

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

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR PE IONIȚI  
ÎN VEDEREA OBTINERII APEI DE ÎNALTĂ PURITATE  
UTILIZATE ÎN SCOPURI ENERGETICE SPECIALE

Ing. Nicolae Marian Strîmbeanu

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC  
Prof. dr. ing. Aurel Iovi

TIMIȘOARA  
1998

## CUPRINS

<b>Introducere</b>	6
<b>PARTEA I</b>	
<b>Capitolul I. Considerații teoretice asupra schimbului ionic</b>	9
1. Considerații asupra schimbătorilor de ioni	9
1.1. Considerații termodinamice și cinetice asupra schimbului ionic	9
1.1.1. Termodinamica schimbului ionic	9
A. Echilibrul de schimb ionic exprimat pe baza acțiunii legii maselor	10
B. Echilibrul între o rășină schimbătoare de ioni și o soluție ionică oarecare	13
a. Amestecuri ternare	13
b. Influența pH-ului	14
C. Echilibrul de schimb ionic pe mase ionice macroporoase adsorbante	14
1.1.2. Cinetica schimbului ionic	15
A. Ecuația generală solvent-ionit	16
B. Identificarea etapei limitative a cineticii schimbului ionic. Valoarea teoretică și practică a testului cu întrerupere	19
1.2. Procedee de schimb ionic	22
<b>Capitolul II. Studii asupra proceselor de obținere a apei de înaltă puritate utilizate în scopuri energetice speciale</b>	26
1. Generalități	26
1.1. Obținerea apei grele prin procedeul de schimb izotopic $H_2O-H_2S$ (Procedeul Gildrer Sulfide, sau GS)	26
1.2. Reactoare nucleare. Circuite de moderare și de răcire	30
A. Fluxuri de răcire cu un circuit	35
B. Fluxuri de răcire cu două circuite	35
C. Fluxuri de răcire cu trei circuite	36
1.3. Procesarea și reprocessarea combustibililor nucleari	36
A. Considerații privind procesarea uraniului și thoriului	36
B. Aspecte fundamentale privind reprocessarea combustibililor nucleari	40
2. Demineralizarea avansată a apei în vederea obținerii apei grele	44
2.1. Parametrii apei de proces	44
2.2. Procedee de obținere a apei demineralizate avansat	45
3. Aplicații ale schimbului ionic în centralele nucleare	49

3.1. Reactorul moderat cu grafit și răcit cu gaz (GCR)	49
3.2. Reactorul cu apă în fierbere (BWR)	50
3.3. Reactorul cu apă sub presiune (PWR)	52
3.4 Condiționarea apei, din cuvele reflector, precum și din bazinele de stocare și calmare a combustibilului epuizat	55
3.5. Condiționarea rășinilor	56

## PARTEA II CERCETĂRI EXPERIMENTALE

<b>Capitolul III. Studii cu privire la obținerea apei de înaltă puritate</b>	<b>58</b>
1. Generalități	58
2. Studiul procesului de eliminare a acizilor humici din apele de suprafață pe mase scavenger	62
2.1. Modul de lucru	62
A. Determinarea umidității medii a schimbătorului adsorbant regenerat și spălat. Metode de analiză a acizilor humici	62
B. Condiții experimentale pentru trasarea izotermelor	62
C. Condițiile experimentale ale urmării cineticii procesului	63
D. Condiții experimentale ale modelării fenomenului de reținere a acizilor humici în regim dinamic, pe coloană	63
2.2. Studii termodinamice	63
2.3. Studii cinetice	64
2.4. Studiul procesului de regenerare pe coloană a maselor scavenger (model matematic)	67
2.5. Evoluția capacității de reținere a acizilor humici pe mase ionice adsorbante (model matematic)	70
2.6. Stabilirea abaterii termodinamice a coloanei de schimb în procesul de reținere a acizilor humici pe mase ionice adsorbante (model matematic)	75
3. Studii asupra procesului de eliminare a unor cationi din apă	78
3.1. Generalități	78
3.2. Modul de lucru	78
A. Metoda analitică de stabilire a concentrațiilor ionilor metalelor alcaline	78
B. Premize experimentale	82
3.3. Studii termodinamice	83
A. Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru procesul $RH-Cs^+$	83
B. Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru procesul $RH-K^+$	84

C. Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru procesul RH-Na <sup>+</sup>	85
D. Limitele termodinamice ale procesului de schimb ionic în cele ce privesc ionii metalelor alcaline luate în studiu	86
3.4. Studii cinetice	88
A. Curbele cinetice, constantele de viteză și timpii de înjumătățire pentru procesul RH-Cs <sup>-</sup>	88
B. Curbele cinetice, constantele de viteză și timpii de înjumătățire pentru procesul RH-K <sup>+</sup>	89
C. Curbele cinetice, constantele de viteză și timpii de înjumătățire pentru procesul RH-Na <sup>-</sup>	89
D. Interpretarea rezultatelor studiului cinetic	90
4. Studii asupra procesului de eliminare a anionului SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> din apă	92
4.1. Generalități	92
4.2. Modul de lucru	93
A. Metode analitice	93
B. Premize experimentale	93
4.3. Influența încărcării organice a apei supuse demineralizării avansate asupra capacității de schimb a masei anionice	
4.4. Studii termodinamice privind schimbul ionic ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	95
A. Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru sistemul ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cu participarea masei anionice WOFATIT SBW	96
B. Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru sistemul ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cu participarea masei anionice PUROLITE A 100	97
C. Limitele termodinamice ale procesului de schimb anionic pe masele schimbătoare de ioni WOFATIT SBW și PUROLITE A 100	98
4.5. Studii cinetice privind schimbul ionic ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Valoarea testului întrerupt în stabilirea etapei limitative a procesului	99
A. Cinetica procesului de schimb ionic ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cu participarea masei anionice WOFATIT SBW	99
B. Cinetica procesului de schimb ionic ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cu participarea masei anionice PUROLITE A 100	100
C. Valoarea testului întrerupt pentru cinetica procesului de schimb ionic pe cele două mase anionice luate în lucru	100
D. Limitele cinetice ale proceselor de schimb ionic ROH-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> pentru cele două mase anionice studiate. Stabilirea etapelor limitative ale acestor procese	101
5. Procedee tehnologice de obținere a apei de înaltă puritate prin schimb ionic	103
<b>Capitolul IV. Contribuții la condiționarea apei de înaltă puritate de la cuvele de calmare și reflector ale reactoarelor nucleare CANDU (PHWR)</b>	105

1. Generalități	105
2. Modul de lucru	105
2.1. Premize experimentale	105
2.2. Metode analitice de determinare a concentrațiilor	106
3. Studii termodinamice	107
3.1. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a cesiului în ciclu Na-cationic	107
3.2. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a cesiului în ciclu H-cationic	107
3.3. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a stronțului în ciclu Na-cationic	108
3.4. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a stronțului în ciclu H-cationic	109
3.5. Limitele termodinamice ale proceselor de reținere a $\text{Cs}^-$ și $\text{Sr}^{2-}$ pe mase cationice puternic acide	110
3.6. Teste de selectivitate la reținerea $\text{Cs}^+$ și $\text{Sr}^{2+}$ din soluții binare	113
4. Studii cinetice	114
4.1. Cinetica procesului de reținere a cesiului în ciclu H-cationic	114
4.2. Cinetica procesului de reținere a cesiului în ciclu Na-cationic	115
4.3. Cinetica procesului de reținere a stronțului în ciclu H-cationic	116
4.4. Cinetica procesului de reținere a stronțului în ciclu Na-cationic	118
4.5. Limitele cinetice ale proceselor de reținere a cesiului și stronțului în ciclu H-cationic, respectiv Na-cationic	119
5. Modelarea numerică în regim dinamic, pe coloană, a reținerii principalilor contaminanți, utilizând izotopii stabili ai acestora. Ecuația lui Fick modificată și generalizarea ei pentru schimbul ionic neselectiv	120
5.1. Aspecte teoretice. Principiile modelării numerice	120
5.2. Modul de lucru	122
5.3. Realizarea practică a simulării numerice	123
5.4. Descrierea programului de simulare	124
5.5. Dinamica schimbului ionic în strat fix. Generalizarea Legii a II-a a lui Fick modificate pentru cazul schimbului ionic neselectiv în regim dinamic	127
5.6. Particularități previzibile ale modelării schimbului ionic în strat fix cu participarea unor radionuclizi cationici	131

6. Studii privind reținerea $Sr^{2+}$ pe tufuri vulcanice chelatizante	133
6.1. Premize experimentale	133
6.2. Modul de lucru	133
6.3. Adsorbția complexonilor I și III pe tuful vulcanic	134
6.4. Adsorbția acizilor humici	135
6.5. Teste privind reținerea ionului $Sr^{2+}$ din soluții apoase	136
6.6. Caracteristici comparative ale reținerii ionului $Sr^{2+}$ pe tufuri vulcanice complexate	138
7. Procedee tehnologice de condiționare a apei de la procesarea și reprocesarea combustibilului nuclear, din cuvele reflector și de calmare a combustibilului nuclear epuizat	140
<b>Capitolul V. Concluzii</b>	143
<b>Bibliografie</b>	150

## INTRODUCERE

Realitatea ultimelor decenii și în special a ultimilor ani dovedește în chip alarmant că resursele de apă dulce sunt finite, volumul exploatabil în condiții de eficiență la nivelul tehnicilor actuale fiind sub 0,1% din volumul hidrosferei.

Dezvoltarea impetuoasă a activităților industriale și energetice, intensificarea utilizării apei în agricultură, creșterea numerică a populației sporesc cerințele de apă. Rezervele de apă dulce însă, se micșorează sistematic datorită poluării cu ape reziduale epurate necorespunzător sau neepurate.

Sursele de apă ale centrelor populate și industriilor sunt apele subterane, sau de suprafață, cele din urmă fiind în general mult mai abundente. Aceste tipuri de ape se diferențiază printr-o serie de caracteristici fizice (temperatură, turbiditate, gust, miros, culoare) și mai ales prin compoziția chimică.

Apele subterane prezintă parametri relativ constanți. Ele se caracterizează prin mineralizare ridicată, conținut bogat de CO<sub>2</sub> și concentrație scăzută a oxigenului.

Porozitatea și structura solului determină tipul de strat acvifer precum și circulația subterană a apei [1].

Pânza freatică poate fi considerată liberă dacă este alimentată direct prin infiltrare. Nivelul acestui tip de strat fluctuează în funcție de precipitații precum și de condițiile date de textura solului.

Pânzele freactice captive sunt separate de suprafața solului prin straturi impermeabile și se află, în general, situate la adâncimi mult mai mari.

Un caz particular îl constituie straturile de tip aluvial, care sunt situate în terenuri aluvionare amplasate sub albiile permanente sau majore ale râurilor.

Stocarea și circulația apelor freactice se poate desfășura în toate tipurile de straturi geologice: soluri poroase, nisipoase, aluvionare, sau de natură compactă. În acestea din urmă, circulația are loc prin fisuri, un caz tipic constituindu-l cel al rocilor calcaroase.

Natura geologică a terenului prezintă o influență determinantă asupra compoziției chimice a apelor de adâncime. Între acestea și componentele solului se stabilește un echilibru, conform căruia apele din subsolurile de natură granitică sau nisipoasă sunt acide și puțin mineralizate, iar cele care percolează straturi calcaroase sunt bicarbonatate și calcice.

Din punct de vedere calitativ, apele freactice sunt considerate curate și se înscriu în normele de potabilitate, sau pentru utilizări industriale puțin pretențioase.

Straturile libere, fiind alimentate prin toată suprafața situată deasupra lor, sunt mult mai susceptibile la impurificări decât straturile captive. Aceeași caracteristică o prezintă și straturile aluviale, a căror compoziție depinde, în plus, de gradul de impurificare a emisarului natural.

Apele subterane pot conține și elemente a căror concentrație depășește normele admise utilizării în scop potabil sau industrial. Aceasta depinde, după cum s-a arătat, de compoziția terenului și se referă de obicei la conținutul în fier, mangan, calciu, magneziu, hidrogen sulfurat, fluor, carbonat și dicarbonat, etc. În acest caz se impune abordarea unor sisteme de tratare, mai ales dacă apa este

destinată alimentării cazanelor, centralelor nucleare-electrice, sau unor tehnologii industriale mai pretențioase.

Apele de suprafață au compoziții foarte variate și variabile în timp. Parametrii care influențează compoziția acestora sunt: natura rocilor care alcătuiesc albia, afluenții și precipitațiile, deversările curente sau accidentale de ape reziduale, fenomenele fizice, chimice și biologice care au loc.

Reacțiile chimice, procesele fizice și regnul viu cauzează schimbări permanente ale proprietăților apelor de suprafață, crescând considerabil aportul de substanțe organice și variind cantitatea de oxigen dizolvat. Astfel, după Gjessing și Fent [2], compoziția lor generală este grevată de gaze, substanțe minerale și substanțe organice, după cum urmează:

- gazele sunt reprezentate de oxigen, provenit din aerul atmosferic și din fotosinteză, precum și de dioxid de carbon, rezultat în urma oxidării substanțelor organice, respirația regnului viu, sau unele procese geo-chimice.

- substanțele minerale cuprind o serie de cationi și anioni cu influență asupra calității apei respective și a regnului viu cuprins în ea.

- substanțele organice dizolvate, în stare coloidală sau în suspensie, provin din degradarea biologică a florei și faunei acvatică sau din impurificările rezultate în urma activităților umane.

Sursele de impurificare a apei cu materii organice sunt de altfel nelimitate și se amplifică odată cu apariția unor noi procese industriale. Dintre acestea, vegetația, fauna acvatică și produsele lor de descompunere, cum sunt acizii humici, fulvici și derivații lor reprezintă fondul natural, relativ constant, de impurificare organică a apei.

Termenul de acid humic este relativ, incluzând o categorie largă de acizi organici aromatici, cu masă moleculară ridicată. După Wilson [2] ei au la bază un schelet benzenic condensat care conține diferiți substituenți. Între aceștia au fost identificați: carboxil, metoxil, grupări fenolice, aminice și cetonice. Producții naturali de tip humic predomină în special în regiunile bogate în turbă și humus precum și în apele staționare ale lacurilor și bălților.

Din punct de vedere cantitativ, apele reci conțin mai multă substanță organică, deoarece temperatura scăzută limitează atât prezența organismelor care le consumă, cât și procesele spontane de oxido-reducere.

Sursele industriale care generează cu precădere impurificări de natură organică sunt fabricile de hârtie și zahăr, tăbăcăriile, combinatele chimice de sinteze organice, fabricile de medicamente, etc.

S-a demonstrat că o multitudine de detergenți utilizați în mod curent, precum și o serie de pesticide posedă stabilitate și rezistență la degradare biologică rapidă.

Problema calității apelor utilizate în procesele industriale sau energetice de vîrf este relativ recentă și se datorează condițiilor foarte severe impuse de acestea.

Pentru apa de proces din industria farmaceutică, electronică, sau nucleară, rezistivitatea variază între limitele 15 - 20 M $\Omega$ .cm, echivalentă cu aceea a apei bi sau tridistilate. Debitel reclamate de tehnologii, în special de cele ale energeticii



nucleare, sunt de ordinul a 200.000 m<sup>3</sup>/zi și unitate, ceea ce amplifică notabil dificultățile edificării și conducerii instalațiilor de tratare și condiționare a apei.

Rezolvarea acestor probleme poate fi dată numai de dezvoltarea tehnologiilor de demineralizare avansată a apei, de elaborarea unor sisteme de purificare pretențioase, care să înglobeze mase ionice cu performanțe ridicate și, nu în ultimul rând, de coroborarea strictă a parametrilor prescriși de tehnologiile de utilizare cu posibilitățile de tratare în funcție de calitatea sursei. Aceste tendințe vizează pe scară tot mai largă conceptul de postpurificare sau de finisare a apelor de mare puritate, implicând eforturi tehnologice și financiare din ce în ce mai susținute în condițiile unei exploatare intensive.

Ținând seama de importanța domeniului, în prezenta teză de doctorat au fost abordate unele aspecte teoretice și practice vizând utilizarea schimbătorilor de ioni în domeniul obținerii apei de înaltă puritate utilizate la fabricarea apei grele. În sistemele de alimentare cu apă de proces a tehnologiilor de procesare și reprocesare a combustibililor nucleari, precum și a reactoarelor nucleare și de condiționare a unor efluenți rezultați din anumite faze ale exploatareii acestora.

## PARTEA I

### CAPITOLUL I

#### CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA SCHIMBULUI IONIC

##### 1. CONSIDERAȚII ASUPRA SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Industria de sinteză a pus la punct primele mase de schimb ionic în perioada anilor '50, cu scopul de a compensa, la acea vreme, deficiențele ioniților naturali, puțin rezistenți în medii severe, puternic acide, sau puternic bazice. Aceasta a generat ulterior o adevărată explozie a dezvoltării tehnologiilor de obținere și a domeniilor de utilizare a schimbătorilor de ioni, de la cromatografia analitică și industrială, la tehnologiile de purificare și îmbogățire a lichidelor alimentare și farmaceutice, precum și de concentrare a metalelor rare sau de uz nuclear.

Cel mai important domeniu de utilizare a schimbătorilor de ioni rămâne însă tehnologia apei, cu multiplele ei aspecte, constând în primul rând în procesele de dedurizare și demineralizare și apoi în procedeele de epurare sau epurare recuperativă a unor ape reziduale, cu disponibilizarea unor însemnate cantități de concentrate ale metalelor grele, apte pentru prelucrări industriale ulterioare.

Teoria schimbului ionic, procesele termodinamice și cinetica lui prezintă o mare importanță atât în ceea ce privește elucidarea aspectelor fundamentale ale regnului mineral și regnului viu, cât mai ales în devansarea procedeele tehnologice ce grevează natura dezvoltării industriale.

##### 1.1. Considerații termodinamice și cinetice asupra schimbului ionic

###### 1.1.1. Termodinamica schimbului ionic

Fie reacția de schimb ionic [3]:



în care:

RM, RM' - faza rășină

AM, AM' - faza de electrolit

Amintind că ionii de semn contrar macroionilor rășinii se numesc contraioni, iar cei de același semn se numesc coioni, ecuația reacției (1) se mai poate scrie:



$\bar{M}, \bar{M}'$ - macroionul, respectiv coionul.

Dacă (M) și (M') reprezintă concentrațiile molare ale ionilor în cele două faze, modul de reprezentare cel mai comod al fenomenului de schimb ionic este prin intermediul fracției molare:

$$X = \frac{(M)}{(M) + (M')} \quad (3)$$

exprimată prin ecuația (3) față de ionul M din soluție.

La modul general, pentru cazul schimbului ionic ce implică mai mulți ioni  $M_i$  de valență  $z_i$ , fracția ionică echivalentă este definită de relația:

$$X_i = \frac{z_i M_i}{\sum z_i M} \quad (4)$$

Schimbul ionic între doi ioni M și M' poate fi reprezentat, pentru o temperatură oarecare, prin curba izotermă a repartiției fiecărui ion între cele două faze pentru toate concentrațiile relative.

Pentru o temperatură dată și un raport al concentrațiilor cunoscut într-una din cele două faze, se pot exprima ușor afinitățile celor doi ioni pentru fiecare fază, prin intermediul factorului de separare:

$$S_M^{M'} = \frac{\bar{X}' X}{\bar{X} \cdot X'} \quad (5)$$

unde:  $\bar{X}, \bar{X}'$  - fracțiile ionice în faza rășină

$S_M^{M'}$  - factorul de separare

Pe izoterma de schimb, factorul de separare este dat de raportul ariilor dreptunghiurilor construite pornind de la un punct de echilibru.

#### *A. Echilibrul de schimb ionic exprimat pe baza legii acțiunii maselor*

Pe baza legii acțiunii maselor, valabilă în cazul soluțiilor diluate, este definit coeficientul de selectivitate pentru schimbul ionic M-M' de valențe z și respectiv z':

$$K_C = \frac{(\bar{M}')^z (M)^{z'}}{(\bar{M})^{z'} (\bar{M}')^z} \quad (6)$$

$K_C$  – constanta de echilibru

Pentru cazul particular al schimbului ionic monovalent, coeficientul de selectivitate este egal cu factorul de separare. Variația acestuia la saturarea rășinii cu unul dintre ioni este prezentată în figura 1 [3].

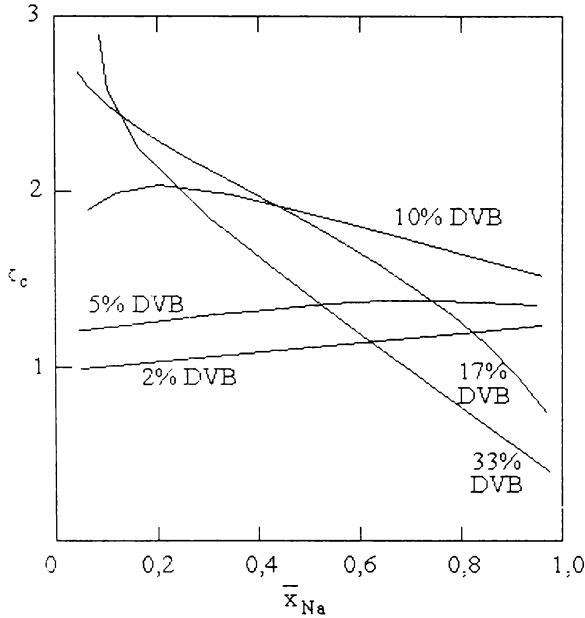


Figura 1. Influența compoziției rășinii asupra coeficientului de selectivitate la diferite grade de reticulare a rășinii [3]

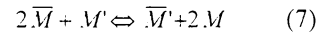
Factorul de separare devine:

$$S_M^{M'} = \left( K_c \cdot \frac{\bar{M}'}{M'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

fiind cu atât mai ridicat cu cât concentrația ionilor  $M'$  în soluție este mai mică. Din ecuația (9) rezultă și faptul că factorul de separare variază cu diluția, indicând preferința rășinii pentru ionul divalent  $M'$ , indiferent de celelalte considerații făcute cu

În plus, graficul demonstrează faptul că activitatea în faza de schimbător este cu atât mai ridicată cu cât rețeaua internă este mai rigidă.

Pentru schimbul ionic între un ionit regenerat cu o soluție de ioni monovalenți și o soluție ce conține ioni divalenți:



relațiile deduse anterior se scriu:

$$K_c = \frac{(\bar{M}') (M)^2}{(\bar{M})^2 (M')} \quad (8)$$

cu toate precizările privind activitatea și concentrația ionilor în cele două faze, admise mai sus.

privire la  $K_c$ . În cazul limită al unui echilibru chimic indiferent,  $K_c = 1$ , iar rășina prezintă o electroselectivitate datorată diferenței de sarcină dintre cei doi ioni, în favoarea ionului de valență superioară.

Pentru schimbul ionic invers, al unui ion monovalent în soluție și al unei rășini saturate în ioni divalenti:

$$S_{M'}^M = \frac{1}{S_M^{M'}} = \frac{1}{K_c} \cdot \frac{M}{\bar{M}} \quad (10)$$

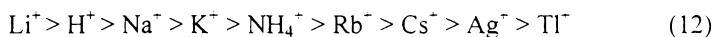
se poate demonstra că factorul de separare este total defavorabil în soluții foarte diluate.

Generalizarea la valențe oarecare,  $z$  și  $z'$ , conduce la relația:

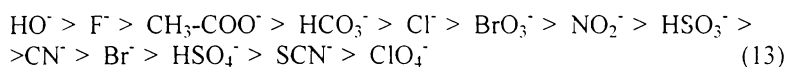
$$(S_{M'}^{M'})^{z'} = K_{M'}^{M'} \left( \frac{\bar{M}'}{M'} \right)^{z'-z} \quad (11)$$

care prezintă o mare importanță practică: la contactul unei rășini cationice sodice, de exemplu, cu o soluție apoasă diluată, ionii de valență superioară vor fi întotdeauna înlocuiți cu ioni  $\text{Na}^+$ . Reacția inversă însă este posibilă doar în prezența unei saramuri concentrate. După cum se știe, acest sistem de schimb ionic stă la baza dedurizării apei prin intermediul ionitilor. Figura 2 prezintă variația selectivității unei rășini sulfonice [3, 4] la schimbul ionic  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ .

Deși nu este posibil să se stabilească o ierarhie a competitivității între ioni de valențe diferite, deoarece aceasta depinde în primul rând de concentrația soluției, se poate da o scară a afinității pentru ioni de aceeași valență, ca de exemplu:



În cazul rășinilor puternic bazice și a ionilor monovalenți, selectivitatea variază astfel:



Aceste scări nu sunt utilizabile decât pentru rășini de același tip.

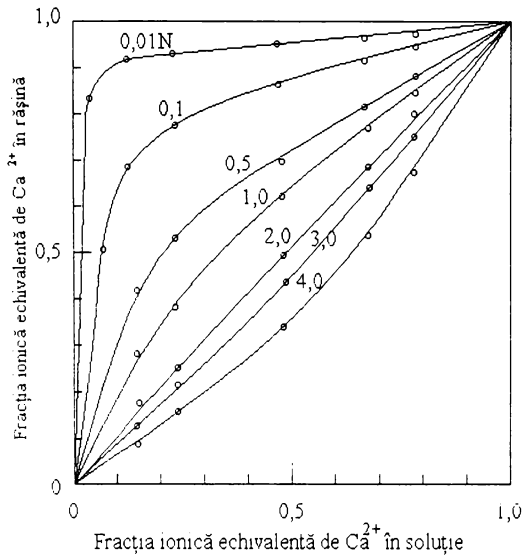


Figura 2. Selectivitatea unei rășini puternic acide la schimbul ionic  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ , pentru diferite concentrații de  $\text{CaCl}_2$  [3.4]

Neglijând toate aspectele structurale, se poate asimila rășina ionică unei soluții concentrate, în care ionii au aceiași coeficienți de activitate ca într-o soluție apoasă de concentrație identică [5]. Deși grosieră, ipoteza se bucură de o bună concordanță practică. Dacă însă se ține seama de aspectele fizice proprii rășinii, ca de exemplu fenomenul de gonflare, simpla aplicare a legii acțiunii maselor întâmpină dificultăți insurmontabile.

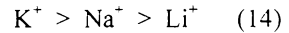
Tot atât de dificilă este evaluarea afinității față de rășină în cazul competitivității unui ion divalent cu unul monovalent, deoarece rășina poate suferi abateri de la teoriile cunoscute atunci când este vorba de ioni vecini în sistemul periodic.

B. Echilibrul între o rășină schimbătoare de ioni și o soluție ionică oarecare

#### a) Amestecuri ternare

Probleme de complexitate mai ridicată prezintă schimbul ionic între trei ioni dintre care nici unul nu joacă un rol preponderent.

De exemplu, între rășinile carboxilice și cele sulfonice în cazul ionilor cu afinitate ridicată, există următoarea inversiune:



Raportul coeficienților de activitate a ionilor celor mai comuni în soluție apoasă suficient de diluată este foarte apropiat de valoarea unitară, iar valoarea constantei de echilibru  $K_c$  depinde de raportul coeficienților de activitate ai acestor ioni în faza rășină.

Pentru acest caz, Selke [6] a propus o diagramă triunghiulară, pe care compoziția a două faze în echilibru este indicată printr-o linie ce unește punctul reprezentativ al soluției cu cel al rășinii care, pentru a evita orice eroare, este reperat printr-o săgeată (figura 3).

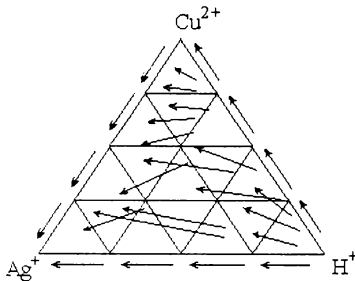


Figura 3. Diagrama fazelor la schimbul ionic ternar  $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ [3]

Generalizarea la un număr mai mare de componenți este teoretic posibilă, dar fără a prezenta vreun interes practic deosebit.

### b) Influența pH-ului

Aciditatea soluției este un factor important al echilibrului, care se poate manifesta prin numeroase mecanisme parțiale de reacție, bazate, la o primă aproximare, pe modificarea stării de ionizare a schimbătorului [6,7]. Rășinile cationice de tipul polistirensulfonic, rășinile anionice puternic bazice (baze cuaternare de

amoniu), ionizate în aproape tot domeniul de pH, pot funcționa fără impedimente la orice pH.

Rășinile carboxilice însă, sunt practic nedisociate la valori ale pH-ului mai mici decât 7, capacitatea lor de schimb fiind nulă în domeniul acid. Din aceleași considerente, rășinile slab bazice nu pot fi utilizate în mediul bazic.

Pentru rășini care lucrează la limita domeniului de utilizare, influența pH-ului devine critică prin diminuarea situurilor active din structura acestora.

În mod analog, aciditatea acționează asupra ionilor susceptibili de a forma în soluție, acizi sau baze slabe.

În sfârșit stabilitatea unui mare număr de complecși depinde de pH, cazul practic cel mai important fiind acela al complecșilor citrici, utilizați la separarea lantanidelor [7,8].

### *C. Echilibrul de schimb ionic pe mase ionice macroporoase adsorbante*

Competitivitatea fenomenului de adsorbție, caracteristic scavengerilor, cu schimbul ionic propriu-zis [9, 10] generează o serie de probleme cu privire la aspectele termodinamice ale procesului, diferite de cele prezentate anterior. Deoarece poluarea rășinilor schimbătoare de ioni cu substanțe organice afectează în principal anioniții, este foarte important să se distingă între efectele chimice ale substanțelor organice solubile și efectele mecanice datorate prezenței

substanțelor organice solubile și insolubile.

Deși adsorbția și colmatarea sunt două fenomene net diferite, efectele lor se confundă adesea, deoarece masele ionice manifestă aceleași simptome de spălare prelungită și calitate slabă a apei tratate, de multe ori fiind necesară tratarea chimică sau înlocuirea ionizilor.

Eliminarea substanțelor organice constituie deci, o stringență tehnologică de mare importanță atât pentru protejarea liniilor de demineralizare, cât și pentru atingerea calității prescrise apei demineralizate avansat.

Datele expuse în subcapitolele precedente rămân parțial valabile și în cazul schimbului ionic cu participarea ionilor organici, dar teoria generală se bazează și pe supoziții noi, cu privire la interacțiunile suplimentare ale contraionului organic cu ionitul, determinate de structura adsorbanților ionici care posedă capacitate de reținere față de ionii organici [11].

Datele experimentale [12] (figura 4) demonstrează, o selectivitate și mai pregnantă a rășinilor schimbătoare de ioni policondensate, față de cele polimerizate.

Reprezentarea izotermelor de adsorbție-schimb ionic pentru cazul real al reținerii acizilor humici [9,10,13,14] relevă o certă diminuare în timp a capacității de reținere a adsorbanților anionici macroporoși, rezultând atât din variația pantelor acestor izoterme, cât și din variația coeficienților proprii modelelor matematice cantitative cu fiecare ciclu de funcționare.

### 1.1.2. Cinetica schimbului ionic

În cadrul procesului general de schimb ionic, un rol însemnat revine proceselor de transport: migrarea ionilor din soluție spre situurile active ale ionitului, unde se produce reacția de schimb propriu-zisă și a ionilor puși în libertate spre faza lichidă a sistemului.

În soluție apar deci două fluxuri, cel al ionilor reținuți și cel al contraionilor puși în libertate de către schimbător. Fiecare din aceste fluxuri poate fi la rândul său suma corespunzătoare a proceselor generate de ionii care participă la procesul de schimb ionic, după cum urmează:

- fluxul ionic în volumul soluției (la suprafața granulei ionitului, sau de la aceasta),  $J_i^s$ ;
- fluxul de ioni prin interfața de separare a fazelor,  $J_i^f$ ;
- fluxul ionic în volumul granulei de ionit (la și de la centrele active spre, sau de la limita de separare a fazelor),  $J_i^r$ .

Pe lângă fluxurile enumerate, în sistem mai apar de obicei fluxul generat de solvent (apa) și fluxurile de coioni. Primul, cel generat de solvent, poate fi ignorat deoarece într-un sistem de  $n$  componente numai  $n - 1$  fluxuri sunt independente [3, 8, 11], la o primă aproximare a problemei.



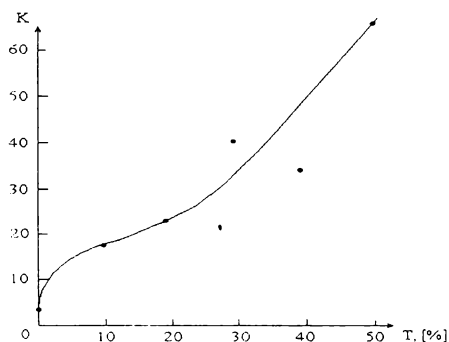


Figura 4. Variatia selectivitatii la retinerea unor ioni organici voluminoși pe mase ionice adsorbante macroporoase T- factorul de transfer;  $K10^{-2}$  - coeficientul de selectivitate[11]

Aspectul cinetic al procesului de schimb ionic poate fi caracterizat, în consecință, prin intermediul funcției  $J_i^{ch}$ , la fel ca în cinetica ordinară, pe baza diferenței dintre vitezele reacțiilor directe și inverse de schimb, care se petrec în faza de ionit [15]. În cazul general, fiecare din fluxurile enumerate influențează cinetica procesului și nu se poate face abstracție de ele în descrierea temporală a schimbului ionic. Spre deosebire de aspectele termodinamice.

cinetica fenomenului este mult mai puțin studiată.

Cu toate acestea, aparatul matematic care îl descrie aproximează procesele cu rezultate net superioare din punct de vedere practic aparatului bazat pe datele termodinamice similare.

#### A. Ecuația generală solvent-ionit

Transferul de substanță se poate realiza pe seama mișcărilor reciproce a componentelor macroscopice ale sistemului, de exemplu, în urma amestecării soluției cu o masă oarecare de schimbător de ioni (proces de convecție). De obicei, la aceasta participă și mecanismele moleculare, care se desfășoară datorită distribuției neomogene a substanței în anumite regiuni ale sistemului (procesul de difuzie) [11].

Astfel, relațiile care descriu evoluția temporală a reacției trebuie să țină seama de aceste două mecanisme fundamentale. În volumul arbitrar ales  $V$ , cantitatea totală de substanță A,  $m_A$ , va fi dată de relația:

$$m_A = \int_V c_A \cdot dV \quad (15)$$

unde  $c_A$  - concentrația substanței A

iar scăderea cantității componentului A în unitatea de timp, în același volum (dacă  $m_A$  nu variază cu timpul) va fi:

$$\dot{m}_A = \frac{d}{dt} \cdot \int_V c_A \cdot dV = \int_V \frac{\partial c_A}{\partial t} \cdot dV \quad (16)$$

Ca și în alte teorii de continuitate, de exemplu în hidrodinamică, regiunea infinitesimală a sistemului,  $dV$ , se definește ca fiind suficient de mică pentru a nu interveni schimbări ale variabilelor procesului, dar suficient de mare față de dimensiunile moleculelor pentru a putea neglija structura discretă a substanței și a studia variabilele doar ca funcții ale coordonatelor, continue în tot volumul sistemului, exceptând salturile la limita fazelor.

Pe de altă parte, schimbul componentului A este dat de suma dintre cantitatea transportată în unitatea de timp prin suprafața S, limitată de volumul V și cantitatea care, în aceeași unitate de timp intră în reacția chimică de schimb ionic:

$$m_A^S = -\oint_S J_A dS + \int_V J_A^{sch} dV \quad (17)$$

Semnul (-) este legat de alegerea sensului pozitiv al fluxului spre suprafață din interiorul volumului studiat (vectorul infinit de mic  $dS$ , dacă orientarea sa coincide cu orientarea normalei la S, în elementul dat ei).

Funcțiile de coordonate sunt continue peste tot, iar integrala de suprafață, în conformitate cu teorema lui Gauss, poate fi schimbată cu integrala de volum [11]:

$$\oint_S J_A dS = \int_V \text{div} \cdot J_A dV \quad (18)$$

Din relațiile (17) și (18) se obține condiția generală a bilanțului de materiale pe volumul V:

$$\int_V \frac{\partial c_A}{\partial t} dV = \int_V (-\text{div} \cdot J_A + J_A^{sch}) dV \quad (19)$$

sau, pe un element arbitrar de volum  $dV$ , inclus în interiorul regiunii omogene a sistemului:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div} \cdot J_A + J_A^{sch} \quad (20)$$

Ultima relație este cea mai generală ecuație diferențială care descrie desfășurarea în timp a procesului într-o fază a sistemului heterogen.

În consecință, relația (20) se poate scrie:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div} \cdot J_A^{diff} - \text{div} \cdot (c_A V) + J_A^{sch} \quad (21)$$

Simplificarea ecuației obținute poate fi operată pe calea studierii proprietăților fazei în care are loc procesul.

Pentru faza în care nu se produc reacții chimice (soluția) rezultă:

$$J_A^{\text{sch}} = 0, \quad \text{div } v = 0 \quad (22)$$

unde  $\text{div } v = 0$  are semnificația faptului că soluția nu este compresibilă.

Dar [15]:

$$\text{div}(c_A v) = v \cdot \text{grad } c_A + c_A \text{div } v \quad (23)$$

iar relația (23) se transformă în ecuația cunoscută a difuziei de convecție:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div} \cdot J_A^{\text{dif}} - v \cdot \text{grad } c_A \quad (24)$$

În sfârșit, în lipsa vitezei de deplasare a lichidului, această ultimă relație se transformă într-o ecuație identică legii a doua a lui Fick:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div} \cdot J_A^{\text{dif}} \quad (25)$$

Ioniții posedă, după cum s-a mai arătat, proprietatea de a se gonfla, ceea ce determină modificarea însușirilor lor osmotice, astfel încât viteza nu poate fi considerată nulă. Din această cauză, termenul  $\text{div } v \neq 0$ , iar faza de ionit diferă esențial de faza incompresibilă a soluției.

$$\frac{\partial m_A}{\partial t} = -\text{div} J_A^{\text{dif}} - \text{div}(m_A v) \quad (26)$$

în care, în membrul al doilea termenul dependent de viteză trebuie luat în considerare la micșorarea sau mărirea dimensiunilor liniare ale ionitului.

*B. Identificarea etapei limitative a cineticii schimbului ionic. Valoarea teoretică și practică a testului cu întrerupere*

Viteza globală a procesului depinde de modul în care se realizează transportul în interiorul granulei de rășină: dacă aceasta se desfășoară fără aportul coionilor, sau prin intermediul saltului ionilor de la o grupă funcțională la alta, are loc o micșorare a vitezei globale, fenomen care poate fi surprins în exteriorul fazei, prin încetinirea difuziei ionilor către interiorul fazei solide.

Procesele din această categorie pot fi modelate matematic pe baza ecuației cineticii de gel, cu coeficient de difuzie constant sau variabil pentru porțiunea inițială a curbelor cinetice și  $t \rightarrow 0$  [11].

$$\frac{m'_2}{m} = \frac{c_2(t)}{k \cdot c_0} \quad (27)$$

unde

$$k = \left( \frac{c_0}{c_{cr}} \right)^{\frac{z_2 - z_1}{z_1}} \quad (28)$$

în care:

- $m'_2$  - cantitatea de ioni reținută pentru porțiunea de curbă considerată;
- $m$  - cantitatea totală de ioni din soluție;
- $c_2(t)$  - variația concentrației soluției pentru timpul  $t$  al porțiunii de curbă;
- $k$  - constanta de viteză a procesului;
- $c_0$  - concentrația inițială a soluției;
- $c_{cr}$  - concentrația critică, în sensul lui Patterson [16];
- $z_1, z_2$  - valențele ionilor.

Natura "chimică" a micșorării vitezei se manifestă numai prin valoarea energiei de activare a procesului care, în acest caz, va fi notabil mai mare decât în cazul mecanismului de difuzie propriu-zis.

Experimentele efectuate prin așa-zisul "schimb ionic de contact" între ionit și soluția electrolitului [17-24] indică faptul că fenomenul poate avea loc și fără participarea coionilor, viteza globală fiind puțin diferită de cea a procesului în soluții diluate.

Un rol important în desfășurarea schimbului ionic îl joacă și efectul Donnan: concentrația coionilor în ionit este foarte scăzută în comparație cu aceea din soluții, iar transportul ionilor în ionit se realizează, în mod general, în salturi.

Cum însă concentrația coionilor în ionit este suficient de ridicată, transportul de contraioni poate decurge cu viteză constantă numai dacă electrolitul în soluția externă are o concentrație ridicată, sau dacă ionul reținut formează cu grupa funcțională a rășinii altă combinație nedisociată.

Scăderea vitezei de reacție în acest caz are ca efect fenomenul de egalizare a concentrațiilor înainte de stabilirea echilibrului de schimb ionic. Este ușor de arătat că soluția ecuației diferențiale (25) corespunde formal unor ecuații ale cineticii peliculară, ca de exemplu ecuația soluției curgătoare. Integrând (26) în aceste condiții, respectiv pentru condițiile inițiale  $c_1(0) = c_0$ ,  $c_2(0) = 0$ , rezultă:

$$\ln(1 - F) = -k_1 c_0 t \quad (29)$$

unde:

F - factorul de transfer;  
 $k_1$  - constanta de viteză;  
 t - timpul.

identică relației ce definește schimbul ionic neselectiv în soluția curgătoare [11, 23]:

$$\ln(1 - F) = -\frac{3D \cdot c_0}{r_0 \delta \cdot m} t \quad (30)$$

unde:

D - coeficientul de difuzie;  
 $r_0$  - raza granulei;  
 $\delta$  - grosimea interfeței de schimb;  
 m - masa ionilor transferați.

Evident că dependența  $F = F(t)$  (forma curbei cinetice) poate folosi drept criteriu doar pentru deosebirea cineticii de gel de cea de peliculă la schimbul ionic în regim dinamic (cu soluție care se îmbospătează continuu).

Date din literatură [24] indică faptul că, la cinetica peliculară, există o dependență a vitezei de schimb ionic de cantitatea agentului de copolimerizare, întrucât de acest factor depinde coeficientul de selectivitate care apare în ecuație. În mod identic, fluxul inițial (viteza inițială de schimb) nu trebuie să se modifice dacă nu se produce o modificare a capacității totale de schimb a rășinii. Influența câtorva din factorii enumerați este prezentată în figura 5 [11].

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 unesc din nou; viteza instantanee de schimb va rămâne neschimbată la interfața peliculară, dar va crește la cinetica de gel (figura 6) [24, 25].

Astfel, este evident că în primul caz gradientul de concentrație în ionit este nul sau foarte mic, iar în al doilea ionii reținuți la interfață migrează în interiorul granulei în timpul cât contactul este întrerupt, micșorând gradientul de concentrație al acesteia. După refacerea sistemului inițial, viteza procesului va fi sensibil mai mică decât în momentul întreruperii, corespunzător fracției transportate la interior.

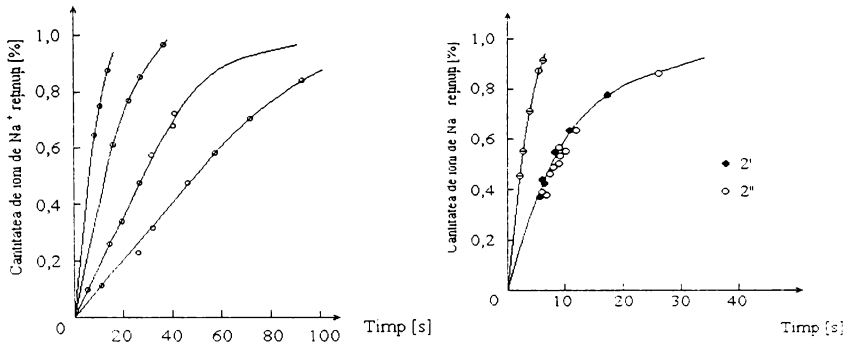


Figura 5. Variația vitezei de schimb ionic cu concentrația electrolitului[24, 25]

a) Concentrații reduse de electrolit b) Concentrații ridicate de electrolit

c<sub>Na</sub> = 0.02 - 0,5 N

c<sub>Na</sub> = 0,5 - 1,5 N

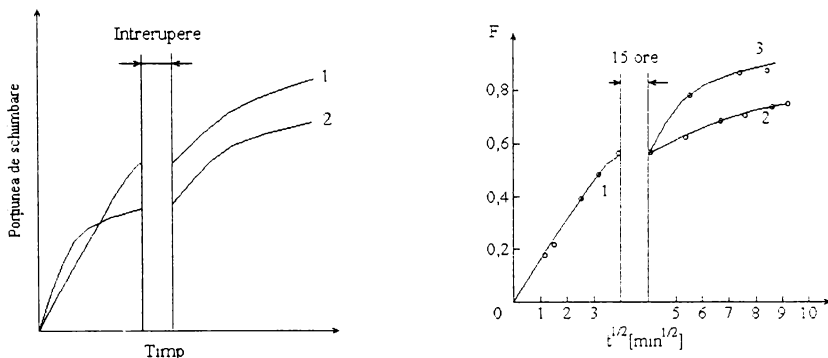


Figura 6. Ilustrarea testului întrerupt la schimbul ionic Ca<sup>2+</sup> - Na<sup>+</sup>[24, 25].

a) 1 - cinetică de membrană

2 - cinetică de gel

b) 1-curba cinetică până la întrerupere

2-continuare fără întrerupere

3-continuare după 15 h;

t<sub>1/2</sub> – timp de înjumătățire

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.

Pe lângă aceste metode experimentale de identificare a mecanismului de schimb ionic există și câteva posibilități teoretice mai uzuale, care vor fi trecute în revistă pe scurt în cele ce urmează [11, 26].

Din cele prezentate mai sus se poate deduce modul în care decurge cinetica de natură chimică. În sensul general al accepțiunii acestui termen, explicat la începutul subcapitolului, la concentrații mici, când procesul se limitează la cinetica peliculară, în prezența reacției chimice se constată o variație a valorilor criteriului (29)-(30) de asemenea manieră încât cinetica de gel poate trece în cinetică de peliculă.

Invers, la concentrații ridicate ale electrolitului în soluția externă, prezența reacției chimice, în desfășurare cu o anumită viteză, duce la formarea curbei caracteristice pentru cinetica de gel. La limită, factorul cinetic chimic propriu-zis pentru o soluție oarecare, conduce la o dependență liniară:

$$f(t) = \ln(1 - F) \quad (31)$$

care diferă de dependența corespunzătoare a cineticii de peliculă doar prin panta dreptei.

Dependența de temperatură a vitezei de schimb afectează mecanismul de difuzie cu atât mai discret însă, cu cât ionii supuși schimbului sunt mai puțin voluminoși. Determinări experimentale în acest sens au fost făcute [11] pentru cationii metalelor alcaline și alcalino-pământoase, anionii clorură, azotat, sulfat și sulfat și ionii organici simpli precum carboxilici mici, tetrametil și tetraetilamoniu, etc.

Ionii organici mari, capabili să formeze complecși cu grupele funcționale ale schimbătorului, pot avea însă o influență determinantă asupra mecanismului chimic al schimbului ionic [27 - 29].

Natura contradictorie a cercetărilor în domeniul schimbului ionic cu participarea ionilor de natură organică, mai ales în ceea ce privește interpretarea rezultatelor experimentale, fac obiectul a numeroase date de literatură [28 - 37].

## 1.2. Procedee de schimb ionic

Din multitudinea procedeelelor de schimb ionic, de cele mai multe ori adaptate la condițiile impuse de parametrii fizico-chimici ai apei supuse tratării și, mai ales, ai instalațiilor tehnologice dispuse în aval, care individualizează fiecare caz general în funcție de costurile de construcție și exploatare, s-a ales spre ilustrare cazul general cel mai concret al unei instalații de demineralizare avansată a apei în scopuri energetice speciale (figura 7), tipice aplicațiilor la scară industrială în complexele centralelor nucleare-electrice din ultimul deceniu [38, 41-44].

Pentru aceste tipuri de instalații, partea de demineralizare propriu-zisă este identică din punct de vedere funcțional, diferențele fiind date de anvergura utilajelor și numărul liniilor de demineralizare, în concordanță cu debitele necesare, precum și de variantele de alimentare, regenerare și spălare alese. Partea de finisare însă, pentru atingerea unor calități superioare ale apei demineralizate, diferă esențial. după nivelul performanțelor tehnologice ale industriilor de bază, furnizoare de utilaje și mase ionice, precum și după gradul de automatizare, tendința generală fiind spre automatizarea totală atât a sistemului de manevră, cât și al celui de analize și control.

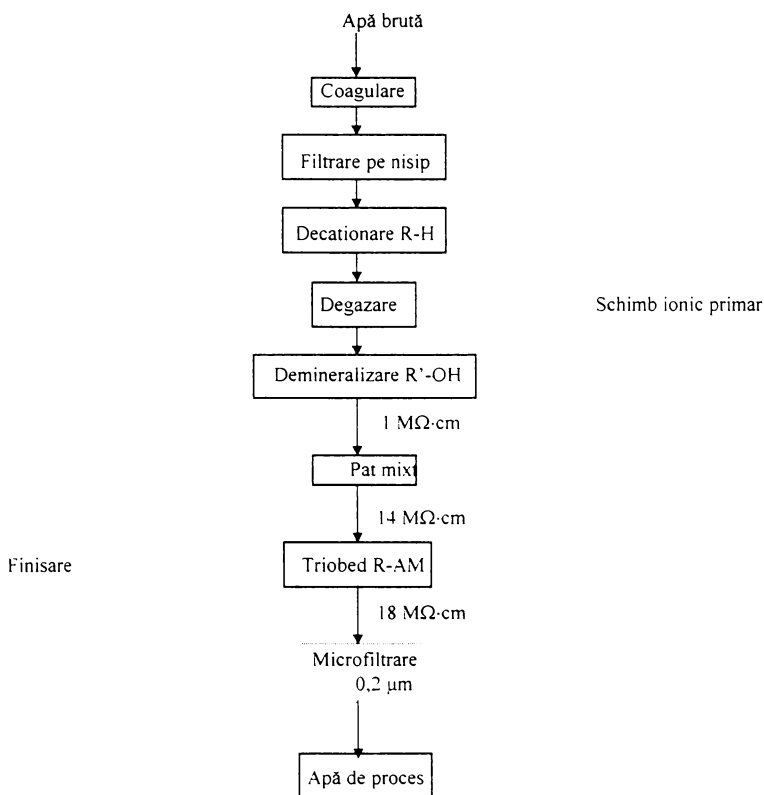


Figura 7. Schema generală de demineralizare avansată utilizată în ultimul deceniu în vederea obținerii apei de proces.

Numeroase sisteme industriale definesc sau redefinesc concepte diferite de cel al filtrului cu pat fix [45-48]. Între acestea, de viitor se prezintă sistemul



"MULTISTEP" (figura 8) care permite obținerea unei ape cu o rezistivitate superioară valorii de  $15 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , concomitent cu realizarea efectului bacteriostatic. El constă în dispunerea uneia sau mai multor unități formate din două filtre cationice puternic acide, între care se intercalează un filtru puternic bazic, regenerate în serie cu linia de schimb ionic primar.

Sisteme de schimb ionic cu straturi imobile [49] au fost puse la punct începând cu anul 1990 de către concernul producător de mase schimbătoare de ioni Rohm & Haas (figura 9) Printre avantajele acestora față de instalațiile clasice se citează creșterea vitezei de filtrare până la  $60 - 80 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , mărirea duratei ciclului activ și, prin urmare, a randamentului de proces, reducerea necesarului de reactivi de regenerare și apă de spălare cu cca 30 %, îmbunătățirea condițiilor mecanice de exploatare cu repercusiuni pozitive asupra friabilității granulelor de schimbător.

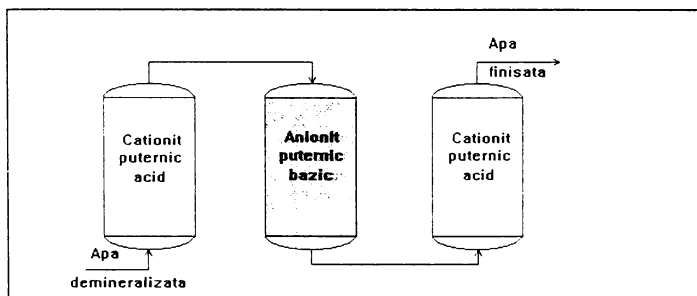


Figura 8. Sistemul MULTISTEP de finisare a apei de înaltă puritate [48]

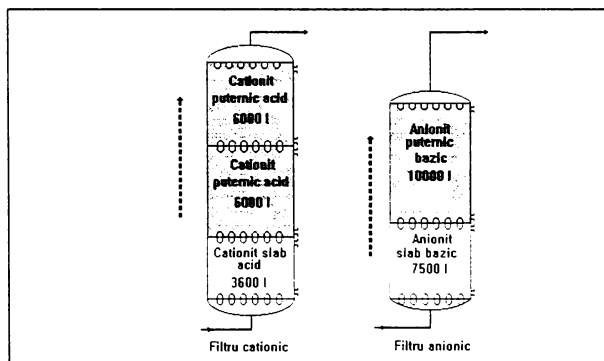


Figura 9. Sistem de schimb ionic cu straturi imobile PUROLITE [49]

În funcție de debitele cerute, finisarea apei ultrapure se poate efectua și prin osmoză inversă [50], filtre cartuș, sau filtre multistrat schimbătoare de ioni [1] și ultrafiltrare prin membrane ion selective [48, 50-52].

Utilizarea unor categorii de schimbători de ioni cu performanțe ridicate în tehnologiile moderne de exploatare, mai ales în cazul în care sunt completate printr-o serie de procedeele de înalt randament menționate anterior, permite obținerea fără dificultate a apei de proces cu o rezistivitate apropiată celei menționate anterior. Aceasta implică însă un control riguros al reactivilor de regenerare și al stării tehnice a instalației (nivel de protecție anticorozivă, etanșeitatea traseelor, etc.), pentru a evita contaminarea sau recontaminarea apei de înaltă puritate.

Pe baza studiilor întreprise au fost dezvoltate numeroase tehnologii de demineralizare avansată, dintre care se citează ca fiind mai importante: Asahi, IF, Himsley, Higgins, ECI, Degremont, Ammonex [1, 3, 53 - 55], precum și altele. puse la punct de concerne producătoare de schimbători de ioni, precum: Stratabed (Rohm & Haas), Lewatit - Schwebbett, Lewatit - Liftbett, Lewatit - Rinsbett (Bayer) [55], toate având la bază variante ale schemei tehnologice prezentate anterior (figura 7).

## CAPITOLUL II

### STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBTINERE A APEI DE ÎNALTĂ PURITATE UTILIZATE ÎN APLICAȚII ENERGETICE SPECIALE

#### 1. GENERALITĂȚI

##### 1.1. OBTINEREA APEI GRELE PRIN PROCEDEUL SCHIMBULUI IZOTOPIC H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S (PROCEDEUL GILDRER SULFIDE SAU GS)

Apa grea este utilizată ca moderator și agent termic primar în reactoarele nucleare energetice care folosesc drept combustibil uraniul natural.

La începutul anilor '90, producția totală de apă grea a depășit cantitatea de 25.000 t/an. consumatorul principal constituindu-l filiera reactoarelor nucleare care, pentru fiecare MW putere instalată, necesită 0,8 - 1 t D<sub>2</sub>O [38, 56, 57].

Pentru prima fază de concentrare a apei grele sau deuteriului, procedeele cele mai eficiente și, până în prezent, singurele aplicate pe scară largă, sunt schimbul izotopic între apă și hidrogen sulfurat (procedeul Gildrer Sulfide sau GS) și schimbul izotopic între amoniac și hidrogen (procedeul Nitrogen sau N) [56].

De la concentrația de 5 - 12%, realizată în faza de schimb izotopic, la nivelul nuclear, de 99,8% D<sub>2</sub>O, se ajunge prin intermediul așa-zisei "finisări" care, în general, constă într-o distilare izotopică sub vid, procedeu simplu și ușor adaptabil variațiilor de concentrație în curentul de alimentare.

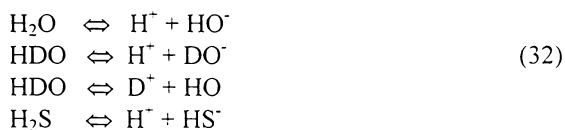
Tehnologiile descrise sunt utilizate și pentru recuperarea și reconcentrarea apei grele epuizate în reactoarele nucleare. Instalațiile de reconcentrare lucrează în linie cu reactorul și au rolul de a menține o concentrație minimă de 99,75% D<sub>2</sub>O în circuitele de moderare și termice ale acestuia, unde pierderi însemnate se înregistrează prin amestecare cu H<sub>2</sub>O, sau datorită umezelii mediului ambiant. În funcție de condițiile impuse de reactor, recuperarea apei grele se dovedește rentabilă chiar și la concentrații de 1 - 2% [58].

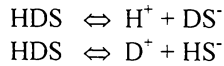
Tehnologiile recuperative se bazează în exclusivitate pe distilare izotopică.

Electroliza apei, utilizată încă pentru producerea apei grele, datează dinaintea ultimelor perfecționări aduse distilării izotopice.

Procesul prin care se realizează peste 90% din producția mondială de apă grea este schimbul izotopic H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S.

Reacția de schimb izotopic între apă și hidrogenul sulfurat este o reacție necatalizată ce se desfășoară rapid în fază lichidă, datorită disociației ionice, al cărui echilibru este redat de sistemul [38, 57]:





care permite un schimb instantaneu a  $\text{H}^+$  cu  $\text{D}^+$  între cele două substanțe.

Ca exemplu, pentru condițiile de operare a instalației de la Savannah River, una dintre cele mai importante din lume, echilibrarea izotopică între  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_2\text{S}$  se realizează la  $32^\circ\text{C}$ , respectiv  $133^\circ\text{C}$  (figura 10).

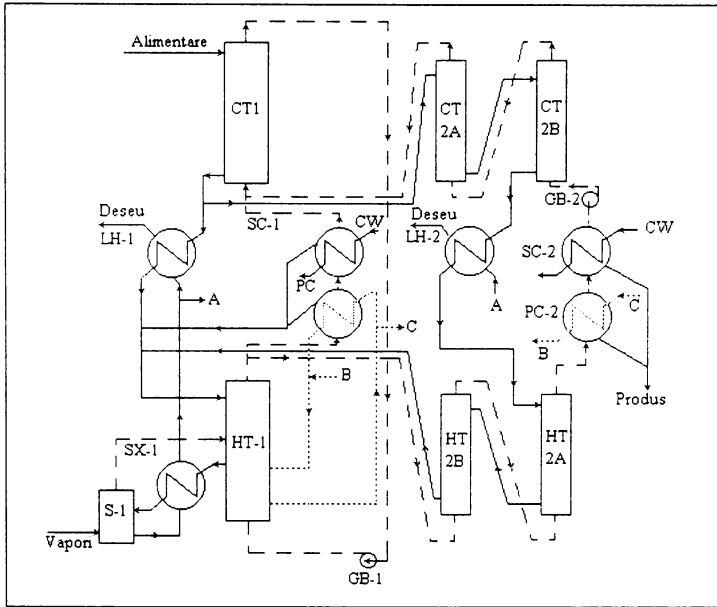


Figura 10. Schema instalației biterme de la Savannah River (SUA)[58]

Legătura între etajele 1 și 2 ale instalației se face atât pe linia de lichid cât și pe linia de gaz.

Concentrarea izotopică realizată în etajul 1 biterm este de cca. 4 ori față de inițial, urmând ca în etajul 2 să se atingă 200 - 250 ori, astfel încât produsul instalației GS să realizeze o concentrație de 10 - 15%  $\text{D}_2\text{O}$ .

Fabrica de apă grea de la Savannah River (SUA)[58] constă în 24 de instalații independente, cu o capacitate totală evaluată la 500 t  $\text{D}_2\text{O}$  /an. Instalații mai noi, cu fluxuri mult îmbunătățite, sunt cele de la Port Hawkesbury (400 t/modul și an) și Bruce, ambele de construcție canadiană, citate drept exemple clasice din punct de vedere al realizării tehnologice [59 - 63].

Unitatea de la Bruce, de 800 t/an, are coloanele și fluxurile dispuse pe două linii paralele (figura 11), unde cele două module de schimb izotopic alimentează o singură instalație de distilare [62].

Instalației de separare biterme îi revine sarcina îmbogățirii apei până la 20 - 30%  $D_2O$ , finisarea la 99,75% fiind efectuată prin distilare sub vid înaintat.

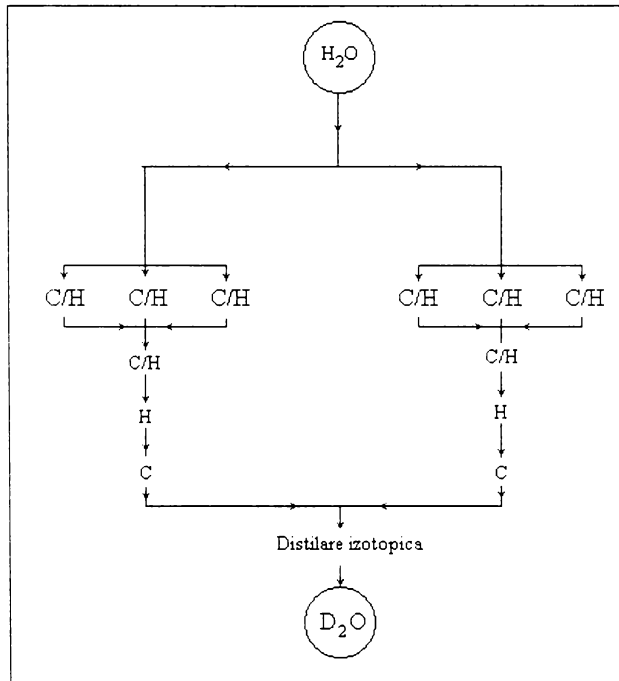


Figura 11. Fluxul apei într-o instalație de separare a apei grele cu o capacitate de 800 t/an; C/H - schimb izotopic rece; DW - distilare izotopică

Diferențele față de Savannah River Plant au vizat, în cazul Bruce și Port Hawkesbury, optimizarea procesului în vederea reducerii consumurilor la minim, obiectiv realizat doar parțial din cauza dificultăților de operare a instalațiilor de obținere a apei grele.

Programul canadian de producere a  $D_2O$  este prezentat în tabelul 1 [63-69]. Cu o experiență tehnică, industrială și de cercetare de peste 25 de ani în operarea modulelor de 400 t/an, pentru unitățile aflate în funcțiune, s-au atins randamente de proces de cca. 75% din capacitatea proiectată, cele mai performante pe ansamblul mondial al industriei de profil.

Tabelul 1. Fabrici de apă grea canadiene [63, 69]

Unitatea	Proprietar	Anul punerii în funcțiune	Capacitatea proiectată [kg/h]
Port Hawkesbury	AECL	1970	48
Bruce A	Ontario Hydro	1973	97
Glace Bay	AECL	1976	54
Bruce B	Ontario Hydro	1979	97
La Prade	AECL	1982	97
Bruce C	Ontario Hydro	1984	97
Bruce D	Ontario Hydro	1986	97

Condițiile de calitate impuse de normative pentru apa grea sunt prezentate comparativ în tabelul 2.

Tabelul 2. Condiții de calitate ale D<sub>2</sub>O utilizate ca moderator în reactoarele nucleare [38, 60]

Nr. crt.	Caracteristica	UM	Valoarea	
			ASTM	NI - ICEFIZ
1.	Conținut izotopic de deuteriu	%	≥ 99,75	≥ 99,75
2.	Conductivitatea la 25 ° C	μScm	< 15	< 15
3.	Consum de KMnO <sub>4</sub>	mg/ml	< 10 <sup>-2</sup>	< 10 <sup>-2</sup>
4.	Turbiditatea	ppm SiO <sub>2</sub>	< 5	< 5
5.	Reziduu total	ppm	< 12	< 5
6.	Cloruri	ppm	< 0,01	< 0,01
7.	pD	-	-	6,5 - 7,0
8.	Densitate specifică față de H <sub>2</sub> O la 25 °C	-	-	≥ 1,1075

Utilitățile fabricilor de apă grea canadiene, bazate pe schimbul izotopic GS, cu capacități între 50 - 100 kg/h, raportate la 1 kg D<sub>2</sub>O obținut se găsesc în tabelul 3 [38, 60].

Tabelul 3. Consumuri medii specifice pentru fabricile canadiene de apă grea [38, 60].

Nr.crt.	Materialul	UM	Cantitatea
1.	Apă de proces	t/kg	35 - 40
2.	Apă de răcire	t/kg	325 - 375
3.	Energie electrică	kWh/kg	700
4.	Energie termică	t abur/kg	10 - 12
5.	Cost instalație	\$ canad/kg	2000

Din cele expuse în prezentul subcapitol rezultă că procedeul GS de obținere a apei grele a devenit clasic în contemporaneitate, prefigurând largi perspective de dezvoltare, susținute de o cercetare asiduă, multidisciplinară.

## 1.2. REACTOARE NUCLEARE . CIRCUITE DE MODERARE ȘI DE RĂCIRE

În reactoarele nucleare, eliberarea energiei este rezultatul procesului de fisiune nucleară. Partea principală a unui reactor nuclear o constituie zona de reacție (zona activă), care conține un amestec omogen sau eterogen de combustibil și moderator [71].

Zona de reacție, construită din materiale speciale, are un randament cu atât mai înalt cu cât admite un transfer de căldură mai intens, într-un timp cât mai scurt.

Pentru reactoarele nucleare moderne, temperatura de lucru variază între 250°C - 600°C, la un randament corespunzător de 25 - 45%. Reactoarele răcite cu apă ușoară sau apă grea necesită, în plus, menținerea apei în stare lichidă, la 15 - 20 MPa, ceea ce denotă regimul de lucru al acestora, la temperatură, presiune și nivel de radiații ridicate [72-76].

Energia nucleară, transformată în energie termică, este apoi convertită în energie electrică pe baza ciclului apă - abur, prin intermediul unui turbogenerator.

Tabelul 4 prezintă unele tipuri de reactoare, principalele caracteristici ale acestora, precum și materialele utilizate [57, 77].

Cele mai des întâlnite clasificări ale reactoarelor nucleare au în vedere tipul de moderator, agentul de răcire, puterea reactorului, etc. Mai des utilizată în identificarea tipurilor de reactoare este precizarea agentului de răcire și a moderatorului, sau a altor caracteristici (sub formă de inițiale), acestea definind o așa-zisă "filieră".

Dinamica cea mai accentuată o au reactoarele de pe filierele BWR și HWR, considerate cele mai sigure în exploatare și cele mai fiabile, deoarece până în prezent nu se cunosc cazuri de accidente majore la centralele cu astfel de pile nucleare.

Totuși, țări dezvoltate din punct de vedere industrial și energetic (Suedia, Norvegia, Elveția, Germania, Marea Britanie) și-au propus reducerea treptată a ponderii energiei atomice, din considerente ecologice și de securitate națională, astfel încât în a doua jumătate a secolului următor aceasta să fie compensată de energiile alternative.

Programe energetice bazate pe filiere nucleare vor dezvolta, probabil, cu precădere, țările lumii a treia, pentru a reduce decalajul energetic ce le separă de țările puternic industrializate [78, 79].

Tabelul 5 prezintă principalele filiere ale reactoarelor nucleare utilizate de-a lungul timpului, în prezent și în perspectiva imediată [57, 79]. Eficiența utilizării combustibilului nuclear poate fi mult mărită în reactoarele reproducătoare, apreciindu-se că, într-un viitor apropiat acestea vor cunoaște o largă utilizare [80-82].

Tabelul 4 Tipuri de reactoare clasice. Principale caracteristici, moderatori și materiale de construcție [57].

Reactor/ Caracteristici	CPI Chicago 1942	Obninsk 1954	CalderHall Anglia 1956	CANDU Bruce 1976	Dragon Anglia 1984	Super Phenix Franța 1991	SNAP 50 USA*
Tip	experiment	energetic	energetic	energetic	energetic	energetic	Propulsie
Puterea	-	6 MW	50 MW	600 MW	880 MW	1200 MW	-
Neutroni	termici	termici	termici	termici	rapizi	rapizi	termici
Material fisionabil	UO <sub>2</sub>	5% îmbog. <sup>235</sup> U	U natural	UO <sub>2</sub> natural	UO <sub>2</sub>	17% PuO <sub>2</sub> - 83% UO <sub>2</sub>	UH <sub>6</sub> - ZrH <sub>6</sub>
Fertilizant	-	-	-	-	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	-
Moderator	grafit	grafit	grafit	D <sub>2</sub> O	-	-	grafit
Reflector	-	grafit	grafit	H <sub>2</sub> O	grafit	UO <sub>2</sub>	Be
Agent de răcire	-	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> O	He	Na lichid	Na, K lichide
Agent de control	Cd	B <sub>4</sub> C	otel borat	Cd, D <sub>2</sub> O	B <sub>4</sub> C	-	B
Material de structura	-	otel	otel	otel: zircaloy	otel: grafit	otel	otel: NbC <sub>2</sub>
Material de protecție	-	beton	beton	beton	beton	beton	-
Temp. moderator	20 °C	600 °C	250 °C	55 - 71 ° C	-	-	530° C
[n/cm <sup>2</sup> ·s]	-	5 · 10 <sup>13</sup>	1,3 · 10 <sup>13</sup>	1,2 · 10 <sup>14</sup>	1,6 · 10 <sup>14</sup>	6 · 10 <sup>15</sup>	-

\* SNAP 50 - reactor pentru surse auxiliare de putere în aplicațiile spațiale ale NASA

Datorită eficienței ridicate în utilizarea resurselor naturale de materiale fisionabile, reactoarele reproducătoare sunt calea cel mai des evocată spre o perspectivă energetică nucleară pe termen lung.

Majoritatea filierelor utilizează materiale nucleare cu o compoziție izotopică diferită de cea naturală, respectiv îmbogățite într-unul din izotopii componenți. Astfel, de exemplu, filiera LWR utilizează drept combustibil uraniul îmbogățit în <sup>235</sup>U, iar filiera HWR drept moderator apa grea care, în majoritatea cazurilor, constituie și agentul de răcire [57, 83].

Până în prezent, filiera uraniului natural moderat cu apă grea, s-a dovedit însă cea mai judicioasă din punct de vedere economic și sigură în exploatare. Varianta cu tuburi de presiune, dezvoltată în Canada, este cunoscută sub numele de CANDU [72 -74, 76].

Schema de principiu a unei centrale nucleare-electrice de tip CANDU 600 MWe este prezentată în figura 12 [76].



Tabelul 5. Clasificarea reactoarelor după filiere [57]

Nr. crt.	Filiera principală	Variante de filiere sau filiere secundare
1.	LWR (Light Water Reactor) Reactor cu apă ușoară	PWR (Pressurized Water Reactor) Reactor cu apă sub presiune BWR (Boiling Water Reactor) Reactor cu apă în fierbere
2.	HWR (Heavy Water Reactor) Reactor cu apă grea	PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) Reactor cu apă grea sub presiune, Canadian Deuterium Uranium [CANDU] BHWR (Boiling Heavy Water Reactor) Reactor cu apă grea în fierbere
3.	GGR (Graphit Gas Reactor) Reactor răcit cu gaz și moderat cu grafit	GCR (Gas Cooled Reactor) Reactor răcit cu gaz AGR (Advanced Gas Cooled Reactor) Reactor răcit cu gaz, îmbunătățit HTGR (High Temperature Gas Cooled Reactor) Reactor de temperatură înaltă, răcit cu gaz UHTGR (Ultra High Temperature Gas Cooled Reactor) Reactor de temperatură foarte înaltă, răcit cu gaz
4.	TBR (Thermal Breeder Reactor) Reactor reproducător cu neutroni termici	LWBR (Ligh Water Breeder Reactor) Reactor reproducător cu apă ușoară CANDU - Th Reactor CANDU cu amestec fertil de thoriu
5.	FBR (Fast Breeder Reactor) Reactor reproducător cu neutroni rapizi	LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor) Reactor reproducător cu neutroni rapizi, răcit cu metal lichid GCFBR (Gas Cooled Fast Breeder Reactor) Reactor reproducător cu neutroni rapizi răcit cu gaz
6.	MSR (Molten Salt Reactor) Reactor cu agent termic circulant din săruri topite, moderat cu grafit	MSBR (Molten Salt Breeder Reactor) Reactor reproducător cu agent termic circulant din săruri topite, moderat cu grafit
7.	Alte tipuri	OMR (Organic Modered Reactor) Reactor moderat cu lichide organice LMFR (Liquid Metal Fuel Reactor) Reactor cu combustibil dispersat, dizolvat în metal lichid SNAP (Systems for Nuclear Auxiliary Power) Generator de mică putere pentru aplicații spațiale NERVA (Nuclear Engine for Rocket Vehicle Application) Reactor utilizat pentru propulsia navelor spațiale

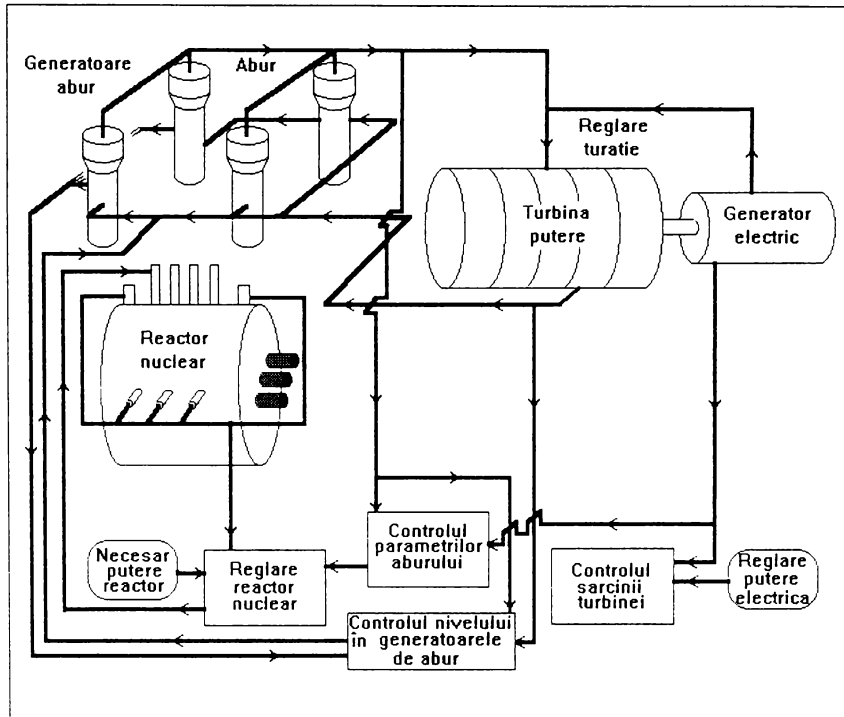


Figura 12. Schema de principiu a CNE CANDU (PHWR) 600Mwe [76]

Idea de bază a proiectului CANDU constă în realizarea unei economii maxime de neutroni și folosirea unui ciclu de combustibil deschis, cu uraniu natural. Actualul proiect de reactor fiind conceput astfel încât, cu un minim de modificări, să poată fi trecut în filiere de combustibil mai evoluate, pentru viitor AECL propune lansarea unor proiecte de reactoare nucleare energetice în ciclu Pu - U, Th - U, etc [73]. Acestea se vor caracteriza prin integrarea lor într-un ciclu de combustibil complex, cu reprocesare.

În sfârșit, perspectiva impune și un al treilea stadiu de dezvoltare a reactorului CANDU, anume acela al filierei FBR (reactoare reproducătoare cu neutroni rapizi) [77, 79].

Pentru reactorul actual, ansamblul proceselor și fenomenelor participante la fisiunea nucleară și generarea de energie termică se desfășoară în interiorul unei incinte confecționate din oțel inoxidabil, numite calandria, ale cărei extremități sunt obturate prin intermediul unor protecții de capăt.

Moderatorul, respectiv apa grea, umple aproape întreg volumul calandriei, la partea superioară rămânând totuși un volum liber necesar dilatării sale precum și condensării vaporilor de  $D_2O$ . Vasul calandria și circuitul moderator, cu toate echipamentele auxiliare alcătuiesc un circuit închis.

Tuburile calandriei adăpostesc canalele de combustibil. La exterior, fiecare tub de presiune este inclus într-un tub al calandriei, care vine în contact cu moderatorul. Spațiul dintre tubul calandriei și tubul de combustibil se umple cu gaz inert (He sau  $\text{CO}_2$ ), cu rol de izolare termică între canalul interior, aflat la temperatura ridicată și moderatorul, aflat la temperatură mult mai scăzută.

În figura 13 este prezentat schematic sistemul de răcire cu apă grea a reactorului. Canalele calandriei formează două circuite independente, fiecare grupând jumătate dintre acestea. Divizarea circuitului primar de transport al căldurii conferă reactorului un plus de siguranță în caz de accident cu pierderea agentului de răcire.

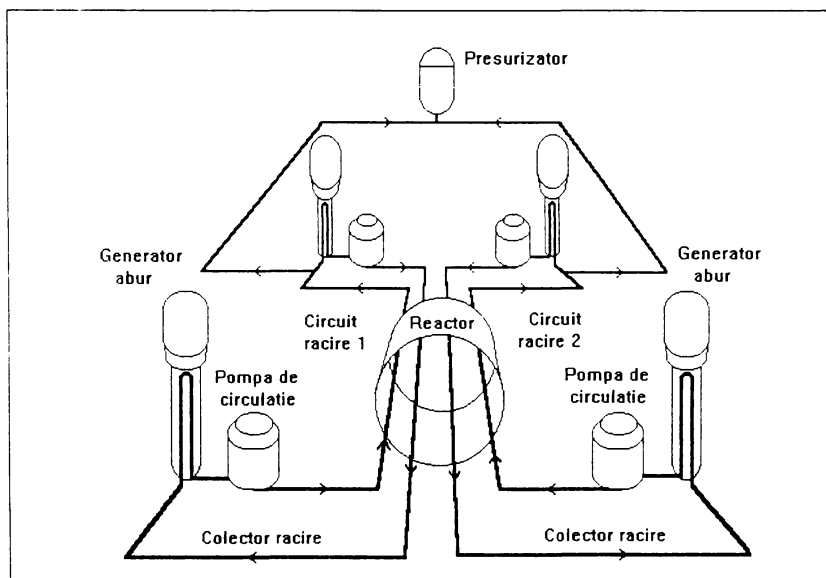


Figura 13. Circuitul primar de transport al căldurii [76]

Calandria și toate unitățile sale se sprijină pe două protecții încastrate în pereții puțului reactorului. Acesta se execută din beton greu, are forma paralelipipedică și este plin cu apă ușoară, astfel încât calandria să fie total imersată, pentru a se realiza ecranul de protecție împotriva fluxului puternic de radiații (cuva reflector). Temperatura cvasi-staționară a apei din puț este menținută printr-un sistem de răcire cu serpentine [84 – 87].

Scurta expunere cu privire la filierele dezvoltate și de perspectivă în energia nucleară, precum și principiile de funcționare ale sistemului CANDU (PHWR), cel mai performant și mai fiabil, au fost necesare pentru a înțelege mai bine fluxurile de apă, agent termic și moderador, precum și aplicațiile schimbului ionic în cazul diferitelor tipuri de reactoare energetice.

### A. Fluxuri de răcire cu un singur circuit

Schemele termice cu un singur circuit sunt utilizate în cazul centralelor nucleare dotate cu reactoare BWR și BHWB. Acestea sunt considerate ca fiind cele mai simple sisteme funcționale, constituind o transpunere directă a celor din centralele termoelectrice clasice. Cazanul de abur a fost înlocuit cu reactorul nuclear, care îndeplinește următoarele funcții:

- generator de căldură, datorită procesului de fisiune nucleară;
- generator de abur, pe baza transformării de fază a agentului de răcire.

Ca exemple de centrale nucleare echipate în sistemul BWR se citează Oyster Creek - 50 MWe, Tarapur 1 și 2 - 2210 MWe, Dresda 1 și 2 - 2809 MWe, Tsuruga - 342 MWe, Fukushima 1 - 440 MWe și Quand Cities - 2 x 809 MWe, toate realizate în perioada 1965 - 1975 [89, 90].

### B. Fluxuri de răcire cu două circuite

Ideea de bază a sistemului cu două circuite constă în restrângerea ariei de contaminare radioactivă într-o centrală nucleară.

În primul circuit se află reactorul nuclear, generatorul de abur, presurizatorul, pompa de alimentare a reactorului sau suflanta de gaze. Fluidul de lucru poate fi  $\text{CO}_2$  (GCR, AGR), heliul (HTGR), apa grea (PHWR), sau apa ușoară (PWR, VVER). Cele două funcții fundamentale ale reactorului nuclear din centralele cu un singur circuit sunt distribuite pentru acest sistem între reactor și generatorul de abur [57, 87, 89].

Figura 14 prezintă schema de principiu a unei centrale nucleare energetice cu două circuite și variația temperaturii agenților de lucru în generatorul de abur.

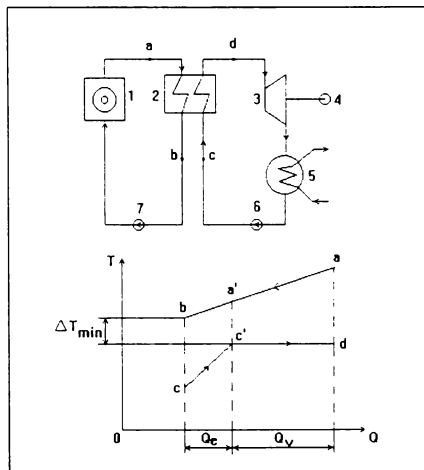


Figura 14. CNE cu două circuite [89].

Pentru sistemele care folosesc apa ușoară sau grea în circuitul primar, o problemă deosebită o constituie controlul presiunii agentului termic.

Variația temperaturii medii a acestuia conduce, la variații de volum și deci la variații de presiune. Deoarece volumul total de agent termic prezent în circuit atinge valori de ordinul miilor de m<sup>3</sup>, dilatarea acestuia cauzată de variația de temperatură este un fenomen de largă amplitudine ce nu poate fi neglijat.

Cele mai importante centrale cu răcire prin intermediul a două circuite sunt Bruce, Cernavodă, Shippingport, toate de 660 MWe, Novo Voronej, Hinkley Port 1510 MWe [57, 87, 89].

### *C. Fluxuri de răcire cu trei circuite*

Reactoarele nucleare reproducătoare, cu neutroni rapizi, se caracterizează prin densități termice în zona activă cu mult mai mari decât reactoarele termice. De aceea se folosește ca agent de răcire sodiul lichid care, deși are proprietăți neutronice atractive, prezintă însă și un mare inconvenient: în contact cu apa produce reacții chimice cu caracter exploziv.

Pentru a evita un contact direct al sodiului radioactiv din circuitul primar, se folosește un circuit intermediar, echipat fie tot cu sodiu, fie cu amestec eutectic sodiu-potasiu.

Excluderea contactului cu apa face ca generatorul de abur din circuitul secundar să aibă o construcție specială, fiind prevăzut cu pereți dubli, între care circulă un lichid intermediar (mercur sau fluide organice).

Sistemele cu trei circuite sunt foarte complexe și ridică numeroase probleme tehnice și de securitate, care nu se întâlnesc în cazul altor tipuri de centrale.

## **1.3. PROCESAREA ȘI REPROCESAREA COMBUSTIBILILOR NUCLEARI**

### *A. Considerații privind procesarea uraniului și thoriului*

Zăcămintele de uraniu convenabile sunt acelea pentru care cheltuielile generale de exploatare nu depășesc 80 \$ / kg U pur, estimate la cca.  $1.9 \cdot 10^6$  t. cantitate apreciată ca suficientă până la sfârșitul deceniului cinci al secolului viitor.

În figura 15 sunt redate schematic principalele etape și operații tehnologice de obținere a concentratului de uraniu, pornind de la minereu [93-94].

Deși există și alte metode de purificare a concentratelor de uraniu (extracția cu solvenți organici, reextracția, etc.), în cele ce urmează se va expune mai pe larg doar procedeul de purificare prin schimb ionic, cel mai des utilizat în practică [95].

Schimbătorii de ioni sunt indicați atât pentru purificarea cât și pentru concentrarea soluțiilor rezultate după solubilizarea minereurilor de uraniu și filtrarea soluțiilor rezultate [96 - 102].

Utilizând soluții de regenerare potrivite și mase schimbătoare de ioni competitive, se poate obține o purificare avansată și o concentrare de 10 - 30 ori față de concentrația inițială (0,1 - 1 g/l).

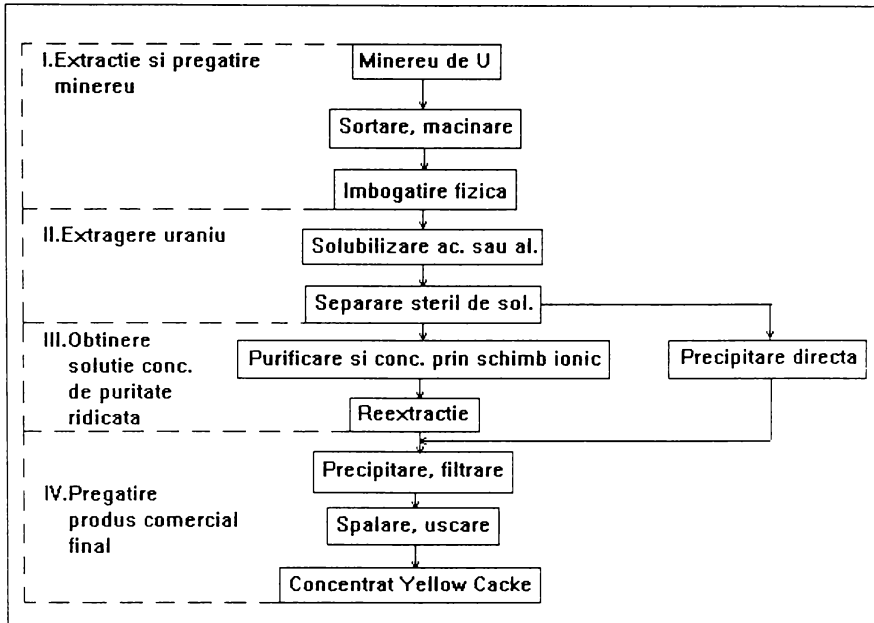


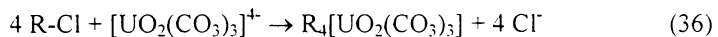
Figura 15. Obținerea concentratului Yellow Cake

Pentru purificarea și concentrarea soluțiilor de uraniu, conținând combinațiile complexe  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{+}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2\text{HSO}_4]^+$ , sau  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{+}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  se utilizează în mod exclusiv anioniți selectivi [16, 18, 30]. Capacitatea utilă de schimb a acestora față de uraniu se înscrie în domeniul 2,5-10 mval/g rășină uscată, funcție de firma producătoare și de condițiile de copolimerizare [102].

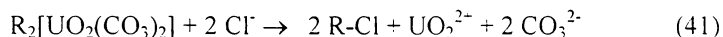
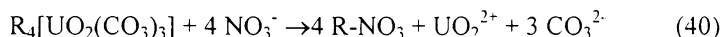
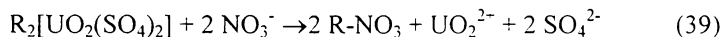
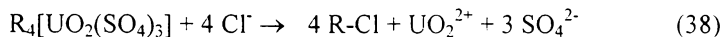
Principalele reacții de schimb anionic sunt următoarele:



sau:



Eluția complexului anionic al uraniului reținut în masa schimbătoare de ioni se face fie cu o soluție de sare, fie cu una de acid, a cărei concentrație se înscrie, în general, între limitele 0,5-1 N. Dintre săruri, cel mai des utilizate sunt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  sau  $\text{NaNO}_3$ , iar dintre acizi  $\text{HCl}$  și  $\text{HNO}_3$ :



Concentratul "yellow cake" reprezintă un amestec de uranați ( $\text{UO}_4^{2-}$ ) și diuranați ( $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ ) de amoniu, sodiu, sau calciu, cât și de oxizi de uraniu 4+ și 6+. Compoziția depinde în mod determinant de natura minereului prelucrat și de metodele de dezagregare acidă sau alcalină aplicate în vederea trecerii uraniului într-o formă solubilă [38, 91, 99, 103].

Rezultă deci că, funcție de aceste particularități, conținutul de uraniu variază de asemenea, chiar și cu fiecare lot de yellow cake, ceea ce impune filiere complicate de transformare a acestuia în uraniu metalic, sau compuși ai uraniului de puritate nucleară.  $\text{UO}_2$ , se poate obține fie direct din "yellow cake", fie prin intermediul  $\text{UF}_6$ , atunci când se pune problema îmbogățirii izotopice [104, 105].

Firme de prestigiu în domeniul procesării și reprocesării combustibililor nucleari au pus la punct filiere diferite de filiera clasică prin precipitarea  $\text{UO}_2^{2+}$  cu amoniac (ADN -amoniumdiuranate, COMUREX Franța), sau prin evaporarea la sec a soluției de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , rezultând hexahidratul sării (procedeul UNH - uranilnitrate-hexahidrate, Springfields Marea Britanie, Kerr-Mc.Gee USA, Eldorado Canada) [91].

Îmbogățirea  $\text{UO}_2$  în izotop fisionabil ( $^{235}\text{U}$  sau  $^{238}\text{U}$ ) se face prin intermediul hexafluorurii de uraniu.

Hexafluorura de uraniu purificată se supune distilării izotopice. Dintre metodele de separare izotopică se citează, în trecere, cele mai importante [38, 91, 106]:

- difuzia gazoasă prin membrane poroase;
- separarea prin centrifugare;
- separarea prin duze;
- procedeul UCOR, cu ajutorul tuburilor turbionare;
- separarea cu ajutorul laserilor;
- separarea prin procedee chimice de echilibru;

Producția de hexafluorură de uraniu a celor mai importante firme din domeniu este prezentată, pentru perioada 1979 - 1985, în tabelul 6 [107, 108].

Tabelul 6. Producția de  $UF_6$  pe plan mondial în perioada 1979 – 1985 [108].

Firma	Producția de $UF_6$ [tU/an]			
	1979	1981	1983	1985
BNFL (Marea Britanie)	7500	9500	9500	9500
COMURHEX (Franța)	13000	13000	14000	15000
ALLIED CHEMICAL (Statele Unite)	12700	12700	12700	12700
KERR Mc.GEE (Statele Unite)	9090	9090	9090	9090
EL DORADO (Canada)	4500	6750	13500	13500

Prelucrarea ulterioară a  $UF_6$  îmbogățite, sub formă de uraniu, dioxid de uraniu, sau carbură de uraniu decurge prin reducere cu diferiți agenți, știut fiind faptul că și carbura de uraniu poate fi utilizată drept combustibil nuclear (figura 16). Toate reacțiile de reducere sunt energointensive, scumpind mult procesul.

Procesarea thoriului, cu mici particularități specifice, decurge la fel ca procesarea uraniului [109].

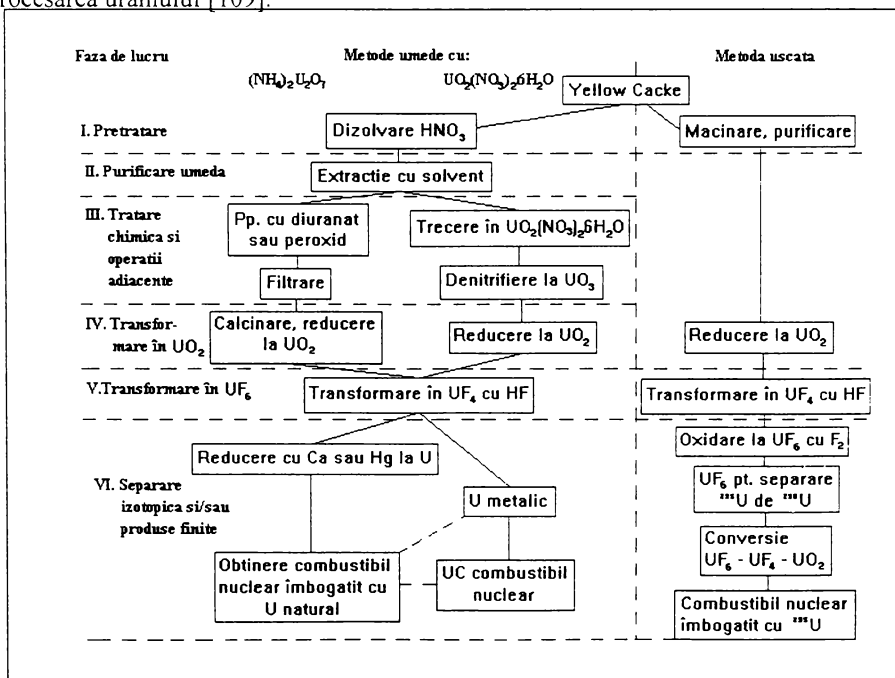


Figura 16. Conversia concentratului Yellow Cake la combustibilul nuclear [108]



### B. Aspecte fundamentale ale reprocesării combustibilului nuclear

Reprocesarea combustibilului nuclear epuizat se impune atât pentru recuperarea produselor nucleare nefisionate, cât și pentru îndepărtarea izotopilor de fisiune care au tendința de a reduce starea de criticitate a reactorului până la întreruperea reacției. Totodată, fluxul de radiații dat de instabilitatea nucleelor rezultate ( $10^7 - 10^8$  Ci) [90] determină apariția unor defecte de rețea în tecile de combustibil nuclear (dilatări anormale, puncte de "coroziune de radiații", etc.) care au ca urmare deformarea sau ruperea barelor de combustibil.

Un exemplu tipic al pierderii de criticitate pentru reactoarele ce utilizează uraniul natural sau îmbogățit este seria de dezintegrare  $\beta$  a elementelor cu  $A = 135$ , redată în figura 17.

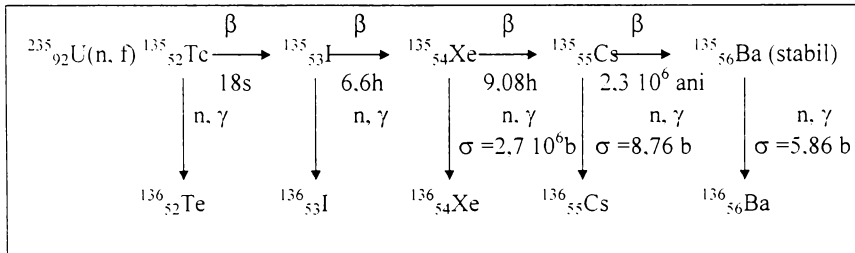


Figura 17. Dezintegrarea  $\beta$  a seriei de nuclizi  $A=135$  [90]

Uraniul de puritate nucleară, obținut prin reprocesarea combustibilului epuizat [97, 105, 107-111] poate fi din nou utilizat la fabricarea elementelor combustibile, atât ca nuclid fisionabil  $^{235}\text{U}$ , cât și ca material fertil  $^{238}\text{U}$ . Totodată, plutoniul separat devine el însuși combustibil.

Etapele principale ale reprocesării elementelor combustibile, provenite de la un reactor CANDU (PHWR) sunt prezentate în figura 18.

Datorită radioactivității ridicate a combustibilului epuizat extras din reactor, este necesar ca imediat după scoatere el să fie depozitat într-un bazin cu apă ușoară, sub un strat de minimum 3 m adâncime, în imediata vecinătate a reactorului, timp de 5 - 12 luni. Operația poartă numele de "calmare" și are rolul de a asigura integral dezintegrarea izotopilor cu viață scurtă în nuclizi mai stabili. În această perioadă, activitatea se reduce până la 3% față de inițial, elementele combustibile putând fi transportate în condiții de siguranță la instalațiile de reprocesare.

Separarea elementelor din cadrul sistemului uraniu / plutoniu / elemente de fisiune prin schimb ionic este aplicabilă limitat, în instalații pilot, cu debit redus de retratare a combustibilului epuizat.

Metoda întâmpină dificultăți insurmontabile din cauza radiațiilor intense, separările realizate fiind departe de stoechiometric. Valorile factorului de decontaminare, determinate pe rășini schimbătoare de ioni, după separarea U și Pu sunt cu mult sub limita de  $10^7$  Ci, acceptată de obicei în cazul altor separări.

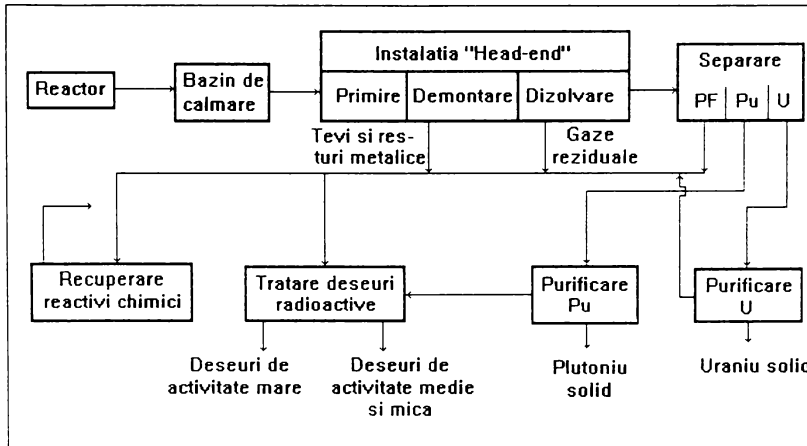


Figura 18. Schema generală a reprocesării combustibilului nuclear epuizat [90]

Cuplarea schimbului ionic cu alte metode de reprocesare s-a dovedit neviabilă datorită costurilor necompetitive.

Cea mai eficientă metodă și singura aplicată pe larg în tehnologiile de reprocesare a combustibililor nucleari epuizați, realizând totodată și o purificare avansată a elementelor separate, s-a dovedit a fi extracția [111 - 113].

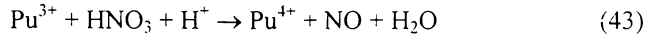
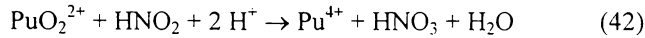
Unele procedee de extracție mai importante utilizate pe plan mondial sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7. Metode și solvenți de extracție în reprocesarea combustibilului nuclear epuizat

Nr.crt	Metoda de extracție	Solventul	Faza apoasa
1.	Trigly (Canada)	diclorura de triglicol	$\text{HNO}_3$
2.	Redox (SUA)	hexona (metil i-butilcetona)	$\text{Al}(\text{NO}_2)_3$
3.	Butex (Marea Britanie)	dibutylcarbitol	$\text{HNO}_3$
4.	Eurex (Italia)	triauril amina (TLA)	$\text{HNO}_3$
5.	Thorex (SUA)	40% tri-n-butilfosfat/kerosen (TBP)	$\text{HNO}_3$
6.	Purex (SUA)	30% tri-n-butilfosfat/kerosen (TBP)	$\text{HNO}_3$

Procedeele PUREX este actualmente de departe cel mai utilizat în tehnologia reprocesării, deoarece funcție de condiții, realizează separarea cea mai netă, la costurile cele mai scăzute [90, 99, 100, 103, 109, 110].

Dat fiind faptul că  $\text{Pu}^{4+}$  are coeficient de extracție în TBP mai ridicat decât  $\text{Pu}^{6+}$  sau  $\text{Pu}^{3+}$ , procedeul PUREX impune trecerea acestor două specii în forma  $4+$ , prin intermediul următoarelor reacții redox:



Uraniul parcurge de asemenea purificări prin extracții repetate în soluție apoasă monocomponent, ușor acidulată. Etapele principale ale procedurii PUREX sunt prezentate în figura 19 [90].

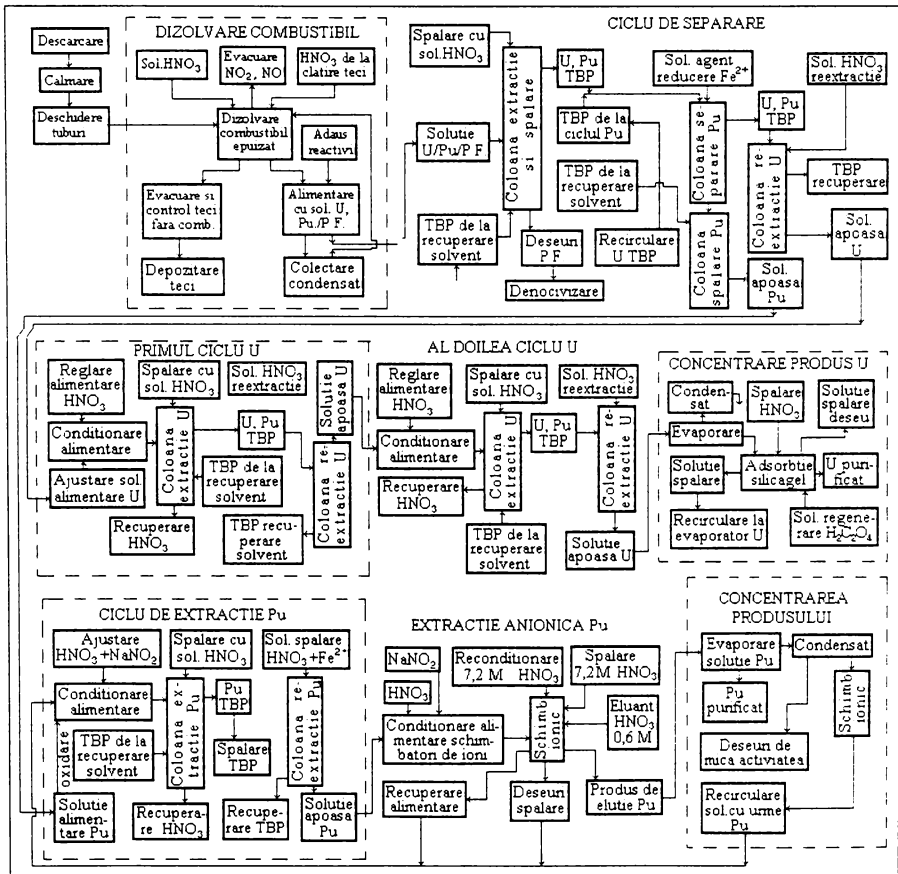


Figura 19. Etapele principale ale procedurii PUREX de separare prin extracție a U și Pu [90]

În tabelul 8 sunt prezentate câteva date privind stadiul reprocesării combustibililor nucleari epuizați în instalațiile unor firme de profil din Europa. Se consideră că toate statele care posedă tehnologii competitive de separare a plutoniului sunt producătoare sau potențial producătoare de armament nuclear [106, 108].

Din tabelul 8 se poate trage concluzia că țările avansate în tehnologii nucleare, cu rezerve limitate de uraniu, fac eforturi susținute pentru recuperarea și utilizarea integrală a acestui metal, fie direct, drept combustibil, fie indirect, ca izotop fertil.

Tabelul 8. Firme occidentale de reprocesare a combustibililor nucleari epuizați și producția lor declarată [108].

Nr.crt.	Firma	Procedeul tehnologic	Productia [tU/zi]
1.	Windscale (Marea Britanie)	Purex	7.00
2.	Cap de la Hague (Franta)	Purex	3 - 4
3.	Marcoule (Franta)	Purex	1 - 2
4.	Eurochemic Mol (Belgia)	Purex	0.3
5.	WAK (Germania)	Purex	0.175
6.	Downreay (Anglia)	Purex	0.03

Pentru țările bogate în uraniu, datorită costurilor ridicate ale reprocesării, nu s-a pus atât de pregnant problema recuperării materialelor combustibile nucleare. În viitorul apropiat, datorită limitării tot mai accentuate a rezervelor de metal fisibil, reprocesarea se va aplica pe larg în toate țările cu industrie nucleară.

## 2. DEMINERALIZAREA AVANSATĂ A APEI ÎN VEDEREA OBTINERII APEI GRELE

### 2.1. Parametrii apei de proces

Apa de proces constituie materia primă cea mai importantă în economia tehnologiei de obținere a apei grele după procedeul GS. Pentru producerea unui kilogram de apă grea, necesarul de apă de proces variază între 30 - 60 m<sup>3</sup>, funcție de randamentul general al sistemului de separare izotopică și distilare, dar necesarul total de apă, incluzând și apa de răcire, se poate ridica până la 450 m<sup>3</sup>/kg D<sub>2</sub>O [72].

Având în vedere condițiile de operare a instalațiilor biterme în limitele siguranței, fenomenul de spumare pe talerele coloanelor și mai ales coroziunea fisurantă sub tensiune, la care predispune hidrogenul sulfurat, parametrii impuși apei de proces sunt dintre cei mai severi cu puțință (tabelul 9).

Tabelul 9. Parametrii apei de proces pentru o instalație de schimb izotopic

Nr.crt.	Parametrul	UM	Valoare
1.	pH	unit.	6.8 - 7.0
2.	Conductivitate	Scm	0.2
3.	SiO <sub>2</sub>	ppb	5
4.	Na <sup>-</sup>	ppb	1
5.	Cl <sup>-</sup>	ppb	2
6.	CCO KMnO <sub>4</sub>	ppm	0.5
7.	O <sub>2</sub> dizolvat	ppb	20

Spumarea pe talere, în lipsa agenților tensioactivi din categoria uleiurilor minerale, este dată în primul rând de prezența substanțelor organice de natură humică și a clorurilor. Pentru aceasta, eliminarea cât mai avansată a compușilor humici prin filtre barieră dispuse înaintea liniilor de demineralizare este obligatorie. Îndepărtarea cvasitotală a ionului Cl<sup>-</sup> se efectuează de obicei printr-o finisare în sistem de schimbători de ioni multistrat, fie prin alte sisteme de schimb ionic cu eficiență ridicată [47, 121].

Factorul de transfer al deuteriului depinde de spumarea realizată pe talere, care la rândul ei este dependentă de tensiunea superficială a apei de proces. Cum scăparea ionică este constituită în majoritate de ionii Na<sup>+</sup> și Cl<sup>-</sup>, rezultă și efectul pe care îl manifestă aceștia asupra factorului de transfer izotopic.

Trebuie însă menționat faptul că cercetări aprofundate ale Diviziei de cercetare Ontario Hydro [59, 66] relevă implicațiile economice ale demineralizării susținute față de factorul de transfer, concluziile conducând la ideea că, din punct de vedere al costurilor, este preferabilă o spumare riguros controlată dezvoltării unor instalații de demineralizare de mare anvergură, costisitoare atât în faza de construcție, cât și de exploatare. Astfel, soluțiile tehnice adoptate [66, 135] prescriu o demineralizare superficială, sau chiar ignorarea acesteia în condițiile unor ape

naturale cu salinități scăzute și dozarea de aditivi pentru a menține pe întreaga înălțime a coloanei și pe fiecare taler același nivel al spumei.

Probleme de spumare, după cum s-a amintit, ridică și conținutul de substanțe organice. Datele de literatură însă [66, 68, 135] arată că în cazul instalațiilor de la Bruce, concentrația acestora în apa de proces este de 7-10 ppm TOC, practic identică celei a apei brute, provenite din lacul Ontario.

## 2.2. Procedee de obținere a apei demineralizate avansat

Fluxurile de tratare a apei în vederea obținerii apei de proces și ale acesteia în instalațiile de obținere a  $D_2O$ , pentru fabricile de la Savannah River, Bruce 1 și ROMAG SA Turnu Severin [58, 118] sunt prezentate în figurile 20 - 23.

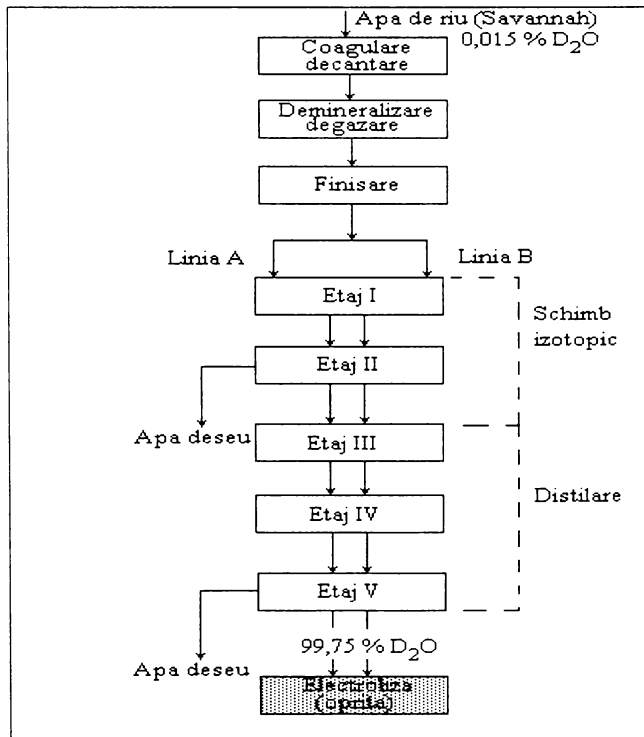


Figura 20. Fluxurile de apă în instalațiile complexului de la Savannah River

Comparând cele trei scheme tehnologice, se observă că între complexul de la Savannah River și cel de la Drobeta Turnu-Severin există o mare asemănare.

apa de proces obținându-se printr-un lanț de demineralizare avansată, în timp ce complexul nuclear Bruce 1 utilizează drept apă de proces influentul captat din lacul Ontario, după o simplă tratare pentru eliminarea suspensiilor și degazare sub vid, pentru a îmbunătăți factorul de transfer al  $H_2S$  și a limita coroziunea datorată prezenței  $CO_2$  și  $O_2$ .

Schema lanțului de demineralizare avansată a apei aplicată la Savannah River este prezentată în figura 23 și cuprinde linii de demineralizare identice, cuplate două câte două la un filtru de finisare cu pat mixt.

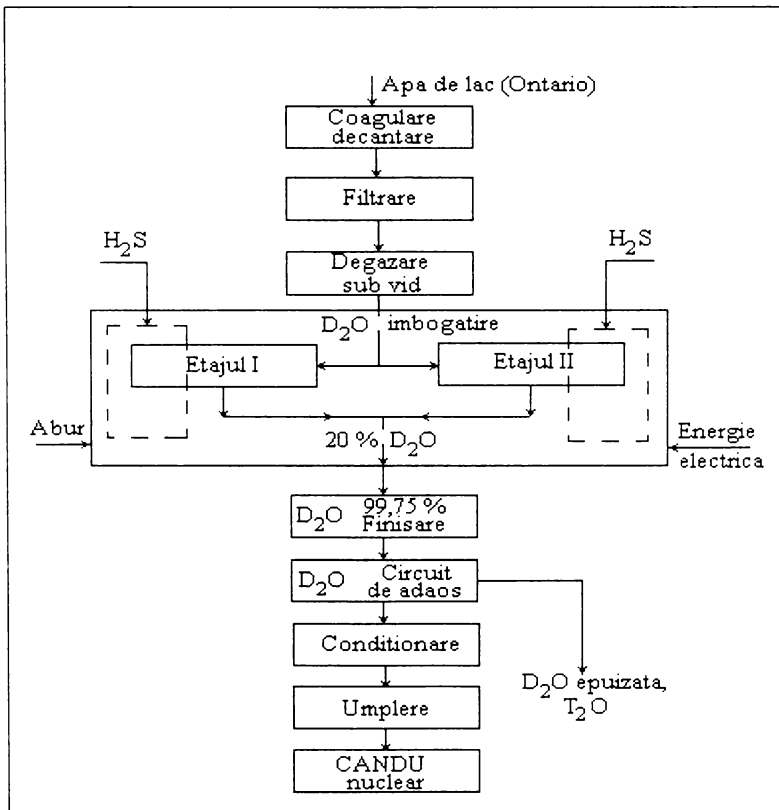


Figura 21. Schema fluxurilor de apă în circuitele fabricii de apă grea Bruce 1(Canada) [58]

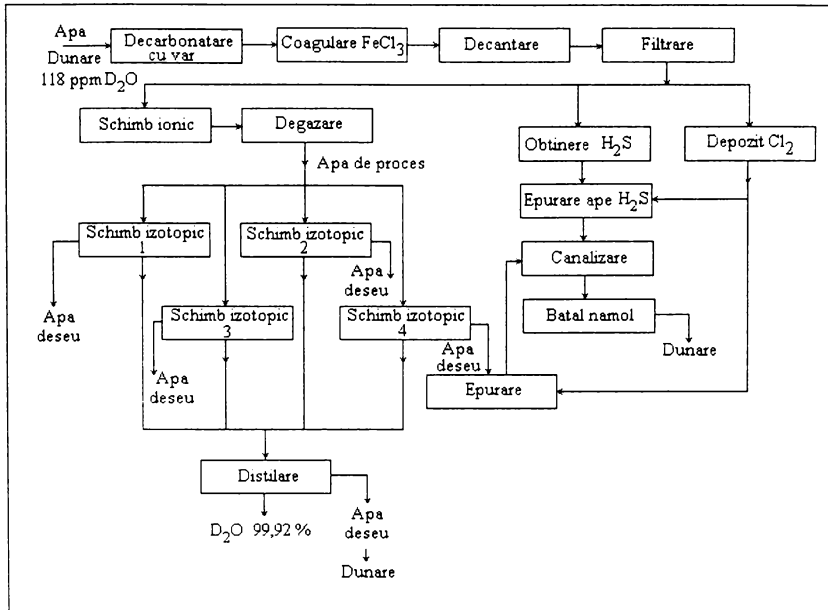


Figura 22. Schema fluxurilor de apă în instalațiile ROMAG S.A. [118]

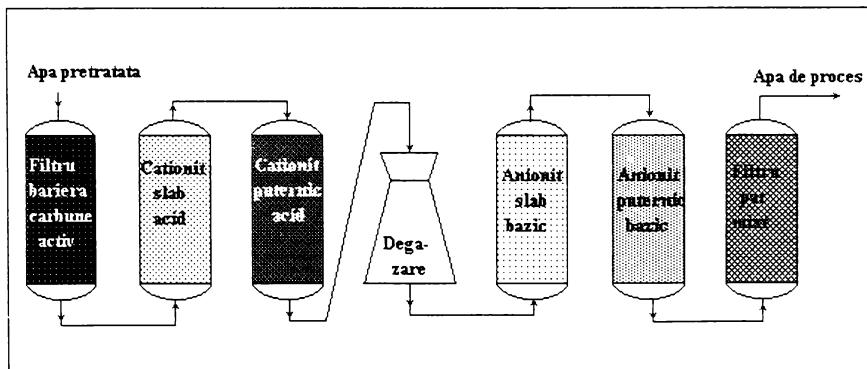


Figura 23. Schema unei linii de demineralizare avansată de la Savannah River [121].

Fiecare linie cuprinde o barieră de cărbune activ pentru reținerea substanțelor organice și o dispunere clasică de filtre de demineralizare avansată, cu turn de degazare sub vid a apei decationate, dispus înaintea filtrelor anionice.



Debitul apei de proces al secției este de cca. 120.000 m<sup>3</sup>/zi, la o conductivitate medie curentă de 2 - 4 μS·cm, funcție de condițiile de exploatare.

Sistemul nuclear integral de la Bruce 1 este considerat chiar și în ziua de astăzi, la peste 25 de ani de la darea în funcțiune, drept cel mai eficient pe întreg ansamblul reactor - fabrică de apă grea - utilități, ceea ce presupune desigur, printre multe altele, compensarea scăderii factorului de separare a deuteriului prin costul mult mai scăzut al apei de proces utilizate în uzina de apă grea pe de-o parte, iar pe de alta, disponibilului imens și foarte ieftin de energie termică și electrică. rezultat din partea clasică a centralei nucleare propriu-zise.

### 3. APLICAȚII ALE SCHIMBULUI IONIC ÎN CENTRALELE NUCLEARE

Securitatea centralelor nucleare depinde de starea tehnică a circuitelor (depuneri, coroziune, etc.) și puritatea efluenților vehiculați. În acest context, rășinile schimbătoare de ioni se dovedesc virtual indispensabile în producerea apei de înaltă puritate și în prelucrarea influenților și efluenților reactoarelor nucleare energetice.

Rășinile obișnuite, utilizate la demineralizarea apei în industriile comune, nu pot fi folosite în toate procesele care concură la funcționarea în deplină siguranță a unui reactor nuclear, indiferent de tipul și filiera de care aparține acesta. Pentru o gamă foarte largă de utilități, normativele impun valori severe și controlabile în orice moment ale impurităților ionice, în condiții de temperatură, presiune și radioactivitate ce fac imposibilă utilizarea ionizilor comuni.

În cele ce urmează se vor prezenta principalele tipuri de reactoare aflate în funcțiune, caracteristicile fluxurilor de apă și rolul schimbătorilor de ioni pentru fiecare dintre acestea. Termenul "apă", lipsit de alte precizări desemnează atât variantele cu apă ușoară cât și cele cu apă grea.

Figurile 24 - 26 prezintă schematic fluxurile de apă și locul filtrelor ionice în schemele tehnologice de tratare a acesteia.

#### 3.1. Reactorul moderat cu grafit și răcit cu gaz (GCR) [66, 98]

După cum se știe, aceste reactoare folosesc drept combustibil uraniul natural. Barele combustibile, plasate în cilindri de magneziu aliat, sînt localizate în interiorul unui bloc de grafit care acționează ca moderator al neutronilor puși în libertate de fisiunea nucleară. Agentul de răcire, dioxidul de carbon, este vehiculat în circuit cu ajutorul unor turbosuflante și, după parcurgerea traseelor din reactor, cedează căldura acumulată aburului prin intermediul unui schimbător de căldură.

Filtrele ionice intercalate în circuitele de apă desfășoară următoarele activități (figura 24):

a). Producerea apei de adaos. Sistemul de demineralizare avansată utilizat depinde de calitatea apei brute pretratate, iar rășinile schimbătoare de ioni sunt de tipul celor utilizate în mod curent în centralele energetice convenționale.

b). Circuitele secundare se condiționează în vederea menținerii pH-ului în anumite limite cu amoniac sau morfolină. Tratarea apei din aceste circuite prin schimb ionic este impusă în proporție de 100% pentru îndepărtarea produselor de coroziune și a contaminanților scăpați din circuitul primar.

Rășinile utilizate în circuitele secundare sunt de obicei macroporoase, cu rezistență mare la șocuri osmotice și mecanice și pierderi reduse de presiune în strat. Calitatea apei rezultate în urma schimbului ionic trebuie să fie similară celei obținute pe paturile mixte adânci sau în sistem triobed.

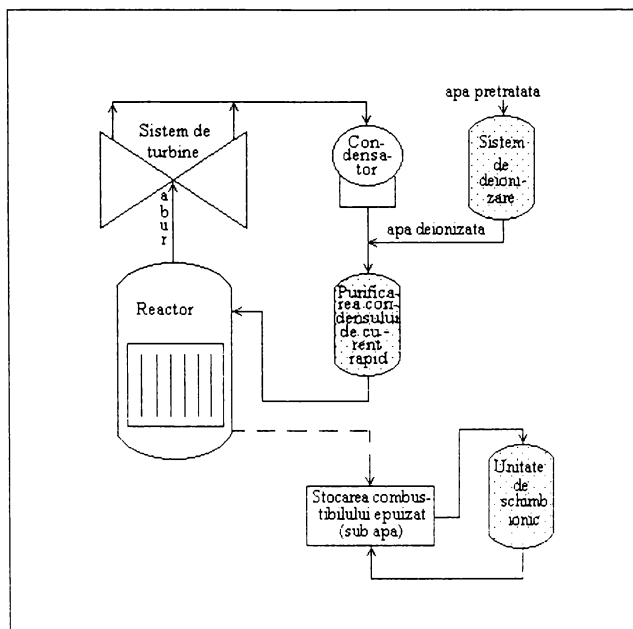


Figura 24. Fluxuri de apă în reactorul nuclear moderat cu grafit și răcit cu gaz [98].

Turbosuflantele utilizate la vehicularea  $\text{CO}_2$  sunt acționate în majoritatea cazurilor prin intermediul unor turbine de abur. Fiecare din aceste turbine este prevăzută cu un condensator, urmat de un filtru cu pat mixt pentru condiționarea condensatului rezultat, mai ales pentru îndepărtarea urmelor de produși radioactivi care ar putea să scape din turbosuflantă. Masele schimbătoare de ioni aflate în serviciu sunt similare celor utilizate pentru condiționarea apei din circuitul principal.

c). Barele de combustibil uzat sunt stocate în bazine de calmare unde valoarea minimă admisă a pH-ului este 11,8 impusă de menținerea intactă a protecțiilor din magneziu. Pentru aceasta apa din bazinele de calmare conține hidroxid și carbonat de sodiu și este periodic supusă extragerii cesiului prin intermediul unor filtre schimbătoare de ioni echipate cu mase având afinitate mare pentru acest ion.

### 3.2. Reactorul cu apă în fierbere (BWR) [66, 98]

După cum s-a menționat, acest tip de reactoare este prevăzut cu un singur circuit de apă de răcire, care alimentează direct turbogeneratorul centralei electrice. Rășinile schimbătoare de ioni sunt folosite după cum urmează (figura 25):

a). Masele convenționale se folosesc în secțiunea de producere a apei de adaos, pentru obținerea unui influent cu o conductivitate limitată la  $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}$ .

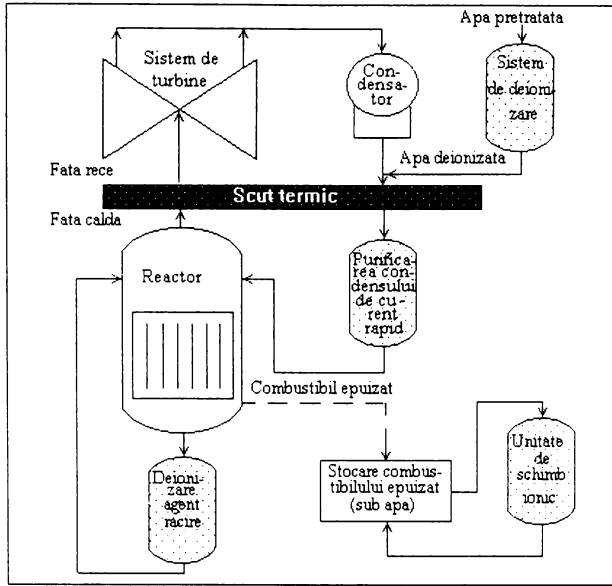


Figura 25. Fluxuri de apă în reactorul cu apă în fierbere [98].

b). Având în vedere imposibilitatea condiționării apei din reactor prin adaosuri, ea trebuie menținută încontinuu la o puritate extrem de ridicată. Tratarea condensatului recuperat de la turbine are drept scop îndepărtarea particulelor solide aflate în suspensie și a substanțelor dizolvate rezultate atât în urma scăpărilor inerente cât și datorită coroziunii. Prin intermediul filtrelor schimbătoare de ioni se controlează și nivelul de radiații din circuit și condensator, precum și nivelul depunerilor solide la suprafața miezului reactorului, cauzate în principal de urmele de silice care pot scăpa din faza de demineralizare a apei de adaos.

În absența pierderilor de materiale solubile în condensat, durata ciclului de funcționare a maselelor ionice este în mod normal limitată de căderea de presiune datorată depunerii impurităților mecanice în strat.

Un caz particular al centralelor nucleare cu apă în fierbere îl constituie centralele alimentate cu apă de mare care, după sistemele de desalinizare, impun utilizarea în toate circuitele a filtrelor mixte cu pat adânc.

Rășinile macroporoase puternic acide și cele anionice puternic bazice, sortate în mod special pentru a fi utilizate în paturi mixte pentru debite mari de condensat, sunt caracterizate de proprietăți osmotice și mecanice deosebite. Soluțiile de regenerare rezultate din aceste instalații de schimb ionic sunt radioactive și necesită o depozitare corespunzătoare.

Pentru reactoarele din această categorie, ce utilizează în vederea răcirii apă de râu, procesul de condiționare a condensatelor se bazează în mod normal pe filtre echipate cu rășini microporoase regenerabile întotdeauna la capacitatea totală de schimb. După epuizare, aceste rășini sunt evacuate la depozitul de rășini epuizate, unde se containerizează pentru depunerea pe termen lung ca deșeuri radioactive cu activitate medie.

c). Produsele de coroziune/eroziune radioactive sunt eliminate printr-un by-pass pe conducta de abur care, după condensare, dau un efluent ce se tratează printr-o filtrare mecanică, urmată de trecerea peste grund filtrant și peste paturi mixte dense. Acestea conțin rășini cationice și anionice de tip gel, foarte înalt regenerabile. În unele cazuri, chiar și paturi mixte subțiri, folosind rășini-gel purificate, pot îndepărta micropoluantii de tip cobalt, cupru, sau fier. În general, aceste rășini sunt livrate sub forma H/OH total regenerată și se utilizează până când nivelul radiațiilor proprii atinge un prag prestabilit (factorul de decontaminare scade sub valoarea critică). În acel moment ele sunt evacuate la depozitul de rășini epuizate pentru containerizare în vederea depozitării pe termen lung.

d). Apa din bazinele de calmare a combustibilului epuizat este trecută peste filtre cu grund, urmate de un filtru schimbător de ioni echipat cu pat mixt, conținând rășini livrate direct în formă total regenerată, pentru menținerea turbidității, a calităților generale ale apei și reducerea nivelului de radiații datorat atât fisiunii propriu-zise, cât și coroziunii/eroziunii date de produsele radioactive rezultate din lanțul de dezintegrare.

### **C.) Reactorul cu apă sub presiune (PWR) [66, 98]**

Ca și în cazul prezentat anterior, combustibilul utilizat în reactoarele cu apă grea sau ușoară sub presiune este tot  $UO_2$ , ușor îmbogățit, sub formă granulară, dispus în teci de zircaloy.

Reactorul răcit cu apă ușoară prezintă în circuite filtre ionice care indeplinesc următoarele utilități (figura 26):

a). Demineralizarea avansată a apei de adaos, a cărei puritate reclamată de limitarea fenomenelor de coroziune trebuie să fie foarte înaltă. Sistemele convenționale de demineralizare sunt dublate de unități de finisare cu pat mixt sau alte sisteme de eliminare a urmelor saline.

b). Apa din circuitul secundar este condiționată cu amoniac sau morfolină, în vederea menținerii pH-ului la o valoare cuprinsă între 9,2 și 9,5.

Calitatea apei din condensator este controlată prin folosirea filtrelor - suport constituite din materiale poroase speciale sau paturi dense de rășini schimbătoare de ioni, pentru corectarea calităților condensatului.

Sistemul cu material filtrant este similar celui utilizat în cazul reactoarelor BWR, fiind echipat cu microrășini inerte, cu proprietăți mecanice și stabilitate chimică deosebite.

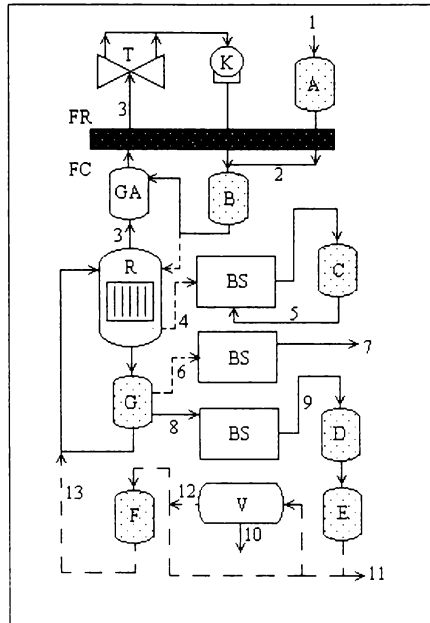


Figura 26. Fluxuri de apă în reactorul cu apă sub presiune [98].

Instalația de schimb ionic cu paturi dense (adânci) constă fie într-o unitate cu pat mixt fie, mai des întâlnit, într-o unitate cationică urmată de una cu pat mixt. În cel de-al doilea caz, amoniacul sau morfolina sunt îndepărtate cu ajutorul unei unități cationice construite din grafit, iar patul mixt dispus după aceasta necesită doar regenerări ocazionale.

Condițiile funcționale ale circuitului secundar impun, pentru controlul strict al salinității, utilizarea unor paturi mixte cu rășini schimbătoare de ioni de înaltă calitate, sau dispunerea acestor mase în sisteme complexe, cum ar fi triobed sau multistep. În timp ce paturile mixte convenționale conduc la o rată de reținere a sodiului de până la 2ppb, cu un coeficient de siguranță mai mare la începutul ciclului, sistemul multistep, cu intercalarea unor filtre inerte, atinge valori de ordinul 0,1 ppb.

Condiționarea condensatului din circuitul secundar mai impune și purjarea periodică a aburului din generator, atât pentru îndepărtarea tuturor produselor radioactive scăpate din circuitul primar, cât și pentru eliminarea urmelor de săruri nevolatili care ar putea da depuneri sau ar putea deveni radioactive sub influența scăpărilor amintite. După acest tratament, condensatul poate fi recirculat fără riscuri majore.

Procedura abordată, deși foarte sofisticată, are rolul de a garanta imposibilitatea contaminării radioactive a circuitului secundar. Alte variante ale

instalației de schimb ionic cuprind câte două coloane în serie, din care una echipată cu rășină cationică puternic acidă și cealaltă cu pat mixt, sau două paturi mixte.

Filtrele din grafit pot utiliza rășini standard de unică folosință, gata regenerate, dar paturile mixte secundare, dispuse la ieșirea din flux, necesită în mod obligatoriu folosirea rășinilor de uz nuclear, între care cationitul trebuie să aibă afinitate ridicată pentru cesiu. Regenerarea acestor filtre de protecție se execută întotdeauna la capacitatea totală de schimb.

c). Controlul impurităților, suspensiilor și a radioizotopilor din circuitul primar este esențial pentru protecția reactorului nuclear.

Una din metodele folosite pentru a limita formarea impurităților solide este metoda injecției de litiu în urme (0.2 - 2 ppm), pentru a menține pH-ul la o valoare cuprinsă între 7,5 - 8,5 în reactor, la temperatura de lucru. Pentru a menține însă pH-ul,  ${}^7\text{Li}$  care rezultă în urma proceselor de radioliză trebuie îndepărtat sistematic, utilizând o rășină puternic acidă cu afinitate pentru acest cation.

Cu toate precauțiile, este practic imposibilă evitarea formării suspensiilor și contaminarea circuitului primar, datorate în principal scăpărilor radioactive rezultate prin fisurarea tecilor de combustibil. Efluentul din circuit este decontaminat după o prealabilă răcire prin trecerea peste un filtru mecanic, pentru îndepărtarea suspensiilor, urmată de un pat mixt. Masele ionice folosite sunt o rășină puternic acidă cu afinitate ridicată pentru cesiu, condiționată în parte cu  ${}^7\text{Li}$ , pentru a preveni îndepărtarea totală a acestuia din circuit și o rășină anionică, regenerată în forma borat, la o concentrație de bor aflată în echilibru cu circuitul la momentul pornirii. Trebuie precizat faptul ca masa cationică se regenerează cu  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , astfel încât patul mixt poate reține în cele mai bune condiții elementele ionizate din apă.

d). Instalația de tratare primară este constituită dintr-un rezervor pentru stocarea efluenților radioactivi, un filtru mecanic, filtre schimbătoare de ioni, sisteme de degazare pentru îndepărtarea gazelor radioactive ( în principal a iodului) și un sistem de recuperare a acidului boric prin distilare, producând acid concentrat și pur. În principiu, la fiecare șarjă de combustibil epuizat, acidul boric din circuit (aprox. 300 mg/l) este recuperat în totalitate prin intermediul unei mase anionice.

Sistemul de schimb ionic al tratării primare este format dintr-o coloană echipată cu cationit puternic acid, dispusă în serie cu un filtru cu pat mixt.

Unele sisteme mai noi (Westinghouse) ridică gradul de siguranță al centralelor nucleare prin abandonarea procedurii de recuperare a acidului boric prin distilare, înlocuindu-l cu o regenerare termică directă a maselor anionice aflate în lucru (procedeu BIRS).

Principiul de bază al BIRS constă în saturarea la cald, pe baza temperaturii efluentului evacuat din reactor, a rășinii anionice cu bor (capacitatea rășinilor anionice de a fixa borul descrește cu temperatura) și by-passarea filtrului atunci când concentrația acestui element în circuit trebuie să rămână constantă. În cazul în care se cere ca acidul boric să fie reinjectat în circuit, aceasta se poate efectua prin simpla trecere a apei la o temperatură superioară aceleia la care s-a făcut reținerea și reinjectarea ei în punctul de control volumetric al circuitului.

e). Tratatamentul apei din bazinul de calmare a combustibilului epuizat constă în eliminarea radioactivității și a materiilor solide aflate în suspensie.

Instalația cuprinde în mod curent paturi mixte adânci, dar în interesul controlului strict al turbidității se folosesc adesea filtre echipate cu microrășini.

Sistemul este impus de interdicția strictă de a evacua ape reziduale fără a fi fost mai întâi trecute prin tehnologii de dezactivare eficiente. În acest scop se folosesc rășini gata regenerate care, după epuizare constituie deșeuri radioactive de intensitate medie, care se containerizează pentru depozitare pe termen lung, ca de altfel pentru dezactivarea oricăror efluenți sau soluții de regenerare cu caracter radioactiv rezultate din exploatarea reactorului nuclear, sau de la procesarea și reprocesarea combustibililor.

### **3.4. Condiționarea apei, din cuvele reflector, precum și din bazinele de stocare și calmare a combustibilului epuizat**

Cuvele reflector și bazinele de calmare sunt umplute la rândul lor tot cu apă de înaltă puritate, obținută în unități proprii de demineralizare avansată, dar datorită impurităților rezultate prin solubilizarea parțială a componentelor radioactive din combustibilul epuizat sau ca suspensii, apa de la calmare este recirculată încontinuu în instalații de tratare conținând filtre ionice echipate cu rășini de unică folosință [138 – 141].

Masele schimbătoare de ioni de la denocivizarea efluenților din cuvele reflector și bazinele de stocare și calmare îndeplinesc următoarele funcțiuni [142-145]:

a). Producerea apei de înaltă puritate pentru alimentarea diferitelor circuite reflector, precum și de la calmarea și stocarea combustibililor epuizați. Tehnologia aplicată este cea convențională, bazată pe utilizarea unui lanț de demineralizare cu mase puternic acide, slab bazice și, uneori, puternic bazice pentru reținerea cât mai avansată a silicei.

b). Dezactivarea propriu-zisă a apei din cuvele reflector, precum și din bazinele de stocare și calmare a combustibilului epuizat.

Apa din cuvele reflector este denocivizată prin înlocuirea deuteriului și tritiului format pe baza capturilor neutronice cu hidrogen ușor în filtre schimbătoare de ioni echipate cu mase cationice puternic acide.

Bazinele de calmare de la reactoarele GCR conțin întotdeauna apă al cărei pH este reglat la valoarea 11,8 prin adaos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 g/l și NaOH 0,2 g/l.

În aceste condiții, rășinile cu schelet polistirenice nu pot reține  $^{137}\text{Cs}$  și  $^{134}\text{Cs}$ , motiv pentru care se impune utilizarea unei rășini specifice cu selectivitate ridicată pentru izotopii acestui metal (dacă pH-ul este în prealabil reajustat la valoarea 9), sau a unui schimbător de ioni de tip zeolitic [146-159].

Efluenții ce provin din bazinele de stocare și calmare cu pH neutru ai celorlalte filiere energetice nucleare sunt trecuți mai întâi printr-un proces de filtrare mecanică, pentru reținerea suspensiilor și apoi tratați prin schimb ionic pe mase puternic acide, respectiv puternic bazice. La epuizare, masele sunt regenerate cu acid azotic, pentru a evita orice posibilitate de impurificare a apei cu ioni  $\text{Cl}^-$ .



Tehnologiile mai noi tind să înlocuiască regenerarea prin utilizarea unor schimbători de ioni de unică folosință care, după scoaterea din uz, sunt livrați instalațiilor de reprocesare a combustibililor nucleari, apoi sunt distruși sau stocați pe termen lung, în funcție de gradul de nocivitate [159].

### 3.5. Condiționarea rășinilor.

Modul de utilizare a rășinilor schimbătoare de ioni în tehnologiile energetice nucleare a fost expus pe larg mai sus. Trebuie însă menționat faptul că producerea și utilizarea acestor mase este reglementată pe baza unor standarde foarte riguroase, menite a evita orice posibilitate de a le transforma în surse de contaminare. Pe de altă parte, la fel de riguros sunt reglementate procedeele de sintetizare a polimerilor în cauză, mai ales în faza de grefare a grupelor active și de perlare, în scopul îndepărtării riscurilor de introducere a unor impurificatori dizolvați sau în suspensie, chiar și în urme [160-165].

Stadiul final al fabricației, care este regenerarea, se execută în condiții speciale tocmai pentru a oferi o garanție în plus în ceea ce privește calitățile rășinilor schimbătoare de ioni supuse regimului nuclear.

Capacitatea utilă de schimb a ionizilor de uz nuclear variază după natura și cantitatea ionilor din apa de tratat, dar și cu punctul de scăpare majoră, propriu fiecărui tip de schimbător de ioni. În cazul circuitelor active, rășinile utilizate au o capacitate mai mare față de ionii comuni întâlniți în tratarea apei în comparație cu masele standard, deoarece atât grefarea grupelor active, cât și regenerarea inițială se conduc la un grad mai avansat.

Masele anionice, regenerate după cum s-a arătat cu acid boric, sunt susceptibile la formarea poliborților, fenomen ce depinde de concentrația acidului utilizat și de temperatură și de aceea capacitatea utilă de schimb a acestora variază foarte mult, de la caz la caz.

Capacitatea utilă de schimb a maselor utilizate la decontaminare depinde în primul rând de scăparea ionică acceptată pentru fiecare contaminant. În acest context, mărirea cea mai uzuală în caracterizarea unui astfel de sistem de schimb ionic nu este concentrația reziduală a unui ion sau altul, ci activitatea totală a efluentului după tratare [166-181].

Valoarea activității este dificil de exprimat în termenii concentrației ionice, în ciuda faptului că în mod evident aceasta este legată de radioactivitate. Nivelul acceptat pentru parametrul global astfel definit este de ordinul a  $10^{-3}$  röentgen, corespunzând unei scăpări ionice de câteva ppb.

Ionii cel mai des întâlniți în apa circuitelor primare aparțin izotopilor cesiului, stronțului, iodului, cobaltului, molibdenului, manganului, cromului și sodiului, principala caracteristică a rășinilor folosite la decontaminare fiind afinitatea lor specifică pentru cei mai nocivi dintre aceștia, ca de exemplu  $^{137}\text{Cs}$  [182-183].

Afinitatea specifică este de obicei descrisă pe baza factorului de decontaminare asociat cu lungimea ciclului. Pentru aceasta, în mod curent se preferă separarea funcțiilor de deionizare și decontaminare, funcția de deionizare

referindu-se la îndepărtarea produșilor de condiționare. Instalațiile sunt de aceea proiectate în sistem duplex, cu o coloană echipată cu masă ionică puternic acidă, pentru îndepărtarea maxim posibilă a tuturor cationilor, în timp ce a doua coloană, un pat mixt, finalizează procesul de dezactivare și, în plus reține anionii activi formați în urma procesului de radioliză.

În aceste condiții, utilizarea unei rășini cationice de capacitate foarte înaltă în prima coloană și a uneia cu afinitate pentru cesiu în patul mixt asigură o dezactivare performantă.

Capacitatea utilă de schimb a duplexului poate fi definită ca fiind capacitatea rășinii din unitatea conducătoare (cea dintâi) pentru cationul de referință, sau cea anionică din patul mixt pentru alți anioni decât  $\text{BO}_3^{3-}$ .

Dacă nu este necesar să se îndepărteze produsele de condiționare din apa tratată, rășina cationică va opera în mod normal în ciclul  $\text{Cs}/^7\text{Li}$  sau  $\text{Cs}/\text{Na}$ . În aceste condiții, capacitatea utilă de schimb variază cu rășina utilizată și cu nivelul radioactivității.

Toate rășinile schimbătoare de ioni de uz nuclear manifestă o oarecare rezistență la temperatură, cele cationice la cca.  $120^\circ\text{C}$ , iar cele anionice la cca.  $100^\circ\text{C}$ , chiar dacă operarea anioniților în forma  $\text{HO}^-$  este limitată la  $70^\circ\text{C}$ .

Dacă temperaturile de funcționare recomandate sunt depășite, rășinile anionice vor suferi o pierdere ireversibilă de capacitate prin conversie în grupări slab bazice sau degradare mecanică.

Studiile întreprinse încă de la primele circuite de condiționare a efluenților nucleari edificate în practică, au demonstrat că schimbătorii anionici nu suferă nici o deteriorare la cantități totale de radiații de până la  $10^6$ - $10^7$  röntgen, în timp ce rășinile cationice manifestă stabilitate chiar și la  $10^8$ - $10^9$  röntgen.

Experiența acumulată a demonstrat de asemenea că în condițiile normale întâlnite în circuitele active ale centralelor nucleare nu intervin modificări de structură a maselor schimbătoare de ioni, dar viața acestora este limitată din rațiuni de protecție.

## PARTEA A II-A CERCETĂRI EXPERIMENTALE

### CAPITOLUL III STUDII CU PRIVIRE LA OBTINEREA APEI DE ÎNALTĂ PURITATE

#### 1.GENERALITĂȚI

Asigurarea calitativă și cantitativă a necesităților tehnologice în domeniul alimentărilor cu apă de înaltă puritate implică două aspecte de bază și anume: atingerea și menținerea unor parametri severi ai apei tratate în concordanță cu debitele necesare și, legat de acestea, costurile de realizare și exploatare a unităților de tratare avansată a apei.

În tabelul 10 sunt prezentate normele impuse apei de proces în patru din cele șapte state puternic industrializate, pentru care ponderea energiei nucleare depășește 5 % din producția totală de energie [63].

Tabelul 10. Parametrii impuși apei de proces [63]

Parametrul	UM	Franta	USA	Canada	Italia
1. Rezistivitate	MΩ·cm	>18	>16	>18	>18
2. SiO <sub>2</sub>	ppb	<10	<5	<5	<5
3. TOC	ppb	<30	<75	<50	<75
4. Suspensii	nr./l	30·10 <sup>3</sup> (<0,2μ)	500 (<1μ)	2000 (<1μ)	500 (<1μ)
5. Bacterii	nr./l	<100	<50	<10	<10
6. Na <sup>+</sup>	ppb	-	<1	<1	<1
7. Cl <sup>-</sup>	ppb	-	-	<2	<8

În aceste condiții, contaminarea apei cu microorganisme tinde să devină un factor de maximă importanță, iar turnurile de degazare, integrate frecvent în liniile de demineralizare, să constituie surse importante de recontaminare, în principal bacteriană a apei decationate [51].

Astfel, obținerea apei de înaltă puritate reclamă utilizarea filtrelor anionice puternic bazice, cu mărirea corespunzătoare a consumului de reactivi.

Cercetări mai recente în domeniul tehnicilor de obținere a apei de proces sunt orientate spre definirea sau îmbunătățirea conceptului de finisare a apei demineralizate.

În funcție de debitele cerute, finisarea apei ultrapure se poate efectua și prin osmoză inversă [120], filtre cartuș, sau filtre multistrat schimbătoare de ioni [121], cuplate adesea cu o fază de ultrafiltrare prin membrane ion selective [122-124].

Utilizarea unor categorii de schimbători de ioni cu performanțe ridicate în procedeele moderne de exploatare, permite obținerea fără dificultate a apei de proces cu caracteristici apropiate celor menționate în tabelul 10, mai ales în cazul în care acestea sunt completate printr-o serie de procedee de înalt randament, din

categoria celor menționate anterior. Aceasta determină implicit un control riguros al reactivilor de regenerare și al stării tehnice a instalației (nivel de protecție anticorozivă, etanșeitatea traseelor, etc.), pentru a evita contaminarea sau recontaminarea apei de înaltă puritate.

Fiecare din fazele tehnologiilor de tratare și demineralizare avansată a apei are tendința pregnantă de a deveni ea însăși sursă de reimpurificare sau contaminare a apei. De exemplu, un filtru cu pat mixt reține urmele de salinitate, dar rășina are tendința de a scăpa unele particule fine, provenite din sfărâmarea granulelor: un turn de degazare a  $\text{CO}_2$  reduce la zero concentrația acestui component, dar conduce la creșterea conținutului în oxigen și azot: dezinfecția pe bază de clor distruge activitatea bacteriană și oxidează substanțele organice, dar produce acid clorhidric și, uneori, cloramine; același efect îl are și ozonizarea, care provoacă mărirea concentrației oxigenului dizolvat și a substanțelor pirogene pe bază de acizi aminați: în ultimă instanță, până și dezinfecția UV produce  $\text{CO}_2$ .

Unele sisteme performante [54, 153-155] se bazează pe cuplarea unei trepte de sterilizare a apei coagulate și filtrate prin iradiere UV, urmată de trecerea pe coloane schimbătoare de ioni și finisare prin micro sau/și ultrafiltrare. Se pot obține astfel efluenți cu o rezistivitate superioară valorii de  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  și TOC inferior concentrației de 2 ppm, față de cca 10 ppm TOC prin sisteme convenționale.

Pentru reducerea avansată a conținutului de materii organice înaintea demineralizării se utilizează pe scară largă filtrele barieră echipate cu mase ionice adsorbante de tip scavenger.

Capacitatea de reținere a acestor tipuri de schimbători este de până la  $15 \text{ g/dm}^3$  substanțe organice ( $\text{CCOKMnO}_4$ ) la o scăpare maxim admisibilă de 50%. Mase scavenger slab bazice cu porozitate ridicată realizează capacități de reținere mai bune, de până la  $60 \text{ g/dm}^3$ , remarcabil fiind faptul că elimină cu bune rezultate detergenții anionici din apa supusă demineralizării [125, 126].

Față de cărbunele activ, masele adsorbante prezintă o serie de avantaje cum ar fi: activitate îndelungată, posibilitatea unei regenerări rapide și facile, friabilitate scăzută, pierdere de presiune în strat mai mică, dar și dezavantaje între care cele mai importante sunt: necesitatea construirii unor trasee de regenerare rezistente la coroziune, problema deversării apelor saline impurificate organic și nu în ultimul rând, costul lor mult mai ridicat.

Unele cercetări [127-129] relevă încercări de utilizare a amestecurilor de cărbune activ și mase ionice adsorbante în vederea tratării apelor de suprafață supuse demineralizării avansate.

Pentru primul caz, se redă mai jos (figura 27) eficiența eliminării în funcție de costul tratamentului prin metoda menționată, respectiv prin utilizarea exclusivă a cărbunelui activ.

Pentru eliminarea înaintată a substanțelor organice, costul tratării indică net avantajele utilizării simultane a maselor ionice adsorbante și a cărbunelui activ, în amestec, rămânând de soluționat problema regenerării unor astfel de filtre.

În ultimul timp, studiile în domeniu au dus la obținerea și caracterizarea de substraturi adsorbante macroporoase sintetice fără grupe active, caracterizate de

capacității de reținere similare sau chiar mai ridicate decât a adsorbanților clasici [13, 53, 56, 129- 133].

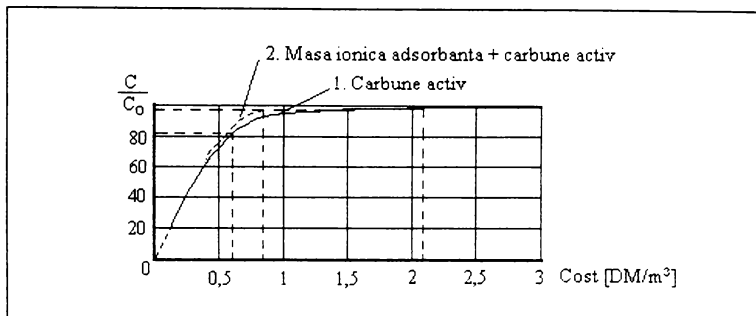


Figura 27. Eficiența comparativă a eliminării substanțelor organice pe cărbune activ și pe amestec de cărbune activ cu mase ionice adsorbante [127]

Avantajul indiscutabil al acestor tipuri de mase adsorbante constă în recuperarea integrală a capacității lor utile la regenerare, conferind totodată apei caracteristici constante, indiferent de încărcarea salină.

După cum s-a mai amintit, eliminarea substanțelor organice în vederea obținerii apei de proces este tributară dezvoltării biologice din liniile de demineralizare și finisare.

Problemele înmulțirii bacteriene în schimbătorii de ioni, precum și contaminarea apei de mare puritate au fost studiate de Gillisen (1960), Schweisfurth (1961), Brandner (1968), Müller (1971), Schubert și Essam (1975), Kollar și Ölös (1982), Negulescu și colaboratorii (1996) [128].

Majoritatea cercetătorilor sunt de acord că activitatea bacteriană în straturile de schimbători este generată de urmele de nutrienți (fosfați, azotați) și de funcționarea intermitentă sau cu viteze reduse de percolare a filtrelor ionice. Masele scavenger sunt încă mai susceptibile la fenomenele de dezvoltare biologică datorită pH-ului relativ neutru la care funcționează și a apei cu încărcare salină trecute peste acestea [ 51, 54, 128 ].

Prin urmare, trebuie subliniat faptul că o eliminare completă a bacteriilor și virușilor este limitată în timp: dacă nu se iau măsuri deosebite, cele câteva bacterii reziduale care străpung sistemul vor avea tendința să se reproducă rapid, impurificând rețeaua. Din punct de vedere tehnologic, prescripțiile necesare pentru combaterea reimpurificării bacteriene sunt următoarele:

- evitarea la maximum a tuturor zonelor moarte ( vane, puncte de măsură, circuite de derivare, by pass-uri, coturi ale traseelor, etc.);
- reducerea sau evitarea totală a stocării. Dacă acest lucru nu este posibil, este recomandabilă dezinfecția apei din stoc înainte de utilizare;
- dispunerea de celule de osmoză inversă sau cartușe de ultrafiltrare (5μm) în punctele izometrice ale instalației unde contaminarea nu poate fi evitată:

- păstrarea vitezei maxime de percolare a filtrelor și circuitelor pentru a evita zonele moarte suplimentare;
- apa ultrapură este corozivă: materialele aflate în contact cu aceasta trebuie alese cu grijă pentru a nu determina o reimpurificare ionică;
- utilizarea continuă a instalației la capacitatea maximă, deoarece opririle accidentale sau tehnologice constituie amorse de recontaminare [128].

Alte variante propun contracararea acestor fenomene fie printr-un tratament de preoxidare cu clor sau ozon, fie asigurând efecte bacteriostatice și chiar bactericide în treapta de finisare a apei de înaltă puritate [54,128. 134-139, 159-165].

## 2. STUDIUL PROCESULUI DE ELIMINARE A ACIZILOR HUMICI DIN APELE DE SUPRAFAȚĂ PE MASE SCAVENGER

### 2.1. Modul de lucru

Determinările din prezentul subcapitol au avut drept scop caracterizarea fenomenului de reținere a acizilor humici pe mase scavenger și cuprinde: studiul izotermelor de adsorbție și schimb ionic, studiul cinetic al fenomenului, precum și încercările de modelare a procesului de adsorbție și schimb ionic pe coloană, în regim dinamic, în sistemul scavenger - apă sintetică dotată cu acizi humici.

*A.) Determinarea umidității medii a schimbătorului adsorbant regenerat și spălat. Metode de analiză a acizilor humici.*

Pentru determinarea parametrilor de schimb ionic și adsorbție, au fost efectuate încercări de laborator utilizând masa scavenger PUROLITE AT 410. Având în vedere dificultățile legate de evaluarea exactă a masei de schimbător utilizate, datorate în principal gonflării schimbătorului prin absorbția apei, s-a determinat umiditatea a două probe de masă ionică adsorbantă după regenerare și spălare, prin uscare la etuvă (50°C), până la masă constantă. După cca. 8 ore, umiditatea determinată a celor două probe a fost de 31.29% [9, 10, 13, 192].

Determinarea concentrației acizilor humici în apele de suprafață ridică probleme deosebite, fiind o metodă laborioasă care presupune extracții repetate și concentrări în medii diferite. Aceasta implică numeroase operații și un timp de lucru foarte lung, impropriu studiilor efectuate.

*Luând în considerare cele menționate, s-a pus la punct o metodă originală de dozare a cantităților de acizi humici, urmărite prin construirea unei curbe spectrofotometrice de etalonare pe baza corespondenței concentrație acizi humici-CCOCr- $\epsilon$ , la 330 nm.*

S-au dozat cantități strict determinate de acizi humici pe baza analizei CCOCr (metoda semi-micro) ale căror diferențe de culoare au fost evaluate cu ajutorul unui spectrofotometru SPEKOL. Pentru domeniul de concentrație cuprins între 3 – 30 mg/dm<sup>3</sup> acizi humici s-a obținut o dreaptă al cărei coeficient de corelare a fost  $r = 0,99797$ , considerat satisfăcător. Toate probele de acizi humici rezultate din determinări au fost apreciate pe baza metodei originale descrise mai sus [9, 10, 13].

*B.) Condiții experimentale pentru trasarea izotermelor.*

Pentru determinarea mărimilor termodinamice caracteristice procesului, s-au efectuat teste de adsorbție până la stabilirea stării de echilibru prin metoda bottle point, la trei temperaturi constante, respectiv 3°, 20°, 30°C. Soluțiile conținând mase de schimbător diferite au fost agitate din două în două ore. Timpul în care s-a considerat că sistemele au ajuns la echilibru a fost de cinci zile.

Datele corespunzătoare acestor determinări sunt prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11. Masele de schimbător adsorbant utilizate în determinările termodinamice

Proba/ Temp.	1	2	3	4	5	6	7	8
3	1.007	1.996	5.025	6.985	9.996	11.459	13.027	15.007
20	1.004	2.004	4.998	7.059	10.010	11.499	12.991	15.027
30	1.001	1.996	4.992	7.000	9.993	11.494	13.013	15.017
Concentrații acizi humici	100 mg/dm <sup>3</sup>							
Volumul soluției	110 cm <sup>3</sup>							

*C.) Condițiile experimentale ale urmării cineticii procesului.*

Cinetica procesului de adsorbție-schimb ionic a fost urmărită prin recoltarea de probe la timp dinainte stabiliți, dintr-un vas termostatat, la aceleași temperaturi, aflat sub agitare continuă, astfel încât volumul total al probelor să nu afecteze în mod determinant volumul de soluție supus testării.

Practic, s-a lucrat cu mase exact cântărite, de 125 g scavenger (exprimat în masă uscată), la volume exacte de 3000 cm<sup>3</sup> soluție acid humic 100 mg/dm<sup>3</sup>. S-au recoltat câte 13 probe a 2,5 cm<sup>3</sup> fiecare. Durata experimentelor a fost de fiecare dată de 600 de minute.

*D.) Condiții experimentale ale modelării fenomenului de reținere a acizilor humici în regim dinamic, pe coloană.*

În vederea modelării matematice a procesului de reținere pe coloană, determinările experimentale au fost efectuate la două concentrații ale influentului, respectiv 100 mg/dm<sup>3</sup> și 80 mg/dm<sup>3</sup> [13, 186, 187]. Masa de schimbător luată în lucru a fost de 12,543 g ( exprimată în masă uscată), corespunzând unui volum de 25 cm<sup>3</sup> schimbător regenerat și spălat. Încărcarea specifică a coloanei a fost de 10 m<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>h, variația concentrației în efluent fiind urmărită pe baza parametrului CCOCr, așa cum s-a stabilit.

Regenerarea masei adsorbante s-a efectuat conform prescripțiilor producătorului cu o soluție bazică de NaCl, conținând 5% sare și 2% NaOH.

Încărcarea specifică a coloanei la regenerare a fost identică celei de la epuizare, iar excesul de soluție de 200%, pentru a asigura eliminarea cât mai avansată a acizilor humici reținuți în ciclul precedent. Variația concentrației acizilor humici cu timpul, de-a lungul ciclurilor experimentale este prezentată în tabelul 12.



Tabelul 12. Variația concentrației acizilor humici cu timpul, de-a lungul ciclurilor experimentale

Ciclul → Timp ↓	1	2	3	4	5	1	2	3
90	1	1,7	12,5	17,2	49,0	-	-	-
105	-	4,0	18,0	21,2	51,2	-	-	-
120	4,5	6,2	20,5	27,0	53,4	-	3,2	5,2
135	7,5	10	27,0	30,7	56,1	4,0	6,2	6,7
150	10,8	13,5	32,5	35,7	58,0	5,5	7,2	9,5
165	14,2	17,5	39,5	41,1	59,9	7,5	9,5	11,7
180	17,5	20,3	44,8	48,6	62,0	10,0	11,7	13,0
195	-	25,2	49,0	53,5	-	12,0	13,5	15,3
210	-	30,0	55,2	61,8	-	14,5	15,7	18,6
225	-	34,5	64,0	-	-	16,2	17,5	20,7
240	-	39,2	-	-	-	19,0	20,2	25,7
255	-	53,5	-	-	-	20,5	23,2	27,3
270	-	59,2	-	-	-	22,5	26,7	30,0
285	-	-	-	-	-	26,2	31,0	-
300	-	-	-	-	-	30,0	-	-

Notă: Timp [min], 1 - 5 cicluri experimentale la concentrația de 100mg dm<sup>3</sup>.  
1 - 3 cicluri experimentale la concentrația de 80 mg dm<sup>3</sup>

## 2.2. Studii termodinamice

Pentru concentrațiile la echilibru în acizi humici s-au construit izotermele din figura 28, în care:

$$M = \frac{(c_i - c^*) \cdot V}{m_s} \quad (44)$$

M - capacitatea de adsorbție a schimbătorului (mg/g)

c<sub>i</sub> - concentrația inițială a soluției de acizi humici (mg/dm<sup>3</sup>)

c\* - concentrația la echilibru după cinci zile (mg/dm<sup>3</sup>)

V - volumul soluției de acizi humici (dm<sup>3</sup>)

m<sub>s</sub> - masa de schimbător (g)

Coefficienții de corelare, calculați pe cale statistică sunt considerați satisfăcători, față de datele comparabile prezentate în literatură [183], stabilite la adsorbția acizilor humici pe sorturi de cărbune activ, valorile lor fiind următoarele:

$$r_{30} = 0,957 \quad r_{20} = 0,995 \quad r_3 = 0,983 \quad (45)$$

Calculul și construcția izotermelor demonstrează că procesul decurge lent la temperaturi coborâte, cu scăpări relativ rapide de acizi humici, față de valorile înregistrate la 20°C, respectiv 30°C, pentru care și capacitățile utile de reținere sunt mai mari.

Pe baza acestor date experimentale, s-au calculat entalpia, entalpia liberă și entropia procesului de adsorbție-schimb ionic. Valorile acestor funcții, exprimate după cunoscutele relații ale lui Van't Hoff, Gibbs și Gibbs-Helmholtz [184, 185] sunt următoarele:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= - 55,48 \cdot 10^6 \text{ J/mol} \\
 \Delta G_3 &= - 15,60 \cdot 10^6 \text{ J/mol} \\
 \Delta G_{30} &= - 13,35 \cdot 10^6 \text{ J/mol} \\
 \Delta S_{276} &= 5451 \text{ J/mol K} \\
 \Delta S_{303} &= 4222 \text{ J/mol K}
 \end{aligned}
 \tag{46}$$

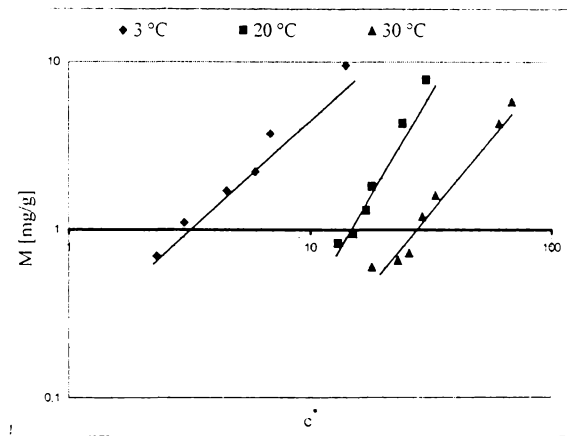


Figura 28. Izoterme de adsorbție și schimb ionic la reținerea acizilor humici pe mase scavenger puternic bazice

Valorile funcțiilor termodinamice astfel stabilite atestă faptul că procesul are loc spontan, iar legăturile ce se stabilesc între suportul adsorbant și acizii humici sunt de tipul legăturilor de hidrogen. Aceasta înseamnă că, în cazul procesului de reținere a acizilor humici pe mase scavenger, fenomenul care predomină este adsorbția și nu schimbul ionic.

### 2.3. Studii cinetice

Datele rezultate în urma studiului cinetic sunt prezentate în figura 29. Cinetica procesului urmărește îndeaproape echilibrele definite în urma studiului termodinamic, întărind concluzia că scăderea temperaturii este defavorabilă procesului de adsorbție-schimb ionic. Astfel, pentru temperatura de 3°C, echilibrul se atinge pentru un timp de aproximativ 2,5 ori mai lung, ceea ce demonstrează, chiar și la o primă apreciere, că cinetica procesului este mai lentă.

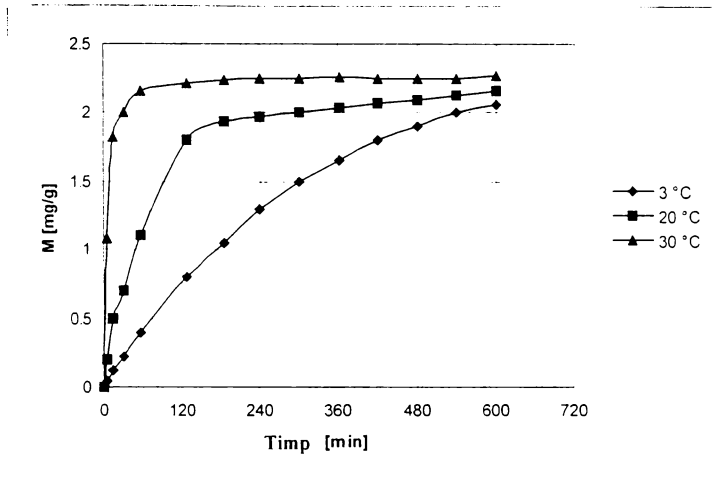


Figura 29. Curbe cinetice la reținerea acizilor humici pe mase scavenger puternic bazice

Reacția dintre acizii humici și schimbătorul de ioni de tip scavenger a fost considerată o pseudo-reacție de ordin aproximativ unu [183, 184]. Pentru astfel de sisteme, viteza de reacție este definită de relația:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (47)$$

Relație în care:

- c - concentrația la timpul t ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )
- t - timpul (min)
- k - constanta de viteză ( $\text{min}^{-1}$ )

Constantele de viteză ale celor trei procese de schimb sunt deci următoarele:

$$k_3 = 2.9489 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{20} = 6,2714 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (48)$$

$$k_{30} = 7,3179 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Pentru o reacție de ordinul I timpul de înjumătățire este dat de relația:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad , \text{ (min)} \quad (49)$$

adică:

$$t_{1/2}^3 = 235,55 \text{ min}$$

$$t_{1/2}^{20} = 110,50 \text{ min} \quad (50)$$

$$t_{1/2}^{30} = 94,69 \text{ min}$$

Din valorile constantelor de viteză și ale timpilor de înjumătățire rezultă că fenomenul de reținere a acizilor humici este cu atât mai lent, cu cât temperatura mediului de reacție este mai scăzută, ceea ce din punct de vedere practic, limitează utilizarea scavengerilor în procesele industriale la hale relativ încălzite, sau la alte măsuri care să conducă la menținerea unor capacități utile rezonabile, în condițiile protejării instalațiilor de demineralizare propriu-zise și de asigurare a unei ape de calitate constantă.

#### **2.4. Studiul procesului de regenerare pe coloană a maselor scavenger (model matematic) [13]**

Primul aspect al proceselor dinamice pe coloană al studiului întreprins a vizat stabilirea posibilităților de regenerare, totală sau parțială, a maselor ionice adsorbante de tip scavenger în cazul adsorbției acizilor humici.

Practic, s-a lucrat la două concentrații, în condițiile experimentale stabilite anterior, variația capacității de reținere a masei adsorbante fiind prezentată în figurile 30 și 31.

S-a demonstrat [13,183] că pentru reținerea acizilor humici pe cărbune activ este valabilă dependența:

$$\lg(c/c_0)_t = v \int_0^t Q(c_0 - c) dt + \lambda = vM_t + \lambda \quad (51)$$

în care valoarea integralei poate fi aproximată prin relația:

$$M_t = \int_0^t Q(c_0 - c) dt = Q \frac{\sum_{i=1}^n [(c_0 - c)_i + (c_0 - c)_{i-1}] \Delta t_i}{2} \quad (52)$$

Relație în care:

- $M_t$  - capacitatea totală de reținere a acizilor humici (mg/g);  
 $c/c_0$  - scăparea relativă (mg/dm<sup>3</sup>);  
 $Q$  - debitul soluției de acizi humici (dm<sup>3</sup>/min);  
 $c_0 - c_i$  - diferența de concentrație la momentul  $t = t_i$ ;  
 $v$  - panta dreptei;  
 $\lambda$  - ordonata la origine;  
 $t$  - timpul (min);  
 $c_0$  - concentrația inițială (mg/dm<sup>3</sup>);  
 $c$  - concentrația efluentului la momentul  $t$  (mg/dm<sup>3</sup>);  
 $m$  - masa de scavenger (g);

Concentrațiile inițiale ale acizilor humici au fost astfel alese încât scăparea măsurabilă să apară în efluent suficient de rapid, în condițiile în care valorile tuturor celorlalți parametri determinați au fost menținute constante, pentru a limita experimentul la timpi rezonabili. Datele experimentale prezentate în tabelul 12 relevă faptul că variațiile concentrației în efluent sunt crescătoare în timp, atât de-a lungul ciclurilor, cât și de la un ciclu la altul.

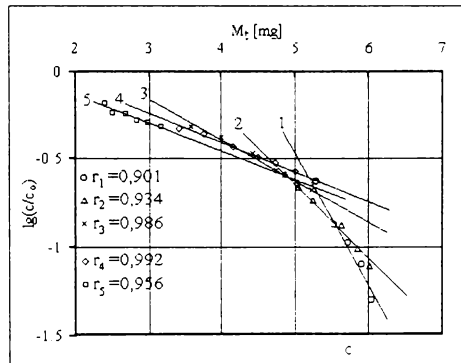


Figura 30. Variația capacității de adsorbție funcție de logaritmul scăpării relative la concentrația de 100 mg/l. pentru cele 5 cicluri experimentale [13]

Fenomenul atestă o diminuare corespunzătoare a capacității de reținere a schimbătorului adsorbant. În aceste condiții, verificarea modelului matematic propus este posibilă pentru fiecare ciclu, pe întreg domeniul de concentrație. Reprezentarea grafică a modelului (figurile 30 și 31) dă măsura scăderii capacității de adsorbție de la un ciclu la altul, fenomen ce se traduce prin micșorarea pantelor dreptelor experimentale.

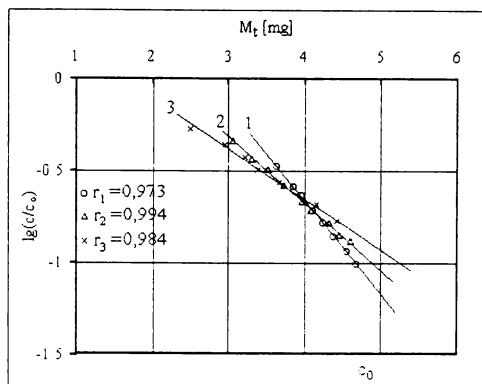


Figura 31. Variația capacității de adsorbție funcție de logaritmul scăpării relative la concentrația inițială de 80 mg/l. pentru cele 3 cicluri experimentale [13]

La epuizarea avansată a masei scavenger, dreptele experimentale tind să devină paralele cu axa absciselor, ceea ce demonstrează că scăparea organică tinde spre o valoare majoră și constantă, în condițiile în care schimbătorul adsorbant nu se regenerează total de la un ciclu la altul. Concomitent, s-a constatat o creștere sistematică a coeficienților de corelare ai dreptelor cu fiecare ciclu, fapt care se explică prin modificarea procesului combinat de schimb ionic-adsorbție într-unul de adsorbție pură, determinat de blocarea ireversibilă a centrilor activi ai schimbătorului [9, 10]. Epuizarea totală a masei scavenger determină o abatere a coeficientului de corelare de la variația definită mai sus.

În figurile 32 și 33 este prezentată variația tangentelor dreptelor experimentale date de modelul Gomella și colab., ceea ce atestă că atât din punct de vedere teoretic, cât și experimental, diminuarea capacității de reținere a masei scavenger este constantă de la un ciclu la altul.

Pentru dreptele amintite s-au obținut coeficienți de corelare de 0.955, respectiv 0,985. Din cele prezentate, rezultă că modelul elaborat de Gomella și colab., propriu adsorbției acizilor humici pe cărbune activ granulat, pentru care autorii propun [9,183] coeficienți de corelare cuprinși între 0.783-0.997 descrie cu suficientă fidelitate procesul de reținere a acizilor humici pe mase ionice adsorbante de tip scavenger. În același timp, coeficienții de corelare obținuți sunt susceptibili de îmbunătățire în cazurile în care se lucrează pe fracții granulometrice

bine definite de schimbători adsorbanti și în condiții de temperatură constantă și scăzută.

Calculul coeficienților de corelare ai dreptelor experimentale ale modelului redă din punct de vedere practic tranziția procesului combinat de schimb ionic-adsorbție într-unul de adsorbție pură cu avansarea gradului de epuizare a schimbătorului. De aici rezultă în mod clar că regenerarea pe cale chimică a masei ionice adsorbante nu se poate face total și că activitatea ei este limitată în timp, până la valori ale scăpării organice considerate rezonabile din punct de vedere tehnologic.

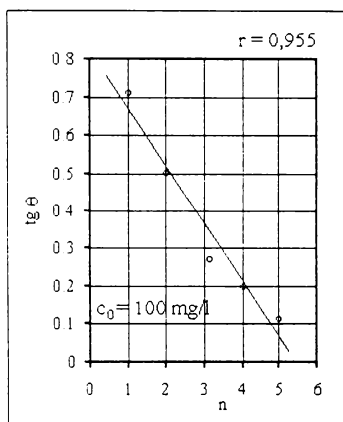


Figura 32. Variația valorii tangentei cu numărul de cicluri la concentrația de  $100 \text{ mg/dm}^3$  [13]

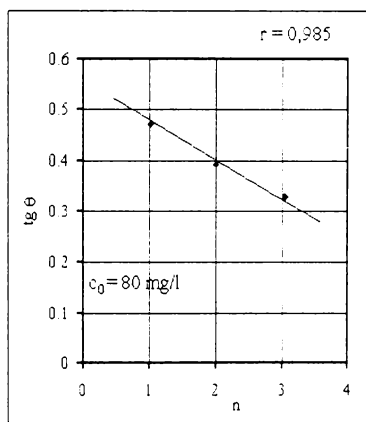


Figura 33. Variația valorii tangentei cu numărul de cicluri la concentrația de  $80 \text{ mg/dm}^3$  [13]

Din studiul dreptelor ce redau evoluția capacității de reținere se poate calcula, de la caz la caz, gradul de regenerare al schimbătorului adsorbant.

Nu poate fi neglijată, în condiții reale, nici influența încărcării anionice a apei supuse tratării, al cărei quantum duce la micșorarea capacității utile de schimb ionic, chiar dacă, de la ciclu la ciclu, aceasta se recuperează integral [9, 10].

## 2.5. Evoluția capacității de reținere a acizilor humici pe mase ionice adsorbante (model matematic) [9, 10, 13]

Eliminarea substanțelor organice prin intermediul maselor scavenger puternic bazice se desfășoară, după cum s-a arătat, printr-un proces simultan de schimb ionic și adsorbție, care depinde de gradul de încărcare a rășinii și de salinitatea apei, factor preponderent în stabilirea regimului ionic sau adsorbant [9, 10, 13, 119, 186, 187].

După cum s-a demonstrat anterior [9] variația capacității de reținere a scavengerilor în raport cu timpul de funcționare poate fi descrisă printr-o relație de forma:

$$M = \frac{Q}{2m}(c_0 - c) = \frac{Q}{2m}(c_0 - a \cdot t^\alpha) \quad (53)$$

în care:

a,  $\alpha$  - parametri dependenți de numărul de cicluri, susceptibili de a fi determinați pe cale statistică, pornind de la datele experimentale.

Considerând o scăpare maximă admisibilă a filtrului adsorbant de 12 - 15% [9, 10, 13, 186, 187] din încărcarea organică inițială, rezultă că timpul de funcționare a unui ciclu variază între două limite determinabile:

$$t \in [0, T] \quad (54)$$

unde: T - timpul pentru care este atinsă scăparea maximă (min).

La epuizarea totală a masei ionice adsorbante, scăparea organică variază conform curbelor prezentate în figura 34, pentru care  $n_{1..f}$  este numărul ciclului, iar  $c(t, n_{1..f})$  valoarea scăpării organice în efluent.

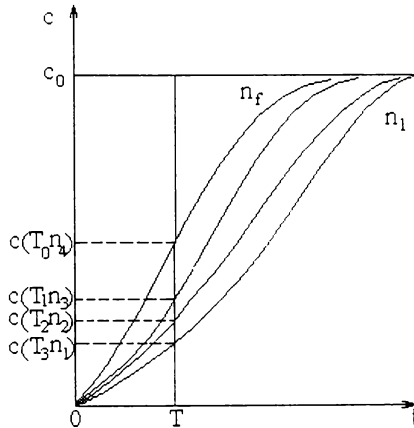


Figura 34. Variația scăpării de acizi humici în efluent funcție de durata experimentului, la diferite cicluri ( $n_1 \dots n_f$ ) [9]

Rezultă că în domeniul  $[0, T]$ , expresia variației capacității de reținere va avea forma:

$$M = \frac{Q}{2m_0} \int_0^T (c_0 - ax^\alpha) dx \quad (55)$$



cu condiția prealabilă ca  $T$  să precedă punctul de inflexiune al curbelor de epuizare [9]. Schimbarea de variabilă a fost necesară pentru a evita ambiguitățile în cursul demonstrației.

Fie  $u$  numărul de măsurători ale scăpării organice în efluent realizate după regula:

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & T \\ & & & & & & | \\ 0 & & & & & & | \\ | & & & & & & | \\ \frac{0T}{u} & & \frac{1T}{u} & & \frac{2T}{u} & & \frac{uT}{u} \\ | & & | & & | & & | \end{array}$$

deci:

$$t_i = \frac{iT}{u}, \quad i = 1, u \quad (56)$$

Rezultă că:

$$M = \frac{Q}{2m} \left( c_0 - a \int_0^{t_i} x^a dx \right) \quad (57)$$

Amintind că pentru un caz general, condiția (56) poate fi scrisă sub forma:

$$t_{i+1} - t_i = \frac{T}{u} \quad (58)$$

și că pentru o funcție integrabilă dată:

$$\int_0^{t_i} f(x) dx \approx \sum f(t_{i+1})(t_{i+1} - t_i) \quad (59)$$

unde:

$$\int_0^T f(x) dx = \frac{T}{u} \sum_{i=1}^u f(t_{i+1}) \quad (60)$$

se obține:

$$M = \frac{Q}{2m} \left( c_0 T - a \frac{T}{u} \cdot \sum_{i=0}^{u-1} t_{i+1}^a \right) \quad (61)$$

sau, sub o altă formă:

$$M = \frac{Q}{2m} \left\{ c_0 T - a \frac{T}{u} \sum_{i=0}^{u-1} \left[ \frac{(i+1)T}{u} \right]^a \right\} \quad (62)$$

De unde:

$$M = \frac{Q}{2m} \left[ c_0 T - a \left( \frac{T}{u} \right)^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{n-1} t_i^\alpha \right] \quad (63)$$

Pentru un timp  $t_i$  al ciclului:

$$M = \frac{Q}{2m} \left[ c_0 t_i - \frac{a}{\alpha+1} t_i^{\alpha+1} \right] \quad (64)$$

deci:

$$M = \frac{Q}{2m} \left( c_0 - \frac{a}{\alpha+1} t_i^\alpha \right) \cdot t_i \quad (65)$$

Variațiile parametrilor  $a$  și  $\alpha$  au fost studiate pe cale experimentală, în condițiile precizate anterior. Reprezentarea grafică a acestora, funcție de numărul de cicluri, pentru cele două concentrații (figurile 35 și 36) și calculele de regresie necesare au condus la concluzia că  $\alpha$  prezintă o variație liniară, iar  $a$  o variație exponențială. Coeficienții de corelare corespunzători sunt prezentați în tabelul 13.

Tabelul 13. Coeficienții de corelare ai dreptelor  $\alpha$  și  $\lg a$  [9].

$c_0(\text{mg}/\text{dm}^3)$	$r_\alpha$	$r_{\lg a}$
80	0,995	0,970
100	0,985	0,981

Calculul statistic al pantelor, respectiv al ordonatelor la origine ale celor patru drepte (tabelul 14) explicitează parametrii  $a$  și  $\alpha$  sub forma:

$$\lg a = \lg \varepsilon + \beta \lg n \Rightarrow a = \varepsilon n^\beta \quad (66)$$

$$\alpha = \delta + \theta \cdot n \quad (67)$$

unde:

$\varepsilon, \beta, \delta, \theta$  - constante

$n$  - numărul de cicluri

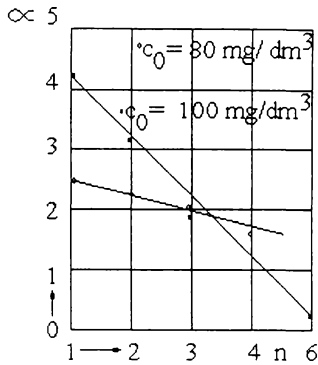


Figura 35. Variația parametrului  $\alpha$  cu numărul de cicluri [9]

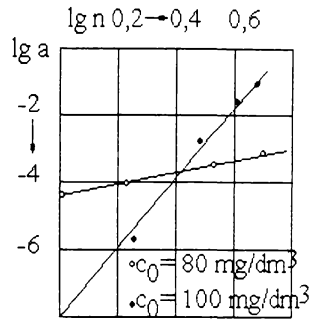


Figura 36. Variația parametrului  $a$  cu numărul de cicluri [9]

Tabelul 14. Valorile numerice ale parametrilor  $\varepsilon, \beta, \delta, \theta$  [9].

$c_0$ (mg/dm <sup>3</sup> )	Ordonate la origine		Pante	
80	- 4.5581	2.6051	1.8828	- 0.1708
100	- 8.5151	4.9025	12.5895	- 0.9210

Scăparea de acizi humici a coloanei poate fi descrisă deci prin relația

$$c = a t^\alpha = \varepsilon n^\beta t^{\delta - \theta n} \quad (68)$$

cu semnificația cunoscută a parametrilor.

Rezultă că valoarea capacității de reținere a masei scavenger puternic baze, pentru un timp oarecare al unui ciclu de funcționare, va fi:

$$M = \frac{Q}{2m} \left( c_0 - \frac{\varepsilon \cdot n^\beta}{\delta + \theta \cdot n + 1} \cdot t_i^{\delta - \theta \cdot n} \right) \cdot t_i \quad (69)$$

Reprezentând variația capacităților de reținere a masei ionice adsorbante (figurile 37 și 38) calculate după dependența scăpării organice stabilită anterior,  $c = f(t, n)$  se constată că valorile experimentale ale fiecărui ciclu, așezate pe aceleași grafice, urmează curbele rezultate din calcul.

Astfel, noul model elaborat, dat de relațiile (68) și (69) oferă posibilitatea interpretării a priori a comportamentului adsorbanților de tip scavenger, putând fi adaptat, după determinarea parametrilor  $\varepsilon, \beta, \delta$  și  $\theta$ , studiului în fază de pilot a instalațiilor de demineralizare avansată a apei, sau pentru simularea pe calculator a posibilităților lor de funcționare.

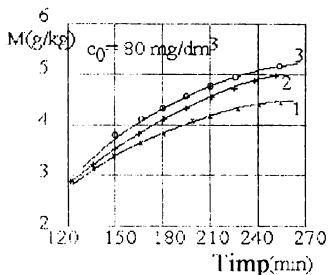


Figura 37. Verificarea modelului la 80 mg/l [9]

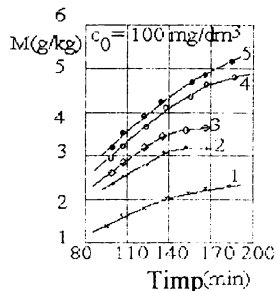


Figura 38. Verificarea modelului la 100 mg/l [9]

*În condițiile în care apa supusă demineralizării nu prezintă concentrații prea ridicate în poluanți organici rezultați din activități industriale, modelul poate fi utilizat pentru conducerea automată a instalațiilor care au în circuit filtre adsorbante echipate cu masă scavenger puternic bazică.*

#### 2.6. Stabilirea abaterii termodinamice a coloanei de schimb în procesul de reținere a acizilor humici pe mase ionice adsorbante (model matematic) [186]

După cum s-a stabilit anterior, pentru reținerea acizilor humici pe mase scavenger puternic bazice, este valabilă relația (51), în care valoarea integralei poate fi aproximată prin (52).

Pentru determinarea abaterii termodinamice a coloanei [186] în procesul de reținere a acizilor humici s-a reprezentat grafic, la o scară mărită (figura 39) variația  $\lg(c_i/c_0) = f(M_i)$ , care dă măsura scăderii capacității de adsorbție ocupate cu creșterea numărului de cicluri.

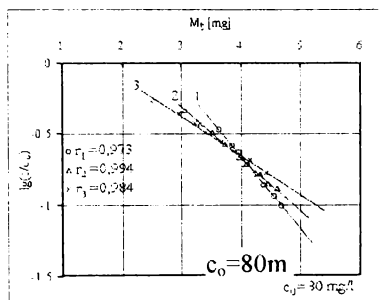


Figura 39. Variația scăpării relative a coloanei funcție de capacitatea de reținere, la diferite cicluri experimentale [186].

Determinarea parametrilor  $\gamma$  și  $v$  din relația (51) s-a făcut prin regresie liniară - metoda celor mai mici pătrate - utilizând datele experimentale ale primelor trei cicluri la o concentrație a efluentului de  $80 \text{ mg/dm}^3$ . Valorile parametrilor și ale coeficienților de regresie sunt prezentate în tabelul 15.

Tabelul 15. Parametrii modelului și coeficienți de regresie ai dreptelor [186].

Ciclul	$v \cdot 10^2$	$\gamma$	$r$
1	1,90980	- 1.610	0,995
2	1,85918	- 1.589	0,981
3	1,85817	- 1.610	0,985

Se observă că valorile lui  $v$  descresc cu creșterea numărului de cicluri. În timp ce valorile  $\gamma$  nu prezintă semnificație în legătură cu acesta. Pornind de la observația de mai sus, se poate aprecia o posibilă dependență a parametrului  $v$  de capacitatea de adsorbție a schimbătorului blocată ireversibil deci, implicit, o dependență a acestui parametru de numărul de cicluri realizate. Semnificația parametrului  $\gamma$  poate fi pusă pe seama erorilor reziduale care sunt de natură aleatoare. Din acest motiv s-a preferat ca în cazul parametrului  $\gamma$  să se efectueze înlocuirea  $\gamma^* = - 1.602$ .

Variația parametrului  $v$  a putut fi descrisă prin dependența:

$$S_N(n) = \varphi e^{\lambda \cdot n} \quad (70)$$

în care:

- $n$  - numărul de cicluri;
- $\varphi, \lambda$  - constantele regresiei liniare.

Determinarea prin regresie liniară a acestor două constante [187] a condus la următoarele rezultate:

$$\begin{aligned} \varphi &= 1,826 \cdot 10^{-2} \\ \lambda &= -5,946 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (71)$$

pentru un coeficient de corelare  $r = 0.973$ , considerat satisfăcător pentru condițiile experimentale date.

Pe baza datelor prezentate în figura 39 și a relației:

$$\lg(c_t/c_0) = v M_t + \gamma = \varphi e^{\lambda n} \cdot M_t + \gamma \quad (72)$$

au fost calculate abaterile medii pătratice ale datelor experimentale față de rezultatele oferite de relația (72), obținându-se pentru cele trei seturi de date o dispersie totală  $s_t^2 = 0,0046$ , considerată satisfăcătoare pentru modificarea

introdusă,  $v = f(n)$ , fapt care mărește domeniul de aplicabilitate pentru mai multe cicluri realizate.

Verificarea modelului matematic astfel adaptat a fost efectuată pentru un ciclu considerat reprezentativ la o concentrație a influentului de  $100 \text{ mg/dm}^3$  în condițiile în care ceilalți parametri ai procesului au rămas neschimbați. În figura 40 sunt prezentate dreapta calculată pe baza relației (72) și punctele experimentale prelucrate prin intermediul relației (51).

Abaterile consecvent negative ale valorilor oferite de model față de cele experimentale denotă faptul că modelul nu surprinde într-o măsură suficientă aspectele cinetice ale echilibrului de adsorbție. Ele sunt justificate pe deplin teoretic datorită faptului că o dată cu creșterea concentrației influentului, echilibrele termodinamice care se stabilesc în masa de adsorbant evoluează mai lent decât cinetica procesului, dependentă de caracteristici dinamice și de strat.

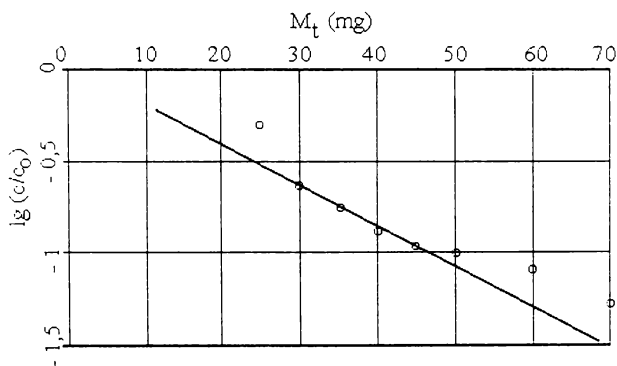


Figura 40. Reprezentarea abaterii termodinamice a coloanei de la dreapta calculată [186].

Pe baza acestor constatări, mărimea caracteristică  $S_N = \varphi e^{2n}$  a fost denumită de noi abaterea termodinamică a coloanei deoarece definește comportamentul ei față de procesul de adsorbție-schimb ionic. Valoarea parametrului în cauză prezintă importanță deosebită în anticiparea comportării straturilor de adsorbant și sau de schimbători de ioni mai ales atunci când viteza de trecere a fazei lichide tinde către valori majore.

### 3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE A UNOR CATIONI DIN APĂ

#### 3.1. Generalități

Nu pot fi concepute sisteme de demineralizare totală a apei, sau faze ale acestora, fără o cunoaștere amănunțită a tuturor aspectelor legate de intimitatea procesului de schimb ionic și a legilor care îl guvernează deoarece, ulterior, riscurile și cheltuielile de exploatare sunt incomparabil mai ridicate decât cele întâmpinate de testele efectuate în laborator sau în fază pilot [188-190].

Studiile de termodinamică și cinetică ale procesului de schimbului ionic, mai ales la concentrații infimesimale ale impurificatorilor din apă, reprezintă un domeniu de maximă importanță care, deși abordat frecvent pe plan mondial în cercetările ultimelor decenii, rămâne de mare actualitate, atât prin volumul de informație mereu în creștere, datorat sorturilor de ioniți din ce în ce mai competitive puse la dispoziție de industriile de sinteză [3, 12, 16, 46], cât mai ales prin natura acestor informații, de cele mai multe ori contradictorie [12, 16, 17, 25].

Cercetările prezentate în acest subcapitol au vizat aspecte fizico-chimice comparative ale eliminării cationilor unor metale alcaline cu ajutorul maselor ionice puternic acide, în vederea stabilirii condițiilor reducerii cât mai avansate a concentrațiilor acestora [6, 26, 51, 99, 100].

#### 3.2. Modul de lucru

*A.) Metoda analitică de stabilire a concentrațiilor ionilor metalelor alcaline[192]*

Literatura de specialitate propune, în cazul determinării concentrației metalelor alcaline, o multitudine de metode dintre care cele mai abordabile sunt considerate metoda flamfotometrică, cea a spectrelor de emisie atomică, precum și unele metode gravimetrice și colorimerice, acestea din urmă generatoare de erori, fie din cauza sistemelor de precipitare care, în plus, apelează la reactivi rari și costisitori, fie datorită intensității culorii, care variază foarte mult în timp [192-194].

*Având în vedere aceste considerente limitative, mai ales în cazul studiilor de cinetică, s-a pus la punct o metodă conductometrică originală de evaluare a concentrațiilor soluțiilor monocomponente.*

Conductanța unei coloane de electrolit între doi electrozi este o mărime inversă rezistenței, definită prin relația:

$$L = 1/R = a / \rho \cdot l = \chi a / l \quad (73)$$

în care:

- L - conductanța (S);
- R - rezistența ( $\Omega$ );
- $\rho$  - rezistivitatea ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );
- a - aria secțiunii ( $\text{cm}^2$ );
- l - lungimea coloanei de lichid (cm);
- $\chi$  - conductivitatea specifică a electrolitului ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Conductivitatea unei soluții depinde de natura electrolitului, de concentrație, de diferența de potențial aplicată și de temperatură. Pentru a compara această mărime în cazul diverșilor electroliți, se recurge la o funcție definită drept conductanță echivalentă [192]:

$$\Lambda = 1000 \chi / c \quad (74)$$

în care:

- $\Lambda$  - conductanța echivalentă ( $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$ );
- c - concentrația ( $\text{val l}^{-1}$ ).

Din compararea ultimelor două relații rezultă:

$$L = \Lambda \cdot c \cdot a / 1000 \cdot l \quad (75)$$

Raportul  $l / a$  este constant pentru o celulă conductometrică dată (constanta celulei K) și se determină experimental, evaluând conductanța acesteia în condițiile utilizării unei soluții de electrolit cu conductivitatea specifică precizată:

$$L = \Lambda c / 1000 K \quad (76)$$

Pentru cazuri reale (diluție mare), conductanța echivalentă crește când concentrația scade, tinzând către o valoare limită la diluție infinită. Astfel, conductanța echivalentă la diluție infinită ( $\Lambda_{\infty}$ ) este proporțională cu suma conductanțelor ionice a tuturor ionilor din soluție (legea migrării independente a lui Kohlrausch):

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (77)$$

sau, altfel spus, la diluție infinită, ea este egală cu suma conductanțelor echivalente ale speciilor ionice din acea soluție:

$$L = \frac{1}{1000 \cdot K} \sum_{i=1}^n c_i \lambda_i \quad (78)$$



Valorile conductivităților limită la diluție infinită pentru câțiva ioni mai importanți [184] sunt date în tabelul 16.

Tabelul 16. Valori ale conductivității limită [184].

Cationi	$\Lambda$ [Scm <sup>2</sup> val <sup>-1</sup> ]	Anioni	$\Lambda$ [Scm <sup>2</sup> val <sup>-1</sup> ]
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	350	HO <sup>-</sup>	198
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45
1/2 Ca <sup>2+</sup>	60	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
1/2 Fe <sup>2+</sup>	54	1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	70
1/2 Pb <sup>2+</sup>	73	1/2 CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	82

Pentru cazul unei soluții diluate și monocomponente aduse în contact cu un cationit puternic acid, regenerat cu o soluție de HCl p.a. și spălat cu apă bidistilată până la atingerea conductivității inițiale a apei bidistilate, relația de mai sus se poate scrie [192, 193]:

$$\Lambda_0 = \frac{\lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 + \lambda_{H^+} c_{H^+}}{K} \quad (79)$$

Dacă de exemplu soluția monocomponentă este o soluție diluată de KCl relația stabilită anterior se scrie:

$$\Lambda_0 = \frac{\lambda_{Cl^-} c_{Cl^-} + \lambda_{K^+} c_{K^+} + \lambda_{H^+} c_{H^+}}{K} \quad (80)$$

Considerând că valoarea concentrației ionilor Cl<sup>-</sup> rămâne constantă de-a lungul procesului de schimb ionic și că de asemenea conductibilitățile  $\lambda_{K^+}$  și  $\lambda_{H^+}$  nu se modifică în condițiile în care parametrii termodinamici ai procesului sunt constanți, se poate scrie:

$$\Lambda_0 = \frac{\alpha + \beta \cdot X + \delta \cdot Y}{K} \quad (81)$$

$$X + Y = \frac{\alpha}{\lambda_{Cl^-}}$$

în care:

$$\begin{aligned} \alpha &= \lambda_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-} \\ \beta &= \lambda_{K^+} \\ \delta &= \lambda_{H^+} \\ X &= c_{K^+} \\ Y &= c_{H^+} = 10^{-pH} \text{ (M)}. \end{aligned}$$

$$Y = \frac{\alpha}{\lambda_{Cl^-}} - X$$

$$X = \frac{\Lambda_0 K - \alpha(1 + \frac{\delta}{\lambda_{Cl^-}})}{\beta - \delta} \quad (82)$$

$$X = \frac{\Lambda_0 K - \lambda_{Cl^-} c_{Cl^-} (1 + \frac{\lambda_{H^+}}{\lambda_{Cl^-}})}{\beta - \delta} = \frac{\Lambda_0 K - \alpha(1 + \varepsilon)}{\eta} \quad (83)$$

în care:  $\varepsilon = \delta / \lambda_{Cl^-}$ ;  
 $\eta = \beta - \delta$

Grupând din nou constantele se poate scrie:

$$X = A\Lambda_0 - B \quad (84)$$

$$c_{K^+} = A\Lambda_0 - B \quad (85)$$

În vederea realizării experimentului propus s-a lucrat cu un conductometru tip Radelkis OK-102/1 pentru care s-a stabilit constanta celulei la 25<sup>0</sup>C. a cărei valoare medie a fost:

$$K_{med} = 0,99773 \quad (86)$$

Utilizând o soluție de KCl ( $c = 7,45513 \text{ g/dm}^3$ ) s-a efectuat o titrare conductometrică pornind de la conductivitatea apei bidistilate considerată ca valoare de bază.

În tabelul 17 este dată variația concentrației funcție de conductivitate. Pentru variația în cauză s-a obținut un coeficient de corelare  $r = 0.99865$  și o ecuație a dreptei de etalonare de forma:

$$\Lambda = -0,0945 + 373,617 \cdot c \quad (87)$$

Tabelul 17. Variația concentrației soluției de KCl cu conductivitatea în domeniul de lucru

Nr. crt.	$\Lambda_0$ [mS]	$[c] \cdot 10^{-3}$ [mg / l]	$[c] \cdot 10^{-3}$ [mval / l]
1	0,03	0,184528	2,47518
2	0,08	0,365411	4,90147
3	0,12	0,542730	7,27995
4	0,18	0,716563	9,61167
5	0,23	0,886987	11,89767
6	0,285	1,05407	14,13885
7	0,33	1,2179	16,3364
8	0,375	1,37853	18,49102
9	0,49	1,53604	20,60379
10	0,53	1,6905	22,67566
11	0,58	1,84197	24,70741
12	0,64	1,99051	26,69987
13	0,68	2,13618	28,65382
14	0,74	2,27905	30,57022
15	0,78	2,41918	32,44987
16	0,84	2,55662	34,29343
17	0,88	2,69143	36,10171
18	0,94	2,82367	37,87553
19	0,99	2,95338	39,6154
20	1,04	3,08063	41,32228
21	1,1	3,20545	42,99656
22	1,16	3,32790	44,63906
23	1,23	3,44804	46,25056
24	1,27	3,56591	47,831162
25	1,30	3,68154	49,38264
26	1,35	3,79499	50,90461
27	1,37	3,90631	52,39761
28	1,41	4,01533	53,86264
29	1,44	4,1227	55,30017
30	1,49	4,22786	56,71074

### B.) Premize experimentale

Studiul termodinamic și cinetic întreprins se referă la eliminarea cationilor  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  cu ajutorul unui cationit puternic acid, regenerat cu HCl p.a. 400% față de stoechiometric și spălat cu apă bidistilată până când proba culeasă a avut aceeași conductivitate cu agentul de spălare.

Drept masă ionică s-a utilizat în proces cationitul PUROLITE C100. Practic s-a lucrat prin metoda bottle-point, la trei temperaturi (5, 25, 35°C), pe seturi de câte cinci eșantioane de schimbător de ioni, considerându-se că pentru fiecare caz în parte echilibrul s-a stabilit după 24 de ore. Temperaturile au fost menținute constante cu ajutorul unei etuve termostatare și a unui frigider prevăzut, de asemenea, cu termostat.

Concentrațiile de lucru au fost alese în așa fel încât abaterile date de activitățile proprii ionilor prezenți să nu afecteze în mod notabil determinările experimentale (diluție infinită) și au fost cuprinse între  $8,95 - 9,25 \cdot 10^{-3}$  M. Masele de cationit utilizate au fost cântărite exact și corectate cu umiditatea unei probe uscate la etuvă până la masă constantă. Umiditatea astfel determinată a fost de 27,68%.

Funcțiile termodinamice ale procesului s-au calculat după legile lui Van't Hoff, Gibbs și Gibbs-Helmholtz [184].

Determinările cinetice au fost efectuate la temperaturile de 25°C, respectiv 35°C, în regim static de amestecare, folosind soluții de aceeași concentrație ca în cazul experimentului termodinamic.

Variația concentrației a fost urmărită continuu pe cale conductometrică. Considerând procesul de schimb ionic ca fiind o pseudo-reacție de ordinul I, din datele experimentale s-au calculat constanta de viteză și timpul de înjumătățire proprii fiecărui sistem abordat experimental [184, 192].

Masa de schimbător de ioni a fost exact cântărită și corectată cu umiditatea ca și în cazul precedent. Umiditatea medie astfel determinată a fost de 27,68%.

### 3.3. Studii termodinamice [193]

#### A.) Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru procesul $RH-C_s^-$ .

Reprezentarea grafică a izotermelor la schimbul ionic  $RH-C_s^-$  este prezentată în figura 41.

Ecuatiile dreptelor izoterme și coeficienții de corelare corespunzători sunt:

$$c_{5}^* = -0,711 + 7,8329 m \quad r_{5} = 0,99946 \quad (88)$$

$$c_{25}^* = -0,4674 + 7,149 m \quad r_{25} = 0,9946 \quad (89)$$

$$c_{35}^* = 0,1143 + 6,6215 m \quad r_{35} = 0,99819 \quad (90)$$

Valorile calculate ale entalpiilor și entropiei sunt:

$$\Delta H = -4480 \text{ kJ/kmol} \quad (91)$$

$$\Delta G_{5} = -2804 \text{ J/kmol} \quad (92)$$

$$\Delta G_{35} = -5088 \text{ J/kmol} \quad (93)$$

$$\Delta S_{5} = -16226 \text{ J/kmolK} \quad (94)$$

$$\Delta S_{35} = -12487 \text{ J/kmolK} \quad (95)$$

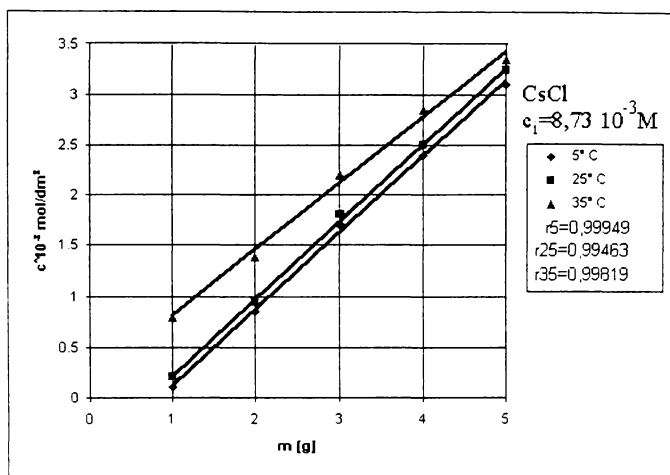


Figura 41. Izoterme de schimb ionic la reținerea  $\text{Cs}^-$  în ciclul H-cationic [193]

*B.) Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru procesul  $\text{RH-K}^-$ .*

În condiții experimentale identice s-au obținut izotermele din figura 42. Ecuatiile dreptelor respective și coeficienții de corelare sunt:

$$c_{5^\circ}^* = -0.3665 + 7.1886 m \quad r_{5^\circ} = 0.99933 \quad (96)$$

$$c_{25^\circ}^* = 0.043 + 7.0101 m \quad r_{25^\circ} = 0.98553 \quad (97)$$

$$c_{35^\circ}^* = 0.7728 + 6.591 m \quad r_{35^\circ} = 0.97086 \quad (98)$$

Valorile calculate ale entalpiilor și entropiilor sunt:

$$\Delta H = -12534,5 \text{ kJ/kmol} \quad (99)$$

$$\Delta G_{5^\circ} = -4284 \text{ J/kmol} \quad (100)$$

$$\Delta G_{35^\circ} = -8044,5 \text{ J/kmol} \quad (101)$$

$$\Delta S_{5^\circ} = -45048 \text{ J/kmolK} \quad (102)$$

$$\Delta S_{35^\circ} = -40650 \text{ J/kmolK} \quad (103)$$

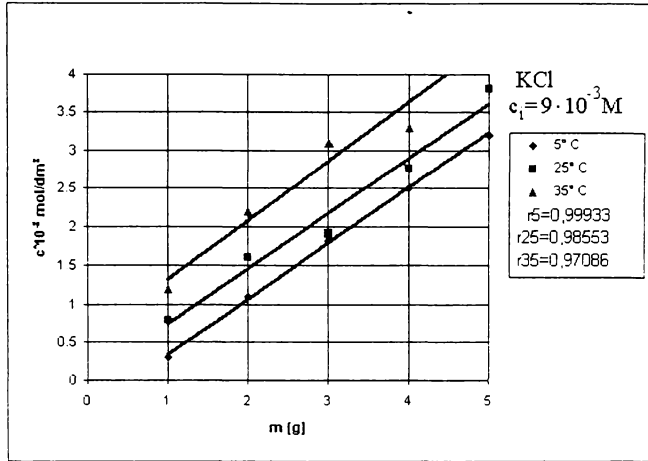


Figura 42. Izoterme de schimb ionic la reținerea  $K^+$  în ciclul H-cationic [193]

*C.) Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru procesul  $RH-Na^+$ .*

Variația concentrațiilor soluției la cele trei temperaturi experimentale este prezentată în figura 43.

Pentru izotermele din figură, ecuațiile dreptelor respective și coeficienții de corelare sunt:

$$c_{5^\circ}^* = -0.4551 + 6.78 m \quad r_{5^\circ} = 0.99516 \quad (104)$$

$$c_{25^\circ}^* = 0.3595 + 7.332 m \quad r_{25^\circ} = 0.9942 \quad (105)$$

$$c_{35^\circ}^* = 0.3798 + 11.045 m \quad r_{35^\circ} = 0.99681 \quad (106)$$

iar valorile calculate ale funcțiilor termodinamice proprii procesului de schimb ionic, în varianta studiată:

$$\Delta H = -19566 \text{ kJ/kmol} \quad (107)$$

$$\Delta G_5 = -3892 \text{ J/kmol} \quad (108)$$

$$\Delta G_{35} = -9826 \text{ J/kmol} \quad (109)$$

$$\Delta S_5 = -70330 \text{ J/kmolK} \quad (110)$$

$$\Delta S_{35} = -63528 \text{ J/kmolK} \quad (111)$$

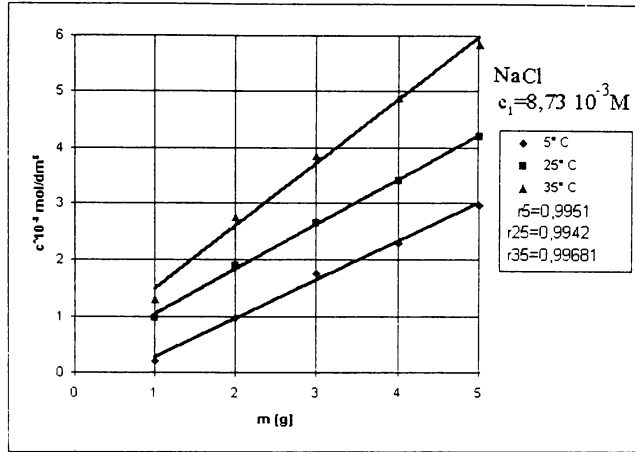


Figura 43. Izoterme de schimb ionic la reținerea  $\text{Na}^+$  în ciclu H-cationic [193]

*D.) Limitele termodinamice ale procesului de schimb ionic în cele ce privesc ionii metalelor alcaline luate în studiu*

Reprezentând grafic variațiile funcțiilor termodinamice cu masa atomică a celor trei ioni luați în studiu (figurile 44-46) rezultă că natura legăturilor ce se stabilesc în cursul procesului este comparabilă cu aceea a legăturii ionice ( $\Delta H_{\text{NaCl}} = 408 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$ ) [184], ceea ce atestă faptul că echilibrele survin practic instantaneu. Tăria legăturilor este însă mai mică decât a celor de natură electrostatică, ceea ce demonstrează caracterul reversibil al procesului.

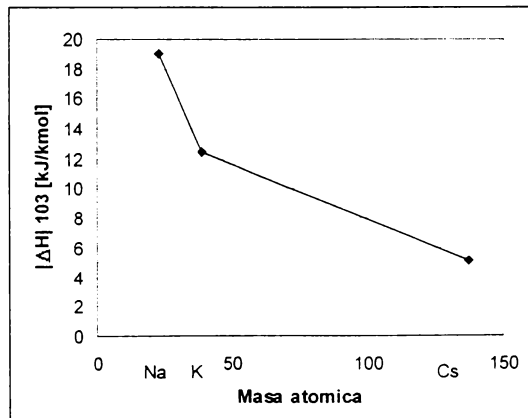


Figura 44. Variația entalpiei de schimb cu masa atomică la reținerea celor trei ioni în ciclu H-cationic

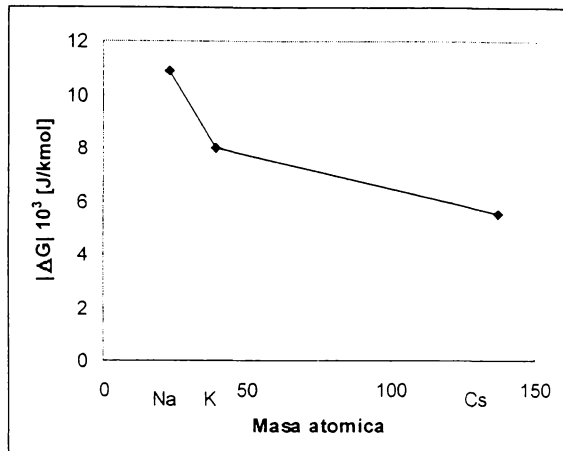


Figura 45. Variația entalpiei libere cu masa atomică la reținerea celor trei ioni în ciclul H-cationic, la 35°C

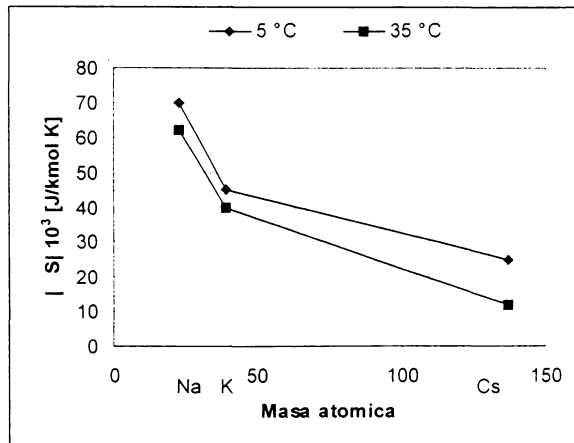


Figura 46. Variațiile entropiilor cu masele atomice ale celor trei ioni la temperatura de 5°C, respectiv 25°C, la reținerea în ciclul H-cationic

Entropia negativă a proceselor în toate cazurile dă o măsură directă a fenomenului de schimb ionic, în sensul că procesul decurge cu atât mai dificil cu cât temperatura este mai ridicată, confirmarea fiind scăderea coeficienților de corelare ai izotermelor cu temperatura.



Conform reprezentărilor grafice de mai sus, rezultă că schimbul ionic este direct dependent de masa ionilor aflați în fază apoasă, cu cât aceasta este mai mare, cu atât fenomenul decurge mai lent, lucru explicabil conform teoriei generale unanim acceptate [3, 26,125,184].

### 3.3. Studii cinetice [205]

#### A.) Curbele cinetice, constanta de viteză și timpul de înjumătățire pentru procesul $RH-C_s^-$

În figura 47 sunt redate curbele cinetice ale procesului de schimb ionic  $RH-C_s^-$  la cele două temperaturi, timpul de contact al masei de schimb ionic cu soluția fiind de 160 min.

Ecuatiile curbelor și coeficienții lor de corelare sunt:

$$(c - c_0)_{25} = 1.9004 + 0.8975 \ln t \quad r = 0.9906 \quad (112)$$

$$(c - c_0)_{35} = 2.7335 + 1.1339 \ln t \quad r = 0.9927 \quad (113)$$

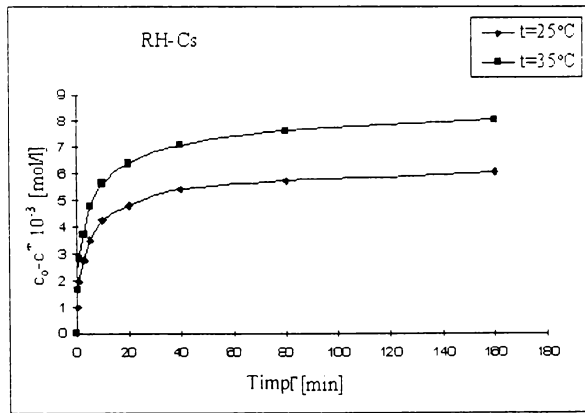


Figura 47. Curbele cinetice ale procesului de schimb ionic  $RH-C_s^-$  [205]

Calculul constantelor de viteză și al timpilor de înjumătățire a condus la următoarele valori:

$$k_{25} = 4,36 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 158,726 \text{ min} \quad (114)$$

$$k_{35} = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 396,726 \text{ min} \quad (115)$$

B.) *Curbele cinetice, constanta de viteză și timpul de înjumătățire pentru procesul RH-K<sup>-</sup>*

Ecuțiile curbelor cinetice prezentate în figura 48 și coeficienții de corelare ai acestora sunt:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,5361 + 0,7417 \ln t \quad r = 0,9887 \quad (116)$$

$$(c_0 - c^*)_{35} = 2,0835 + 1,1339 \ln t \quad r = 0,9879 \quad (117)$$

iar valorile constantelor de viteză și ale timpilor de înjumătățire:

$$k_{25} = 6,317 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 109,693 \text{ min} \quad (118)$$

$$k_{35} = 5,731 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 120,911 \text{ min} \quad (119)$$

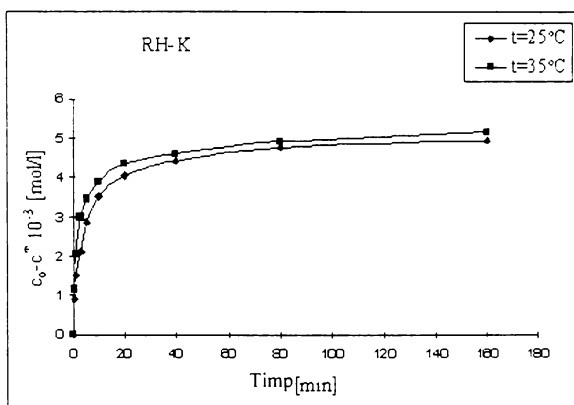


Figura 48. Curbele cinetice ale procesului de schimb ionic RH-K<sup>-</sup>[205]

C.) *Curbele cinetice, constantele de viteză și timpii de înjumătățire pentru sistemul RH-Na<sup>+</sup>*

Pentru sistemul de schimb ionic RH-Na<sup>+</sup>, curbele cinetice sunt prezentate în figura 49. Ecuțiile corespunzătoare și coeficienții de corelare ai acestor curbe sunt:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 0,9827 + 0,783 \ln t \quad r = 0,9891 \quad (120)$$

$$(c_0 - c^*)_{35} = 1,4875 + 0,7582 \ln t \quad r = 0,9913 \quad (121)$$

Calculul constantelor de viteză și al timpilor de înjumătățire a condus la valorile:

$$k_{25} = 7,107 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 97,501 \text{ min} \quad (122)$$

$$k_{35} = 6,053 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2} = 114,543 \text{ min} \quad (123)$$

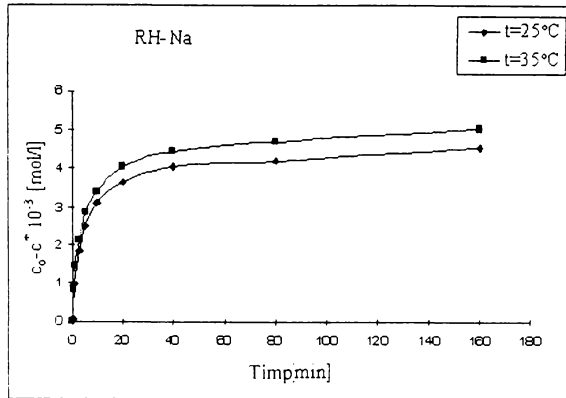


Figura 49. Curbele cinetice ale procesului de schimb ionic  $\text{RH-Na}^+$  [205]

#### D.) Interpretarea datelor rezultate în urma studiului cinetic

Reprezentând grafic (figura 50) variațiile constantelor de viteză și ale timpilor de înjumătățire funcție de masele ionilor metalelor alcaline luați în studiu, se poate observa că viteza cea mai mare o are procesul de schimb  $\text{RH-Na}^+$ . Fenomenul se datorează, cu mare probabilitate, transferului la interfață, guvernat în primul rând de parametrii de gabarit ai ionului în cauză [3, 8, 11, 25, 190]. Procesul de schimb  $\text{RH-Cs}^+$ , în care este antrenat ionul cel mai voluminos, prezintă constante de viteză de cca. 3-5 ori mai mici decât în cazul menționat anterior, ceea ce subliniază valabilitatea ipotezei.

Viteza procesului variază sensibil cu temperatura, pentru valori superioare ale acesteia din urmă obținându-se în toate cazurile timpi de înjumătățire mai lungi.

Constatarea prezintă importanță deosebită mai ales pentru sistemele tehnologice de tipul multistep, care au drept scop condiționarea condensatelor de retur din circuitele termice ale centralelor clasice sau nucleare, ale căror filtre cationice trebuie dimensionate deci corespunzător, în concordanță atât cu debitele de apă supusă tratării, cât și cu vitezele proceselor de schimb ionic la temperaturile de lucru.

Pentru respectarea prescripțiilor de calitate a efluenților, în cele mai multe cazuri acest factor va conduce la creșterea volumului de masă cationică necesară procesului, sau la diminuarea încărcărilor specifice ale filtrelor.

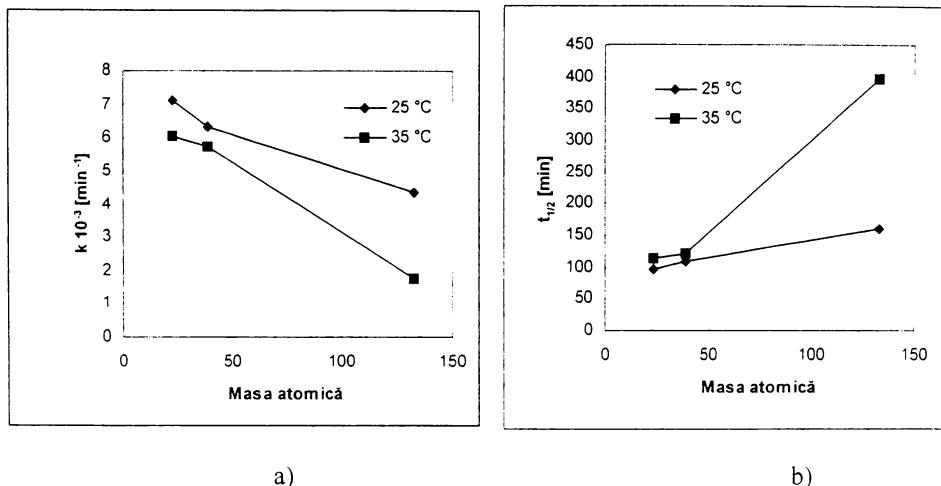


Figura 50. Variațiile constantelor de viteză (a) și ale timpilor de înjumătățire (b) funcție de masele atomice ale ionilor

Cazul sistemelor de condiționare cu pat mixt este mai complex decât cel amintit mai sus deoarece operează cu amestecuri de cationiți și anioniți. În consecință, va presupune dimensionarea volumului de masă anionică după volumul de cationit și numai după aceea în conformitate cu balanța ionică a influentului supus tratării.

Dependența vitezei de schimb ionic de temperatură este importantă și în ceea ce privește modul de operare a instalațiilor de demineralizare propriu-zisă a apei, mai ales în cazul amplasării în aer liber. Pentru acestea, parametrii apei demineralizate vor varia sezonier, scăpări ionice relativ mai ridicate obținându-se cu precădere vara.

## 4. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE A ANIONULUI $\text{SO}_4^{2-}$ DIN APĂ

### 4.1. Generalități

Tehnologiile de sinteză a anioniților conduc, în general, la obținerea unor mase schimbătoare de ioni poroase sau cu structură de gel, în tratarea și condiționarea apelor de înaltă puritate fiind utilizate cu precădere cele din prima categorie [3, 26, 49].

Pe lângă stabilitatea la șocuri termice mult mai redusă decât cea a maselor cationice, schimbătorii anionici prezintă deci și dezavantajul unei porozități ridicate, fiind predispuși la otrăvire ireversibilă prin adsorbția și fixarea substanțelor organice prezente în apă, mai ales în cazul unor influenți naturali ce conțin acizi humici și derivați ai acestora [9, 10, 13, 119, 185, 186].

Adsorbția substanțelor organice depinde de forma ionică în care este regenerat anionitul, forma  $\text{HO}^-$  fiind mult mai susceptibilă la otrăvire decât forma  $\text{Cl}^-$  [10, 13]. Astfel, se admite că anioniții slab bazici regenerați în forma  $\text{HO}^-$  sunt mai vulnerabili la fixarea substanțelor organice decât cei puternic bazici în forma  $\text{Cl}^-$  deoarece, indiferent de salinitatea apei, primii realizează în mod preponderent adsorbția [10, 13, 187].

În aceeași măsură, masele anionice pot fi afectate de precipitarea fierului și manganului, reducerea capacității de schimb fiind cumulativă. Sunt cunoscute situațiile în care lipsa fazei de eliminare a ionilor în cauză, sau conducerea ei defectuoasă la tratarea apelor subterane, ca și coagularea necorespunzătoare cu sulfat feros a apelor de suprafață determină pierderea totală a eficienței schimbătorului de anioni [195, 196].

Caracterul amfoter al aluminiului, ai cărui compuși sunt des folosiți ca reactivi de coagulare, influențează la rândul lui schimbul anionic. Scăparea devine masivă pentru sistemele cu anioniți regenerați în formă bazică, pentru care trecerea  $\text{Al}^{3+}$  sub formă de aluminat nu poate fi contracarată. Acest impediment major determină utilizarea exclusivă drept coagulanți a sărurilor de fier, mai ales în cazul instalațiilor cu schimbători de ioni ce alimentează cazane de medie sau de înaltă presiune, pentru care prezența aluminiului conduce la formarea de cruste, cu atât mai periculoase cu cât presiunea de regim este mai ridicată [197, 198].

Apele naturale, cu un conținut ridicat în dicarbonați, determină apariția dioxidului de carbon liber în faza de schimb cationic. Eliminarea ulterioară a acestuia presupune intercalarea turmurilor de degazare. În caz contrar, capacitatea de schimb a maselor anionice, cu precădere a celor puternic bazice, va fi afectată, având ca urmare scurtarea ciclurilor active, cu creșterea corespunzătoare a consumului de regenerant [194, 195].

Proiectarea și exploatarea liniilor de demineralizare avansată trebuie să realizeze atât protecția eficientă a treptei anionice, cât și condițiile de exploatare optime din punct de vedere tehnic și economic a acesteia.

#### 4.1. Modul de lucru

##### A.) Metode analitice

Etaplele studiului anionic au presupus utilizarea unor metode analitice necesare evaluării concentrațiilor în influenții supuși tratării (tabelul 18).

Tabelul 18. Metode analitice de lucru

Parametrul	UM	Modul de determinare	Aparatură
Masa de schimbător	g	cântărire	balanță analitică
pH	unități	instrumental	pH-metru
Cl <sup>-</sup>	mval/dm <sup>3</sup>	instrumental	pCl-metru
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mval/dm <sup>3</sup>	titrimetric	coloană (-m)
CCOK.MnO <sub>4</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	titrimetric	-
Încărcarea coloanei	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> h	debitmetric	flowmetru

Ca și în cazul studiului cationic, la determinările termodinamice și cinetice, masele de schimbători de ioni cântărite au fost corectate cu umiditatea unei probe uscate la etuvă până la masă constantă. Umiditatea probelor astfel determinată a fost de 38,77%.

##### B.) Premize experimentale

Studiul influenței între încărcarea organică și anionii competitivi a fost realizat pe trei coloane identice, echipate cu aceeași cantitate de schimbător de anioni de tip PUROLITE A 100, regenerat în ciclu HO<sup>-</sup> și spălat până la pH-ul apei distilate, variindu-se pe fiecare câte un parametru, în condițiile în care toți ceilalți parametri au fost menținuți constanți. Caracteristicile influențelor sunt prezentate în tabelul 19.

Determinările termodinamice au fost efectuate prin metoda bottle point, pe patru seturi a câte cinci probe cântărite exact și corectate cu umiditatea, utilizând două mase anionice, WOFATIT SBW, respectiv PUROLITE A 100, regenerate și spălate ca mai sus.

Temperaturile de lucru au fost 5°C, respectiv 25°C, menținute constante cu ajutorul unui frigider și al unei etuve prevăzute cu termostat.

Concentrația de lucru a fost de 7 989 mval/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, probele fiind agitate timp de 24 h, până la stabilirea echilibrului. Corectitudinea stabilirii concentrației a fost verificată prin probe și analize preliminare.

Tabelul 19. Caracteristicile apei utilizate ca influent [10]

Parametri	UM	Coloana 1	Coloana 2	Coloana 3
pH	unități	5,0	7,0	7,0
Cl <sup>-</sup>	mval/dm <sup>3</sup>	2,0	1,5	2,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mval/dm <sup>3</sup>	1,0	1,0	1,5
CCOKMnO <sub>4</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	15,0	15,0	15,0
încărcare	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	12,0	12,0	12,0

Pe baza acestor determinări s-au trasat izotermele proceselor de schimb ionic și s-au calculat entalpiile și entropiile acestora.

Pentru realizarea determinărilor cinetice s-a utilizat aceeași soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7 989 mval/dm<sup>3</sup>. Masele de schimbători de ioni utilizate, au fost exact cântărite și corectate cu umiditatea, iar timpul de contact de o oră, la temperatura de 25°C. Experimentul s-a realizat în regim static, de amestecare. Instalația de lucru este prezentată în figura 51.

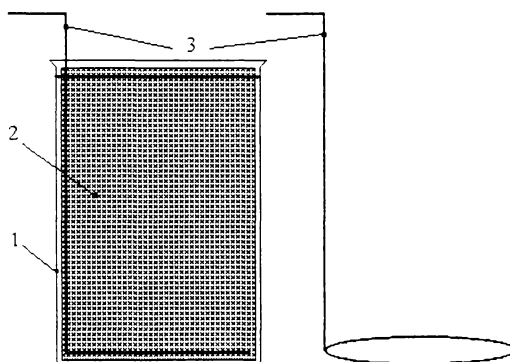


Figura 51. Instalația experimentală pentru efectuarea studiului cinetic cu întrerupere

1- Pahar Berzelius; 2 - Sită cilindrică elastică; 3 - Inel de susținere [198]

Varianta cu întreruperea testului cinetic [10, 26, 198] a presupus suspendarea masei ionice după procedeul indicat în figură. Timpul de întrerupere, considerat edificator pentru realizarea experimentului, a fost de 2h. Întreruperea a survenit la 40 minute de la inițierea procesului cinetic, acesta fiind reluat apoi pentru un timp de încă 20 minute. Volumul probelor recoltate pentru determinări a fost neglijabil față de volumul total al soluției în care a fost imersat schimbătorul.

Datele cinetice s-au utilizat apoi pentru determinarea constantelor de viteză a proceselor și a timpilor de înjumătățire.

### 4.3. Influența încărcării organice a apei supuse demineralizării avansate asupra capacității de schimb a maselor anionice [9, 10, 13, 185]

Din datele experimentale obținute rezultă, într-o primă instanță, că reținerea substanțelor organice, care are loc simultan cu schimbul ionic propriu-zis, diminuează cu atât mai mult capacitatea de schimb a anionitului luat în studiu, cu cât concentrația de acizi humici din influent este mai ridicată.

Comparând valorile pentru diferite sorturi de cărbune activ, precum și pentru adsorbantii sintetici de tip scavenger [9, 10, 13, 185, 186] cu valorile obținute (tabelul 19), s-a dat fenomenului următoarea interpretare originală:

*Adsorbția acizilor humici ce reprezintă încărcarea organică a apei supuse demineralizării are loc mai întâi la suprafața granulelor de schimbător, fiind urmată de difuzia macromoleculor acestora în microporii anionitului. În faza a doua, procesul se realizează interstițial, în situurile rămase la interfața granulă-influent (figura 52). Prin urmare, acumularea de substanțe organice decurge cu maximă intensitate la începutul ciclului, până la ocuparea situurilor de adsorbție, după care primează procesul de schimb ionic propriu-zis cu anionii prezenți în apa supusă tratării (figura 53).*

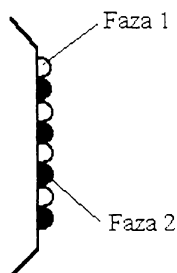


Figura 52. Reținerea substanței organice pe mase anionice [10]

Datorită acestui fapt, concentrația în  $\text{Cl}^-$  a efluentului prezintă un minim corespunzător străpunerii coloanei de către încărcarea organică a influentului, creșterea ulterioară a concentrației acestui ion în efluent fiind o consecință a schimbului ionic  $\text{R}-\text{Cl}$  (pe baza anionului deja reținut), eventual și  $\text{R}-\text{OH}$ , cu ionii  $\text{SO}_4^{2-}$ , reținut într-o fază posteroară, deoarece în toate cazurile prezintă maxime ale concentrației la evacuare corespunzătoare minimelor semnalate la ionul  $\text{Cl}^-$ .



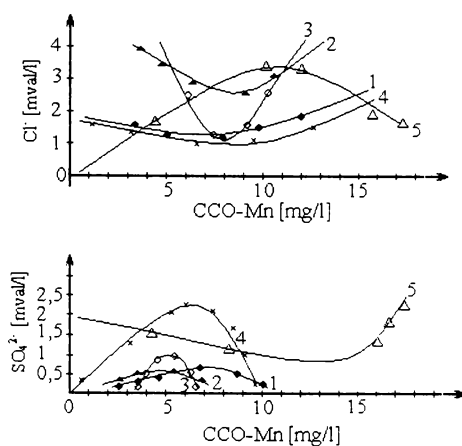


Figura 53. Variația încărcării anionice a influențului funcție de scăparea de acizi humici, de-a lungul celor 5 cicluri experimentale, pentru una din coloane [9, 10]

a)  $\text{Cl}^-$

b)  $\text{SO}_4^{2-}$

#### 4.4. Studii termodinamice privind schimbul ionic $\text{ROH-SO}_4^{2-}$

Studiile termodinamice întreprinse au avut drept scop trasarea izotermelor pentru sistemul de schimb ionic  $\text{ROH-SO}_4^{2-}$  pe cele două mase ionice luate în lucru la două temperaturi, respectiv  $5^\circ$  și  $25^\circ\text{C}$ , precum și calculul funcțiilor termodinamice proprii proceselor.

##### *A.) Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru sistemul $\text{ROH-SO}_4^{2-}$ cu participarea masei anionice WOFATIT SBW*

Izotermele de schimb ionic trasate pentru masa ionică WOFATIT SBW sunt prezentate în figura 54.

Ecuatiile celor două drepte precum și coeficienții de corelare sunt următorii:

$$c^*_{5} = 1,40 m + 0,71 \quad r = 0,999312 \quad (124)$$

$$c^*_{25} = 1,37 m + 1,01 \quad r = 0,996318 \quad (125)$$

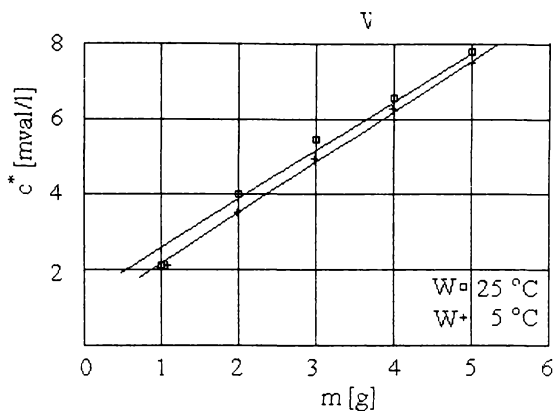


Figura 54. Izotermele de schimb ionic trasate pentru masa ionică WOFAITIT, la două temperaturi

Calculul funcțiilor termodinamice pentru acest sistem conduce la valorile:

$$\Delta H_{25}^5 = -5,65 \cdot 10^2 \text{ kJ/kmol} \quad (126)$$

$$\Delta G_5 = -1,651 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol} \quad (127)$$

$$\Delta G_{25} = -1,98 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol} \quad (128)$$

$$\Delta S_{25} = 4,75 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K} \quad (129)$$

*B.) Izotermele de schimb ionic și funcțiile termodinamice pentru sistemul ROH-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cu participarea masei anionice PUROLITE A 100*

Dreptele izoterme caracteristice schimbului anionic pe masa PUROLITE A 100 sunt prezentate în figura 55.

Ecuatiile acestora și coeficienții lor de corelare sunt:

$$c^*_5 = 0,975 m + 2,305 \quad r = 0,999645 \quad (130)$$

$$c^*_{25} = 1,340 m + 3,620 \quad r = 0,994998 \quad (131)$$

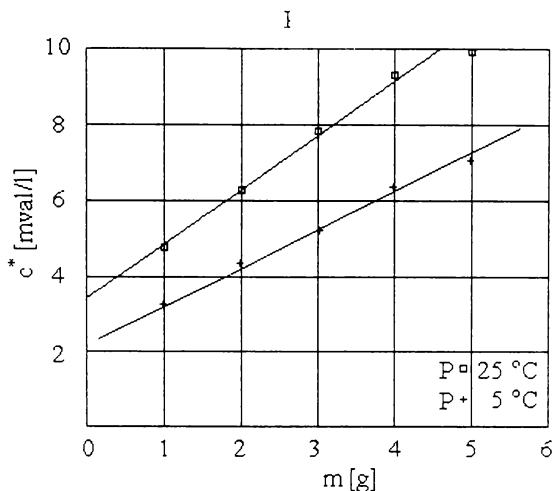


Figura 55. Izotermele de schimb ionic trasate pentru masa ionică PUROLITE A 100, la două temperaturi

Pentru acest sistem de schimb ionic valorile calculate ale funcțiilor termodinamice sunt următoarele:

$$\Delta H_{25}^{\ddagger} = -1,348 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol} \quad (132)$$

$$\Delta G_5 = -2,566 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol} \quad (133)$$

$$\Delta G_{25} = -1,636 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol} \quad (134)$$

$$\Delta S_{25} = 0,96 \cdot 10^3 \text{ J/kmol K} \quad (135)$$

*C.) Limitele termodinamice ale schimbului anionic pe masele schimbătoare de ioni WOFATIT SBW și PUROLITE A 100*

În urma studiului termodinamic întreprins se poate constata că, după valorile entalpiilor de schimb, este favorizat schimbul anionic pe masa PUROLITE A 100, fapt confirmat și de valorile entalpiilor libere la cele două temperaturi. Pentru acest sistem de schimb ionic creșterea temperaturii este defavorabilă procesului, chiar dacă valoarea entropiei la temperatura de 25°C se menține scăzută.

Creșterea temperaturii pentru sistemul cu masa anionică WOFATIT SBW nu influențează negativ procesul, cu toate că entropia cunoaște valori de cca. cinci ori mai mari decât în cazul precedent.

Ca o concluzie generală, se poate afirma că, din punct de vedere termodinamic, masa anionică PUROLITE este proprie schimbului ionic la temperaturi scăzute unde realizează capacități utile de schimb mai ridicate decât masa WOFATIT la temperatură ambiantă.

#### 4.5. Studii cinetice privind schimbul ionic ROH-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Valoarea testului întrerupt în stabilirea etapei limitative a procesului [198]

Realizarea experimentului cinetic în regim static, de amestecare, a avut în vedere trasarea curbelor proceselor de schimb anionic caracterizate termodinamic precum și calculul constantelor de viteză și a timpilor de înjumătățire.

În faza a doua a studiului s-a efectuat practic un test întrerupt cu participarea celor două mase anionice pentru elucidarea etapei limitative a procesului de schimb ionic.

##### A.) Cinetica procesului de schimb ionic ROH-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cu participarea masei anionice WOFATIT SBW

Curbele cinetice pentru procesele de schimb ionic la temperatura de 25 °C pe cele două mase anionice sunt prezentate în figura 56.

Ecuția curbei caracteristice schimbului ionic cu masa WOFATIT SBW și coeficientul de corelare al acestuia sunt:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 0,7113 + 1,5097 \ln t \quad r = 0,9961 \quad (136)$$

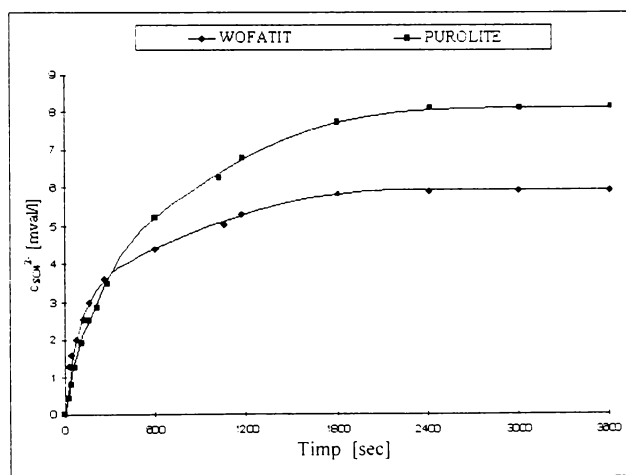


Figura 56. Curbele cinetice determinate pe cele două mase anionice la 25°C [198]

Pentru această curbă constanta de viteză și timpul de înjumătățire sunt:

$$k_{25} = 2,22442 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad t_{1/2} = 30,879 \text{ min} \quad (137)$$

*B.) Cinetica procesului de schimb ionic ROH-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cu participarea masei anionice PUROLITE A-100*

Pentru curba cinetică proprie sistemului la 25°C prezentată în figura 56, ecuația corespunzătoare și coeficientul de corelare sunt:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 0,3123 + 2,0346 \ln t \quad r = 0,98555 \quad (138)$$

Constanta de viteză și timpul de înjumătățire caracteristice au prezentat următoarele valori calculate:

$$k_{25} = 1,4726 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad t_{1/2} = 47,058 \text{ min} \quad (139)$$

*C.) Valoarea testului întrerupt pentru cinetica procesului de schimb ionic pe cele două mase anionice luate în lucru*

Curbele caracteristice testului întrerupt pentru cele două mase ionice sunt prezentate în figurile 57 și 58. Se prezintă dependența  $U = f(t)$  comparativ, pentru testul fără întrerupere (---) și testul cu întrerupere (\_\_\_), unde:

$U$  – fracția de capacitate ocupată (părți de unitate).

Ecuațiile curbelor după întrerupere și coeficienții lor de corelare au fost:

$$(c_0 - c^*)_{25}^{\text{SBW}} = 0,6985 + 1,4792 \ln t \quad r = 0,9865 \quad (140)$$

$$(c_0 - c^*)_{25}^{\text{A100}} = 0,3569 + 2,0541 \ln t \quad r = 0,97876 \quad (141)$$

Constantele de viteză ale celor două procese s-au modificat după cum urmează:

$$k_{25}^{\text{SBW}} = 1,5330 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (142)$$

$$k_{25}^{\text{A100}} = 1,46127 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (143)$$

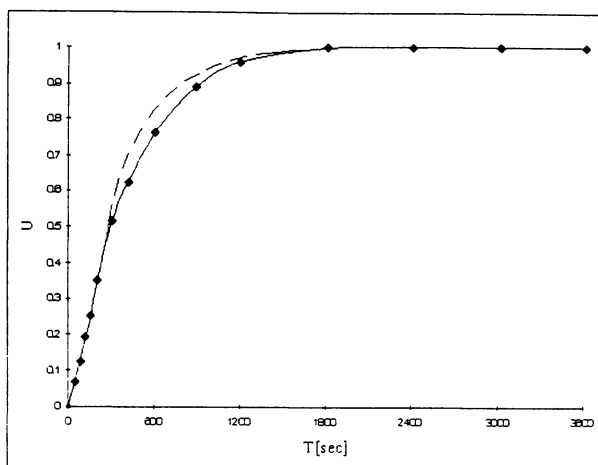


Figura 57. Curbele caracteristice pentru masa anionică WOFATIT SBW [198]

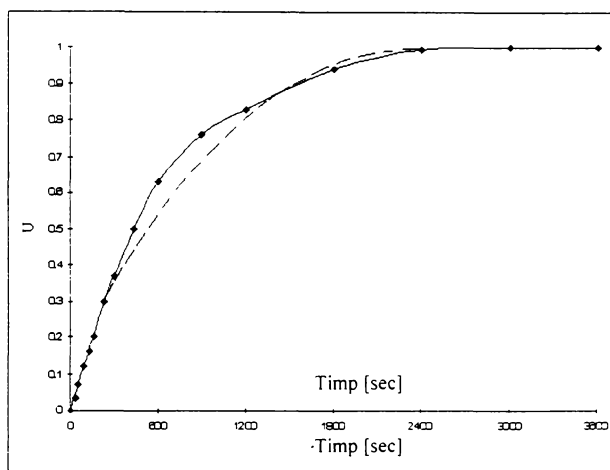


Figura 58. Curbele caracteristice pentru masa anionică PUROLITE A-100 [198]

*D.) Limitele cinetice ale proceselor de schimb ionic  $ROH-SO_4^{2-}$  pentru cele două mase anionice studiate. Stabilirea etapelor limitative ale acestor procese*

Din datele prezentate mai sus rezultă că, pentru concentrații egale ale ionului  $SO_4^{2-}$ , cinetica pe masa ionică WOFATIT este mai rapidă, ceea ce rezultă nu numai din alura curbelor, ci și din constantele de viteză și timpii de înjumătățire

calculați, chiar dacă masa ionică PUROLITE realizează capacități de schimb superioare.

Curba obținută în cazul testului întrerupt prezintă o variație semnificativă a constantei de viteză numai în cazul rășinii WOFATIT SBW, de unde se poate trage concluzia că treapta determinantă a procesului de schimb ionic este difuzia în particulă [25, 26, 198].

În ceea ce privește curba corespunzătoare a testului întrerupt pentru rășina PUROLITE, variația constantei de viteză este minimă, valoarea ei putând fi considerată practic neschimbată. Pe baza acestei constatări se poate emite concluzia că pentru acest tip de rășină etapa limitativă la schimbul ionic ROH-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> este difuzia în film [25, 198].

Concluziile formulate sunt susținute și de rezultatele obținute în cadrul studiului cinetic continuu, efectuat anterior, ca și de date din literatură pentru experimente similare care atestă faptul că fenomenul de difuzie în particulă prezintă viteze superioare difuziei în film.

## 5. PROCEDEE DE OBȚINERE A APEI DE ÎNALTĂ PURITATE PRIN SCHIMB IONIC

Procedeele de obținere a apei ultrapure cunosc o multitudine de variante și se poate afirma că funcție de salinitatea apei brute de suprafață sau de adâncime utilizate în acest scop, modul de cuplare a filtrelor ionice, precum și dispunerea barierelor pentru substanțe organice și a degazoarelor fizice sau chimice în lanțul de demineralizare avansată cunosc multiple variante. Cele mai importante dintre acestea sunt prezentate în tabelul 20 [48].

Din datele tabelate rezultă că, în condițiile în care salinitatea apei brute este tot mai ridicată, demineralizarea în vederea atingerii unei conductivități sub valoarea maximă admisă este din ce în ce mai dificilă. Astfel, pentru valori ale salinității influentului instalației de demineralizare cuprinse între 700–1000 mg/dm<sup>3</sup>, la o alcalinitate m reprezentând mai mult de 60% din salinitatea totală pot fi concepute patru variante de scheme tehnologice, după cum urmează:

a.) un filtru cationic slab acid, urmat de un filtru cationic puternic acid regenerate în contracurent, urmate de un degazor de CO<sub>2</sub> și de o treaptă anionică formată, de asemenea, dintr-un filtru echipat cu rășină slab bazică și unul cu rășină puternic bazică, regenerate tot în contracurent. Filtrul de finisare, echipat cu amestec de cationit puternic acid și anionit puternic bazic, este obligatoriu.

b.) două filtre cationice puternic acide, urmate de un degazor de CO<sub>2</sub> și de o treaptă anionică și de finisare identice cu cele descrise mai sus.

c.) o treaptă cationică similară celei descrise la varianta a.), urmată de o treaptă anionică formată dintr-un filtru slab bazic și unul puternic bazic, regenerate în echicurent. Finisarea apei demineralizate este de asemenea obligatorie.

d.) o treaptă anionică formată din două filtre puternic acide regenerate în contracurent, cuplate la o treaptă anionică compusă din filtru slab bazic și filtru puternic bazic regenerate în echicurent, urmate de finisare.

În scop didactic, a fost conceput un program original, menit să aleagă sistemele de schimb ionic cele mai propice demineralizării avansate a apei în vederea obținerii apei de înaltă puritate, funcție de salinitatea apei brute și de conductivitatea și silicea limite pentru apa demineralizată avansat.

Programul, realizat sub *Delphi-Borland 3.0*, și denumit de noi *Techno Water Design*, prezintă sub formă de mape cu figuri 62 tipuri de instalații, care pot fi apelate la introducerea datelor cuprinzând parametrii apei supuse demineralizării.



Tabelul 20. Scheme de demineralizare avansată a apei în vederea obținerii apei de înaltă puritate

Compoziția apei brute		Cond. el. sp. = 0,2 - 1,0 S / cm SiO <sub>2</sub> = 0,02 - 0,05 mg / l			
Săruri S	Alcal. m	Schema tehnologică			
mval/l mg/l	% din S	Treapta cationică	Degazor de CO <sub>2</sub>	Treapta anionică	Finisare
<2 <130	<30	C <sub>1</sub> ;C <sub>2</sub>	-	a <sub>1</sub> ;a <sub>2</sub>	-
	30-60	C <sub>1</sub>	-	a <sub>1</sub> ;a <sub>2</sub>	-
	>60	C <sub>1</sub>	-	a <sub>1</sub>	-
2-4 130-260	<30	C <sub>1</sub> ;C <sub>2</sub>	-	a <sub>2</sub> ;a <sub>3</sub>	-
	30-60	C <sub>1</sub> ;C <sub>2</sub>	D	a <sub>2</sub> ;a <sub>3</sub>	-
	>60	C <sub>1</sub> ;C <sub>2</sub>	D	a <sub>2</sub>	-
4-7 260-450	<30	C <sub>2</sub> ;C <sub>4</sub>	-	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub>	F
	30-60	C <sub>2</sub> ;C <sub>3</sub>	D	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub>	F
	>60	C <sub>3</sub>	D	a <sub>2</sub> ;a <sub>3</sub>	-
7-11 450-700	<30	C <sub>2</sub> ;C <sub>4</sub>	-	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub>	F
	30-60	C <sub>3</sub> ;C <sub>4</sub>	D	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub>	F
	>60	C <sub>3</sub>	D	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub>	F
11-16 700-1000	<30	C <sub>4</sub> recirc. 50%	D recirc. 50%	a <sub>4</sub> recirc. 50%	F
	30-60	C <sub>3</sub> ;C <sub>4</sub> recirc. 25%	D recirc. 25%	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub> recirc. 25%	F
	>60	C <sub>3</sub> ;C <sub>4</sub>	D	a <sub>4</sub> ;a <sub>3</sub>	F

**LEGENDA**

- C<sub>1</sub> - un filtru cationic puternic acid, regenerat în echicurent  
C<sub>2</sub> - un filtru cationic puternic acid, regenerat în contracurent  
C<sub>3</sub> - un filtru cationic slab acid + un filtru cationic puternic acid, regenerate în contracurent  
C<sub>4</sub> - două filtre cationice puternic acid, regenerate în contracurent  
a<sub>1</sub> - un filtru anionic puternic bazic, regenerat în echicurent  
a<sub>2</sub> - un filtru anionic puternic bazic, regenerat în contracurent  
a<sub>3</sub> - un filtru anionic slab bazic + un filtru anionic puternic bazic, regenerate în contracurent  
a<sub>4</sub> - un filtru anionic slab bazic + un filtru anionic puternic bazic, regenerate în echicurent  
F - un filtru de finisare cu pat mixt  
D - un degazor de CO<sub>2</sub>

Toate schemele tehnologice au fost astfel concepute încât instalațiile respective să atingă la ieșire parametrii apei de înaltă puritate, menționați și în tabelul 20.

## CAPITOLUL IV

### CONTRIBUȚII LA CONDIȚIONAREA APEI DE ÎNALTĂ PURITATE DE LA CUVELE DE CALMARE ȘI REFLECTOR ALE REACTOARELOR NUCLEARE CANDU(PHWR) [193, 203-206, 209]

#### 1. Generalități

Sistemele locale de denocivizare a apelor de calmare și reflector, a celor folosite la spălările maselor ionice din circuitele primare ale centralelor nucleare-electrice, sau utilizate în procedeul PUREX de separare a plutoniului sunt, în general, formate din filtre schimbătoare de ioni cu straturi suprapuse sau paturi mixte adânci [199-202].

Prezentul capitol a vizat caracterizarea din punct de vedere termodinamic și cinetic a unor tipuri de schimbători de ioni de uz nuclear în procesul reținerii ionilor de cesiu și stronțiu, precum și modelarea matematică prin metode numerice a funcționării coloanelor în cele două situații, cu scopul precizării influenței factorului dinamic al coloanei. Ca urmare a studiilor întreprinse, au fost formulate și unele concluzii originale cu caracter teoretic, al căror obiect l-a constituit încercarea de abordare unitară, pe baza unui model de simultaneitate, a aspectelor hidrodinamice și fizico-chimice care definesc procesul de schimb ionic pe coloană.

#### 2. Modul de lucru

##### 2.1. Premize experimentale

Determinările experimentale de termodinamică au avut drept obiect stabilirea măsurii în care, pentru cuvele de calmare sau reflector, reținerea exclusivă a ionilor  $\text{Cs}^+$  sau  $\text{Sr}^{2+}$  este posibilă în cazul regenerării cationice pe bază de acid clorhidric de înaltă puritate, precum și determinarea condițiilor de exploatare, atât în cazul menționat, cât și în ciclul Na-cationic a două mase schimbătoare de ioni, PUROLITE C 100 și C 100 E, utilizate adesea în aplicații speciale [46].

Pentru fiecare dintre cele două sisteme de schimb ionic s-au trasat câte cinci izoterme, atât la reținerea  $\text{Cs}^+$ , cât și la reținerea  $\text{Sr}^{2+}$ , la temperaturi cuprinse între 3-80°C, timpul de contact cu soluția fiind de 24 h, sub agitare intermitentă, prin metoda bottle-point. Raportarea capacității de schimb s-a făcut la cantități de schimbător masă uscată, iar concentrațiile soluțiilor de lucru au fost de 12 mval/dm<sup>3</sup> [203, 204].

Teste de selectivitate au fost întreprinse ulterior pe cele două mase cationice, dar și pe cationitul de uz nuclear PUROLITE NRW 160, destinat special

reținerii cesiului, ca și pe PUROLITE S 960, chelatizat, specific reținerii stronțului [46, 192, 193, 205].

Practic, s-a lucrat la rapoarte molare Cs:Sr de 1:1, 1:2, 2:1, în aceleași condiții experimentale, la temperatura de 25°C.

Determinările de cinetică ce vor fi prezentate au urmărit stabilirea ecuațiilor curbilor de epuizare și a coeficienților de corelare ai acestora, constantele de viteză și timpii de înjumătățire pentru cele patru sorturi de schimbători de ioni. S-a lucrat la două temperaturi, 25°C și 60°C, temperatura fiind limitată superior de evaporarea soluției, generatoare de erori chiar și în sisteme etanșe.

Determinările experimentale s-au efectuat în vase termostatare, conținând volume exact măsurate de soluții de concentrație precisă ( $12 \text{ mval/dm}^3$ ) în care s-au imersat sub agitare continuă mase cunoscute de schimbători de ioni, ale căror valori au fost corectate, ca de fiecare dată cu umiditatea. Schimbătorii de ioni au fost regenerați și spălați în condiții standard [205].

Verificarea modelului matematic propus, bazat pe legea a doua a lui Fick modificată [198], s-a efectuat în regim dinamic pe coloană, atât la reținerea ionilor  $\text{Cs}^+$ , cât și a ionilor  $\text{Sr}^{2+}$ , la trei concentrații ale influențelor, respectiv 5, 10, 15  $\text{mval/dm}^3$ , astfel alese încât scăparea să apară cât mai timpuriu.

Testarea termodinamică a unor sorturi de zeoliți naturali, provenite din zăcămintul de la Bârsana, ca atare, sau complexate prin diferite tratamente specifice cu acid nitrilo-triacetic (complexon I), acid etilen-diamino-tetraacetic (complexon III) și acizi humici a avut în vedere creșterea capacității utile de schimb a zeoliților la reținerea ionului de Sr din soluții apoase [206].

Adsorbția agenților complexanți pe suprafața tufului vulcanic a fost urmărită prin construirea izotermelor care, ca și în cazurile precedente, s-au realizat în regim static, prin aceeași metodă bottle-point.

## 2.2. Metode analitice de determinare a concentrațiilor [10, 192]

Concentrațiile inițiale și finale ale ionilor  $\text{Cs}^+$  și  $\text{Sr}^{2+}$  prezenți în probele supuse testelor termodinamice și cinetice au fost determinate prin metoda spectrelor de emisie AAS [192].

Concentrațiile de echilibru ale soluțiilor de complexon au fost determinate titrimetric, utilizând soluție de clorură de calciu cu factor cunoscut, iar cea de acizi humici prin metoda originală prezentată anterior [10, 13, 185, 186, 206].

Toate studiile de termodinamică și cinetică întreprinse, precum și cele vizând verificarea modelului matematic propus, au avut în vedere utilizarea de izotopi stabili ai celor două elemente supuse schimbului ionic.

### 3. Studii termodinamice [193, 204]

#### 3.1. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a cesiului în ciclu Na-cationic.

Izotermele de schimb ionic la reținerea cesiului în ciclu Na-cationic sunt prezentate în figura 59.

Ecuatiile acestor izoterme și coeficienții de corelare ai dreptelor sunt:

$$(c_0 - c^*)_3 = 1,9339m + 0,8202 \quad r = 0,98721 \quad (144)$$

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,9068m + 1,1070 \quad r = 0,99355 \quad (145)$$

$$(c_0 - c^*)_{40} = 1,6076m + 0,9710 \quad r = 0,97219 \quad (146)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 2,0357m + 0,7372 \quad r = 0,97337 \quad (147)$$

$$(c_0 - c^*)_{80} = 1,4039m + 1,2203 \quad r = 0,99164 \quad (148)$$

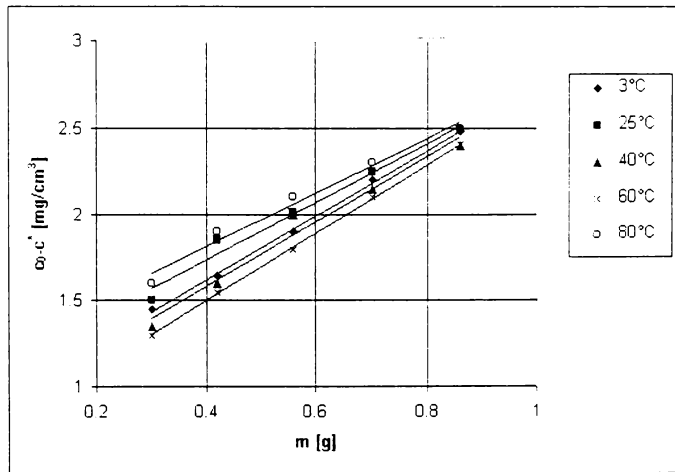


Figura 59. Izoterme la reținerea  $\text{Cs}^-$  în ciclu Na-cationic, la diferite temperaturi de lucru [193]

#### 3.2. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a cesiului în ciclu H-cationic.

Ecuatiile izotermelor de schimb ionic prezentate în figura 60 și coeficienții de corelare ai acestora sunt:

$$(c_0 - c^*)_3 = 3,9912m + 1,0315 \quad r = 0,96570 \quad (149)$$

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,9068m + 0,2011 \quad r = 0,98632 \quad (150)$$

$$(c_0 - c^*)_{40} = 2,0927m + 0,2853 \quad r = 0,94119 \quad (151)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 3,8939m + 0,5250 \quad r = 0,97337 \quad (152)$$

$$(c_0 - c^*)_{80} = 3,6800m + 1,9801 \quad r = 0,98019 \quad (153)$$

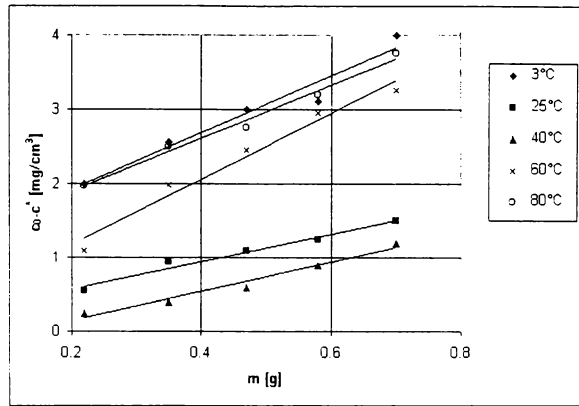


Figura 60 Izoterme la reținerea  $\text{Cs}^+$  în ciclu H-cationic la diferite temperaturi de lucru [193]

### 3.3. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a stronțului în ciclu Na-cationic.

Pentru acest sistem de schimb ionic, s-au obținut izotermele prezentate în

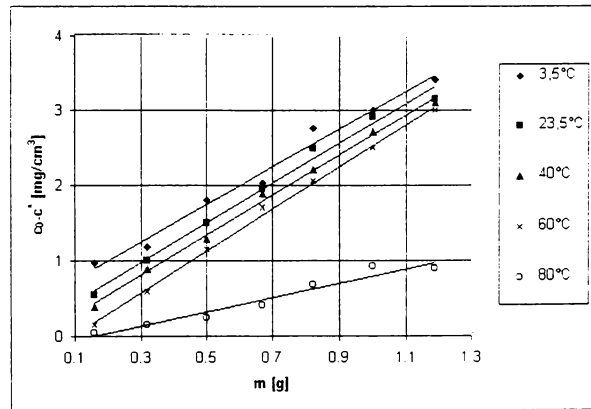


Figura 61 Izoterme la reținerea  $\text{Sr}^{2+}$  în ciclu Na-cationic la diferite temperaturi de lucru [193]

figura 61. ale căror ecuații și coeficienți de corelare sunt:

$$(c_0 - c^*)_3 = 1,6852m + 0,3305 \quad r = 0,99215 \quad (154)$$

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,8421m + 0,5831 \quad r = 0,99490 \quad (155)$$

$$(c_0 - c^*)_{40} = 1,3540m + 0,8175 \quad r = 0,99012 \quad (156)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,9510m + 0,7823 \quad r = 0,98815 \quad (157)$$

$$(c_0 - c^*)_{80} = 1,4825m + 1,2545 \quad r = 0,98253 \quad (158)$$

### 3.4. Izotermele de schimb ionic pentru procesul de reținere a stronțului în ciclul H-cationic

Izotermele de schimb ionic proprii acestui proces sunt prezentate în figura 62. Ecuțiile dreptelor și coeficienții de corelare ai acestora au următoarele valori:

$$(c_0 - c^*)_3 = 1,9454m + 0,5421 \quad r = 0,99723 \quad (159)$$

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,6521m + 0,7190 \quad r = 0,98818 \quad (160)$$

$$(c_0 - c^*)_{40} = 1,7523m + 0,9135 \quad r = 0,99321 \quad (161)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 2,4237m + 0,6832 \quad r = 0,98251 \quad (162)$$

$$(c_0 - c^*)_{80} = 1,8778m + 0,2577 \quad r = 0,97983 \quad (163)$$

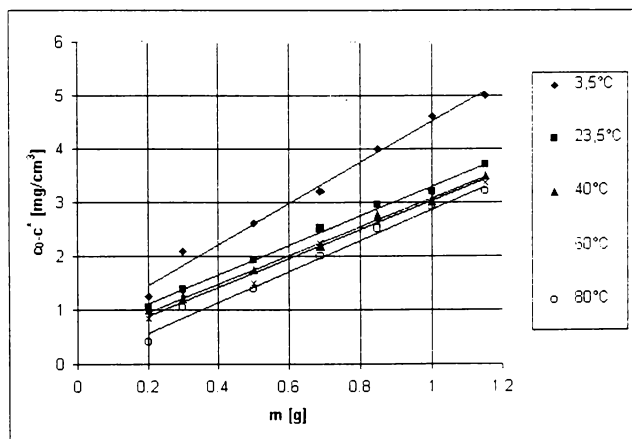


Figura 62. Izoterme la reținerea Sr<sup>2+</sup> în ciclul H-cationic la diferite temperaturi de lucru [193]

### 3.5. Limitele termodinamice ale proceselor de reținere a ionilor $\text{Cs}^+$ și $\text{Sr}^{2+}$ pe mase cationice puternic acide

Valorile coeficienților de corelare ai dreptelor de echilibru la temperatură constantă se înrăutățesc odată cu creșterea temperaturii, ceea ce demonstrează diminuarea procesului de schimb ionic în toate variantele.

Variațiile funcțiilor termodinamice pentru sistemele de echilibru care implică participarea cesiului sunt redată în figurile 63-65.

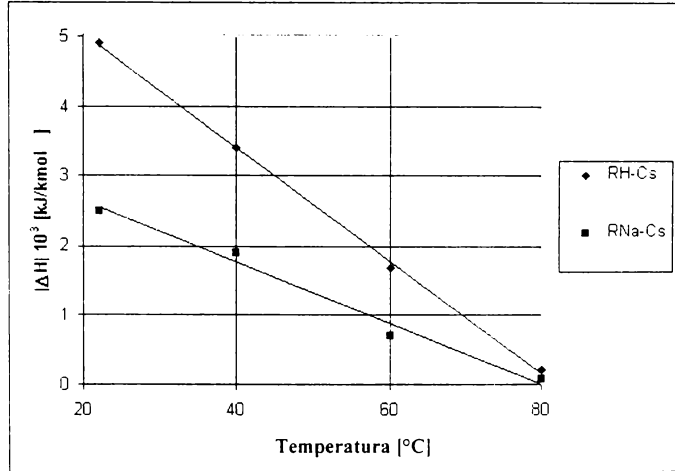


Figura 63. Variația entalpiei de reacție pentru cele două sisteme de schimb ionic cu participarea cesiului

Din datele prezentate se poate trage concluzia că procesul de schimb ionic se desfășoară spontan, dar tinde să devină tot mai puțin intens la temperaturi ridicate, subliniind concluzia avansată anterior.

Constatarea este susținută de variațiile entropiei și ale entalpiei libere care tind spre valori tot mai mari, entalpia de schimb micșorându-se corespunzător. Deci, creșterea agitației termice, discretizată ca valoare a entropiei, nu favorizează procesul de schimb ionic în nici una din variantele abordate, dar acest lucru nu contravine teoriei [184, 203, 204].

Comparând parametrii celor două sisteme de schimb ionic, procesul  $\text{Cs}^- - \text{H}^-$  se desfășoară în condiții mai bune decât cel dintre  $\text{Cs}^-$  și  $\text{Na}^+$ , deoarece masele atomice sunt mult diferite în primul caz și diferența de mobilitate a ionilor este sensibil mai ridicată, aspect subliniat și de studiul cinetic întreprins ulterior.

Trebuie însă arătat faptul că, pentru schimbul ionic  $\text{Cs}^- - \text{Na}^-$  ridicarea temperaturii conduce la o certă îmbunătățire a parametrilor termodinamici, mobilități superioare obținându-se pentru o mișcare browniană intensă, datorită volumului și masei ionului  $\text{Na}^+$ , mult mai mare decât în celălalt caz.

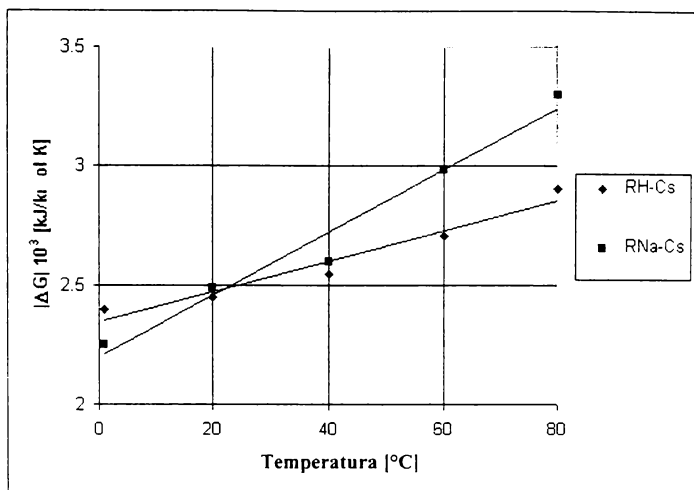


Figura 64. Variația entalpiei libere pentru cele două sisteme de schimb ionic cu participarea cesiului

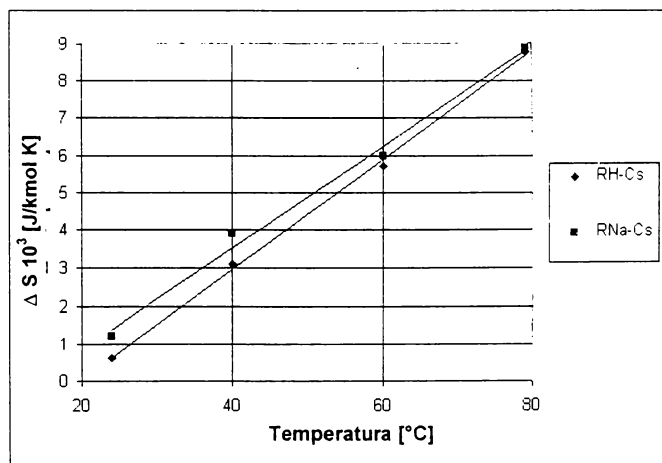


Figura 65. Variația entropiei pentru cele două sisteme de schimb ionic cu participarea cesiului

Variațiile funcțiilor termodinamice care au implicat reținerea stronțului prin schimb ionic sunt prezentate în figurile 66-68.



În acest caz, variația entalpiei libere pentru procesul  $\text{Sr}^{2+}-2\text{Na}^+$  este mai accentuată decât în cazul  $\text{Sr}^{2+}-2\text{H}^+$ , în timp ce variația entalpiei de reacție se manifestă mai discret. Valorile proprii ale entalpiei libere relevă legături R-H, R-Na, 2R-Sr de același ordin de mărime cu legătura ionică, constatare valabilă și în cazul participării cesiului [190, 210].

Scăderea entropiei pentru fiecare caz în parte, demonstrează că ridicarea temperaturii constituie totuși un impediment major pentru fenomen, limitând practic capacitățile de schimb ale rășinilor.

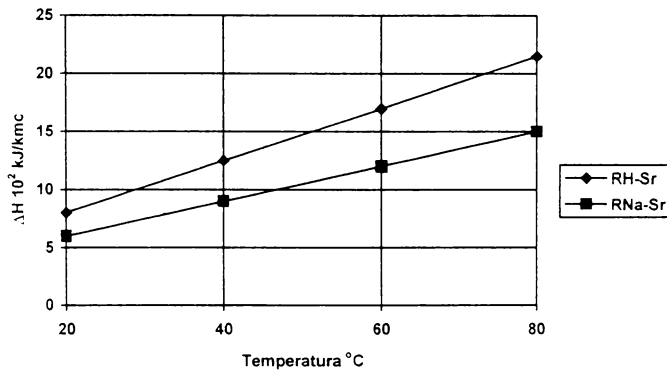


Figura 66. Variația entalpiei de reacție pentru cele două sisteme de schimb ionic cu participarea stronțului

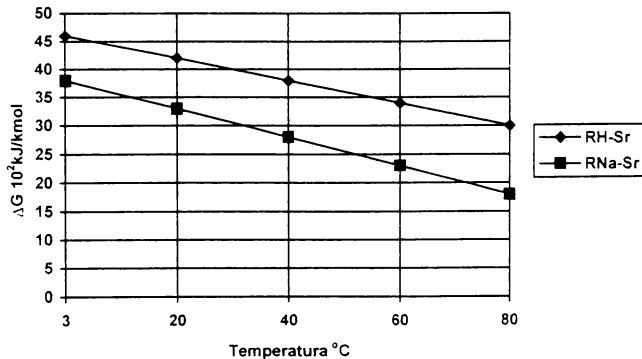


Figura 67. Variația entalpiei libere pentru cele două sisteme de schimb ionic cu participarea stronțului

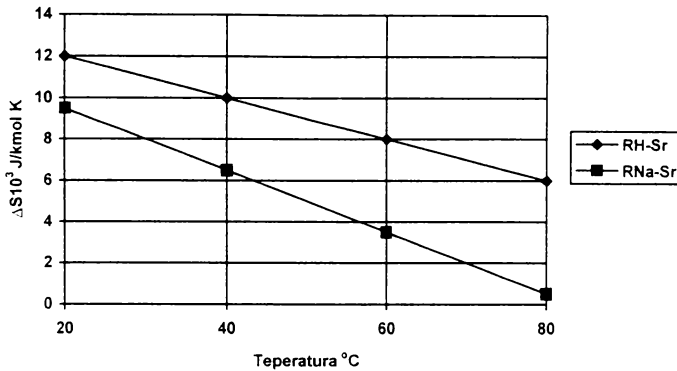


Figura 68. Variația entropiei pentru cele două sisteme de schimb ionic cu participarea stronțului

### 3.6. Teste de selectivitate la reținerea ionilor $\text{Cs}^+$ și $\text{Sr}^{2+}$ din soluții binare

La raporturile molare precizate anterior, au fost întreprinse teste de selectivitate pe cele două mase cationice PUROLITE, respectiv C 100 și C 100 E, dar și pe produse speciale ale aceleași firme, adică NRW 160, destinat reținerii cesiului și S 960 chelatizat, specific reținerii stronțului.

La 25°C, valorile coeficienților de selectivitate [3, 26], calculate din datele experimentale pentru cationii regenerați în ciclu H, au fost următoarele:

PUROLITE C 100	$\alpha_{\text{Cs}/\text{H}} = 1.66251$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{H}} = 1.53227$	(164)
PUROLITE C 100 E	$\alpha_{\text{Cs}/\text{H}} = 1.63323$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{H}} = 1.54235$	(165)
PUROLITE NRW 160	$\alpha_{\text{Cs}/\text{H}} = 2.76327$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{H}} = 1.01033$	(166)
PUROLITE S 960	$\alpha_{\text{Cs}/\text{H}} = 0.92213$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{H}} = 0.98981$	(167)

iar în ciclu Na-cationic:

PUROLITE C 100	$\alpha_{\text{Cs}/\text{Cl}} = 1.85551$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{Cl}} = 1.73727$	(168)
PUROLITE C 100 E	$\alpha_{\text{Cs}/\text{Cl}} = 1.83225$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{Cl}} = 1.64637$	(169)
PUROLITE NRW 160	$\alpha_{\text{Cs}/\text{Cl}} = 3.36427$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{Cl}} = 0.91133$	(170)
PUROLITE S 960	$\alpha_{\text{Cs}/\text{Cl}} = 0.83321$	$\alpha_{\text{Sr}/\text{Cl}} = 0.99817$	(171)

Rezultatele obținute au pus în evidență coeficienți de selectivitate egali pentru ambii cationi, la utilizarea schimbătorilor din grupa C și o afinitate mai mare pentru  $\text{Cs}^+$ , în cazul NRW 160, care însă reține într-o măsură acceptabilă și  $\text{Sr}^{2+}$ .

Masa cationică S 960 chelatizată nu a manifestat, în condițiile experimentale abordate, selectivitate specifică pentru  $\text{Sr}^{2+}$ , iar capacitatea sa de schimb s-a dovedit mai scăzută decât a celorlalte trei produse PUROLITE.

## 4. Studii cinetice [205]

### 4.1. Cinetica procesului de reținere a cesiului în ciclu H-cationic

Ecuatiile curbelor cinetice (figurile 69 și 70) pentru cele două temperaturi experimentale, 25° și 60°C, precum și coeficienții lor de corelare, sunt:

- pentru schimbătorul de ioni C100 E:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,1321 \text{ m}^{0,059} \quad r = 0,954261 \quad (172)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,1453 \text{ m}^{0,1073} \quad r = 0,982927 \quad (173)$$

iar constantele de viteză și timpii de înjumătățire au valorile:

$$k_{25} = 5,827 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 118,929 \text{ min} \quad (174)$$

$$k_{60} = 6,984 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 99,226 \text{ min} \quad (175)$$

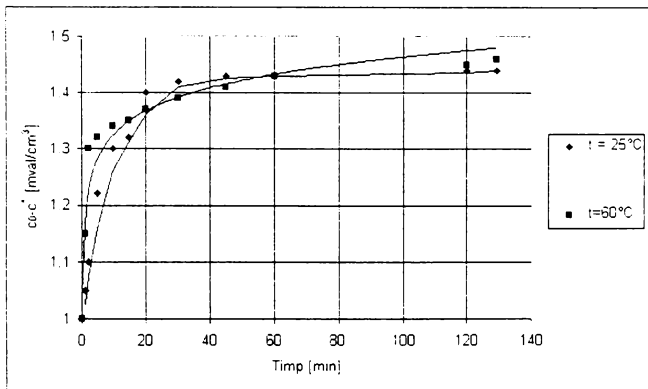


Figura69. Curbele cinetice la reținerea Cs<sup>-</sup> pe schimbătorul de cationi PUROLITE C 100 E [205]

- pentru schimbătorul NRW160, cationit cu selectivitate pentru Cs<sup>-</sup>:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,1822 \text{ m}^{0,1114} \quad r = 0,992425 \quad (176)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,1763 \text{ m}^{0,088} \quad r = 0,99021 \quad (177)$$

cu constantele și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 7,003 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 97,775 \text{ min} \quad (178)$$

$$k_{60} = 7,255 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 94,312 \text{ min} \quad (179)$$

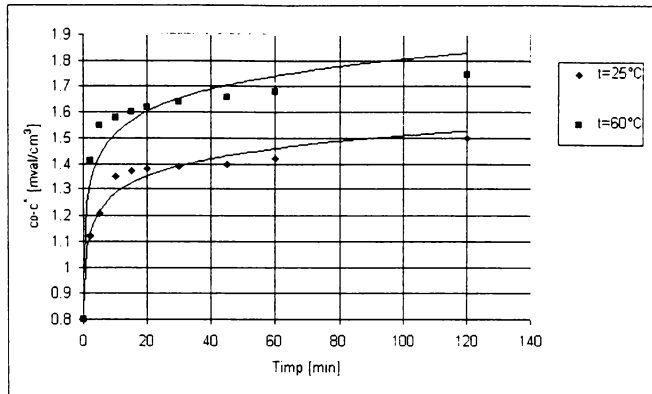


Figura 70. Curbele cinetice la reținerea  $Cs^+$  pe schimbătorul de cationi PUROLITE NRW 160 [205]

#### 4.2. Cinetica reținerii cesiului în ciclul Na-cationic

Ecuțiile curbelor cinetice (figurile 71 și 72) și coeficienții de corelare ale acestora sunt:

- pentru schimbătorul de ioni C100 E:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,1852 m^{0,0459} \quad r = 0,920729 \quad (180)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,2934 m^{0,0223} \quad r = 0,967481 \quad (181)$$

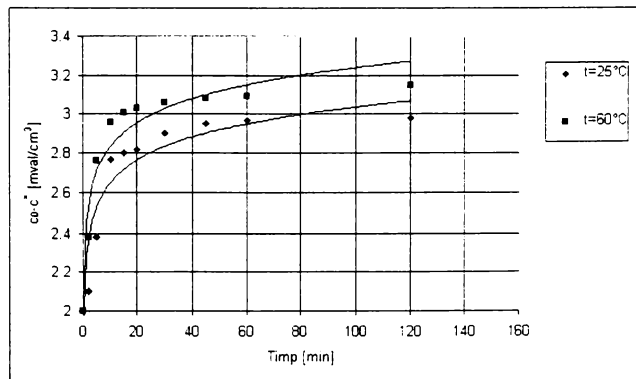


Figura 71. Curbele cinetice la reținerea  $Cs^+$  pe schimbătorul de cationi PUROLITE C 100 E [205]

cu constantele și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 5,321 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 130,238 \text{ min} \quad (182)$$

$$k_{60} = 3,211 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 212,706 \text{ min} \quad (183)$$

- pentru ionitul NRW160:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,2145 \text{ m}^{0,0212} \quad r = 0,98849 \quad (184)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,383 \text{ m}^{0,0114} \quad r = 0,99929 \quad (185)$$

iar constantele și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 4,266 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 162,445 \text{ min} \quad (186)$$

$$k_{60} = 3,085 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 224,606 \text{ min} \quad (187)$$

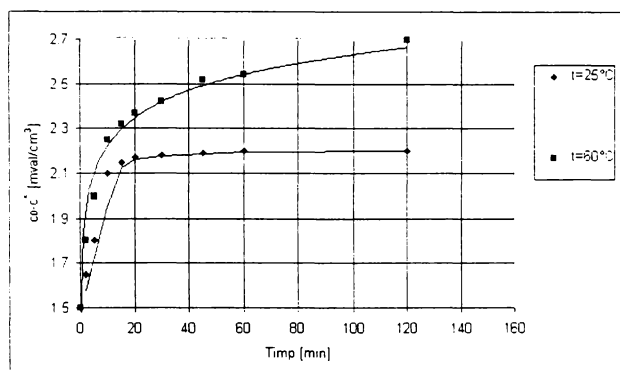


Figura 72. Curbele cinetice la reținerea  $\text{Cs}^-$  pe schimbătorul de cationi PUROLITE NRW 160 [205]

### 4.3. Cinetica reținerii stronțului în ciclu H-cationic

Pentru sistemul de schimb ionic 2RH- $\text{Sr}^{2+}$  pe schimbătorul C100 E (figurile 73 și 74):

$$(c_0 - c^*)_{25} = 2,2792 \text{ m}^{0,0644} \quad r = 0,928842 \quad (188)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 2,6631 \text{ m}^{0,0416} \quad r = 0,966387 \quad (189)$$

iar constantele de viteză și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 14,073 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 49,243 \text{ min} \quad (190)$$

$$k_{60} = 16,247 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 42,654 \text{ min} \quad (191)$$

Pentru același sistem utilizând schimbătorul S 960, specific reținerii stronțului:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 2,889 m^{0.0312} \quad r = 0,98876 \quad (192)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,922 m^{0.0288} \quad r = 0,99432 \quad (193)$$

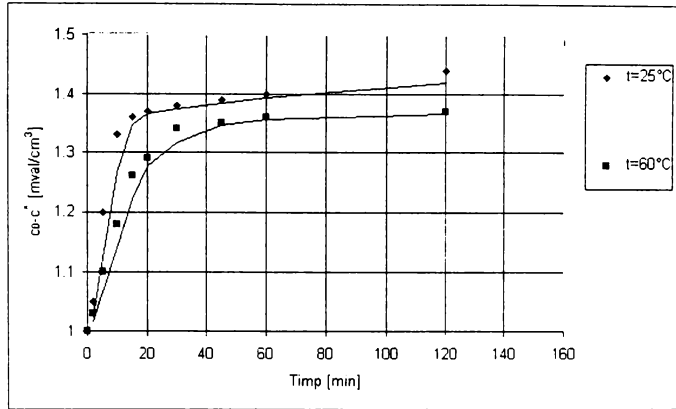


Figura 73. Curbele cinetice la reținerea  $Sr^{2+}$  pe schimbătorul de cationi PUROLITE C 100 E [205]

cu constantele de viteză și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 15,488 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 44,265 \text{ min} \quad (194)$$

$$k_{60} = 18,886 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 39,661 \text{ min} \quad (195)$$

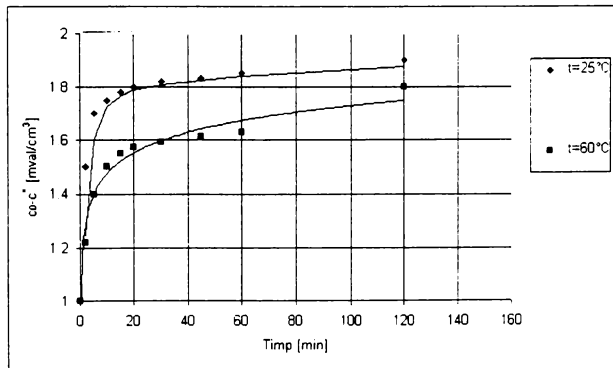


Figura 74. Curbele cinetice la reținerea  $Sr^{2+}$  pe schimbătorul de cationi chelatizat PUROLITE S 960 [205]

#### 4.4. Cinetica reținerii stronțului în ciclu Na-cationic

Curbele cinetice, realizate în condiții similare celor precizate și în cazul cesiului (figurile 75 și 76), au fost următoarele:

- pentru sistemul de schimb ionic 2RNa-Sr<sup>2+</sup> pe schimbătorul C 100 E:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,7817 \text{ m}^{0,0512} \quad r = 0,903362 \quad (196)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,8381 \text{ m}^{0,0808} \quad r = 0,980047 \quad (197)$$

iar constantele de viteză și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 8,654 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 80,078 \text{ min} \quad (198)$$

$$k_{60} = 11,524 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 60,133 \text{ min} \quad (199)$$

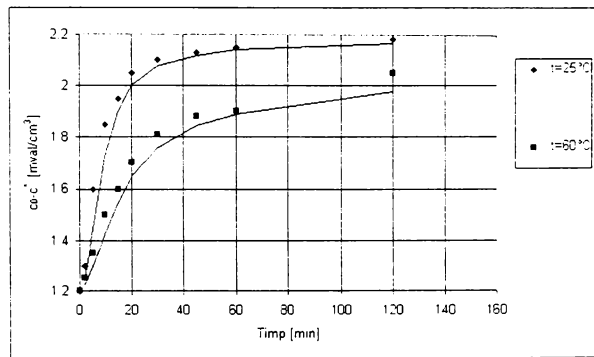


Figura 75. Curbele cinetice la reținerea Sr<sup>2+</sup> pe schimbătorul de cationi PUROLITE C 100 E [205]

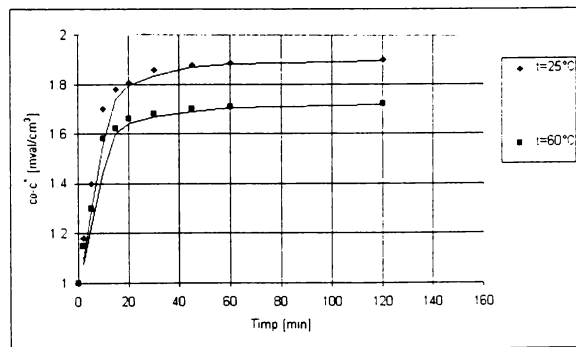


Figura 76. Curbele cinetice la reținerea Sr<sup>2+</sup> pe schimbătorul de cationi chelataz PUROLITE S 960 [205]

- pentru același sistem utilizând schimbătorul S 960, specific reținerii stronțului:

$$(c_0 - c^*)_{25} = 1,886 m^{0.0824} \quad r = 0,99013 \quad (200)$$

$$(c_0 - c^*)_{60} = 1,9243 m^{0.0891} \quad r = 0,99222 \quad (201)$$

cu constantele de viteză și timpii de înjumătățire:

$$k_{25} = 9,228 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{25} = 74,826 \text{ min} \quad (202)$$

$$k_{60} = 12,661 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad t_{1/2}^{60} = 56,821 \text{ min} \quad (203)$$

#### 4.5. Limitele cinetice ale proceselor de reținere a ionilor de $\text{Cs}^+$ și $\text{Sr}^{2+}$ în ciclul H-cationic, respectiv Na-cationic

Din coeficienții de corelare ai ecuațiilor cinetice prezentate, ca și din calculul constantelor de viteză și al timpilor de înjumătățire, rezultă că din punct de vedere cinetic schimbul ionic  $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$  se desfășoară în condiții mai bune, chiar dacă viteza celuilalt proces este mai mare.

În principiu, fenomenul poate fi pus pe seama diferențelor de viteze înregistrate la transportul ionilor la interfața solid-lichid, ca și la transferul efectiv al sarcinilor. Diferențele date de aceste aspecte intime ale procesului de schimb ionic par a avea ca efect macroscopic indici superiori ai schimbului ionic cu sodiul.

Curbele cinetice, realizate în condiții similare celor precizate în cazul cesiului, indică o viteză de reacție superioară pentru schimbul  $2\text{RH} - \text{Sr}^{2+}$ . toate celelate concluzii și comentarii stabilite rămânând valabile.

Comparând indicii de cinetică obținuți pe sorturile de schimbători luate în studiu, rezultă cu claritate că ionii specifici reținerii  $\text{Cs}^+$ , respectiv  $\text{Sr}^{2+}$  realizează viteze de schimb superioare celor de uz general în aplicațiile speciale din gama C 100.

Astfel, deși condițiile termodinamice și de selectivitate la reținerea stronțului pe sortul de ionit S 960 sunt inferioare ionilor din categoria C 100, cinetica procesului îl recomandă pentru utilizarea în sistemele de recirculare și condiționare a apelor din cuvele de calmare.

Studiul termodinamic, de selectivitate și cinetic întreprins recomandă deci, din punct de vedere tehnologic, echiparea filtrelor de decontaminare a apelor cu conținut de cesiu și stronțiu fie cu masă cationică puternic acidă NRW 160, fie cu paturi mixte adânci, realizate prin amestecarea acestora cu sortul S 960 în proporțiile rezultate din balanța ionică și de radioactivitate a apei.



## 5. MODELAREA NUMERICĂ ÎN REGIM DINAMIC PE COLOANĂ A REȚINERII PRINCIPALILOR CONTAMINANȚI, UTILIZÂND IZOTOPI STABILI AI ACESTORA. ECUAȚIA LUI FICK MODIFICATĂ ȘI GENERALIZAREA EI PENTRU SCHIMBUL IONIC NESELECTIV

### 5.1. Aspecte teoretice. Principiile modelării numerice.

Tratarea teoretică a problemei s-a abordat pe baza ecuației lui Fick [3, 25] modificate de noi sub forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + G(c) \quad (204)$$

relație care exprimă matematic variația concentrației  $c$ , în timpul  $t$ , într-un punct de coordonate spațio-temporale  $(x, t)$ .

Integrarea relației (204) conduce la soluții analitice exacte, dar impune anumite condiții inițiale și la limită [207-212] care, adeseori, pot fi diferite de condițiile impuse de soluționarea unor ecuații diferențiale similare, fără semnificație fizico-chimică. În astfel de situații, metodele numerice de integrare conduc relativ ușor, la modele reproductibile experimental cu rezultate satisfăcătoare.

Fie deci funcția  $f(x, y)$ , unde  $x$  este definit în intervalul  $[a, b]$ , iar  $y$  în intervalul  $[c, d]$ , pentru care se divid intervalele astfel [212]:

$$\begin{aligned} - [a, b] \text{ în } n \text{ subintervale de valoare: } & h = (b - a)/n \\ - [c, d] \text{ în } m \text{ subintervale de valoare: } & p = (d - c)/m \end{aligned}$$

Reprezentând schematic domeniile de variație ale variabilelor  $x$ ,  $y$  și ale funcției  $f$ , se obține configurația din figura 77, de unde se deduc valorile funcției  $f(x, y)$  într-un punct ca valori medii ale punctelor învecinate pe domeniul de variație al variabilei de referință [210].

Din evaluarea derivatelor parțiale într-un nod  $(i, j)$  prin diferențe finite centrale, rezultă:

$$2h \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{i,j} = f_{i+1,j} - f_{i-1,j} + 2\varepsilon_{1x} \quad (205)$$

$$2p \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{i,j} = f_{i,j+1} - f_{i,j-1} + 2\varepsilon_{1y} \quad (206)$$

unde  $\varepsilon_{1x}$  și  $\varepsilon_{1y}$  sunt erorile pe direcția  $x$ , respectiv  $y$ .

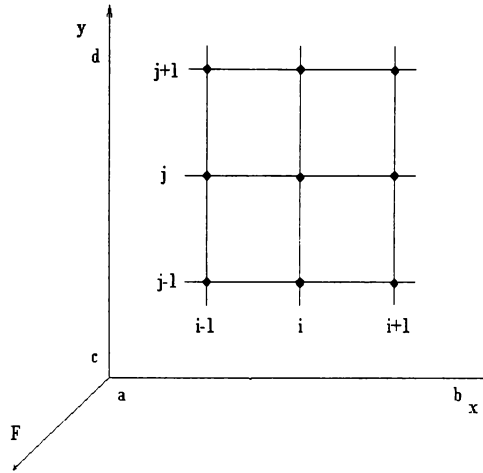


Figura 77. Reprezentarea schematică a domeniului de variație a funcției

Exprimarea derivatelor parțiale de ordin I într-un nod  $(i, j)$  prin diferențe finite progresive se face în baza relațiilor:

$$h \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{i,j} = f_{i+1,j} - f_{i,j} + \varepsilon_{1x} \quad (207)$$

$$h \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{i,j} = f_{i,j+1} - f_{i,j} + \varepsilon_{1y} \quad (208)$$

unde  $\varepsilon_{1x}$  și  $\varepsilon_{1y}$  sunt erorile pe direcția x, respectiv y, ca mai sus.

Derivatele parțiale de ordin I într-un nod  $(i, j)$  prin diferențe finite regresive se calculează:

$$h \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{i,j} = f_{i,j} - f_{i-1,j} + \varepsilon_{1x} \quad (209)$$

$$h \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{i,j} = f_{i,j} - f_{i,j-1} + \varepsilon_{1y} \quad (210)$$

unde  $\varepsilon_{1x}$  și  $\varepsilon_{1y}$  sunt erorile pe direcția x, respectiv y.

Derivatele parțiale de ordin II într-un nod  $i, j$  prin diferențe finite centrale se exprimă conform relației:

$$h^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{i,j} = f_{i+1,j} - 2f_{i,j} + f_{i-1,j} + \varepsilon_{2x} \quad (211)$$

$$p^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_{i,j} = f_{i,j-1} - 2f_{i,j} + f_{i,j+1} + \varepsilon_{2y} \quad (212)$$

unde  $\varepsilon_{2x}$  și  $\varepsilon_{2y}$  sunt erorile pe direcția x, respectiv y.

Derivatele parțiale de ordin II într-un nod i, j prin diferențe finite progresive se calculează cu ajutorul relației:

$$h^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{i,j} = f_{i+2,j} - 2f_{i+1,j} + f_{i,j} + \varepsilon_{2x} \quad (213)$$

$$p^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_{i,j} = f_{i,j-2} - 2f_{i,j-1} + f_{i,j} + \varepsilon_{2y} \quad (214)$$

unde  $\varepsilon_{2x}$  și  $\varepsilon_{2y}$  sunt erorile pe direcția x, respectiv y.

Exprimarea derivatelor parțiale de ordin II într-un nod (i, j) prin diferențe finite regresive se face conform relației:

$$h^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{i,j} = f_{i,j} - 2f_{i-1,j} + f_{i-2,j} + \varepsilon_{2x} \quad (215)$$

$$p^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_{i,j} = f_{i,j} - 2f_{i,j-1} + f_{i,j-2} + \varepsilon_{2y} \quad (216)$$

unde  $\varepsilon_{2x}$  și  $\varepsilon_{2y}$  sunt erorile pe direcția x, respectiv y.

## 5.2. Modul de lucru

Pentru cazul particular al reținerii ionilor de stronțiu și cesiu în regim dinamic, pe coloană, instalația experimentală este redată în figura 78.

Instalația experimentală a fost formată din trei coloane identice, în care straturile de schimbător de ioni au fost dispuse prin multiplicarea lungimii primului; 2·l în cea de-a doua coloană, 3·l în cea de-a treia coloană (l fiind, în mod evident, lungimea stratului de schimbător de ioni din prima coloană), astfel încât lungimea totală a stratului de schimbător percolat de soluție să fie 6·l. Masa ionică utilizată a fost PUROLITE C 100 E.

Instalația a fost concepută astfel pentru a simula funcționarea unei coloane de schimbător de lungime 6·l, fracționarea stratului în trei coloane fiind necesară pentru a facilita recoltarea probelor. De altfel, după cum se va vedea în continuare, reprezentările grafice date de model tratează unitar coloana, abaterile de la acesta

fiind însă calculate pentru cele trei secțiuni la nivelul cărora s-a determinat scăparea ionică.

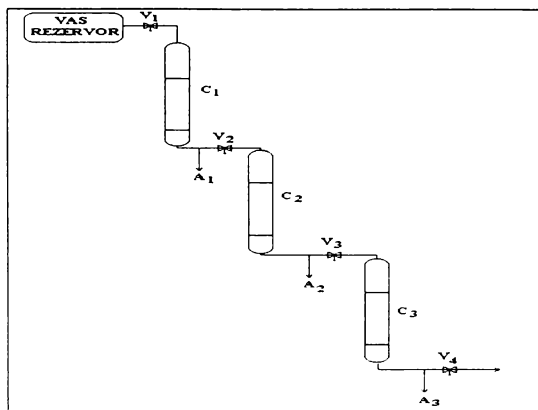


Figura 78. Instalația experimentală

### 5.3. Realizarea practică a simulării numerice

Metoda care a stat la baza soluționării numerice a problemei de modelare propuse este metoda evaluării transferului unidirecțional de căldură pe baza diferențelor finite, adaptat pentru transferul masic [210, 211].

Pentru aceasta, se înlocuiesc derivatele parțiale cu cele totale, explicitând termenii ecuației după cum urmează:

- termenul  $\frac{dc}{dt}$  devine:

$$\frac{dc}{dt}_{i,j} = \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j-1}}{2p} \quad (217)$$

unde p este valoarea pasului pe axa timpului.

- termenul  $\frac{d^2c}{dx^2}$  devine:

$$\frac{d^2c}{dx^2}_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - 2 \cdot c_{i,j} + c_{i-1,j}}{h^2} \quad (218)$$

unde h este pasul pe axa x a spațiului.

Reproducând ecuația (218) prin termenii definiți pe baza relațiilor (217) și (218) se obține:

$$\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j-1}}{2p} = D \frac{c_{i+1,j} - 2 \cdot c_{i,j} + c_{i-1,j}}{h^2} \quad (219)$$

Ținând cont de modificarea legii lui Fick prin atașarea funcției  $G(c)$ , relația (219) devine:

$$\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j-1}}{2p} = D \frac{c_{i+1,j} - 2 \cdot c_{i,j} + c_{i-1,j}}{h^2} + c_i \quad (220)$$

unde  $c_i$  este concentrația locală în punctul  $i$ .

#### 5.4. Descrierea programului de simulare

Programul pentru rezolvarea ecuației Fick modificate, prin metoda diferențelor finite, a fost realizat în Turbo Pascal și a avut ca pași de integrare pe axele de timp și spațiu următoarele valori:

- pasul de integrare pe axa timpului  $h = 1s$
- pasul de integrare pe axa spațiului  $p = 0.001m$

Programul a fost conceput astfel încât valorile numerice obținute să fie reprezentate grafic pe măsura determinării lor prin calcul [211].

Variația concentrației  $Sr^{2+}$  în timp de-a lungul celor trei coloane experimentale este redată în figura 79. Valorile obținute sunt în bună concordanță cu modelul real, fapt relevat în figura 80, în care este reprezentată variația în timp a concentrației calculate la capetele celor 3 coloane. Pe figură, curbele urmează modelul, iar punctele sunt datele experimentale.

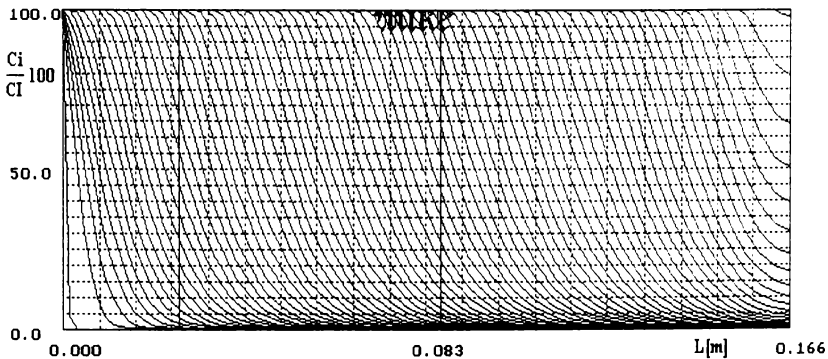


Figura 79. Variația concentrației  $Sr^{2+}$  de-a lungul coloanelor la diferite valori ale timpului (1-8 ore cu pas 0.5 ore)

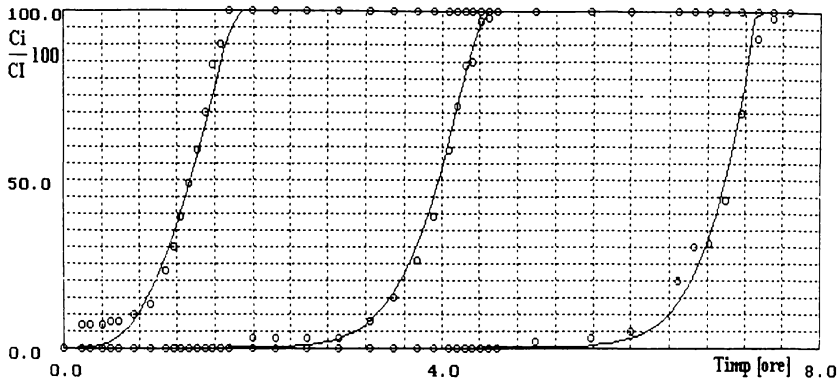


Figura 80. Evoluția în timp a scăpării ionice experimentale și calculate de  $Sr^{2+}$  la nivelul celor trei secțiuni de la capetele coloanelor

La reținerea  $Sr^{2+}$ , diferențele între valorile determinate experimental și cele estimate pe baza modelului numeric sunt evidente la începutul ciclului, fiind favorizate de concentrația influentului și de ordinea de dispunere a straturilor. Pentru prima coloană, ce conține 16,67% din volumul total de schimbător, echilibrul termodinamic se instalează cu întârziere în comparație cu evoluția hidrodinamicii fluidului, fapt ce are implicații asupra scăpării în efluentul coloanei.

Modelul însă nu poate surprinde direct aspecte de speța abaterii termodinamice a coloanei sau a abateriilor de strat cu simptome paralele, cum este, de exemplu, apariția canalelor preferențiale în masa ionică, dar în modul cel mai probabil le înglobează. Fenomenul devine sesizabil mai ales în cazul straturilor subțiri parcurse de influenți de concentrație relativ ridicată. Experimental, aceste două condiții sunt întrunite de prima coloană ( $V_r=0,167$ ), cu predilecție în cazul alimentării cu soluția de concentrație maximă ( $15,25 \cdot 10^{-3}N$ ). La celelalte coloane, concentrația influentului fiind determinată de concentrația efluentului coloanei din amonte, echilibrul termodinamic se stabilește concomitent cu apariția în influent a  $Sr^{2+}$ , inițial în concentrație redusă, aceasta crescând treptat pe măsura epuizării capacității de schimb a ionitului din coloana precedentă.

*După cum s-a arătat anterior pe larg, fenomenul se datorează parametrilor cinetici determinanți, care evoluează mai rapid decât se stabilesc echilibrele termodinamice, la nivelul dat (abaterea termodinamică a coloanei), de unde se poate deduce că funcția  $G(c)$ , denumită de noi factorul dinamic al coloanei, care o înglobează, traduce exact apariția scăpărilor ionice tardive sau timpurii pentru coloane echipate cu straturi subțiri de ionit.*

Este evident că în cazul  $Cs^+$  stabilirea echilibrelor termodinamice pare să fie mai rapidă și, în consecință, factorul dinamic al coloanei să joace un rol mai puțin important, decalajul între punctele experimentale și curbele calculate pe baza modelului fiind mult mai mici decât în primul caz (figurile 81 și 82). În plus se

constată că, la aceeași viteză de trecere a efluentului peste coloana cationică, scăparea de  $\text{Cs}^+$  apare mai rapid, fenomen confirmat atât de teorie, cât și de testele termodinamice și cinetice prezentate anterior.

*Se poate afirma deci că, în cazul unei soluții binare și echivalare conținând cei doi cationi, mai ales la diluție infinită, cum poate fi considerat efluentul cuvelor reflector sau de calmare, prima scăpare a filtrului va fi cea de cesiu, scăparea de stronțiu apărând după un timp aproape dublu.*

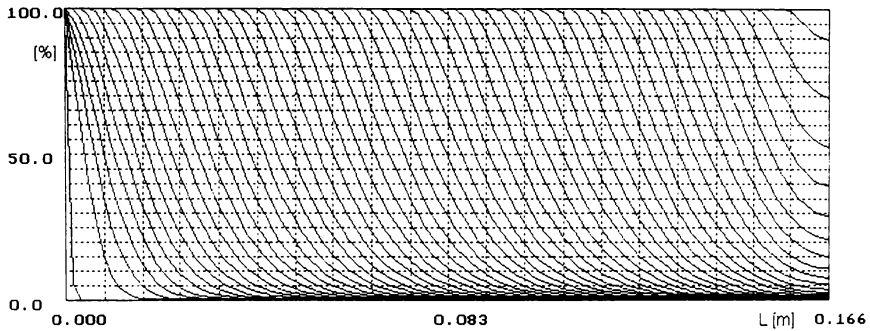


Figura 81. Variația concentrației  $\text{Cs}^-$  de-a lungul coloanelor la diferite valori ale timpului (1-8 ore cu pas 0.5 ore)

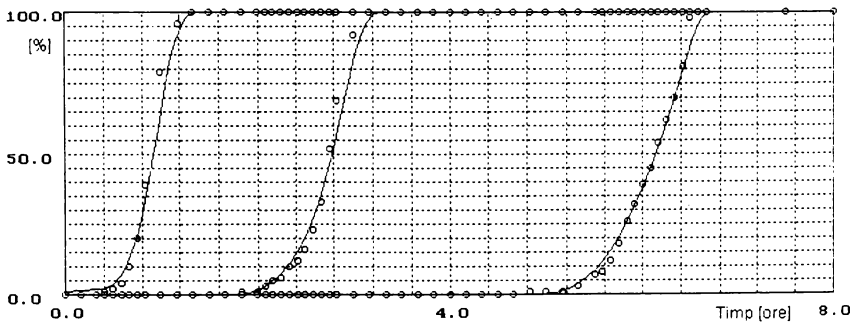


Figura 82. Evoluția în timp a scăpării ionice experimentale și calculate de  $\text{Cs}^-$  la nivelul celor trei secțiuni de la capetele coloanelor

*Modelarea numerică a transferului de masă unidirecțional prin schimb ionic prezintă facilități legate de simularea computerizată a variației simple a oricărei variabile a procesului, descrierea acestora realizându-se fără efortul ce caracterizează alte posibilități de modelare cu rezultate similare.*

### 5.5. DINAMICA SCHIMBULUI IONIC ÎN STRAT FIX. GENERALIZAREA LEGII A II-A A LUI FICK MODIFICATE ÎN CAZUL SCHIMBULUI IONIC NESELECTIV ÎN REGIM DINAMIC

Pentru stabilirea regimului hidrodinamic al coloanei de schimb ionic, s-a acceptat apriori că în această coloană deplasarea fazei lichide are loc în tot spațiul și, la infinit, există un curent uniform după direcția ariei de rotație a suprafeței. Mișcarea fiind axial simetrică, iar fluidul incompresibil, deplasarea studiată a presupus propagarea curentului sub forma unui elipsoid alungit [212-214] (figura 83).

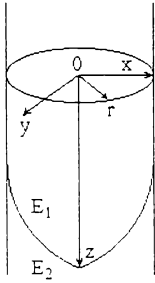


Figura 83. Profilul concentrației la epuizarea coloanei.

Fie deci variabila complexă:

$$z^* = z + ir, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (221)$$

pentru care  $x, y, z$  reprezintă coordonatele spațiului. Deoarece elipsoidul de propagare s-a considerat alungit, pentru  $z^*$  s-a făcut transformarea:

$$z^* = f(Z) = c \operatorname{ch} Z \quad (222)$$

unde :

$$Z = X + iY \quad (223)$$

este variabila complexă dintr-un alt plan transformat.

În continuare, problema la limită a fost pusă pentru funcția de curent  $\Gamma$  în noile variabile. Problema de curgere se poate generaliza [209, 213, 215], dacă se acceptă elipsoidul de propagare drept o frontieră în sens matematic.

Conform acestei supoziții, elipsoidul  $E$  împarte spațiul coloanei în două subspații,  $E_1$  (interior) și  $E_2$  (exterior), adică domeniul în care schimbătorul de ioni este epuizat, respectiv domeniul capacității utile de schimb intacte, fiecare cu coeficientul lui de filtrare,  $f_1$  constant în  $E_1$  și  $f_2$  constant în  $E_2$ .

$$f_1 \neq f_2 \quad (224)$$

deoarece densitatea soluției variază prin înlocuirea ionilor, în care caz funcția de curent satisface ecuația:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right) = 0 \quad (225)$$

sau, în coordonate rectangulare:



$$\nabla^2 \Gamma = \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \quad (226)$$

Pentru schimbarea de variabile:

$$z = c \operatorname{ch} X \cos Y, \quad r = c \operatorname{sh} X \sin Y \quad (227)$$

cu  $X > 0, 0 < Y < \pi$ , semiaxele elipsei se scriu:

$$a = q \operatorname{ch} X_0, \quad b = q \operatorname{sh} X_0 \quad (228)$$

unde  $X_0$  reprezintă valoarea particulară a lui  $X$ , care corespunde elipsei de intersecție, a respectiv  $b$  semiaxele, iar în acest caz soluția ecuației (226), scrisă de asemenea conform schimbării de variabile acceptate, este:

$$\Gamma = F(X) \sin^2 Y \quad (229)$$

unde  $F(X)$  satisface ecuația:

$$F''(X) \operatorname{sh} X - F' \operatorname{ch} X - 2F \operatorname{sh} X = 0 \quad (230)$$

cu soluția:

$$F = -B \cdot \left[ \operatorname{ch} X + \operatorname{sh}^2 X \ln \left( \operatorname{th} \frac{X}{2} \right) \right] + C \operatorname{sh}^2 X \quad (231)$$

Deoarece expresia dintre paranteze tinde la zero dacă  $X \rightarrow \infty$ , rezultă:

$$\Gamma_1^* = -B \cdot \left[ \operatorname{ch} X + \operatorname{sh}^2 X \ln \left( \operatorname{th} \frac{X}{2} \right) \right] \sin^2 Y \quad (232)$$

Pe baza relației (232) se poate calcula debitul de lichid ce trece frontiera ( $H_1, H_2$ ) sub forma [214]:

$$Q = \frac{\pi \cdot w_0 a^2 f_2^* (1 - e^2)}{(f_1 - f_2)(1 - e^2) + (f_2 - f_1) \frac{(1 - e^2)}{2} \ln \frac{1 + e}{1 - e}} \quad (233)$$

sau, pentru  $f_2 \rightarrow 0$  și  $e \rightarrow 0$ ,

$$Q = 3\pi w_0 a^2 \quad (234)$$

unde  $w_0$  – viteza de trecere

Dacă însă se acceptă condiția după care raza coloanei este dată de suma razelor granulelor cu diametrele în același plan, (O, r), respectiv înălțimea stratului de ionit epuizat în planul (O, z) al elipsei de suma înălțimilor elementare corespunzătoare avansării razei cu  $r_0$ :

$$\begin{aligned} r &= u \cdot r_0, & p-1 \geq u \geq 1, & u \in \mathbb{N} \\ z &= v \cdot z_0 & q-1 \geq v \geq 1, & v \in \mathbb{N} \end{aligned} \quad (235)$$

unde:

- r - raza coloanei cu schimbător de ioni;
- z - înălțimea stratului de ionit;
- $r_0$  - raza granulei de ionit;
- $z_0$  - înălțimea corespunzătoare avansării razei cu  $r_0$

pe baza diferențelor finite, se poate scrie (226) sub forma:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Gamma &= \frac{\Gamma[(u+1)r_0, vz_0] - 2\Gamma(ur_0, vz_0) + \Gamma[(u-1)r_0, vz_0]}{r_0^2} + \frac{\Gamma[(v+1)z_0, ur_0] - 2\Gamma(vz_0, ur_0) + \Gamma[(v-1)z_0, ur_0]}{z_0^2} = \\ &= \frac{2}{ur_0} \cdot \frac{\Gamma[(u+1)r_0, (v+1)r_0] - \Gamma[(u-1)r_0, (v-1)r_0]}{r_0} \end{aligned} \quad (236)$$

rezultă:

$$r_0 = z_0 \sqrt{\frac{2\{\Gamma[(u+1)r_0, (v+1)r_0] - \Gamma[(u-1)r_0, (v-1)r_0]\} - u\{\Gamma[(u+1)r_0, vz_0] + \Gamma[(u-1)r_0, vz_0]\}}{u\{\Gamma[(v+1)z_0, ur_0] - 2\Gamma(ur_0, vz_0) + \Gamma[(v-1)z_0, ur_0]\}}} \quad (237)$$

în care prin  $\Phi$  s-a notat expresia din membrul drept al egalității.

Din ecuația (30), a schimbului ionic neselectiv în soluție curgătoare.

$$\Phi(u, v) = -\frac{3Dc_0}{\delta m \ln(1-F)} \quad (238)$$

de unde:

$$D = - \frac{\delta m \Phi(u, v) \lg(1 - F)}{3 c_0} \quad (239)$$

sau, notând:

$$\Xi = - \frac{\delta m}{3 c_0}, \quad (240)$$

$$D = \Xi \Phi(u, v) \lg(1 - F) \quad (241)$$

dar, generalizând (204) sub forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c + G(c) \quad (242)$$

rezultă:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Xi \cdot \Phi(u, v) \cdot \lg(1 - F) \cdot \nabla^2 c + G(c) \quad (243)$$

în care:

- $c = c(z, t)$  - concentrația speciei ionice care se schimbă
- $D = \text{const.}$  - coeficientul de difuzie
- $\Phi(u, v)$  - funcția de curent în noile variabile,  $u$  și  $v$
- $G(c)$  - factorul dinamic al coloanei

*Relația (243) exprimă deci, în viziunea noastră, pe baza Legii a doua a lui Fick modificate, legătura dintre variația concentrației în timp, funcția de curent și factorul dinamic al coloanei, stabilind astfel o dependență teoretică directă între parametrii hidrodinamici ce definesc curgerea influentului în coloană și parametrii cinetici ai schimbului ionic neselectiv.*

Din (242) și (243) rezultă cu claritate că lichidul supus schimbului ionic se propagă, conform modelului enunțat, în toată masa fazei solide, pe cele trei direcții ale spațiului, astfel încât fiecare punct de pe axa Oz devine vârf al elipsei și apoi centrul planului de propagare a curentului pe orizontală (figura 84) [216].

Practic, integrarea (243) pentru determinarea rădăcinilor particulare întâmpină dificultățile insurmontabile precizate de Helfferich [25, 26] la definirea relațiilor cinetice de tipul (30). O serie de aproximări, verificabile pe cale experimentală, pot conduce însă, în anumite cazuri, la rezultate satisfăcătoare, după cum s-a demonstrat și în cadrul prezentului capitol, la reținerea ionilor  $\text{Cs}^-$  și  $\text{Sr}^{2-}$  din soluții monocomponente, prin testarea modelului pentru seturi de date experimentale de natură dinamică.

## 5.6. PARTICULARITĂȚI PREVIZIBILE ALE MODELĂRII SCHIMBULUI IONIC CU PARTICIPAREA UNOR RADIONUCLIZI CATIONICI

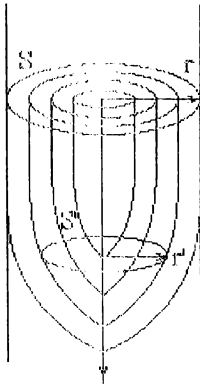
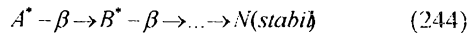


Figura 84. Avansarea frontului de epuizare

timp de înjumătățire de ordinul minutelor [215], precizare pe baza căreia se poate afirma că radioactivitatea circuitului secundar este tributară exclusiv legii:

Reținerea radionuclizilor este tributară reacțiilor de transmutare de tipul:



date de o captură neutronică inițială și fisionarea nucleului de uraniu. Captura radioactivă poate avea loc pentru orice nucleu și cu neutroni de orice energie, determinând printre altele, activarea produșilor prezenți în circuitele reactorului nuclear.

La viteza agentului de răcire însă, principalii produși de fisiune care pot apărea în circuite sunt limitați la

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (245)$$

Soluția ecuației:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (246)$$

în care:  $N_0$  - numărul de nuclee la  $t = 0$ ,  $N$  - numărul de nuclee la timpul  $t$ ,  $\lambda$  - constanta de dezintegrare, simplifică mult problema deoarece se poate deduce ușor că:

$$t_{1/2} = 0,693 \lambda^{-1} \quad (247)$$

Din cele prezentate, rezultă că integrarea ecuației lui Fick modificate, în cazul radionuclizilor cationici, trebuie să țină cont de timpul de înjumătățire al fiecărui cation supus schimbului ionic și, în plus, de rata de transmutare a acestora în alți cationi, cu stări de oxidare diferite, fenomene dificil de investigat pe cale experimentală, dar cu mare probabilitate susceptibile de a fi surprinse în expresia factorului dinamic al coloanei.

*Utilizarea izotopilor radioactivi poate duce la abateri notabile față de modelul propus, mai ales către sfârșitul ciclurilor de funcționare, când scăderea*

*capacității utile de schimb a ionilor, se datorează fenomenului de radioliză pe care aceștia îl suferă. La concentrațiile întâlnite în practică, fenomenul în sine ar putea fi controlat tocmai prin abaterile care apar față de modelul probat pe izotopii stabili ai celor doi contaminanți cationici principali,  $Cs^+$  și  $Sr^{2+}$ , schimbătorul putând fi înlocuit, de pildă, când abaterea față de curbele caracteristice ale modelului cunoaște valori majore. În acest caz, calculul statistic devine foarte important, iar scăderea coeficienților de corelare un indicator de bază al exploatării bateriilor de filtre cationice.*

## 6. STUDII PRIVIND REȚINEREA CATIONILOR $Sr^{2+}$ PE TUFURI VULCANICE CHELATIZANTE [206]

### 6.1. Premize experimentale

Schimbul ionic reprezintă, după cum s-a arătat, cel mai eficient procedeu de reținere a unor ioni cu caracter radioactiv din apele recirculate în cuvele de calmare și reflector ale reactoarelor nucleare, de la procesarea sau reprocesarea combustibililor nucleari, sau din apele circuitului secundar, în caz de avarie. Procedeu implică însă costuri relativ ridicate, justificate de măsurile de maximă siguranță ce se impun în exploatarea curentă, cu atât mai mult cu cât masele ionice utilizate au caracter special și sunt, în general, de unică folosință, iar debitele supuse tratării ating valori de ordinul sutelor de  $m^3/h$ .

Luând în considerare aspectele enumerate și mai ales posibilitățile ulterioare de vitrificare a tufului, structură stabilă ce permite depozitarea pe termen lung ca deșeu cu activitate medie, s-a avut în vedere testarea ca schimbători de ioni a unor zeoliți naturali. Știut fiind însă faptul că, deși mult mai ieftini decât schimbătorii de ioni sintetici, zeoliții realizează în general 25-40% din capacitatea utilă de schimb a celor dințai. s-a încercat în prealabil modificarea proprietăților lor de schimb cu ajutorul unor reactivi de complexare [217].

În acest context, s-a urmărit pe cale experimentală efectul manifestat de către acidul nitrilo-triacetic (complexon I), acidul etilen-diamino-tetraacetic (complexon III) și acizii humici asupra capacității tufurilor vulcanice de a reține ionul  $Sr^{2+}$  [206].

### 6.2. Modul de lucru

Modificarea proprietăților de schimb ale tufului vulcanic prin chelatizare s-a urmărit din punct de vedere termodinamic prin construirea izotermelor de adsorbție în regim static (metoda bottle-point). Pentru aceasta, concentrațiile de echilibru ale soluțiilor de complexon I, respectiv complexon III au fost urmărite titrimetric, utilizând soluție de  $CaCl_2$  cu factorul cunoscut, iar concentrația acizilor humici prin metoda CCO-Cr semimicro spectrofotometric, la care s-a mai făcut referire anterior [9, 10].

Conținutul remanent de  $Sr^{2+}$  s-a stabilit prin spectroscopie de emisie pe un spectrofotometru de absorbție atomică de tip AAS I, care poate funcționa și ca spectrometru de emisie.

Tuful vulcanic utilizat a provenit din zăcămintul de la Bârsana, jud. Maramureș, și a prezentat caracteristicile din tabelul 20. El a fost activat prin imersare în  $HNO_3$  2N timp de 48 h. După, activare tuful a fost spălat până când supernatantul a atins  $pH = 6$ .

### 6.3. Adsorbția complexonilor I și III pe tuful vulcanic

În vederea studierii influenței structurii betainice (formă care corespunde unui atom de azot protonat) adică a gradului de deprotonare a grupelor carboxilice asupra capacității de reținere a ionului  $Sr^{2+}$ , s-a urmărit adsorbția complexonilor I și III la două pH-uri diferite, respectiv 4.00 și 6,80.

Tabelul 20 Caracteristicile tufului vulcanic supus tratării cu agenți complexanți [206]

Nr.crt	Parametrul	UM	Valoare	Observații
1	SiO <sub>2</sub>	%	66,82	
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	12,36	
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,78	
4	MnO <sub>2</sub>	%	1,12	
5	CaO	%	2,11	
6	Na <sub>2</sub> O	%	2,06	
7	K <sub>2</sub> O	%	2,29	
8	Clinoptilolit	%	70-80	
9	Granulație	μm	350-450	Adsorbție complexoni
10	Granulație	μm	100-200	Adsorbție acizi humici

Țiimpul de contact a fost de 24 h în cazul complexonilor și 7 zile în cazul acizilor humici, considerat suficient pentru atingerea stării de echilibru termodinamic la temperatura de lucru, de 25°C.

Rezultatele determinărilor experimentale sunt prezentate în figura 85.

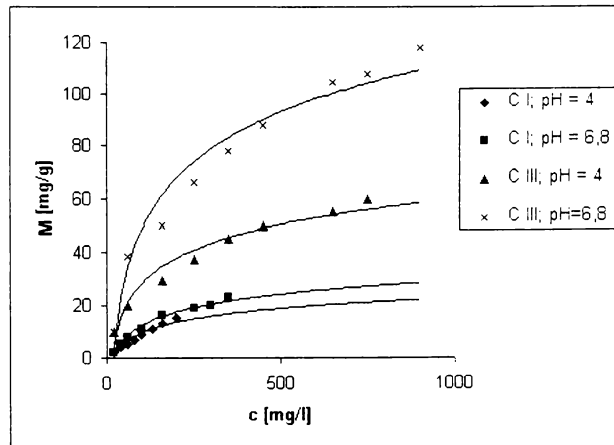


Figura 85 Izotermele de adsorbție la reținerea complexonilor I și III pe tuf vulcanic în vederea chelatării la diferite valori ale pH-ului [206]

Din reprezentări se remarcă faptul că, în cazul ambilor complexoni, la pH = 4,00, capacitatea de adsorbție este mai scăzută decât în cazul pH = 6,80. Fenomenul poate fi datorat pe de o parte solubilității scăzute a celor doi agenți de complexare la prima valoare a pH-ului și, pe de altă parte, faptului că la pH = 6,80 atât acidul nitrilo-triacetic, cât și acidul etilen-diamino-tetraacetic au două, respectiv trei grupări carboxil deprotonate. Creșterea numărului de astfel de grupări implică posibilități multiple de orientare a acestora către suprafața zeolitului și, prin urmare, creșterea capacității de reținere.

Pentru complexon I, caracteristicile procesului de adsorbție la cele două valori ale pH-ului sunt prezentate în figura 86.

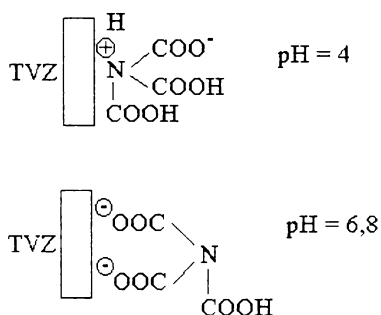


Figura 86. Forme betainice la adsorbția complexonilor pe tufuri vulcanice [206]

#### 6.4. Adsorbția acizilor humici

Adsorbția acizilor humici s-a realizat pe tuf cu o granulație cuprinsă între 100-200  $\mu\text{m}$ . Rezultatele determinărilor experimentale sunt prezentate în figura 87.

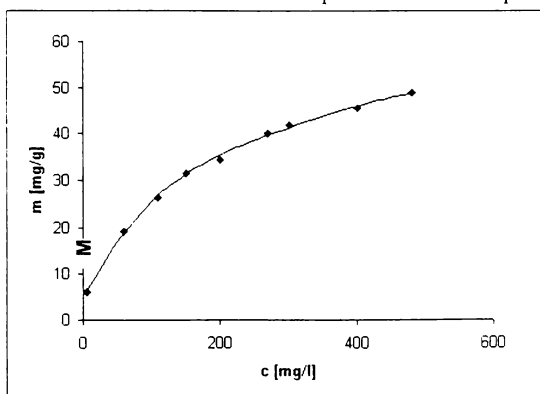


Figura 87. Izoterma de adsorbție a acizilor humici pe tuf vulcanic la 25°C [206]



### 6.5. Teste privind reținerea ionilor $\text{Sr}^{2+}$ din soluții apoase

Capacitatea de complexare acizilor humici pentru ionul de  $\text{Sr}^{2+}$  a fost pusă în evidență prin titrare conductometrică. În urma studiului întreprins, se pot remarca cinsprezece paliere, date în modul cel mai probabil de formarea unor specii diferite de aducți, a căror structură nu poate fi însă precizată cât timp structura acizilor humici nu este cunoscută ( masa moleculară a compușilor humici utilizați a fost cuprinsă între 600-1000).

În continuare, experimentul a vizat trasarea izotermelor de reținere prin complexare sau/și schimb ionic a ionului  $\text{Sr}^{2+}$  din soluții apoase. Drept criteriu de comparație s-au utilizat izotermele de schimb ionic pentru tuf netratat, la granulația 350-400  $\mu\text{m}$  (curba 1), respectiv 100-200  $\mu\text{m}$  (curba 2), rezultatele determinărilor experimentale fiind prezentate în figura 88.

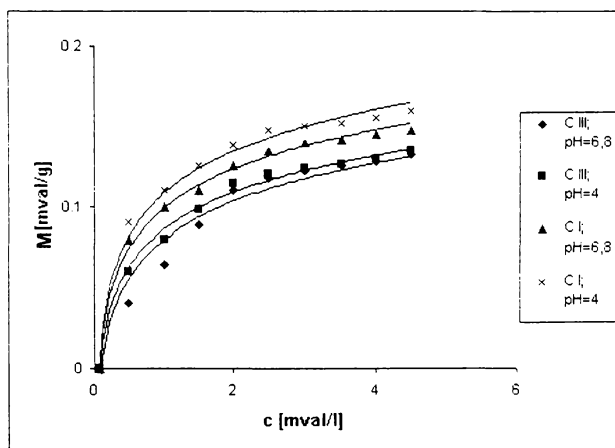


Figura 88. Izoterme la reținerea  $\text{Sr}^{2+}$  pe tuf vulcanic chelatizat la 25 °C pentru diferite valori ale pH-ului [206]

Izotermele de reținere pentru tufuri tratate cu complexoni I și III sunt prezentate în figura 89.

Din datele experimentale rezultă că, deși la  $\text{pH} = 4.00$  adsorbția complexonilor s-a realizat în condiții inferioare celor înregistrate la  $\text{pH} = 6.80$ , capacitatea de reținere a ionului de stronțiu este mai ridicată la prima valoare a pH-ului de lucru [206].

Izoterma de reținere a ionului  $\text{Sr}^{2+}$  pe tuf tratat cu acizi humici este prezentată în figura 90.

Se remarcă faptul că abaterile înregistrate față de o formă de corelare de tip Freundlich sunt notabile, fenomenul putând fi explicat prin numărul variabil de

grupări ce pot complexa ionul  $\text{Sr}^{2+}$  pe suprafața zeolitului. Constatarea este susținută și de efectele similare înregistrate la titrarea conductometrică.

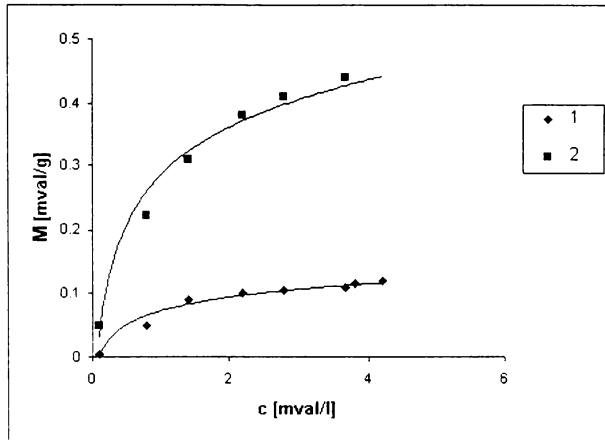


Figura 89. Izotermele de reținere a  $\text{Sr}^{2+}$  pe tufuri vulcanice complexate cu complexon I (1) și III (2) la 25 °C [206]

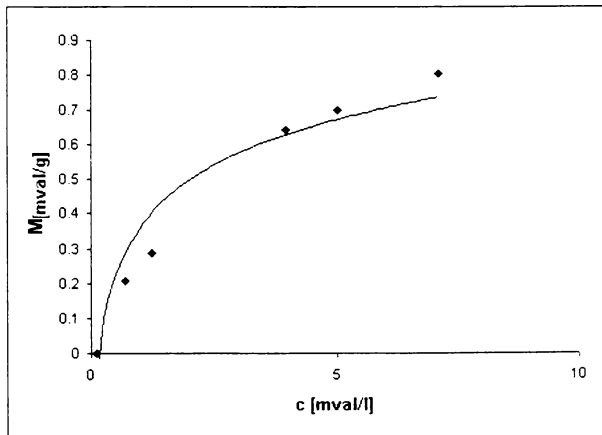


Figura 90. Izoterma de reținere a  $\text{Sr}^{2+}$  pe tuf vulcanic chelatizat cu acizi humici [206]

### 6.6. Caracteristici comparative ale reținerii ionului $Sr^{2+}$ pe tufuri vulcanice complexante

Tratarea tufurilor vulcanice cu liganzi constituie în mod cert o variantă de mărire a capacității de reținere a radionuclizilor din mediul apos, interesantă și din punct de vedere economic, mai ales în cazul acizilor humici, care pot fi obținuți relativ ușor din zăcămintele de turbă.

În figura 91 este prezentată creșterea capacității de reținere a ionului de stronțiu pe tufuri vulcanice tratate cu agenți complexanți, față de tuful netratat. Se evidențiază o creștere de capacitate de 35%, în cazul metodelor de tratare cu acid nitrilo-triacetic, la  $pH = 4,00$  (metoda 1), față de tratarea cu același complexon la  $pH = 6,80$  (metoda 2), mărire care se constată și în cazul complexonului III (metoda 3 -  $pH = 4,00$  respectiv metoda 4 -  $pH = 6,80$ ).

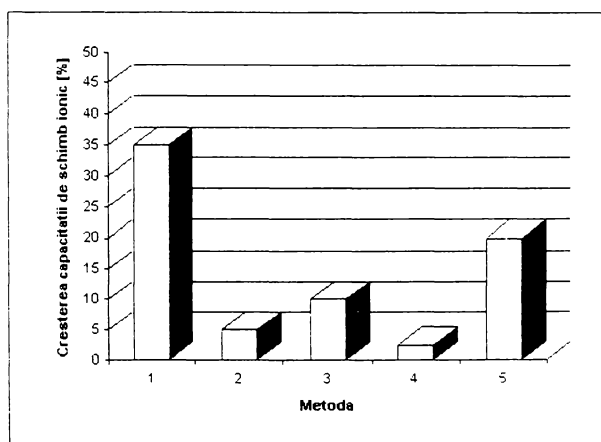


Figura 91. Caracteristici comparative ale proceselor de reținere a  $Sr^{2+}$  pe tuf vulcanic nechelatat și chelatizat în cele trei variante [206]

Comparând rezultatele obținute în cazul celor doi complexoni la aceeași valoare a  $pH$ -ului, capacități de reținere mai ridicate se ating pentru complexon I deoarece, din punct de vedere steric, forma betainică a acestuia se adsorbe mai ușor decât forma betainică a acidului etilen-diamino-tetraacetic.

Utilizarea acizilor humici în tratarea zeoliților poate constitui o variantă fezabilă numai din punct de vedere al costurilor, în cazul unor debite de prelucrat nu prea ridicate. Creșterea capacității de schimb realizată în urma tratamentului s-a situat la cca. 20%, dar principalul impediment al procedurii îl constituie cinetica lentă de adsorbție a moleculelor pe suprafața zeolitului [206].

Variantele de tratare a suprafeței tufului vulcanic prezentate se înscriu în domeniul preocupărilor de eficientizare a sistemelor de protecție din stațiile de tratare a apelor pentru cazul poluării accidentale cu izotopi radioactivi, situație în

care se poate realiza un grad de concentrare a acestora de 20-100 ori, depozitarea ulterioară, sub formă vitrificată a materialului zeolitic fiind mult mai ieftină.

Din punct de vedere al tratării apelor contaminate din circuitele reactoarelor nucleare, utilizarea tufurilor vulcanice sub această formă necesită studii aprofundate și corect fundamentate din toate punctele de vedere, față de care aceste rezultate pot constitui un prim pas.

## 7. PROCEDEE TEHNOLOGICE DE CONDIȚIONARE A APEI DE LA PROCESAREA ȘI REPROCESAREA COMBUSTIBILILOR NUCLEARI, DIN CUVELE REFLECTOR ȘI DE CALMARE A COMBUSTIBILULUI NUCLEAR EPUIZAT

Regimul apei de proces necesare procesării și reprocesării combustibililor nucleari, cuvelor reflector precum și calmării combustibililor nucleari epuizați este cel mai strict din întregul sector industrial al energiei nucleare deoarece parametrii apei utilizate reclamă o demineralizare quasi-totală, rezistivitatea impusă la intrarea în cuve fiind, după cum s-a arătat, de minimum 21 M $\Omega$ -cm. corespunzătoare unei salinități reziduale maxime de 1 ppm.

De altfel, toate soluțiile de regenerare acide sau bazice, care vin în contact cu schimbătorul de ioni radioactiv, ca și apa însăși utilizată la spălări, sau la prepararea acestora, impun demineralizări dintre cele mai avansate pentru limitarea la valori cât mai scăzute ale radiolizei prin bombardament.

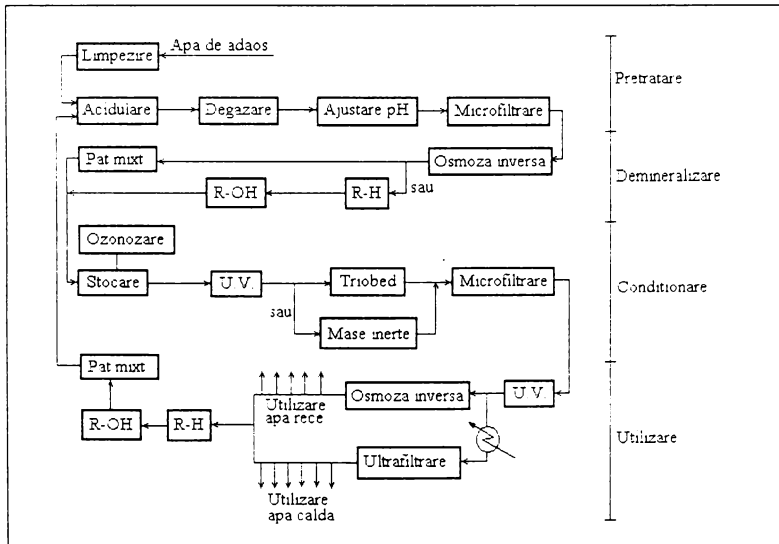


Figura 92. Lanț de tratare a apei de proces pentru alimentarea cu apă de adaos a cuvelor de calmare a combustibilului nuclear.

Fenomenul bombardamentului nuclear în soluție se explică prin fluxul foarte ridicat de radiații, pentru care nucleele anionilor și cationilor devin ținte predilecte la transmutațiile  $\alpha$ - $\beta$  și neutronice. Un rol important îl are și secțiunea eficace a apei ușoare, care micșorează viteza particulelor nucleare până în domeniul termic, astfel încât face posibilă, într-un grad mult mai înaintat din punct de vedere probabilistic, captura acestora de către nuclee și dezintegrarea lor

ulterioară. Prin urmare, impuritățile însele devin radioactive, producând perturbații în sistemul de recirculare.

De asemenea, masele ionice aflate în serviciu suferă o micșorare sistematică și ireversibilă a capacității utile de schimb, atât pe liniile de proces propriu-zise, cât și la decontaminarea apelor reziduale.

Apa de proces, ca atare, se obține printr-unul din procedeele clasice de demineralizare cu schimbători de ioni, funcție de compoziția salină a sursei de alimentare, dar finisarea apelează fie la sistemul TRIOBED fie la sistemul MULTISTEP, cuplate adesea cu mai multe elemente de ultrafiltrare sau osmoză inversă [50, 89] (figura 92).

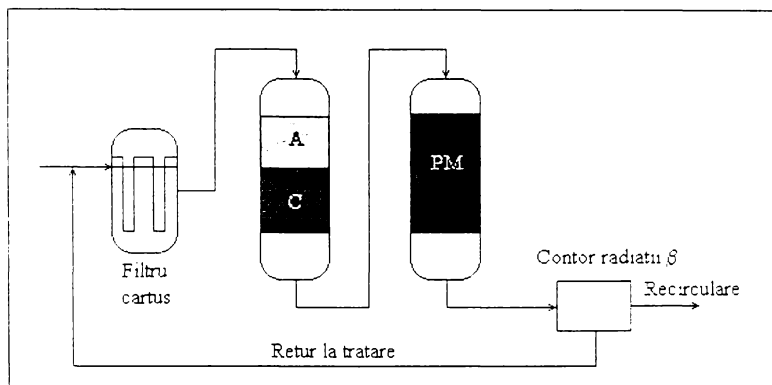


Figura 93. Schema fluxului de denocvizare a efluentului radioactiv recirculat de lacuvele de calmare și reflector ale unui reactor CANDU 600 MWe.

A - anionit, C - cationit, PM - pat mixt

Sistemele locale de denocvizare a apelor de calmare, de reflector, sau a celor utilizate la spălările maselor ionice sunt, în general, formate din filtre cu straturi suprapuse și paturi mixte. Masele ionice se regenerează în regim de radiații strict controlat și se înlocuiesc ori de câte ori activitatea proprie o depășește pe aceea a efluenților tratați [50, 89, 192, 218-219].

Figura 93 prezintă un astfel de sistem de schimb ionic, utilizat la îndepărtarea produselor de coroziune și a impurităților din apa cuvelor de calmare și de reflector a reactoarelor CANDU PHWR.

Cele două scheme tehnologice prezentate mai sus sunt originale și au rezultat în urma studiilor teoretice și practice prezentate succint și în această teză de doctorat.

Mai trebuie amintit faptul că apa utilizată în circuitul primar al reactoarelor nucleare devine, în timp, ea însăși radioactivă, nivelul de radiații menținându-se constant prin sistemul de dozare a borului [220 - 226] și prin purja reactorului.

Sistemele avansate de epurare a apelor provenite din reactoarele nucleare au în programele de perspectivă apropiată recuperarea tritiului, produs valoros din

punct de vedere tehnologic, prioritățile de vârf ale energiei canadiene și nord-americane fiind îndreptate către fuziunea nucleară controlată, ce se prefigurează a fi izvorul energetic inepuizabil al viitorului [213, 111].

## CAPITOLUL V.

### CONCLUZII

În prima parte a prezentei teze de doctorat au fost redate succint unele aspecte privind teoria schimbului ionic și s-au făcut referiri la tehnologiile de obținere a apei grele, la procesarea și reprocesarea combustibililor nucleari, precum și la principalele filiere energetice nucleare, cu accent pe rolul schimbătorilor de ioni și al apei de înaltă puritate utilizate în mod curent de acestea.

Partea experimentală a tezei a fost structurată conform fazelor fluxului de obținere a apei de înaltă puritate, un capitol aparte fiind consacrat testelor privitoare la condiționarea ei în circuitele reflector și de calmare ale reactoarelor nucleare.

• Astfel, s-a studiat mai întâi eliminarea acizilor humici prezenți în apele de suprafață prin intermediul maselor anionice adsorbante de tip scavenger, cu care pot fi echipate filtrele barieră dispuse înaintea liniilor de demineralizare avansată.

*Evaluarea concentrației de acizi humici în cursul experimentărilor s-a făcut pe baza unei metode originale de determinare a CCO-Cr corespondent, pe cale spectrofotometrică.*

În vederea caracterizării fenomenului de schimb ionic și/sau adsorbție s-au trasat izotermele de proces și s-au calculat funcțiile termodinamice caracteristice. Pe baza cercetărilor întreprinse, s-a demonstrat faptul că procesul în cauză a avut loc spontan, iar legăturile ce s-au stabilit între suportul adsorbant și acizii humici sunt de tipul legăturilor de hidrogen, fenomenul predominant fiind adsorbția și nu schimbul ionic. Ridicarea curbelor cinetice la aceleași temperaturi a avut drept scop caracterizarea temporală a fenomenului.

Studiul proceselor dinamice, pe coloană, a demonstrat că modelul elaborat de Gomella și colab., propriu adsorbției acizilor humici pe cărbune activ granulat, descrie cu suficientă fidelitate procesul de reținere a acestor compuși pe mase ionice adsorbante, coeficienții de corelare obținuți fiind practic identici celor prezentați în literatură pentru prima variantă.

• Urmărind evoluția în timp a capacității de reținere a acizilor humici pe coloane echipate cu scavenger, a fost enunțat un model matematic original a cărui expresie generală este:

$$M = \frac{Q}{2m} \left( c_0 - \frac{\varepsilon \cdot n^\beta}{\delta + \theta \cdot n + 1} \cdot t_i^{\delta + \theta \cdot n} \right) \cdot t_i$$

unde:

- M - capacitatea de reținere;
- m - masa de schimbător;
- n - numărul de cicluri parcurs;
- $t_i$  - timpul, la momentul  $i$  al ciclului;
- $\varepsilon, \beta, \delta, \theta$  - coeficienți determinați pe cale statistică din datele experimentale.



*Noul model elaborat oferă posibilitatea interpretării a priori a comportamentului adsorbanților de tip scavenger, putând fi adaptat, după determinarea parametrilor  $\epsilon$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  studiului în fază de pilot a instalațiilor de demineralizare avansată a apei, sau pentru simularea pe calculator a posibilităților lor de funcționare. În condițiile în care apa supusă demineralizării nu prezintă concentrații prea ridicate în poluanți organici rezultați din activități industriale, modelul poate fi utilizat pentru conducerea automată a instalațiilor care au în circuit filtre adsorbante echipate cu masă scavenger puternic bazică.*

• Alte încercări originale de modelare matematică a fenomenului în regim dinamic au condus la definirea unei noi mărimi caracteristice reținerii acizilor humici pe coloane echipate cu scavengeri puternic bazici, sub forma:

$$S_N(n) = \varphi e^{-\lambda n}$$

în care  $\varphi$ ,  $\lambda$  - parametrii modelului.

*Ea primit numele de abatere termodinamică a coloanei, deoarece definește comportamentul acesteia față de procesul de adsorbție-schimb ionic, la o temperatură dată. Valoarea sa prezintă importanță în anticiparea comportării straturilor de adsorbanți sau de schimbători de ioni mai ales atunci când viteza de trecere a fazei lichide sau concentrația ei tind către valori majore.*

• Au fost efectuate în continuare studii asupra procesului de eliminare a unor cationi din apă. Cercetările au vizat aspecte fizico-chimice comparative ale eliminării cationilor  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  cu ajutorul maselor ionice puternic acide, în vederea stabilirii condițiilor reducerii cât mai avansate a concentrațiilor acestora în apa de înaltă puritate.

*Datorită unor considerente limitative, mai ales în cazul studiilor de cinetică, s-a pus la punct o metodă conductometrică originală, de evaluare a concentrațiilor metalelor amintite în soluții monocomponente, bazată pe conductanțele echivalente ale speciilor ionice prezente în faza apoasă, la diluție infinită.*

Studiul termodinamic întreprins a pus în evidență faptul că natura legăturilor ce apar în cursul procesului este comparabilă cu aceea a legăturii ionice, echilibrele stabilindu-se practic instantaneu, deși caracterul procesului rămâne reversibil. El decurge cu atât mai dificil cu cât temperatura este mai ridicată, confirmarea fiind dată atât de scăderea coeficienților de corelare ai izotermelor cu temperatura, cât mai ales de valorile calculate ale funcțiilor termodinamice. Pe baza acestor mărimi, a rezultat și o dependență invers proporțională a capacităților de schimb cu masa ionilor studiați, subliniind valabilitatea teoriei unanim acceptate.

Determinările cinetice, realizate în regim static de amestecare, au condus la concluzii similare, procesul de schimb  $\text{RH}-\text{Cs}^+$ , în care a fost antrenat ionul cel mai voluminos, prezentând, de exemplu, constante de viteză de cca. 3-5 ori mai mici decât în cazul  $\text{RH}-\text{Na}^+$ . Vitezele proceselor au variat sensibil cu temperatura.

pentru valori superioare ale acesteia din urmă obținându-se timpi de înjumătățire mai lungi.

*S-a stabilit astfel importanța prezumptivă pe care o are viteza procesului, mai ales în cazul sistemelor multistep: la condiționarea retururilor din circuitele termice ale centralelor clasice sau nucleare, filtrele cationice ar trebui dimensionate atât în concordanță cu debitele, cât mai ales cu viteza globală de schimb ionic la temperaturile de lucru. Analog, sistemele de condiționare cu pat mixt, care operează cu amestecuri de schimbători, ar presupune dimensionarea volumului de masă anionică în conformitate cu mărimile caracteristice ale schimbului propriu și numai după aceea conform volumului de cationit stabilit la aceeași temperatură.*

- S-au abordat apoi unele aspecte ale procesului de eliminare a ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  din apă cu ajutorul maselor anionice puternic bazice.

Influența între încărcarea organică și anionii competitivi a fost studiată pe trei coloane echipate identic și a permis enunțarea următoarei concluzii originale cu privire la fenomen: *la suprafața granulelor are loc mai întâi adsorbția acizilor humici, urmată de difuzia macromoleculor acestora în microporii anionitului. Ca urmare, la începutul ciclului, până la ocuparea situurilor de adsorbție, primează acumularea de substanțe organice și numai după aceea se desfășoară procesul de schimb propriu-zis cu anionii prezenți în apa supusă tratării.*

În urma studiului termodinamic întreprins pe masele PUROLITE A 100 și WOFATIT SBW, s-a putut constata că este favorizată reținerea  $\text{SO}_4^{2-}$  prin intermediul celei dintâi, mai ales la temperaturi scăzute, unde rășina a realizat capacități utile de schimb mai ridicate decât masa WOFATIT la temperatură ambientă.

Efectuarea determinărilor de natură cinetică în regim static, a presupus două variante de abordare și anume continuu, respectiv cu întrerupere.

- Varianta cu întreruperea testului cinetic a decurs prin suspendarea masei ionice pentru un timp oarecare, considerat edificator. Curba obținută a prezentat o variație semnificativă a constantei de viteză numai în cazul rășinii WOFATIT SBW, de unde s-a putut trage concluzia că etapa determinată a procesului de schimb ionic pentru aceasta a fost difuzia în particulă. În ceea ce privește testul întrerupt pentru rășina PUROLITE, valoarea constantei de viteză s-a dovedit practic neschimbată etapa limitativă la schimbul ionic  $\text{ROH-SO}_4^{2-}$  fiind difuzia la interfață. Concluzia enunțată este susținută și de unele date din literatură pentru experimente similare.

- *Drept rezultat al cercetărilor expuse a fost conceput în scop didactic un program original, menit să aleagă variantele instalațiilor de demineralizare avansată a apei funcție de salinitatea apei brute și de conductivitatea și silicea limite pentru apa de înaltă puritate.*

Programul, realizat sub *Delphi-Borland 3.0*, și denumit de noi *Techno Water Design*, prezintă sub formă de mape 62 figuri cu tipuri de instalații, care pot fi apelate la introducerea datelor cuprinzând parametrii apei brute.

• Cercetările privind condiționarea apei de proces de la cuvele de calmare și reflector ale reactoarelor nucleare CANDU (PHWR) au vizat caracterizarea din punct de vedere termodinamic și cinetic a unor tipuri de schimbători de ioni de uz nuclear în procesul reținerii ionilor de cesiu și stronțiu, precum și modelarea matematică prin metode numerice a funcționării coloanelor la reținerea acestora.

Ca urmare a studiilor întreprinse, au fost formulate și unele concluzii originale cu caracter teoretic, al căror obiect l-a constituit încercarea de abordare unitară, pe baza unui model de simultaneitate, a aspectelor hidrodinamice și fizico-chimice care definesc procesul de schimb ionic pe coloană.

Determinările experimentale de termodinamică au avut drept obiect stabilirea măsurii în care, pentru cuvele de calmare sau reflector, reținerea exclusivă a ionilor de  $Cs^+$  sau  $Sr^{2+}$  este posibilă în cazul regenerării cationice pe bază de acid clorhidric de înaltă puritate, precum și determinarea condițiilor de exploatare, atât în cazul menționat, cât și în ciclul Na-cationic a două mase schimbătoare de ioni, PUROLITE C 100 și C 100 E, utilizate adesea în aplicații speciale.

Aceste cercetări au fost completate prin teste de selectivitate întreprinse atât pe cele două mase cationice, cât și pe cationitul de uz nuclear PUROLITE NRW 160, destinat special reținerii cesiului, ca și pe PUROLITE S 960, chelatizat, specific reținerii stronțiului, stabilindu-se pentru fiecare caz coeficienții de selectivitate.

Testele de cinetică a procesului, întreprinse la două temperaturi, au urmărit stabilirea ecuațiilor curbelor de epuizare și a coeficienților de corelare ai acestora, precum și a constantelor de viteză și a timpilor de înjumătățire pentru toate cele patru sorturi de schimbători de ioni.

• S-a propus apoi un model matematic original, bazat pe legea a doua a lui Fick modificată de noi sub forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + G(c)$$

unde:

- c - concentrația;
- t - timpul;
- D - coeficientul de difuzie;
- x - direcția de curgere;
- G - factorul dinamic al coloanei.

verificat în regim dinamic pe coloană, atât la reținerea ionilor  $Cs^+$ , cât și a ionilor  $Sr^{2+}$ , la trei concentrații ale influenților.

În toate aceste experimente s-au folosit exclusiv izotopi stabili ai celor două elemente.

Metoda care a stat la baza soluționării numerice a problemei de modelare a fost cea a evaluării transferului unidirecțional de căldură pe baza diferențelor

finite, model adaptat de noi pentru transferul masic. Programul TURBO PASCAL aferent a fost conceput astfel încât valorile numerice obținute să fie reprezentate grafic pe măsura determinării lor prin calcul.

Datele obținute au fost în bună concordanță cu modelul real, fapt relevat prin reprezentarea grafică a variației în timp a concentrației calculate la capetele celor trei coloane deși, mai ales la reținerea  $\text{Sr}^{2+}$ , diferențele între valorile determinate experimental și cele estimate pe baza modelului numeric au fost evidente la începutul ciclului, fiind favorizate de concentrația influentului și de ordinea de dispunere a straturilor.

*Astfel, s-a emis ipoteza că fenomenul se datorează parametrilor cinetici determinanți, care evoluează mai rapid decât se stabilesc echilibrele termodinamice la nivelul dat (abaterea termodinamică a coloanei), de unde s-a putut trage concluzia că mărimea  $G(c)$ , denumită de noi factorul dinamic al coloanei, care o subsumează împreună cu aberațiile de strat din speța canalelor preferențiale și a dimensiunilor neuniforme ale granulelor, traduce exact apariția scăpărilor ionice tardive sau timpurii pentru straturi subțiri de ionit.*

În cazul  $\text{Cs}^+$  stabilirea echilibrelor termodinamice pare să fie mai rapidă și, în consecință, factorul dinamic al coloanei să joace un rol mai puțin important, decalajul între punctele experimentale și curbele calculate pe baza modelului fiind mult mai mici decât la reținerea  $\text{Sr}^{2+}$ . În plus s-a constatat că, la aceeași viteză de trecere a efluentului peste coloana cationică, scăparea de  $\text{Cs}^+$  a apărut mai rapid, fenomen confirmat atât de teorie, cât și de testele termodinamice și cinetice prezentate anterior.

*Se poate afirma deci că, în cazul unei soluții binare și echivalare conținând cei doi cationi, mai ales la diluție infinită, cum poate fi considerat efluentul cuvelor reflector sau de calmare, prima scăpare a filtrului va fi cea de cesiu, scăparea de stronțiu apărând după un timp aproape dublu.*

*Modelarea numerică a transferului de masă unidirecțional prin schimb ionic prezintă facilități legate de simularea computerizată a variației simple a oricărei variabile a procesului, descrierea acestuia realizându-se fără efortul ce caracterizează alte posibilități de modelare cu rezultate similare.*

• Pentru generalizarea legii a II-a a lui Fick modificate anterior, s-a acceptat apriori că, într-o coloană echipată cu schimbător de ioni, deplasarea fazei lichide are loc în tot spațiul și, la infinit, există un curent uniform după direcția ariei de rotație a suprafeței. Mișcarea fiind axial simetrică, iar fluidul incompresibil, s-a presupus propagarea curentului sub forma unui elipsoid alungit. Problema la limită fiind enunțată pentru funcția de curent, problema de curgere s-a putut generaliza, acceptându-se elipsoidul de propagare drept o frontieră în sens matematic.

Pe baza acestor supozitii și a ecuației schimbului ionic neselectiv în soluție curgătoare s-a demonstrat că:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Xi \cdot \Phi \cdot \nabla^2 c \cdot \lg(1 - F) + G$$

unde:

- c - concentrația în efluent;
- t - timpul;
- $\Xi$  - constantă, depinzând de natura schimbătorului de ioni;
- F - factorul de transfer;
- $\Phi(u, v)$ - funcția de curent modificată;
- G(c) - factorul dinamic al coloanei.

*Această relație originală exprimă deci, în viziunea noastră, pe baza Legii a doua a lui Fick modificate, legătura dintre variația concentrației în timp, funcția de curent și factorul dinamic al coloanei, stabilind astfel o dependență teoretică directă între parametrii hidrodinamici ce definesc curgerea influentului în coloană și parametrii cinetici ai schimbului ionic neselectiv.*

*Conform modelului enunțat, lichidul supus schimbului ionic se propagă în toată masa fazei solide, pe cele trei direcții ale spațiului, astfel încât fiecare punct de pe axa înălțimii devine vârf al elipsei și apoi centrul planului de propagare a curentului pe orizontală.*

Practic, integrarea ecuației de mai sus pentru determinarea rădăcinilor particulare întâmpină dificultățile insurmontabile precizate de Helfferich la definirea relațiilor cinetice de tipul ecuației schimbului ionic neselectiv în soluție curgătoare.

O serie de aproximări, verificabile pe cale experimentală, pot conduce însă, în anumite cazuri, la rezultate satisfăcătoare, după cum s-a demonstrat și la reținerea ionilor  $\text{Cs}^-$  și  $\text{Sr}^{2+}$  din soluții monocomponente, prin testarea modelului pentru seturi de date experimentale de natură dinamică.

- Se poate estima faptul că, în cazul radionuclizilor cationici, integrarea relației lui Fick modificate prin metode numerice, ar trebui să țină cont de timpul de înjumătățire al fiecărui cation supus schimbului și, în plus, de rata de transmutare a acestuia în alți cationi, cu stări de oxidare diferite, fenomene dificil de investigat pe cale experimentală, dar cu mare probabilitate susceptibile de a fi surprinse în expresia factorului dinamic al coloanei.

*La concentrațiile întâlnite în practică, fenomenul în sine ar putea fi controlat tocmai prin abaterile care apar față de modelul probat pe izotopii stabili ai celor doi contaminanți principali,  $\text{Cs}^-$  și  $\text{Sr}^{2+}$ , schimbătorul putând fi înlocuit, de pildă, când abaterea față de curbele caracteristice ale modelului cunoaște valori majore.*

- Știut fiind faptul că, deși mult mai ieftini decât schimbătorii de ioni sintetici, zeoliții realizează capacități utile de schimb reduse, s-a încercat modificarea proprietăților de schimb ale tufului vulcanic, provenit din zăcămintul de la Bârsana, jud. Maramureș, cu ajutorul acidului nitrilo-triacetic (complexon I), acidului etilen-diamino-tetraacetic (complexon III) și acizilor humici, în vederea măririi capacității de reținere față de ionul  $\text{Sr}^{2+}$ .

Rezultatele obținute în cazul celor doi complexoni atestă capacități de reținere mai ridicate pentru complexon I deoarece, din punct de vedere steric,

forma betainică a acestuia se adsorbe mai ușor decât forma betainică a acidului etilen-diamino-tetraacetic. Utilizarea acizilor humici în tratarea suprafețelor zeoliților s-a dovedit fezabilă numai din punct de vedere al costurilor. Creșterea capacității de schimb realizată în urma tratamentului a fost relativ importantă, dar principalul impediment l-a constituit cinetica deosebit de lentă a procesului de adsorbție pe suprafața zeolitului.

*Variantele de tratare a suprafeței tufului vulcanic prezentate se înscriu în domeniul preocupărilor de eficientizare a sistemelor de protecție din stațiile de tratare a apelor pentru cazul poluării accidentale cu izotopi radioactivi, situație în care se poate realiza un grad de concentrare a acestor izotopi de 20-100 ori, depozitarea ulterioară, sub formă vitrificată a materialului zeolitic fiind mult mai ieftină.*

Din punct de vedere al tratării apelor contaminate din circuitele reactoarelor nucleare, utilizarea tufurilor vulcanice sub această formă necesită studii aprofundate și corect fundamentate din toate punctele de vedere, față de care rezultatele prezentate constituie doar un prim pas.

- În încheierea tezei de doctorat s-au prezentat două sisteme de schimb ionic, apte de a fi utilizate la îndepărtarea produselor de coroziune și a impurităților din apa cuvelor de calmare și reflector a reactoarelor CANDU (PHWR).

*Cele două scheme tehnologice sunt originale și au rezultat în urma studiilor teoretice și practice întreprinse.*

Materialul prezentat în teză a fost în mare parte prezentat la manifestări științifice naționale și internaționale și a făcut obiectul a nouăsprezece lucrări științifice publicate în reviste de specialitate și volume ale manifestărilor științifice.

## BIBLIOGRAFIE

1. \* \* \* Memento technique de l'eau. Ed. Degremont, Paris, 1990
2. Fent, K., Ökotoxikologie, G. Tieme Verlag, Dübendorf, 1998
3. Savidan, L., Les résines échangeuses d'ions, Ed. Dunod, Paris, 1962
4. Subba, R., ș.a., A.J.Ch.E.Jour., 3, 187, 1967
5. Bauman, J. J., Eichorn, E., J.A.C.S., 69, 2830, 1948
6. Selke, A.G., Ion Exchange Technology, Ed. 3, Academic Press, London, 1984
7. Woermann, D., J. Amer. Chem. Soc., 90, 3092, 1968
8. Liteanu, C., Rădulescu, Gh., Bazele membranologiei, Ed. Științifică și enciclopedică. București, 1984
9. Coheci, V., Strimbeanu, N., Lungu, E., Păunescu, D., Rev. Roum. de Chimie. 12. 84. 1994
10. Coheci, V., Strimbeanu, N., Lungu E., Ursoiu, I., Rev. Roum. de Chimie, 1, 67, 1995
11. Samsonov, G.B., ș.a., Ionii obmen – sorbția organicekih vestcestv, Ed. Nauka, Leningrad, 1969
12. Helfferich, F., J. Chem. Phys., 69, 1178, 1965
13. Coheci, V., Strimbeanu N., Lungu E., Ursoiu, I., Rev. Roum. de Chimie, 11. 1994
14. De Groot, S., Mazur, P., Nerabnovesnaia termodinamika, Ed. Mir, Moskva, 1974
15. Levici, V.G., Fizico-himiceskaia ghidrodinamika, Ed. A.N. URSS, 1962
16. Patterson, S., Proc. Phys. Soc., London, 59, 50, 1947
17. Deuel, A., ș.a., Experientia, 17, 294, 1961
18. Kressman, T.R., Disc. Faraday Soc., 27, 909, 1969
19. Krishnamoorthy, C., Desai, A. D., Soil. Sci. 76, 307, 1953
20. Möler, J., Kolloid. Berichte, 46, 1, 1937
21. Strâmbeanu, N., Ursoiu, I., Bosoancă, C., "Valoarea testului întrerupt la evidențierea modelului cinetic al reținerii ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  pe schimbători de anioni". Simpozionul Zilele academice timișene, ediția VI. 148. 1997
22. Altenbach, B., Giger, B., Anal. Methodes & Instrumentation, 5, 285, 1995
23. Wallace, R. M., J. Phys. Chem., 70, 228, 1990
24. Znamenski, Iu. P., Ionii obmen i hromatografia, Ed. BGLU, Voronej, 1965
25. Helfferich, F., Ion Exchange, Mc. Graw Ed., New York, 1962
26. Helfferich, F. G., Israel J. of Chem., vol. 26, 1167, 1975
27. Liberti, L., Desalination, 25, 148, 1978
28. Drogerys, J. C., L'eau, l'industrie, les nuisances, 3, 90, 1985
29. Nachod, F. C., Wood, W., J. Am. Chem. Soc., 66, 1380, 1944
30. Lorbach, D., Marr, R. J., Chem. Eng. Proc., 21, 83, 1987
31. Ho, W. S., Proc. 1990 Int. Cong. of Membranes and Membrane Proc., 20 – 24 Aug., 1990
32. Marr, R. J., Kopp, A., Int. Chem. Eng., 22, 44, 1982
33. Cahn, R. P., Lee, C. J., Chem. Eng. Sci., 1, 20, 1984
34. Cahn, R. P., Lee, C. J., Chem. Eng. Sci., 42, 83, 1987
35. Noble, R. D., ș.a., Solv. Extr. Ion. Exch., 10, 63, 1988
36. Gladek, L., ș.a., J. Membr. Sci., 12, 153, 1982
37. Gheorghită, Șt. J. of Mat. and Phys., 9, 71, 1975
38. David, V. G., Vargas, M., Rad. Tank Waste Remed. Foc. Area. Tech. Sum. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 15, 1996

39. Mc. Cabe, D. J., WSRC-IR 95-0337, Westinghouse, Savannah River Comp., 1996
40. Qiu, L. J., Jia, D., Lizi Jiaohuan Yu Xifu, 6, 284, 1990
41. Saito, K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 03 94842, 1991
42. Baldwin, R., ș.a., NASA Conf. Publ. 3056, 1989
43. Mamcenko, A. V., Iakimova, T.I., Him. Teknol. Vodi, 13, 538, 1991
44. Kollar, G., Olos, G., Hidrologiai Közlöny, Budapest, 2, 24, 1982
45. Brist, H. R., Martinola, F., Processus d'échange d'ions et filtres à lits mélangés. Bayer, France, 1984
46. Strîmbeanu, N., Lungu, E., Georgescu, C., Gheju, M., Haiduc, C., PUROLITE international Meeting, 31, Timișoara, May 1996
47. Negulescu, L., Energetica, 6-7, 38, 1990
48. Negulescu, L., Fodor, C., Regimul chimic în centralele electrice, Lit. IPB, 1980
49. \* \* \* Proc. of PUROLITE International meet., Brașov, Nov., 1992
50. Liberti, L., Desalinisation, 25, 148, 1978
51. Mareles-Torres, P., ș.a., J. Mater. Chem., 1, 319, 1991
52. Taberero Apenela, M. D., ș.a., Bol., Acad. Galega Cienc., 9, 14, 1991
53. Kremesek, V.T., Slattery, J.C., AIChE J, 28, 492, 1982
54. Obrezkov, O. N., ș.a., Mendeleev Comm., 1, 38, 1991
55. Marshall, W., Nuclear Power Technology, vol.2, Fuel Cycle, Clarendon Press, Oxford, 1985
56. Peculea, M., Apa grea, procese de separare, Ed. Scrisul Romanesc, Craiova, 1984
57. Brătianu, C., ș.a., Strategii și filiere nucleare, Ed. Tehnică, București, 1990
58. Peculea, M., Critica proceselor de separare a apei grele, Separarea și utilizarea izotopilor, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1982
59. Ingolsfrund, L. C., The Bruce Generating Station. AECL meet., București, 1981
60. \* \* \* Iecnica ed economia della produzione di aqua pesante, Torino, 1970
61. Sauterton, J., Les combustibles nucléaires, Ed. Herman, Paris, 1985
62. Pratt, H. C. R., Countercurrent Separation Processes, Ed. Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1967
63. Rae, H. K., JACHS, 4, 49, 1992
64. Chang, T. L., Hung, H. T., Sep. Scie. and Tech., 3, 15, 1980
65. Icely, R. F. U., Gracely, A. J. U., Progress Report – Bruce Heavy Water Plant, 1986
66. Perryman, E. C. W., CAN, 194, 105, 1994
67. Hatton, W. G., Heavy Water Production, Technical Summit, Bucarest, 1981
68. Becker, E. W., Rev. IAEA, series 21, Wien, 1972
69. Lamb, P.G., J. Br. Nucl. Energy Soc., 1, 15, 1996
70. Finlay, R. B., Sainsbury, J. D., CANDU 600 Improvement Program, AECL CANDU Operations, 1988
71. Bedick, R., Rad. Tank Waste Reimed. Foc. Area, Tech. Sum. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 96, 1996
72. Marshall, W., Nuclear Power Technology, vol 1, Reactor Technology, Clarendon Press, Oxford, 1985
73. Ingolsfrund, L. C., Proiectarea centralelor CANDU, An. sem. tehn., București, 1981
74. Allen, P., ș.a., CANDU 600 reactor Output Optimisation, Proc. Can. Nucl. S., 1987
75. Spinks, N. J., Groeneveld, D., CANDU 600 Reactor Output Optimisation. Proc. Can. Nucl. S., 1987
76. \* \* \* CANDU Nuclear Generating Station, AECL Tech. Summ., 1997
77. Commoner, B., Cercul care se încheie, Ed. Politică, București, 1987



78. \* \* \* IAEA Rep., Wien, 1996
79. Slater, G. B., Cicluri de combustibil avansat ale viitorului pentru centralele CANDU, sem. AECL, București, 1981
80. Sadler, M. A., ș.a., Nuclear Energy, 12, 1301, 1992
81. Garnsey, R., BNE Soc., 1, 10, 1979
82. Cowan, G. A., Scie. Am., 1, 36, 1976
83. Schulten, R., Güth, W., Fizica reactoarelor, Ed. Tehnică, București, 1976
84. Brooks, G. L., Siguranța centralelor electrice nucleare CANDU. AECL Meet., București, 1981
85. Van den Bosch, R., Huizenga, J. R., Nuclear Fission, Academic Press, New York, 1973
86. Robertson, J.A.L., GBSci.Publ., 22, 1104, 1997
87. Strutinski, V.M., Nucl. Phys., 95, 420, 1967
88. \* \* \* ASTM D 2032-68
89. Wilets, L., Theories of Nuclear Fission, Clarendon Press, Oxford, 1974
90. Cecal, Al., Aspecte chimice ale energiei nucleare, Ed. Tehnică, București, 1987
91. Marcu, Gh., Chimia elementelor radioactive, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1971
92. Tătaru, S., Uraniul, Ed. Științifică, București, 1968
93. Găiașianu, I., Procese și metode radiochimice în energia nucleară, Ed. Academiei, București, 1982
94. Maxim, V., Materiale Nucleare, Ed. Academiei, București, 1969
95. Bunuș, r., Actinidele și aplicațiile lor, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1981
96. Fuchs, H. D., Die Versorgungs Europas mit Kernbrennstoffen, referat, Zürich, 5-6 März, 1979
97. Joek, W., Voss, A., Tatschen über Kernenergie, Münch (Hrsg) Verlag, Essen, 1983
98. Benedict, M., Pigford, T., Nuclear Chemical Engineering, Mc. Graw Hill, New York, 1987
99. Meritt, R. C., The Extractive Metallurgy of Uranium, Ed. Golden, Colorado, 1977
100. Venzlaff, H., Atomwirtschaft, 21, 398, 1976
101. Lieser, K. H., Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
102. Lamarsh, J. R., Introduction to Nuclear Engineering, Wesley Publ. Co., Reading, 1975
103. Pickert, F. K., Zeck, H. J., Brennstoffkreislauf, Köten Druch u Verlag GmbH, Bonn, 1981
104. Pashley, J. H., Radiochim. Acta, 25, 35, 1978
105. Merz, E., Tatschen über Kernenergie, E. Münch Hrsg, Verlag W. Girardet, 1983
106. INFCE Working Group 2 Rep., Wien, 1996
107. Dalosi, P. J., GAT Rep., 865, 1996
108. \* \* \* CEA-N- 1265 Note, 1997
109. Choppin, G. R., Rydberg, J., Nuclear Chemistry, Pergamont Press, Oxford, 1981
110. Koch, J., Chem. Z., 101, 64, 1977
111. Schmidt, G., Problem Kernenergie, Vieweg, Braunschweig, 1987
112. Văсарu, Gh., Separarea tritiului, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1987
113. Spigler, K. S., Desalination, 8, 68, 1981
114. Lakshminaranayah, N., Membrane Electrodes, ed.2, Academic Press, New York, 1994
115. Trusell, R., Trusell, A., JAWWA, 72, 8, 1980

116. Masaru, N., ș.a., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 687223, 1992
117. Ruffer, H., Slomka, T., Wasser Abwasser Forsch 14, Weinheim, 1984
118. Coheci, V., Strimbeanu, N., Eliminarea detergentilor anionici din apele de suprafata cu ajutorul unei mase scavenger indigene, Simp. Sisteme moderne de epurare a apelor reziduale cu recuperarea produselor utile, Bucuresti, 121, 24/25.07.1986
119. Gjessing, J., Env. Sci. and Tech., 1, 16, 1982
120. Causse, B., L'eau, l'industrie, les nuisances, 5, 100, 1986
121. Coheci, V., Strimbeanu, N., Aspecte moderne ale schimbului ionic. Zilele Academice Timisene, 24, 1991
122. Negulescu, L., Strimbeanu, N., Nicolau, M., PUROLITE International Meet., 16, Timisoara 1996
123. Coheci, V., Strimbeanu, N., Georgescu, C., Gheju, M., Haiduc, C., Zilele Academice Timisene, III, 134, 1995
124. PUROLITE International Ltd. Cat., Paris, Milano, Cardiff, 1993
125. Teorell, T. J., Proc. Acad. Sci., 21, 52, 1995
126. Hills, G. J., ș.a., 246, 257, 1991
127. Coheci, V., Lungu, E., Zilele Academice Timisene, III, 67, 1995
128. Boering, P. H., JAWWA: 1, 72, 1980
129. Couderc, R., ș.a., EWTJ, 9, 224, 1980
130. Coheci, V., Strimbeanu, N., Global Change Simp., Academia Română, 132, Bucuresti, 24 nov. 1995
131. Dulezal, R., Hochdruck Heisdampf, Ed. Vulkan, Essen, 1976
132. Radker, W., MVGB, 10, 119, 1981
133. Proctor, J., T., Chem. Eng. Prog., 58, 3, 1963
134. Perryman, E., C., W., CNA, 74, 105, 1984
135. Spevack, J., S., Technica della produzione di aqua pesante, Ed. LHS, Torino, 1972
136. Grecu, T., s.a., Turbine cu abur, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1976
137. Carteret, B. A., Rad. Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 36, 1996
138. Carteret, B. A., "Light Duty Utility Arm System for Underground Storage Tank Application", 6th Topical Meet. on Robotics and Remote Systems, Westinghouse, 1995
139. Kiebel, C. R., WHCS-SA-1977-FP, ANS Trans., Westinghouse Hanford Co., 1995
140. Pardini, A. F., ș.a., WSRG-MS-94-0211, ANS Proc., Savannah River, 1995
141. Todd, T., Hirschberger, S., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 20, 1996
142. Brewer, K. N., ș.a., WINCO-1230, Idaho N Eng. Lab., Idaho Falls, 1994
143. Del Debio, J. A., ș.a., INEL-95/0154, Idaho N Eng. Lab., Idaho, 1995
144. Todd, T. A., WINCO-1230, Idaho N Eng. Lab., Idaho Falls, 1995
145. Collins, J. L., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 98, 1996
146. Collins, J. L., ș.a., ORNL/TM-12938, Oak Ridge N Lab., Oak Ridge, 1995
147. Collins, J. L., ș.a., ORNL/TM-12315, Oak Ridge N Lab., Oak Ridge, 1993
148. Collins, J. L., ș.a., Radiochim. Acta, 42, 121, 1987
149. De Paoli, D., Moore, J. O., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 103, 1996
150. Hollenberg, G. W., Christiansen, R. F., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 104, 1996

151. Knight, R.C., WHC-SD-WM-PE-052. Westinghouse Hanford Co., Richland, Washington, 1993
152. Knight, R. C., *ŝ.a.*, Calcination/Disolution Res. Treat., Westinghouse Hanford Co., Richland, Washington, 1994
153. Kurath, D. E., *ŝ.a.*, IX-th Symp. On Sep. Sci.& Tech. For. Energy App., 55, Gatlinburg, Tennessee, 22/26 Oct. 1995
154. Brown, G. N., Christiansen, R. F., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 109, 1996
155. Bray, L. A., *ŝ.a.*, WM-185 PNL 10283, Pacific NV Nat. Lab., Richland, Washington, 1995
156. Brown, G.N., *ŝ.a.*, Annual Progress Rep., PNL-10750, Pacific NV Nat. Lab., Richland, Washington, 1995
157. Bray, L. A., *ŝ.a.*, PNL-10486, Pacific NV Nat. Lab., Richland, Washington, 1995
158. Brown, G.N., 241-AW-101 DSSF Tank Waste, Pacific NV Nat. Lab., Richland, Washington, 1995
159. Dileep, S., Webster, S., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 85, 1996
160. Li, W., *ŝ.a.*, Inorganic Chem. J., 35, 51, 1996
161. Huang, S. P., *ŝ.a.*, Inorganic Chem. J., 34, 2820, 1995
162. Huang, S. P., *ŝ.a.*, Inorganic Chem. J., 34, 2813, 1995
163. Fish, R. H., Scott, R., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 80, 1996
164. Li, W., *ŝ.a.*, Reactive Polymers J., 28, 89, 1995
165. Thomas, Th., Sullivan, L.H., Rad. Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 15, 1996
166. Alexander, M. L., *ŝ.a.*, "Laser Ablation ICP-MS Studies of Hanford Tank Waste Simulants" 35-th ORNL-DOE Conf. on Anal. Chem. in Energy Tech., 1994
167. Alexander, M. L., *ŝ.a.*, "Laser Ablation ICP-MS Analysis of Low Level Hanford Tank Waste and Simulants: Optimizing Experimental Parameters" Rocky Mountains Conf. on Anal. Chem., 1995
168. Figg, D. M., *ŝ.a.*, "Picosecond Laser Ablation Studies using ICP-MS and Particle Size Measurement" 35-th ORNL-DOE Conf. on Anal. Chem. in Energy Tech., 1994
169. Jones, P., Task 2B Rep., Westinghouse Hanford Comp., Richland, Washington, 1994
170. Reich, F. R., *ŝ.a.*, WHC-EP-0859 Rev.0, Westinghouse Hanford Comp., Richland, Washington, 1995
171. Veltcamp, D. J., WHC-SD-TD-RPT-016, Rev.0, Westinghouse Hanford Comp., Richland, Washington, 1995
172. Reich, F. R., Rad. Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 20, 1996
173. Kyle, K. R., UCRL-ID 116643, Lawrence Livermore Nat. Lab., Livermore, California, 1994
174. Kyle, K. R., Rad. Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 25, 1996
175. Kyle, K. R., Mayes, E. L., UCRL-ID 116643, Lawrence Livermore Nat. Lab., Livermore, California, 1994
176. Winkelman, W. D., Eberlien, S., J., WHC-EP-0785, Westinghouse Hanford Comp., Richland, Washington, 1994

177. Iwatate, D. F., Rad. Tank Waste Remed. Foc. Area, Tech. Summ. Rep. of USA Dep. of Energy, 8, 30, 1996
178. Daily, W., Owen, E., Geographycs, 56, 1228, 1991
179. Daily, W., ș.a., J. of Appl. Geographycs, 1995
180. Cruse, J.D., WHC-SD-WM-FRD-021, Westinghouse Hanford Comp., Richland, Washington, 1994
181. Herbst, R. S., ș.a., INEL-95/0589, Lockheed Idaho Tech. Co., Idaho Falls, Idaho, 1995
182. Bray, L. A., ș.a., PNL 10283, Pacific NV Nat. Lab., Richland, Washington, 1995
183. Gomella, C., ș.a., TSM L'eau, 9, 182, 1975
184. Niac, C., ș.a., Formule, tabele, probleme de chimie fizică. Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984
185. Cocheci V., Strîmbeanu N., Lungu, E., Păunescu, D., Haiduc, C., Stabilirea regimului de funcționare a filtrelor echipate cu masă ionică adsorbantă, Sesiunea de comunicări științifice a Universității "Aurel Vlaicu", Arad, 1992.
186. Strîmbeanu N., Păunescu, D., Geantă, M., Modelarea matematică în regim dinamic a procesului de reținere a acizilor humici pe mase ionice adsorbante. Simpozion ICPEAR, vol.2, Oct. 1997 (în curs de apariție)
187. Moineagu, C., ș.a., Statistica, Ed. Științifică și enciclopedică. București. 1976
188. Binder, C., ș.a., Water Res. Dev., 13, 5, 1997
189. Boller, M., EAWAG, 1, 7, 1998
190. Peeters, F., Oceanographia, 41, 1711, 1996
191. Strîmbeanu, N., Gheju, M., Georgescu, C., Haiduc, C., Bul. IPT, 8, 35, 1997
192. Cocheci, V., Strîmbeanu, N., Gheju, M., Haiduc, C., "Metode analitice de determinare a cesiului și stronțului", Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, third edition, Arad, 16-17 May 1996
193. Cocheci, V., Strîmbeanu, N., "Studiul conductometric al izotermelor de schimb ionic la eliminarea cesiului din apa circuitelor secundare în reactoarele nucleare de tip CANDU (HWR), a II-a Sesiune de Comunicări Științifice "Realizări tehnice și culturale-științifice pe meleaguri arădene. Arad, 5-6 mai, 1994
194. Cocheci, V., Strîmbeanu, N., Lungu, E., Brinzei, E., "Aspecte ale tratării apei prin schimb ionic în scop alimentar, Zilele Academice Timișene, III, 178, Timișoara. 25-27 mai, 1995
195. Strîmbeanu, N., Georgescu, C., Gheju, M., "Cercetări comparative cu privire la cinetica reținerii ionilor de Cr, Mn, Co, Ni pe mase cationice puternic acide". Simpozion ICPEAR, vol.2, oct. 1997 (în curs de apariție)
196. Cocheci, v., Strîmbeanu, N., Haiduc, C., Gheju, M., Georgescu, C., "Condiții optime de coagulare a apelor de suprafață cu sulfat de aluminiu și adjuvanți organici specifici, proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, third edition, Arad, 16-17 May 1996, vol 11, 96
197. Wagner, W., EAWAG, 1, 3, 1998
198. Strîmbeanu, N., Păunescu, D., Geantă, M., "Principii matematice ale modelării schimbului cationic prin metode numerice", Simpozionul Zilele academice timișene, ediția VI, 142, 1997
199. Brown, G., Christiansen, R., R. F., Eff. Separat. & Proc. Cross. Prog., Tech. Summ. of USA Dep. of Energy, 8, 116, 1996
200. Bray, L. A., ș.a., Annual Progr. Rep., PNL 10750, Pacific NW National Lab, Richland, Washington, 1995

201. Yates, S. F., ș.a., "Cesium and Strontium Ion Specific Excengers for Nuclear Waste Effluents Remediation", Allied Sign. Inc., Des Plaines, Illinois, 1993
202. Clearfield, A., ș.a., Proc. of Denver Am. Chem Soc. Meet., 11, 30, 1993
203. V. Coheci, N. Strâmbeanu, Lungu, E., Zilele Academice Timișene, III, 32, 1995
204. Coheci, V., Strâmbeanu, N., Georgescu, C., Gheju, M., Lungu, E., "Termodinamica reținerii principalilor produși de fisiune ai uraniului din circuitul secundar al reactorului nuclear CANDU (PHWR) prin schimb ionic specific și nespecific", Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, third edition, Arad, 16-17 May 1996, vol 11, 35.
205. Coheci, V., Strâmbeanu, N., Lungu, E., Georgescu, C., Gheju, M., "Cinetica reținerii principalilor produși de fisiune ai uraniului din circuitul secundar al reactorului nuclear CANDU (PHWR) prin schimb ionic specific și nespecific", proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, third edition, Arad, 16-17 May 1996, vol 11, 136.
206. Coheci, V., Strâmbeanu, N., Lungu, E., Bel, G., "Studiu privind mărrea capacității de reținere a cationilor  $Cs^+$  și  $Sr^{2+}$  pe tufuri vulcanice", Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, third edition, Arad, 16-17 May 1996, vol 11, 68.
207. K.F.Pavlov, P.G.Romankov, A.A.Noskov "Exerciții și probleme la cursul de procese și aparate din tehnologia chimică", Ed. Tehnică. București, 1981.
208. Roger, G E., Franks "Modelarea și simularea în ingineria chimică", Editura Tehnică, București, 1979.
209. Coheci, V., Strâmbeanu, N., Păunescu, D., "Principii ale modelării matematice a schimbului ionic la reținerea unor radionuclizi cationici", Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, Third edition, Arad, 1996, Vol 11, 117.
210. Jean Pierre, Nougier "Methodes de calcul numerique". Masson Paris Milan Barcelona Bonn, 1991.
211. Beu, T. A., "Calcul numeric în Turbo Pascal". Cluj-Napoca 1992.
212. Gheorghită, Șt., Rev. Roum. Math., 4, 97, 1978
213. Mihne-Thomson, L. M., Theoretical Ion Exchange, IV<sup>th</sup> Edition, Mc. Miland, London, 1990
214. David-Ungureanu, E., Hidrodinamica mediilor poroase neomogene. Ed. Tehnică. București, 1989
215. Ursu, I., Fizica și tehnologia materialelor nucleare, Ed. Academiei, București, 1982
216. Bratu, E. "Operații și Utilaje în Industria Chimică", Ed. Tehnică, București, 1987.
217. Bărbat, I., Marton, A., Zeoliți naturali, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1987
218. Boller M., EAWAG, 1, 6, 1998
219. Stumm, W., Colloids & Surf., 120, 143, 1997
220. Knauer, K., Behra, R., ș.a., Envir. Toxicol & Chem, 2, 220, 1997
221. \*\*\* CANDU Nuclear Generating Station, Tech. Summ. AECL, 1987
222. Garnsey, R., BNE Soc., 10, 22, 1981
223. Sadler, M., A., s.a., Nuclear Energy, 12, 32, 1983
224. \* \* \* Ind. & Eng. Chem., 71, 1053, 1961
225. Wolf, J., J., Proceeding of the 42-th Annual Meeting, Int. Water Conf., Pittsburgh, Pennsylvania, 1983
226. Pakalapati, S. N. R., ș.a., WSRC-TR- 95- 0406, Westinghouse Savannah River Co., Aiken, South Carolina, 1995