale privind scăpările ionice pentru anioniții studiați, sunt prezentate în tabelele 47 și 48 și figurile 78-87.

Tabelul 47. Rezultate experimentale pentru anionitul de tip VIONIT AT-1.

Nr. probă	Vol. inf. cm ³	Timp min.	Scăparea ionică mvalCl/dm ³		Vol. inf. cm ³	Timp min.	Scăparea ionică mvalCl/dm ³		
			HCl 0,002N	HCl 0,005N			HCl 0,01N	HCl 0,02N	HCl 0,05N
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	60	4	0,05	0,05	30	2	0,05	0,05	0,05
2.	120	8	0,05	0,05	60	4	0,05	0,05	0,05
3.	180	12	0,05	0,05	90	6	0,05	0,05	5,0
4.	240	16	0,05	0,05	120	8	0,05	0,05	50,00
5.	300	20	0,05	0,05	150	10	0,05	0,05	50,00
6.	360	24	0,05	0,05	180	12	0,05	2,00	50,00
7.	420	28	0,05	0,05	210	14	0,05	15,00	50,00
8.	480	32	0,05	0,05	240	16	0,05	20,00	50,00
9.	540	36	0,05	0,05	270	18	0,05	20,00	50,00
10.	600	40	0,05	0,05	300	20	0,05	20,00	50,00
11.	660	44	0,05	0,05	330	22	0,05	20,00	50,00
12.	720	48	0,05	0,05	360	24	0,05	20,00	50,00
13.	780	52	0,05	0,05	390	26	0,05	20,00	50,00
14.	840	56	0,05	0,05	420	28	0,05	20,00	50,00
15.	900	60	0,05	0,05	450	30	0,05		
16.	960	64	0,05	0,05	480	32	0,05		
17.	1020	68	0,05	0,05	510	34	0,05		
18.	1060	72	0,05	0,05	540	36	0,05		
19.	1140	76	0,05	0,05	570	38	0,40		
20.	1200	80	0,05	0,25	600	40	2,00		
21.	1260	84	0,05	1,60	630	42	2,00		
22.	1320	88	0,05	2,50	660	44	4,50		
23.	1380	92	0,05	3,75	690	46	6,20		
24.	1440	96	0,05	5,00	720	48	7,20		
25.	1500	100	0,05	5,00	750	50	8,60		
26.	1560	104	0,05	5,00	780	52	9,90		
27.	1620	108	0,15	5,00	810	54	10,00		
28.	1680	112	0,63	5,00	840	56	10,00		
29.	1740	116	1,07	5,00	870	58	10,00		
30.	1800	120	1,60	5,00	900	60	10,00		

Tabelul 47. Continuare.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
31.	1860	124	1,75	5,00	930	62	10,00		
32.	1920	128	1,95	5,00	960	64	10,00		
33.	1980	132	2,00	5,00	990	66	10,00		
34.	2040	136	2,00						
35.	2100	140	2,00						
36.	2160	144	2,00						
37.	2220	148	2,00						
38.	2280	152	2,00						
39.	2340	156	2,00						
40.	2400	160	2,00						
41.	2460	164	2,00						
42.	2520	168	2,00						
43.	2580	172	2,00						

Tabelul 48. Rezultate experimentale pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D.

Nr. probă	Vol. inf. cm ³	Timp min.	Scăparea ionică mval Cl ⁻ /dm ³		Vol. inf. cm ³	Timp min.	Scăparea ionică mval Cl ⁻ /dm ³		
			HCl 0,002N	HCl 0,005N			HCl 0,01N	HCl 0,01N	HCl 0,05N
1.	60	4	0,05	0,05	30	2	0,05	0,05	0,05
2.	120	8	0,05	0,05	60	4	0,05	0,05	0,05
3.	180	12	0,05	0,05	90	6	0,05	0,05	0,25
4.	240	16	0,05	0,05	120	8	0,05	0,05	0,50
5.	300	20	0,05	0,05	150	10	0,05	0,05	5,00
6.	360	24	0,05	0,05	180	12	0,05	0,05	50,00
7.	420	28	0,05	0,05	210	14	0,05	0,05	50,00
8.	480	32	0,05	0,05	240	16	0,05	0,05	50,00
9.	540	36	0,05	0,05	270	18	0,05	0,05	
10.	600	40	0,05	0,05	300	20	0,05	0,05	
11.	660	44	0,05	0,05	330	22	1,00	0,05	
12.	720	48	0,05	0,05	360	24	5,00	0,80	
13.	780	52	0,05	0,05	390	26	9,00	4,20	
14.	840	56	0,05	0,05	420	28	10,00	15,00	
15.	900	60	0,05	0,05	450	30	10,00	20,00	
16.	960	64	0,05	0,05	480	32	10,00	20,00	
17.	1020	68	0,05	0,05	510	34	10,00	20,00	
18.	1080	72	0,05	0,05	540	36	10,00	20,00	
19.	1140	76	0,05	0,05	570	38	10,00	20,00	
20.	1200	80	0,05	0,05	600	40	10,00	20,00	
21.	1260	84	0,05	0,21					
22.	1320	88	0,05	1,40					
23.	1380	92	0,05	2,75					
24.	1440	96	0,05	4,60					
25.	1500	100	0,05	5,00					

Tabelul 48. Continuare.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
26.	1560	104	0,05	5,00					
27.	1620	108	0,05	5,00					
28.	1680	112	0,05	5,00					
29.	1740	116	0,05	5,00					
30.	1800	120	0,05	5,00					
31.	1860	124	0,05	5,00					
32.	1920	128	0,05	5,00					
33.	1980	132	0,05	5,00					
34.	2040	136	0,80						
35.	2100	140	1,12						
36.	2160	144	1,62						
37.	2220	148	2,00						
38.	2280	152	2,00						
39.	2340	156	2,00						
40.	2400	160	2,00						
41.	2460	164	2,00						
42.	2520	168	2,00						
43.	2580	172	2,00						

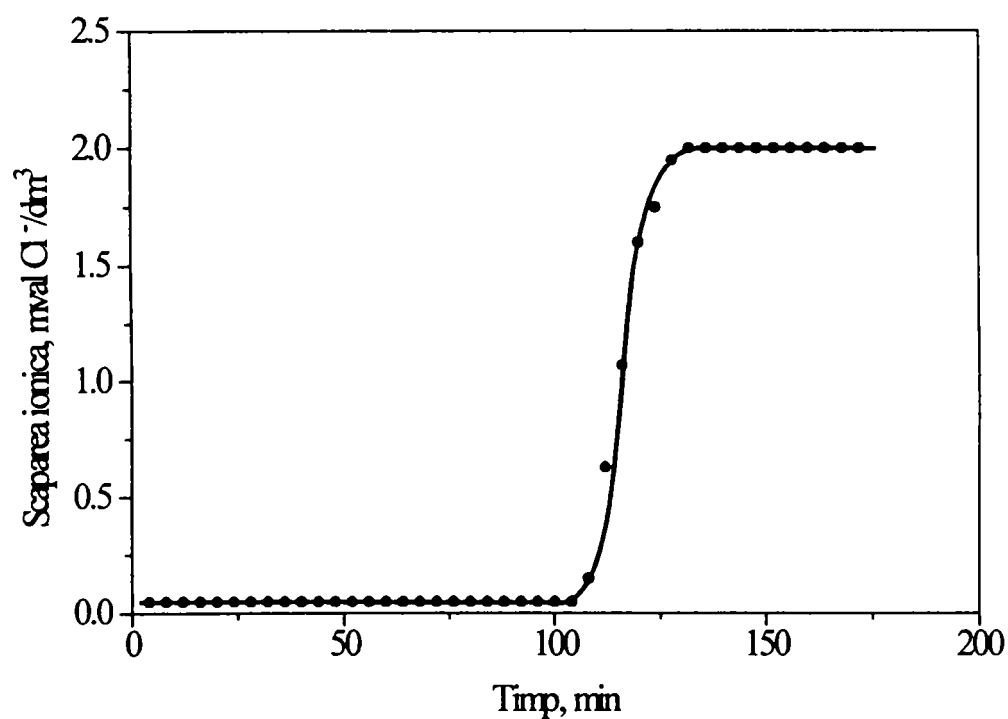


Figura 78. Curba de epuizare pentru anionitul de tip VIONIT AT 1 la o concentrație a acidului de epuizare de 0,002 N.

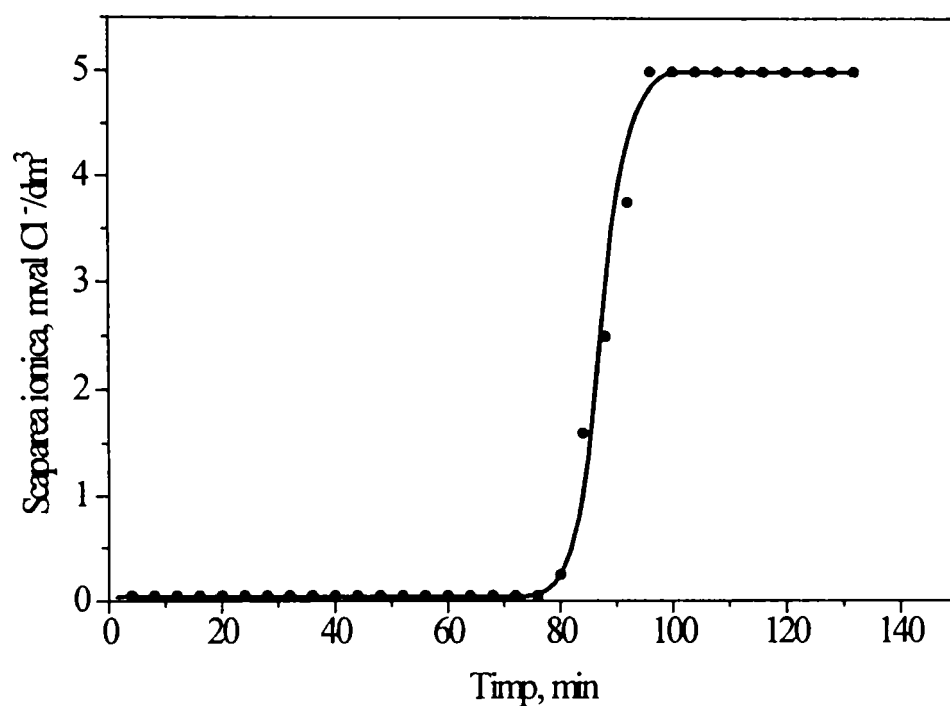


Figura 79. Curba de epuizare pentru anionitul de tip VIONIT AT 1 la o concentrație a acidului de epuizare de 0,005 N.

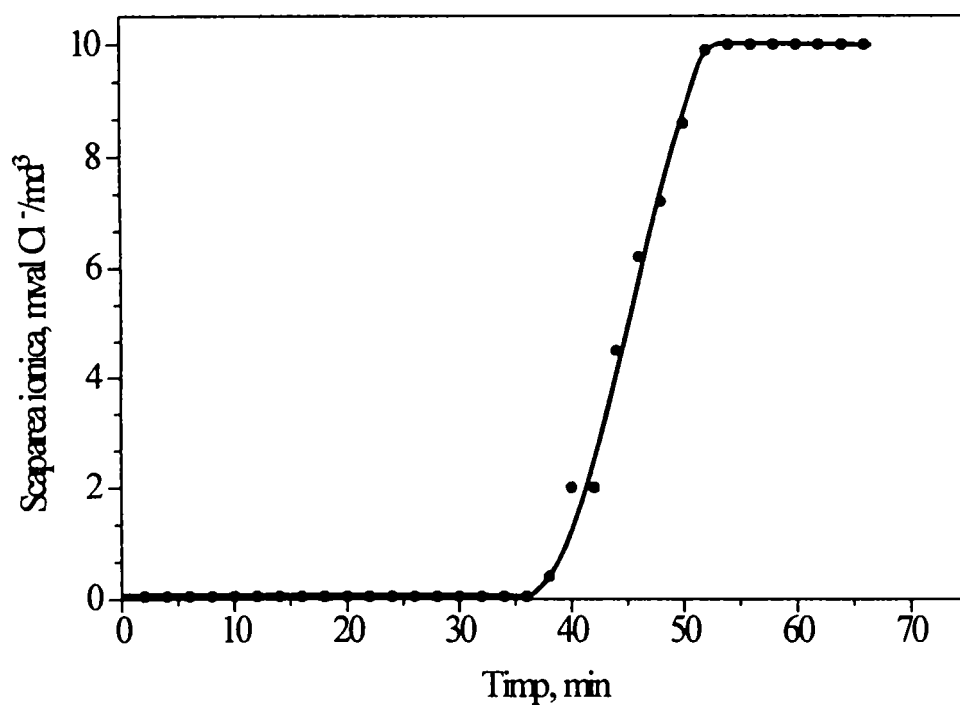


Figura 80. Curba de epuizare pentru anionitul de tip VIONIT AT 1 la o concentrație a acidului de epuizare de 0,01 N.

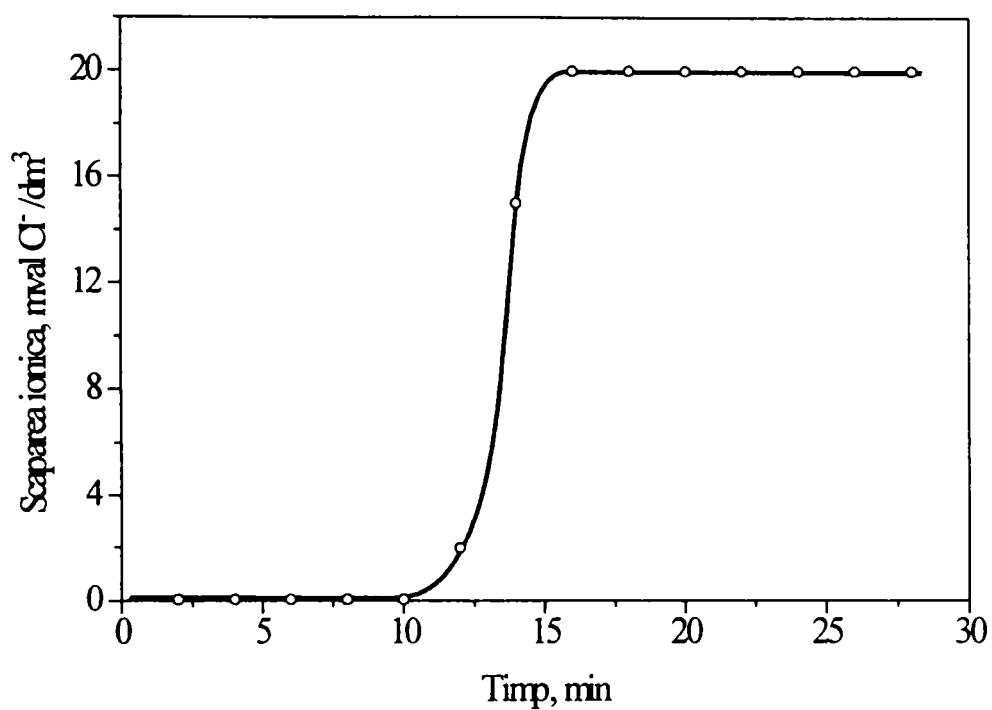


Figura 81. Curba de epuizare pentru anionitul de tip VIONIT AT 1 la o concentrație a acidului de epuizare de 0,02 N.

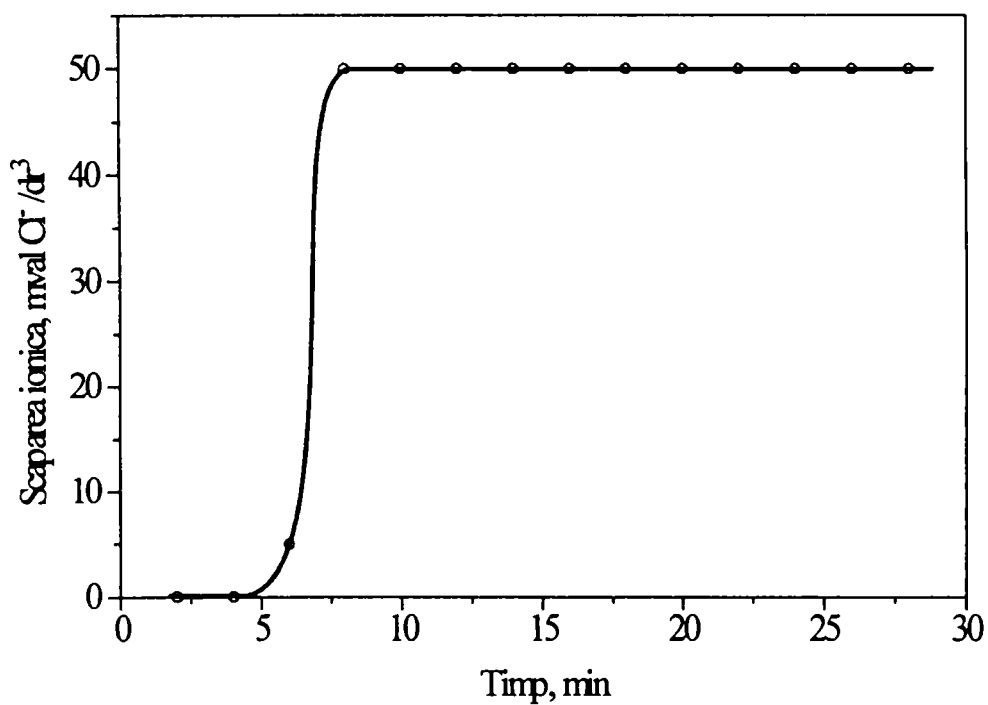


Figura 82. Curba de epuizare pentru anionitul de tip VIONIT AT 1 la o concentrație a acidului de epuizare de 0,05 N.

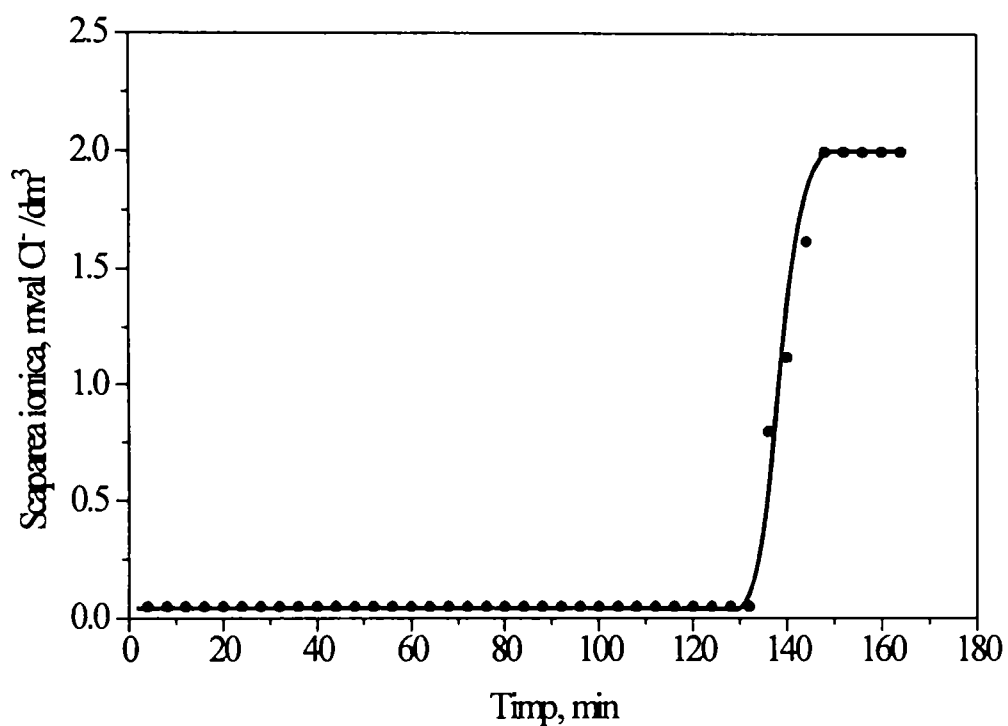


Figura 83. Curba de epuizare pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D la o concentrație a acidului de epuizare de 0,002 N.

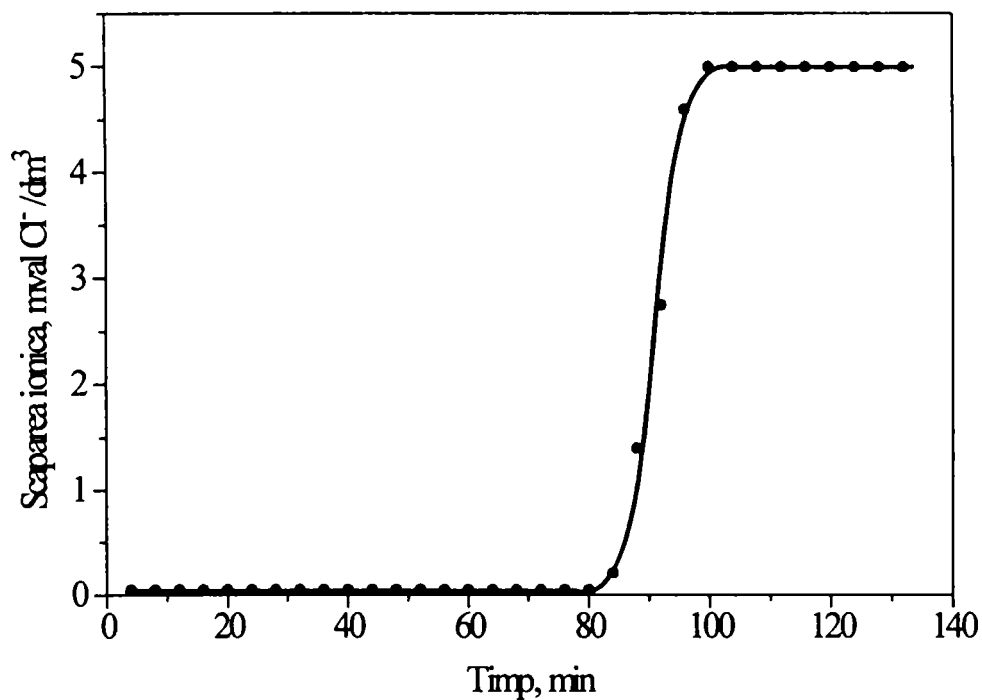


Figura 84. Curba de epuizare pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D la o concentrație a acidului de epuizare de 0,005 N.

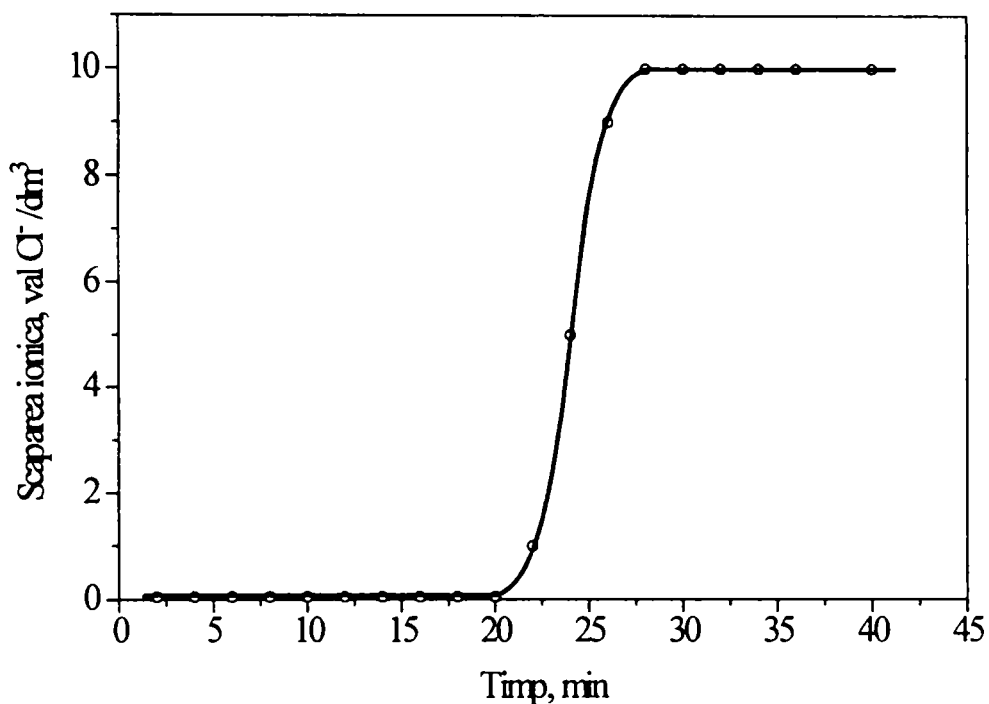


Figura 85. Curba de epuizare pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D la o concentrație a acidului de epuizare de 0,01 N.

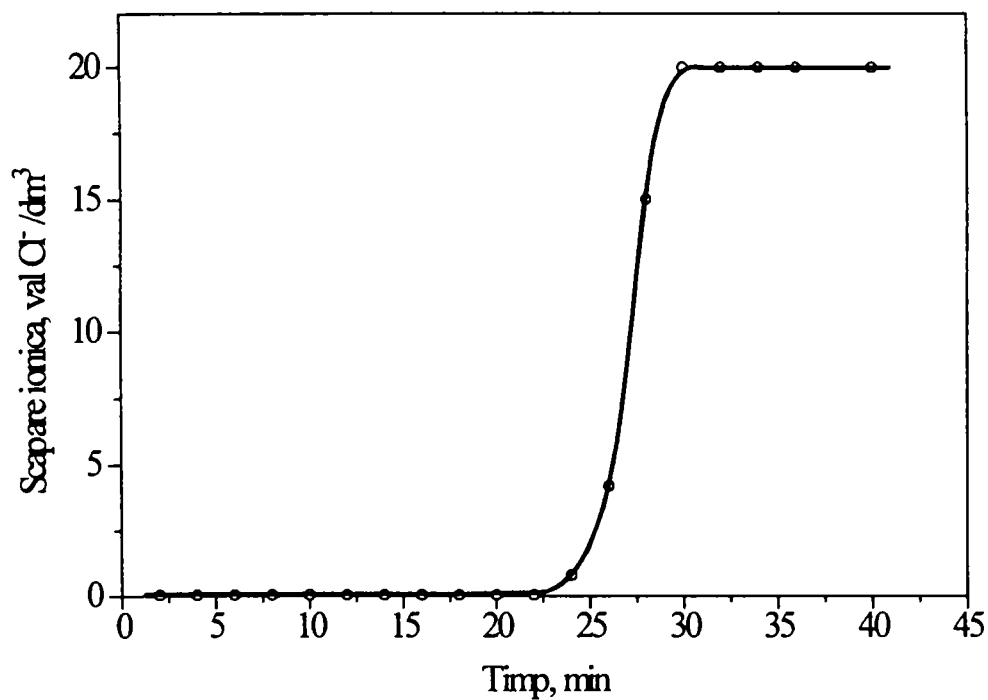


Figura 86. Curba de epuizare pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D la o concentrație a acidului de epuizare de 0,02 N.

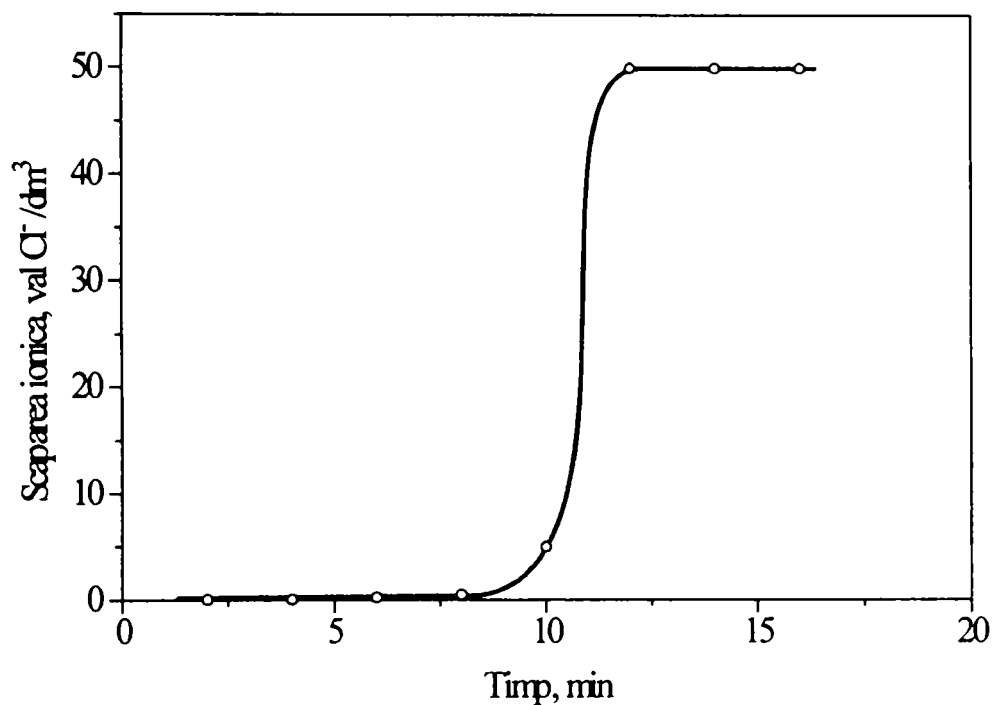


Figura 87. Curba de epuizare pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D la o concentrație a acidului de epuizare de 0,05 N.

Din datele prezentate alura curbelor de epuizare este asemănătoare pentru toate concentrațiile inițiale ale soluției de epuizare și pentru tipurile de anioniți studiați. De asemenea alura curbelor de epuizare este tipică pentru răspunsul la un semnal treaptă.

Pe baza datelor experimentale și a curbelor de epuizare s-au calculat parametrii modelului (timpul stoichiometric, timpii reduși și înălțimea zonei de schimb), pentru anioniții luați în studiu.

Rezultatele obținute sunt redate în tabelele 49 și 50.

Tabelul 49. Parametrii modelului pentru anionitul de tip VIONIT A-1.

Nr. crt	Debit ml/min.	$c_0 \cdot 10^2$ val/l	d_p cm	t_{st} min.	$\theta_S^* - \theta_E^*$	Z_E
1	15	0,2	0,06	122	0,100	1,000
2.	15	0,5	0,06	88	0,080	0,800
3.	15	1,0	0,06	49	0,071	0,710
4.	15	2,0	0,06	13	0,0384	0,384
5.	15	5,0	0,06	6,3	0,0238	0,238

Tabelul 50. Parametrii modelului pentru anionitul de tip DUOLITE A102 D.

Nr. crt.	Debit ml/min	$c_o \cdot 10^2$ val/l	d_p cm	t_{st} min	$\theta_S^* - \theta_E^*$	z_E cm
1.	15	0,2	0,065	138	0,1231	1,231
2.	15	0,5	0,065	92,5	0,0756	0,756
3.	15	0,1	0,065	25,0	0,0600	0,600
4.	15	2,0	0,065	28,0	0,0500	0,500
5.	15	5,0	0,065	10,2	0,0392	0,392

Pe baza datelor obținute s-au calculat înălțimile unității de transfer pentru anioniții studiați în funcție de concentrația inițială a influentului.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 51 și 52.

Tabelul 51. Înălțimea unității de transfer pentru anionitul de tip VIONIT AT-1.

Nr. crt.	Debit ml/min	$c_o \cdot 10^2$ val/l	HUT ₍₉₉₎ cm	HUT ₍₁₀₁₎ cm
1	15	0,2	0,340	0,170
2.	15	0,5	0,272	0,136
3.	15	1,0	0,241	0,120
4.	15	2,0	0,130	0,065
5.	15	5,0	0,080	0,040

Tabelul 52. Înălțimea unității de transfer pentru anionitul de tip DUOLITE A 102 D.

Nr. crt.	Debit ml/min	$c_o \cdot 10^2$ val/l	HUT _(171') cm	HUT _(173') cm
1	15	0,2	0,418	0,209
2.	15	0,5	0,257	0,128
3.	15	1,0	0,204	0,102
4.	15	2,0	0,170	0,085
5.	15	5,0	0,134	0,067

Pe baza acestor date s-au stabilit pentru înălțimea unității de transfer relațiile de corelare în funcție de concentrația inițială a influentului:

pentru anionitul de tip VIONIT AT-1:

$$HUT_{(171')} = - 0,0876 - 0,0421 \ln c_o, \quad r = 0,98901$$

$$HUT_{(173')} = - 0,175 - 0,0842 \ln c_o \quad r = 0,9840$$

pentru anionitul de tip DUOLITE A102 D:

$$\text{HUT}_{(171')} = - 0,0755 - 0,0421 \ln c_o \quad r = 0,9880$$

$$\text{HUT}_{(173')} = - 0,1514 - 0,0842 \ln c_o \quad r = 0,9898$$

Din aceste date rezultă că înălțimea zonei de transfer scade odată cu creșterea concentrației inițiale a influentului.

Datele obținute și relațiile stabilite pot fi folosite pentru proiectarea fazei de schimb anionic dintr-un proces de demineralizare a apei, luând în considerare concentrația inițială a influentului.

CAPITOLUL IV.

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE TRATARE A UNEI APE DE SUPRAFAȚĂ ÎN VEDEREA OBTINERII APEI DE PROCES

Cercetările experimentale au urmărit, pe de o parte, obținerea unui nou coagulant anorganic complex, iar pe de altă parte, stabilirea condițiilor optime de coagulare, ca fază importantă a procesului global de obținere a apei de proces. De asemenea s-au stabilit condițiile optime ale fazei de adsorbție, respectiv elaborarea și verificarea unei scheme de demineralizare a apei de suprafață.

1. TRATAREA PRIN COAGULARE

1.1. OBTINEREA UNUI COAGULANT ANORGANIC COMPLEX

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea condițiilor optime de obținere a coagulantului anorganic complex, ALFERSIGIL, din argilă prin extracție cu acid clorhidric.

1.1.1. MODUL DE LUCRU

Caracteristicile argilei folosite sunt redate în tabelul 53.

Tabelul 53. Caracteristicile fizico-chimice ale argilei.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Pierderi la calcinare
%	%	%	%	%	%	%	%
55,39	28,55	3,72	0,53	0,53	1,52	0,76	9,72

Argila măcinată, necalcinată și calcinată a fost supusă extracției cu soluții de acid clorhidric de diferite concentrații, la diferite rapoarte acid/argilă, diferiți timpi ai procesului și la extracții repetate.

În extract a fost determinată concentrația ionilor activi (Fe și Al), conform STAS 8634-70, respectiv 6326-61.

1.1.2. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE [421]

Cercetările experimentale au urmărit influența diferiților parametri (raportul HCl/argilă, timp de extracție, concentrația acidului, număr de extracții, temperatura de calcinare) asupra conținutului ionilor activi (Al și Fe) în extractul obținut la prelucrarea argilei necalcinate și calcinate.

1.1.2.1. Argilă necalcinată

Rezultatele experimentale privind influența concentrației acidului clorhidric asupra concentrației ionilor activi din extract, respectiv asupra gradului de extracție a acestora, la diferite rapoarte acid/argilă sunt prezentate în tabelul 54.

Tabelul 54. Dependența concentrației ionilor activi în extract, de concentrația acidului clorhidric la diferite rapoarte acid/argilă.

Arg/HCl	1:1		1,5:1		2:1		2,5:1		3:1	
Conc HCl	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
5 %	0,04	0,05	0,058	0,062	0,06	0,068	0,07	0,078	0,08	0,085
15 %	0,09	0,097	0,098	0,12	0,15	0,23	0,26	0,37	0,29	0,39
32%	0,09	0,30	0,10	0,32	0,17	0,30	0,28	0,41	0,31	0,43

Din aceste date rezultă că la o singură extracție, concentrația în aluminiu și fier în extract crește odată cu mărirea raportului acid/argilă și cu creșterea concentrației acidului.

Rezultatele experimentale privind influența timpului de extracție asupra concentrației ionilor activi (Al și Fe) din extract, la o concentrație a acidului clorhidric de 32% și raport acid/argilă 3:1 sunt prezentate în tabelul 55.

Tabelul 55. Concentrația în ioni activi în funcție de timpul de extracție.

Timpul (min.)	10	20	40	60
Al (g/l)	0,450	0,500	0,530	0,570
Fe (g/l)	0,250	0,260	0,175	0,175

Din analiza rezultatelor obținute se observă că timpul de agitare nu influențează sensibil gradul de extracție.

Rezultatele experimentale referitoare la influența raportului acid/argilă asupra concentrației aluminiului și a gradului de extracție sunt redată în tabelul 56.

Tabelul 56. Influența raportului acid/argilă asupra gradului de extracție, la o concentrație a acidului clorhidric de 32%.

acid/argilă	3:1	4:1	6:1	8:1	10:1
Al ³⁺ , g/l	0,39	0,50	0,64	0,65	2,15
grad de extracție, %	0,75	1,2	2,2	3	12,5

După cum se observă, gradul de extracție crește odată cu mărirea raportului acid/argilă. Trebuie menționat faptul că la rapoarte mari acid/argilă, în cazul unei singure extracții, rezultă o aciditate reziduală mare, care are repercursiuni asupra procesului de coagulare, necesitând o cantitate mare de lapte de var pentru neutralizare. Utilizarea unui raport mare acid/argilă se justifică numai în cazul unor extracții succesive.

Rezultatele experimentale privind influența numărului de extracții asupra concentrației ionilor activi, la diferite concentrații ale acidului clorhidric sunt prezentate în tabelul 57.

Tabelul 57. Concentrația în ioni activi în funcție de numărul de extracții la diferite concentrații ale soluției de acid clorhidric și raport acid/argilă 10:1.

Nr. de extracții	HCl 5%		HCl 15%		HCl 32%	
	Fe, g/l	Al, g/l	Fe, g/l	Al, g/l	Fe, g/l	Al, g/l
I	0,04	0,135	0,135	2,15	0,26	2,15
II	0,09	2,35	0,175	2,50	0,29	2,85
III	0,19	2,55	0,19	3,00	0,55	3,50
IV	0,26	3,45	0,375	3,50	0,75	3,80
V	0,43	3,60	0,535	4,10	0,90	4,95

Din aceste date rezultă că concentrația ionilor activi se mărește odată cu creșterea numărului de extracții.

1.1.2.2. Argilă calcinată

Rezultatele experimentale privind influența temperaturii de calcinare a argilei asupra concentrației ionilor activi, respectiv asupra gradului de extracție sunt redată în tabelul 58 și figura 88.

Tabelul 58. Influența temperaturii de calcinare asupra concentrației, respectiv a gradului de extracție a ionilor activi, la o concentrație de 32% HCl și raport acid/argilă 4:1.

Ioni activi	Temperatura de calcinare, °C				
	500	600	700	750	800
g/l	500	600	700	750	800
Al	2,65	9,50	13,20	11,50	10,90
Fe	2,55	3,50	4,10	2,35	1,25
gr. extr. Al%	6,20	22,10	30,70	26,70	25,30

Din datele prezentate se observă că temperatura optimă de calcinare este 700°C, temperatură la care atât concentrația ionilor de aluminiu cât și concentrația ionilor de fier prezintă un maxim, gradul de extracție maxim pentru ionul aluminiu fiind 30,7%. Aceste rezultate sunt confirmate de analiza termogravimetrică a argilei utilizate (figura 89). Din termogramă rezultă că apare un efect endoterm puternic, în intervalul de temperatură 540 - 700°C. Acesta este determinat de trecerea caolinului în metacaolin amorf solubil în apă.

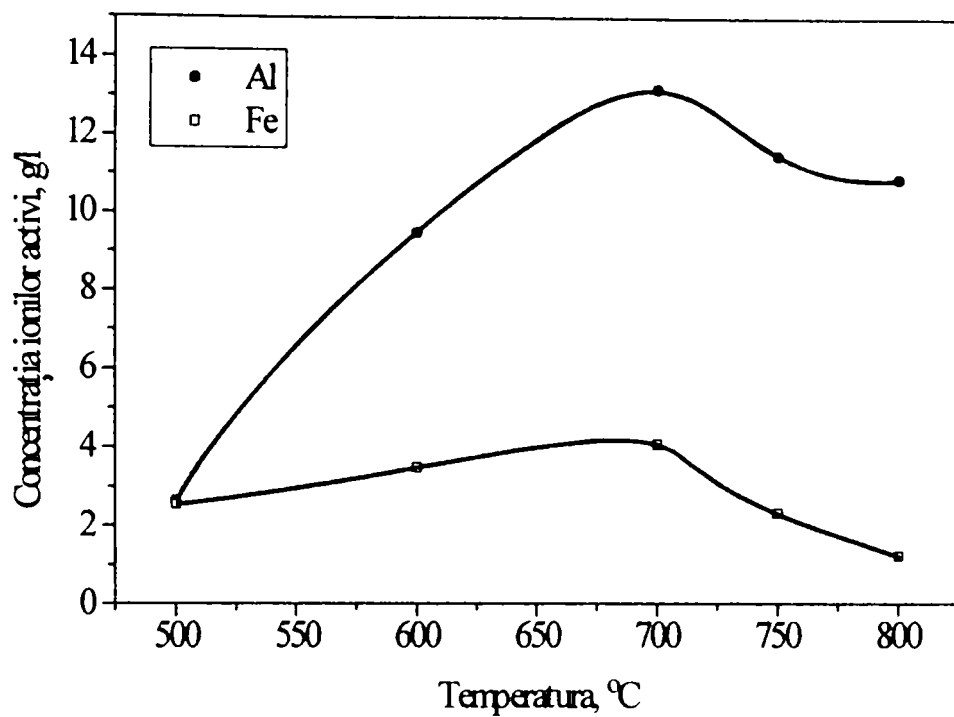


Figura 88. Influența temperaturii de calcinare a argilei asupra concentrației ionilor activi în extract.

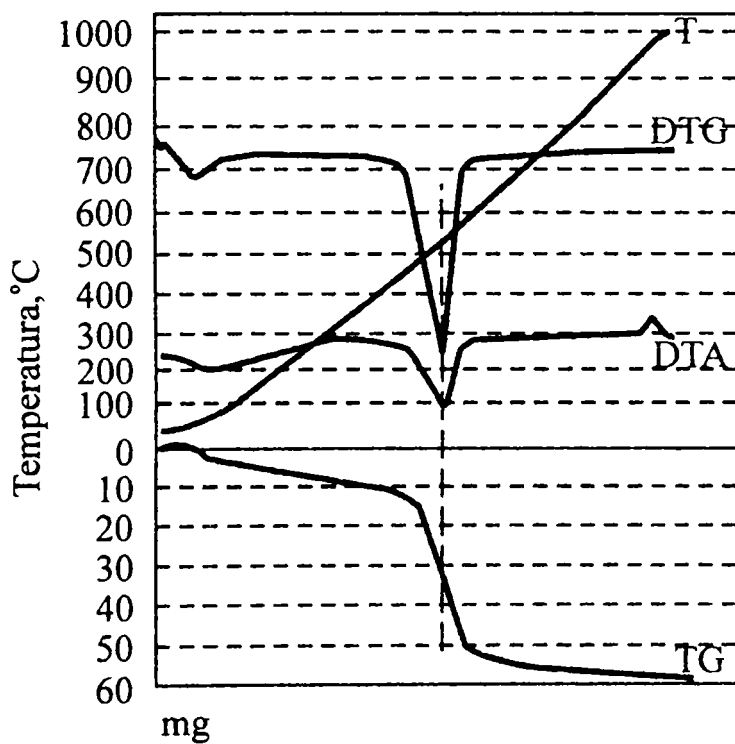


Figura 89. Curbele T, DTC, DTA și TG pentru argila luată în studiu.

Rezultatele experimentale privind influența raportului acid/argilă asupra concentrației ionilor activi, la o concentrație de 32% HCl și diferite temperaturi de calcinare a argilei sunt prezentate în tabelul 59 și figura 90.

Tabelul 59. Influența raportului acid/argilă asupra concentrației ionilor activi, la diferite temperaturi de calcinare a argilei.

Ioni activi g/l	Raport argilă:acid 32%				Temperatura de calcinare, °C
	4:1	6:1	8:1	10:1	
Al	13,2	14,4	8,8	7,9	700
Fe	4,1	4,1	3,5	2,7	700
Al	10,9	13,75	6,65	6,65	800
Fe	2,25	2,75	2,75	1,8	800

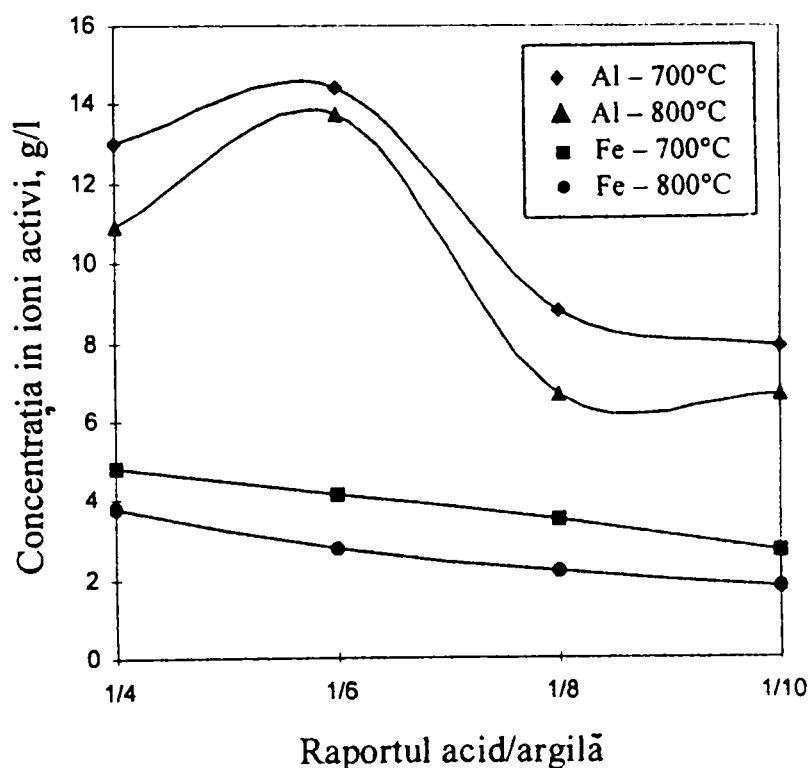


Figura 90. Influența raportului acid/argilă, asupra concentrației ionilor activi, la diferite temperaturi de calcinare a argilei.

Din analiza datelor experimentale prezentate se observă o scădere lentă a conținutului de fier odată cu mărirea raportului acid/argilă. Conținutul ionului de aluminiu devine maxim la un raport acid/argilă de 6:1.

Concentrația ionilor activi este mult mai mare în extractele obținute la prelucrarea cu acid clorhidric a argilei calcinate, decât în cazul argilei necalcinate (figura 91).

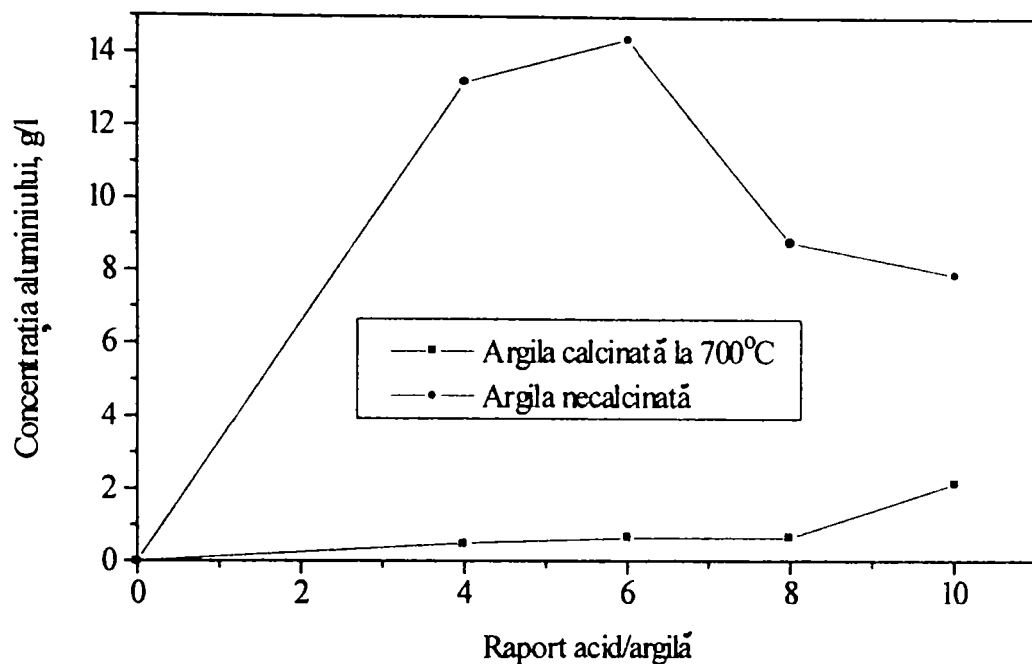


Figura 91. Dependența concentrației ionului de aluminiu de raportul acid/argilă, argilă necalcinată și calcinată (700°C), la o concentrație de 32% HCl.

Rezultatele experimentale privind influența numărului de extracții, asupra concentrației ionilor activi, la o concentrație de 32% HCl și raport acid/argilă 10:1, sunt prezentate în figura 92.

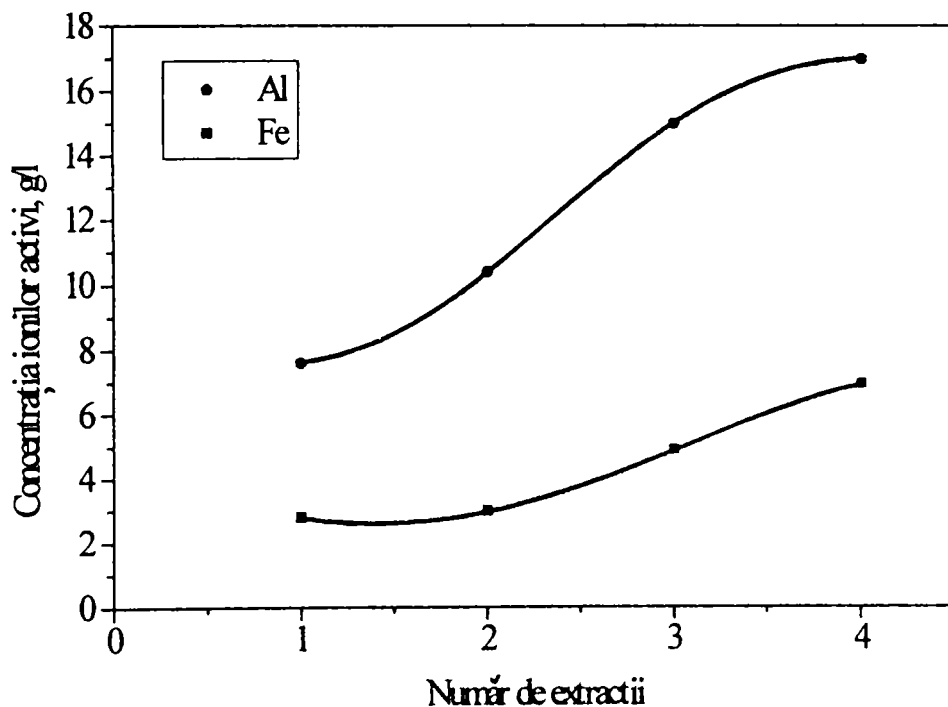


Figura 92. Influența numărului de extracții asupra concentrației ionilor activi în extract.

După cum se observă concentrația în ioni activi ai coagulantului ajunge până la aproximativ 23 g/l, spre deosebire de cazul în care se utilizează argilă necalcinată, când în aceleași condiții concentrația ionilor activi ajunge numai la 5 g/l.

Pe baza rezultatelor experimentale se pot stabili următoarele condiții optime ale procesului de obținere a coagulantului anorganic complex ALFERSIGIL din argilă și acid clorhidric:

- argilă calcinată la 700°C;
- concentrația acidului clorhidric 32%;
- raport optim acid/argilă de 4:1;
- agitare intensă timp de 20-30 min;
- extracții succesive.

1.2. CARACTERIZAREA ȘI EFICIENȚE COMPARATIVE ALE COAGULANTULUI ANORGANIC COMPLEX ALFERSIGIL

1.2.1. MODUL DE LUCRU

În vederea caracterizării coagulantului anorganic complex ALFERSIGIL s-a utilizat metoda jar-testului și s-au determinat pH-ul optim de hidroliză, pH-ul optim de coagulare, doza optimă de coagulare, utilizând o apă de suprafață cu o turbiditate inițială de 96° SiO₂.

Eficiențele comparative, față de alți coagulanți clasici și anorganici complecși, au fost efectuate pe o apă cu turbiditatea de 600° SiO₂.

Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru tip Radelkis. Pentru determinarea dozei optime de coagulare s-a utilizat metoda potențialului ξ , care s-a determinat cu un zeta-Meter-Manual ZM-77. Pentru determinarea vitezei de sedimentare s-a utilizat o balanță sedimentometrică de tip Sartorius.

1.2.2. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE [422]

Rezultatele experimentale privind determinarea gradului de hidroliză de pH sunt prezentate în tabelul 60 și figura 93.

Tabelul 60. Dependența gradului de hidroliză de pH.

pH	2,2	5,8	6,85	7,4	9,0	9,8	9,9	10,05
Al rez. mg/l	34,60	6,50	0,40	0,71	11,6	22,50	24,00	24,00
Fe rez. mg/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gr. hidr. %	27,00	88,00	98,80	97,90	66,00	34,20	29,80	29,80

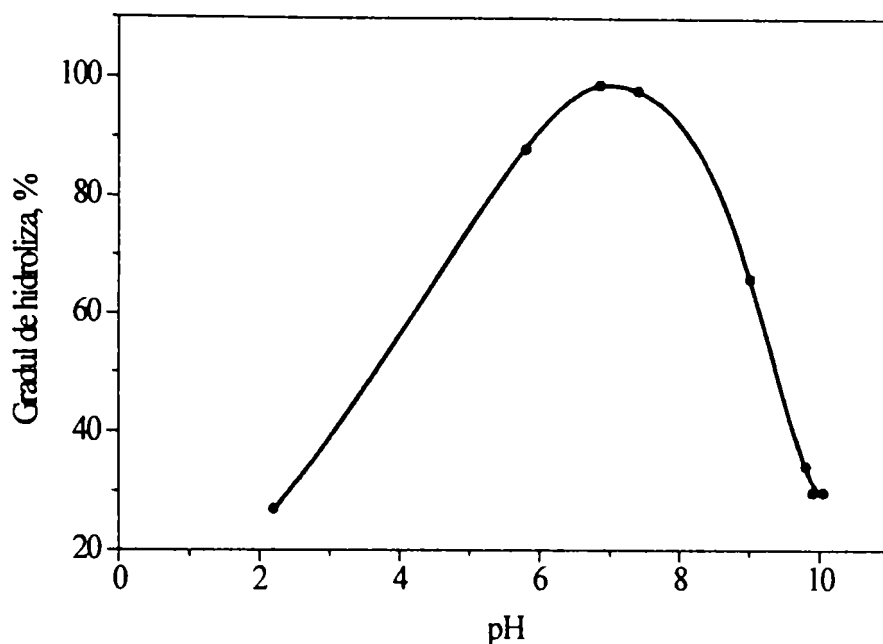


Figura 93. Gradul de hidroliză a coagulantului ALFERSIGIL în funcție de pH.

Din aceste date se observă că pH-ul optim de hidroliză este în jur de 7. Scăderea gradului de hidroliză la $\text{pH} > 8,2$ se datorează formării aluminatului solubil.

Rezultatele experimentale privind dependența turbidității reziduale de pH, pentru o turbiditate inițială de 96°SiO_2 , la o doză de $10,2 \text{ mg ioni activi/l}$ sunt prezentate în tabelul 61 și figura 94.

Tabelul 61. Turbiditatea reziduală în funcție de pH.

pH	3,0	4,6	6,0	6,5	6,8	7,6	8,15	9,05
T, $^\circ\text{SiO}_2$	6,25	3,25	1,25	1,00	1,25	5,75	5,50	6,50

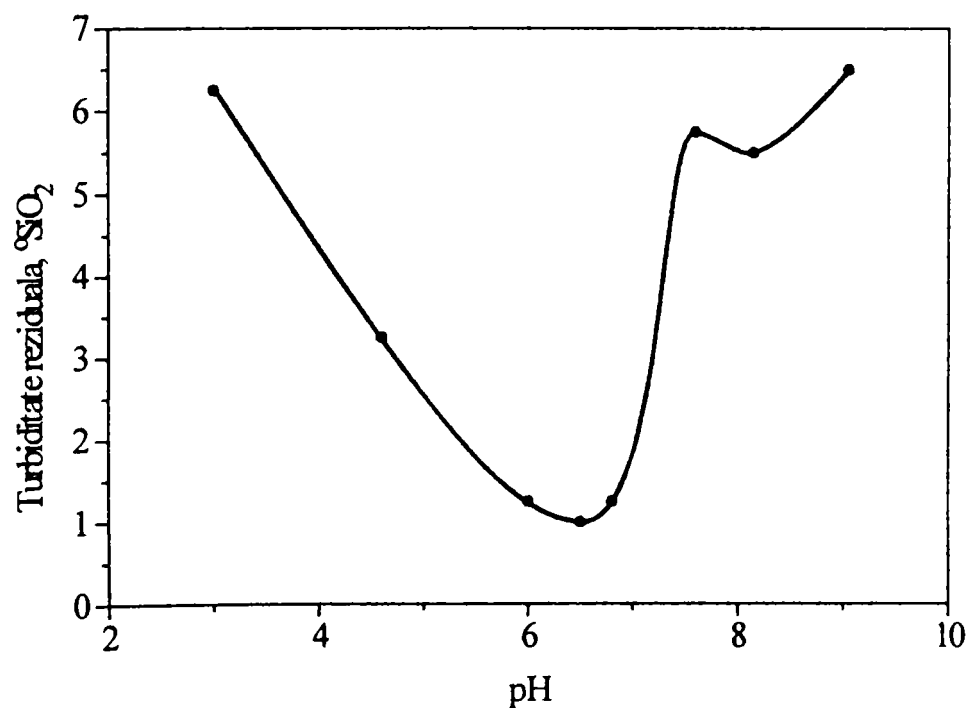


Figura 94. Turbiditatea reziduală în funcție de pH.

Din figura 94 se observă că pH-ul optim de coagulare se situează în jurul valorii de 6 - 7. Comparînd pH-ul optim de hidroliză cu pH-ul optim de coagulare se observă că se situează în același domeniu.

Rezultatele experimentale privind dependența potențialului ξ de doza de coagulant sunt prezentate în tabelul 62 și figura 95.

Tabelul 62. Date experimentale pentru determinarea potențialului ξ .

Doză mg/l	0,00	0,52	1,04	2,10	3,12	4,16	6,24
l, s.	9,77	15,1	19,9	18,9	24,3	-	22,3
EM, μv s/cm	- 1,092	- 0,706	- 0,54	- 0,56	-0,44	-	+0,48
ξ , mV	-16,94	-10,95	-8,37	-8,68	-8,62	0	+7,44

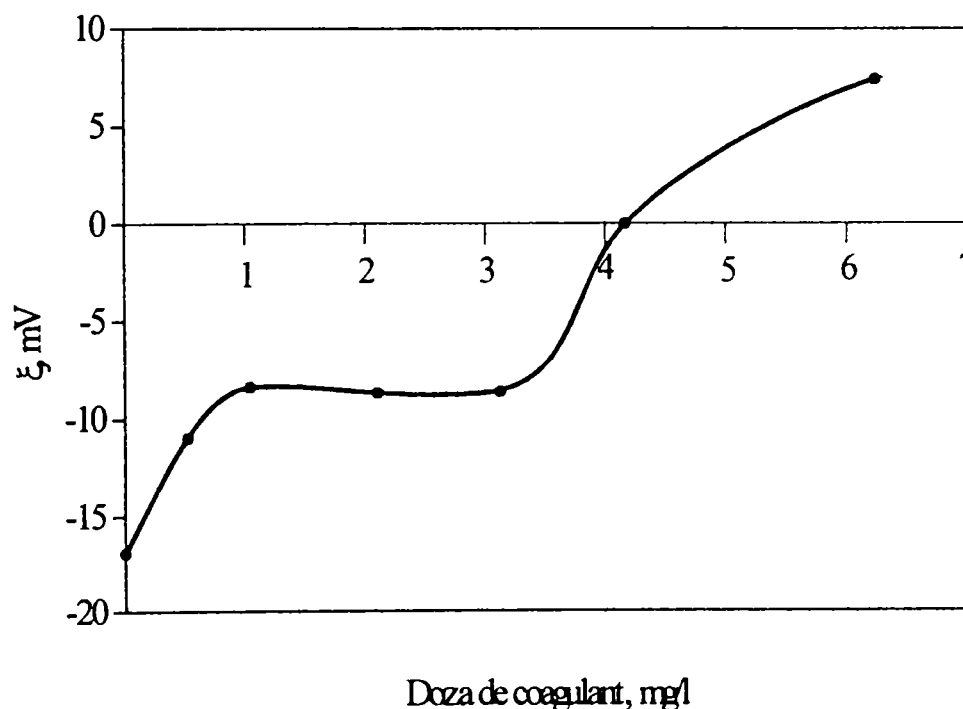


Figura 95. Potențialul zeta în funcție de doza de coagulant.

Conform datelor din literatură [423], doza optimă corespunde la $\xi = 0$, care în cazul dat este 4,16 mg ioni activi/l.

Dar nu întotdeauna doza de coagulant la care $\xi = 0$, este și cea optimă.

În scopul verificării acestei ipoteze s-a lucrat cu aceleași doze de coagulant și aceeași apă. Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 96.

Stabilirea dozei optime de coagulant se face din grafic pentru o turbiditate reziduală de 5°SiO_2 . În cazul dat această turbiditate corespunde la o doză de 1,3-4,3 mg ioni activi/l.

Pentru stabilirea eficienței noului cogulant, cercetările efectuate au urmărit compararea dozei optime cu doza optimă a coagulanților sulfat de aluminiu și FERALTI.

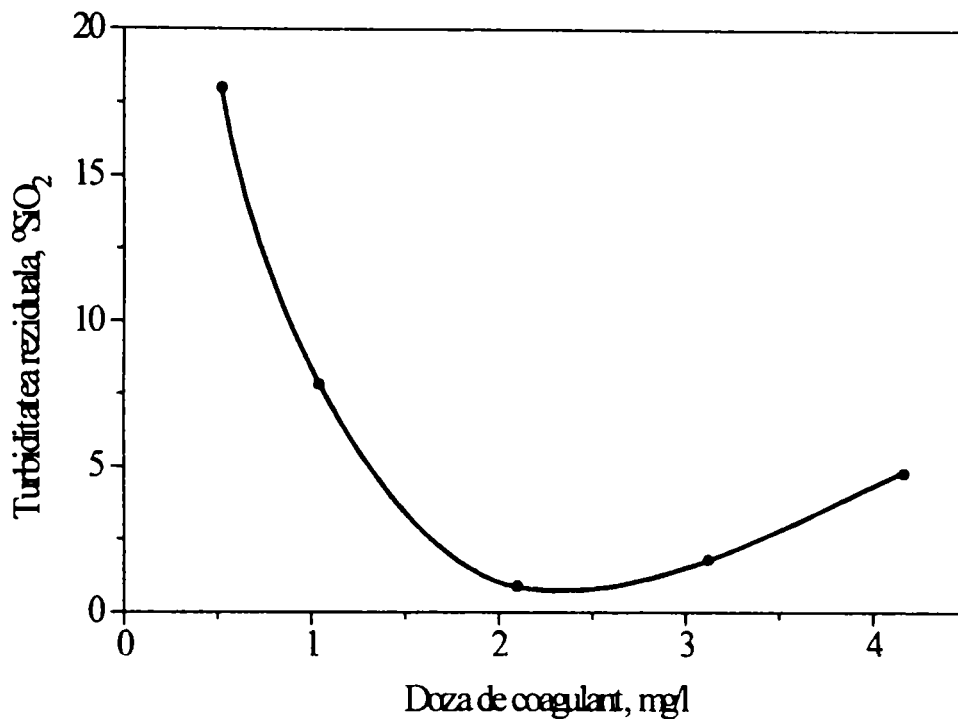


Figura 96. Turbiditatea reziduală în funcție de doza de coagulant.

Datele experimentale privind dependența turbidității funcție de doza de Al^{3+} , sunt prezentate în tabelul 63 și figura 97.

Tabelul 63. Date experimentale pentru stabilirea dozei optime pentru $Al_2(SO_4)_3$.

mgAl ³⁺ /l	3	5,16	6	6.9	7,7	8,6
T _{rez} , °SiO ₂	14	7	5	8	12	13

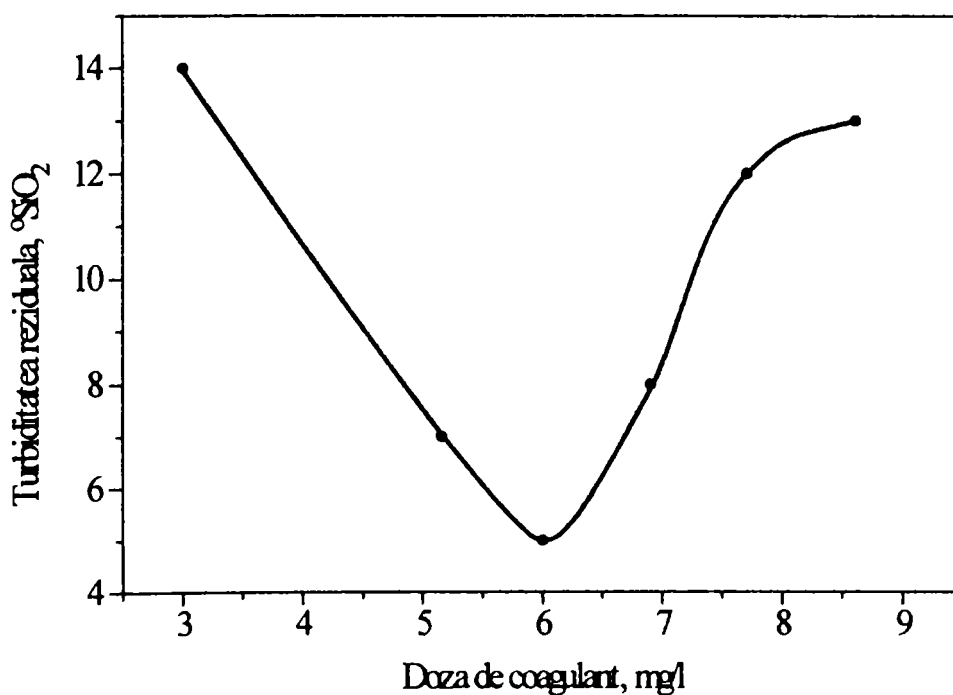


Figura 97. Turbiditatea reziduală în funcție de doza de coagulant.

Din aceste date rezultă că turbiditatea de 5°SiO_2 se obține pentru o doză de 6 mg Al^{3+}/l , doză mult mai mare decât în cazul coagulantului ALFERSIGIL (1,3 mg ioni activi/l).

Rezultatele experimentale comparative pentru ALFERSIGIL și FERALTI sunt prezentate în tabelul 64 și figura 98).

Tabelul 64. Rezultate experimentale obținute la coagularea unei ape reziduale provenite de la flotație, cu o turbiditate inițială de 600°SiO_2 .

Coagulant	ALFERSIGIL						
mg/l	10	18	26	31,2	36,4	41,6	46,8
$T_{\text{rez.}} \text{ } ^\circ\text{SiO}_2$	45	30	6	4	3	3	3
Coagulant	FERALTI						
mg/l	8	16	24	32	36	40	44
$T_{\text{rez.}} \text{ } ^\circ\text{SiO}_2$	41	25	8	2	2	2	2

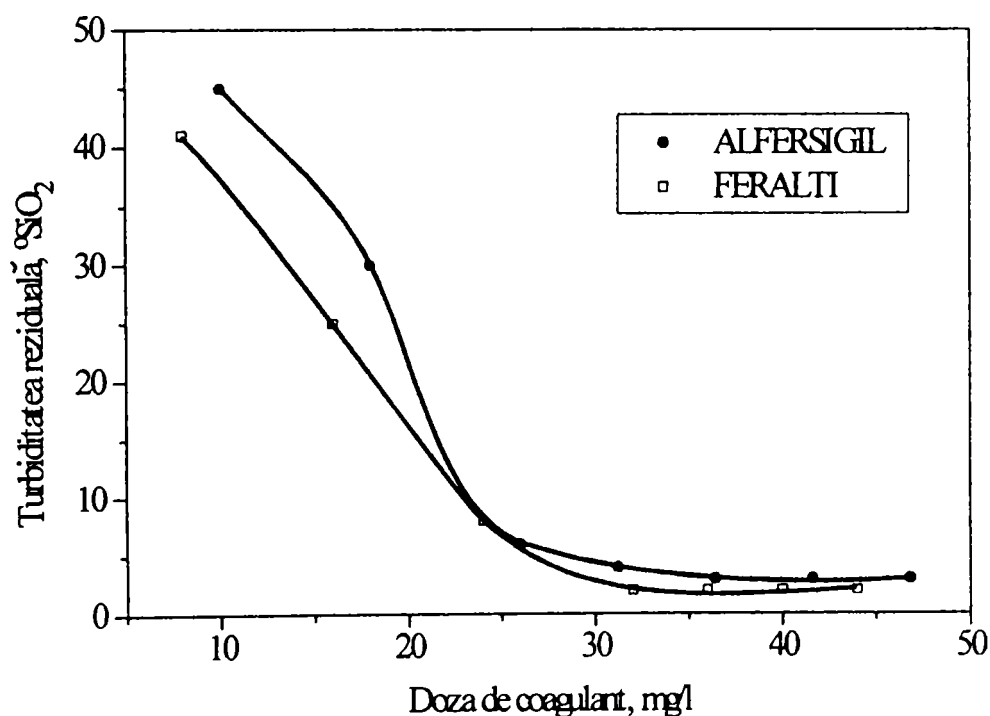


Figura 98. Turbiditatea reziduală în funcție de doza de coagulant.

Din aceste date rezultă că doza optimă pentru o turbiditate reziduală de 5°SiO_2 este de 25 mg ioni activi/l în cazul coagulantului FERALTI și de 28 mg ioni activi/l pentru coagulantul ALFERSIGIL. Acest nou coagulant ALFERSIGIL este asemănător cu FERALTI și deci are calitățile de coagulant anorganic complex.

Avînd în vedere faptul că în general coagulanții anorganici complecși au în componența lor și silice activă, care este un adjuvant de coagulare, în continuare am încercat să punem în evidență acest aspect prin determinarea vitezei de sedimentare a flocculelor.

Rezultatele experimentale calculate pe baza relațiilor:

$$R'_{t \text{ final}} = 25 \cdot d + 6\% \quad (105)$$

$$R\% = \frac{R'}{R'_{t \text{ final}}} \cdot 100 \quad (106)$$

unde: $R' = 25 \cdot d$;

d = distanța parcursă de particulă;

$R'_{t \text{ final}}$ = cantitatea de suspensii sedimentabile existente în proba de analizat;

$R\%$ = cantitatea de suspensii în procente depusă la un moment dat din cantitatea totală,

sunt prezentate în tabelul 65 și figura 99.

Tabelul 65. Rezultate experimentale și de calcul pentru determinarea curbilor de sedimentare.

Coagu- lant	ALFERSIGIL										
	T, (min)	1	2	3	4	5	10	15	20	30	40
d, (cm)	3,0	4,1	4,5	6,2	7,1	7,9	8,2	8,3			
R, (cm)	75	102,5	112,5	155	177,5	197,5	205	207,5			
R, (%)	34,1	46,6	51,2	70,5	80,7	89,8	93,2	94,4			
$Al_2(SO_4)_3$											
T, (min)	1	2	3	4	5	10	15	20	30	40	
d, (cm)	0,3	0,7	0,9	1,2	1,6	2,7	2,8	3,4	3,7	4	
R, (cm)	6,4	16,5	21,7	30,3	39,6	68,7	69,7	85,5	94,5	102,1	
R, (%)	5,6	14,4	19,0	26,5	34,6	60,0	69,0	75,0	82,4	89,3	
FERALTI											
T, (min)	1	2	3	4	5	10	15	20	30	40	
d, (cm)	4,45	10,6	14,3	16,0	17,0	15,2	19,5	19,7	19,9	20,2	
R, (cm)	114,4	265,0	357,5	425,1	480,4	486,9	491,7	497,1	501,6	504,6	
R, (%)	21,1	50,25	67,80	76,11	80,61	91,10	92,34	93,25	94,26	95,62	

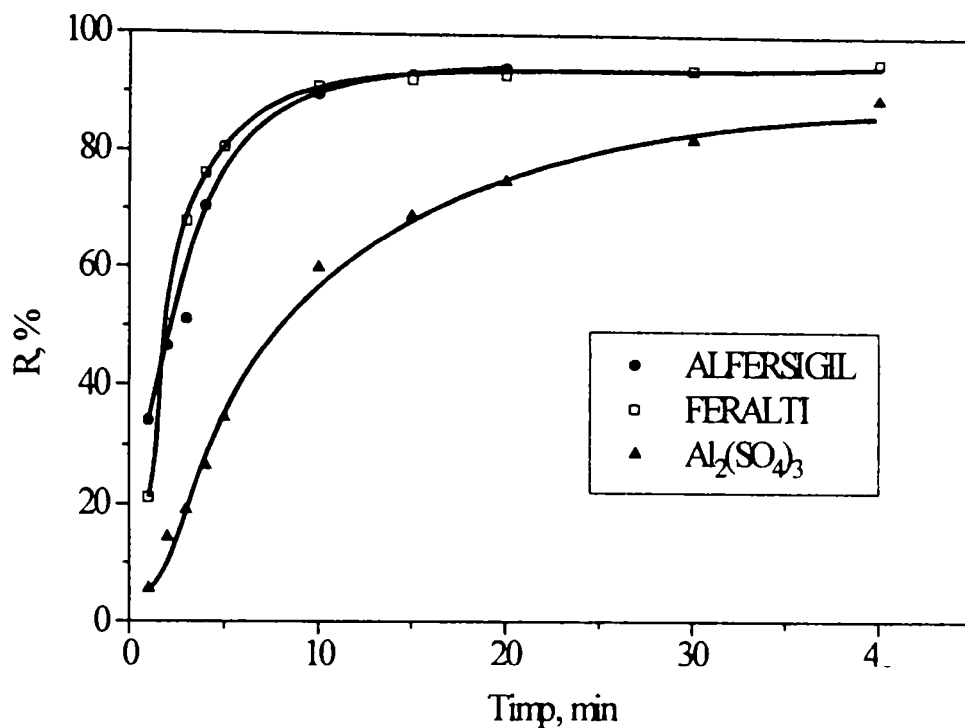


Figura 99. Curbele de sedimentare pentru cei trei coagulanți.

Din aceste date se observă că alura curbei de sedimentare pentru ALFERSIGIL preparat se apropie de alura curbei de sedimentare pentru FERALTI, ambii avînd o viteză de sedimentare mai mare decît sulfatul de aluminiu datorită silicei active, a cărei prezență caracterizează toți coagulanții anorganici complecși.

În concluzie coagulantul nou obținut din argilă se caracterizează prin:

- acțiune într-un domeniu larg de pH;
- spectru larg de aplicabilitate;
- ameliorarea coagulării, datorită prezenței mai multor elemente active ale coagulării;
- viteză mare de sedimentare, datorită prezenței silicei active;
- se poate obține prin extracție cu un acid rezidual, care el însuși este un poluant;
- proces simplu de fabricare;
- posibilitatea utilizării instalațiilor existente de tratare și epurare.

2. TRATAREA PRIN ADSORBȚIE

2.1. GENERALITĂȚI

Pentru reducerea avansată a conținutului de substanțe organice înaintea demineralizării, tehnologiile de obținere a apei de înaltă puritate utilizează pe scară tot mai largă filtrele barieră echipate cu masă ionică adsorbantă de tip scavenger. Schimbătorii de ioni din această categorie sunt anioniți macroporoși și realizează fixarea substanțelor organice printr-un proces combinat de schimb ionic și adsorbție. Avînd în vedere aceste caracteristici, fenomenul în cauză este tributar încărcării anionice a apei, în principal în ioni SO_4^{2-} , dar și alcalinității [77].

Reținerea substanțelor organice depinde de forma ionică a schimbătorului adsorbant. Forma ionică OH^- permițând obținerea unor eficiențe superioare formei ionice Cl^- . Pentru aceasta se admite că în unele cazuri, scavengerul slab bazic în forma ionică OH^- prezintă randamente superioare adsorbanților puternic bazici în forma Cl^- . În plus, masele slab bazice sunt mai puțin sensibile în ceea ce privește salinitatea apei, conferindu-i calități constante, indiferent de încărcarea în sulfați a acesteia [424].

Competitivitatea cu masele puternic bazice rezidă în gradul de regenerare mult mai scăzut al adsorbanților slab bazici, respectiv în tendința lor de a reține în mod ireversibil materiile organice din apă. În același timp, afinitatea rășinilor puternic bazice în ciclul OH^- pentru SO_4^{2-} fiind privilegiată, concomitent cu fenomenul de precipitare în filtrul barieră a hidroxizilor greu solubili, se impune utilizarea scavengerilor din această categorie fie într-o formă mixtă HO^-/Cl^- , fie exclusiv sub forma Cl^- [425].

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de eliminare a încărcării organice prin adsorbție pe scavenger de tip VIONIT ATA 4.

2.2. MODUL DE LUCRU

Studiile au fost realizate în paralel pe trei coloane identice echipate cu același volum de scavenger indigen, puternic bazic de tip VIONIT ATA 4.

În efluentul celor trei coloane au fost urmăriți următorii parametri: cloruri conform STAS 8663-70, sulfați conform STAS 3069-68 și CCO-Mn conform STAS 3002-61.

Caracteristicile influentului sunt prezentate în tabelul 66.

Tabelul 66. Caracteristicile apei utilizate ca influent.

Parametru	UM	Coloana 1	Coloana 2	Coloana 3
set 1 de determinări				
0	1	2	3	4
pH	-	4,0	7,0	7,0
Cl^-	mval/dm^3	2,0	2,0	2,0
SO_4^{2-}	mval/dm^3	1,0	1,0	1,5
CCO-Mn	mg/dm^3	15,0	15,0	15,0
Încărcare	$\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	12,0	12,0	12,0
set 2 de determinări				
pH	-	5,0	7,0	7,0
Cl^-	mval/dm^3	2,0	1,5	2,0
SO_4^{2-}	mval/dm^3	1,0	1,0	1,5
CCO-Mn	mg/dm^3	15,0	15,0	15,0
Încărcare	$\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	12,0	12,0	12,0

2.3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE [426]

2.3.1. STUDII ASUPRA REȚINERII SUBSTANȚELOR ORGANICE PE SCHIMBĂTORI DE IONI ADSORBANȚI

Datele experimentale pentru coloanele 1 - 3 setul 1 sunt redată în figurile 100, 102, 103, respectiv pentru setul 2 în figurile 104 - 106.

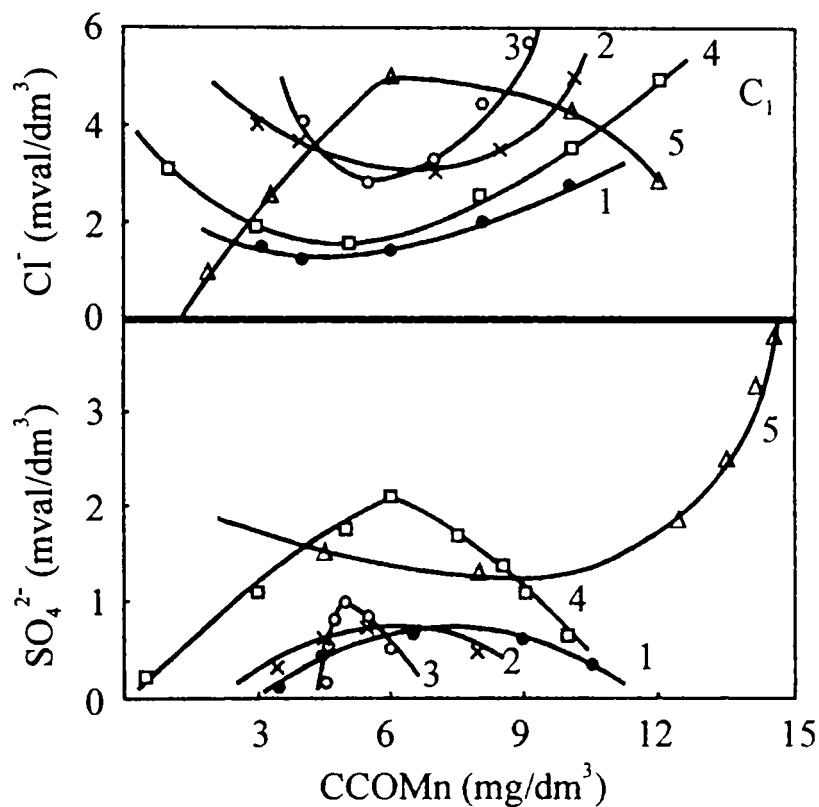


Figura 100. Dependenta concentrației Cl^- și SO_4^{2-} de încărcarea organică a efluentului (coloana 1, set. 1), la diferite cicluri de funcționare.

Din datele experimentale, rezultă că în prima fază reținerea substanțelor organice are loc pe suprafața granulelor de schimbător, urmată de migrarea macromoleculor în microporii acestora. În faza a doua, procesul se realizează interstițial, în centrul rămași disponibili la interfața granulă-lichid.

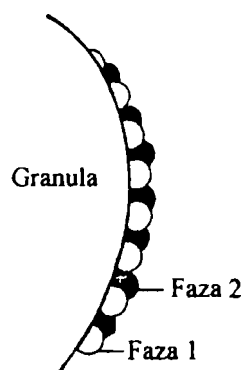


Figura 101. Reținerea substanțelor organice pe schimbător de ioni scavenger.

Prin urmare, acumularea de substanțe organice se desfășoară cu maximă intensitate la începutul ciclului, pînă la ocuparea centrilor de adsorbție - schimb, după care primează procesul de schimb ionic propriu-zis cu anionii prezenți în apa supusă tratării. Datorită acestui fapt concentrația în Cl^- a efluentului prezintă un minim corespunzător străpunerii coloanei de către încărcarea organică a influentului, creșterea ulterioară a cantității de Cl^- în efluent, este o consecință a schimbului ionic $R-Cl$ (eventual și ROH) cu SO_4^{2-} . La epuizarea capacității de reținere a masei scavenger față de substanțele organice (ciclul 5) se observă în toate cazurile (figurile 100, 102 și 103) că în momentul în care scăparea organică depășește 50 % din valoarea inițială, procesul de reținere tinde spre zero. Mărimea încărcării în sulfatați a apei (coloana 3, figura 103), determină o deplasare a minimelor concentrațiilor Cl^- în efluent spre valori inferioare ale conținutului de substanțe organice, subliniind ponderea schimbului ionic propriu-zis în dauna acumulării de substanțe organice în masa scavenger.

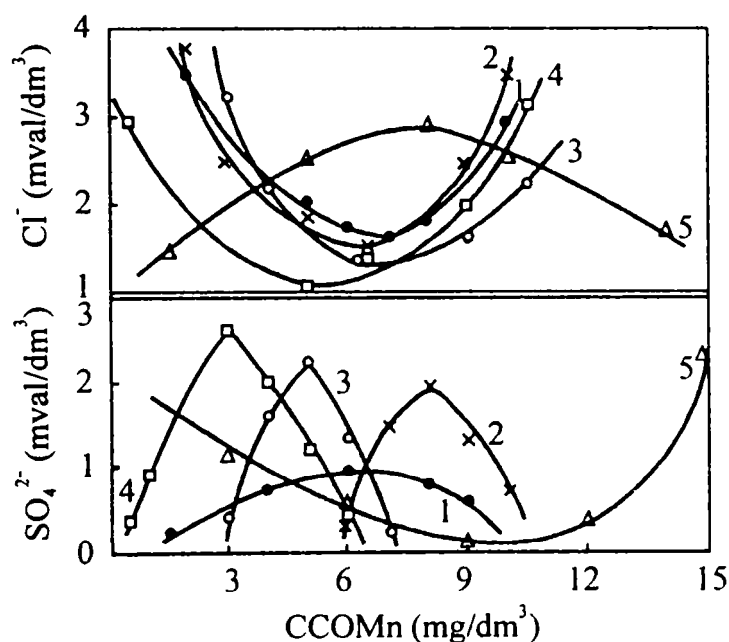


Figura 102. Dependența concentrației Cl^- și SO_4^{2-} de încărcarea organică a efluentului (coloana 2, set. 1), la diferite cicluri de funcționare.

Totodată, ciclul final, prelungit pînă la valori majore ale scăpării organice în efluent, atestă caracterul de schimb ionic RCl/SO_4^{2-} pe care îl dobîndește procesul în această situație.

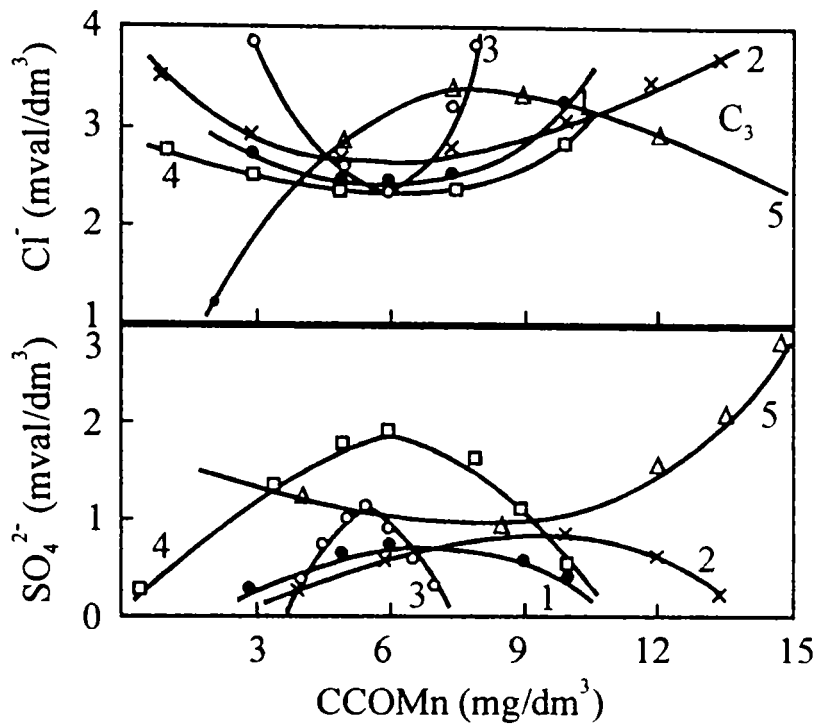


Figura 103. Dependența concentrației Cl^- și SO_4^{2-} de încărcarea organică a efluentului (coloana 3, set. 1), la diferite cicluri de funcționare.

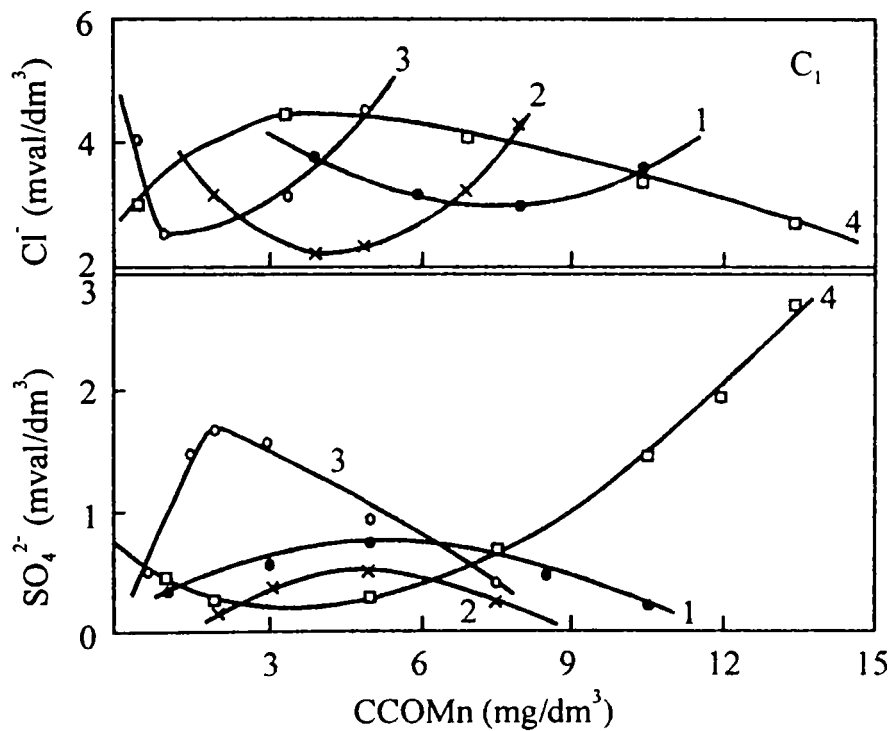


Figura 104. Dependența concentrației Cl^- și SO_4^{2-} de încărcarea organică a efluentului (coloana 1, set. 2), la diferite cicluri de funcționare.

Din datele experimentale rezultă că realizarea procesului la un pH slab acid, are ca urmare îmbunătățirea calității efluentului. Fenomenul determină însă diminuarea capacității de reținere a masei scavenger, deoarece acumularea de substanțe organice se desfășoară în mod preponderent prin adsorbție, față de care

regenerarea în ciclul OH^-/Cl^- este mai puțin eficientă. Modificarea concentrației de cloruri are drept consecință variația cantității de sulfat în efluent.

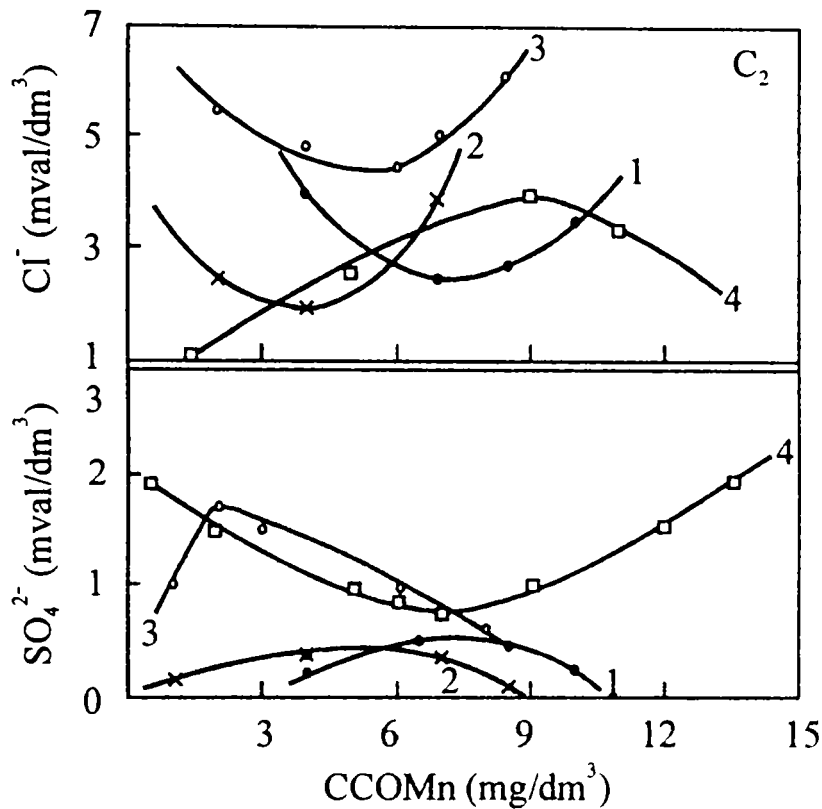


Figura 105. Dependența concentrației Cl^- și SO_4^{2-} de încărcarea organică a efluentului (coloana 2, set. 2), la diferite cicluri de funcționare.

În cazul unor concentrații mai mici a sulfatilor în efluent se observă o creștere evidentă a capacității de reținere față de încărcarea organică a apei (figura 106).

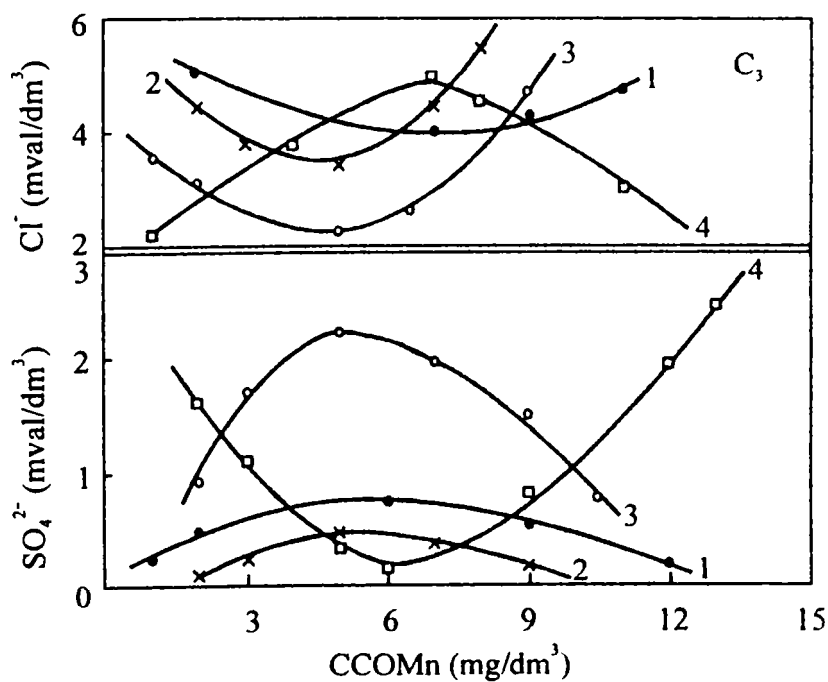


Figura 106. Dependența concentrației Cl^- și SO_4^{2-} de încărcarea organică a efluentului (coloana 3, set. 2), la diferite cicluri de funcționare.

În acest caz, pentru ciclurile finale, fenomenul competitiv între acumularea de substanțe organice și schimbul ionic propriu-zis are un caracter diminuat, iar cantitatea de apă tratată se majorează cu 20-25%.

Avînd în vedere caracteristicile apei brute (conținutul ei în săruri, substanțe organice și microorganisme), procedeele de tratare în vederea obținerii apei ultrapure, necesită conducerea exactă a tratamentelor fizico-chimice dispuse înaintea demineralizării (utilizarea obligatorie a filtrelor de adsorbție pentru substanțele organice, echipate cu mase scavenger), precum și după demineralizare un tratament final, bazat pe ultrafiltrare sau pe sisteme mixte de schimbători de ioni [424, 425].

2.3.2. MODELUL MATEMATIC AL PROCESULUI DE ADSORBȚIE [427]

Pentru explicitarea modelului matematic al procesului de adsorbție se pleacă de la expresia generală a capacității de reținere a substanțelor organice pe mase ionice adsorbante [77]:

$$M = \frac{Q}{2 \cdot m} \cdot (C_0 - C) \cdot t \quad (107)$$

în care: M - capacitatea de reținere, mg/l;

Q - debitul (l/min);

m - cantitatea de schimbător (g);

C_0, C - concentrația inițială, respectiv la momentul t (mg/l);

t - timpul (min),

Concentrația la un moment dat (C), pînă la valori care să nu afecteze posibilitățile de regenerare a schimbătorului, poate fi determinată cu următoarea relație, dedusă pe baza datelor experimentale:

$$C = a \cdot t^\alpha \quad (108)$$

în care: a și α sunt parametrii dependenți de numărul de cicluri.

Parametrii a și α se pot determina pe cale statistică din datele experimentale, cu relațiile [428]:

$$\Sigma \log C_i = \alpha \log t_i + n \cdot \log a \quad (109)$$

$$\Sigma (\log C_i \cdot \log t_i) = \alpha \log^2 t_i + \log a \Sigma \log t_i \quad (110)$$

unde: t_i - timpul la un moment dat;

C_i - scăparea corespunzătoare momentului dat;

n - numărul total de determinări.

Înlocuind relația (108) în relația (107), rezultă:

$$M = \frac{Q}{2 \cdot m} \cdot (C_0 - a \cdot t^\alpha) \cdot t \quad (111)$$

Pe baza modelului matematic și a datelor experimentale s-a stabilit dependența capacității de reținere a substanțelor organice pe fiecare coloană în funcție de timp, pentru diferite cicluri de funcționare (figurile 107 - 109).

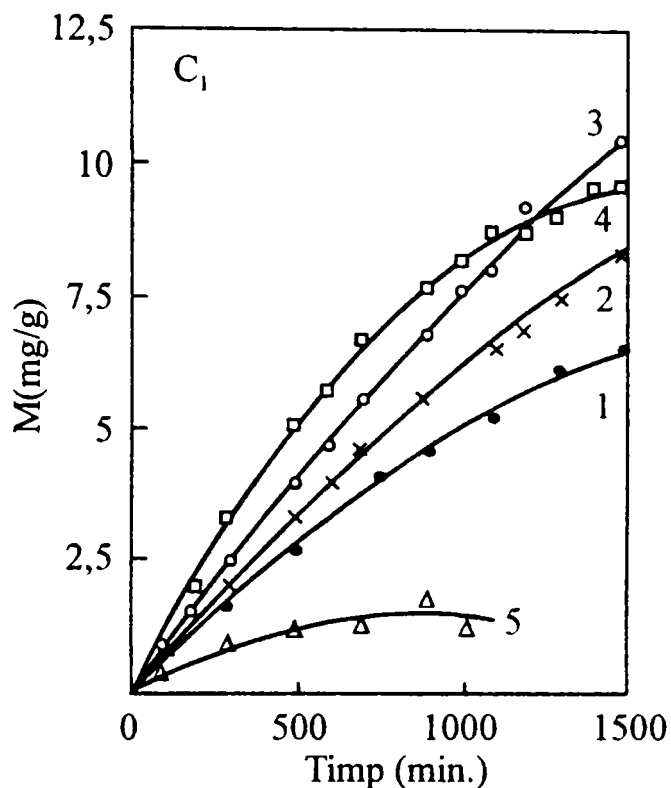


Figura 107. Datele experimentale și calculate ale dependenței $M=f(t)$ - coloana 1 (punctele reprezintă datele experimentale; curbele continue reprezintă datele de calcul).

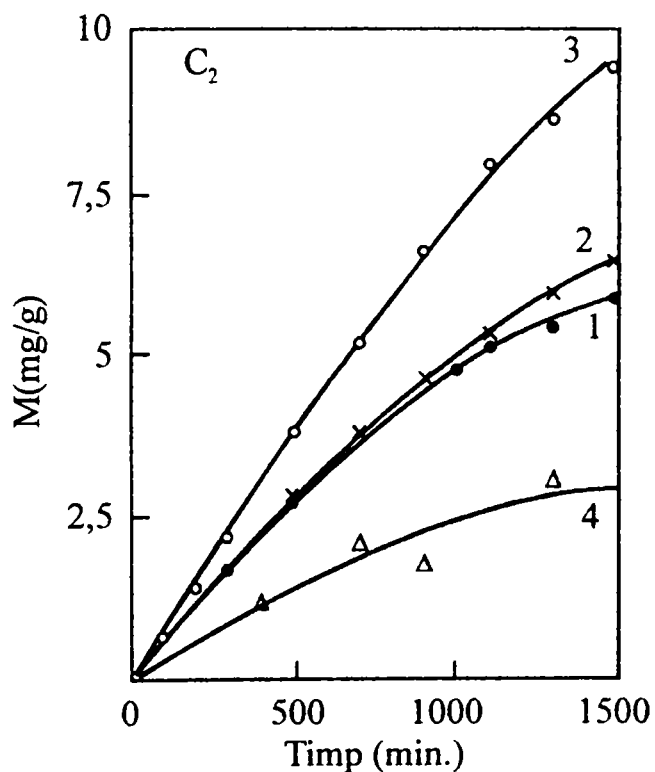


Figura 108. Datele experimentale și calculate ale dependenței $M=f(t)$ - coloana 2 (punctele reprezintă datele experimentale; curbele continue reprezintă datele de calcul).

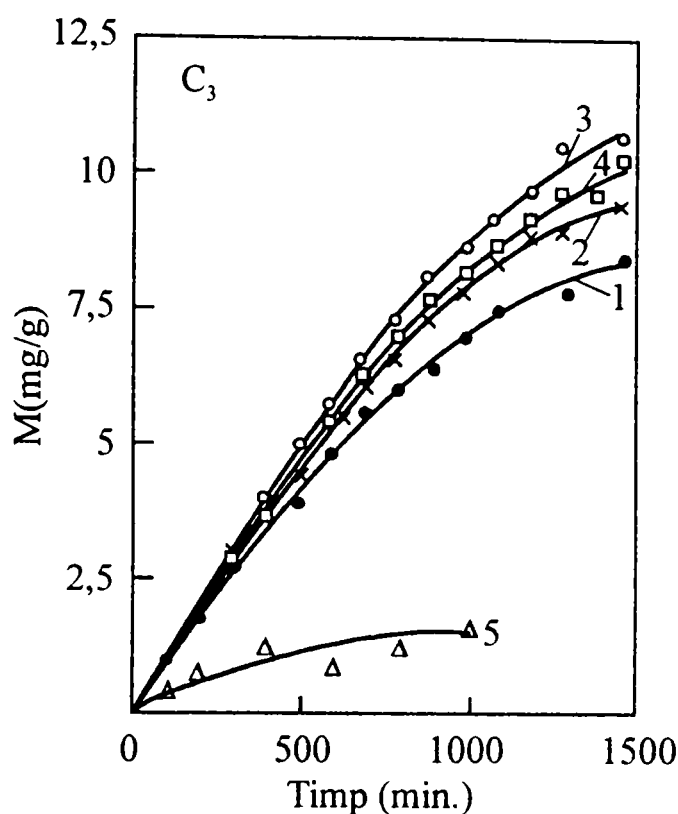


Figura 109. Datele experimentale și calculate ale dependenței $M = f(t)$ - coloana 3 (punctele reprezintă datele experimentale; curbele continue reprezintă datele de calcul).

Datele experimentale verifică bine modelul matematic propus.

Aceste date permit calculul capacității de reținere a substanțelor organice la un moment dat, iar modelul matematic permite optimizarea procesului de reținere a substanțelor organice pe rășini scavenger.

3. TRATAREA PRIN DEMINERALIZARE

Cercetările experimentale au urmărit caracterizarea unei ape de suprafață și verificarea schemei tehnologice elaborate pentru demineralizarea apei respective.

3.1. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

3.1.1. CARACTERIZAREA APEI DE SUPRAFAȚĂ [429]

S-a studiat posibilitatea tratării și demineralizării unei ape de suprafață în vederea obținerii apei de proces.

În perioada efectuării determinărilor experimentale, mineralizația apei de suprafață a prezentat valori ce pot fi grupate în două intervale; între 9-12 mval/dm³ și 6-7 mval/dm³, valori corelate cu sezonul sărac, respectiv bogat în precipitații. Din punct de vedere al compoziției cationilor ponderea cea mai ridicată a avut-o ionul calciu cu valori cuprinse frecvent între 5-6 mval/dm³, respectiv 3-4 mval/dm³, urmat în deaproape de ionul sodiu.

Dintre anioni aportul cel mai însemnat la mineralizația apei îi revine anionului Cl^- , a cărui concentrație a fost cuprinsă între 5,5-6,5 mval/dm³, respectiv 2,5-3,5 mval/dm³. Aportul ionului bicarbonat la mineralizație a fost cuprins între 2-3 mval/dm³. Din cele arătate rezultă că apa de suprafață este poluată cu cantități mari de clorură de calciu și de sodiu.

Încărcarea organică reflectată de CCO-Mn a fost cuprinsă între 14,3-121,5 mg $\text{KMnO}_4/\text{dm}^3$. Din studiile efectuate a rezultat că valorile ridicate ale acestui indicator se datoresc turbidității mari, suspensiile prezente în apă conținând compuși reducători. Ca urmare, printr-o simplă decantare a apei, consumul chimic de permanganat se reduce considerabil.

Conținutul de silice a apei brute este relativ ridicat fiind cuprins între 10,7-30 mg SiO_2/dm^3 , valori care se reduc în urma coagulării.

Comparându-se concentrația ionului Ca^{2+} cu a ionului bicarbonat a rezultat că în toate cazurile concentrația ionului Ca^{2+} este mai mare decât a ionului bicarbonat, raportul $2[\text{Ca}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$ fiind cuprins între 1,7 și 2,1.

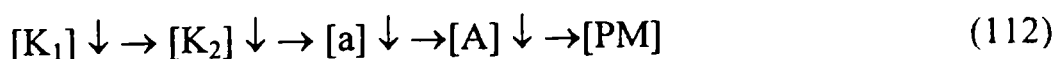
Conținutul ridicat în bicarbonați, raportul supraunitar dintre concentrația ionului de calciu și de bicarbonat recomandă ca la tratarea acestei ape să se aplice debicarbonatarea apei concomitent cu coagularea ei [430, 431].

În urma procesului de coagulare-debicarbonatare alcalinitatea apei se reduce la 0,3-0,5 mval/dm³, concomitent cu o reducere a salinității cu 20-28%, salinitatea apei tratate fiind cuprinsă între 4,8-8,2 mval/dm³.

3.1.2. ELABORAREA SI VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A UNEI SCHEME TEHNOLOGICE DE DEMINERALIZARE A APEI [429]

3.1.2.1. *Elaborarea schemei tehnologice de demineralizare a apei*

Pentru aceste condiții (salinitatea 4,8-8,2 mval/dm³ și "m" cuprins între 0,3-0,5 mval/dm³) a fost stabilită o schemă tehnologică de demineralizare conform formulării:



unde: K - filtru cationic puternic acid ;

A - filtru anionic puternic bazic;

↓ - regenerare în echicurent;

a - filtru anionic slab bazic;

PM - filtru cu pat mixt.

Cuplul de filtre cationice puternic acide este justificat de salinitatea ridicată a apei. Conținutul CO_2 -ului total din apă cuprins între 15-22 mg/dm³ nu justifică coloana de aerare.

3.1.2.2. Verificarea experimentală a schemei tehnologice de demineralizare a apei

3.1.2.2.1. MODUL DE LUCRU

În vederea testării și stabilirii performanțelor schemei propuse pentru demineralizarea apei de suprafață luată în studiu au fost determinate experimental capacitățile utile de schimb și scăpările ionice după fiecare filtru (Na^+ , $-\text{m}$, Cl^- , CCO-Mn , m , p) Caracteristicile mai importante ale apei coagulate și debicarbonatate folosită pentru determinările experimentale sunt prezentate în tabelul 67.

Tabelul 67. Caracteristicile fizico-chimice ale apei de suprafață.

Indicatori	UM	Valoare	Indicatori	UM	Valoare
conductivitate	$\mu\text{S}/\text{cm}$	742,6	Cl^-	mval/dm^3	5,8
alcalinitate, m	mval/dm^3	0,5	SO_4^{2-}	mval/dm^3	1,8
alcalinitate, p	mval/dm^3	0,25	CCO-Mn	$\text{mgKMnO}_4/\text{dm}^3$	9,88
Ca^{2+}	mval/dm^3	3,2	Fe^{2+}	mg/dm^3	0,35
Mg^{2+}	mval/dm^3	1,0	SiO_2	mg/dm^3	9,63
Na^+	mval/dm^3	3,4	Rez.fix.	mg/dm^3	557,14

Pentru studiile experimentale a fost folosită o instalație de laborator (figura 110). Filtrele cu schimbători de ioni au fost confecționate din tuburi de sticlă cu diametrul de 30 mm, volumul de schimbători în fiecare filtru a fost de 50 cm^3 iar încărcarea specifică de $20 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$.

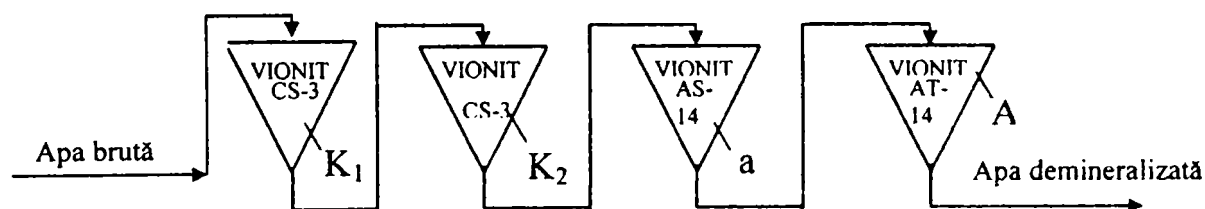


Figura 110. Instalația experimentală pentru demineralizarea apei de suprafață.

Nivelul de regenerare, pentru treapta cationică, folosind HNO_3 6% a fost de 250%. Pentru regenerarea treptei anionice s-a utilizat hidroxid de sodiu 4%, la un nivel de regenerare de 250% pentru treapta slab bazică și 400% pentru treapta puternic bazică. Au fost efectuate mai multe cicluri de epuizare-regenerare.

3.1.2.2.2. DETERMIĂRI EXPERIMENTALE

Datele experimentale obținute pentru treapta cationică sunt redată în figura 111, iar cele de calcul în tabelul 68.

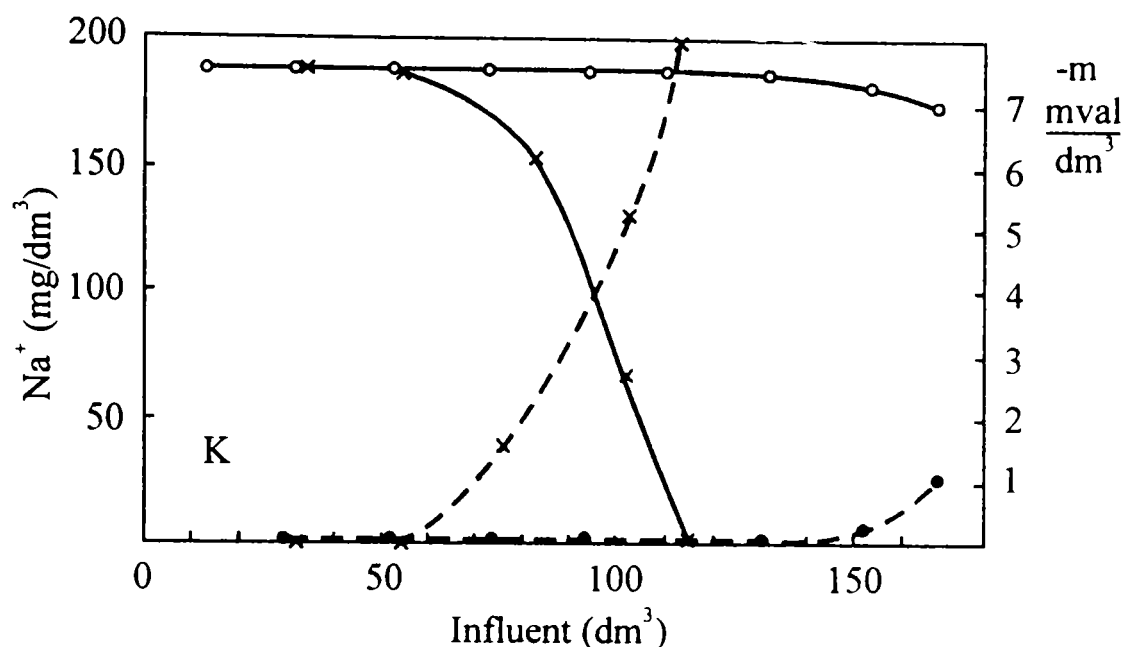


Figura 111. Variația concentrației Na^+ și a parametrului "-m", pentru un ciclu de funcționare a cationitului (CS-3).

Din datele obținute rezultă că după epuizarea masei din filtrul K_1 scăpările ionice ale primului filtru sunt reținute de filtrul K_2 . Scăpările finale ale ionului Na^+ rămân sub 5 mg/dm^3 în vecinătatea punctului de epuizare. Concentrația ionului Na^+ din efluent crește peste valoarea lui în influent, ca urmare a eluării lui de ionul Ca^{2+} prezent în concentrație ridicată.

În tabelul 68 sunt redată capacitățile utile de schimb calculate, considerându-se: K_1 epuizat la "-m"=0 (CUV'_1), K_1 și K_2 epuizați la o scădere a acidității cu 10%, (CUV_1 respectiv CUV_2).

Tabelul 68. Capacitățile utile de schimb pentru cationitul de tip VIONIT CS-3.

Ciclul	CUV'_1 val/l	CUV_1 val/l	CUV_2 val/l	$(\text{CUV}'_1 + \text{CUV}_2)/2$ val/l	$(\text{CUV}_1 + \text{CUV}_2)/2$ val/l
V II	1,43	0,94	0,87	1,15	0,90
V III	1,47	0,87	0,92	1,17	0,90

Din tabel rezultă o creștere a capacității utile medii cu cca. 25% la folosirea primului filtru cationic, pînă la epuizare totală, fără a afecta scăderea ionică a cationitului K_2 (figura 111). Capacitățile utile (CUV_1) mai mari a filtrului K_1 față de K_2 (CUV_2) se explică prin modificarea compoziției apei în urma eluării Na^+ de către Ca^{2+} .

Datele experimentale obținute pentru treapta anionică slab bazică (I) și pentru treapta puternic bazică (II) sunt redată în figura 112.

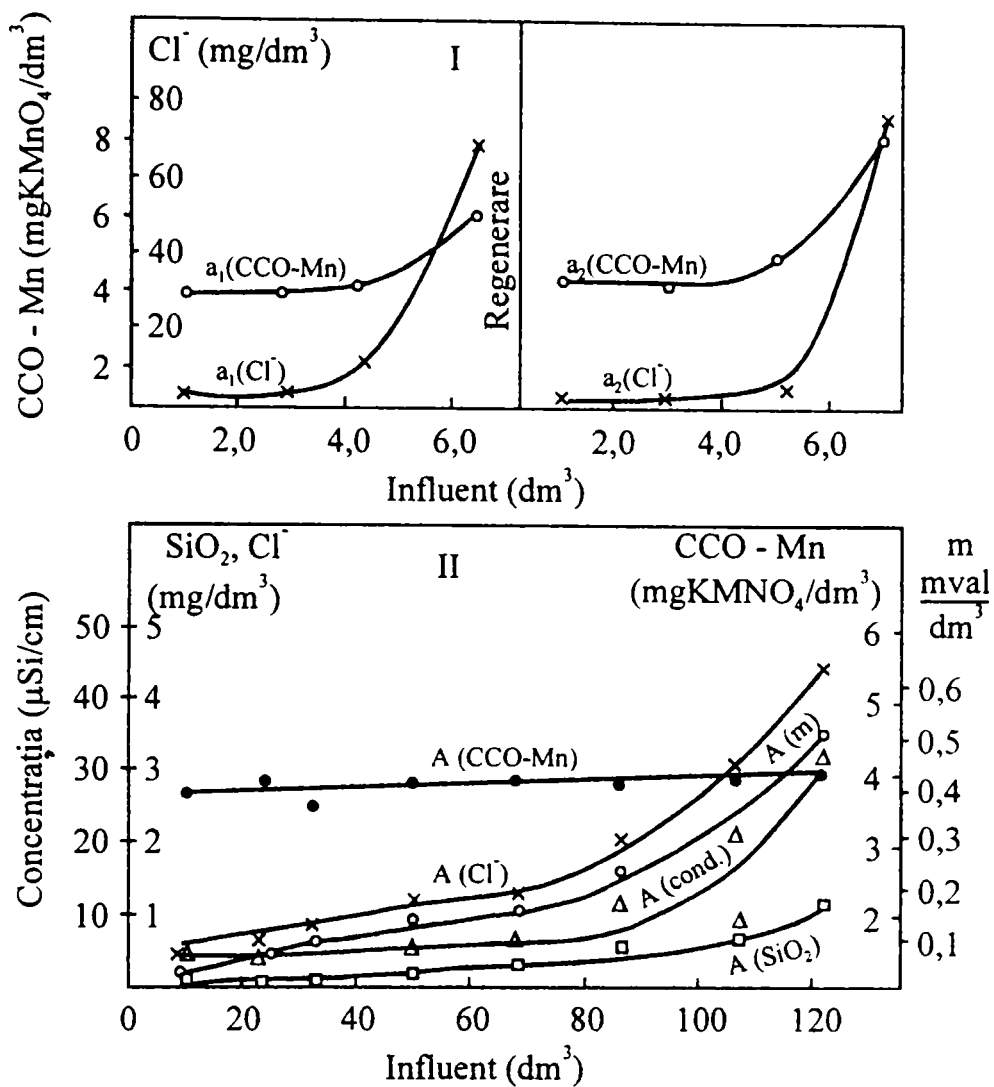


Figura 112. Variația unor parametri la epuizarea filtrelor ionice pentru anionitul slab bazic (I) și puternic bazic (II).

Capacitatea utilă de schimb calculată pentru o scăpare de 10% este aproximativ $0,85 \text{ val}/\text{dm}^3_{\text{S.I.}}$.

Substanțele organice au fost reținute pînă la limita de $4 \text{ mg}/\text{dm}^3$. S-a constatat o creștere a scăpărilor în substanțe organice în paralel cu creșterea conținutului ionului Cl^- în efluent.

Reducerea CCO-Mn, nu s-a realizat sub limitele atinse de anioniții slab bazici, menținându-se la $4 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Scăpările peste această limită a anioniților slab bazici au fost reținute în toate cazurile de anioniți puternic bazici. În cazul anioniților puternic bazici spre deosebire de anioniții slab bazici scăpările substanțelor organice nu au însoțit creșterea în efluent a concentrației ionului clor, substanțele organice fiind reținute și în etapa de epuizare, prin adsorbție.

Scăpările de sodiu se regăsesc după treapta anionică puternic bazică sub formă de bicarbonați, afirmație justificată de valorile parametrului m ($p=0$). Creșterea scăpărilor ionului Cl^- este precedată de creșterea valorilor parametrului "m".

În concluzie, au fost stabilite condițiile procesului de demineralizare a unei ape de suprafață care permit elaborarea schemei tehnologice de demineralizare în vederea obținerii apei de alimentare a cazanelor sau de proces.

CAPITOLUL V

STUDII ASUPRA TRATĂRII RECUPERATIVE PRIN SCHIMB IONIC A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE IONI METALICI

Avînd în vedere faptul ca ionii metalici se gasesc în apele reziduale în general sub forma de cationi, iar cromul sub forma de cromat, tehnologiile de epurare recuperativă cuprind cel puțin două coloane de schimb ionic, una echipată cu un cationit puternic acid, pentru reținerea cationilor (Cr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc), și una echipată cu un anionit pentru reținerea cromatului.

Cercetările experimentale efectuate au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de recuperare a cromului din ape reziduale cu conținut de crom și alți ioni metalici, respectiv din ape cu conținut de crom.

1. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE RECUPERARE A CROMULUI PRIN SCHIMB IONIC (APE CU CROM SI ALȚI IONI METALICI, APE CU CROM).

1.1. DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE SCHIMB ȘI A GRADULUI DE ELIMINARE A IONILOR METALICI (Ape cu crom și alți ioni metalici).

În încercările experimentale s-a studiat epurarea recuperativă a unor ape reziduale cu conținut de metale grele (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+}), cu caracteristicile prezentate în tabelul 69 [432].

Tabelul 69. Caracteristicile apei reziduale.

Cationi	UM	Valoare	Anioni	UM	Valoare
Ca^{2+}	mval/dm ³	1,50	HCO_3^-	mval/dm ³	1,2
Mg^{2+}	"	0,45	Cl^-	"	0,3
Na^+	"	18,39	SO_4^{2-}	"	0,8
Cu^{2+}	"	0,15	CrO_4^{2-}	"	18,4
Ni^{2+}	"	0,03	-	"	-
Zn^{2+}	"	0,18	-	"	-
Total	"	20,7	Total	"	20,7

1.1.1. MODUL DE LUCRU

În vederea epurării recuperative a acestei ape reziduale s-au utilizat două coloane, o coloană echipată cu un anionit puternic bazic de tip VIONIT AT-1,

pentru reținerea cromatului și una echipată cu un cationit puternic acid de tip VIONIT CS-3, pentru reținerea Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

Anionitul de tip VIONIT AT-1 a fost adus în forma ionică R-Cl prin regenerare în prima fază cu o soluție de Na OH 4%. După spălare a fost regenerat cu o soluție de Na Cl 10%, în vederea transformării în forma ionică R-Cl.

Schimbătorul de ioni cationic de tip VIONIT CS-3 a fost adus în forma ionică R-H prin regenerare cu o soluție de HCl 5%.

Schimbătorii de ioni astfel pregătiți au fost epuizați cu apa reziduală dată.

În vederea determinării capacității de schimb a anionitului s-au urmărit scăpările permanente în crom total, determinate prin metoda cu difenilcarbazidă, conform STAS 7884/67.

Efluentul de la epuizarea anionitului a fost utilizat drept influent pentru epuizarea cationitului puternic acid CS-3.

În cazul anionitului s-au efectuat două cicluri de epuizare-regenerare.

1.1.2. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Rezultatele experimentale și de calcul pentru anionit sunt prezentate în tabelul 70 - 72, iar pentru cationit în tabelul 73.

Tabelul 70. Rezultate experimentale și de calcul pentru anionit (ciclul 1).

Nr. probei	Volum influent $\text{m}^3/\text{m}^3_{\text{S.I.}}$	Scăparea ionică mval/dm^3	Ioni reținuți mval	Capacitatea utilă de schimb $\text{val}/\text{m}^3_{\text{S.I.}}$
1.	10	0,0	0,46	597,25
2.	20	0,0	0,92	
3.	30	0,0	1,380	
4.	40	0,0	1,840	
5.	50	0,0	2,300	
6.	60	0,005	2,7595	
7.	70	0,005	3,219	
8.	80	0,008	3,6782	
9.	90	0,009	4,1373	
10.	100	0,01	4,5963	
11.	110	0,01	5,0553	
12.	120	0,01	5,5143	
13.	130	0,018	5,9725	
14.	140	0,20	6,4125	

Tabelul 71. Rezultate experimentale și de calcul pentru anionit (ciclul 2).

Nr. probei	Volum influent $m^3/m^3_{S.I.}$	Scăparea ionică $mval/dm^3$	Ioni reținuți $mval$	Capacitatea utilă de schimb $val/m^3_{S.I.}$
1.	10	0,0	0,46	597,18
2.	20	0,0	0,92	
3.	30	0,0	1,38	
4.	40	0,0	1,84	
5.	50	0,0	2,30	
6.	60	0,005	2,7595	
7.	70	0,006	3,2189	
8.	80	0,008	3,6781	
9.	90	0,009	4,1372	
10.	100	0,009	4,5963	
11.	110	0,01	5,0553	
12.	120	0,015	5,5138	
13.	130	0,02	5,9718	
14.	140	0,50	6,3818	

Capacitățile utile de schimb au fost calculate pentru o scăpare în cromat de $0,02 mval/dm^3$.

Trebuie menționat faptul că la suprafața superioară a masei de schimbător a apărut o oarecare degradare a acestuia, datorită concentrației destul de mari a ionului cromat. Acest neajuns poate fi diminuat prin amestecarea apelor reziduale concentrate cu ape reziduale mai diluate de pe aceeași platforma industrială.

Tabelul 72. Rezultatele experimentale și de calcul privind regenerarea anionitului [432].

Nr. regenerării	Volum influent $m^3/m^3_{S.I.}$	Cantitatea de ioni reținută $g Cr/l_{S.I.}$	Cantitatea de Cr eluată $g Cr/l_{S.I.}$	Randament de eluare [%]
1	14,0	16,67	14,03	84,15
2	14,0	16,59	15,93	96,02

Din datele prezentate rezultă că pot fi obținute randamente de eluare de pînă la 96%.

În efluentul coloanei cationice CS-3 s-a urmărit scăparea permanentă în ioni metalici (Cu, Zn, Ni), precum și duritatea totală.

Tabelul 73. Rezultatele experimentale și de calcul obținute la epuizarea cationitului CS-3.

Nr. probei	Vol.infl. m ³ /m ³ _{S.I.}	H tot mval/dm ³	Cu mg/dm ³	Zn mg/dm ³	Ni mg/dm ³	Ioni reținuți mval	CUS val/ m ³ _{S.I.}
1.	20	0,0	0,0	0,0	0,0	1,032	983,8
2.	40	0,0	0,0	0,0	0,0	2,064	
3.	60	0,0	0,0	0,0	0,0	3,096	
4.	80	0,1	0,0	0,0	0,0	4,108	
5.	100	0,1	0,0	0,0	0,0	5,120	
6.	120	0,2	0,0	0,0	0,0	6,112	
7.	140	0,3	0,12	0,9	0,0	7,084	
8.	160	0,3	0,3	0,98	0,0	8,056	
9.	180	0,75	0,2	0,95	0,0	8,938	
10.	200	0,5	0,18	0,9	0,0	9,838	

Capacitatea utilă de schimb a cationitului CS-3 a fost calculată pentru o scăpare în zinc de 0,9 mg/ dm³.

În concluzie, epurarea apelor reziduale cu conținut de ioni metalici prin schimb ionic, asigură pe de-o parte un efluent cu caracteristici care se încadrează în limitele de deversare și se pot recupera unele metale, în special cromul.

Totuși trebuie menționat faptul ca la concentrații ridicate în cromat și pH acid pot apărea degradări prin oxidare a schimbătorilor de ioni [433].

1.1.3. SCHEMA PROCESULUI TEHNOLOGIC

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate în acest capitol a fost elaborat o schemă tehnologică de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici (figura 122).

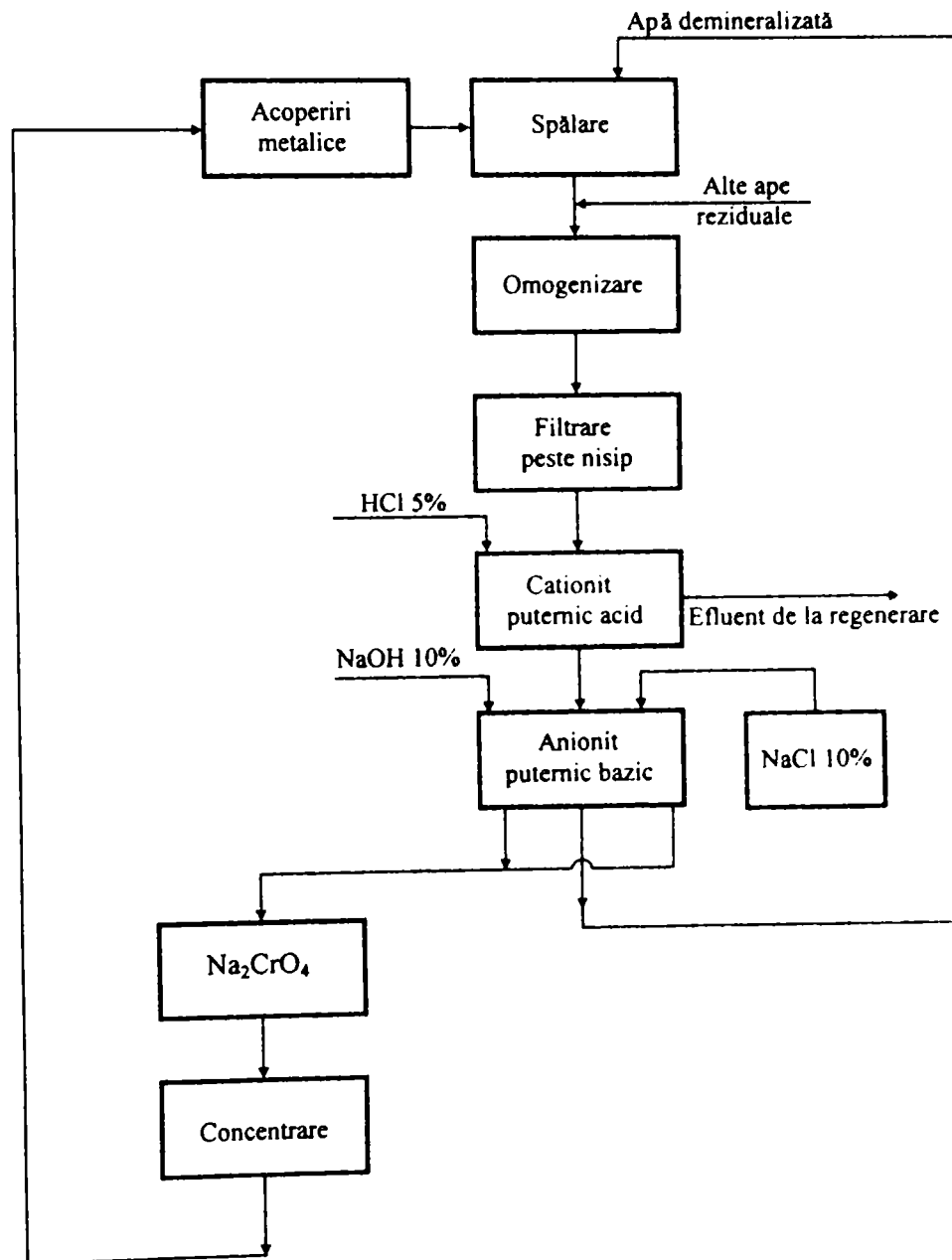


Figura 113. Schema tehnologică de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici.

2. STUDII PRIVIND EPURAREA RECUPERATIVĂ A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE IONI DE CROMAT, PROVENIND DE LA PURJELE CIRCUITELOR DE RĂCIRE

În studiul experimental s-a urmărit stabilirea pH-ului optim de funcționare a anioniților, determinarea capacităților utile de schimb și a randamentelor de regenerare, influența concentrației ionului cromat în influent asupra capacităților utile de schimb pentru anioniții luați în studiu.

2.1. MODUL DE LUCRU

În vederea determinărilor de laborator am utilizat doi anioniți, unul de tip VIONIT A-1 și unul de tip DUOLITE A-100 D.

Au fost utilizate două coloane de sticlă cu diametrul de 30 mm în care s-au introdus câte 50 cm³ de schimbător de ioni, care în prealabil au fost umflați în apă distilată. Regenerarea acestor schimbători de ioni s-a făcut cu o soluție de NaOH 4% și NaCl 10%. Utilizarea anioniților puternic bazici în forma ionică Cl⁻ sunt recomandați în literatura de specialitate [401, 434].

S-au urmărit scăpările permanente în ionul Cr⁶⁺, la diferite valori ale pH-ului și concentrații în cromat a influentului. Cromul a fost determinat conform STAS 7884/67, prin metoda cu difenilcarbazidă.

2.2. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Rezultatele experimentale privind scăpările ionice pentru aceeași concentrație a ionului cromat în influent și valori diferite ale pH-ului sunt redate în figurile 114 - 118.

Rezultatele privind scăpările ionice pentru anioniții studiați la pH constant și diferite concentrații a ionului cromat în influent sunt redate în figurile 115, 119 - 122 și tabelul 74.

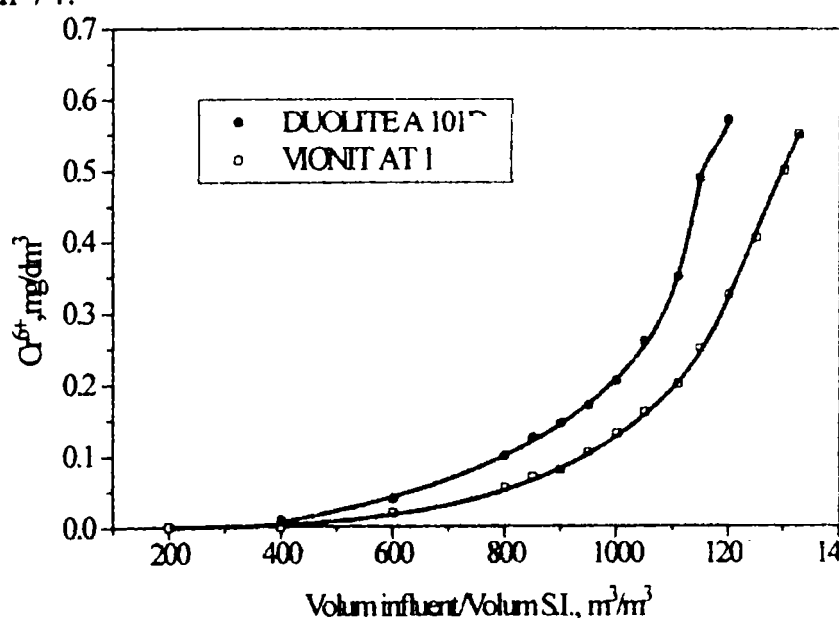


Figura 114. Scăpările ionice pentru anioniții de tip VIONIT AT 1 și DUOLITE A 101D, la o concentrație a ionului cromat în influent de 40 mg/dm³ și la pH = 6,5.

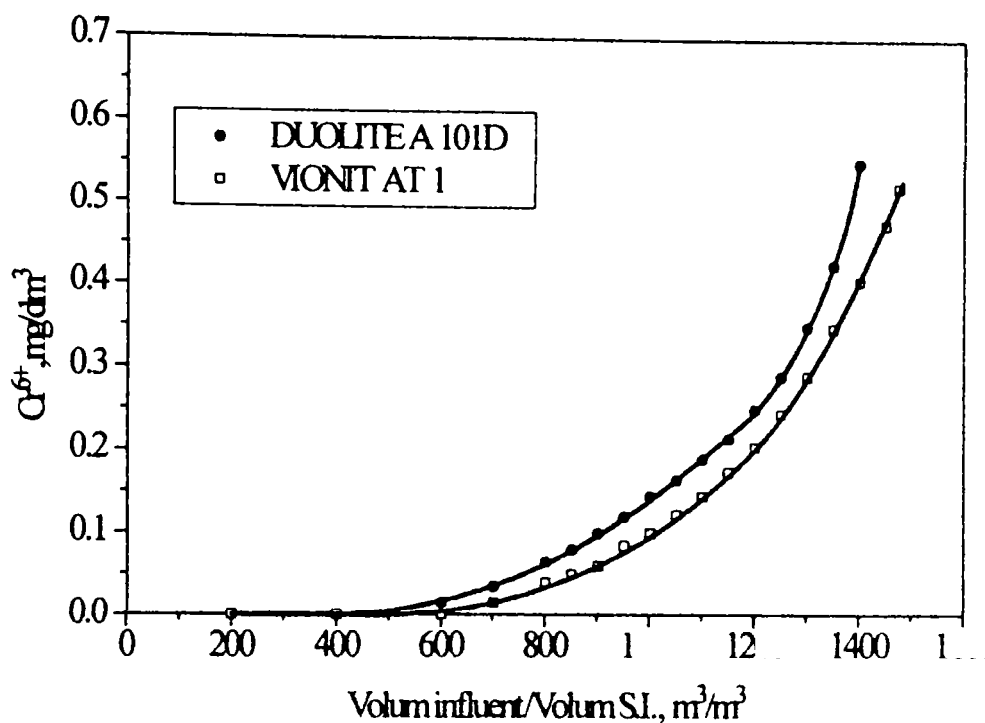


Figura 115. Scăpările ionice pentru anioniții de tip VIONIT AT 1 și DUOLITE A 101 D, la o concentrație a ionului cromat în influent de 40 mg/dm³ și la pH = 5,5.

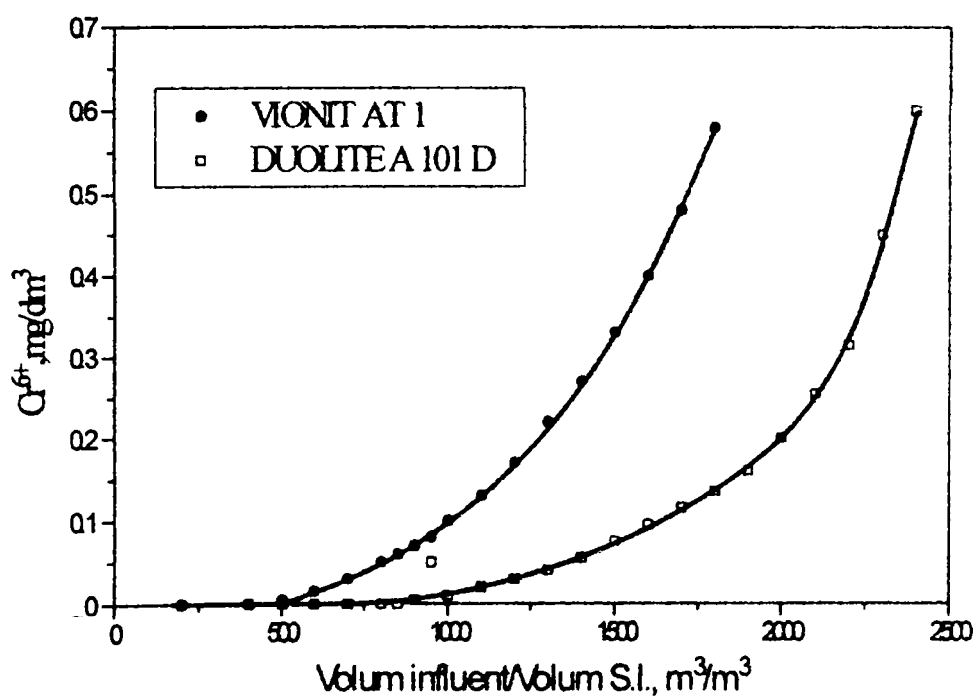


Figura 116. Scăpările ionice pentru anioniții de tip VIONIT AT 1 și DUOLITE A 101 D, la o concentrație a ionului cromat în influent de 40 mg/dm³ și la pH = 4,5.

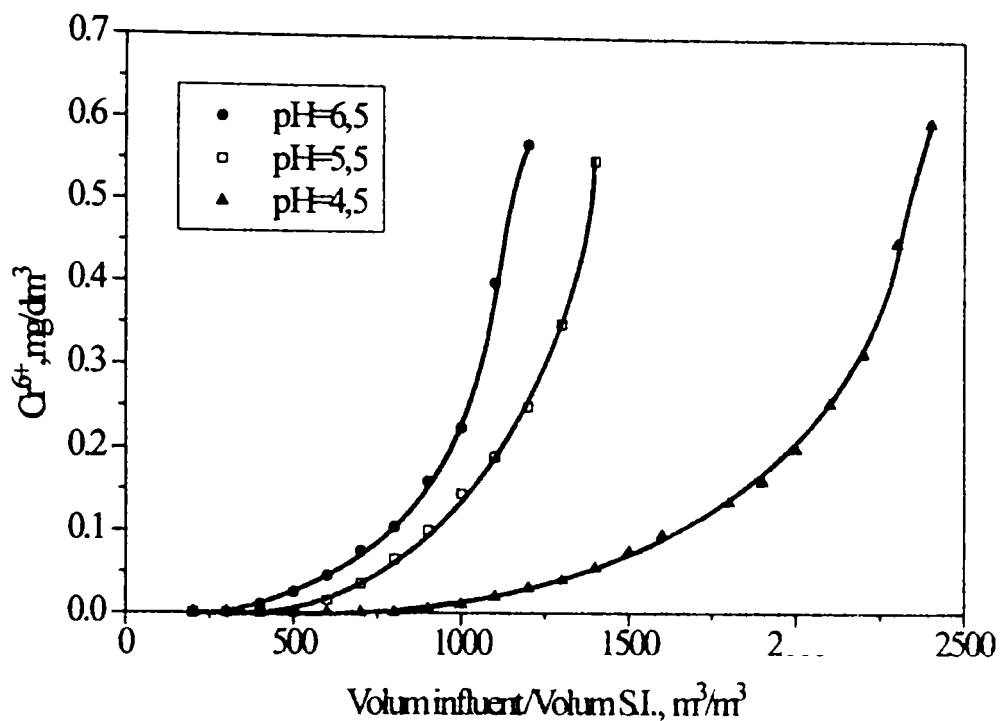


Figura 117. Scăpările ionice pentru anionitul de tip DUOLITE A 101 D, la o concentrație a ionului cromat în influent de 40 mg/dm³, diferite valori ale pH-ului influentului.

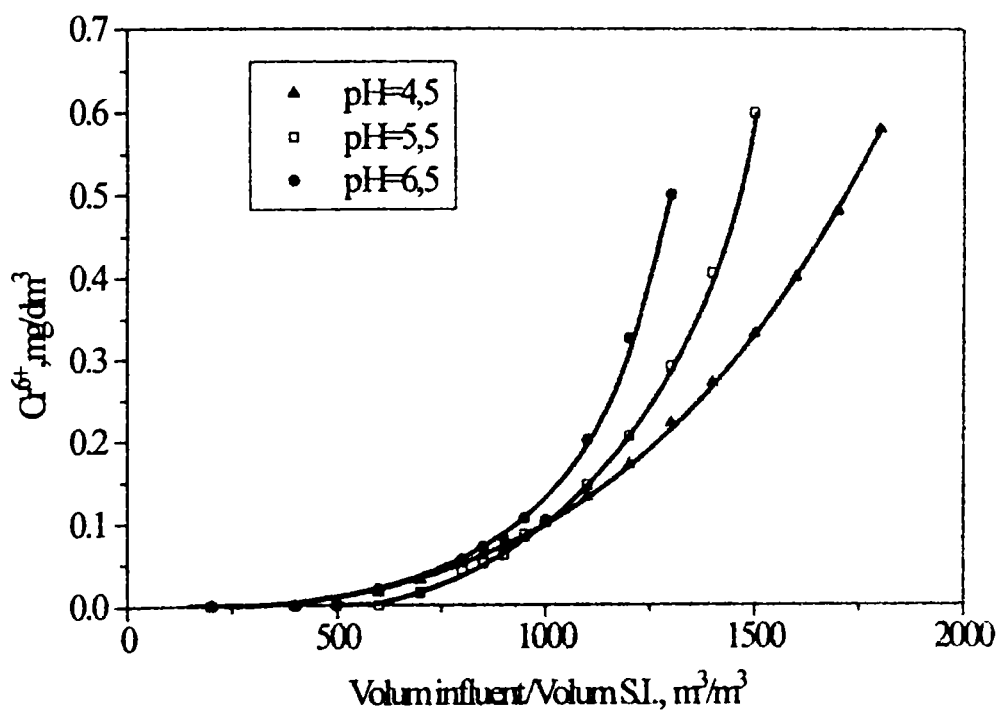


Figura 118. Scăpările ionice pentru anionitul de tip VIONIT AT 1, la o concentrație a ionului cromat în influent de 40 mg/dm³, diferite valori ale pH-ului influentului.

Tabelul 74. Dependența capacităților utile de schimb de pH și concentrația ionului cromat în influent [436].

C_i CrO_4^{2-} (mg/dm ³)	pH	CVU (vali/m ³)	
		DUOLITE A-101D	VIONIT AT-1
40	6,5	824,83	914,48
40	5,5	950,34	1004,14
40	4,5	1655,17	1208,28
80	5,5	880,00	819,31
120	5,5	864,83	773,79

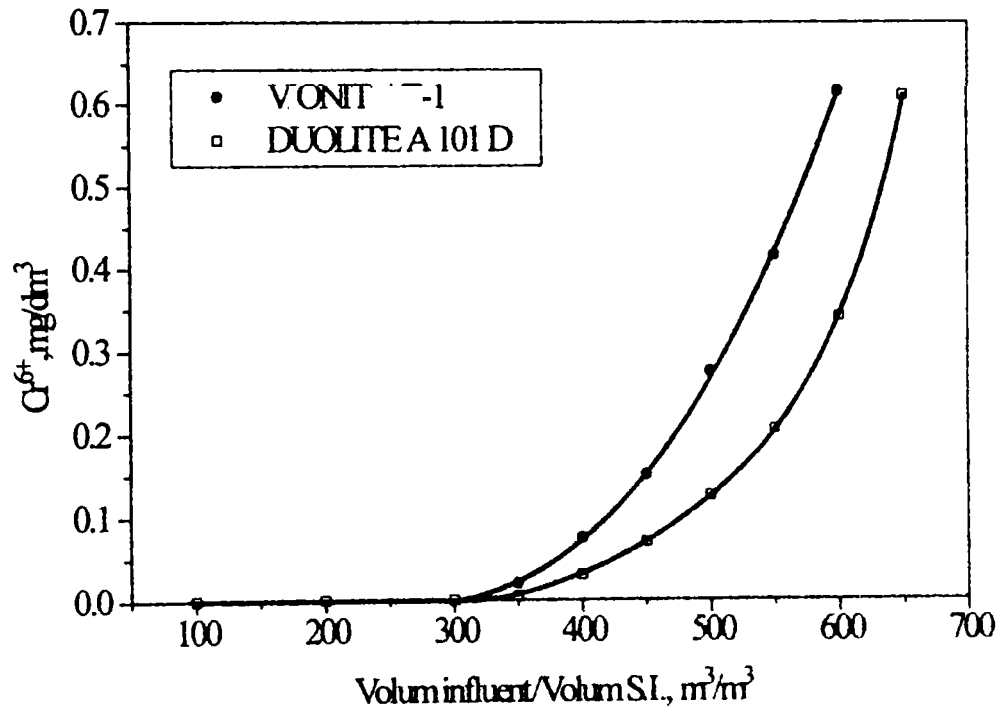


Figura 119. Scăpările ionice pentru anioniții de tip VIONIT AT 1 și DUOLITE A 101 D, la o concentrație a ionului cromat în influent de 80 mg/dm³ și la pH = 5,5.

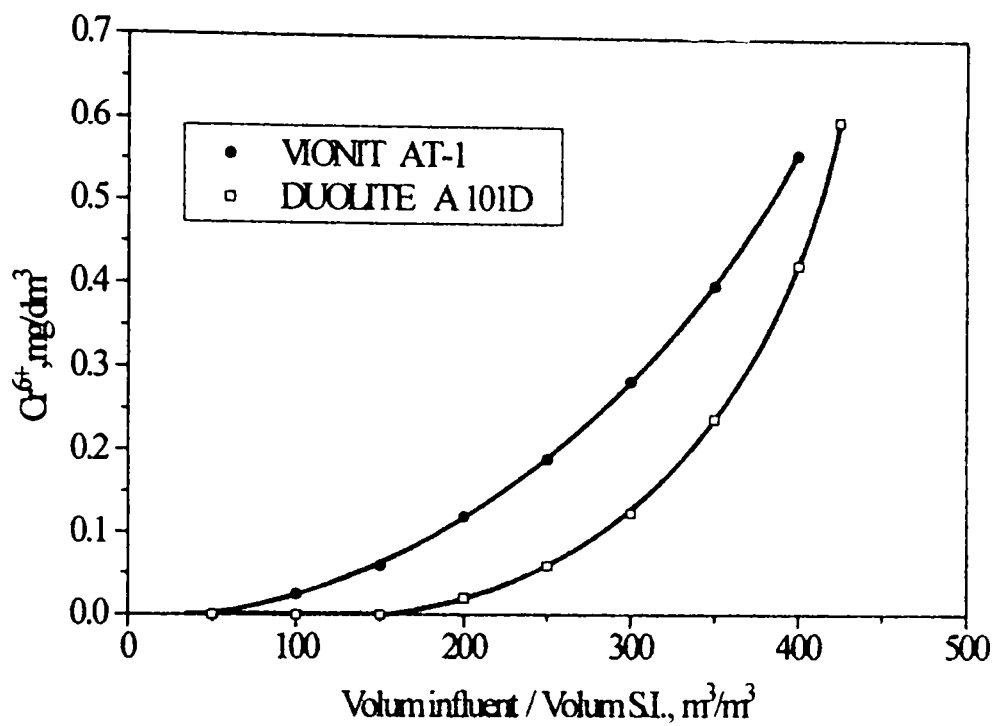


Figura 120. Scăpările ionice pentru anioniții de tip VIONIT AT 1 și DUOLITE A 101 D, la o concentrație a ionului cromat în influent de 120 mg/dm³ și la pH = 5,5.

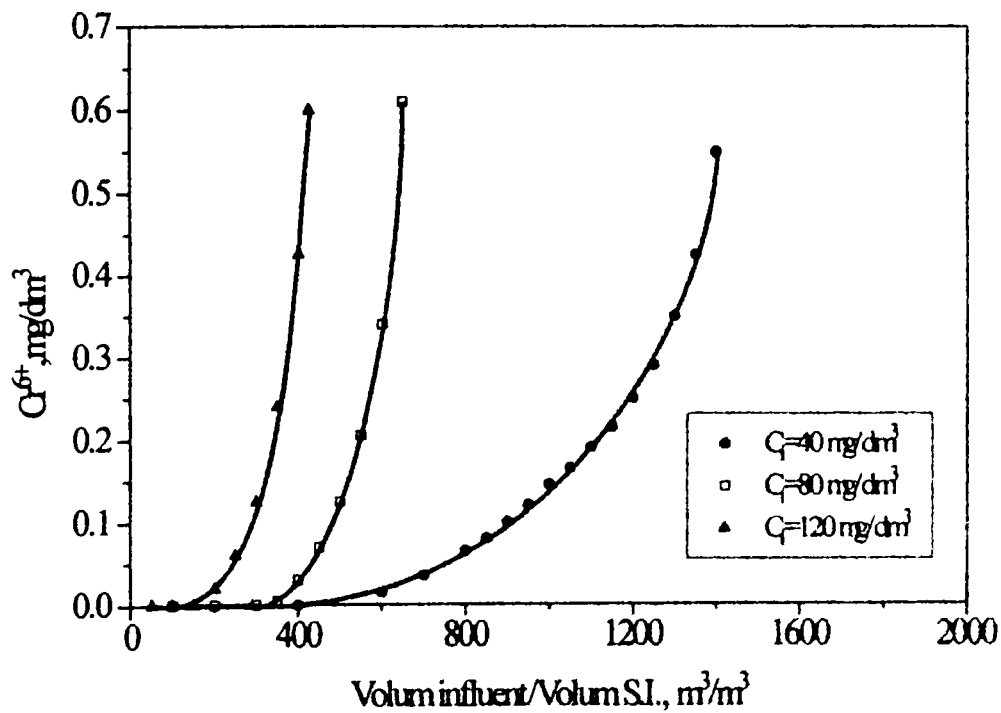


Figura 121. Scăpările ionice pentru anionitul de tip DUOLITE a 101 D în funcție de concentrația ionului cromat în influent, la pH = 5,5.

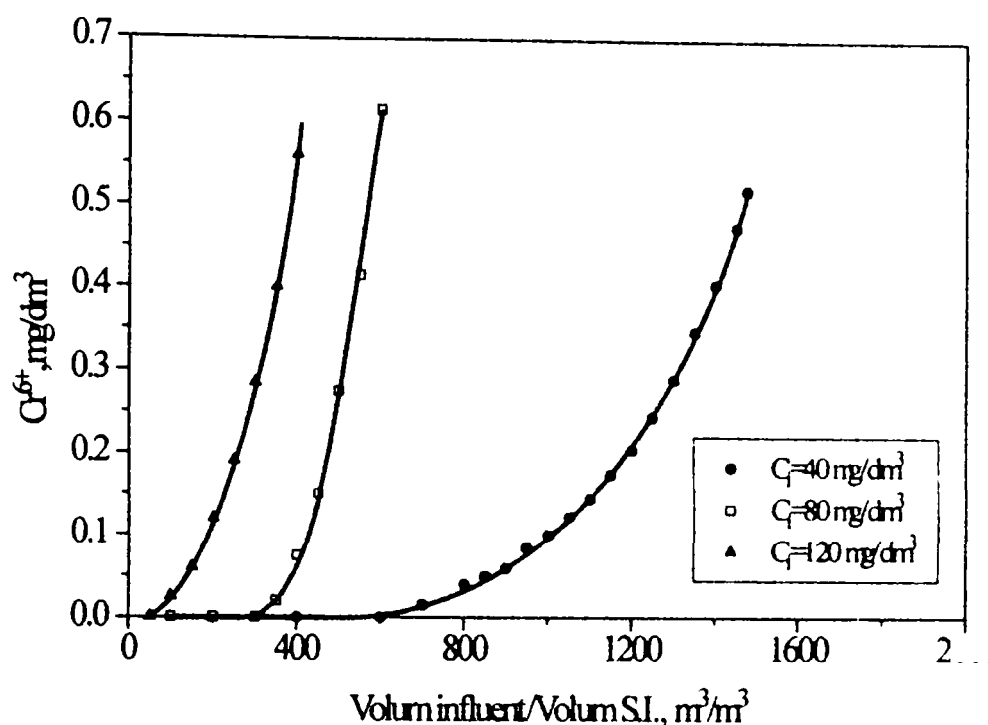
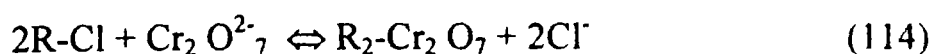
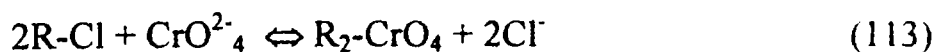


Figura 122. Scăpările ionice pentru anionitul de tip VIONIT AT 1 în funcție de concentrația ionului cromat în influent, la pH = 5,5.

Din datele experimentale rezultă că la o concentrație constantă a cromatului în influent capacitatea utilă de schimb în ambele cazuri crește odată cu scăderea pH-ului influentului. Capacitatea utilă de schimb la același pH scade odată cu creșterea concentrației ionului în influent.

Creșterea capacității de schimb se datorește faptului că odată cu scăderea pH-ului crește cantitatea de crom hexavalent, care se găsește sub formă de bicromat. În mediu slab acid, mecanismul de reținere a cromului hexavalent decurge conform reacției (113), iar în cazul unui pH mai scăzut o parte din crom se găsește sub formă de bicromat și mecanismul de reținere a bicromatului este redat de reacția (114).



Datorită faptului că în bicromat avem doi atomi de crom hexavalent și specia care se reține este anionul bicromat, capacitatea de schimb este mai mare, cu cât pH-ul este mai scăzut, respectiv cu cât raportul $CrO_4^{2-} / Cr_2O_7^{2-}$ este mai mic. pH-ul nu poate fi scăzut sub 4,5 pentru că crește puterea oxidantă în sistem.

Rezultatele experimentale și de calcul obținute la regenerarea anioniților sunt prezentate în tabelul 75.

Tabelul 75. Date experimentale și de calcul privind regenerarea anioniților [436].

Anionitul	pH	$C_{CrO_4^{2-}}^i$ mg/dm ³	CrO_4^{2-} fix. g/l s.l.	Regenerare		
				CrO_4^{2-} eluat g/l _{s.l.}	% eluat	CrO_4^{2-} sol. g/l
DUOLITE A-101D	6,5	40	47,84	41,44	86,62	5,76
	5,5	40	55,12	46,06	83,56	6,40
	4,5	40	96,00	77,85	81,09	10,81
	5,5	80	51,04	37,25	72,98	5,17
	5,5	120	50,16	33,88	67,55	4,71
VIONIT AT-1	6,5	40	53,04	49,75	93,8	6,90
	5,5	40	58,24	51,05	87,66	7,09
	4,5	40	70,08	52,41	74,79	7,28
	5,5	80	47,52	31,28	65,82	4,34
	5,5	120	44,88	25,83	57,55	3,59

Din aceste date rezultă că randamentele de recuperare scad odată cu scăderea pH-ului și cu creșterea concentrației ionului cromat în influent. Se obțin soluții destul de concentrate în crom hexavalent, soluții care după concentrare pot fi reutilizate în circuitul de răcire.

În concluzie, scăderea pH-ului influențează pozitiv asupra capacității de schimb a anioniților, pH-ul optim de schimb fiind de 5,5. Soluțiile concentrate de cromat care au fost obținute se pot reutiliza în proces, datorită purității avansate. Odată cu creșterea concentrației ionului CrO_4^{2-} în influent și scăderea pH-ului crește puterea oxidantă a sistemului.

2.3. SCHEMA PROCESULUI TEHNOLOGIC

Pe baza rezultatelor prezentate a fost elaborată schema procesului tehnologic de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni de cromat, provenind de la purjele circuitelor de răcire, prezentată în figura 123.

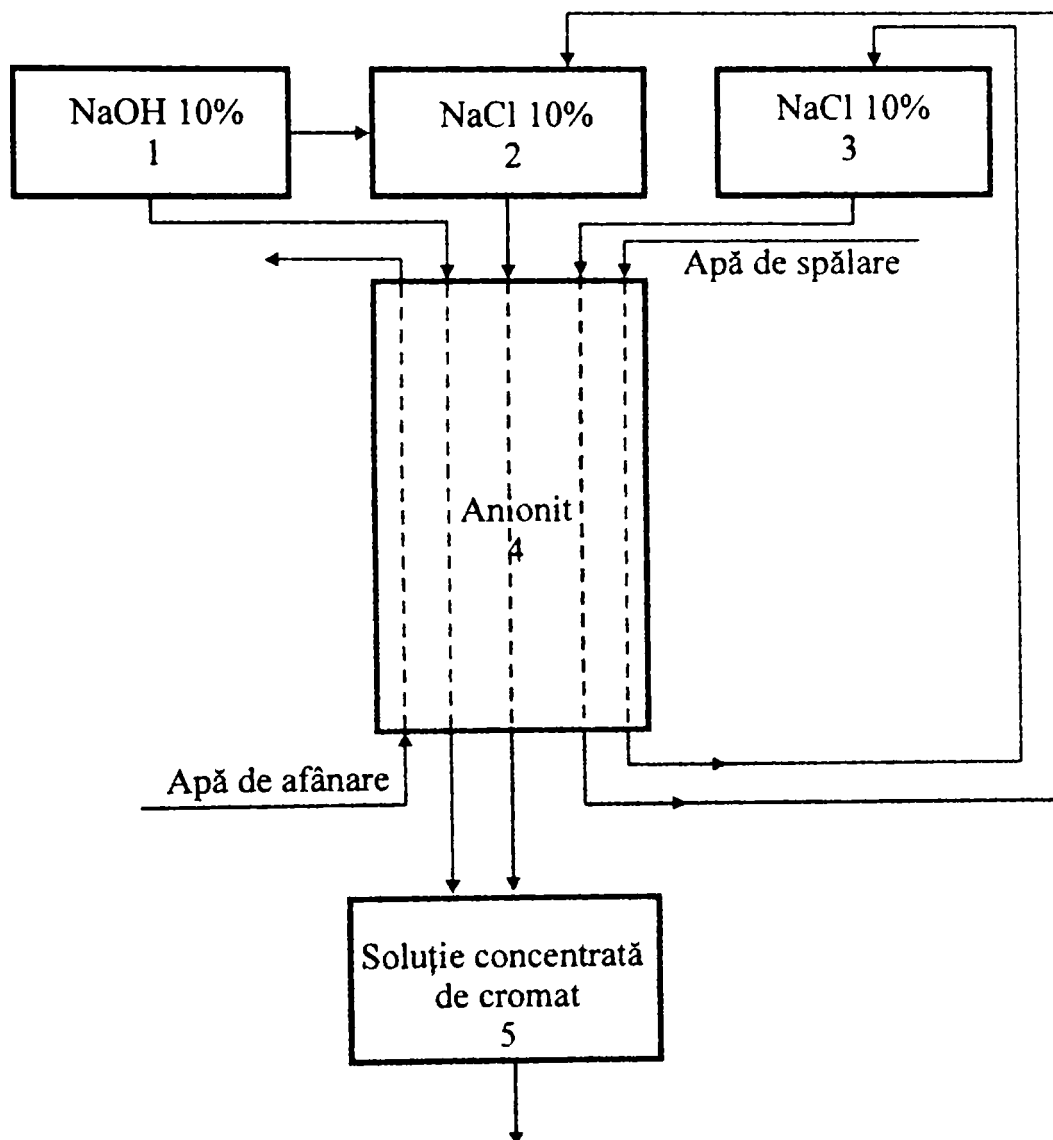


Figura 123. Schema procesului tehnologic de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni de cromat, provenind de la purjele circuitelor de răcire.

CAPITOLUL VI

CONCLUZII

- În prima parte a prezentei teze de doctorat au fost redată unele considerații generale asupra schimbătorilor de ioni, precum și unele aspecte asupra termodinamicii și cineticii de schimb ionic. De asemenea, au fost abordate tehnologiile de obținere a apei de alimentare a cazanelor, a apei de înaltă puritate și de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici prin schimb ionic.

- Partea a doua cuprinde cercetările experimentale structurate pe fazele procesului de obținere a apei de înaltă puritate și de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici.

- Obținerea apei de înaltă puritate cuprinde o fază de schimb ionic. Astfel, s-a studiat mai întâi echilibrul de schimb ionic pe schimbători de ioni cationici puternic acizi.

În acest sens s-a stabilit afinitatea schimbătorului de ioni cationic puternic acid CS-3, prin determinarea coeficienților de selectivitate, rapoartele de repartiție și a constantei de echilibru pentru sistemele de schimb ionic R-H/Na, R-H/Ca și R-Na/Ca, la diferite concentrații ale soluției de epuizare, utilizând modelul în suspensie.

În ceea ce privește coeficienții de selectivitate, pentru toate sistemele studiate, aceștia se găsesc într-o dependență liniară crescătoare față de concentrația inițială a soluției de epuizare.

Raportul de repartiție scade odată cu creșterea concentrației soluției de epuizare, ceea ce se explică prin faptul că în faza schimbător, concentrația ionului este limitată de capacitatea totală de schimb a acestuia. De asemenea, s-a observat că raportul de repartiție pentru sistemul R-H/Ca este mai mare pentru oricare concentrație, ceea ce indică o selectivitate mai mare a cationitului CS-3 pentru ionul de calciu.

Valorile destul de apropiate ale constantelor de echilibru pentru sistemele de schimb studiate se datorează concentrațiilor destul de mari ale soluției de epuizare.

- Au fost efectuate studii cinetice pe schimbători de ioni cationici puternic acizi. În vederea exprimării compoziției de echilibru s-a luat în considerare noțiunea de grad de transformare a reactantului valoros. Datele experimentale pun în evidență faptul că gradul de transformare a cationitului CS-3 depinde de concentrația inițială a soluției de epuizare și crește odată cu mărirea acesteia.

Utilizând modelul macrocinetic al transferului CaCl_2 prin faza nou formată a granulei, s-a calculat coeficientul de difuzie.

A fost determinat coeficientul de difuzie, pentru sistemul R-H/Na, prin metoda optică bazată pe un mecanism cu miez nereacționat. Între parametrii calculați și timpul procesului de schimb ionic există o interdependență bine definită.

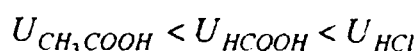
Datele obținute pot fi utilizate pentru calculul tehnologic al procesului de schimb ionic în cazul cationiților puternic acizi.

- Întrucît procesul de tratare a apelor de suprafață cuprinde și faza de coagulare, în care de obicei se utilizează săruri de aluminiu, s-a studiat influența ionilor de aluminiu asupra capacității utile de schimb a cationiților puternic acizi.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că prezența ionului de aluminiu în apele tratate (după coagulare), în limita concentrațiilor practice, nu influențează capacitatea de schimb. Aceasta se datorează faptului că în faza de regenerare ionul de aluminiu este eluat.

- Ținînd seama că performanțele schimbătorilor de ioni depind de eficiența regenerării acestora, cercetările experimentale au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de regenerare a cationiților slab și puternic acizi.

Pentru cationiții slab acizi, pe baza datelor experimentale, s-a stabilit că gradul de regenerare depinde de natura acidului, respectiv de tăria acestuia și crește în ordinea:



Dependența gradului de regenerare de timpul procesului este similară, indiferent de natura și concentrația acizilor. Din punct de vedere practic este indicat să se utilizeze pentru regenerarea cationiților slab acizi acidul clorhidric.

În cazul cationiților puternic acizi s-a stabilit că creșterea nivelului de regenerare peste o anumită limită nu este justificată de creșterea capacității utile de schimb. În cazul cationitului CS-3 s-a stabilit că nivelul optim de regenerare este de 100 g HCl/l_{s.l.}.

Datele obținute pot fi utilizate în proiectarea tehnologică a procesului de schimb ionic.

- S-au efectuat studii termodinamice și cinetice referitoare la procesul de tratare a apei cu schimbători de ioni anionici.

Studiile termodinamice asupra schimbului ionic Cl^- / SO_4^{2-} în regim static pe anioniții de tip PUROLITE A100 și WOFATIT SBW au arătat că factorul de separare crește odată cu mărirea temperaturii, indiferent de natura anionitului. Acesta se explică prin aceea că procesul de schimb ionic este endoterm.

Selectivitatea anioniților față de ionul sulfat depinde de concentrația inițială a ionului sulfat, de bazicitatea anionitului și de temperatură. Cea mai mare influență asupra selectivității o exercită concentrația ionului sulfat în soluție.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că în cazul apelor cu conținut de sulfat este indicat să fie utilizat anionitul de tip PUROLITE A 100.

Studiile termodinamice în regim dinamic efectuate pe anioniți de tipul VIONIT AS-14 și KASTEL A 101 au arătat că factorul de separare este influențat pozitiv de creșterea fracției echivalente a ionului sulfat în soluția de epuizare. Odată cu mărirea temperaturii factorul de separare scade. În cazul ambilor anioniți factorii de separare au valori apropiate.

Coeficientul de selectivitate scade odată cu creșterea concentrației totale a soluției, respectiv cu mărirea fracției echivalente a ionului sulfat în faza rășină.

Pentru condiții similare ale procesului de schimb anionit de tip VIONIT AS-14 este mai selectiv pentru ionul sulfat.

Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile optime ale procesului de schimb anionic. Aceste date pot fi utilizate în proiectarea tehnologică a procesului de demineralizare a apelor de suprafață.

- Studiile cinetice asupra procesului de schimb ionic pe anioniții de tip PUROLITE A 100 și WOFATIT SBW au arătat că viteza procesului crește odată cu mărirea concentrației inițiale a ionului sulfat din soluție și depinde de bazicitatea anionitului.

Datele cinetice obținute în cazul testului întrerupt au arătat că difuzia în film este treapta determinantă a vitezei procesului de schimb ionic în cazul anioniților puternic bazici, iar în cazul anioniților slab bazici difuzia în particulă este treapta determinantă a vitezei de schimb.

- Datele experimentale privind procesul de schimb ionic însoțit de un proces de neutralizare au permis să se stabilească pentru anioniții studiați (VIONIT AT1 și DUOLITE A 102D) relații de calcul pentru înălțimea unității de transfer. S-a stabilit că înălțimea zonei de transfer scade odată cu creșterea concentrației inițiale a influentului. Datele obținute pot fi folosite pentru calculul tehnologic al fazei de schimb anionic dintr-un proces de demineralizare a apei de suprafață.

- Studiile asupra procesului de tratare a apei de suprafață în vederea obținerii apei de proces au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a unui coagulant anorganic complex, ale procesului de coagulare, ale fazei de adsorbție, respectiv elaborarea și verificarea schemei de demineralizare.

Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile optime ale procesului de obținere a coagulantului anorganic complex ALFERSIGIL, prin prelucrarea argilei cu acid clorhidric (argilă calcinată la 700°C, concentrația acidului clorhidric 32%, raport optim acid/argilă de 4:1, agitare intensă timp de 20-30 min., extracții succesive).

Datele experimentale referitoare la caracterizarea și eficiența comparativă a noului coagulat au arătat că acesta întrunește toate condițiile pentru realizarea în condiții optime a fazei de tratare a apei de suprafață prin coagulare.

- Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile optime ale procesului de eliminare a încărcării organice a apei prin adsorbție pe VIONIT ATA 4, ca fază importantă a procesului de tratare a apei înaintea demineralizării.

S-a stabilit că în prima fază reținerea substanțelor organice are loc pe suprafața granulelor, urmată de migrarea macromoleculilor în microporii acesteia. În faza a doua, procesul se realizează interstițial în centrul rămași disponibili la interfața granulă-lichid.

Realizarea procesului la un pH slab acid are ca urmare îmbunătățirea calității efuentului, iar eficiența eliminării substanțelor organice este, cu atât mai mare, cu cât raportul $\text{Cl}^- / (\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ este mai mare.

Pe baza datelor experimentale și de literatură s-a stabilit modelul matematic al procesului de adsorbție, care permite optimizarea fazei de eliminare a substanțelor organice din apă.

În studiile referitoare la tratarea apelor de suprafață prin demineralizare s-au urmărit caracterizarea unei ape de suprafață și verificarea schemei tehnologice de demineralizare a acesteia.

S-au stabilit condițiile optime ale procesului de demineralizare, pentru obținerea apei de alimentare a cazanelor sau apei de proces.

- Datele obținute asupra procesului de tratare recuperativă prin schimb ionic a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici au permis să se stabilească condițiile optime de recuperare a cromului din ape reziduale cu conținut de crom, respectiv din ape cu conținut de crom și alți ioni metalici. Totodată, se asigură un efluent cu caracteristici ce se încadrează în limitele de deversare, respectiv de reutilizare.

Pe baza datelor experimentale s-au stabilit schemele tehnologice de epurare recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici.

- Datele experimentale obținute pot fi utilizate pentru proiectare tehnologică și conducerea în condiții optime a proceselor de tratare a apelor de suprafață și a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Coheci , Simpozion "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleaguri arădene", Arad, 5-6 mai, 1994,1
2. J.R. Maloy, Desalination, 1979, 30, 39
3. K. Wiegleb, ș.a., Acta hydrochim. hydrobiol., 1978, 6(5), 451
4. K. Wiegleb, Wasserwitsch. Wassertechn., 1979, 29, 101
5. K. Wiegleb, H. Kittner, Wasserwitsch. Wassertechn., 1980, 30, 131
6. K. Wiegleb, H. Baeck, Acta hydrochim. hydrobiol., 1981, 9(1), 81
7. R.J. Charbeneau, Water Resources Research, 1982, 18(4), 1117
8. M.M. Kreevay, C.I. Nitsche, Environ. Sci. Technol., 1982, 16(9), 635
9. S.Y. Lee, E.A. Bondietti, JAWWA, 1983, 75(10), 536
10. K. Wiegleb, C. Scholze, S. Bierhals, H. Elsner, Wasserwitsch. Wassertechn., 1983, 2, 69
11. F. Karas, Tratarea apei și aburului în instalațiile termoenergetice, Ed. Tehnică, București, 1967
12. I. Popa, N. Iordache, L. Negulescu, Exploatarea cazanelor din centralele termice industriale, Ed. Tehnică, București, 1984
13. C. Calmon, Water/Engineering Management, 1981, 11, 33
14. M. Negulescu, ș.a., Epurarea apelor uzate industriale, Ed. Tehnică, București, 1989
15. A. Gergely, E. Bay, M. Dumitru, Tratarea apelor reziduale și recuperarea electroliților în galvanotehnică, Ed. Tehnică, București, 1992
16. L. Savidan, Les résines échangeuses d'ions, Ed. Dunod, Paris, 1965
17. R.M. Wheaton, A.H. Seamster, Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley & Sons. Inc., New York, ed. a II a, vol 11, 1966
18. R. Harjula, J. Lehto, Reactive & Functional Polymers, 1995, 27(2), 147
19. V. Coheci, ș.a., Bazele tehnologiei chimice, vol. 2, Lit. I.P.T., 1984
20. J.E. Salmon, D.K. Halle, Ion exchange a laboratory manual, Butt. Sci. Publi., London, 1959
21. R. Kunin, Elements of Ion Exchange, Chapman & Hall. Ltd., London, 1960
22. T.D. Ionescu, Schimbători de ioni, Ed. Tehnică, București, 1964
23. T.D. Ionescu, Schimbul ionic în chimia și tehnologia alimentară, Ed. Tehnică, București, 1966
24. F. Helfferich, Ion Exchange, vol.1, Mc Graw Hill., New York, 1962
25. G.H. Osborn, Synteticeskie ionoobmeniki, Ed. Mir, Moskva, 1964
26. O. Samuelson, Ionoobenie razdelenia v analiticeskoi himii, Ed. Himia, Moskva, 1966
27. K.M. Saldațe, A.B. Pascov, V.S. Titov, Ionoobmenie, visocomolekularnie soedinenia, Ed. Himia, Moskva, 1960
28. F.N. Kemmer, Manual de l'eau, Ed. Technique & Documentation Lavoisier, Paris, 1984
29. A. Serper, W & SW, Referece Number, 1979, R 170
30. G Burtică, R. Pode, V. Pode, A. Chiriac, Analele Univ. Vest, Timișoara, 1991, 1(1), 1
31. R. Pode, G. Burtică, V. Pode, A. Iovi, Rev. Chim. 1991, 42(10-12), 111

32. G Burtică, R. Pode, V. Pode, Chem. Bull. Tech. Univ., Timișoara, 1991, 36(50), 173
33. G Burtică, R. Pode, V. Pode, A. Iovi, Rev. Chim. 1992, 44(1-2), 1
34. A. Iovi, G. Burtică, R. Pode, Chem. Bull. Tech. Univ., Timișoara, 1993, 38(52), 29
35. R. Pode, G. Burtică, A. Iovi, Analele Științ. ale Univ. "Al.I. Cuza", Iași, 1993, 1, 167
36. R. Pode, Chem. Bull. Tech. Univ., Timișoara, 1996, 41(55), f. 1-2, 190
37. R. Pode, Sci. Techn. Environ. Prot., 1996, 3(2), 85
38. G. Burtică, R. Pode, E. Popovici, V. Pode, Zeolite'97 5th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilisation of Natural Zeolites, Naples, Italy, 21-29 sept., 1997, 90
39. I. Bărbat, A. Marton, Zeoliți naturali, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1987
40. A.M. Tolmachev, Modern Problems of Physical Chemistry, Univ. Press, Moscow, 1978
41. Y. Shibue, Separation Sci. & Techn., 1998, 33(3), 333
42. P. Sylvester, A. Clearfield, Separation Sci. & Techn., 1998, 33(11), 1605
43. V. Coheci, ș.a., Bul. Științ. și Tehn. I.P., Timișoara, 1969, 14(28), f.2, 503
44. A.I. Bortun, ș.a., Solvent Extraction & Ion Exchange, 1998, 16(2), 651
45. T. Mishra, ș.a., Separation Sci. & Techn., 1998, 33(7), 1057
46. A.I. Bortun, ș.a., Solvent Extraction & Ion Exchange, 1998, 16(2), 669
47. V. Coheci, R. Taubert, Bul. Științ. și Tehn. I.P., Timișoara, 1960, 5(19), f.1-2, 357
48. *** Livre de l'eau, Ed. CEBEDOC, Liège, 1966
49. M.M. Seniavin, Ionii obmen v tehnologii i analize neorganiceskih veshchestv, Ed. Himia, Moskva, 1980
50. *** Brevet RDG, 1960, nr.2265/41366
51. M. Dima, ș.a., Brevet RSR, 1962, nr.45626
52. F. Wolf, K. Hampke, Brevet RDG, 1963, nr. 44602
53. T.D. Costian, Brevet RSR, 1967, nr. 48899
54. *** Brevet RDG, 1961, nr.41802
55. R. Bachmann, U. Krauss, H. Reuter, Brevet RDG, 1963, nr. 47532
56. T.D. Costian, Brevet RSR, 1967, nr. 48899
57. M. Dima, I. Poinescu, A. Carpov, Brevet RSR, 1977, nr. 49760
58. *** Brevet RDG, 1960, 2360/41461
59. *** Memento technique de l'eau, Ed. Degremond, Paris, 1990
60. R. Bachmann, U. Krauss, H. Reuter, Brevet RDG, 1968, nr. 49891
61. T.D. Costian, Brevet RSR, 1967 nr. 48095
62. T.D. Costian, Brevet RSR, 1967 nr.47928
63. H.D. Schell, V.F. Gheție, Brevet RSR, 1968 nr. 52787
64. V.F. Gheție, H.D. Schell, Brevet RSR, 1968 nr. 52786
65. H.D. Schell, V.F. Gheție, Brevet RSR, 1968 nr. 52785
66. R. Bachmann, U. Krauss, H. Reuter, Brevet RDG, 1963, nr. 44051
67. V. Crăciun, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în RSR, Timișoara, 4-6 oct. 1984, 245
68. J.C. Drogerys, La Tribune du Cebedeau, 1979, 424, 71

69. A. Hokura, ș.a., *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 1998, 16 (2), 619
70. C. Corsi, ș.a. *Hydrometallurgy*, 1998, 50 (2), 125
71. N.V. Thakur, S.L. Mishra, *Hydrometallurgy*, 1998, 48 (3), 227
72. C.H. Freeman, V.C. Patel, N.E. Smith, *J. Polymer Sci.*, 1965, 13, 2893
73. L.Sava, Teză de doctorat, I.P. Iași, 1987
74. H.P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 642
75. N. Grubhofer, *Makromol. Chem.*, 1959, 30, 96
76. W. Smith, A. Kollmansberger, *J. Phys. Chem.*, 1965, 49, 4157
77. G.V. Samsonov, F.B. Trasteanskaia, G.E. Elkin, *Ionii obmen - sorbția organicekih vestcestv*, Ed. Nauka, Leningrad, 1969
78. O.Popa, I.Gros, H. Knall, *Rev. Chim.*, 1967, 17(2), 78
79. M. Olteanu, L. Sava, *Rev. Chim. Anal.*, 1972, 4(12), 246
80. M. Olteanu, H. Knall, *Rev. Chim.*, 1973, 24(5), 374
81. M. Olteanu, L. Sava, *Rev. Chim.*, 1973, 24(10), 836
82. H.P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1293
83. L. Lazare, B.R. Sundheim, H.P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 641
84. A. Katchalsky, S. Lifson, *J. Polymer Sci.*, 1953, 11, 409
85. A. Katchalsky, *Progr. Biophys.*, 1954, 4, 1
86. C.Michaeli, A. Katchalski, *J. Polymer Sci.*, 1957, 23, 683
87. S.A. Rice, F. E. Harris, *Z. physik Chem.*, 1956, 8, 207
88. S.A. Rice, M. Nagasawa, *Polyelectrolyte Solutions*, Academic Press, Inc., New-York, 1961
89. G. Eisenman, *Biophys. J. Phys. Chem.* 1962, 2, 259
90. G. Boari, L. Liberti, C. Merli, R. Passino, *Desalination*, 1974, 15, 145
91. L.Liberti, R. Passino, *Ion Exchange & Solvent Extraction*, 1985, 9, 175
92. R.E. Powell, *J. Phys.*, 1954, 58, 528
93. J.A. Marinsky, *Ion Exchange*, M. Dekker Inc., New-York, vol. I, 1966
94. A.D. Buckingham, *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, 24, 151
95. V. Ender, J. Bosholm, *Acta hydrochim., hydrobiol.*, 1985, 13, 413
96. C. Sabău, *Schimbul ionic Teoria și aplicațiile sale în chimia analitică*, Ed. Academiei, București, 1967
97. W.C. Bauman, J. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2830
98. G.E. Boyd, J. Schubert, A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2818
99. E. Glueckauf, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A214, 207
100. F. Helfferich, *Ion Exchange*, Mc. Graw Hill, New York, vol. II., 1962
101. W. Juda, M. Carron, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3295
102. G.E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2836
103. E. Glueckauf, *Principles of Operation of Ion Exchange Columns*, in *Ion Exchange and its Application*, Society of Chemical Industry, London, 1955, 34
104. A. Hasnat, V.A. Juvekar, *J. AICHE*, 1996, 42(1), 161
105. F. Ikkai, M. Shibayama, *J. Polym. Sci., (B) Polym. Sci.*, 1996, 34 (9), 1637
106. K. Takeda, K. Morita, *Sep. Sci & Techn.*, 1996, 31 (19), 2655
107. N. Nestle, R. Kimmich, *Heat & Mass Transfer*, 1996, 32(1-2), 9

108. A. De Lucas, P. Canizares, J. F. Rodriques, *Sep. Sci., & Techn.*, 1997, 32 (11), 1805
109. M. Rendueles, A. Fernandez, M. Diaz, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 1997, 15(4), 665
110. D.Gu, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 1997, 36(12), 5377
111. F. Helfferich, in *Ullman's Encyklopedia der technischen Chemie*, 3^d ed., Urban & Schwarzenberg, vol. 8, Munich., 1957, 787
112. F. Helfferich, *Angew. Chem.*, 1956, 68, 693
113. J. S. Mackie, P. Meares, *Proc. Roy. Soc., London*, 1955, A232, 498
114. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, University Press, Oxford, 1975
115. T.R.E. Kressman, J.A. Kitchener, *Discussion Faraday Soc.*, 1949, 7, 90
116. F. Helfferich, *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*, Nijhoff, The Hague, 1983
117. F. Helfferich, M.S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 418
118. R. Schögl, F. Helfferich, *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 5
119. G. Patzay, *Reactive & Funct. Polym.*, 1995, 27(1), 83
120. A.M. Dolgonosov, *Reactive & Funct. Polym.*, 1995, 28 (1), 13
121. M.R. de la Vega, J.M. Loureiro, A.E. Rodriques, *Chem. Eng. J.*, 1996, 62(2), 123
122. A.M. Dolgonosov, *Doklady Akademii Nauk.*, 1996, 346 (1), 56
123. S.V. Natureev, S.V. Fedosov, V.N. Blinichev, *Theoretical Found. Chem. Eng.*, 1996, 30(3), 242
124. S.V. Natureev, S.V. Fedosov, V.N. Blinichev, *Theoretical Found. Chem. Eng.*, 1996, 30(4), 378
125. A.P. Gupta, P.K. Varshney, *Reactive & Funct. Polym.*, 1997, 32(1)67
126. G.K. Varshney, U. Gupta, S.M. Maheshwari, *React. Kinetics & Catalys. Lett.*, 1997, 61(1), 127
127. V.A. Kuzminykh, V.F. Selemenenev, *Z. Fiz. Khim.*, 1997, 71(9), 1723
128. A.M. Dolgonosov, *Reactive & Funct. Polym.*, 1997, 34(1), 47
129. G. Carta, A. Cincotti, G. Cao, *Sep. Sci. & Techn.*, 1999, 34 (1), 1
130. F. Helfferich, in *Ion Exchange and Solvent Extraction*, J.A. Marinsky, Y. Marcus, Eds., 1967
131. M.S. Plesset, F. Helfferich, J. N. Franklin, *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 1064
132. M.M. Emara, M. El-Sabbah, *J. Indian Chem. Soc.*, 1981, 58(7), 679
133. E. Glueckauf, J. I. Coates, *J. Chem. Soc., London*, 1947, 1315
134. L.van Brocklin, M. David, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1972, 11, 91
135. E.E. Graham, J.S. Dranoff, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1982, 21, 360
136. E.E. Graham, J.S. Dranoff, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1982, 21, 365
137. L. Liberti, F. Helfferich, *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange* Nijhoff, The Hague, cap. 5., 1983
138. R.Turse, W. Riemann, *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 1821
139. A. Varon, W. Riemann, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 2716
140. F. Helfferich, *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 1665
141. R.A. Blickenstaff, J.D. Wagner, J.S. Dranoff, *J. Phys. Chem.*, 1971, 71, 1665
142. R.A. Blickenstaff, J.D. Wagner, J.S. Dranoff, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 1670
143. G. Adams, P.M. Jones, J. R. Miller, *J. Chem. Soc.*, 1969, 2543

144. R.E. Warner, A.M. Kennedy, B.A. Bolto, *J. Makromol. Sci. (Part A) Chem.*, 1970, 4, 1125
145. P.R. Dana, T. D. Wheelock, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1974, 13, 20
146. M. Nativ, S. Goldstein, G. Schmuckler, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 1951
147. A.A. Efendiev, A.T. Shahtahtinskaja, P. Meares, *Proc. Int. Conf. on Theory and Practice of Ion Exchange*, (18.1), Soc. Chem. Ind. London, Cambridge, July, 1976
148. J.A. Marinsky, Y. Marcus, *Ion exchange & Solvent Extraction*, vol.1, cap. 1, M. Dekker, New York, 1977
149. G. Rao, A.K. Gupta, *AIChE Symp. Ser.*, 1982, 219, 78
150. W. Höll, H. Sontheimer, *Chem. Ing. Tech.*, 1975, 47, 615
151. W. Höll, R. Kirch, *Desalination*, 1976, 26, 153
152. W. Höll, G. Geiselhart, *Desalination*, 1978, 25, 217
153. W. Höll, *React. Polymers*, 1984, 2, 93
154. A. Hasnat, V.A. Juvekar, *AICh J.*, 1997, 43(10), 2605.
155. I.A. Ledencheko, A.V. Perlov, *Zh. Prikl. Kim.*, 1987, 60(9), 2129
156. Y.J. Song, A.M. Zhao, *Indian J. of Chem. (Sec. A), Inorg. Bioinorg. Phys. Theoret. & Anal.Chem.*, 1996, 35(11), 964
157. A.M. Zhao, Y. J. Song *Indian J. of Chem. (Sec. A), Inorg. Bioinorg. Phys. Theoret. & Anal.Chem.*, 1996, 35(12), 1068
158. V.V. Kröngauz, C.W. Kocher, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1997, 65(7), 1271
159. L.Liberti, G. Schmuckler, *Desalination*, 1978, 27, 253
160. L. Liberti, I. Madi, R. Passino, L. Walis, *J. Chromatogr.*, 1980, 201, 43
161. L. Liberti, R. Passino, D. Petruzzelli, *Desalination*, 1983, 48, 55
162. L. Liberti, R. Passino, *Gazz. Chim. Ital.*, 1983, 113,627
163. F. Helfferich, L. Liberti, D. Petruzzelli, *Israel J. of Chem.*, 1985, 26, 8
164. F. Helfferich, L. Liberti, D. Petruzzelli, *Israel J of Chem.*, 1985, 26, 3
165. P.B. Weisz, R.D. Goodwin, *J. Catal.*, 1963, 2, 397
166. O. Levenspiel, *Ingineria reacțiilor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1967
167. F. Helfferich, *J. Chem. Phys.*, 1958, 1, 157
168. I. Kalinitcher, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1998, 16(1), 345
169. W.J. Weber Jr., *Physicochemical processes for water quality control*, Wiley – Interscience, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1971
170. *** *Water & Water Treatment*, 1979, 9,72
171. L.liberti, P. Ciambelli, *Inquinamento*, 1984, 7/8, 57
172. S.S. Whipple, E.A. Ebach, S.S. Beardsley, *Ultrapure Water*, 1987, 4(7),28
173. R. Vlăduțescu, *Rev. de Chim.*, 1982, 6, 558
174. G. Lermigeau, H. Roques, *Centre Belge d'Etude et Documentation des Eaux*, 1976, 386, 10
175. S.P. Vișoțkii, N.P. Kostincenko, *Him. i Tehn. vodî*, 1983, 5(6), 535
176. A.D. Kuzimitkaia, V.A. Stepanovici, N.V. Kirikova, A.S. Sviataia, *Vodosn. i sanit. tehnika*, 1982, 7, 5.
177. H.A.J. Battaerd, ș.a. , *Desalination*, 1973, 2, 217
178. M. Chirică, C. Fodor, *Simpozion "PUROLITE/VIROLITE*, Victoria, 1-2 iulie, 1998, L.2.

179. G. Kühne, Praxis der Ionenaustauscher in der Trinkwasseraufbereitung, Bayer - Lewatit, Leverkusen, 1973
180. *** W & WS, 1978, 9, 31
181. F.B. Martinola, AI 39 Intern. Conference, Pittsburgh, 1978, 29
182. F.B. Martinola, G. Siegers, 42 nd Annual Meeting Intern. Water Conference, Pittsburgh, 26-28 oct. 1981, 26
183. E. Belsten, Simpozion "PUROLITE/VIROLITE", Victoria, 1-2 iulie, 1998, L1
184. F.P. Volonțov, Vodosn. I sanit, tehnika, 1979, 11, 25
185. V. Kadlec, P. Hübner, Eff. & Water Treat. J., 1976, 16(6), 303
186. L. Pawlowski, Z. Michalczyk, Gaz, Woda i Technica Sanitarna, 1970, 44(11), 377
187. F. Banuș, Actividele și aplicațiile lor, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1981
188. M. Benedict, T. Pigford, Nuclear Chemical engineering, Mc Graw Hill, New-York , 1987
189. A. Cecal, Aspecte chimice ale energeticii nucleare, Ed. Tehnică, București, 1987
190. T.R. Kressman, Disc. Faraday Soc., 1969, 27, 909
191. R.J. Marr, A. Kopp, Int. Chem. Eng., 1982, 22, 44
192. B. Strong, R.P. Henry, Hydrometallurgy, 1976, 311
193. D. Naden, J.P. Evans, "Symposium Hydrometallurgy", Leeds, 1974
194. D. Naden, J.P. Evans, "International Conferince Ion Exchange", Cambridge, 1976
195. M. Streat, D. Naden, Ion Exchange and Sorbtion Proces in Hydrometallurgy, Soc. Chem. Ind., Chichester, 1987, 19
196. G.A. Davies, Separation Processes in Hydrometallurgy, Ellis Horwood Publ., Soc. Chem. Ind. Chichester, London, 1987
197. N.R. Das, S. Lahiri, Solvent Extraction & Ion Exchange, 1991, 9(2), 337
198. H. Eccles, H. Greenwood, Solvent Extraction & Ion Exchange, 1992, 10(4), 1992
199. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, Hydrometallurgy - Theory and Practice, Elsevier, Amsterdam – London, 1992
200. T. Sekine, Solvent Extraction '90, Elsevier, Amsterdam-London, 1992
201. R. Răuțiu, Romanian Patent Appl. 875498/1990
202. O. Jacquin, in: Recent Developments in Ion Exchange, Eds. P.A. Williams, M. J. Hudson, Elsevier Appl. Sci., London, 1987
203. I. Tsuboi, ș.a., J. Chem. Eng. Japan, 1990, 23(4), 587
204. Z. Wang, G. Ma, D.Li, Solvent Extraction & Ion Exchange, 1998, 16(3), 813
205. M. Diaz., M. Rendueles, A. Fernandez, Sep. Sci. & Techn., 1998, 33 (7), 1025
206. Z. Hubieki, M. Olszak, Hydrometallurgy, 1998, 50(3), 263
207. M.E. Khalifa, Sep. Sci & Techn., 1998, 33(4), 2123
208. V. Gorshkov, D. Muraviev, Solvent Extraction & Ion Exchange, 1998, 16(1), 65
209. T.D. Ionescu, Gh. Tudorache, "AI 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială", București, 1970, vol. I, 4/39
210. E. Belsten, Simpozion "PUROLITE/VIROLITE", Victoria 1-2 iulie, 1998, L.3

211. L.M. Ferreira, J.M.R. De Carvalho, Environ. Tech., 1997, 18(4), 433
212. E.R. Els, L. Lorenzen, C. Aldrich, Minerals Eng., 1997, 10(10), 1177
213. R. Roghavan, C.V. Bhatt, Hydrometallurgy, 1998, 50(2), 169
214. H.K.S. Tau, Sep. Sci. & Techn., 1998, 33(8), 1089
215. L.M. Ferriera, J.M. Loureiro, A.E. Rodriques, Sep. Sci. & Techn., 1998, 33(11), 1581
216. N. Kabay,ş.a., Sep. Sci. & Techn., 1999, 34(1), 41
217. T. Mitchenko, ş.a., Solvent Extraction & Ion Exchange, 1998, 16(1), 75
218. A. Denizli, B. Salih, E. Piskin, Reactive & Functional Polymer, 1996, 29(1), 11
219. R. Conderc, ş.a., EWTJ, 1980, 9, 224
220. V.Coheci, N.Strâmbeanu, Global Shange Simp. Academia Română, 24 nov. 1995, 132
221. J.T. Proctor, Chem. Eng. Progr. 1963, 58, 3
222. D.E. Kurath, IX-th Symp. on Sep. Sci. & Techn. for Energy App., Gatlinberg, Tennessee, 22-26 oct., 1995, 55
223. G.N. Brown, R.F. Christiansen, Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Techn. Summ. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 109
224. S. Dileep, S. Webster, Eff. Separat & Proc. Cross. Prog. Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 85
225. W.Li, ş.a., Reactive Polym. J., 1995, 28, 29
226. Th. Thomas, L. H. Sullivan, Rad Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 15
227. F.R. Reich Rad Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 20
228. K.R. Kyle, Rad Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 25
229. D.F. Iwatate, Rad Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 30
230. V. Coheci, ş.a., Zilele Academice Timişene, vol. III, 1995, 32
231. V. Coheci, ş.a., "Proceedings of the Scientific Comunication Meeting of "Aurel Vlaicu" University, Third Ed., Arad, 1996, vol. II, 17
232. G. Brown, R. Christianses, Eff. Separat & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 116
233. S.F. Yates, ş.a., Cesium and Strontium Ion Specific Exchangers for Nuclear Waste Effluents Remediation, Allied Sing. Inc. , Dep Ploines, Illinois, 1993
234. P. Sylvester, A. Clearfield, Solvent Extraction & Ion Exchange, 1998, 16(6), 1527
235. R.A.F. Scott, EWTJ, 1981, 21(3), 113
236. R.A.F. Scott, EWTJ, 1981, 21(4), 175
237. J.A. Ayres, I.E.C., 1951, 43(7), 1526
238. R.M. Wheaton, W.C. Bauman, I.E.C., 153, 45, 228
239. Ch. Ceacoschi, ş.a., Brevet RSR nr. 54894/30.09.1972
240. V.Coheci, ş.a., Simpozionul "PUROLITE INTERNATIONAL", Timişoara, 11 iunie, 1996, L.3.
241. *** Le Procédé "Quentin", Imati, 1965

242. C. Lamotte, Les Resines Exchangeuses d'Ions dans l'Industrie Chimique et Alimentaire, Minoc, S.A.R.L., 1970
243. D. Turtoi, Rev. de Chimie, 1973, 24(7), 523
244. L.Pawloski, J. Harkot, Gaz, woda, tech. sanit., 1971, 45(7), 239
245. A. de Lucas, P. Canizares, J. E. Rodriques, I. Garcia, Chem. Eng. J., 1997, 66(2), 137
246. W.Z. Schriener, Chem., 1973, 13(4), 112
247. W. Neier, Chem. Ind., 1981, 104(33), 10, 632
248. S.K. Ihm, J.H. Ahn, Y.D. Jo, Ind & Eng. Chem. Research, 1996, 35(9), 2946
249. J.A. Linnekoski, ş.a., Ind. & Eng. Chem. Research, 1997, 36(2), 310
250. P.M. Slomkiewicz, Reactive α Functional Polym., 1997, 33(2-3), 299
251. E. Belsten, Simpozion "PUROLITE/VIROLITE", Victoria, 1-2 iulie 1998, L.5
252. *** Les echangeurs d'ions, Degrémont, nr. 1289D
253. E. Belsten, Simpozion "PUROLITE/VIROLITE", Victoria, 1-2 iulie, 1998, L4
254. R.J. Cichon, ş.a., Water & Sewage Works, 1980, 127(9), 48
255. A. Deguin, T.S.M., 1983, 10, 497
256. G. Kühne, Trinkwasseranfbereitung mit Ionenaustanscher und Beispiel der Gemeinde Vivegnis, Bayer-Lewatit, 1973
257. D.W. Suyder, V.L. Snoeyik, JAWWA, 1986, 79(9), 98
258. L. Liberti, ş.a., Water Research, 1981, 15, 337
259. S. E. Jörgensen, Thesis, Karlsruhe, 1976
260. S. E. Jörgenses, La techn. de l'eau et l'assainissement, 1978, 382(10), 47
261. C.A. Junk, J.J. Richard, Bulletin de qualité des eaux, Canada, 1981, VI(2), 40
262. E.G. Isacoff, J.A. Bitner, Water & Sewage Works, 1979, 8, 41
263. N.Z.J. Dairy, Sci. Techn., 1987, 22(2), 111
264. H. Bratteto, H. Odegard, O. Halle, Water Res., 1987, 21(9), 104
265. M.V. Ernest, ş.a., Ind. & Eng. Chem. Research, 1997, 36(7), 2775
266. L. Negulescu, Energetica, 1990, 38(6-7), 309.
267. H. Hömig, Speisewasserchemie, Ed. Vulkan, Essen, 1973.
268. *** Richtwerte für Kesselwasser, Miteilungen de V.G.B., 1960, 66, 158.
269. *** C-18-80 Prescripții tehnice pentru indicii regimului chimic al generatoarelor de aburi și apă ferbinte, ISCIR, București, 1980.
270. L. Stanisavlievici, Wärme, nr 84, (4), 81.
271. A. Splittgerber, Wasserauf becilung im Dampfkraftbetrich, Ed. Springer, 1964.
272. R. Doležal, Hochdruck Heissdlampf., Ed. Vulkan, Essen, 1976.
273. L. Negulescu, C. Fodor, Tratarea apei și regimul chimic în centralele electrice, Lit. I.P.B., 1980.
274. *** Studiu – Încercările termochimice la cazanele CR. 9, 1961.
275. *** Permutit Taschenbuch, Ed. 7, Ed. Permutit, Berlin, 1968.
276. M. Scroo, F. Proharov, Vodopodgatovca i vodii regim paroturbinii electrostanții, Ed. Ges. Energ. Izd., Moscva, 1961, 470.
277. H.W. Kanczor, La Tribune de CEBEDEAU, 1969, 311, 205.
278. L. Negulescu, Bul. Inf. ISCIR, 1970, 11
279. *** Dowex: Ion Exchange The Dow Chemical, Company – Micigan, USA, 1964, 75.

280. R. de Saint Leon, La technique des Duobeds, Dia-Prosim, Paris, 1971.
281. T.V. Arden, E.W.T.C., 1967, 31, 75.
282. L. Negulescu, Bul. ISCIR, 1972, 1, 32.
283. C. Fodor, R. Vlăduțescu, "Tehnologii moderne de separare. Schimbători de ioni și membrane de ultrafiltrare", Rohm & Hass France & Ecotec, Brașov, 30 -31 mai, 1991.
284. *** EWTJ, 1979, 1, 83.
285. *** Ionex Notice. 1584, Dia - Prosim, Franța, 1969.
286. P. Baldwin, Brit. Pat., 1013069, 1967.
287. *** W. Germ. Pat., 12211997, 1971.
288. *** Brit. Pat., 1228366, 1971.
289. W. Lux, Gegenstrom Regenerierung VDI, Nachrichten, 1970, 23.
290. W.C. Burns, US Patent, 3642616, 1972.
291. G. Lermigeau, H. Roques, Chim. Ind. Genie. Chim., 1972, 105, 725.
292. O. Nagy, L'eau et l'industrie, 1981, 56(6 - 7), 35
293. D.E. Weiss ș. a., Aust. J. Chem., 1966, 19, 791.
294. B.A. Bolto, R. E. Warner, Desalination, 1970, 8, 21.
295. S.D. Hamann, Aust. J. Chem., 1971, 24, 1979.
296. S.D. Hamann, Aust. J. Chem., 1971, 24, 2439.
297. A.F. Battoerd ș. a., Desalination, 1970, 8, 21.
298. S.D. Hamann, N. H. Pilkington, Desalination, 1978, 25, 45.
299. S.D. Hamann, N. H. Pilkington, Desalinitaon, 1979, 28, 43.
300. T. Vermulen, ș. a., Desal. Rept. Calif. Water Resour. Cent., 1983. 76, 16.
301. A.A. Lemon, Condensate polishing, Katowice, 1971.
302. R. Kunin, B. Vassiliou, I.E.C., 1963, 49(1), 1.
303. C. Berger - Wittmar, H. Sontheimer, Vom Wasser, 1976, 47, 297.
304. C. Berger - Wittmar, Thesis, Karlsruhe, 1976.
305. M. Peculea, Apa grea, procese industriale de separare, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1984.
306. J.C. Drogerys, L'eau, l'industrie, les nuisances, 1985, 90, 61.
307. L.R. Brown Probleme globale ale omenirii, Waldwater Institute, SUA, Ed. Tehnică, București, 1988.
308. V. Cocheci. Teză de doctorat, Timișoara, 1971.
309. F. Fiessinger, Coagulation et floculation, Sujet special nr.3, Paris, 1977.
310. R.F. Parkham. I. Sheiham, Develoments in the Tehory of Coagulation and Flocculation, paper presented at Univ. of Lancaster, 1976.
311. K.J. Ives, Flocculation Rate Theorie, in: The Scientific Basis of Flocculation, NATO Advanced Study Institute, Cambridge, 1977.
312. S. Kawamura, J.A.W.W.A., 1967, 68, 328.
313. E.S. Hall, R.E. Packham, J.A.W.W.A., 1965, 57, 1149
314. H.H. Hahn, V. Stumm, J. Colloid Interface Eci., 1968, 138
315. F. Overbeck, J. Colloid Interface Sci., 1977, 58, 408
316. V. Cocheci. Rev. Chimie, 1972, 23(1), 32
317. M. Robinson, Water & Water Engineering, 1964, 96.
318. H.H. Hahnn, B. Eppler, R. Klute, Chemistry of Wastewater Tehnology, Ann. Arbor, 1978.

319. V. Coheci, A. Martin, E. Lörinczi, Memoriile secțiilor Științifice, seria IV, București, 1980, vol.3, 2
320. F. Holluta, Varöfthandlungen der Abteilung der Lehrstühle für Wasserchemie, T. H. Karlsruhe, 1969, Heft 4, 1
321. F.E. Singley, A. P. Black, J.A.W.W.A., 1967, 59, 12
322. C. Ropare, M. Rougeé, H. Mementem, J. Chim. Phys., 1968, 65(5), 816
323. F.K. Jahr, A. Brechlin, Z. Anorg. Allg. Chem. 1952, 257
324. C. Brosset, G. Biedermann, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 1917
325. V. Coheci, A. Martin, P. Sămărghitan, W. Husz, Brevet RSR 55844, 1970
326. V. Coheci, A. Martin, P. Sămărghitan, W. Husz, Bul. Științ. Teh.. I.P.T.V.. Seria Chimie, 1971, 16 (30), f.2, 163
327. V. Coheci, A. Martin, R. Taubert, W. Husz, V. Dalea, Bul. Științ. Teh.. I.P.T.V., Seria Chimie, 1972, 17 (31), 21
328. V. Coheci, R. Taubert, A. Martin, W. Husz, Brevet RSR 56991, 1973
329. V. Coheci, A. Martin, L. Haiăș, Brevet RSR 75.173, 1980
330. V. Coheci, A. Martin, L. Haiăș, Brevet RSR 79053, 1982
331. V. Coheci, A. Martin, L. Haiăș, Brevet RSR 79054, 1982
332. B. Cause, L'eau, l'industrie, les nuisances, 1986, 31
333. *** Brevet Asahi Chemical Industry: DAS 1717009, 1961
334. W. Erbschwendner, Chem. Ing. Tech., 1975, 47, 607
335. A. Himsley, Paper TP, 18, 7th Am. Mtg. Canadian, Ottawa, Canada, 1975
336. *** Brevet Steinmüller GmbH, Gumerebach, DAS, 21, 1971
337. J.R. Higgins, ORNL, USA EC., Ind. Eng. Ch., 1955, 635, 1961
338. *** Brochure Rohm and Haas: Amberlite IRA 93 Amberlite 402 stratified bed of anionic exchange resins, 1963
339. C. Kennedy ș.a. Combustion, 1968, 39 (9), 19
340. *** Brevet Bayer AG, Leverkusen, DE – PA 1.442689, 1963
341. *** Brevet Bayer AG, Leverkusen, DE – PA 0.030697, 1979
342. *** Brevet Bayer AG, Leverkusen, DE – PA 2221561, 1972
343. N. Lakshminaranayah, Membrane Electrodes, ed. 2, Academic Press, New York, 1994
344. R. Trussell, A. Trussell, JAWWA, 1980, 72, 8
345. H. Rufer, T. Slomka Wasser Abwasser Forsch 14, Weinheim, 1984
346. J.L. Collins, ș.a., Radiochim. Acta, 1987, 42, 121
347. D. De Paoli, J. O. Moore, Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 1996, 8, 104
348. J. Gjessing, Env. Sci. & Tech., 1982, 1, 16
349. L. Negulescu, N. Strâmbeanu ș.a., Simpozionul "PUROLITE INTERNATUIONAL", Timișoara, 1996, 16
350. N. Strâmbeanu ș.a., Zilele Academice Timișene, 1995, vol. III, 134
351. *** PUROLITE International Ltd. Cat., Paris, Milano, Cardiff, 1993
352. T.J. Teorell, Proc. Acad. Sci., 1995, 21, 52
353. V. Coheci, E. Lungu, Zilele Academice Timișene, 1995, vol. III, 67
354. T. Mottershed, EWTJ, 1972, 12 (7), 356
355. T. Mottershed, EWTJ, 1972, 12 (7), 360.
356. D.J.G. Mebain, L'eau et l'industrie, 1981, 58 (10), 45.

357. *** River Pollution, Butterworth Co. Ltd., 1962, 39
358. C. Walker, Environmental Pollution by Chemicals, Hutchison Educational Ltd., 1971, 45
359. K. Fischwasser, J. Kaeding, Acta hydrochim. hydrobiol., 1984, 12(2), 183
360. I. Hotinger, Industrieabwasser, Wien, 1977
361. A.V. Metzner, Water & Sewage Works, 1977, 4, 98
362. J.V. Rouse, J. of Environ. Eng. Div., 1979, 10, 924
363. D. Giusto, G. Ghilardi, Inquinamento, 1980, 10, 77
364. T. Aratani, ş.a., Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 1978, 51(6), 1755
365. V. Coheci, L. Vlad, I. Ursoiu, V. Dalea, Sesiunea de Comunicări Ştiinţifice a Univ. "Aurel Vlaicu", Arad, 5-6 mai, 1994, 29
366. J.W. Paterson, Wastewater Treatment Technology, Ann. Arbor Sci., New York, 1977
367. G.A. Segar, Water Services, 1979, 4, 227
368. E.M. Kaç, G.M. Kolosova, V.A. Nikosina, J. Fiz. Chim., 1973, 42(2), 349
369. D. Phantumvanit, S. Sathinathai, Ind. & Environ., 1986, 9(4), 12
370. L.M. Kuzneţova, ş.a., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., 1973, 2, 42
371. D.A. Cornwell, G.P. Westerhoff, Water & Wastes Eng., 1980, 2, 36
372. * * * Inquinamento, 1979, 3, 28
373. K. Marquard, Him. i techn. vodí, 1982, 4(4), 344
374. A. Pohlmeier, H. Retzel, J. of Colloid & Inter. Sci., 1996, 181(1), 297
375. W.P. Lin, Y.L. Hsieh, Ind. & Eng. Chem. Research, 1996, 35(10), 3817
376. G. Totura, Environ. Progress. Fall, 1996, 15(3), 208
377. G.P. Dasmahapatra, ş.a., Sep. Sci. & Techn., 1996, 31(14), 2001
378. G.V. Cullen, N.G. Siviour, Water Res., 1982, 16, 1357
379. J. Guillaume, La Tribune du Cebedeau, 1973, 29, 310
380. H.R. Corti, ş.a., J.of Nucl. Mat., 1996, 229(1), 132
381. J.J. Schoeman, A. Steyn, P.J. Scurr, Water Research, 1996, 30(9), 1979
382. N. Sapari, A. Idris, N.H. Ab Hamid, Desalination, 1996, 106(1-3), 419
383. R. Weiner, Abwasser der Galvanotechnik und Metallindustrie, E.G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ, 1973
384. *** Galvano-organo, 1981, 515, 416
385. R. Kammel, Galvanotechnik, 1977, 68(5), 413
386. W. Götzelmann, Wasser Luft und Betrieb., 1976, 20(8), 173
387. K. Marquardt, Galvanotechnik, 1983, 74(12), 1430
388. G. Spanier, Galvanotechnik, 1977, 68(8), 705
389. P.A. Sule, J.D. Ingle, Anal. Chim. Acta, 1996, 326(1-3), 85
390. L. Hartinger, Galvanotechnik, 1977, 68(8), 721
391. R. Pătraşcu, M. Dumitrescu, Construcţia de maşini, 1984, 36(2-3), 102
392. R. Huss, Galvanotechnik, 1984, 75(5), 550
393. W. Götzeiman, L. Hartinger, Galvanotechnik, 1983, 74(2), 140
394. K. Bever, Galvanotechnik, 1981, 72(2), 119
395. F. Reinhard, Galvanotechnik, 1982, 73(10), 1089
396. R. Naujoks, Galvanotechnik, 1983, 74(12), 1441
397. K. Wahl, Galvanotechnik, 1984, 75(8), 972
398. Y. Bardin, Galvano – Organo, 1981, 513, 141

399. M. Wolff, *La Tribune du Cebedeau*, 1977, 405 - 406, 311
400. A.N. Rogers, C.E.P., 1981, 7, 31
401. * * * *Eff. Water Treat. J.*, 1979, 9, 484
402. O.N. Konova, ș.a., *Izv. Vys. Uche. Zav. Khim. I Khim. Tekhn.*, 1994, 37(10-12), 35
403. S.A. Khan, R. Riazur, M.A. Khan, *Waser – Management*, 1995, 15(4), 271
404. G. Tiravanti, D. Petruzzelli, R. Passino, *Waser – Management*, 1996, 16(7), 597
405. V. Cocheci, Gh. Petca, **I. Ursoiu**, Simpozion “Utilizarea calculatoarelor în chimie și ingineria chimică”, Timișoara, 23 – 24 oct., 1992, 26
406. J.J. Trivedi, ș.a., *Reactive & Funct. Polim.*, 1997, 32(2), 249
407. **I. Ursoiu**, A. Iovi, D. Marșavină, *Bull. Techn. Univ.*, Timișoara, 1999, (sub tipar)
408. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
409. C. Calistru, C. Leonte, *Ind. Chim. Bélgé*, 1967, T-32, 756
410. C. Calistru, C. Leonte, *Bul. Inst. Polit.*, Iași, serie nouă, 1970, XVI(XX)(1-2), 231
411. W. Höll, *Thesis, Universitaet Karlsruhe*, 1976
412. W. Höll, H. Sontheimer, *Chem. Eng. Sci.*, 1977, 32, 755
413. V. Cocheci, A. Martin, E. Lörinczi, **I. Ursoiu**, Simpozion “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.”, Timișoara, 4 – 6 oct., 1984, 275
414. **I. Ursoiu**, A. Iovi, *Zilele Academice Timișene*, ed. V, Timișoara, 22 – 24 mai, 1997, 132.
415. L. Liberti, G. Boari, *Desalination*, 1978, 26, 181
416. L. Liberti, ș.a., *Reactive Polymers*, 1984, 2, 111
417. L. Liberti, G. Boari, R. Passino, *Desalination*, 1978, 25, 123
418. N. Strâmbeanu, **I. Ursoiu**, C. Bosoancă, *Zilele Academice Timișene*, ed. V, Timișoara, 22 – 24 mai, 1997, 148
419. A. Rodrigues, *Thesis, Univ. Nancy*, 1973
420. K.F. Pavlov, ș.a., *Procese și aparate în ingineria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1981
421. V. Cocheci, **I. Ursoiu**, G. Ursulescu, *Anal. Univ.*, Timișoara, ser. chim., 1992, 1, 85
422. V. Cocheci, **I. Ursoiu**, G. Ursulescu, *Anal. Univ.*, Timișoara, ser. chim., 1992, 1, 93
423. T.M. Riddick, *Control of Colloid Stability through Zeta Potential*, Ed. ZETA – METER, Inc., New York, 1968
424. J.C. Drogerys, *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 1985, 90, 115
425. G. Kollar, G. Ollös, *Hidrologiai Kozlony*, 1982, 2, 28
426. V. Cocheci, N. Strâmbeanu, **I. Ursoiu**, E. Lungu, *Revue Roumaine de Chimie*, 1994, 39(12), 1443
427. V. Cocheci, N. Strâmbeanu, **I. Ursoiu**, E. Lungu, *Revue Roumaine de Chimie*, 1995, 40(1), 63

428. I. Constantinescu, ș.a., Prelucrarea datelor experimentale cu calculatoare numerice, Ed. Tehnică, București, 1980
429. V. Coheci, Gh. Petca, A. Rengle, I. Ursoiu, Simpozionul “ Echipamente și instalații pentru epurarea și valorificarea substanțelor utile din apele reziduale, București, 6 – 8 nov., 1985, 338
430. V. Coheci, Gh. Petca, M. Ackermann, Simpozionul “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.”, Timișoara, 4 – 6 oct., 1984, 213
431. V. Coheci, Gh. Petca, M. Ackermann, Simpozionul “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.”, Timișoara, 4 – 6 oct., 1984, 271
432. I. Ursoiu, L. Vlad, V. Dalea, C. Haiduc, 3rd Symposion Interdisciplinary Regional Research, Novi Sad, 24 – 25 sept., 1998, (accept publicare)
433. V. Coheci, L. Vlad, I. Ursoiu, V. Dalea, Sesiunea de Comunicări Științifice a Univ. “Aurel Vlaicu”, Arad, 5 – 6 mai, 1994, 29
434. L. Pawlowski, ș.a., Water Research, 1981, 15, 1153
435. V. Coheci, I. Ursoiu, Sipozionul “ Protecția mediului – Ameliorații funciare și folosirea energiei neconvenționale în agricultură”, Timișoara, 21 – 22 mai, 1992, 7

CUPRINS

Introducere	1
Partea I. Studii asupra proceselor de schimb ionic	2
Capitolul I. Considerații generale asupra schimbătorilor de ioni.....	2
1. Clasificarea schimbătorilor de ioni	3
2. Proprietățile schimbătorilor de ioni.....	4
2.1. Forma fizică.....	4
2.2. Structura granulei.....	4
2.3. Porozitatea granulei	5
2.4. Adsorbția apei în granulă (umflarea).....	5
2.5. Stabilitatea fizică și chimică	6
2.6. Selectivitate-specificitate.....	7
2.7. Capacitatea de schimb	7
3. Considerații privind modelele procesului de schimb ionic.....	9
4. Considerații termodinamice asupra proceselor de schimb ionic.....	11
4.1. Izoterma de schimb ionic.....	11
4.2. Factorul de separare.....	11
4.3. Coeficientul de selectivitate.....	12
4.4. Tratarea termodinamică a schimbului ionic	15
4.4.1. Procesul de schimb ionic considerat ca și un echilibru de membrană Donnan	15
4.4.2. Procesul de schimb ionic considerat ca și un proces osmotic.....	16
5. Considerații asupra cineticii de schimb ionic	18
5.1. Mecanismul schimbului ionic	18
5.2. Treapta determinantă de viteză.....	18
5.3. Legile de viteză în procesul de schimb ionic	21
5.4. Considerații asupra cineticii de schimb ionic pe coloană.....	27
6. Aplicații ale schimbătorilor de ioni.....	30
Capitolul II. Tehnologii de aplicare a schimbului ionic la tratarea apelor.....	31
1. Tehnologii de obținere a apei de alimentare a cazanelor	31
1.1. Dedurizarea apei	32
1.2. Dedurizarea - decarbonatarea apei	32
1.2.1. Pretratare cu var și dedurizare prin schimb ionic.....	32
1.2.2. Dedurizare - decarbonatare prin schimb ionic.....	33
1.2.2.1. Coloane cationice Na-H în paralel	33
1.2.2.2. Coloane înseriate H-Na cationice.....	34
1.2.2.3. Dedurizare - decarbonatare în sistem neutru.....	34
1.3. Demineralizarea parțială a apei	35
1.4. Demineralizare totală a apei	36
1.5. Tratarea condensatelor.....	36
2. Tehnologii de obținere a apei de înaltă puritate.....	37
3. Tehnologii de tratare prin schimb ionic a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici	43
3.1. Tehnologii de tratare a apelor reziduale din galvanotehnică	43

3.1.1. Recuperarea acidului cromic	44
3.1.2. Recuperarea metalelor rare	44
3.1.3. Recuperarea metalelor prin schimb ionic selectiv	45
3.1.4. Regenerarea soluțiilor de proces	46
3.1.5. Procedee speciale de recuperare prin schimb ionic	46
3.2. Tehnologii de tratare a apelor de purjă din circuitele de răcire	46
Partea II. Studii experimentale asupra proceselor de schimb ionic implicate în tratarea și epurarea apelor	47
Capitolul III Studii asupra proceselor de schimb ionic	47
1. Studii asupra procesului de tratare a apei cu schimbători de ioni cationici	47
1.1. Studii asupra echilibrului de schimb ionic pe schimbători de ioni cationici	47
1.1.1. Generalități	47
1.1.2. Modul de lucru	47
1.1.3. Determinări experimentale	48
1.1.3.1. Sistemul R-H/Na	48
1.1.3.2. Sistemul R-H/Ca	49
1.1.3.3. Sistemul R-Na/Ca	51
1.1.3.4. Rapoartele de repartiție	52
1.1.3.5. Constanta de echilibru	52
1.2. Studii cinetice pe schimbători de ioni cationici	54
1.2.1. Determinarea coeficientului de difuzie prin metoda gradului de transformare a reactantului valoros	54
1.2.1.1. Generalități	54
1.2.1.2. Modul de lucru	54
1.2.1.3. Determinări experimentale	54
1.2.2. Determinarea coeficientului de interdifuzie prin metoda optică	57
1.2.2.1. Generalități	57
1.2.2.2. Modul de lucru	60
1.2.2.3. Determinări experimentale	60
1.3. Studii privind influența ionului Al^{3+} asupra capacității de schimb a schimbătorilor de ioni puternic acizi	63
1.3.1. Modul de lucru	63
1.3.2. Determinări experimentale	63
1.4. Studiul privind regenerarea schimbătorilor cationici	64
1.4.1. Regenerarea cationiților slab acizi	64
1.4.1.1. Generalități	64
1.4.1.2. Modul de lucru	65
1.4.1.3. Determinări experimentale	66
1.4.1.3.1. Regenerarea cu acid clorhidric	66
1.4.1.3.2. Regenerarea cu acid formic	67
1.4.1.3.3. Regenerarea cu acid acetic	68
1.4.2. Regenerarea cationiților puternic acizi	70
1.4.2.1. Modul de lucru	70

1.4.2.2. Determinări experimentale.....	70
2. Studii asupra procesului de tratare a apei cu schimbători de ioni anionici	75
2.1. Studiul termodinamic al schimbului ionic Cl^- / SO_4^{2-} pe schimbători anionici în regim static	75
2.1.1. Generalități.....	75
2.1.2. Modul de lucru.....	76
2.1.3. Determinări experimentale	78
2.2. Studiul termodinamic al schimbului Cl^- / SO_4^{2-} pe schimbători anionici în regim dinamic.....	87
2.2.1. Generalități.....	87
2.2.2. Modul de lucru	88
2.2.3. Determinări experimentale.....	89
2.3. Studii cinetice asupra schimbului ionic pe schimbători anionici.....	107
2.3.1. Generalități.....	107
2.3.2. Studii cinetice pentru sistemul Cl^- / SO_4^{2-}	108
2.3.1.1. Modul de lucru	108
2.3.1.2. Determinări experimentale.....	109
2.3.3. Verificarea cinetici de schimb pentru sistemul Cl^- / SO_4^{2-} prin testul întrerupt	113
2.3.3.1. Modul de lucru	113
2.3.3.2. Determinări experimentale.....	114
2.4. Studiul procesului de schimb ionic însoțit de neutralizare pe schimbători anionici	116
2.4.1. Generalități.....	116
2.4.2. Modul de lucru	118
2.4.3. Determinări experimentale.....	118
Capitolul IV. Studii asupra procesului de tratare a unei ape de suprafață în vederea obținerii apei de proces.....	128
1. Tratarea prin coagulare	128
1.1. Obținerea unui coagulant anorganic complex	128
1.1.1. Modul de lucru	128
1.1.2. Determinări experimentale.....	128
1.1.2.1. Argilă necalcinată.....	129
1.1.2.2. Argilă calcinată	130
1.2. Caracterizarea și eficiențe comparative ale coagulantului anorganic complex ALFERSIGIL	134
1.2.1. Modul de lucru	134
1.2.2. Determinări experimentale.....	134
2. Tratarea prin adsorbție	140
2.1. Generalități	140
2.2. Modul de lucru.....	141
2.3. Determinări experimentale	142

2.1. Generalități	140
2.2. Modul de lucru.....	141
2.3. Determinări experimentale	142
2.3.1. Studii asupra reținerii substanțelor organice pe schimbători de ioni adsorbanti	142
2.3.2. Modelul matematic al procesului de adsorbție.....	146
3. Tratarea prin demineralizare	148
3.1. Determinări experimentale	148
3.1.1. Caracterizarea apei de suprafață	148
3.1.2. Elaborarea și verificarea experimentală a unei scheme tehnologice de demineralizare a apei	149
3.1.2.1. Elaborarea schemei tehnologice de demineralizare a apei	149
3.1.2.2. Verificarea experimentală a schemei tehnologice de demineralizare a apei	150
3.1.2.2.1. Modul de lucru	150
3.1.2.2.2. Determinări experimentale.....	150
Capitolul V. Studii asupra tratării recuperative prin schimb ionic a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici.....	153
1. Studii asupra procesului de recuperare a cromului prin schimb ionic (ape cu crom și alți ioni metalici, ape cu crom)	153
1.1. Determinarea capacității de schimb și a gradului de elimi- nare a ionilor metalici (ape cu crom și alți ioni metalici)	153
1.1.1. Modul de lucru	153
1.1.2. Determinări experimentale.....	154
1.1.3. Schema procesului tehnologic.....	157
2. Studii privind epurarea recuperativă a apelor reziduale cu conținut de ioni de cromat, provenind de la purjele circuitelor de răcire	158
2.1. Modul de lucru.....	158
2.2. Determinări experimentale	158
2.3. Schema procesului tehnologic	165
Capitolul VI. Concluzii	166
Bibliografie	170
Cuprins	183