

# STUDII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA ZINCULUI DIN DEȘEURI PROVENITE DIN PROCESUL DE ZINCARE TERMICĂ

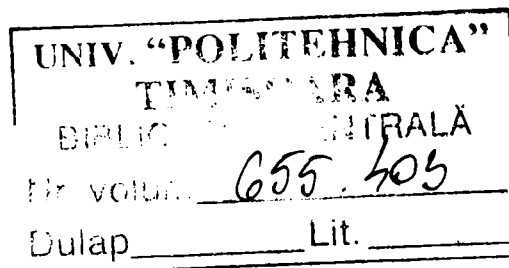
Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Lavinia Afrodita Lupa**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

prof. dr. ing. Aurel Iovi  
prof. dr. ing. Laurențiu Filipescu  
prof.dr.ing. Ilie Siminiceanu  
Conf. dr. ing. Petru Negrea

Ziua susținerii: 23.11.2007



Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

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

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Tema luată în studiu este de mare actualitate teoretică și practică. Ea vizează probleme legate de recuperarea și valorificarea ionilor metalici din deșeurile provenite din procesul de zincare termică a oțelurilor.

Zincul ca toate metalele, este un component natural al scoarței terestre și o inerentă parte a mediului nostru. Zincul este prezent nu numai în roci și sol, ci deasemenea în aer, apă și biosferă (plante, animale, oameni).

Cea mai importantă aplicație a zincului este de protecție a oțelului împotriva coroziunii, atât din punct de vedere al cantității de zinc utilizată, cât și din punct de vedere al beneficiilor economice pentru societate. Dintre metodele utilizate cea mai răspândită este procesul de zincare termică.

Lucrare redă contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de recuperare și valorificare a ionilor metalici din deșeurile provenite din procesul de zincare termică.

Recuperarea și valorificarea ionilor metalici din aceste deșeuri prezintă importanță, atât din punct de vedere al protecției mediului, cât și din punct de vedere economic. Prin reducerea cantității de deșeuri deversate în mediu și recuperarea ionilor metalici valoroși se reduce impactul hazarduos al acestora asupra mediului înconjurător, are loc minimizarea exploatării resurselor naturale, reducerea consumului energetic și obținerea unui eventual profit prin valorificarea ionilor metalici recuperați sub forma unor noi produși ce pot reprezenta produse finite sau subproduse utilizate în alte tehnologii.

Lucrarea are caracter aplicativ, ingineresc și poate fi considerată un model de abordare a unui proces chimic, de la scară de laborator la conceperea procesului tehnologic.

**Timișoara, noiembrie 2007**

**Ing. Lupa Lavinia-Afrodita**

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului științific Prof. Dr. Ing. Aurel Iovi, pentru competența cu care m-a îndrumat pe întreaga durată a stagiului meu doctoral și în perioada redactării tezei.

Doresc să adresez mulțumiri alese referenților: d-lui Prof. Dr. Ing. Laurențiu Filipescu și d-lui Prof. Dr. Ing. Ilie Siminiceanu pentru rigurozitatea cu care mi-au citit teza și pentru recomandările și sfaturile oferite.

Îmi face o deosebită plăcere să îi mulțumesc d-lui Conf. Dr. Ing. Petru Negrea și doresc să îl asigur de întreaga mea considerație pentru ajutorul acordat și îndrumarea activității mele științifice. De asemenea, doresc să mulțumesc d-nei Șef Lucrări Dr. Ing. Adina Negrea pentru că m-a susținut, ajutat și încurajat, pentru depășirea inerentelor impasuri, fiindu-mi o adevărată prietenă.

În afara activității mele de documentare și cercetare desfășurată pe perioada stagiului doctoral un efect pozitiv pentru elaborarea lucrării la constituit ajutorul primit de la cadrele didactice universitare din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, care în perioada studenției mi-au îndrumat pașii în tainele cunoașterii din domeniul ingineriei, îmi face o deosebită plăcere să le mulțumesc cu acest prilej.

Realizarea acestei teze a fost posibilă datorită colaborării și sprijinului acordat de SC BERG BANAT SA Timișoara, doresc să adresez alese mulțumiri d-lui Director Ing. Vișoiu Dan.

Nu pot uita că în toți acești ani am avut sprijinul moral, înțelegerea, răbdarea și căldura sufletească a familiei mele, în special a soțului, precum și a prietenilor.

# CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	9
<b>PARTEA I. STUDII TEORETICE</b> .....	10
<b>CAPITOLUL 1. ZINCUL ȘI MEDIUL ÎNCONJURĂTOR</b> .....	10
1.1. Istoricul zincului .....	10
1.2. Zincul în natură.....	11
1.2.1. Generalități .....	11
1.2.2. Zincul în atmosferă .....	12
1.2.3. Zincul în apă .....	13
1.2.4. Zincul în sol .....	13
1.3. Metode de obținere a zincului .....	16
1.3.1. Obținerea zincului din surse primare de zinc .....	16
1.3.2. Obținerea zincului din surse secundare .....	17
1.3.2.1. Generalități .....	17
1.3.2.2. Obținerea zincului din deșeuri solide .....	21
1.3.2.3. Obținerea zincului din soluții reziduale.....	23
1.3.2.3.1. Recuperare prin precipitare .....	23
1.3.2.3.2. Recuperare prin schimb ionic ....	23
1.3.2.3.3. Recuperare prin metode de separare prin membrane .....	24
1.3.2.3.4. Recuperare prin procese de adsorbție pe diferite materiale... ..	25
1.3.2.3.5. Recuperare prin electroliză .....	25
1.3.2.4. Recuperare din solurile poluate prin fitoremediere .....	26
1.4. Proprietăți fizice și chimice.....	26
1.5. Rolul și efectele zincului .....	29
1.5.1. Generalități .....	29
1.5.2. Rolul și efectele zincului la oameni .....	29
1.5.3. Rolul și efectele zincului la animale.....	33
1.5.4. Rolul și efectele zincului la plante.....	34
1.6. Utilizările zincului .....	37
1.6.1. Generalități .....	37
1.6.2. Utilizarea zincului la obținerea aliajelor .....	38
1.6.2.1. Alamele .....	39
1.6.2.2. Bronzurile .....	40
1.6.2.3. Aliaje pe bază de zinc .....	40

1.6.3. Utilizarea zincului în protecția anticorozivă a oțelului	40
1.6.3.1. Galvanizarea generală.....	42
1.6.3.2. Electro galvanizarea .....	42
1.6.3.3. Zincarea prin difuziune (șeradzare) .....	42
1.6.3.4. Acoperirea mecanică (placarea).....	42
1.6.3.5. Metalizarea (șpreierea termică) .....	43
1.6.3.6. Utilizarea vopselelor bogate în zinc .....	43
1.6.3.7. Utilizarea aliajelor anticorozive .....	43
1.6.4. Utilizarea zincului la obținerea pilelor de combustie zinc - aer .....	43
1.6.5. Utilizarea zincului în turnătorie .....	45
1.6.6. Utilizarea zincului la obținerea pigmentilor.....	45
1.6.7. Utilizarea zincului în medicină și farmacie.....	46
1.6.8. Utilizarea zincului la obținerea îngrășămintelor.....	48
<b>CAPITOLUL 2. ZINCAREA TERMICĂ.....</b>	<b>49</b>
2.1. Generalități .....	49
2.2. Proprietățile fizice ale acoperirilor galvanice.....	50
2.2.1. Legăturile metalurgice.....	50
2.2.2. Rezistența la impact și abraziune .....	52
2.2.3. Protecția colțurilor și marginilor .....	52
2.3. Performanțele acoperirilor galvanice.....	52
2.3.1. Rezistența la coroziunea atmosferică .....	52
2.3.2. Rezistența la coroziunea în lichide .....	54
2.3.3. Rezistența la coroziunea în sol .....	55
2.3.4. Comportarea galvanică a zincului în contact cu alte metale .....	55
2.3.4.1. Contactul cu alama și cuprul .....	55
2.3.4.2. Contactul cu aluminiul și oțelul inoxidabil ...	55
2.3.4.3. Contactul cu un oțel oxidabil .....	55
2.3.5. Performanța acoperirilor galvanice la temperaturi înalte .....	56
2.4. Procesul de zincare termică.....	56
2.4.1. Pregătirea suprafețelor în vederea zincării .....	56
2.4.1.1. Procedul chimic .....	56
2.4.1.1.1. Degresarea .....	56
2.4.1.1.2. Decaparea .....	58
2.4.1.1.3. Tratarea cu fondant.....	58
2.4.1.1.4. Uscarea și preîncălzirea .....	59
2.4.1.2. Procedul mecanic combinat .....	59
2.4.2. Galvanizarea.....	59
2.4.2.1. Procedul de zincare discontinuu .....	60
2.4.2.2. Procedul de zincare continuu .....	61
2.4.3. Controlul tehnic.....	61
2.4.4. Schema tehnologică de zincare termică.....	61
<b>PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE.....</b>	<b>63</b>
<b>CAPITOLUL 3. STUDII PRIVIND PROCESUL DE ELIMINARE A METALELOR GRELE DIN APELE REZIDUALE REZULTATE ÎN URMA PROCESELOR DE PREGĂTIRE A SUPRAFEȚELOR ÎN VEDEREA ZINCĂRII .....</b>	<b>63</b>
3.1. Introducere .....	63
3.2. Modul de lucru .....	63

3.3. Rezultate experimentale .....	64
3.3.1. Compoziția inițială a soluțiilor .....	64
3.3.2. Studii privind eliminarea ionilor metalici din soluție utilizând soluție de NaOH 30% .....	65
3.3.2.1. Influența timpului de agitare .....	65
3.3.2.2. Influența raportului NaOH:soluție reziduală .....	66
3.3.3. Studii privind eliminarea ionilor metalici din soluție utilizând soluție de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10% .....	68
3.3.3.1. Influența timpului de agitare .....	68
3.3.3.2. Influența raportului Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :soluție reziduală .....	70
3.3.4. Studii privind eliminarea ionilor metalici din soluție utilizând CaO .....	71
3.3.5. Studii privind eliminarea ionilor metalici din soluție utilizând succesiv soluție de NaOH și soluție de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	72
3.3.6. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici și a gradelor de eliminare în funcție de natura agentului de neutralizare-precipitare utilizat .....	73
3.4. Procesul tehnologic .....	74
3.5. Concluzii .....	76
<b>CAPITOLUL 4. STUDII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA METALELOR GRELE DIN NĂMOLUL REZULTAT ÎN URMA NEUTRALIZĂRII APELOR PROVENITE DIN PROCESUL DE PREGĂTIRE A SUPRAFEȚELOR .....</b>	<b>77</b>
4.1. Introducere .....	77
4.2. Modul de lucru .....	77
4.3. Rezultate experimentale .....	78
4.3.1. Compoziția nămolului .....	78
4.3.2. Extracția cu acid sulfuric .....	78
4.3.2.1. Influența timpului de agitare .....	78
4.3.2.2. Influența raportului L:S .....	85
4.3.3. Extracția cu soluție amoniacală .....	91
4.3.3.1. Influența timpului de agitare .....	91
4.3.3.2. Influența raportului L:S .....	93
4.3.4. Studii asupra produsului obținut .....	95
4.3.4.1. Studii termogravimetrice .....	95
4.3.4.2. Studii chimice .....	96
4.3.4.3. Studii de difracție de raze X .....	96
4.4. Procesul tehnologic .....	97
4.5. Concluzii .....	98
<b>CAPITOLUL 5. STUDII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA IONILOR METALICI DIN CENUȘA DE ZINC .....</b>	<b>99</b>
5.1. Introducere .....	99
5.2. Modul de lucru .....	99
5.3. Rezultate experimentale .....	100
5.3.1. Compoziția cenușii .....	100
5.3.2. Extracția cu HCl .....	100
5.3.2.1. Influența concentrației acidului .....	100
5.3.2.2. Influența raportului L:S .....	113

5.3.2.3. Purificarea soluției obținute.....	120
5.3.3. Extracția cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	121
5.3.3.1. Influența concentrației acidului.....	121
5.3.3.2. Influența raportului L:S.....	134
5.3.3.3. Purificarea soluției obținute.....	140
5.3.3.4. Studii asupra produselor obținute .....	141
5.3.3.4.1. Studiul chimic al sulfatului de zinc.....	141
5.3.3.4.2. Studiul de difracție de raze X al sulfatului de zinc .....	141
5.3.3.4.3. Studiul termogravimetric al sulfatului de zinc .....	142
5.3.3.4.4. Studiul chimic al oxidului de zinc.....	143
5.3.3.4.5. Studiul de difracție de raze X al oxidului de zinc .....	143
5.3.4. Extracția cu CH <sub>3</sub> COOH.....	143
5.3.4.1. Influența concentrației acidului.....	143
5.3.4.2. Influența raportului L:S.....	156
5.3.4.3. Purificarea soluției obținute.....	162
5.3.4.4. Studii asupra produselor obținute .....	163
5.3.4.4.1. Studiul chimic al acetatului de zinc.....	163
5.3.4.4.2. Studiul de difracție de raze X al acetatului de zinc.....	163
5.3.4.4.3. Studiul termogravimetric al acetatului de zinc .....	164
5.3.4.4.4. Studiul chimic al oxidului de zinc .....	165
5.3.3.4.5. Studiul de difracție de raze X al oxidului de zinc .....	165
5.4. Procesul tehnologic.....	165
5.5. Concluzii .....	167
<b>CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE</b> .....	168
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	171



# INTRODUCERE

Zincul ca toate metalele, este un component natural al scoarței terestre și o inerentă parte a mediului nostru. Zincul este prezent nu numai în roci și sol, ci deasemenea în aer, apă și biosferă (plante, animale, oameni).

Toate organismele vii au nevoie de zinc, din acest motiv este denumit un element esențial. Deficiența poate apărea când zincul disponibil este insuficient pentru necesitatea unui organism.

Desemenea poate apărea și toxicitatea când o cantitate excesivă de zinc este ingerată. Zincul este esențial pentru sănătatea umană, o doză zilnică de zinc adecvată este vitală pentru funcționarea adecvată a sistemului imunitar, digestie, reproducere și multe alte procese naturale. Deficiența zincului este acum recunoscută ca una dintre cele mai importante riscuri pentru sănătatea umană și apariția bolilor în special în țările slab dezvoltate.

Zincul este deasemenea un micronutrient esențial pentru plante. Deficiența zincului în solurile agricole constituie problema majoră a lumii deoarece cauzează o serioasă ineficiență în producția plantelor.

Este utilizat în multe industrii: la obținerea de aliaje, la obținerea vopselelor albe, în ceramică, la conservarea lemnului, la obținerea îngrășămintelor, în industria farmaceutică și medicină, în industria automobilelor, în turnătorie, în construcții. De asemenea zincul prezintă o mare utilizare în industriile avansate ca de exemplu obținerea pilelor de combustie pe bază de zinc și purificarea apei.

Cea mai importantă aplicație a zincului este de protecție a oțelului împotriva coroziunii, atât din punct de vedere al cantității de zinc utilizată, cât și din punct de vedere al beneficiilor economice pentru societate. Dintre metodele utilizate cea mai răspândită este procesul de zincare termică.

Zincul este obținut, atât din surse primare, cât și din surse secundare. 80% din zincul disponibil pentru reciclare este reutilizat, reprezentând aproximativ 30% din totalul de zinc de pe piață.

Zincarea termică este un proces industrial care a fost catalogat ca fiind o „industrie murdară” datorită cantității și varietății ridicate de deșeuri ce rezultă în urma procesului de zincare.

Recuperarea și valorificarea ionilor metalici din aceste deșeuri prezintă importanță, atât din punct de vedere al protecției mediului, cât și din punct de vedere economic. Prin reducerea cantității de deșeuri deversate în mediu și recuperarea ionilor metalici valoroși se reduce impactul hazarduos al acestora asupra mediului înconjurător, are loc minimizarea exploatarea resurselor naturale, reducerea consumului energetic și obținerea unui eventual profit prin valorificarea ionilor metalici recuperați sub forma unor noi produși ce pot reprezenta produse finite sau subproduse utilizate în alte tehnologii.

În lucrarea de față s-au efectuat studii privind recuperarea și valorificarea ionilor metalici din deșeurile provenite din procesul de zincare termică a oțelurilor.

Teza elaborată are la bază contracte de cercetare și colaborare cu S.C. BERG BANAT S.A. Timișoara, începând cu anul 2003.

# PARTEA I. STUDII TEORETICE

## CAPITOLUL 1. ZINCUL ȘI MEDIUL ÎNCONJURĂTOR

Viața modernă este de neconceput fără zinc. Zincul este un element esențial, indisponibil pentru sănătatea umană și pentru toate organismele vii. Această proprietate face ca interacțiunea dintre zinc și mediul înconjurător să fie foarte complexă [1].

### 1.1. ISTORICUL ZINCULUI

Zincul este cel de al 8-lea element descoperit. Cu secole înainte ca zincul să fie descoperit în forma sa metalică, zăcămintele de zinc au fost folosite pentru fabricarea alamei și a compușilor de zinc folosiți pentru vindecarea rănilor și a ochilor dureroși.

În partea a doua a secolului al XIII-lea, Marco Polo a descris obținerea oxidului de zinc în Persia și cum persienii pregăteau tutia (o soluție de vitriol de zinc) care se folosea la vindecarea ochilor inflamați.

Producția zincului metalic în India a fost descrisă în cartea hindusă Rasrnava care a fost scrisă în jurul anului 1200 IC. Prin 1374, hindușii au recunoscut faptul că zincul era un metal nou, al 8-lea metal cunoscut de către om în momentul respectiv și s-a pus baza unei producții comerciale limitate. La Zawar, în Rajasthan, multe utilaje aduc dovezi în sprijinul ideii unei producții intense de zinc din secolul XII până în secolul XIII [2].

Din India, obținerea zincului s-a mutat în China unde a fost dezvoltată ca și industrie pentru a furniza necesarul de producție a alamei. Chinezii au descoperit producția de zinc aproximativ în jurul anului 1600 I.C. O enciclopedie apărută în a doua jumătate a secolului al XVI-lea nu face nici o mențiune în ceea ce privește zincul, dar cartea Tien-kong-kai-ou publicată la începutul secolului al XVII-lea relatează o procedură de obținere a zincului. Zăcămintul de calamină, amestecat cu mangal sub formă de pudră, a fost plasat în butelii de lut și încălzit pentru a obține vapori de zinc [2].

Paracelsus (1493-1541) a fost primul European care a afirmat în mod categoric că "zincum" era un metal nou și că avea proprietăți distincte față de oricare alt metal cunoscut. Astfel că, prin anul 1600, oamenii de știință europeni cunoșteau deja existența zincului [3].

## 1.2. ZINCULUI ÎN NATURĂ

### 1.2.1. GENERALITĂȚI

Zincul este cel de al 25 – lea cel mai comun element natural al scoarței terestre și o inerentă parte a mediului nostru înconjurător. Zincul nu este prezent doar în roci și sol, este deasemenea prezent în aer, apă și biosferă [4 – 6, 8].

Zincul rar se întâlnește în natură în starea lui metalică, el este prezent în forma divalentă (Zn II) [7]. Nivelul mediu natural al zincului în scoarța terestră este 70 mg/Kg S.U., variind între 10 și 300 mg/Kg [4]. Concentrațiile zincului în sol, sedimente și apă sunt puternic determinate de influențele geologice și antropice locale astfel, variază substanțial. În tabelul 1 sunt prezentate conținutul zincului întâlnit în diferite medii.

**Tabelul 1.** Conținutul zincului natural în diferite medii [1]

Mediul	Interval
Aer [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,01 – 0,2
Sol (general) [mg/Kg S.U.]	10 – 300
Roci [ppm]	
- roci bazaltice	48 – 240
- roci granitice	5 – 140
- șisturi argiloase	18 – 180
- nisip	2 – 41
- cernoziom	34 – 1500
Minereuri [%]	5 – 15
Ape de suprafață [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ]	
- Ocean	0,001 – 0,06
- Mare	0,5 – 1
- Ape dulci:	
- Fluvii	5 – 40
- Râuri montane	< 10
- Lacuri	0,09 – 0,3(dizolvat)

În unele locații, zincul a fost concentrat la un nivel mult mai ridicat prin procese geologice și geochimice naturale. Aceste concentrații găsite la suprafața pământului și în adâncime sunt exploatate sub formă de minereuri. Cel mai comun mineral de zinc găsit și principala sursă pentru producerea zincului este sfaleritul (ZnS) [1, 7]. Smitsonitul ( $\text{ZnCO}_3$ ) și hemimorfitul [ $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ] au fost exploatate intens înainte de dezvoltarea procesului de flotație [9]. Principalele impurități în minereurile de zinc sunt: fier (1 – 4%), cadmiu (0,1 – 0,6 %), plumb (0,1 – 2%) depinzând de locația depozitului [10].

Datorită proceselor de eroziune naturală ca de exemplu abraziunea rocilor, solului și sedimentelor cu ajutorul vântului și a apei, o mică dar semnificativă fracțiune a zincului natural este continuu mobilizată și transportată în mediu. Erupțiile vulcanice, incendiile forestiere și aerosolii marini deasemenea contribuie la transportul natural al zincului în mediu [1, 5, 7]. Este estimat că aceste emisii naturale globale de zinc ajung la 5,9 milioane tone/an [11].

Principalele surse antropice sunt: exploatările miniere, instalațiile de producere a zincului, producția fierului și oțelului, coroziunea structurilor galvanizate, arderea cărbunilor și a combustibililor, depozitarea deșeurilor și incinerarea acestora și utilizarea îngrășămintelor și pesticidelor cu conținut de zinc [7]. Emisiile globale antropice de zinc în atmosferă, cele ce rezultă din activitățile oamenilor sunt estimate la 57000 tone/an [12].

În figura 1 este prezentat circuitul zincului în natură.

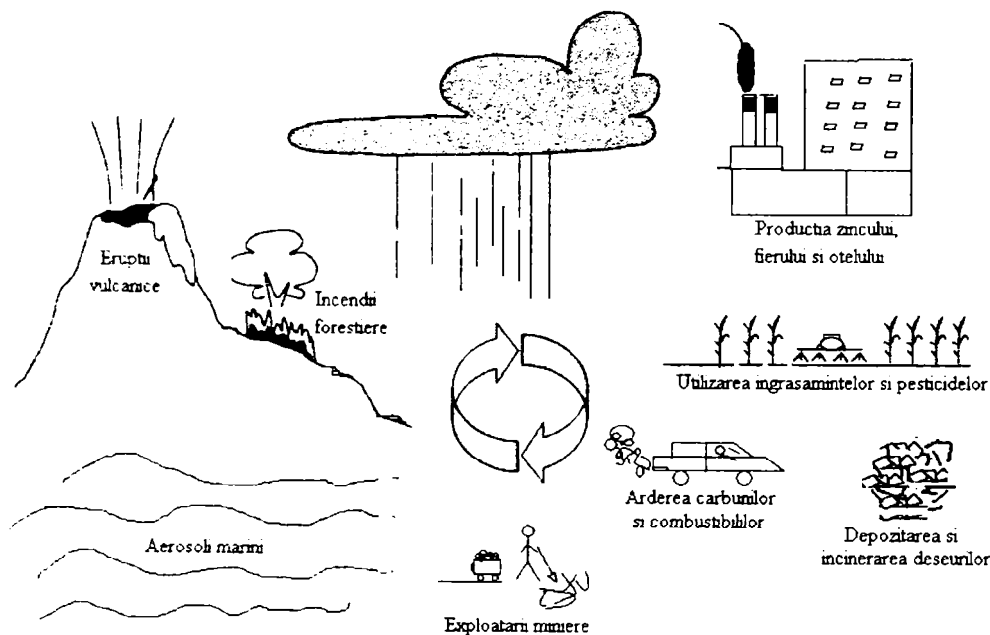


Figura 1. Circuitul zincului în natură

### 1.2.2. ZINCUL ÎN ATMOSFERĂ

Zincul în atmosferă este legat în primul rând de particulele de aerosoli. Mărimea particulelor este determinată de sursa de emisie a zincului [13]. Transportul și distribuția zincului în atmosferă variază în concordanță cu mărimea particulelor și cu proprietățile compușilor cu zinc. Zincul adsorbit pe particule cu densități și diametre mici pot fi transportate pe distanțe foarte lungi.

Emisiile de zinc pot fi clasificate după cum urmează:

- emisii controlate (surse de emisii punctuale) din procesele industriale;
- emisii transfuge rezultate din zone miniere, operații de transport și manipulare, și din construcții;
- emisii difuze de la utilizarea produselor cu conținut de zinc [14, 15].

Zincul este eliberat în atmosferă sub formă de praf și fum din zonele miniere, unitățile de producție a zincului și de procesare a materialelor brute de zinc, fabricile de alamă, arderea cărbunelui și combustibililor, incinerarea deșeurilor și producția fierului și oțelului [10].

În aer factorii acidifianți ca  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  și  $\text{Cl}_2$  atacă straturile de hidroxid, respectiv carbonat de zinc de pe suprafața zincului metalic, formându-se compuși solubili de zinc [7]. Zincul este spălat ușor și formează o sursă difuză de eliberare a zincului în atmosferă. Coroziunea crește la valori ale pH-ului ploilor  $< 4$ . S-a demonstrat că coroziunea atmosferică este puternic relatată de nivelul  $\text{SO}_2$  din aerul ambiant.

Unele emisii de zinc din activitățile gospodărești sunt de origine naturală, ca de exemplu nivelul fondului natural din apa potabilă și alimente, pe când altele sunt de origine antropică, din țevile galvanizate, cosmetice și farmaceutice [7].

Particulele de zinc din atmosferă sunt transportate în sol și în apă.

### 1.2.3. ZINCUL ÎN APĂ

Ca urmare a ploilor se pot forma compuși solubili ai zincului ce pot fi eliberați în apă. Fluxul global de zinc ce ajunge în apă prin eroziune a fost estimat la 915000 tone/an [16].

Solubilitatea zincului este în primul rând determinată de pH. La valori acide ale pH-ului zincul se poate afla în fază apoasă în formele sale ionice. De asemenea poate forma compuși organici stabili, de exemplu cu acizii humici și fulvici. Formarea unor astfel de complecși poate mări mobilitatea și/sau solubilitatea zincului. Zincul în apă poate fi împărțit în 7 clase:

- particule în suspensie (diametrul  $> 450$  nm);
- ioni metalici simpli hidratați, exemplu:  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (diametrul 0,8 nm);
- complecși anorganici simpli, exemplu:  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$  (diametrul 1 nm);
- complecși organici simpli, exemplu: citratul de zinc (diametrul 1 – 2 nm);
- complecși anorganici stabili, exemplu:  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (diametrul 1 – 2 nm);
- complecși organici stabili, de exemplu: complecși formați cu acizii humici și fulvici (diametrul 2 – 4 nm);
- adsorbit pe coloizi anorganici  $\text{Zn}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{SiO}_2$  (diametrul 100 – 500 nm);
- adsorbit pe coloizi organici  $\text{Zn}^{2+}$  - acid humic (diametrul 100 – 500 nm) [7].

Zincul prezent în apele de suprafață este în cele din urmă depozitat în sedimentele din râuri, estuare, de unde este legat de materii organice și anorganice fiindu-i astfel redusă disponibilitatea [1].

Există o diferență între concentrația totală de zinc și concentrația zincului dizolvat în apă. Nu există nici o relație între concentrația zincului total și zincul asimilabil de către organisme. Adsorbția zincului de animalele acvatice este realizată din apă nu din hrană. Doar zincul dizolvat este biodisponibil, iar biodisponibilitatea depinde de caracteristicile fizice și chimice ale mediului și procesele biologice, de factori ca temperatura, duritatea apei, pH-ul și conținutul de carbon organic dizolvat [1, 7, 17].

### 1.2.4. ZINCUL ÎN SOL

Conținutul total de zinc al unui tip de sol este în mare măsură dependent de compoziția geochimică a rocii. Oricum, în unele cazuri, poluarea mediului înconjurător

sau aplicarea agricolă a compușilor bogați în zinc pot masca contribuția rocii inițiale [18].

Cantitatea totală de zinc din soluri este distribuită în 5 fracțiuni. Acestea cuprind [19]:

- soluție solubilă în apă: prezentă în soluțiile din sol;
- soluție interschimbabilă: ionii legați de particulele de sol;
- soluție legată organic: ionii absorbiți, cheletați sau complexați;
- soluție de zinc neschimbabilă, absorbită în mineralele argiloase și oxizii metalici insolubili;
- soluție de minerale primare influențate de condițiile atmosferice;

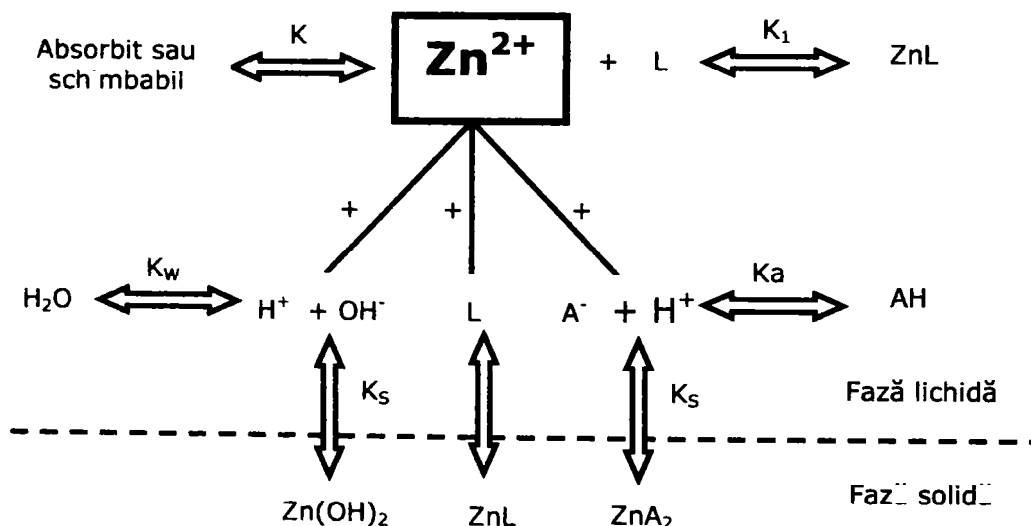
Doar zincul din soluțiile solubile și din cele în care pot fi absorbiți ionii este disponibil pentru plante și poate fi extras. Zincul apare în soluri sub următoarele forme:

- ioni liberi ( $Zn^{2+}$  și  $ZnOH^+$ ) și zinc organic în soluții;
- zincul adsorbit și interschimbabil reținut pe suprafețele coloidale ale solului, cuprinzând: particule de argilă, compuși organici și oxizi de fier și aluminiu;
- minerale secundare și complexe insolubile în faza solidă a solului.

Distribuția zincului în aceste forme este dominată de constantele de echilibru ale reacțiilor corespunzătoare în care sunt implicate. Aceste reacții includ:

- precipitare – dizolvare;
- complexare – decomplexare;
- absorbție – desorbție.

Figura 2 ilustrează echilibrul chimic dintre zinc și principalele componente din sol [18].

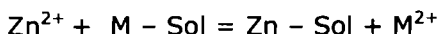


**Figura 2.** Echilibrul chimic dintre zinc și componentele solului  
A – anion, L – ligant anorganic, AH – acid humic

Principalii parametri care controlează interacțiunea zincului în sol sunt [20, 21]:

- concentrația de  $Zn^{2+}$  și a altor ioni prezenți în soluția solului;
- timpul și cantitatea de locuri de absorbție asociate cu faza solidă a solului;
- concentrația tuturor liganzilor capabili să formeze complecși organici de zinc;
- pH-ul și oxidarea potențială a solului.

Mecanismele de absorbție joacă un rol foarte important în relațiile zincului sol – plantă. Aceste mecanisme controlează concentrațiile de zinc în soluțiile de sol, cel care este imediat disponibil pentru rădăcinile plantelor, dar și cantitățile de zinc în forme labile care pot fi descompuse și pot fi disponibile pentru plante [18, 22]. Absorbția interschimbabilă a zincului din soluri poate fi exprimată în cea mai simplă formă a sa ca:



unde M este oricare alt cation divalent.

În afară de absorbția reversibilă prin schimbul cationic, zincul poate de asemenea să fie absorbit ireversibil prin penetrarea rețelei cristaline în mineralele argiloase. Ultimul mecanism se poate datora absorbției de zinc într-o formă hidrolizată și o precipitare de  $Zn(OH)_2$ . Această „fixare” a zincului tinde să crească în timp și poate afecta disponibilitatea îngrășămintelor pe bază de zinc pe termen lung [23].

Zincul disponibil pentru plante este acela prezent în soluțiile solului sau într-o formă labilă (ușor de descompus). Factorii care afectează disponibilitatea zincului din sol pentru plante sunt acei factori care controlează cantitatea de zinc din soluțiile solului și absorbția/descompunerea din/în soluții. Acești factori includ: conținutul total de zinc, pH-ul, conținutul de materie organică, conținutul de carbonat de calciu, condițiile de oxidare, activitatea microbiană din rizosferă, gradul de umezeală al solului, concentrații ale altor elemente de bază, concentrațiile de macro-nutrienți (în special fosforul) și climatul [18, 24 - 26].

Solurile nisipoase și solurile puternic acide cu concentrații totale de zinc disponibile pentru plante foarte mici, sunt predispuse la deficiența de zinc. Disponibilitatea zincului descrește odată cu creșterea pH-ului solului datorită capacității de absorbție ridicate, formării unor forme de zinc hidrolizate, posibila absorbție chimică a carbonatului de calciu și co-precipitării în oxizii de zinc. Solurile alcaline, calcaroase și cu un conținut mare de var tind să fie mult mai predispuse deficienței de zinc decât solurile neutre sau cele cu o aciditate mică. Când solurilor li se adaugă o materie organică, cum sunt dejecțiile zootehnice, care se descompun rapid, zincul este mult mai disponibil datorită formării complecșilor organici de zinc solubili care sunt mobili și de asemenea foarte ușor de absorbit de către rădăcinile plantelor. Concentrațiile disponibile de zinc din solurile cu un conținut de materie organică ridicat (soluri cu turbă și dejecții zootehnice) pot fi scăzute datorită, fie unei concentrații totale scăzute în aceste materii organice și/sau datorită formării unor complecși organici stabili cu materia organică în stare solidă. Nivelurile ridicate ale fosforului pot reduce disponibilitatea. Concentrații ridicate de cupru în soluțiile solului, legate de zinc, pot reduce disponibilitatea zincului la o plantă datorită competiției pentru aceleași locuri de absorbție din rădăcina plantei. Aceasta apare după aplicarea unui îngrășământ pe bază de cupru. În solurile mlăștinoase condițiile de reducere au ca rezultat creșterea pH-ului, concentrații ridicate de ioni bicarbonat, uneori

concentrații ridicate de ioni de magneziu și formarea sulfurii de zinc insolubil (ZnS) în condiții de reducere foarte puternică. Pământul de la suprafață conține materialul cu cel mai ridicat conținut organic, iar când este îndepărtat apare lipsa de macronutrienți și micronutrienți [18, 22, 27].

### 1.3. METODE DE OBȚINERE A ZINCULUI

#### 1.3.1. OBȚINEREA ZINCULUI DIN SURSE PRIMARE DE ZINC

Zincul se extrage din concentratele blendei, din smithosonit și calamină.

Minerurile sulfurilor polimetalice, care conțin pirită FeS<sub>2</sub>, galenă PbS, calcopirită CuFeS<sub>2</sub> și în cantitate redusă ZnS, după sfărâmare și măcinare, se supun unei operații de concentrare în blendă prin flotație selectivă. Dacă minereul de zinc conține ca impuritate magnetită, se aplică un procedeu magnetic pentru îndepărtarea magnetitei [28 - 30].

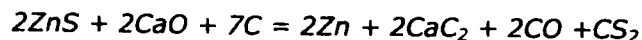
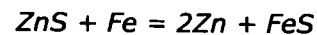
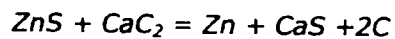
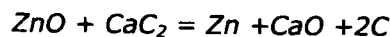
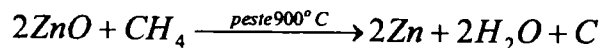
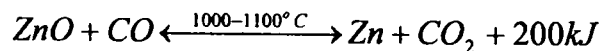
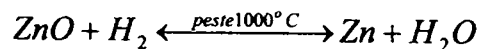
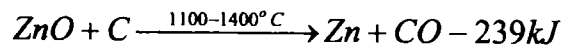
Prin prăjirea concentratelor sulfurii de zinc, la 700°C, într-un cuptor cu mai multe vetre, rezultă ZnO, care servește la obținerea zincului metalic, și SO<sub>2</sub>, utilizat la fabricarea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Pentru transformarea ZnS în ZnO, adesea pulberea concentratelor de blendă se proiectează într-un curent de aer ascendent preîncălzit.

Oxidul de zinc rezultă, de asemenea, prin calcinarea smithsonitului la 300°C.

Zincul metalic se obține prin reducerea ZnO la cald cu carbon, monoxid de carbon, hidrogen, metan carbură de calciu, ferosiliciu etc., prin încălzirea puternică a ZnS cu fier, cu carbon, în prezența fondantului CaO, cu carbură de calciu și prin electroliza unei soluții apoase de sulfat de zinc [28 - 32]:



Pentru a nu se oxida zincul metalic, care are temperatura de fierbere 906°C, reducerea ZnO cu cărbune, monoxid de carbon, hidrogen se execută în retorte de șamotă, și condensarea vaporilor de zinc se realizează cât mai repede, în absența aerului, în recipiente din argilă sau din tablă de fier. Într-un cuptor încălzit cu gaz metan se pot încălzi deodată un număr mare de retorte. Când temperatura



recipientelor de condensare este sub  $420^{\circ}\text{C}$ , se depune pulbere de zinc metalic impurificată cu 10% ZnO și cu cadmiu metalic. Dacă temperatura recipientelor de condensare este peste  $420^{\circ}\text{C}$  rezultă zinc metalic în stare topită.

Pe cale industrială se aplică, în special, procedeul metalurgic de obținerea zincului metalic prin reducerea ZnO cu carbon la cald, care reprezintă o reducere incompletă a ZnO, o condensare insuficientă a vaporilor de zinc, pierdere de zinc prin formare de  $\text{Zn}[\text{Al}_2\text{O}_4]$  cu șamota retortei și obținere de zinc impur.

Reducerea ZnS cu cărbune în prezența fondantului se execută într-un cuptor electric.

Prin electroliză la  $35^{\circ}\text{C}$  a unei soluții 1M de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , acidulate cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (respectiv care conține sol. 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), folosind catodi din aluminiu pur, anodi de plumb și curent electric de densitate 2 – 4  $\text{A}/\text{dm}^3$ , rezultă la catodi zinc de puritate 99,99%. Electroliza se execută în cuve de lemn sau ciment. Potențialul de descompunere a sulfatului de zinc în condiții obișnuite este de 2,35 V.

Pentru electroliză se folosește soluție cât mai pură de sulfat de zinc și în consecință, soluția de sulfat de zinc rezultă prin dizolvarea în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat a ZnO (provenit prin prăjirea concentratelor de blendă sau de smithsonit) se supune purificării. Prin adăugare de pulbere de zinc unei soluții impure de sulfat de zinc se precipită metalele cu reactivitate chimică mai redusă decât zincul. Pentru separarea zincului și a cadmiului de alte metale se folosesc adesea rășinile schimbătoare de ioni. Separarea zincului și a cadmiului de litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, cupru, magneziu, calciu, stronțiu, bariu, aluminiu, titan, fier, nichel etc. se bazează pe formarea în soluții clorhidrice a clorocombinațiilor de zinc sau cadmiu, care pot fi reținute cantitativ pe rășini anionice puternic bazice, sub formă de RCl. Pentru eluarea zincului se folosește soluție 2 N de NaOH cu 2 % NaCl și pentru cadmiu, soluție 1 N de  $\text{HNO}_3$ .

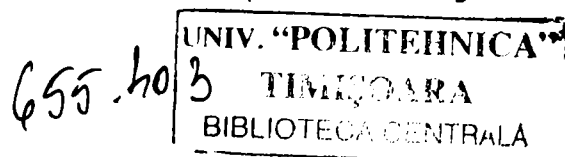
Rafinarea zincului brut (care conține plumb, fier, cadmiu, arsen, galiu, cupru, mangan, etc.) se execută prin retopire într-un cuptor cu flacăra, prin distilare fracționată în vid sau în atmosferă de azot și pe cale electrolitică. Purificarea zincului prin retopire se bazează pe proprietatea zincului topit de a nu fi miscibil cu fierul, plumbul, cadmiu etc., fapt ce permite separarea ușoară a zincului de metalele menționate, prin simplă decantare, deoarece zincul are masă specifică mai mică. Înainte de distilare este necesar să se elimine și cadmiu, care se transformă în oxizi, sulfuri sau cloruri, care se îndepărtează de la suprafața zincului metalic, ce se supune apoi distilării.

Zincul metalic poate fi prezentat sub formă de blocuri, bare, plăci, foițe, fire, pulbere (negru de zinc, oglindă de zinc) sau în stare coloidală [28 – 30].

### 1.3.2. OBȚINEREA ZINCULUI DIN SURSE SECUNDARE

#### 1.3.2.1 Generalități

Metalele joacă un rol important în societatea modernă și au fost asociate încă din trecut de dezvoltarea industrială și îmbunătățirea standardelor de viață. Societatea poate utiliza ca surse metalice zăcămintele naturale precum și metalele înlăturate după utilizare [33]. Materiile prime sunt transformate (procesate) prin diferite procese tehnologice, rezultând produse utile (produse finite). Acestea pot fi utilizate ca atare sau pot constitui materiale re folosibile în alte procese tehnologice.

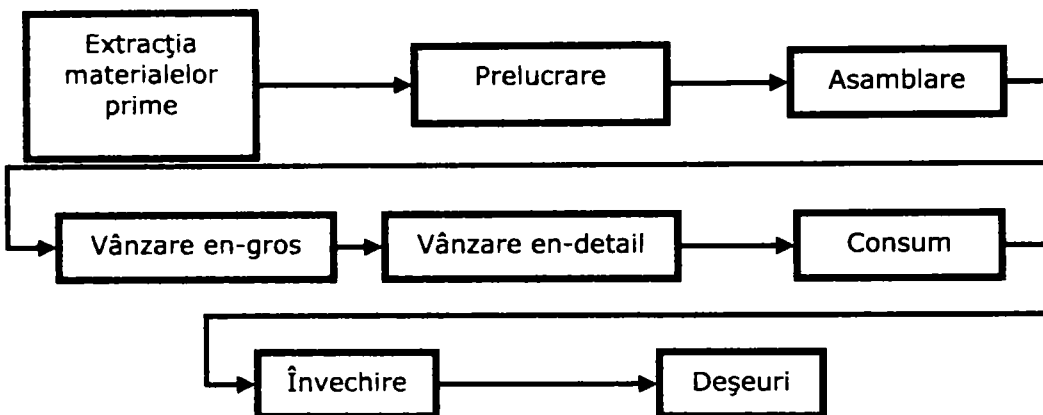


Alături de produsele finite, în general, din procesele tehnologice se obțin și produse secundare sau subproduse cu diferite întrebuințări, precum și deșeuri [34, 35].

Există cel puțin 4 factori ce au dus la creșterea cantității de deșeuri din ultimii ani [36]:

- explozia populației;
- creșterea standardelor de viață;
- viteza mare de schimbare a tehnologiei;
- ambalare.

Fără nici un motiv sau mijloc anume, industria modernă a creat un model liniar de consum al resurselor, conform figurii 3:



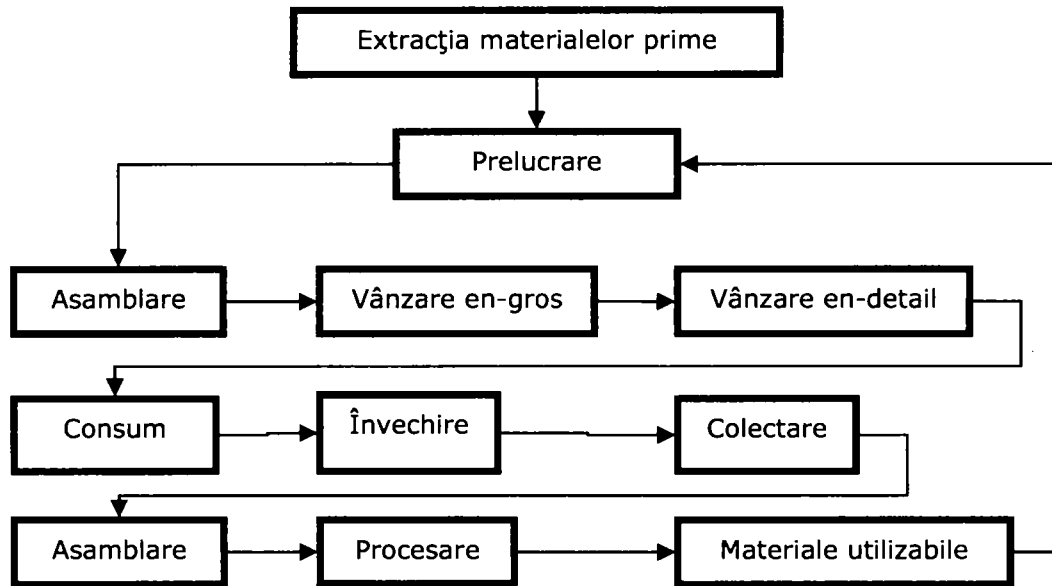
**Figura 3.** Modelul liniar de consum al resurselor [36]

Deșeurile solide depozitate în halde, ocupă mari suprafețe de teren, afectând mediul înconjurător. În plus, sub acțiunea apelor meteorice, componentele solubile se infiltrază în sol, impurificând apele freatice. Recuperarea ineficientă a metalelor din economie mărește necesitatea utilizării resurselor primare și poate avea un impact asupra naturii prin creșterea dispersiei metalelor în ecosisteme. Epuizarea resurselor bogate conduce inevitabil la exploatarea și prelucrarea resurselor cu conținut mai sărac, ceea ce va crea tensiuni mai mari asupra mediului înconjurător, pe măsură ce zonele terestre tot mai întinse sunt afectate prin extracția minereurilor. În general, se poate spune că în procesul de obținere a diferitelor produse se consumă mai multă energie când sunt utilizate resurse naturale, decât în cazul utilizării unor materiale reciclate [33 – 35].

Practica recuperării metalelor pentru valorile lor datează încă din civilizațiile antice, însă astăzi protecția resurselor naturale se adaugă la stimularea recuperării metalelor după utilizare [33]. Astfel că, pe lângă efectul economic, valorificarea produselor degradate și a deșeurilor reprezintă o măsură importantă pentru protecția mediului înconjurător [33, 37, 38].

Modelul industriei ecologice accentuează siguranța reutilizării deșeurilor generate de societate ca o linie de bază pentru îmbunătățirea calității mediului. Pentru a realiza acest model, industria și societatea ar trebui să lucreze împreună pentru a recupera metalele prin recircularea acestora din resurse secundare și pentru

pierderea unei cantități minime de material din sistemul industrie-societate [39]. În ultimii ani s-a conturat o nouă concepție privind industria, ce are în vedere concomitent deșeurile, conservarea energiei, recuperarea și reciclarea materialelor [34]. În concluzie, ideea liniară de consum a resurselor prezentată în figura 3 a fost înlocuită cu ciclul de conservare a materialelor conform figurii 4.



**Figura 4.** Modelul ciclic de conservare al materialelor [36]

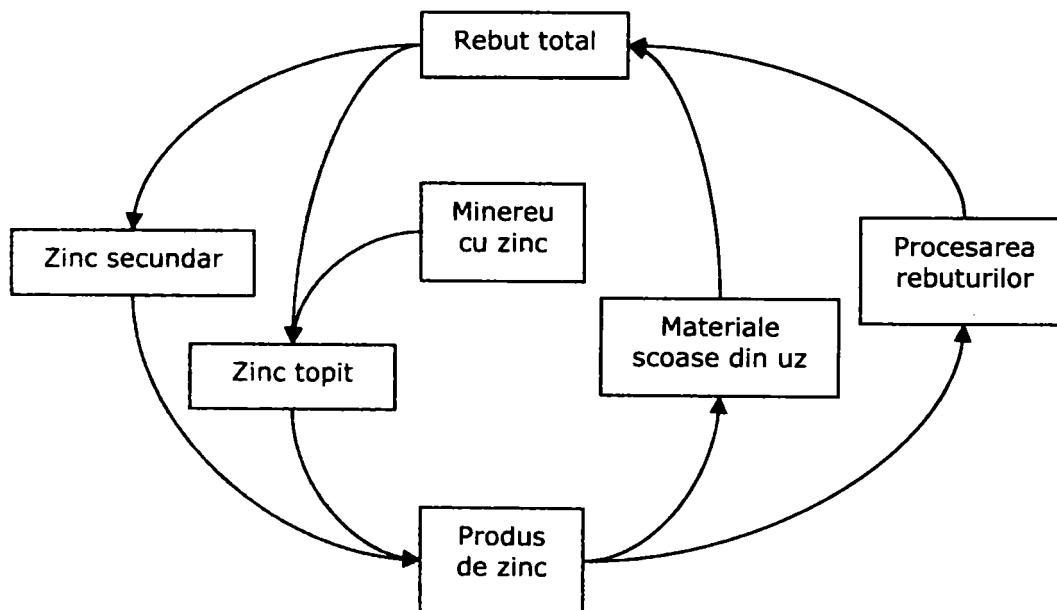
Metalele pot fi reciclate aproape la infinit. Spre deosebire de materialele plastice și polimeri proprietățile metalelor pot fi restituite integral, nu întotdeauna cu ușurință, indiferent de forma lor chimică sau fizică [40, 41]. Totuși abilitatea de a recupera metalele economic după utilizare depinde de modul în care au fost utilizate inițial și de reactivitatea lor chimică. Succesul piețelor de metale secundare depinde de costurile de recuperare și procesare a metalelor din surse secundare și relația acestora cu prețul metalului primar [33].

O recuperare 100% pentru a satisface cerințele reprezintă mai mult un țel decât o realitate accesibilă, chiar pentru metalele prețioase unde stimulentele pentru recuperarea valorii este mare. Astfel, chiar dacă necesarul pentru metale va rămâne la un nivel ridicat în viitor, metalele primare întotdeauna vor reprezenta o alternativă preferabilă. Totuși acest fapt furnizează o stimulare pentru examinarea alternativelor, identificarea schimbărilor de proiectare pentru industrie și stimularea cercetării în procesele industriale pentru recuperarea metalelor [42 – 45].

Sursele de metale secundare se împart în două clase: rebuturi noi și vechi. Prima clasă se referă la rebuturile metalice generate în timpul unui proces industrial, fie de la producătorii de metale sau din fabricile ce utilizează metalele. Deoarece deșeurile noi se află în interiorul fabricii, calitatea (compoziția chimică) este în general bine cunoscută și omogenă, astfel că acest metal se poate reintroduce în ciclul de producție. Deșeurile vechi sau scoase din uz se referă la metalele colectate

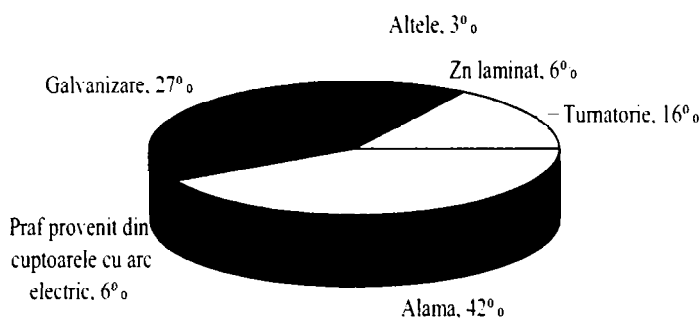
după utilizare în economie în formă de infrastructuri vechi, echipamente industriale sau bunuri de consum. Aceste deșeuri sunt mai mult eterogene și adesea conțin un amestec de metale, aliaje și nemetale. Mai mult, adunarea acestora face recuperarea dificilă, reducând valoarea de pe piață a materialului reciclat cu fiecare ciclu de reciclare [40].

Zincul, la fel ca și celelalte metale, este pe deplin reciclabil. El poate fi reciclat fără a-și pierde proprietățile fizice și chimice. În prezent aproximativ 70% din zincul produs provine din zăcăminte și 30% din zinc reciclabil sau zinc secundar. Gradul de reciclare este în creștere o dată cu progresul tehnologiei de producție a zincului și odată cu dezvoltarea tehnologiilor de reciclare a zincului[1, 40, 41]. În figura 5, este prezentat circuitul deșeurilor de zinc.



**Figura 5.** Circuitul deșeurilor de zinc [40]

Astăzi peste 80% din zincul disponibil pentru reciclare este recuperat și reciclat. Zincul este reciclat în toate etapele de producție și utilizare. De exemplu din rebuturile ce apar în timpul procesului de galvanizare a tablelor de oțel, din rebuturile generate în timpul confecționării și instalării proceselor și din produsele scoase din uz. Figura 6 descrie gradul de recuperare al zincului din diferite produse confecționate de zinc.

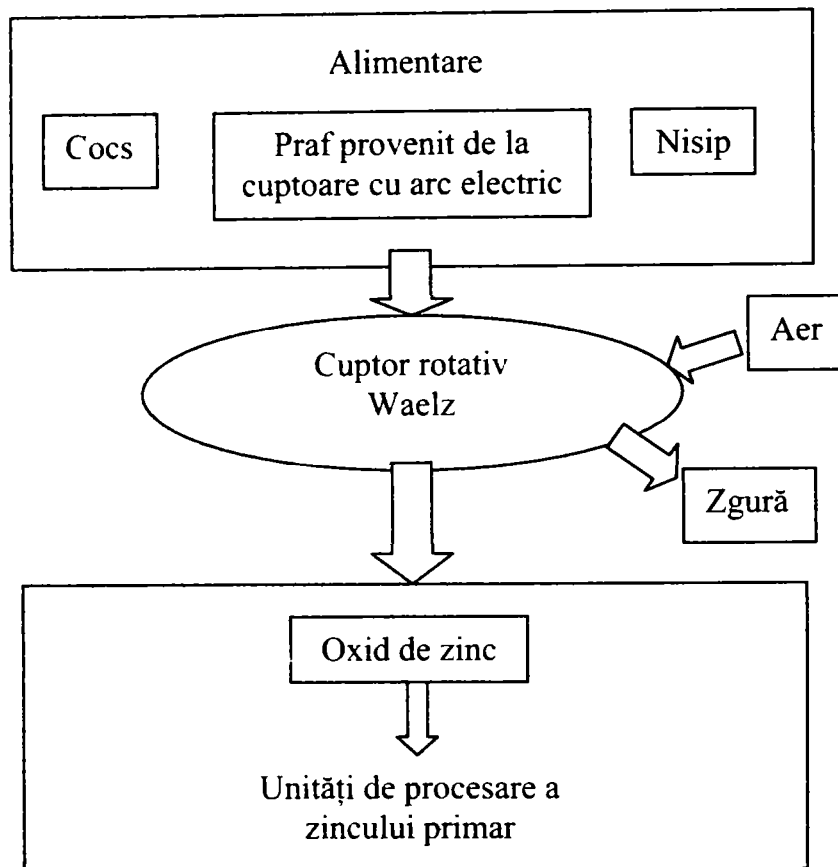


**Figura 6.** Gradul de recuperare al zincului din diferite industrii [40]

### 1.3.2.2. Obținerea zincului din deșeuri solide

Cea mai mare cantitate de deșeuri cu zinc și cea mai valoroasă fiind aproape integral reciclată o constituie rebuturile de oțel acoperite cu zinc, astfel că odată cu reciclarea acestora se pot recupera și valorifica ambele metale originale, ce pot fi reutilizate pentru a realiza viitoare contribuții la viața comunității.

Metalele pot fi separate prin procedee termice deoarece zincul este în mod natural mult mai volatil decât oțelul, acestea fiind retopite în cuptoare cu arc electric. Temperatura ridicată în procesul de ardere cu arc electric are ca rezultat volatilizarea zincului și o parte din fier ce conduce la producerea unui praf fin ce poate conține zinc până la 30% în funcție de încălzirea din cuptor. Producătorii de zinc ce doresc să își diversifice sursele de materie brută pentru producerea zincului, consideră praful provenit din cuptoarele cu arc electric ca o sursă alternativă valoroasă [46, 47]. Totuși, industria zincului în mod normal utilizează materii brute ce au o concentrație ridicată de zinc. Ca rezultat praful provenit de la cuptoarele electrice suferă procese ulterioare înainte ca zincul să poată fi recuperat din acesta. Cea mai frecventă metodă de tratare utilizată folosește un cuptor rotativ foarte mare ce este cunoscut ca procesul Waelz (figura 7) [40, 48 – 50].



**Figura 7.** Procesul Waelz

Acesta mărește conținutul de zinc până la 55-65% în care la acest nivel produsul poate fi utilizat ca material brut în unitățile primare de zinc unde acesta este dizolvat în diferite medii de unde apoi să fie recuperat prin diferite metode hidrometalurgice, sau la procesare într-un cuptor de topit zinc-plumb [51]. Această metodă de concentrare a zincului este foarte veche și avantajoasă și este utilizată la scară industrială. Cea mai bună capacitate a unei instalații de acest tip este de aproximativ 30000 t/an de praf echivalentul a prafului obținut de la 3 cuptoare cu arc electric.

Surse secundare de zinc includ de asemenea și alte fluxuri de deșuri solide ce nu sunt considerate rebuturi tradiționale dar conțin o concentrație semnificativă de metali ca de exemplu: zgură, cenușă de zinc, nămoluri provenite de la galvanizare etc. Spre deosebire de recuperarea rebuturilor tradiționale principale în acest caz obiectivele constau în reducerea costurilor de depozitare și valorificarea metalelor utile din deșeurile voluminoase [40, 52, 55 – 63].

Mai multe tehnologii de separare chimică domină procesele industriale utilizate pentru a îndepărta sau recupera metalele din fluxurile de deșuri industriale, dintre acestea procesele hidrometalurgice standard sunt foarte des utilizate pentru a îndepărta metalele din unele deșuri industriale [46, 53, 54, 55, 58, 61, 64 – 67].

După concentrarea deșeurilor prin procedeele termice prafurile de zinc obținute pot fi tratate ulterior prin procedeele hidrometalurgice. Prelucrarea hidrometalurgică a deșeurilor de zinc constă în prima fază în leșierea acestora, prin care se urmărește solubilizarea metalelor în diferite medii, de cele mai multe ori fiind utilizat acidul sulfuric [56, 68 – 71]. Soluțiile obținute trebuie purificate.

### **1.3.2.3. Obținerea zincului din soluții reziduale**

Îndepărtarea și recuperarea metalelor din soluțiile obținute în urma solubilizării deșeurilor solide prin leșiere sau din soluții reziduale rezultate din diferite procese tehnologice industriale, se poate realiza prin mai multe procedee ca de exemplu: precipitarea ionilor metalici, eliminare prin schimb ionic, procese de sorbție pe diferite materiale, metode de separare prin membrane, prin cementare sau separarea electrochimică [72, 73].

#### **1.3.2.3.1. Recuperare prin precipitare**

Precipitarea chimică înlătură ionii metalici din soluții apoase prin transformarea lor în compuși insolubili ce sunt apoi îndepărtați prin metode fizice. Solubilitatea produșilor de precipitare și, implicit, gradul de eliminare a metalelor grele din apa uzată depinde de valoarea pH-ului, concentrația inițială a ionilor metalici în apă, natura agentului de precipitare precum și de natura și concentrația celorlalte substanțe din soluție [74, 75].

Fenomenele chimice și fizice, cele mai importante din punct de vedere practic, care conduc la eliminarea metalelor grele prin precipitare sunt: hidroliza, formarea precipitatului, flocularea și sedimentarea. Formarea precipitatului și natura lui este influențată și de ceilalți componenți prezenți în apa reziduală. Precipitarea ionului metalic are loc nu la o anumită valoare a pH – ului, ci într-un domeniu de pH destul de larg, începutul și sfârșitul precipitării fiind marcate bine pe curba de titrare [76].

Alegerea reactivului de precipitare trebuie făcută nu numai din considerente economice, dar și ținând seama de o serie de alți factori, cum sunt: compoziția chimică și concentrația apei reziduale, domeniul optim al pH-ului pentru precipitarea metalelor existente în apă, precum și modul de tratare și prelucrare ulterioară a nămolului rezultat [77 – 82].

#### **1.3.2.3.2. Recuperare prin schimb ionic [83 – 90]**

Schimbul ionic este un proces chimic reversibil prin care un ion aflat într-o soluție este schimbat cu alt ion, a cărui sarcină este de aceeași natură (negativă sau pozitivă) și care este legat de o particulă solidă, insolubilă și imobilă, aflată și ea în soluția respectivă. Aceste particule solide ce posedă ioni schimbabili poartă denumirea de schimbători de ioni. La ora actuală, procesul de schimb ionic are o largă utilizare în diverse domenii. Cel mai important domeniu de utilizare se regăsește însă în tehnologia apei, cu multiplele ei aspecte.

Schimbătorii de ioni sunt mase solide, insolubile în apă sau alți solvenți, care posedă la suprafața lor perechi de ioni; în cadrul fiecărei perechi, unul dintre ioni este imobilizat pe matricea insolubilă, iar contraionul este mobil, putând fi schimbat.

Schimbătorii de ioni pot fi naturali (zeoliți) sau sintetici (rășini organice). Schimbătorii de ioni se clasifică, în funcție de natura sarcinii ionilor care pot fi reținuți, în schimbători cationici (cationiți) și schimbători anionici (anioniți). În funcție de gradul de ionizare al grupărilor funcționale pe care le posedă, atât și anioniții se clasifică în două categorii: schimbători de ioni puternic acizi/bazici (cu grupări funcționale puternic disociate) și schimbători de ioni slab acizi/bazici (cu grupări funcționale mai puțin disociate).

Principalele proprietăți solicitate rășinilor organice schimbătoare de ioni sunt:

- să fie insolubile în condiții normale de operare;
- să aibă forma unor sfere, cu o dimensiune uniformă, cuprinsă între 0,3 – 1,2 mm;
- să aibă o rezistență mecanică ridicată;
- grupările funcționale să fie grefate ireversibil pe masa rășinii;
- să aibă o selectivitate ridicată pentru ionii care interesează;
- să aibă o durată de operare ridicată pentru un preț de achiziție cât mai scăzut.

Schimbătorii de ioni oferă posibilități foarte bune pentru tratarea apelor uzate care conțin substanțe nocive ionizate în concentrații mici. Schimbătorii de ioni nu realizează de fapt denocivizarea apelor reziduale ci numai extragerea ionilor nedorți și concentrarea lor în volume mult mai mici, care sunt tratate ulterior cu un volum mult mai mic de reactivi (de cca 10 ori mai mic decât dacă s-ar trata direct apele reziduale).

### **1.3.2.3.3. Recuperare prin metode de separare prin membrane** [91 – 108]

Tehnologiile cu membrane se bazează pe diferențele dintre permeabilitățile metalelor și soluția gazdă. O membrană este o barieră (fază) subțire, interpusă între două faze, capabilă să împiedice (sau să genereze) trecerea prin ea a anumitor substanțe (ioni, molecule, etc), permițând în schimb trecerea altor substanțe. Procesele de separare cu membrane pot fi clasificate după mai multe criterii dintre care amintim doar câteva:

- în funcție de structura lor și de mecanismele de transport, putem avea procese cu membrane impermeabile (neporoase), la care separarea se face printr-un mecanism de dizolvare și procese cu membrane semipermeabile (poroase), la care separarea se face printr-un mecanism de difuzie.
- în funcție de starea de agregare a membranei putem avea procese de separare cu membrane solide (polimeri naturali, polimeri sintetici, metale poroase, materiale ceramice poroase etc.), lichide, gazoase sau combinații ale acestor faze.
- în funcție de natura forței motrice care determină deplasarea diverselor specii prin membrană. Dacă separarea are loc sub acțiunea unei diferențe de presiune existentă între cele două fețe ale membranei, procesul se numește filtrare prin membrană care, la rândul ei, în funcție de ordinul de mărime a porilor membranei poate fi osmoză inversă (hiperfiltrare), ultrafiltrare sau microfiltrare. Dacă forța motrice este generată de un gradient de concentrație, separarea prin membrană poartă denumirea de dializă, iar dacă separarea are loc sub acțiunea unui gradient de potențial electric procesul de separare se numește electrofiltrare.



#### **1.3.2.3.4. Recuperare prin procese de adsorbție pe diferite materiale [109 – 115]**

Adsorbția este fenomenul de modificare a concentrației la limita de separare dintre două faze. În anumite condiții, un material solid sau lichid, numit adsorbant, are capacitatea de a reține pe suprafața sa, atunci când este în contact cu un lichid sau un gaz, molecule ale componentilor acestora sau particule solide fin dispersate în fazele respective; moleculele sau particulele reținute reprezintă adsorbitul. Privită din acest punct de vedere, adsorbția reprezintă operația de separare, purificare sau recuperare bazată pe reținerea selectivă a componentilor unui amestec fluid, omogen sau eterogen, de către un adsorbant solid sau lichid corespunzător ales.

Adsorbantii sunt materiale solide, poroase, cu suprafață specifică mare, capabile să rețină prin adsorbție alte substanțe. Pentru a fi un bun adsorbant, materialul folosit în acest scop trebuie să fie caracterizat de: suprafață specifică mare, selectivitate ridicată pentru substanța ce face obiectul adsorbției, viteză de adsorbție mare, viteză de desorbție mare și fără să implice condiții de lucru deosebite, reținere reziduală (după desorbție) scăzută a substanței adsorbite pentru a putea face posibilă reutilizarea adsorbantului, rezistență mecanică ridicată.

Dintre adsorbantii cei mai cunoscuți, cel mai des utilizat în tratarea și epurarea apelor este cărbunele activ. Cu o suprafață specifică mare ( $\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) și un număr mare de grupări funcționale, cărbunii activi sunt utilizați pe scară largă, atât pentru îndepărtarea poluanților de natură organică cât și a celor de natură anorganică. Capacitatea de adsorbție a cărbunilor activi este influențată de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sunt: natura materiei prime, tipul proceselor de activare folosite, structura porilor, natura grupărilor funcționale existente, pH-ul de lucru.

#### **1.3.2.3.5. Recuperare prin electroliză [72, 73]**

Electroliza prezintă un procedeu de extracție și rafinare a metalelor din soluții de electrolit, larg răspândit în metalurgia metalelor neferoase. Ca metodă de obținere, se aplică cu precădere pentru acele metale a căror obținere pe cale pirometalurgică este costisitoare și întâmpină dificultăți tehnologice.

În domeniul tratării apelor provenite din atelierele de acoperiri metalice, procesele electrolitice cunoscute din hidrometalurgie se utilizează pentru recuperarea metalelor din soluțiile uzate. Odată cu perfecționarea tehnicii de electroliză, îmbunătățindu-se mult randamentul de depunere, procedeul a devenit rentabil pentru recuperarea metalelor prețioase și pentru recuperarea metalelor comune precum: zincul, cuprul, cadmiul, staniul.

Astăzi electroliza ocupă un loc important în rândul metodelor de recuperare a metalelor din deșeurile galvanotehnice solide și lichide. Prin electroliză se recuperează componentul cel mai valoros din baia de proces: metalul, sub formă pură, se micșorează mult cantitatea de nămol de neutralizare, iar celelalte substanțe purificatoare nu mai sunt returnate în baie.

Electroliza, ca metodă de recuperare a metalelor din apele reziduale, în forma sa convențională se pretează, în general, pentru valorificarea soluțiilor uzate relativ concentrate. Pentru spălarea metalelor din soluții foarte diluate, cum sunt apele de spălare galvanice, în condiții de eficiență economică acceptabilă, este nevoie de

electrolizoare de construcție specială sau de preconcentrarea soluției pentru unul dintre procedeele de concentrare cunoscute în domeniul tratării apelor reziduale în industria galvanotehnică, precum schimbul ionic, electrodializa, extracția cu solvenți, osmoza inversă, evaporarea etc.

În combinație cu aceste procedee, electroliza poate reprezenta o treaptă de tratare importantă în sistemele complexe de tratamente de suprafață cu reziduuri minime sau fără reziduuri.

#### **1.3.2.4. Recuperarea zincului din solurile poluate prin fitoremediere**

Cu toate că nu este o metodă comercială de recuperare se poate menționa utilizarea plantelor pentru recuperarea metalelor, fitoremedierea. Interesul în remedierea solurilor contaminate cu metale a impulsionat cercetările în utilizarea plantelor ce posedă o toleranță ridicată la metale și au o capacitate de acumulare a metalelor din sol. Chiar dacă această tehnică nouă este utilizată în majoritatea cazurilor pentru a reduce concentrația metalelor în soluri, unele specii sunt capabile să acumuleze zinc până la aproximativ 0,4% în planta uscată și o fracțiune considerabil mai mare în cenușa plantelor uneori ajungând la un conținut de metal echivalent cu cel dintr-un zăcământ mai sărac [33, 116 – 118].

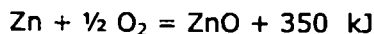
### **1.4. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE**

Zincul este un metal alb – argintiu, strălucitor, care are structură cristalină hexagonală compactă, are densitatea 7,13 g/cm<sup>3</sup> la 20°C (este metal greu), se topește la 419,44°C, are temperatura de fierbere 906°C, are duritatea 2,5 – 2,9 în scara Mohs, devine plastic (maleabil, ductil, tenace) la 100 – 150°C, devine casant la temperatură peste 200°C și poate fi transformat în pulbere, este diamagnetic și prezintă cinci izotopi naturali. Prin impurificare cu plumb sau arsen zincul devine casant.

Din punct de vedere chimic, zincul prezintă o reactivitate chimică mai redusă decât metalele alcaline sau alcalino – pământoase și o reactivitate chimică mai pronunțată decât staniu, plumb, cupru, mercur, argint, aur.

În contact cu aerul uscat, suprafața zincului rămâne mult timp strălucitoare, însă în contact cu aerul umed zincul se acoperă cu o peliculă subțire, aderentă și protectoare de oxid și carbonat bazic de zinc, care protejează în continuare metalul de acțiunea corozivă a agenților atmosferici. Datorită acestei proprietăți, tablele (plăcile) de fier se acoperă cu zinc prin operația denumită zincare.

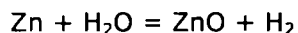
Prin încălzire puternică în aer, zincul se aprinde și arde cu flacără verde – albastră strălucitoare, transformându-se în ZnO [28 – 30]:



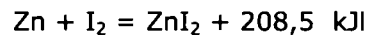
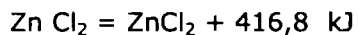
Oxidarea zincului în aer se realizează la temperatură mai mare de 25°C și în curent de oxigen uscat la temperatură mai mare de 150°C.

Zincul metalic nu descompune apa la temperatura camerei sau apa la fierbere, deoarece în prezența apei suprafața zincului se acoperă cu Zn(OH)<sub>2</sub>, care împiedică atacarea metalului în profunzime. Zincul încălzit în apropierea temperaturii

de topire descompune energic vaporii de apă cu formare de ZnO și degajare de hidrogen [28 – 30]:



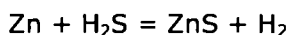
La temperatură obișnuită și în prezența umidității, halogenii transformă zincul în halogenurile respective. În stare uscată, halogenii reacționează cu zincul metalic la temperatură ridicată [28, 118 – 120]:



La cald, pulberea de zinc metalic se combină cu pulberea de sulf, printr-o reacție exotermă rezultând ZnS:

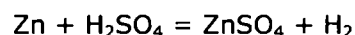
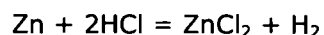


Sub acțiunea hidrogenului sulfurat, suprafața zincului metalic se acoperă cu o peliculă aderentă și protectoare de ZnS:



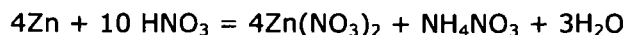
Prin încălzirea zincului metalic în atmosferă de amoniac gazos se formează nitrura de zinc  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ . Zincul nu se combină direct cu azotul, carbonul, hidrogenul sau cu alte elemente. Prin acțiunea vaporilor de fosfor asupra zincului metalic încălzit la 440 – 780°C în atmosferă de azot sau hidrogen se formează  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{ZnP}_2$ .

Potențialul normal al sistemului  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  fiind – 0,761 V, zincul metalic se dizolvă ușor în acizi sau în hidroxizii alcalini. Prin dizolvarea zincului în acizii diluați (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc.) rezultă sărurile corespunzătoare ale zincului și se degajă hidrogen:

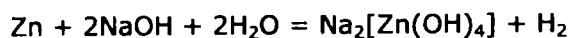


Zincul metalic pur reacționează lent cu acizii diluați, deoarece hidrogenul atomic rezultat acoperă suprafața zincului și degajarea hidrogenului este mai redusă. Prin formarea unui element galvanic Zn – Cu în HCl (1:1), degajarea hidrogenului este intensă și zincul se dizolvă ușor, transformându-se în clorură. Pentru formarea elementului galvanic Zn – Cu în soluția de HCl (1:1) se adaugă câteva picături de sulfat de cupru. Metalul cu reactivitate chimică mai redusă adică cuprul, este deplasat din soluție, acoperă suprafața zincului și accelerează astfel dizolvarea zincului în HCl cu formare de elemente galvanice [28, 119 – 121].

Față de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat sau față de  $\text{HNO}_3$  diluat, zincul are caracter reducător:



Prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra zincului metalic rezultă hidrozozincați și hidrogen, conform reacției:



Zincul metalic reduce acidul cromic, acidul permanganic, acidul molibdenic, sărurile fierului trivalent sau ale staniului tetravalent. Cu ajutorul zincului pot fi reduși zincotermic numeroși oxizi ca, de exemplu, CdO, PbO, CuO, NiO etc.

Pulberea de zinc reduce sulfura de carbon cu incandescență.

Proprietățile fizice și chimice ale unor compuși ai zincului sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2.** Proprietățile fizice și chimice ale unor compuși ai zincului [7, 122]

Denumirea chimică	Masa moleculară	Temperatura de topire, °C	Temperatura de fierbere, °C	Densitatea relativă, g/cm <sup>3</sup> (°C)	Forma cristalină	Solubilitatea
Acetat de zinc	65,38	419,58	907	7,14 (25)	Monoclinic	Solubil în acizi, alcali, insolubil în apă
Bromură de zinc	183,47	237	200	1,735	Rombic	Solubil în apă și alcool
Carbonat de zinc	125,39	300	Nedet.	4,398	Romboedric	Solubili în acizi, alcali și slab solubil în apă
Clorura de zinc	136,29	283	732	2,907 (25)	Hexagonal, delicvescent hidroscopic	Solubil în apă, acid, acetonă și alcool
Fluorură de zinc	103,38	872	Cca. 1500	4,95 (25)	Monoclinic sau triclinic	Solubil în HCl, HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> OH, slab solubil în apă, soluție apoasă de HF
Hexafluoro-silicat de zinc	207,46	Nedet.	Nedet.	2,104	Pudră cristalină	Solubil în apă
Hidroxid de zinc	99,39	1 25	Nedet.	3,053	Rombic	Solubil în acid, alcali foarte slab solubil în apă
Iodură de zinc	319,19	446	624	4,74 (25)	Hexagonal	Solubil în apă, alcool, eter
Nitrat de zinc	297,48	36,4	105 - 131 (-H <sub>2</sub> O)	2,065 (14)	Tetragonal	Solubil în apă, alcool
Oxid de zinc	81,38	1975	Nedet.	5,606	Hexagonal	Solubil în acid acetic diluat, alcali, insolubil în apă, alcool
Fosfat de zinc	386,08	900	Nedet.	3,998 (15)	Rombic	Solubil în acid, NH <sub>4</sub> OH, insolubil în apă, alcool
Fosfit de zinc	258,09	>420	1100	4,55 (13)	Tetragonal	Solubil în benzen, CS <sub>2</sub> , insolubil în apă, alcool
Sulfat de zinc	161,44	600	Nedet.	3,54 (25)	Rombic	Solubil în apă, MeOH,

Din punct de vedere fiziologic, zincul este un element necesar organismului uman, animal și pentru plante.

## 1.5. ROLUL ȘI EFECTELE ZINCULUI

### 1.5.1. GENERALITĂȚI

Toate viețuitoarele de pe pământ, după cum este cunoscut în prezent, au evoluat în prezența unui conținut natural de zinc. Datorită biodisponibilității în organisme și datorită caracteristicilor sale zincul are un rol specific în diferite reacții biologice, astfel zincul este un element esențial pentru toate viețuitoarele de la om până la cele mai mici microorganisme.

Organismele își iau elementele esențiale de care au nevoie din mediul înconjurător. Când necesitatea lor celulară este satisfăcută, creșterea și dezvoltarea este optimă [1]. Când asimilarea este prea mică apare deficiența și apar efectele adverse. Pe de altă parte dacă asimilarea unui element esențial este prea mare se poate ajunge la toxicitate. Între cele două extremități, fiecare organism prezintă un domeniu de concentrații pentru fiecare element esențial în care necesitățile sale sunt satisfăcute. Astfel există un interval de concentrații optime pentru fiecare element esențial și pentru fiecare organism viu (figura 8) [123].

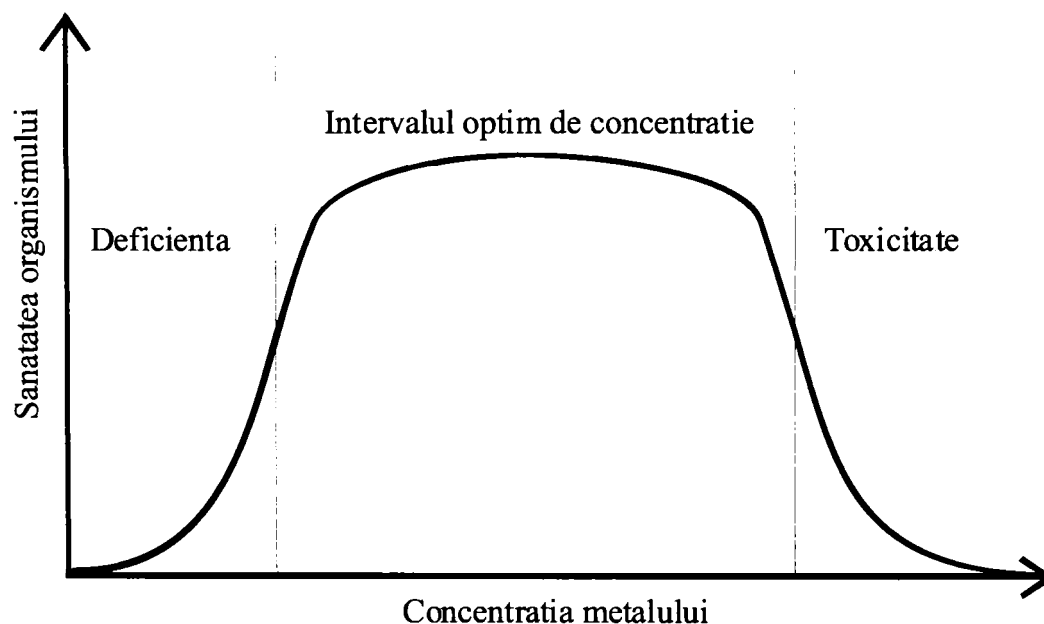


Figura 8. Intervalul optim de concentrații.

### 1.5.2. ROLUL ȘI EFECTELE ZINCULUI LA OAMENI

Zincul este unul dintre cele mai abundente metale din corpul uman și se găsește în toate țesuturile, organele și toate lichidele corpului uman. Conținutul total

de zinc din corpul uman (pentru un corp de 70 Kg) este cuprins între 1,5 – 3 g. Majoritatea din acesta se află în mușchi ( $\approx 60\%$ ), oase ( $\approx 30\%$ ) piele și păr ( $\approx 8\%$ ), ficat ( $\approx 5\%$ ), zona gastrointestinală și pancreas ( $\approx 3\%$ ). În toate celelalte organe conținutul de zinc este  $< 1\%$  [6, 7, 124, 125].

Zincul este esențial pentru mai mult de 300 enzime și are un rol important în structura și funcționarea a numeroase proteine. Este necesar pentru diverse procese fiziologice și multe funcții metabolice incluzând multe aspecte ale sistemului imunitar. Joacă multiple roluri în: perpetuarea materialului genetic, copierea ADN-ului, convertirea ARN-ului și în final în divizarea celulelor. Zincul joacă un rol în sinteza și depozitarea insulinei [126 – 131].

Zincul este necesar pentru replicarea celulelor și astfel, este esențial pentru regenerarea mucoasei intestinale, vindecarea rănilor și înlocuirea celulelor epidermice necesare pentru a menține pielea sănătoasă. Combinația acestor funcții esențiale explică de ce zincul joacă un rol important în protecția împotriva infecțiilor [127].

Lipsa zincului este asociată cu atrofierea timusului, o glandă care are rol în maturizarea limfocitelor și funcționarea limfocitelor „T”. Deficiența zincului este asociată cu întârzierea răspunsurilor intermediare de celulele „T” [127, 128].

Manifestarea și severitatea deficienței zincului variază de la o vârstă la alta. La sugari până la 2 luni de exemplu simptomul proeminent este diareea. Probleme ale tenului devin tot mai frecvente pe măsură ce copiii cresc. De asemenea mai rar apar probleme gastro – intestinale, schimbări de dispoziție, anorexie. La școlari în mod frecvent se întâlnește căderea părului, creșterea retardată, inflamația ochilor și conjunctivita. La oamenii în vârstă apare ulcerul și inflamațiile repetate. [129, 130]

Deficiența zincului duce la funcții cognitive defectuoase, probleme comportamentale, schimbări ale dispoziției, pierderi de memorie, probleme cu orientarea în spațiu și atrofii neuronale [7, 8, 125, 129].

Mai mult cercetările evidențiază că deficiența zincului afectează cele mai vulnerabile segmente ale populației: femeile gravide și copiii tineri, în special în țările în curs de dezvoltare [132].

Sunt disponibile mai multe opțiuni pentru a lupta împotriva deficienței zincului la populațiile cu risc ca de exemplu suplimentarea zincului, fortificarea alimentelor comune cu zinc și modificarea dietelor. Multe forme de zinc sunt disponibile la prețuri scăzute pentru a fi utilizate ca suplimente nutritive. Cercetătorii sugerează că formele solubile ale sărurilor de zinc, ca de exemplu acetatul de zinc sau glucomatul de zinc, ar trebui utilizate în obținerea suplimentelor și aceste suplimente ar trebui luate zilnic și de preferat între mese. Fortificarea alimentelor, adăusul nutrienților la alimentele uzuale prezintă un rol important în eliminarea deficienței micronutrienților în țările industrializate [129].

Mâncarea este prima sursă de zinc pentru oameni, doar o mică parte venind din apa potabilă. Produsele alimentare diferă în conținutul lor în zinc după cum se poate observa din tabelul 3 [7].

**Tabelul 3.** Conținutul de zinc din anumite alimente

<b>Aliment</b>	<b>Concentrația zincului (mg/Kg de porție comestibilă)</b>
<b>Carne</b> - vacă - oaie - porc	31,7 (25,9 - 42,1) 31 19 (14 - 62)
<b>Păsări de curte</b> - carne pui - ouă de pui - curcan	8,5 8 - 20 20 (17 - 23)
<b>Pește și fructe de mare</b> - pești de apă sărată - pești de apă dulce - stridii - creveți	5 - 14 4,8 - 12 65 - 1600 23,1
<b>Produse lactate</b> - unt - lapte de vacă - lapte praf - brânză	2,3 3,8 21 11 - 106
<b>Fructe</b> - mere - banane - smochine - sâmburi de fructe - stafide - fructe exotice - nuci	1,2 (0,4 - 2,2) 2,2 2,5 0,2 (piersică) - 1,5 (cireasă) 0,8 (strugure) - 2,5 (merișor) 0,8 (mandarină) - 9 5(nucă de cocos) - 48 (nucă de acaju)
<b>Vegetale</b> - fructe vegetale - frunze, tulpine, flori - rădăcină și tuberculi - morcovi - roșii - varză - ciuperci	10 - 30 13 (rubarbă) - 140 (ceapă) 2,7 (cartof) - 170 (taro) 6,4 (1,8 - 21) 2,4 (0 - 2,5) 2,2 (1,6 - 15) 3,9 (2,8 - 5)
<b>Produse din cereale</b> - grâne integrale - făină - germeni - pâine de grâu - cereale sub formă de fulgi - paste	13 (secară) - 45 (ovăz) 7,7 (secară) - 34 (grâu) 120 (grâu) - 208 (secară) 5 (2 - 8) 3 16 (10 - 22)

Rația zilnică nu este dependentă doar de mâncare, de asemenea de sex, vârstă și starea generală a sănătății. Rația zilnică recomandată de zinc este de 12

mg/zi pentru femeile adulte și 15 mg/zi pentru bărbații adulți. Sugarii, copii, adolescenții, femeile însărcinate și oamenii în vârstă au o cerință de zinc mai ridicată. Anumite grupuri sunt cunoscute pentru a avea nevoie de o cantitate crescută de zinc (tabelul 4).

**Tabelul 4.** Grupuri de populații cu o nevoie crescută de zinc [1]

Grupul de populație	Motivația
Copii și adolescenți	Necesitate crescută datorită creșterii
Femei însărcinate și care alăptează	Resorbție mare prin făt și lapte
Oameni în vârstă	Funcțiile corpului reduse, dietă dezechilibrată
Oameni ce efectuează muncă fizică grea	Necesitate generală crescută
Diabetici și alcoolici	Excreție ridicată
Fumători	Absorbție redusă
Pacienți cu multe răni	Pierderi extreme și necesitate crescută

În ciuda prezenței foarte răspândite a zincului în alimentele uzuale, deficiența în alimentație este des întâlnită, deoarece zincul biodisponibil este redus de coexistența substanțelor inhibitoare ca de exemplu fibrele din alimentele de origine vegetală [127].

După ingerare zincul în corp este inițial transportat la ficat și apoi distribuit prin corp. Zincul este de asemenea prezent în plasmă, eriocite și leucocite, la oamenii sănătoși, zincul în plasmă fiind  $\approx 1$  mg/L [7]. Timpul de înjumătățire al zincului este de aproximativ 280 de zile și depinde de doza administrată.

La oameni absorbția zincului din alimentație, biodisponibilitatea acestuia, poate fi afectată de anormalitatea tubului gastrointestinal, în special la oamenii în vârstă. Absorbția zincului scade cu creșterea pH-ului lichidului gastric. O alimentație crescută duce la o scădere a absorbției și creștere a excreției. O persoană cu un nivel nutrițional adecvat de zinc absoarbe aproximativ 20-30% din zincul total ingerat [7, 125].

Majoritatea zincului ingerat este eliminat prin fecale (5-10 mg/zi) și cuprinde zincul neadsorbit și zincul endogen din bilă, fluidul pancreatic și celula mucoasei intestinale. O cantitate considerabilă de zinc este excretată spre intestin prin secreția pancreatică biliară. La oamenii sănătoși, doar o mică parte ( $\approx 0,5$  mg/zi) este excretată prin urină. Secreția pancreatică la oameni conține o cantitate de zinc  $\approx 0,5 - 5$   $\mu\text{g/mL}$  [7, 125, 126].

O asimilare prea mare de zinc poate duce la efecte cum ar fi crampele abdominale severe, diareea, greață, stări vomacale, febră, migrene și oboseală. Poate conduce la deficiențe în fier și cupru [1, 7, 125]. Luând cantități mari de zinc pentru o perioadă extinsă poate provoca anemie, distrugerii ale pancreasului și scade nivelul colesterolului lipoproteic de densitate mare. Inspirând praf sau fum ce conține o cantitate mare de zinc se poate produce o boală pe termen scurt denumită „febra fumului metalic”, boală ce afectează plămânii și temperatura corpului [6].

Deficiența zincului poate mări efectul toxic al arsenului, cuprului, cadmiului și plumbului, astfel că o cantitate adecvată de zinc poate fi considerată protectivă împotriva toxicității acestor elemente. Totuși excesul de zinc poate crește adsorbția



plumbului și poate duce la creșterea necesității cuprului, prin mărirea excreției de cupru sau reducerea capacității de reținere a cuprului [6, 7].

### 1.5.3. ROLUL ȘI EFECTELE ZINCULUI LA ANIMALE

Zincul este esențial pentru reproducerea ADN-ului, polimerizarea ARN-ului, sintezele proteinelor și în multe procese metabolice. Toate reproducerea celulare, sintezele proteinelor și procesele de creștere la animale sunt parțial dependente de zinc. Epuizarea sistematică a acestui element duce inevitabil la efecte nocive [7, 125].

Reducerea zincului din hrana animalelor duce la o scădere a nivelului zincului în plasmă, urmată de scăderea apetitului.

Deficiența zincului are un efect advers asupra pancreasului, se observă un răspuns dăunător marcat al insulinei față de glucoză, se observă o pierdere rapidă a activității carboxi-peptidice pancreatice. Deasemenea afectează activitatea intracelulară a enzimelor hepatice.

Deficiența zincului este letală sau nocivă pentru embrionii sau fătul animalelor. Studiile arată că un nivel adecvat de zinc este esențial pentru concepție, dezvoltarea embrionului, implementare, organogeneză, creșterea fătului și supraviețuirea prenatală. Deficiența zincului duce la malformații ale scheletului și a sistemului nervos [7, 125].

Deficiența zincului duce la dezvoltarea defectuoasă a creierului și au fost observate cauze comportamentale pe termen lung la șobolani. Funcțiile imunitare au arătat că sunt afectate în mod dăunător de deficiența zincului. Făturile cu o eroare înăscută în absorbția zincului manifestă o susceptibilitate crescută la infecții, deficiență a creșterii, diaree, dermatite și în unele cazuri chiar moarte.

Tratamentul cu zinc poate preveni și vindeca aceste boli.

Absorbția intestinală de zinc este controlată de un mecanism homeostatic care nu este pe deplin înțeles, dar în principal este controlat de pancreas, secreția intestinală și excreția fecală. Homeostaza poate implica proteine cu legături metalice și proteine intestinale bogate în cisteină. Absorbția din mucoasa intestinală poate necesita atât procese de transport active cât și pasive. La animale absorbția poate varia în intervalul 10 – 40 % depinzând de nivelul nutrițional și de alți liganzi din dietă. În cazul deficienței de zinc poate apărea și crește absorbția dermică a zincului.

Zincul absorbit este în principal depozitat în mușchi, oase, ficat, pancreas, rinichi și alte organe. Timpul de înjumătățire al zincului este de aproximativ 4 – 50 zile la șobolani depinzând de doza administrată.

Expunerea orală duce la o reducere a dezvoltării, reducerea greutateii corpului și anemie la animale.

Dozele crescute de zinc duc la atrofia pancreasului și schimbări histologice ale rinichilor urmate de schimbări în funcționarea acestora. S-au observat modificări ale ficatului inclusiv scăderea activității citocromului P450. S-au observat ușoare schimbări degenerative a creierului urmate de o neurosecreție ridicată și o creștere a activității neurohipofizice.

În general, zincul prezintă o toxicitate scăzută la animale, dar la un conținut ridicat poate interacționa cu alte elemente în urme în special cuprul și fierul, rezultatul fiind toxicitatea [133].

Un nivel ridicat de zinc poate să interfereze direct cu metabolismul fierului. Apariția anemiei la șobolani în urma ingerării zincului în exces și dispariția acesteia prin suplimentarea fierului demonstrează interacțiunea dintre fier și zinc. Zincul este un inhibitor cu o eficacitate mai mică pentru absorbția fierului decât este fierul pentru absorbția zincului [134].

Utilizarea zincului ca supliment nutritiv a arătat că previne efectele carcinogene și teratogene ale cadmiului.

#### **1.5.4. ROLUL ȘI EFECTELE ZINCULUI LA PLANTE**

În plante, zincul nu suferă schimbări ale valențelor, iar formele sale predominante în plante sunt: complecși cu greutate moleculară mică, metaloproteine de stocare, ioni liberi, forme insolubile asociate cu pereții celulelor. Zincul poate deveni inactiv în interiorul celulelor prin formarea complexilor cu liganzi organici sau prin combinarea cu fosforul. În funcție de specia de plante, zincul se poate afla într-o formă solubilă în proporție de 58 - 91 % (complecși moleculari ușori și ioni liberi). Aceste fracțiuni solubile în apă sunt considerate a fi cele mai active din punct de vedere fiziologic. În frunzele plantelor zincul solubil apare în principal ca un compus anionic posibil asociat cu aminoacizii. În semințe, 62-70 % din conținutul total de zinc este solubil. Formele complexe moleculare ale zincului sunt probabil active fiziologic deoarece pot fi descompuse și de asemenea pot fi implicate în mecanisme homeostatice unde pot acționa ca sistem tampon pentru a întări ionii de zinc liberi [18, 135 - 137].

În plante zincul se comportă ca factor funcțional, structural sau regulator al unui număr mare de enzime. Mai mult de 70 de metaloenzime conținând zinc au fost identificate, iar acestea apar în toate cele șase clase de enzime [138, 142].

Zincul exercită un efect asupra metabolismului carbohidraților prin efectele sale asupra fotosintezei și transformării zaharurilor. În general zincul nu afectează respirația plantelor. O deficiență de zinc poate cauza o reducere a fotosintezei cu 50-70% în funcție de speciile de plante și severitatea deficienței. Reducerea fotosintezei observată la plantele deficiente în zinc poate deasemenea fi datorată, în parte, unei reduceri majore în conținutul de clorofilă și structură anormală a cloroplastelor [139, 141].

Zincul joacă un rol în metabolismul amidonului deoarece conținutul de amidon, activitatea de sintetizare a enzimelor din amidon și numărul granulelor de amidon sunt toate scăzute în plantele deficiente în zinc [18, 135, 136].

În general cantitatea de proteine din plantele deficiente în zinc este mult redusă, dar compoziția acestora rămâne neschimbată. Mecanismul prin care deficiența de zinc afectează sinteza proteinelor se consideră a fi datorat unei reduceri a ARN-ului și deformarea și reducerea ribozomilor.

Zincul este necesar pentru activitatea enzimei ARN și protejează ARN-ul ribozomului împotriva atacurilor enzimelor ribonucleice. Niveluri mari ale activității ribonucleice sunt o caracteristică tipică a deficienței de zinc în plante. Ca o consecință a acestui lucru, primul efect al deficienței de zinc este o scădere a nivelului ARN -ului, care poate apărea înaintea creșterii activității ribonucleice. Importanța zincului în sinteza proteinelor sugerează faptul că sunt necesare concentrații relativ ridicate de zinc în țesutul meristematic unde au practic loc diviziunile celulare și sinteza acidului nucleic și a proteinelor. Cel mai important efect al zincului asupra metabolismului

proteinelor este cu toate acestea implicarea acestuia în stabilitatea și funcționarea materialului genetic [18, 135 – 137, 142].

Rolul zincului în menținerea integrității membranelor celulare poate implica orientarea structurală a macromoleculor și menținerea sistemelor de transport ale ionilor. Zincul exercită o acțiune inhibitorie asupra defectelor din membrane catalizate de radicalii de oxigen liberi. În general, se pare că rolul cel mai important al zincului în membrane este acela de a proteja lipidele și proteinele din membrane. Zincul ajută la limitarea fotooxidării din moment ce este o componentă protectoare și stabilizatoare a biomembranelor împotriva tipurilor de oxigen activ [18].

Înflorirea și producția de semințe sunt afectate sever de deficiența de zinc din plante. La trifoi s-a observat ca tratarea plantelor deficiente cu zinc a avut un efect mai mare asupra numărului de inflorescențe și a semințelor decât asupra producției de materie uscată sau mărimea seminței [18, 135, 137].

Zincul este absorbit de către rădăcini în primul rând ca și  $Zn^{2+}$  din soluția solului, iar asimilarea lui este ajustată de către o proteină cu o mare afinitate față de zinc. Plantele pot prelua zincul din solurile uscate prin mucilagiul excretat, dar această preluare era eficientă doar într-un procent de 40%, comparativ cu preluarea din solurile umede. Zincul este absorbit ca și  $Zn^{2+}$  sau  $Zn(OH)_2$  la un pH ridicat. Ca rezultat al concentrațiilor de zinc scăzute în soluția solului preluarea este făcută în special prin contactul direct al rădăcinii și este controlată din punct de vedere metabolic. Între preluarea de zinc și alți micronutrienți au loc interacțiuni intensive, de exemplu zincul și cuprul se inhibă reciproc indicând faptul că ambele sunt absorbite prin același mecanism și în aceleași locuri de absorbție. Zincul este transportat în interiorul plantei fie ca  $Zn^{2+}$  sau legat de acizii organici. Zincul se acumulează în țesuturile rădăcinii, dar este transportat în caz de necesitate la mlădițe. Zincul este parțial transportat de la frunzele îmbătrânite la organele în dezvoltare [139, 144].

Nivelul ridicat de fosfați din sol este una din cele mai întâlnite cauze ale deficienței de zinc în culturile din toată lumea. Adăusul de îngrășăminte fosfatice intensifică creșterea plantelor, astfel încât, să cauzeze o diluare a concentrațiilor de zinc în țesuturile plantelor la nivele care induc sau intensifică deficiența de zinc. Există și alte situații în care deficiența de zinc a fost indusă de fosfor prin cauzarea fie a unei absorbții scăzute a zincului de către rădăcini sau un transport al zincului de la rădăcini la mlădițe. În situațiile în care fosforul induce simptomele deficienței de zinc fără a micșora concentrațiile de zinc din plantă se consideră că la concentrații crescute de fosfor din plantă crește necesarul intern de zinc al plantei (o necesitate de zinc intensificată de fosfor). În unele împrejurări aplicarea de îngrășăminte fosfatice poate produce o creștere a concentrațiilor de zinc din plante. Aceasta poate fi explicată printr-o creștere a acidității în mediul înconjurător al rădăcinii (și o absorbție intensificată a zincului) sau prin impuritățile de zinc aflate în îngrășământul fosfatic. Îngrășămintele comerciale, cum este superfosfatul, pot conține cantități apreciabile de zinc (și cadmiu) și pot deasemenea acidifica solul datorită conținutului lor ridicat de sulfat ( $SO_4^{2-}$ ). Se recunoaște pe scară largă că deficiența de zinc poate intensifica toxicitatea fosforului în mlădițele plantelor. Acumularea de concentrații mari de fosfor la niveluri mici ale zincului este considerată a fi răspunzătoare pentru „sindromul necesității de zinc intensificată de prezența fosforului” [21, 143 – 145].

Azotul pare să afecteze statusul zincului în recolte atât prin accentuarea creșterii plantei, cât și prin schimbarea pH-ului din mediul înconjurător al rădăcinii. În

multe soluri azotul este cel mai important factor care limitează creșterea și producția de aceea îmbunătățirile recoltei se datorează utilizării îngrășămintelor cu azot și zinc. Aplicarea azotului în absența zincului poate duce la deficiența de zinc printr-un efect de diluare adus de o creștere excesivă datorată azotului [18].

Câțiva macronutrienți, inclusiv calciu, magneziu, potasiu și sodiu sunt cunoscuți ca inhibitori ai absorbției de zinc de către rădăcinile plantelor influențând pH-ul solului.

De exemplu, potasiul și magneziul inhibă absorbția zincului în soluțiile cu niveluri mici ale calciului.

Se știe că zincul interacționează cu cuprul, fierul, manganul și borul. Interacțiunile zinc-cupru pot apărea prin: inhibarea competitivă a absorbției, datorită faptului că zincul și cuprul sunt absorbite la fel în rădăcină [146, 147].

Interacțiunile dintre zinc și fier par să fie la fel de complexe ca și cele dintre zinc și fosfor.

Există 9 factori majori care afectează disponibilitatea zincului:

- soluri cu conținut scăzut de zinc;
- soluri cu spații reduse pentru rădăcină;
- soluri calcaroase;
- soluri cu conținut scăzut de materie organică;
- zincul inactivat de microbi;
- temperaturile scăzute ale solului;
- nivele de disponibilitate a fosforului ridicate;
- specii și varietăți de plante și efectul azotului.

Principalele tipuri de simptome vizibile ale deficienței de zinc sunt: cloroza, puncte necrotice pe frunze, maronirea frunzelor, strângerea frunzelor, chircirea plantelor, frunze pitice, frunze malformate. În comparație cu alți macro și micronutrienți, simptomele frunzelor la deficiența de zinc se găsesc atât la frunzele tinere cât și la cele îmbătrânite, în timp ce simptomele deficienței de cupru, fier, mangan și sulf se găsesc doar la frunzele tinere. În contrast, simptomele deficienței de azot, fosfor, potasiu, magneziu și molibden se găsesc doar la frunzele bătrâne [148 – 150].

Zincul, împreună cu alți micronutrienți din plante, poate limita creșterea când este prezent în cantități inadecvate, atât în concentrații scăzute, cât și în concentrații excesive, datorită deficienței și toxicității. Deși excesul de zinc poate fi toxic la plante, la fel ca și în cazul deficienței de zinc, plantele variază într-o gamă largă în ceea ce privește toleranța la toxicitatea zincului. Poate cel mai sensibil organism la toxicitatea zincului este bacteria care fixează azotul *Rhizobium leguminosum* care formează noduri în rădăcina trifoiului, iar activitatea sa afectează în mod direct creșterea trifoiului. În general, concentrații ale zincului foarte ridicate cum ar fi >500 mgZn/kg S.U. pot cauza unele probleme recoltelor. Concentrațiile ridicate de zinc în soluri nu constituie o problemă a toxicității pentru oameni sau produsele consumate de ei, dar s-a descoperit adesea că solul contaminat cu zinc este contaminat și cu alte elemente neesențiale cum ar fi cadmiu și plumb. Deși există intoxicații cu zinc, acestea nu sunt importante în cazul majorității ținuturilor agricole. În afara ariilor poluate de industrie și unele terenuri pe care se pun nămoluri și îngrășăminte cu exces de zinc, au în general sau nivel normal (suficient) sau deficiență de zinc. Identificarea și tratamentul solului cu deficiență de zinc este sarcina majoră a agronomilor și oamenilor de știință care se ocupă de soluri. Oricum, este important să ne asigurăm că solul deficient nu este supra-fertilizat cu compuși pe bază de zinc și nu devine

posibilă sursă de toxicitate. Dozele folosite, care se utilizează la 3- 4 ani o dată, variază cu planta și condițiile de sol de la 3 – 22 kg Zn/ha. La aplicarea în benzi dozele sunt de 2 – 9 kg Zn/ha. Când se folosesc compușii chelați dozele sunt de 1 – 6 kg Zn/ha. Aplicarea foliară este o metodă care trebuie repetată în fiecare an și chiar în cursul aceluiași an de 2 – 3 ori, la fiecare 3 săptămâni în perioada mai – iulie. Se folosec concentrații mici de 15 – 200 g Zn/100 L apă. Destul de des după o aplicare a îngrășămintelor pe bază de zinc s-a descoperit că starea zincului din sol s-a îmbunătățit suficient astfel că, nu au mai fost necesare alte aplicări timp de câțiva ani [18, 21, 135].

## **1.6. UTILIZĂRILE ZINCULUI**

### **1.6.1. GENERALITĂȚI**

Zincul este al 4-lea element cel mai des utilizat în lume după fier, aluminiu și cupru [7, 151]. Zincul are multiple utilizări comerciale și industriale.

Zincul metalic este utilizat pentru acoperirea fierului și oțelului în scop anticoroziv. Este aliat cu alte metale pentru a forma aliaje ca alama și bronzul. Este de asemenea combinat cu alte elemente cum ar fi clorul, oxigenul și sulful pentru a forma compuși cu zinc utilizați în vederea obținerii vopselelor albe, ceramicii, la conservarea lemnului, la obținerea îngrășămintelor, precum și în industria farmaceutică și medicină. Alte aplicații importante sunt în turnătorie, industria construcțiilor, la obținerea diferitelor echipamente industriale și în industria automobilelor, precum și în gospodărie, prezintă de asemenea aplicații la obținerea pilelor de combustie și a bateriilor uscate. Praful de zinc este utilizat ca și catalizator, de asemenea ca reducător și agent de precipitare în chimia analitică și organică. Compușii organici ai zincului sunt utilizați ca fungicide și lubrifianți. Săpunurile de zinc (palmetitul, stearatul și oleatul de zinc) sunt utilizați ca lubrifianți uscați și agenți de prăfuire pentru cauciucuri, ca agenți rezistenți la apă pentru textile, hârtie și beton. Fosfitul de zinc este foarte otrăvitor datorită eliberării hidrogenului fosforat și este utilizat la prepararea iederei otrăvitoare. Compușii cu zinc sunt de asemenea utilizați în industria drogurilor, ca ingredient în produsele comune ca deodorante, prepararea mâncării pentru sportivi, șampoane antimătăreață și unguente pentru acnee [6, 7, 152, 153].

În tabelul 5 sunt prezentate unele utilizări ale compușilor cu zinc.

**Tabelul 5. Utilizările compușilor cu zinc [7]**

<b>Compușul cu zinc</b>	<b>Utilizări</b>
Acetat de zinc	Medicină, conservarea lemnului, vopsirea textilelor
Arseniat de zinc	Insecticid, conservarea lemnului
Arsenit de zinc	Insecticid, conservarea lemnului
Bromură de zinc	Emulsii fotografice, obținerea mătăsurilor
Caprilat de zinc	Fungicide
Carbonat de zinc	Ceramice, agent de ignifugare, cosmetice, farmaceutică, medicină
Clorură de zinc	Sinteze organice, ignifugare, placare electroliică, prepararea antisepticelor, adezivi, cimenturi dentare, medicină (ca astringent)
Dibenzoditiocarbamate de zinc	Accelerator pentru dispersia latexului și a cimenturilor
Bicromat de zinc	Pigment
Florura de zinc	Glazuri ceramice, conservarea lemnului, placare electroliică
Iodură de zinc	Medicină, reactiv analitic
Laureat de zinc	Vopsele, emailări, obținerea compușilor cauciucați (cauciuc)
Oxid de zinc	Accelerator, agent de rigidizare a cauciucurilor, creme, vopsele (pigment), plastice (absorbant în ultraviolet), aditiv pentru mâncăruri, cosmetice, fotoconductor, dispozitiv piezoelectric
Fosfat de zinc	Cimenturi dentale, substanțe fosforescente
Propionat de zinc	Fungicid și bandă adezivă
Salicilat de zinc	Medicină (antiseptic)
Stearat de zinc	Cosmetică, creme, lubrifiant, medicină, supliment nutritiv
Sulfat de zinc	Obținerea mătăsurilor, supliment nutrițional, mordant, conservarea lemnului, producția plasticurilor
Sulfură de zinc	Pigment, sticlă, substanță luminiscentă în radiații cu raze X și ecranele televizoarelor, vopsele luminiscente, fungicide

### **1.6.2. UTILIZAREA ZINCULUI LA OBȚINEREA ALIAJELOR**

Zincul este un metal lipsit de putere și astfel este adesea aliat cu alte metale ca de exemplu aluminiu, cupru, titan și magneziu pentru a împărții varietatea de proprietăți [154 - 156].

### 1.6.2.1. Alamele

Aliajele pe bază de cupru și zinc sunt cunoscute sub denumirea de alame și au o mare arie de răspândire fiind utilizate în cele mai diverse domenii.

În practică sunt utilizate alamele cu un conținut de zinc de până la 55 – 60%, deoarece la conținuturi mai mari devin fragile.

Alamele industriale se împart în două mari categorii [155, 156]:

- alame simple sau binare care sunt aliaje Cu – Zn, conținând alte elemente, dar în procente foarte mici,
- alame speciale, complexe care în afară de cupru și de zinc conțin și alte elemente de aliere cum ar fi: aluminiu, fier, mangan, nichel, plumb, siliciu și staniu.

Considerând structura și proprietățile aliajelor Cu – Zn, drept criteriu de clasificare deosebim două categorii de alame binare:

a. alame monofazice:

- alame  $\alpha$  cu plasticitate ridicată;
- alame  $\beta$ , cu rezistență mare;

b. alame bifazice ( $\alpha + \beta$ ) cu caracteristici mecanice medii de plasticitate și rezistență.

Greutatea specifică a alamelor binare utilizabile variază în funcție de conținutul de cupru și zinc, adică de la 8,39 – 8,94 g/cm<sup>3</sup>. Coeficientul de dilatare liniară, are o variație liniară ca și greutatea specifică, având tendința de creștere odată cu creșterea conținutului de zinc din alame. Căldura specifică este un parametru care nu depinde de conținutul în zinc. Conductivitatea electrică este puternic influențată de creșterea conținutului în zinc. Conductivitatea termică are o variație similară cu conductivitatea electrică, prezentând o diminuare accentuată la creșterea procentului de zinc. Datorită domeniului restrâns de solidificare alamele binare au proprietăți de turnare bune caracterizate printr-o fluiditate bună, tendință redusă de segregare și de formare a rețășurilor concentrate. Culoarea alamelor este dată de conținutul de zinc, astfel alamele  $\alpha$  pe măsura creșterii conținutului în zinc, trec de la o culoare roșiatică la una galben – roșietică până la galben – verzui, iar alamele  $\beta$ , pe măsura îmbogățirii continue în zinc capătă o colorație inversă cu cea a alamelor  $\alpha$ . Proprietățile mecanice ale alamelor binare sunt influențate de conținutul de zinc, de structură și de procesul de obținere [154 – 156].

Fiind aliaje ternare și uneori chiar mai complexe, transformările structurale în alamele speciale se pot determina numai pe baza diagramelor de echilibru termic a sistemelor cu mai mulți componenți, îndeosebi pe baza diagramelor ternare: Cu – Zn – Si, Cu – Zn – Al, Cu – Zn – Sn, Cu – Zn – Pb, Cu – Zn – Fe, Cu – Zn – Mn, Cu – Zn – Ni. Deoarece conținutul în elemente de aliere este relativ mic (sub 5 – 10%), structura alamelor speciale este alcătuită, în general, din aceiași constituenți structurali ca și alamele binare și anume agregate cristaline de soluții solide  $\alpha$  și  $\beta$ . Elementele de aliere se găsesc dizolvate în rețeaua cristalină a soluției solide, ceea ce modifică caracteristicile. Numai în anumite cazuri pot apare alți constituenți structurali [155, 156].

Din punct de vedere al acțiunii asupra structurii și implicit asupra proprietăților, elementele de aliere ale alamelor se pot clasifica în două mari categorii [156]:

- elemente care îngustează (limitează) domeniul  $\alpha$ , adică micșorează solubilitatea zincului în cupru (Si, Al, Sn, F și Mn),
- elemente care largesc domeniul  $\alpha$  adică măresc solubilitatea zincului în cupru (Ni, Co și Ag).

### 1.6.2.2. Bronzurile

În funcție de compoziția chimică bronzurile se împart în două categorii principale și anume:

- bronzuri cu staniu, care conțin elementele principale Cu și Sn, însă mai pot avea ca element de aliere și zincul,
- bronzuri speciale, care pe lângă cupru și staniu mai conțin aluminiu, mangan, siliciu, plumb etc.

Bronzurile cu zinc în compoziție se numesc bronzuri universale și au o compoziție 5% Sn, 5% Zn și 5% Pb.

Pentru a îmbunătăți proprietățile de turnare a bronzurilor cu staniu și a crește compactitatea pieselor turnate, în bronzurile de turnătorie se adaugă, de obicei, mici cantități de zinc. Adăusul de zinc micșorează intervalul de cristalizare și de solidificare, mărește fluiditatea, reduce tendința de saturare cu gaze și de formare a sulfurilor, deci reduce tendința de segregare și porozitate. Deoarece în cantitățile folosite ca element de aliere, intră în soluție solidă, nu determină formarea de noi constituenți structurali [155].

Zincul adăugat la bronzurile cu siliciu îmbunătățesc proprietățile de turnare și caracteristicile mecanice ale acestora, micșorează intervalul de cristalizare, dar înrăutățește proprietățile de antifricțiune. De aceea adăusul de zinc nu trebuie să depășească 1,5 – 2% [155, 156].

### 1.6.2.3. Aliaje pe bază de zinc

În funcție de domeniile de utilizare, aliajele zincului se împart în 4 grupe [154]:

- aliaje pentru turnătorii,
- aliaje laminabile,
- aliaje pentru lagăre,
- aliaje de lipit.

Aliajele pentru turnătorii sunt utilizate în special pentru obținerea prin turnarea sub presiune a unor piese mici fasonate. Aceste aliaje pot fi împărțite, convențional, în trei grupe: aliaje Zn – Al, aliaje Zn – Cu și aliaje Zn – Al – Cu.

Aliajele Zn – Al conțin întotdeauna cca 0,05% Mg pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune. Aliajele de Zn – Al – Cu sunt cele mai utilizate aliaje pentru turnarea sub presiune deoarece au proprietăți de turnare superioare altor categorii de aliaje și un preț mai mic. Aliajele cu 4% Al și 0,1 – 1 % Cu au utilizări multiple, fiind folosite atât pentru turnarea sub presiune cât și gravitațională, fiind destinate pentru elementele aparatului de precizie și măsură. Compoziția cu 3% Cu și 4 % Al și restul zinc are proprietăți mecanice mai bune și rezistență la coroziune ridicată, dar are o stabilitate dimensională mai scăzută. Caracteristici asemănătoare are și compoziția cu 6% Al și 1 % Cu, utilizată aproape exclusiv pentru turnarea în forme nemetalice. Pentru matrițe sunt utilizate aliajele care conțin 4,6 – 5 % Al, 3,4 – 4 % Cu, 0,4 – 1



% Mg, 0,4 – 1 % Si, 0,2 – 0,3 % Cr, 0,02 – 0,2 % Sb, rest zinc și respectiv 10 – 30 % Al, 5 – 20 % Cu, Ni și/sau Fe < 2%, rest zinc [154, 155, 157].

În ultimul timp o atenție deosebită este acordată aliajelor de zinc cu mangan, având ca elemente de aliere aluminiu, cupru, cadmiu și care sunt caracterizate prin proprietăți mecanice foarte bune și rezistență la coroziune mult mai mare. Sunt destinate industriei automobilelor, pentru matrițe și pentru armături în instalații de alimentare cu apă [154].

Numeroase aliaje pe bază de zinc sunt foarte plastice, proprietate folosită pe larg în tehnologia de deformare, compozițiile cele mai utilizate fiind: 9% Sn rest Zn, 22 % Al cu 1 – 2,75 % Cu rest Zn, 22 % Al cu 0,02 – 0,05 % Mg rest Zn și 22 % Al cu 1,4 – 2,75 % Cu rest Zn.

Aliajele antifricțiune pe bază de zinc au ca elemente de aliere aluminiul, cuprul, staniul, plumbul, nichelul, titanul și zirconiu. Sunt destinate lagărelor mașinilor – unelte, pieselor mici ale mașinilor de ridicat și la motoarele pentru automobile.

Aliajele de lipit pe bază de zinc fac parte din sistemele Zn – Cd și Zn – Sn și sunt destinate lipirii magneziului, aluminiului și aliajelor sale, precum și pentru lipirea diferitelor metale pe ceramică. Dintre aliajele pentru lipire tare fac parte aliajele Cu – Zn – Ag [154].

### **1.6.3. UTILIZAREA ZINCULUI ÎN PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ A OȚELULUI [158 – 160]**

Una dintre cele mai mari utilizări a zincului constă în realizarea acoperirilor protectoare pentru oțel. De mai bine de un secol zincul a crescut longevitatea și performanțele oțelului. Acoperirile cu zinc reprezintă cea mai eficientă și economică modalitate de protecție a oțelului împotriva coroziunii.

Dezvoltarea pe scară largă a acoperirilor cu zinc se datorează vitezei de coroziune în atmosferă a zincului în comparație cu oțelul relativ mică și poziția relativă a zincului și fierului în seria electrochimică. Luând în considerare acești doi factori se furnizează principiul unui sistem de protecție anticoroziv unic, ce utilizează aproximativ 4 milioane tone de zinc anual pentru a proteja aproximativ 100 milioane tone oțel. Aceasta reprezintă aproximativ jumătate din consumul global total de zinc. Plăcile de oțel acoperite cu zinc reprezintă materiale ideale pentru o multitudine de aplicații de la automobile la aplicații în gospodărie la construcții comerciale și industriale.

Există mai mulți factori care trebuie luați în considerare pentru a selecta cea mai adecvată metodă de acoperire cu zinc, aceștia sunt: rezistența la coroziune, plasticitatea și adeziunea stratului protector, aspectul suprafeței și de asemenea costurile.

Începând de la un zinc de mare puritate, elemente de aliere pot fi adăugate pentru a produce acoperiri galvanice cu diferite proprietăți. Familia acoperirilor galvanice includ: galvanizarea generală, electrogalvanizarea, zincarea prin difuziune, acoperirea mecanică, metalizarea, utilizarea vopselelor bogate în zinc și utilizarea aliajelor de galvanizare.

### **1.6.3.1. Galvanizarea generală**

În primă fază straturile protectoare de zinc au fost aplicate prin galvanizare generală, deasemenea cunoscută și ca zincare termică. Aceasta presupune imersarea oțelului într-o baie de zinc topit fie cu ajutorul unui pat cu șine (grilaj) pentru articole mici, sau individual pentru articolele mari. Straturile protectoare de zinc sunt mai groase și pot oferi protecție pe termen lung în orice mediu. În general este aplicat un strat de zinc de 60 – 70  $\mu\text{m}$ . Această rezistență poate varia de la 20 de ani într-un mediu industrial și până la 65 de ani în medii rurale. Natura procesului de imersare furnizează o bună protecție a marginilor și o acoperire completă a ariei suprafețelor exterioare precum și protecție interioară a zonelor cu adâncituri [158 - 162].

### **1.6.3.2. Electro galvanizarea**

Electro galvanizarea este o operație continuă unde piesele ce urmează a fi acoperite sunt mai întâi spălate și clătite și în final introduse într-o baie de zinc. Cei mai comuni anodi utilizați la electroliza zincului utilizează Pb – Ag, sau alți anodi insolubili, sunt utilizați deasemenea și anodi solubili formați din zinc pur [160]. Zincarea electrolitică se realizează în electroliți acizi și alcalini. Electroliții alcalini se împart în soluții cianurice, de zincat și de pirofosfați. Dintre electroliții acizi, importanță mare au în primul rând cei pe bază de sulfat, clorură și cu fluoroborat. Electroliții cu sulfamat – fluosilicați și perclorici sunt fără importanță. Cel mai des sunt utilizați electroliții cianurici cu toate că sunt puternic toxici [162]. Tabla de oțel cu un strat protector de zinc depus pe cale electrolitică are un strat finisat ultra subțire ce este utilizat pentru părțile critice ale suprafețelor caroseriilor automobilelor. Grosimea straturilor pentru tablele electro galvanizate este mai mică decât cele ale produselor obținute prin zincare termică. Acoperirile electro galvanice în general utilizează zinc pur și deasemenea și aliaje Zn – Fe sau Zn – Ni [159].

### **1.6.3.3. Zincarea prin difuziune (șeradizarea)**

Șeradizarea este un proces de difuzie controlată ce produce o acoperire cu un aliaj de Zn – Fe. Articolele mici sunt încărcate într-un tambur ce conține zinc pudră și nisip. Tamburul este rotit la o temperatură mai mică decât punctul de topire al zincului, de obicei 380 °C, până la 3 ore. Se formează pe părțile complexe un strat de acoperire uniform, greu, rezistent la abraziune [158, 159].

### **1.6.3.4. Acoperirea mecanică (placarea)**

Placarea cu zinc este identică în principiu cu electro galvanizarea deoarece amândouă sunt procese de electrodepunere. Acest proces este utilizat în primul rând pentru lucrările filetate mici sau alte articole cu toleranță mică. Părțile ce trebuiesc placate sunt vâlțuite împreună cu zincul pudră și cioburi de sticlă în apă. Acțiunea de lustruire determină ca cioburile de sticlă să lovească zincul pe părți. Acest proces elimină posibilitatea fragilității hidrogenului pentru o putere mai mare de fixare. Grosimea stratului de protecție este controlat prin timp și cantitatea de pudră de zinc adăugată [159, 160].

### **1.6.3.5. Metalizarea (șpreierea termică)**

Metalizarea cu zinc este un proces prin care zincul șpan sau pudră este încărcat într-un pistol spray, topit și șpreiat pe piesa de lucru. Topirea este realizată fie prin combustie într-o flacără de oxigen, sau printr-un arc electric creat între două sârme de zinc. Stratul metalic rezultat este ușor poros cu o structură lamelară sau stratificată. Acoperirile realizate prin metalizare pot fi aplicate la grosimi mari (100 – 200 μm) ce le fac ideale pentru o protecție anticorozivă pe termen lung [159, 160].

### **1.6.3.6. Utilizarea vopselelor bogate în zinc**

Conțin în mod normal peste 77 % Zn în filmul uscat și beneficiază de protecția catodică și barieră oferite de către zinc. Vopselele bogate în zinc sunt clasificate ca organice și anorganice în funcție de liantul utilizat. Pot fi aplicate cu ajutorul pensulelor sau prin șpreiere și trebuie aplicate pe un strat de oțel preparat adecvat [158 – 160].

### **1.6.3.7. Utilizarea aliajelor anticorozive [158, 159, 161]**

Cele mai importante aliaje utilizate pentru acoperirile anticorozive sunt Galvalume și Galfan.

Galvalume constă din aproximativ 55 % Al și 45 % Zn cu o cantitate mică de silicon cu rezistență superioară la coroziune pentru aplicații fără ștanțări severe. Este des utilizat pentru panouri și acoperișuri ale clădirilor vopsite și nevopsite și pentru aplicații la temperaturi ridicate și componente ce reflectă căldura.

Galfan este un zinc aliat cu 5 % Al. Oțelurile acoperite cu galfan sunt notate pentru adeziunea remarcabilă a stratului protector, făcându-le ideale pentru aplicații de ambutisare adâncă și legături cu „grosime zero”.

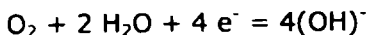
## **1.6.4. UTILIZAREA ZINCULUI LA OBȚINEREA PILELOR DE COMBUSTIE ZINC-AER**

Dezvoltarea tehnică a sistemelor de stocare a energiei pe bază de zinc – aer par că au atins punctul unde astfel de sisteme sunt o propunere viabilă pentru comercializarea în aplicații pe scară medie și largă.

Există în prezent un interes mare pentru celulele de combustie pe bază de hidrogen sau hidrocarburi. Zinc/aer este o variantă alternativă a celulelor de combustie deserving considerație pentru o multitudine de aplicații. Riscul de explozie și impactul asupra mediului al celulelor de combustie convenționale sunt evitate de către sistemele zinc/aer și, deoarece materialele de construcție sunt mai ieftine și deoarece nu este necesară reformarea combustibilului, se așteaptă ca sistemele cu zinc să prezinte un cost mult mai mic [163].

„Combustibilul” zinc este generat electric și acea lipsă a reformării combustibilului nu contribuie de loc la poluarea aerului. Produsul oferă o densitate de energie cu un volum ridicat („electricitate solidă”) și voltajul circuitului deschis (1,6 V) este substanțial mai mare decât cel al celulelor de combustie pe bază de hidrogen.

Sistemele de stocare a energiei zinc/aer se bazează pe o chimie simplă (directă). La electrodul pozitiv oxigenul (fie pur fie din aer) este redus conform reacției [163]:



La electrodul negativ, zincul metalic este oxidat după cum urmează:



urmată de:



Avantajul parțial al sistemelor de stocare a energiei pe bază de zinc/aer pentru vehicule și aplicații de transport au fost vizibile de mulți ani. Tabelul 6 prezintă energia specifică mare oferită de sistemele zinc/aer față de alte baterii chimice [163, 164].

**Tabelul 6.** Energia specifică a unor baterii chimice

Bateria chimică	Energia specifică (Wh/kg)
Nichel / hidrură de metal	80
Nichel / cadmiu	60
Litiu-ion	90
Plumb - acid	44
Zinc / aer	180

În ciuda acestui avantaj nu au fost exploatate aceste sisteme la scară medie sau largă. Principalul motiv pentru aceasta sunt problemele ce au apărut când s-au făcut încercări de reîncărcare electrică a sistemului. Materialele originale utilizate în construcția electrodului de aer (sau oxigen) se degradează rapid în mediul de reîncărcare și încercările de reîncărcare electrică a electrodului de zinc conduce la incidente persistente de formare de dendrite (cauzând scurt circuite) și schimbări a formei electrodului gros. Totuși cercetătorii au arătat că sistemele de zinc/aer pot fi reîncărcate cu succes prin mijloace neelectrice, astfel evitându-se aceste probleme[163, 165, 166].

O analiză a acestor sisteme sublinează următoarele trăsături:

- energie specifică mare;
- cost mic;
- nu există riscul inflamabilității;
- eficiență scăzută ( $\approx 50\%$ ) dar aceasta este compensată de energia specifică ridicată și în orice caz este comparabilă cu eficiența sistemelor oferite de majoritatea celulelor de combustie;
- reprezintă o bună oportunitate deoarece dezvoltarea unei pieți pentru toate vehiculele electrice încă așteaptă ieșirea unei alternative de baterii mai bune;
- zinc/aer va fi o tehnologie nouă și necesită o anumită educație publică pentru a fi recunoscute și acceptate.

### 1.6.5. UTILIZAREA ZINCULUI ÎN TURNĂTORIE

Procesul de turnare sub presiune este un proces de formare în care metalul topit este injectat în cavitatea unei matrițe din oțel. La turnarea sub presiune a aliajelor de zinc, ciclul de producție este cel mai rapid dintre procesele de turnare a metalelor datorită temperaturii relativ scăzute a zincului de topire/solidificare (379 – 390°C). Turnarea sub presiune a zincului este utilizată pentru părți cu o greutate de la mai puțin de 1 g până la mai mult de 1 kg. Procesul de turnare sub presiune a evoluat pentru a permite designul produselor, pentru a reduce conținutul de metal, a micșora greutatea și costul. Turnări de zinc cu pereți mai mici de 9 mm în grosime sunt produse în mod uzual cu o integritate structurală bună și cu o suprafață excelentă capabilă să fie finisată din punct de vedere decorativ. Tehnologia procesului și disponibilitatea sistemelor de calitate în procesele de turnare din ziua de azi le conferă designer-ilor și utilizatorilor de zinc prin turnare sub presiune, o calitate consistentă, abilitatea de a modela configurații complicate pe profile nete și o calitate superioară a suprafețelor finisate [167].

### 1.6.6. UTILIZAREA ZINCULUI LA OBȚINEREA PIGMENȚILOR [168]

Albul de zinc folosit în prezent ca pigment a fost cunoscut încă din antichitate de către greci, care l-au folosit și ca medicament.

Culoarea albului de zinc în lipsa impurităților de cadmiu și plumb este albă, la încălzire trece în galben, iar la răcire devine din nou albă. Prezența impurităților de sulfură de cadmiu produce nuanță gălbuie, iar sulfura de plumb nuanțe gri – albastrui spre gri închis. Datorită prezenței oxidului de zinc în cazul lianților cu indice de aciditate prea ridicat rezultă îngroșări și gelifieri. Datorită acestei activități, în unele tipuri de vopsele albul de zinc se introduce cu rol de antidepozant. Caracterul bazic al albului de zinc se dovedește prin formarea săpunurilor cu acizi grași. Acest caracter se valorifică și în compoziția nitroemulsiunilor.

În general în peliculele aplicate la exterior, albul de zinc prezintă un efect protector contra razelor ultraviolete și prelungeste durata de viață a peliculelor deoarece absoarbe și transformă razele ultraviolete în lumină vizibilă. Sărurile de zinc influențează uscarea și duritatea peliculelor în sens pozitiv. La sicativarea vopselelor pigmentate cu alb de zinc se utilizează săruri de cobalt și se evită utilizarea sicativilor de mangan, care accentuează îngălbenirea peliculelor albe. În cazul vopselelor anticorozive, albul de zinc se utilizează împreună cu pigmenți de plumb și oxid roșu de fier.

Albul de zinc se utilizează în cantități mari în industria cauciucului. Cantități considerabile de alb de zinc se folosesc în industriile materialelor plastice, hârtiei și celulozei, textilă, în ceruri, chituri, pudre și produse cosmetice, precum și la fabricarea pigmenților cromați de zinc. Prin calcinarea amestecului de oxid de zinc cu oxizi ai metalelor bivalente ca FeO, CoO, MnO, rezultă pigmenți de nuanțe diferite.

Minerurile și deșeurile de zinc care nu sunt adecvate pentru fabricarea albului de zinc prin nici o metodă, se prelucrează pentru gri de zinc. La fabricarea griului de zinc pot fi valorificate minerurile care nu conțin decât 8 – 10 % zinc, precum și minerurile de zinc sulfidice sau minerurile de zinc cu conținut mare de plumb și cadmiu.

Galbenul de zinc conține cromați bazici de zinc și sarea dublă a cromatului bazic de zinc cu cromații metalelor alcaline, dintre care de cele mai multe ori figurează potasiul. Fabricarea acestui pigment a căpătat importanță industrială în jurul anului 1850 după primele aplicări în scopuri decorative ca pigment galben, și a dobândit utilizare și în scopuri anticorozive.

Verdele de zinc se obține prin amestecarea cromatului de zinc cu albastru de fier. Se prezintă în mai multe nuanțe după proporția componentelor. Culoarea este mai clară și mai pură decât la verdele de crom.

### 1.6.7. UTILIZAREA ZINCULUI ÎN MEDICINĂ ȘI FARMACIE

Zincul este un oligoelement indispensabil organismului uman care permite mai ales activarea unui număr mare de enzime, în principal cele care sunt implicate în sinteza proteinelor. Zincemia (nivelul zincului din sânge) cu dozare delicată, variază în funcție de aportul alimentar în zinc, valorile normale se situează în jur de 1,25 mg/L [7, 127, 129, 169 – 173].

Zincul intră și în compoziția unor medicamente și poate fi utilizat pe cale orală sau injectabilă pentru prevenirea și tratamentul carențelor corespunzătoare. În tabelul 7 sunt prezentate anumite medicamente ce conțin zinc.

**Tabelul 7.** Medicamente cu conținut de zinc [174]

Nr. crt.	Denumire	Indicații medicale	Conținutul în zinc
1.	Jeczinc	Dermite uscate congestive, arsuri de gradul I.	Zn (ZnO) 38 g / 100g produs unguent
2.	Ferozinc	Pentru procesul de creștere normală și sănătoasă a copiilor și adolescenților, pentru prevenirea deficiențelor de fier, zinc și vitamina C la bătrâni, în timpul lactației și în timpul menstruației, ca supliment alimentar la persoanele cu regim dietetic și în timpul curei de slăbire, în timpul bolilor febrile, arsurilor, fracturilor osoase, traumatismelor, intervențiilor chirurgicale, convalescenței, stărilor toxice sângerărilor, bolilor parazitare, stresului fizic și mental.	Zn (ZnSO <sub>4</sub> ) 15 mg / tabletă
3.	Magnezinc	Ca sursă de calciu, magneziu și zinc pentru corectarea deficienței acestor elemente, în prevenirea și tratarea decalcifierii osoase, a spasmofiliei, a sterilității și hipogonadismului, a crampelor musculare, pentru accelerarea vindecării fracturilor, pentru întreținerea părului și unghiilor, în oboseala fizică și psihică.	Zn 5 mg / tabletă
4.	Pharmazinc	Ca imunostimulator în prevenirea și tratarea infecțiilor bacteriene și virale (adjuvant), în sterilitate și hipogonadism, ca adjuvant în tratarea acneei și a dermatozelor nespecifice, în prevenirea degradării părului și a unghiilor, pentru a accelera vindecarea rănilor și arsurilor, în demență senilă, ca stimulator al acitivității cerebrale.	Gluconat de zinc echivalent a 10 mg Zn / tabletă

5.	Cutaden	Eczeme uscate, dermite iritative (eriteme fesiere, fisuri ale pielii, degerături, arsuri superficiale limitate).	ZnO 15 g /100 g produs unguent
6.	Supradyn N	Aport neadecvat de vitamine rezultând din tulburările de nutriție ale vârstnicului, diete pentru slăbire, diete speciale, pierderea apetitului, alcoolism cronic. Necesități crescute ca urmare a îmbolnăvirilor acute sau cronice, convalescență, după intervenții chirurgicale, în cursul sau după o terapie cu antibiotice sau chimioterapice.	Zn (ZnSO <sub>4</sub> ) 0,5 mg / tabletă
7.	Vitamax	Este indicat ori de câte ori starea mentală sau fizică trebuie susținută: tratamentul oboselii, slăbiciunii, epuizării; ameliorarea eficienței mentale și intelectuale și combaterea tulburărilor de concentrare; ameliorarea rezistenței organismului la infecții; pentru scurtarea perioadei de convalescență după diverse boli, intervenții chirurgicale, radioterapie; pentru creșterea performanței fizice, în special la atleți; în tratamentul menopauzei și al impotenței psihogene; pentru întârzierea proceselor degenerative ale îmbătrânirii; pentru alinarea tensiunilor datorate surmenajului; ca parte a tratamentului: neurasteniei și nevritelor, anemiilor prin deficite nutriționale, afecțiunilor hepatice, artritelor, ulcerului gastro-intestinal, hiperlipidemie, diabetului, distrofiilor pielii și anexelor cutanate, părului și unghiilor; în timpul sarcinii și al lactației; pentru inducerea stării de confort și stabilitate.	Zn 1mg / tabletă
8.	Septovag	Vaginite nespecifice.	Zn (ZnCl <sub>2</sub> ) 46,15 g /100 g produs pulbere
9.	Polimerizant S	Eforturi intense și prelungite (la muncitori, sportivi etc.), lucru în condiții de supraîncălzire, febră mare, prelungită și alte situații care determină pierderi importante de electroliți (mai ales prin sudorație).	Zn (ZnSO <sub>4</sub> ) 1mg / tabletă
10.	Insulină	Ca medicație de substituție în diabetul zaharat, insulinodependent și în complicațiile sale și la diabeticii care necesită ocazional și tranzitor tratament cu insulină (diabet gestațional, intervenții chirurgicale, infecții și traumatisme grave, hiperglicemie importantă). Se poate asocia cu Insulin semilente MC sau Insulin lente MC. Dar ținând seama de efectul prelungit, nu se folosește în coma diabetică (efectul se instalează lent); alegerea preparatului se face de către specialistul diabetolog.	40 u.i./ml

### 1.6.8. UTILIZAREA ZINCULUI LA OBTINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR

Îngrășămintele ce au în componență ca microelement zincul se pot împărți în îngrășăminte simple și complexe [21, 142].

Îngrășămintele simple cuprind compușii anorganici ai zincului: sulfatul de zinc, clorura de zinc, oxiclorigura de zinc, carbonatul de zinc, carbonații bazici de zinc, azotatul de zinc și fosfații de zinc.

Ionul de zinc formează cu anionul pirofosfat ioni complecși și compuși insolubili, în anumite condiții formându-se următorii polifosfați de zinc:  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ ,  $KZn_2(OH)P_2O_7 \cdot 3H_2O$ ,  $(NH_4)_2Zn_3(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $(NH_4)_2ZnP_2O_7 \cdot H_2O$ ,  $K_2ZnP_2O_7 \cdot 2H_2O$ ,  $KHZnP_2O_7 \cdot 3H_2O$ ,  $(NH_4)_6Zn(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_6Zn(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $(NH_4)_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$  [142, 175, 176].

Ionul de zinc formează cu anionul tripolifosfat ioni complecși și compuși insolubili, în anumite condiții se pot forma următorii tripolifosfați ai zincului:  $Zn_5(P_3O_{10})_2 \cdot 16H_2O$ ,  $NH_4Zn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$ ,  $KZn_2P_3O_{10} \cdot 7H_2O$ ,  $(NH_4)_4Zn_3(P_3O_{10})_2 \cdot 9H_2O$  [142, 175, 176].

Ionul de zinc formează cu acidul EDTA complecși foarte stabili, în care  $Zn^{2+}$  este hexacoordinat. Combinațiile complexe ale zincului pot forma cu amoniacul complecși cu liganzi micști de tipul  $Zn_2(NH_3)_nEDTA$ . Prin reacția dintre oxidul sau carbonatul bazic de zinc și acidul EDTA, se obține complexul  $Zn_2EDTA \cdot 6H_2O$ , cu o solubilitate redusă [142, 175].

Îngrășământul cel mai des folosit, superfosfatul, conține concentrații relative ridicate de zinc (< 600 mg Zn / kg) și furnizează cantități de zinc semnificative solului. În cazul în care după, utilizarea acestuia pe termen lung, în soluri s-au acumulat cantități ridicate de fosfat rezidual se folosesc cantități mai mici și astfel descrește rezerva de zinc. Există și tendința de a înlocui superfosfatul cu îngrășămintele pe baza de fosfați, care au un conținut de zinc mult mai scăzut, dar au zincul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante. În solurile deficiente în zinc aceste îngrășămintele sunt utilizate în asociere cu compuși ai zincului [18, 176].

Îngrășămintele pe bază de zinc se pot obține fie din surse primare de zinc, din minereurile de sulfură de zinc, din materiale ce conțin Zn și ZnO, dar de asemenea și din surse secundare cum ar fi praful separat din cuptoarele de topire a zincului, zguri cu conținut de zinc, soluții reziduale cu conținut de zinc rezultate din industria galvanotehnică, ape reziduale ce conțin clorură de zinc rezultate în procesul de clorometalizare a copolimerului granulat de stiren-divinilbenzen [142, 175 - 177]. Se știe că mai bine de 1 % din totalul de îngrășămintele produse sunt realizate prin reciclarea deșeurilor hazardoase și aproape toate îngrășămintele realizate astfel au ca micronutrient zincul. Când se realizează adecvat reciclarea deșeurilor toxice de zinc, obținerea îngrășămintelor din acesteea reprezintă o metodă atât sigură cât și eficientă pentru mediu prin conservarea resurselor și prevenirea poluării [142, 175, 176, 178].



# CAPITOLUL 2. ZINCAREA TERMICĂ

## 2.1. GENERALITĂȚI

Galvanizarea – protecția oțelului împotriva coroziunii prin legături metalurgice dintre zinc și oțel, reprezintă cea mai importantă aplicație a zincului, atât din punct de vedere al cantității de zinc utilizat cât și datorită beneficiilor economice aduse societății.

Zincarea termică este un procedeu foarte vechi care a fost descoperit în secolul al XVIII – lea de chimistul francez P.J. Malloiu, dar aproape cu un secol mai târziu, în 1937, Sorel a depus primul brevet în Franța sub numele de „galvanizare” pentru procedeul de acoperire realizat prin imersia oțelului sau a fontei în zinc topit [179 – 181].

Denumirea improprie de „galvanizare la cald” a rămas în tehnologia curentă.

Zincarea termică este un proces de control al coroziunii eficient ce rezolvă multe probleme ale coroziunii în majoritatea aplicațiilor industriale. O multitudine de industrii inclusiv industria chimică, industria transporturilor și utilitățile publice au utilizat extensiv zincarea termică pentru a combate coroziunea oțelului [182 – 190].

Motivul utilizării extensive a zincării termice este efectul protector dublu al zincului pentru a asigura o bună rezistență anticorozivă oțelului sau fontei și anume:

- fizic, prin ecranul pe care îl formează produșii săi proprii de coroziune care se formează în atmosferă;
- chimic, prin potențialul său preponderent electronegativ ( $- 0,76$  V) față de al fierului ( $- 0,44$  V) având rolul de anod de sacrificiu în micropila Fe – Zn.

Zincul protejează oțelul printr-o reacție de tip catodic, lentă, care definește cinetica procesului de protecție. Prin coroziunea sa proprie produce o difuzie a ionilor de  $Zn^{2+}$  și  $OH^-$  care reacționând cu atmosfera ambientă formează oxizi, carbonați și oxicloriguri de zinc. Aceste săruri insolubile întârzie coroziunea zincului pe suport prin polarizarea pilei Fe – Zn [159, 179, 182, 186].

Fenomenul de distrugere a zincului, în locul fierului, în cazul apariției unor micropile Zn – Fe este deosebit de important în coroziunea generalizată dar, mai ales, în protejarea defectelor locale care apar în timpul montajului și exploatării produselor și care expun oțelul la acțiunea directă a agenților corozivi.

Mai mult procedeul a căpătat o extindere foarte mare datorită avantajelor deosebite pe care le prezintă și anume [159, 179, 182, 191 – 193]:

- tehnologia relativ simplă și ușor de controlat;
- posibilitate de aplicare pentru o gamă largă dimensională de piese;
- posibilitate de acoperire a pieselor cu configurație complicată asigurându-se o depunere compactă și uniformă chiar și în zonele greu accesibile, pe muchii și colțuri;
- aderență excelentă la suportul feros datorită substratului metalurgic Fe – Zn, format prin reacția directă de aliere la temperatura de  $450 - 460^{\circ}C$ ;
- efect protector bun față de solicitările mecanice din exploatări;
- durată de viață foarte lungă, datorită grosimilor de strat realizate de  $80 - 200 \mu m$ . Un strat tipic de  $85 \mu m$  are o durată de viață normală de peste 30 ani în mediu rural și 15 – 20 ani în mediu urban și marin.

## 2.2. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE ACOPERIRILOR GALVANICE

### 2.2.1. LEGĂTURILE METALURGICE

Galvanizarea formează o legătură metalurgică între zinc și oțelul sau fonta de bază, creând o barieră ce este parte a metalului însuși.

Când piesele din oțel se imersează în topitura de zinc se produc o serie de reacții între Fe și Zn, în etape diferite, formându-se o acoperire cu compoziție intermetalică. Această acoperire este compusă din straturi de aliaje diferite constituite din diverse faze Fe - Zn care se regăsesc în diagrama de echilibru Fe - Zn prezentată în figura 9 [179, 182, 186, 187, 194].

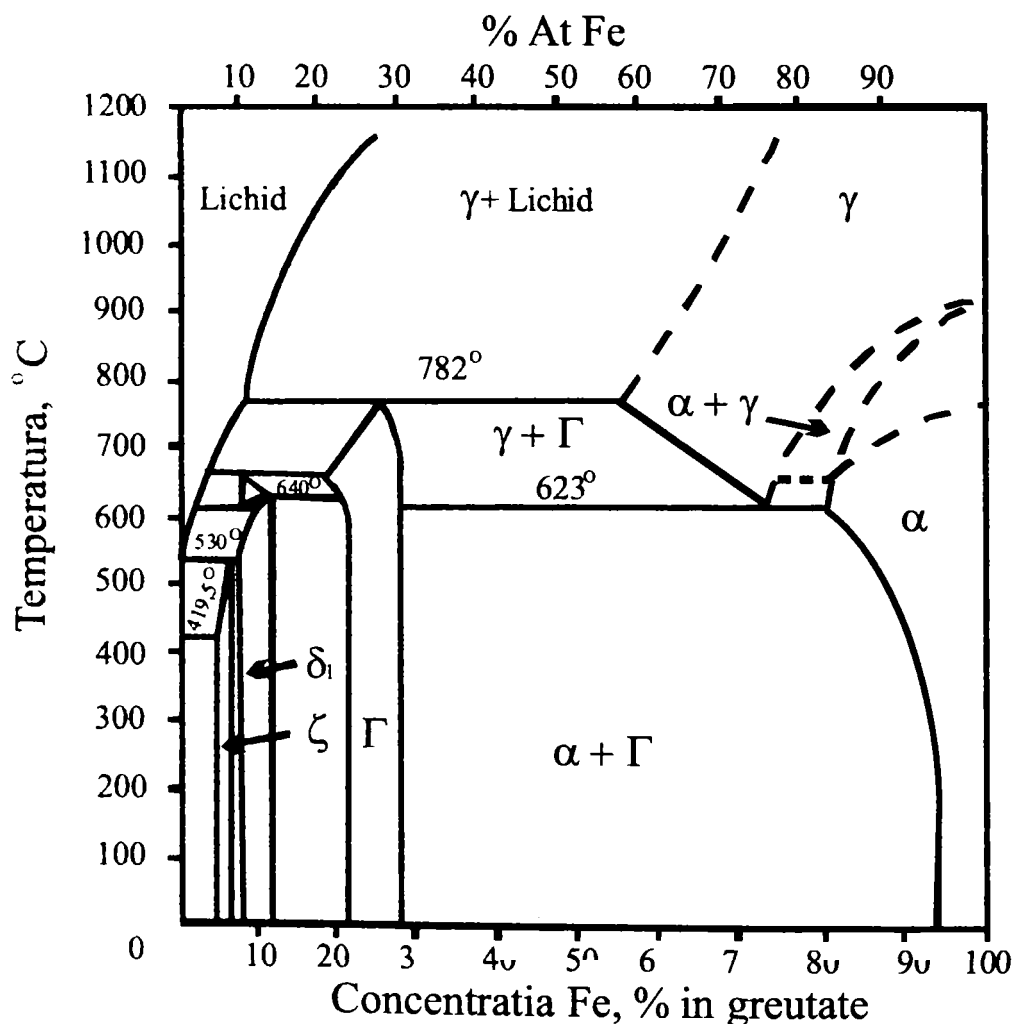


Figura 9. Diagrama de echilibru Fe - Zn [179]

Faza Gama ( $\Gamma$ ) care constituie stratul de aderență din imediata apropiere a fierului, foarte subțire ca grosime prezintă proprietăți plastice, formula aproximativă:  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ .

Faza Delta ( $\Delta$ ) de compoziție variabilă și formulă aproximativă  $\text{FeZn}_7$ , structură hexagonală, constituie stratul de legătură pentru acoperirile aderente.

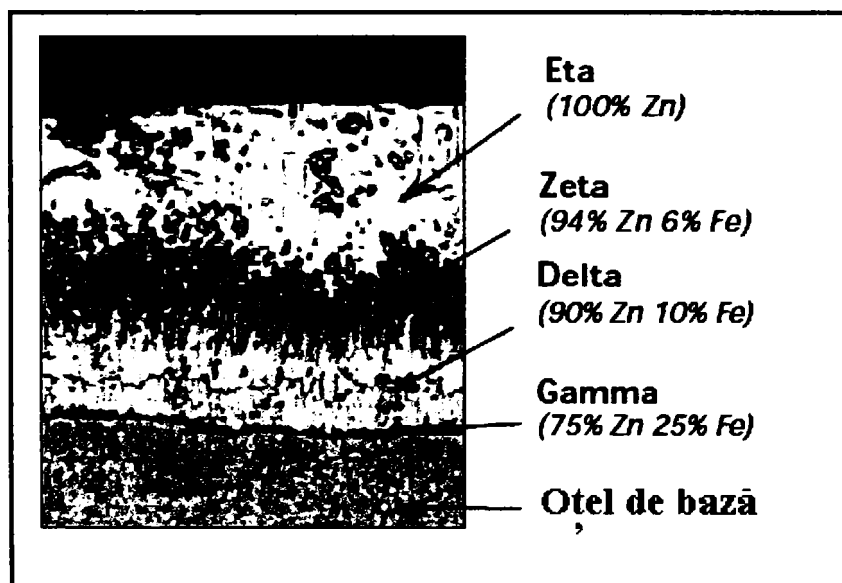
Datorită structurii ei se caracterizează prin însușirea de a fi foarte moale dar de o plasticitate mai redusă. Combinația pare a fi compusă din două părți, una mai densă în apropierea fazei Gama și alta mai afânată care se contopește cu faza următoare, Zeta.

Faza Zeta ( $Z$ ) cu structură colonară, de formulă  $\text{FeZn}_{13}$ . Stratul  $\text{FeZn}_{13}$  este dur și fragil și trebuie menținut pe cât posibil subțire pentru realizarea unei acoperiri de protecție ductile.

Faza Eta ( $\eta$ ) este constituită din zinc pur având aceeași compoziție cu a băii de zincare.

Grosimea diferitelor faze și grosimea totală a acoperirii depinde de o serie de factori cum ar fi: calitatea oțelului, puritatea zincului, temperatura băii de zincare, durata de imersie și extragere din baie etc. În mod uzual, grosimea acoperirii obținute prin zincare termică este cuprinsă între 70 și 150  $\mu\text{m}$ .

În figura 10 este prezentată o structură metalografică a unei secțiuni verticale a unui strat protector de pe un oțel galvanizat ce figurează o microstructură tipică [182].



**Figura 10.** Structura metalografică a unei acoperiri galvanice

Acoperirile galvanice sunt aderente la oțelul de bază de ordinul miilor de atmosfere. Alte acoperiri tipice oferă o aderență în cel mai bun caz cu o rată de ordinul sutelor de atmosfere.

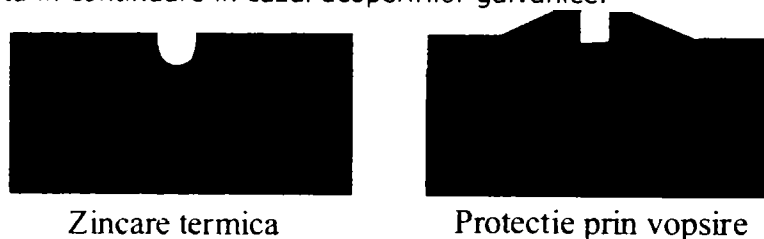
### 2.2.2. REZISTENȚA LA IMPACT ȘI ABRAZIUNE [159, 182, 184, 188, 190]

Duritatea, ductilitatea și aderența sunt combinate pentru a furniza acoperirilor galvanice o protecție împotriva stricăciunilor cauzate prin manevrare aspră în timpul transportului sau la locul de amplasare precum și în timpul utilizării. Duritatea acoperirilor galvanice este extrem de importantă din moment ce protecția prin bariera fizică este dependentă de integritatea acoperirii.

Alte acoperiri se distrug ușor în timpul încărcării sau în timpul manevrării la locul de asamblare. Experții vor susține că formele organice ale protecției prin bariere fizice (ca de exemplu vopsirea) prin natura lor sunt permeabile într-o anumită măsură.

Dacă acoperirea galvanică este distrusă din punct de vedere fizic, zincul înconjurător ariei afectate va continua să confere o protecție catodică oțelului expus atâta timp cât acoperirea rezistă.

Figura 11 arată cum coroziunea va începe imediat să progreseze la o zgârietură sau spărtură realizată în acoperirile obținute prin vopsire și cum aceasta va fi prevenită în continuare în cazul acoperirilor galvanice.



**Figura 11.** Protecția catodică conferită de acoperirile galvanice față de acoperirile realizate prin vopsire în cazul deteriorărilor fizice

### 2.2.3. PROTECȚIA COLȚURILOR ȘI MARGINILOR

Deteriorările acoperirilor apar în primul rând pe margini, din acest motiv în aceste locuri protecția este cu atât mai mult necesară. Acoperirile aplicate prin vopsire sau șpreiere au o tendință naturală de a se subția la colțuri sau pe margini. Procesul de galvanizare produce în mod natural acoperiri ce prezintă aceeași grosime la colțuri și margini ca pe toată suprafața articolului ce a fost zincat [182, 190, 191].

## 2.3. PERFORMANȚELE ACOPERIRILOR GALVANICE

### 2.3.1. REZISTENȚA LA COROZIUNEA ATMOSFERICĂ [179, 195, 196]

Zincul este foarte rezistent la acțiunea corozivă a atmosferei și de aceea se folosește pe scară largă pentru protecții în acest scop. Rezistența anticorozivă este dependentă de factorii de mediu: umiditate, temperatură, cantitatea de ploai, impurificarea cu gaze industriale etc.

Din datele statistice înregistrate se constată că viteza de coroziune a oțelului zincat termic se situează între 1 și 7  $\mu\text{m} / \text{an}$ :

- în mediu rural - 1 - 1,5  $\mu\text{m}$  / an
- în mediu industrial - 4 - 7  $\mu\text{m}$  / an

Rezistența la coroziune a zincului depus termic este dependentă de formarea straturilor de oxidare în atmosferă - patina zincului.

În tabelul 8 sunt prezentate combinațiile care se pot forma la expunerea în atmosferă a produselor zincate termic.

Sub influența umezelii și a  $\text{CO}_2$  din aer oxidul de zinc se transformă în carbonatul bazic de zinc respectiv hidroxid, care au o solubilitate neînsemnată în apă.

Timpul de formare a carbonatului de zinc hidratat:

- în aer uscat - 100 zile
- în aer cu umiditate 33% - 14 zile
- în aer cu umiditate 75% - 3 zile

Conținutul de ioni de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  al apei de ploaie depinde mult de distanța față de mare. În regiunea de coastă coroziunea este accelerată și de particulele de nisip.

Când apa care udă suprafața zincului conține foarte puține substanțe minerale și când este împiedicată combinarea cu  $\text{CO}_2$  din cauza accesului insuficient al aerului la suprafață se formează „rugina albă” care este un hidroxid - carbonat de zinc cu conținut inferior de  $\text{CO}_2$ : 1,2 - 4,4% față de 12,9 - 16 % cât conține carbonatul bazic normal.

Trebuie făcută o deosebire clară între rugina albă, puțin coerentă, care nu poate prelua pe baza structurii sale funcția unui strat de acoperire și stratul de carbonat bazic de zinc, gri - deschis, care apare normal la expunerea în atmosferă și are un efect protector.

**Tabelul 8.** Combinațiile care se formează la expunerea în atmosferă a produselor zincate termic

Produsul	Formula	Observații
Oxid de zinc	$\text{ZnO}$	Se formează chiar și în atmosferă uscată prin reacția Zn cu $\text{O}_2$ din aer. Culoare albă. Filmul de ZnO crește la fiecare 100 de ore cu $10^{-7}$ mm.
Hidroxid de zinc	$\beta - \gamma \text{Zn(OH)}_2$ $\epsilon - \text{Zn(OH)}_2$	Sunt numeroase modificări ( $\beta$ , $\gamma$ , $\epsilon$ ) Cea mai stabilă formă - $\epsilon$ - aproape nedizolvabilă în apă. Culoare gri - deschis.
Carbonat de zinc	$\text{ZnCO}_3$	În aer se transformă destul de rapid în carbonat bazic de zinc, nedizolvabil.
Carbonat bazic de zinc	$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$	Sarea nu se dizolvă în apă. Culoare gri - deschis.
Oxiclorură de zinc	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn(OH)}_2$	Sarea se formează în atmosferă marină, culoare albă.
Sulfat de zinc	$\text{ZnSO}_4$	Sare de zinc dizolvabilă în apă care se formează în atmosferă umedă încărcată cu $\text{SO}_2$ , culoare albă.
Sulfați hidratați	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Săruri formate în atmosferă umedă încărcată cu $\text{SO}_2$ . Culoare gri - deschis. Sulfații bazici sunt parțial solubili în apă.

Prezența SO<sub>2</sub> în atmosferă conduce la formarea sulfatului de zinc hidratat încă de la o umiditate relativă de 50%

Din cercetările de laborator întreprinse asupra evoluției procesului de coroziune în cazul zincului depus termic s-au constatat următoarele:

Substratul Eta care are o rezistență la coroziune similară cu a zincului este primul atacat.

Prođușii de coroziune solubili sunt spălați sub acțiunea ploilor și se formează stratul protector. După ce faza Eta este parțial consumată este expusă pe alocuri și faza Zeta. Din acest moment, zincul își manifestă proprietățile protectoare deoarece faza Zeta are un potențial de - 600 mV, față de - 0,760 mV care reprezintă potențialul fazei Eta. Coroziunea fazei Eta continuă, protecția fiind asigurată în continuare de faza Zeta. Când faza Eta dispăre complet începe să se consume și faza Zeta. Coroziunea intercristalină progresează de - a lungul limitei cristalelor formate în timpul zincării. Fisurile înaintează perpendicular până la substratul Delta și în continuare până la metalul de bază, în ultimă fază ajungându-se la ruginirea fierului.

### 2.3.2. REZISTENȚA LA COROZIUNE ÎN LICHIDE

Un prim factor ce guvernează comportamentul la coroziune a acoperirilor galvanice în soluțiile chimice este pH-ul soluției. Straturile protectoare se comportă bine în soluții ce au un pH cuprins în intervalul 4 - 12,5. Totuși acesta nu trebuie considerat o regulă rapidă și definitivă datorită factorilor ca: agitare, aerare, temperatură, polarizare și prezența inhibitorilor care deasemenea pot schimba rata de coroziune. În intervalul de pH 4 - 12,5 se formează un film protector la suprafața zincului și acoperirea galvanizată protejează oțelul prin încetinirea coroziunii la o rată foarte scăzută. În tabelul 9 este prezentată coroziunea zincului în diferite tipuri de apă [179, 197].

**Tabelul 9.** Coroziunea zincului în diferite tipuri de apă

Tipul apei	Substanțele de oxidare	Substanțele de pasivare	Produsele coruziunii		Gradul de coroziune
			Solubilitate	Adeziune	
Apă dură	O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	Ca + Mg	Foarte mică	Foarte bună	Foarte mic
Apă de mare	O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	Mg + Ca	Mică	Foarte bună	Moderat
Apă ușoară cu aerare	O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	-	Mare	Bună	Mare
Apă ușoară sau distilată cu aerare scăzută	O <sub>2</sub>	-	Foarte mare	Foarte slabă	Foarte mare

Apa dură este mult mai puțin corozivă decât apa ușoară. În condițiile unei ape cu o duritate moderată sau mare, pe suprafața galvanizată tind să se formeze

săruri insolubile. Acestea se combină cu zincul și formează o barieră protectoare de carbonat de calciu și carbonat bazic de zinc.

Acoperirile galvanice oferă o protecție considerabilă a oțelului imersat în apa de mare sau expus la aerosolii sărați. Factorii care influențează coroziunea zincului în apele dulci sunt întâlniți și în cazul apei de mare. Totuși, în acest caz sărurile dizolvate în apa de mare (în principal sulfurile și clorurile) sunt principalul determinant al comportării la coroziune a zincului imersat în apa de mare. Dacă există un nivel ridicat al clorurilor în apa de mare ne putem aștepta și la o rată mare de coroziune a zincului. Totuși prezența ionilor de magneziu și calciu din apa de mare au un efect inhibitor mare al coroziunii zincului în acest mediu [197].

### **2.3.3. REZISTENȚA LA COROZIUNE ÎN SOL**

Mai mult de 200 de tipuri de soluri au fost identificate și caracterizate conform cu textura, culoarea și drenajul natural. Solurile dure, ca de exemplu cele nisipoase și pietrișul, permit circulația liberă a aerului și procesul de coroziune a acoperirilor galvanice în aceste soluri este foarte asemănător cu coroziunea atmosferică. Aluviunile și solurile argiloase au o textură fină și rețin apă, rezultând o aerare și un drenaj scăzut. Procesul de coroziune în aceste soluri poate fi asemănat cu procesul de coroziune în apă [179, 196].

### **2.3.4. COMPORTAREA GALVANICĂ A ZINCULUI ÎN CONTACT CU ALTE METALE [179]**

Când zincul vine în contact cu un alt metal există potențialul de coroziune printr-un cuplu bimetalic. Extinderea coroziunii depinde de poziția relativă a celui alt metal față de zinc în seria electrochimică.

#### **2.3.4.1. Contactul cu alama și cuprul**

Dacă o instalație necesită un contact între materialele galvanizate și cupru sau alamă într-un mediu umed coroziunea poate apărea foarte rapid, dacă acest contact este inevitabil trebuie luate precauții pentru a evita contactul electric între cele două materiale. Suprafața de îmbinare ar trebui izolată cu o garnitură neconducătoare. Designul trebuie să asigure că apa nu este recirculată și că ea va curge de pe suprafața galvanizată pe suprafața cuprului sau a alamei și nu invers.

#### **2.3.4.2. Contactul cu aluminiul și oțelul inoxidabil**

În condiții atmosferice cu o umiditate slabă sau moderată, contactul dintre suprafața galvanizată și aluminiu sau oțel inoxidabil este puțin probabil de a cauza o rată de coroziune substanțială. Totuși în cazul unei umidități ridicate suprafața galvanizată poate necesita o izolare electrică prin vopsire sau utilizarea materialelor neconducătoare.

#### **2.3.4.3. Contactul cu un oțel oxidabil**

Când îmbinările galvanizate sunt utilizate pe oțelurile oxidabile, zincul inițial se va sacrifica până când un strat protector de rugină se va dezvolta pe oțelul

degradabil. O dată ce acest strat de rugină se dezvoltă el formează un strat izolator prevenind desfășurarea în continuare a acțiunii de sacrificiu a zincului. Stratul de zinc trebuie să fie suficient de gros pentru a rezista până se formează stratul de rugină, uneori durând chiar câțiva ani.

### **2.3.5. PERFORMANȚA ACOPERIRILOR GALVANICE LA TEMPERATURI ÎNALTE**

Acoperirile galvanice se comportă foarte bine în condițiile expunerii la temperaturi până la 200°C. În condițiile expunerii la temperaturi mai mari de această valoare se poate produce desprinderea sub forma unei coji a stratului de zinc liber de pe stratul de bază format din aliaj zinc – fier. Totuși stratul rămas de aliaj zinc – fier va continua să protejeze pentru mult timp depinzând de grosimea lui [179].

## **2.4. PROCESUL DE ZINCARE TERMICĂ**

Procesul de zincare termică constă în trei pași de bază: pregătirea suprafețelor, galvanizarea și controlul tehnic [179 – 182].

### **2.4.1. PREGĂTIREA SUPRAFEȚELOR ÎN VEDEREA ZINCĂRII**

Pregătirea corectă a suprafeței piesei înainte de zincare are un rol preponderent în obținerea unei acoperiri de protecție cu bună calitate.

Există două procedee de pregătire a suprafeței care se practică în mod curent și anume:

- procedeul chimic;
- procedeul mecanic combinat.

#### **2.4.1.1. Procedeul chimic**

Acest procedeu constă în îndepărtarea oxizilor și a impurităților și pretratarea chimică a suprafeței pentru facilitarea reacției de aliere a fierului cu zincul topit. Acest procedeu se aplică cu rezultate bune pentru toate piesele din oțel.

Fluxul tehnologic de pregătire chimică a suprafeței comportă anumite operații obligatorii după cum urmează [179, 184, 189]:

- degresarea;
- spălarea;
- decaparea;
- spălarea;
- tratarea cu fondant;
- preîncălzirea.

##### **2.4.1.1.1. Degresarea**

Operația constă în îndepărtarea grăsimilor uleiurilor de uzinare, lubrifianților, marcajelor prin vopsire și a urmelor de la manipulare de pe suprafața pieselor din fontă și oțel.



Prezența acestor impurități împiedică efectuarea corectă a operațiilor ulterioare. Astfel în zonele grase de pe suprafața piesei eliminarea oxizilor de fier prin operația de decapare este mult îngreunată, iar soluția de fondant va forma un film discontinuu, ceea ce va duce în final la o zincare necorespunzătoare, cu zone neacoperite. De aceea importanța acestei prime operații din fluxul de pregătire a suprafeței este determinată.

Operația de degresare se poate realiza cu solvenți organici sau cu substanțe alcaline, prin procedee chimice sau electrochimice.

#### **Degresarea cu solvenți organici**

Se practică pentru îndepărtarea grăsimilor nesaponificabile de origine minerală. Procedeele sunt folosite înainte de degresarea alcalină.

Solvenții organici utilizați se împart în două grupe:

- solvenți inflamabili: benzină, petrol, toluen, benzen, etc;
- solvenți neinflamabili: tricloretilenă, pericloetilenă, tetraclorură de carbon, etc.

Degresarea cu solvenți se poate efectua prin mai multe metode: prin ștergere, imersare, prin spălare.

#### **Degresarea alcalină**

Pentru înlăturarea completă a grăsimilor de orice fel de pe piese, acestea sunt supuse unei degresări în soluții alcaline după degresarea în solvenți.

Degresarea alcalină pe cale chimică este cel mai des practică obținându-se rezultate foarte bune în procesul de înlăturare a grăsimilor organice, saponificabile.

Materialele folosite pentru soluțiile de degresare trebuie să aibă proprietăți bine definite pentru a satisface anumite cerințe:

- alcalinitate pronunțată, pentru neutralizarea acidității grăsimilor;
- proprietăți de saponificare, pentru dizolvarea grăsimilor;
- proprietăți de dispersie și emulsionare;
- proprietăți de condiționare a apei, pentru a preveni efectele sărurilor de calciu și magneziu și a ușura operația de spălare;
- imbinarea atacului metalului de bază în timpul degresării;
- diminuarea fenomenului de coroziune după degresarea suprafeței.

Principalele substanțe care satisfac aceste proprietăți sunt hidroxidul de sodiu, fosfatul trisodic, carbonatul de sodiu, silicatul de sodiu, agenții complexanți și detergenții.

#### **Degresarea electrochimică.**

Degresarea electrochimică alcalină și degresarea cu ultrasunete sunt metode superioare degresării chimice prin calitatea degresării suprafeței și scurtarea timpului de lucru. Aceste metode se aplică când costul foarte ridicat al instalațiilor este justificat de calitatea superioară a tratamentului.

#### **Spălarea după degresare**

Este operația care se practică imediat după degresare în soluții alcaline la cald, în scopul îndepărtării urmelor de alcalii antrenate pe suprafața pieselor.

Prima spălare se efectuează în apă caldă (80 - 90°C) urmată de o spălare în apă rece, cu recirculare continuă. După spălare pe suprafața piesei care se scoate din baie trebuie să apară o perdea continuă de apă. Dacă pe alocuri apar șiruri de picături înseamnă că degresarea nu a fost corect efectuată și operația trebuie repetată.

#### **2.4.1.1.2. Decaparea**

Operația se efectuează imediat după spălarea după degresare și are rolul de a se îndepărta rugina și tunderul de pe suprafața pieselor feroase. Decaparea cuprinde ansamblul de reacții chimice și electrochimice și efectele mecanice care concură la îndepărtarea oricărui fel de oxid de pe suprafața metalului.

Oxizii prezenți pe piesele feroase sunt de mai multe feluri:

- protoxidul de fier – FeO;
- magnetita – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;
- trioxidul de fier – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- oxidul de fier hidratat - FeO·OH.

Îndepărtarea acestor oxizi de la suprafața pieselor feroase se realizează prin tratarea cu soluții de acizi diluați dintre care cei mai uzuali sunt acidul clorhidric și sulfuric și în anumite cazuri acidul azotic și fluorhidric. De asemenea se folosesc și amestecuri de acizi, în cazuri speciale pentru decaparea unui anumit tip de oxid.

##### **Decaparea chimică**

Decaparea chimică este procedeul cel mai uzual și constă în îndepărtarea oxizilor de fier prin dizolvarea chimică a acestora în soluții de acizi diluați.

Decaparea se realizează la temperatura camerei sau la temperaturi mai ridicate, funcție de acidul folosit și de condițiile de lucru impuse. Soluțiile de decapare se epuizează în acid în timpul funcționării astfel că este necesară o corecție a acestora la concentrația normală de lucru.

Reactivitatea soluțiilor prin adaus de acid se face limitat însă la concentrația în fier și la cantitatea de nămol acumulată în baie, după care soluțiile sunt deversate în stația de neutralizare și se prepară o nouă soluție de lucru.

##### **Decaparea electrochimică**

Prin combinarea efectului chimic cu cel electric, prin acest procedeu se realizează o curățire superioară a suprafeței de oxid, la un timp de lucru mai redus.

Decaparea electrochimică se execută în mediul acid sau alcalin în trei sisteme curențe:

- anodic (când piesa reprezintă anodul);
- catodic (când piesa reprezintă catodul);
- anodic și catodic, prin inversare de polaritate (când piesa devine alternativ anod sau catod în aceeași baie).

##### **Spălarea după decapare**

Importanța operației de spălare după decapare este deosebită pentru procesul de zincare termică. Fierul care se antrenează pe piese din băile de decapare este condus mai departe în baia de fondant și în baia de zincare, unde prin aliere cu zincul formează zincul dur (drojdia). Spălarea are rolul îndepărtării urmelor de acizi și a nămolului de decapare care se antrenează pe suprafața piesei. Spălarea se execută prin imersie sau prin stropire cu jet.

#### **2.4.1.1.3. Tratarea cu fondant**

Piesele decapate și spălate, deci cu suprafața curată perfect lipsită de oxizi, sunt susceptibile la oxidare prin menținerea lor în atmosferă. Această reacție cu oxigenul din aer este deosebit de rapidă când suprafața fierului este preîncălzită.

Fondanții au rolul:

- să preîntâmpine oxidarea suprafeței piesei decapate și să îi confere o protecție până în momentul imersării în baia de zinc topit;

- să îndepărteze de pe suprafața pieselor urmele de umezeală, resturile de oxizi și impurități de fier, incluziuni de zgură etc;
- să dizolve eventuali oxizi ce pot lua naștere pe suprafață fierului sub acțiunea oxigenului și umezelii din aer, în momentul contactului fierului cu zincul topit;
- să contribuie la umectarea mai ușoară a suprafeței de fier cu zincul topit, prin micșorarea tensiunii superficiale și dizolvarea oxizilor de zinc de la suprafața topiturii.

#### **2.4.1.1.4. Uscarea și preîncălzirea**

Uscarea și preîncălzirea se practică prin menținerea pieselor într-un cuptor tunel, de obicei încălzit cu gaze, până la preluarea temperaturii de preîncălzire necesară.

Avantajele procesului de preîncălzire se pot evidenția prin:

- creșterea randamentului termic al băii de zincare, prin mărirea inerției termice;
- timpii de menținere în baia de zincare se reduc datorită scăderii timpilor necesari atingerii echilibrului termic;
- mărirea duratei de viață a cuvei de zincare prin diminuarea șocului termic la introducerea pieselor în baie.

#### **2.4.1.2. Procedul mecanic combinat**

În anumite cazuri când prin pregătire chimică nu se poate realiza o curățire perfectă a suprafeței în vederea zincării se practică procedul mecanic combinat cu procedul chimic.

Sablarea reprezintă operația mecanică de curățire a suprafeței, prin pulverizarea unui jet de particule abrazive: nisip, electrocorindon, alicie, sub presiune. Prin această metodă se realizează o curățire totală a suprafeței de oxizi, calamină, zgură de sudură și orice urme de alte impurități ca lacuri și vopsele. Îndepărtarea prafului de la sablare se face prin suflare cu aer comprimat.

Prin operația de sablare se realizează o rugozitate mai avansată a suprafeței, ceea ce conduce la o priză foarte bună a zincului pe suport și la obținerea unor grosimi de strat mari [179].

### **2.4.2. GALVANIZAREA**

Piese din oțel pregătite în toate fazele prezentate anterior sunt imersate în zincul topit la temperatura de  $455 \pm 5^\circ\text{C}$ . Zincul topit reacționează cu fierul și formează o serie de straturi de aliaj Fe-Zn care dau o depunere chiar mai dură decât oțelul normal. Reacțiile chimice care au loc în timpul procesului de zincare termică se desfășoară astfel că fiecare strat de aliaj Fe-Zn fuzionează cu următorul, formându-se o acoperire de compoziție intermetalică, metalurgic legată de oțel care face parte integrantă din produsul complet. Acțiunea de aliere continuă până când piesa este extrasă din baia de zincare și în acest moment se formează în final un strat de zinc pur la suprafață. În cazul anumitor oțeluri (cu conținut ridicat de siliciu) reacțiile în timpul zincării se desfășoară astfel că, stratul de acoperire format constă în întregime din aliaje Fe-Zn fără un strat exterior de zinc pur [179 – 182, 193].

#### 2.4.2.1. Procedeu de zincare discontinuu

În instalațiile de zincare termică, cuva sau baia de zincare este utilajul cel mai important. Alegerea tipodimensională a cuvei se face în funcție de tipul de piese zincate și de gabaritul lor.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o cuvă adecvată pentru zincarea termică sunt următoarele [179 – 181]:

- să fie confecționată dintr-un material cât mai puțin reactiv cu zincul topit;
- să fie suficient de mare pentru a se menține constant echilibrul termic al topiturii de zinc la introducerea pieselor;
- să aibă o adâncime convenabilă, astfel ca piesele să nu ajungă în stratul de zinc dur (drojdie);
- suprafața liberă expusă trebuie să fie cât mai redusă, astfel ca oxidarea zincului și pierderile de căldură la suprafață să fie minime.

La alegerea lungimii cuvei trebuie să se țină cont și de procedeu de zincare practicat: umed sau uscat. La procedeu „umed” intervine compartimentarea suprafeței cuvei, care diminuează lungimea utilă.

Cuvele pentru zincarea pe orizontală sunt lungi și mai puțin adânci iar pentru zincarea pe verticală sunt de lungimi reduse și adâncimi foarte mari, până la 10 m. Există două tipuri principale de cuve:

- cuve metalice;
- cuve ceramice.

Zincarea termică în procedeu discontinuu constă în zincarea propriu-zisă, scuturarea excesului de zinc și răcirea după zincare.

Piesele degresate, decapate, fluxate și preîncălzite sunt imersate în baia de zinc topit în două sisteme:

- bucată cu bucată (procedeu manual);
- pe loturi mari cu ajutorul dispozitivelor și suporturilor speciali (procedeu mecanizat sau automatizat).

Automatizarea se pretează mai puțin pentru procedeu de zincare discontinuu dar poate găsi aplicabilitate în cazul zincării pieselor de serie foarte mare. Cel mai frecvent se practică zincarea pe suporturi, prin procedeu mecanizat.

Introducerea pieselor în baie se face lent pentru evitarea stropirilor cu zinc și a șocului termic. Durata de menținere a pieselor în baie depinde de cantitatea de piese introduse, forma lor, grosimea și calitatea materialului care se zinchează [179 – 181].

Această durată este compusă din:

- timpul necesar atingerii echilibrului termic care este influențat de parametri menționați;
- timpul de zincare propriu-zis care variază între 40-60 secunde, la o temperatură de lucru de  $455 \pm 5^\circ\text{C}$ .

În mod practic, piesa se menține în baie până la încetarea fierberii în masa topiturii.

În timpul imersiei în zincul topit, suportul cu piese se agită lent. Înainte de scoaterea pieselor din baie se curăță suprafața băii de oxizi și cenușă, piesele fiind extrase printr-o oglindă perfect curățită.

Operația de extragere a pieselor din baie se face cu mare atenție pentru a permite scurgerea excesului de zinc de pe suprafața piesei. Viteza optima indicată este de 1-3 m/minut.

Îndepărtarea excesului de zinc se face chiar din momentul extragerii din baie sau imediat după zincare, prin diferite metode adaptabile pentru tipul de piese zincate, astfel [179 – 181]:

- metoda prin vibrare cu ajutorul unui dispozitiv special, acționat mecanic, mecanic sau pneumatic;
- metoda de scuturare prin impact, prin acționarea adecvată a grinzii rulante;
- centrifugarea în utilaje adecvate îndepărtării zincului excedentar pentru piese mărunte, zincate în vrac;
- suflarea cu aer supraîncălzit.

Difuzia Fe-Zn continuă până la temperatura de 300°C. Pentru menținerea stratului Eta de zinc pur la suprafață este indicat ca piesele să fie aduse cât mai rapid posibil la o temperatură sub această limita.

Răcirea se practică imediat după extragerea pieselor din baie și scuturare, în apă rece sau în aer.

Prin răcirea în apă se definitivează reacția Fe-Zn și stratul de acoperire își conservă aspectul lucios, uniform. În cazul răcirilor lente, la piesele din material foarte gros apare aspectul gri-cenușiu datorită difuziei fierului până în stratul de la suprafață.

Căldura latentă a pieselor va ajuta și la uscarea lor, astfel încât se indică să nu fie menținute prea mult în apa de răcire.

Răcirea în apă este contraindicată pentru piesele turnate, în special pentru fontele maleabile cu conținut ridicat de fosfor. Răcirea bruscă a acestor materiale duce la fragilizarea lor. De aceea, în aceste cazuri este indicată răcirea în aer [179].

#### **2.4.2.2. Procedeu de zincare continuu**

Procedeu continuu de zincare termică își găsește aplicabilitate la zincarea tablelor, sârmelor și a țevilor. Sunt cunoscute trei procedee mai importante [179 – 181]:

- Procedeu Șendzimir;
- Procedeu Cook Nortman;
- Procedeu Cazzaniga.

În practică se folosesc și alte procedee care constituie variante a acestor procedee de bază.

Procedeu continuu de zincare se pretează la automatizare, fiind aplicat pentru produse de serie foarte mare și permite realizarea unei producții de 150-200 mii tone/an.

#### **2.4.3. CONTROLUL TEHNIC**

Caracteristicile de bază ale acoperii de zinc care trebuie verificate la piesele zincate termic sunt: aspectul, grosimea stratului, continuitatea și aderența.

Procesul de control tehnic este simplu și rapid, existând o serie de procese fizice ce se utilizează pentru a determina aceste proprietăți ale acoperirilor [179, 182, 189, 198]. În cazul în care rezultatul controlului este nesatisfăcător, stratul protector prezintă defecțiuni, nu îndeplinește condițiile cerute, piesele sunt dezincate și apoi reintroduse în procesul de zincare. La dezincare ajung și piesele care au ieșit din service, care nu mai sunt întrebuițate [199].

#### **2.4.4. SCHEMA TEHNOLOGICĂ DE ZINCARE TERMICĂ**

În figura 12 este prezentată schema tehnologică de zincare termică.

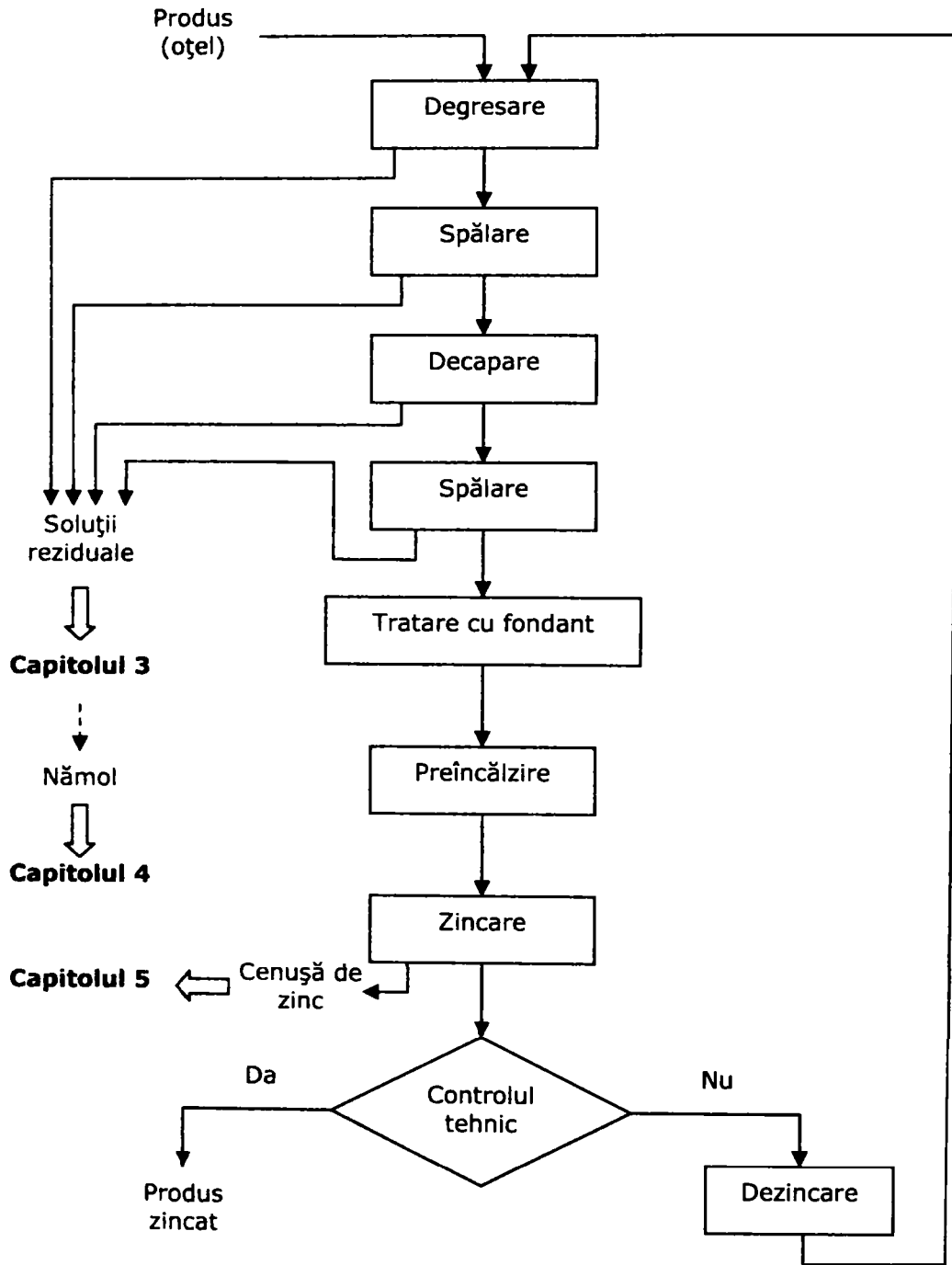


Figura 12. Schema tehnologică de zincare termică

## **PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE**

### **CAPITOLUL 3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE A METALELOR GRELE DIN APE REZIDUALE REZULTATE ÎN URMA PROCESELOR DE PREGĂTIRE A SUPRAFEȚELOR ÎN VEDEREA ZINCĂRII**

#### **3.1. INTRODUCERE**

Procesul de galvanizare are un impact negativ asupra mediului înconjurător de la emisiile solide și lichide la emisiile atmosferice [200 – 203]. Soluțiile reziduale, rezultate în urma proceselor de pregătire a suprafețelor pieselor ce urmează a fi zincate, au un conținut ridicat în ioni metalici și reprezintă cea mai mare cantitate de deșeu rezultată de la zincarea termică [200]. Astfel aceste soluții nu pot fi evacuate direct în rețeaua de canalizare deoarece nu îndeplinesc condițiile necesare prevăzute de normativul NTPA 002 privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare [204].

În acest scop s-au efectuat studii privind stabilirea condițiilor optime de eliminare a ionilor metalici din apele reziduale astfel încât, acestea să poată fi evacuate, iar ionii metalici recuperați și valorificați.

#### **3.2. MODUL DE LUCRU**

Apele rezultate din procesele de decapare și degresare au fost analizate în vederea stabilirii acidității, alcalinității, respectiv a conținutului inițial de ioni metalici. Apoi aceste ape au fost amestecate în raport de 1:1:1 cu apele provenite de la spălare și soluția rezultată a fost din nou analizată fiind considerată soluția de lucru.

Aciditatea soluției de la decapare s-a determinat prin titrare cu NaOH 0,1N în prezență de fenolftaleină și roșu de metil. Alcalinitatea soluției de la degresare s-a determinat prin titrare cu HCl 0,1N în prezență de fenolftaleină și roșu de metil. Concentrația ionilor de Fe s-a determinat prin titrare cu  $\text{KMnO}_4$  [205 – 209]. Concentrația ionilor de Zn și Pb s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică utilizând un spectrofotometru VARIAN SpectrAA 110 [210 – 212].

Pentru eliminarea ionilor metalici de fier, zinc și plumb din soluția rezultată s-au utilizat ca agenți de neutralizare – precipitare soluție 30% de NaOH, soluție 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și CaO sub formă de suspensie și sub formă solidă, utilizarea succesivă de NaOH și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pentru un volum bine determinat de soluție reziduală (100 ml) s-a calculat cantitatea stoichiometrică de agent de neutralizare –

precipitare necesară eliminării ionilor metalici, lucrându-se sub continuă agitare, timpi bine determinați (15, 30, 45 și 60 minute) și la diferite rapoarte soluție reziduală : agent de neutralizare – precipitare (1:0,9; 1:1; 1:1,5). În toate cazurile s-a determinat pH-ul masei de reacție. În cazul utilizării ca agent de precipitare a CaO, s-au utilizat două tipuri de CaO la un timp de agitare de până la 48 de ore. După agitare probele au fost filtrate, iar în soluția rezultată în urma filtrării și îndepărtării nămolului s-au determinat concentrațiile reziduale ale ionilor metalici de fier, zinc și plumb prin metodele menționate anterior.

pH-ul masei de reacție s-a determinat cu ajutorul unui pH-metru Denver 250.

Pentru stabilirea condițiilor optime de eliminare a ionilor metalici s-a determinat dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de eliminare a ionilor metalici, precum și pH-ul masei de reacție rezultat în funcție de timpul de agitare, de raportul agent de neutralizare – precipitare:soluție reziduală și în funcție de natura agentului de neutralizare – precipitare utilizat.

### 3.3. REZULTATE EXPERIMENTALE [213, 214]

#### 3.3.1. COMPOZIȚIA INIȚIALĂ A SOLUȚIILOR

Datele experimentale privind compoziția inițială a soluțiilor provenite de la decapare și degresare sunt prezentate în tabelul 10.

**Tabelul 10.** Compoziția inițială a soluțiilor provenite de la decapare și degresare

Nr. crt	Parametrul Probă	Aciditate	Alcalinitate	Concentrația ionilor de fier
1.	Soluție provenită de la decapare	227 [g/L] HCl	-	78,4 [g/L]
2.	Soluție provenită de la degresare	-	42,4[g/L] Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 48 [g/L] NaOH	1,12 [g/L]

Aceste ape au fost amestecate împreună cu apele provenite de la spălare în raport 1:1:1 și soluția de lucru rezultată a fost reanalizată, datele experimentale fiind prezentate în tabelul 11.

**Tabelul 11.** Compoziția inițială a soluției de lucru

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1.	Aciditate	52,7 [g/L] HCl
2.	Concentrația Fe	28,6 [g/L]
3.	Concentrația Zn	2,84 [g/L]
4.	Concentrația Pb	4,95 [mg/L]

Din datele experimentale se observă că prin amestecarea soluțiilor provenite din fazele de decapare, degresare și spălare în raport 1:1:1 are loc o scădere a



acidității și a concentrației ionilor de fier și putem spune că are loc o neutralizare parțială a apelor provenite de la decapare.

### 3.3.2. STUDII PRIVIND ELIMINAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚIE UTILIZÂND SOLUȚIE DE NaOH 30%

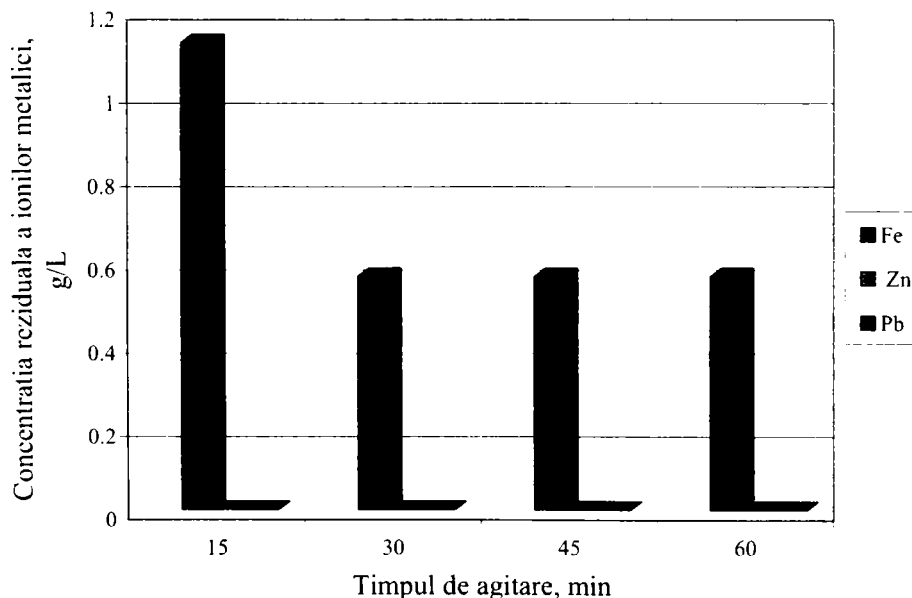
#### 3.3.2.1. Influența timpului de agitare

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de eliminare a ionilor metalici din soluție în funcție de timpul de agitare în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a soluției 30% de NaOH, precum și pH-ul masei de reacție rezultat, sunt prezentate în tabelul 12 și figurile 13 și 14.

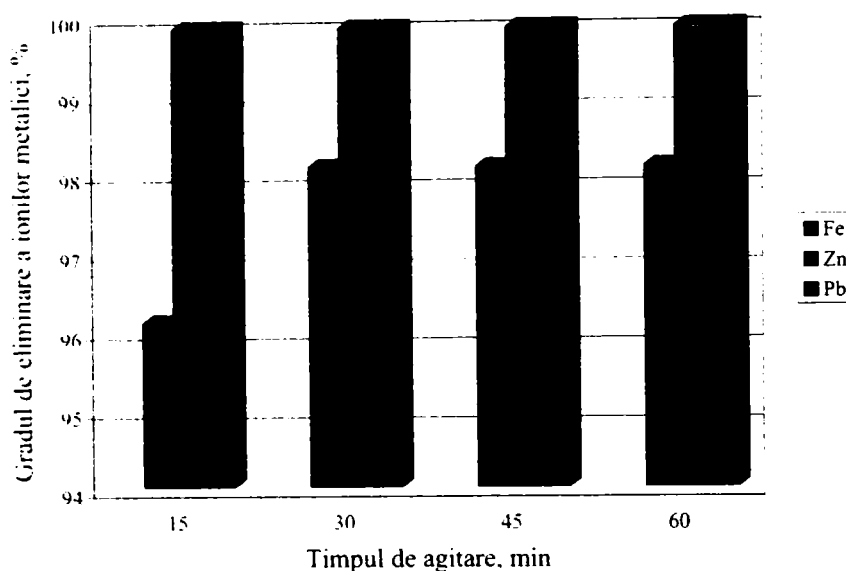
**Tabelul 12.** Dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de timpul de agitare

Nr. crt.	Timp de agitare [min]	pH	Fe		Zn		Pb	
			Conc. rez. [g/L]	$\eta$ [%]	Conc. rez. [g/L]	$\eta$ [%]	Conc. rez. [mg/L]	$\eta$ [%]
1.	15	7,6	1,12	96,1	SLD	100	SLD	100
2.	30	7,7	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100
3.	45	7,7	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100
4.	60	7,8	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100

\*\*\* SLD – sub limita de detecție



**Figura 13.** Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici în funcție de timpul de agitare



**Figura 14.** Dependența gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de timpul de agitare

Din datele experimentale se observă că prin neutralizarea soluției reziduale cu soluție 30 % de NaOH are loc separarea integrală a ionilor de zinc și plumb. Concentrația reziduală a ionilor metalici, respectiv gradul de eliminare nu depinde în mare măsură de timpul de agitare, astfel că, se consideră timpul optim de agitare cel de 30 minute. De asemenea se observă că pH – ul obținut al masei de reacție este aproximativ constant. Concentrația reziduală a ionilor de fier obținută la acest timp de agitare este de 0,56 g/L..

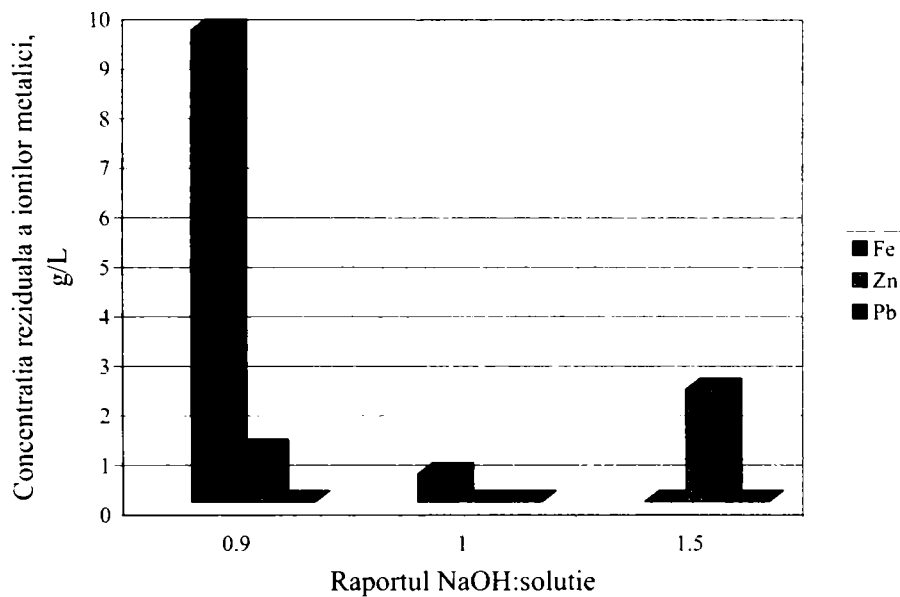
### 3.3.2.2. Influența raportului NaOH : soluție reziduală

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de raportul NaOH : soluție, precum și pH-ul masei de reacție a soluțiilor rezultate în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a soluției 30% NaOH la un timp de agitare de 30 minute sunt prezentate în tabelul 13 și figurile 15 și 16.

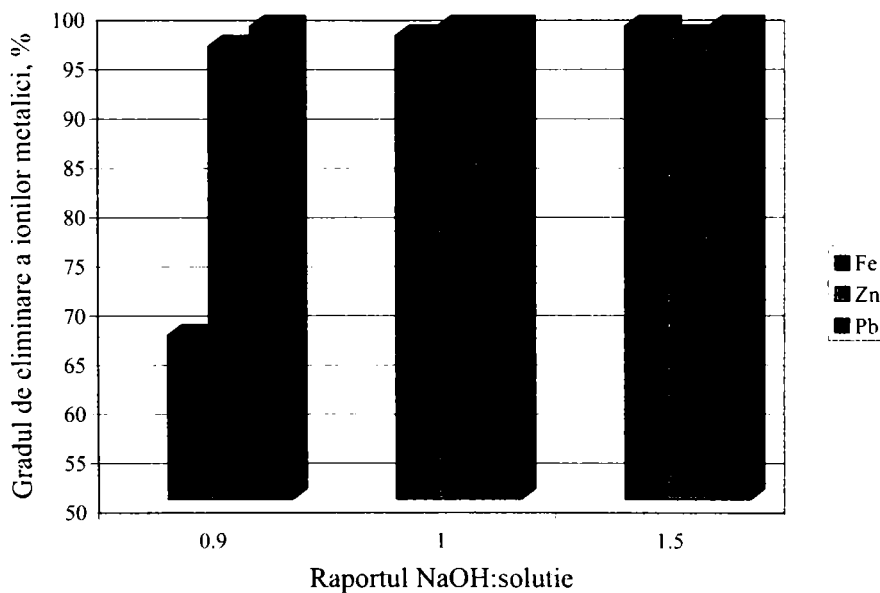
**Tabelul 13.** Dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de raportul NaOH : soluție la timpul de agitare de 30 min

Nr. crt.	Raport NaOH : soluție	pH	Fe		Zn		Pb	
			Conc. rez. [g/L]	η [%]	Conc. rez. [g/L]	η [%]	Conc. rez. [mg/L]	η [%]
1.	0,9:1	6,6	9,52	66,7	1,0	99,9	SLD	100
2.	1:1	7,7	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100
3.	1,5:1	11,6	SLD	100	2,27	99,9	SLD	100

\*\*\* SLD – sub limita de detecție



**Figura 15.** Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici în funcție de raportul NaOH:soluție reziduală



**Figura 16.** Dependența gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de raportul NaOH:soluție reziduală

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea raportului NaOH : soluție reziduală are loc scăderea concentrației reziduale a ionilor metalici, precum și creșterea gradului de eliminare a acestora. În cazul utilizării în exces a soluției de NaOH pH-ul masei de reacție este > 8, iar la acest pH are loc redizolvarea zincului datorită formării hidroxocomplecșilor de zinc ceea ce duce la creșterea concentrației reziduale respectiv scăderea gradului de eliminare a ionilor de zinc. În cazul în care se utilizează un volum de NaOH sub cantitatea stoechiometrică necesară se atinge un grad de eliminare al fierului doar de 66,7%. Astfel raportul optim NaOH:soluție reziduală este cel de 1:1, la care se atinge un grad maxim de eliminare, respectiv o concentrație reziduală minimă a ionilor metalici, precum și un pH optim al masei de reacție de 7,7.

### 3.3.3. STUDII PRIVIND ELIMINAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚIE UTILIZĂND SOLUȚIE DE Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%

#### 3.3.3.1. Influența timpului de agitare

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de eliminare a ionilor metalici din soluție în funcție de timpul de agitare în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a soluției 10% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, precum și pH-ul masei de reacție rezultat, sunt prezentate în tabelul 14 și figurile 17 și 18.

**Tabelul 14.** Dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de timpul de agitare

Nr. crt.	Timp de agitare [min]	pH	Fe		Zn		Pb	
			Conc. rez. [g/L]	η [%]	Conc. rez [g/L]	η [%]	Conc. rez. [mg/L]	η [%]
1.	15	6,6	6,16	78,4	3,53	99,8	SLD	100
2.	30	6,7	5,60	80,4	3,29	99,8	SLD	100
3.	45	6,8	5,04	82,4	2,94	99,9	SLD	100
4.	60	6,8	4,48	84,3	1,50	99,9	SLD	100

\*\*\* SLD – sub limita de detecție

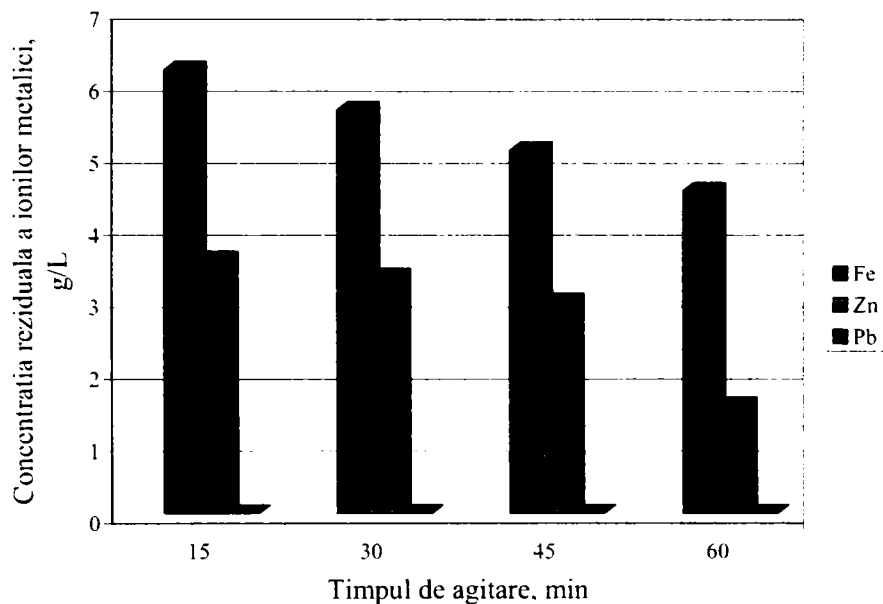


Figura 17. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici în funcție de timpul de agitare

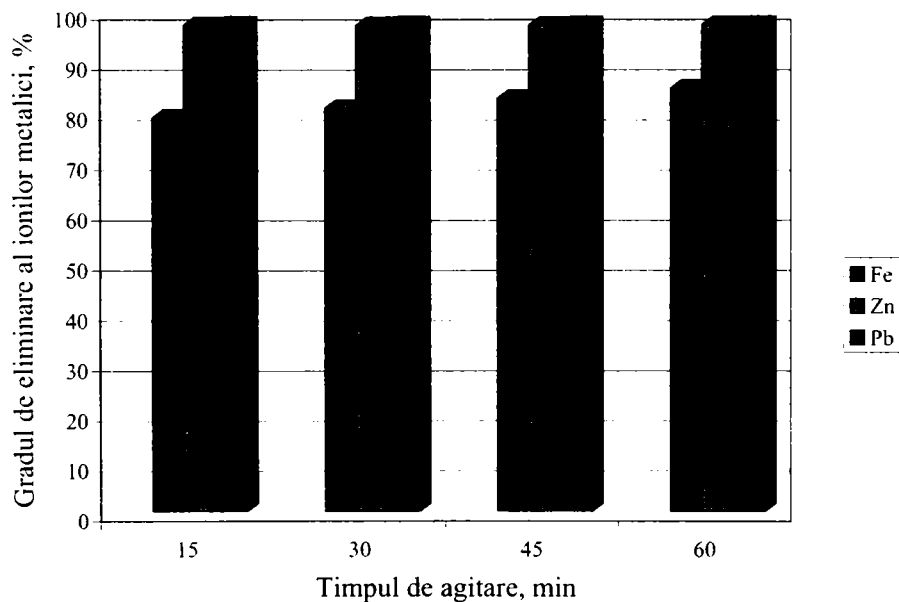


Figura 18. Dependența gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de timpul de agitare

Din datele experimentale se observă că prin neutralizarea soluțiilor reziduale cu soluție 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se obține doar separarea integrală a ionilor de Pb. Se observă că creșterea timpului de agitare nu duce la o creștere semnificativă a

gradelor de eliminare, respectiv la o scădere a concentrației reziduale a ionilor metalici. Se obțin grade ridicate de eliminare a ionilor metalici începând de la timpul de agitare de 30 minute. Se observă de asemenea, că pH-ul rezultat al masei de reacție este aproximativ constant. Din motive economice se consideră acest timp ca fiind timpul optim de agitare.

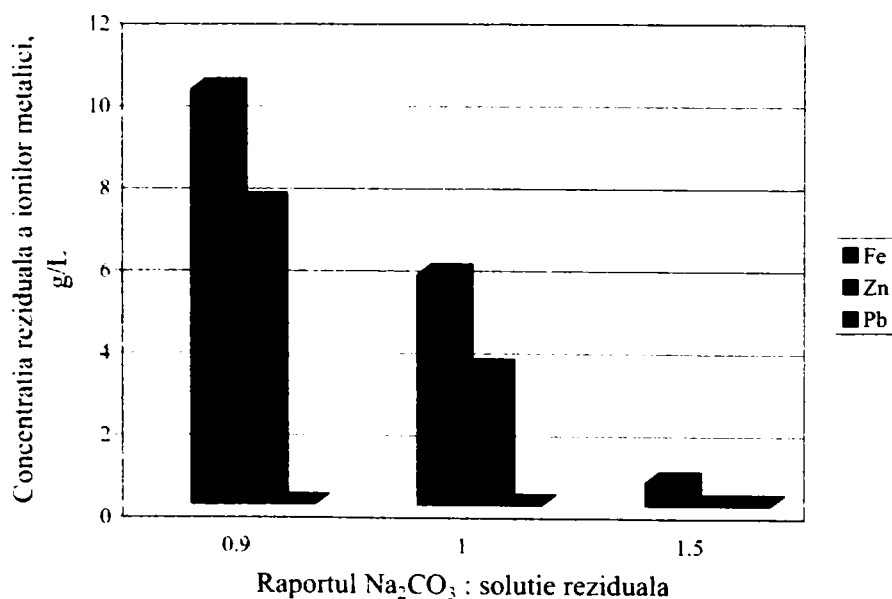
### 3.3.3.2. Influența raportului $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : soluție reziduală

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale ale ionilor metalici, respectiv gradele de eliminare ale acestora în funcție de raportul  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : soluție reziduală la timpul de agitare de 30 minute în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a soluție 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , precum și pH-ul masei de reacție obținut, sunt prezentate în tabelul 15 și figurile 19 și 20.

**Tabelul 15.** Dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de raportul  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : soluție reziduală

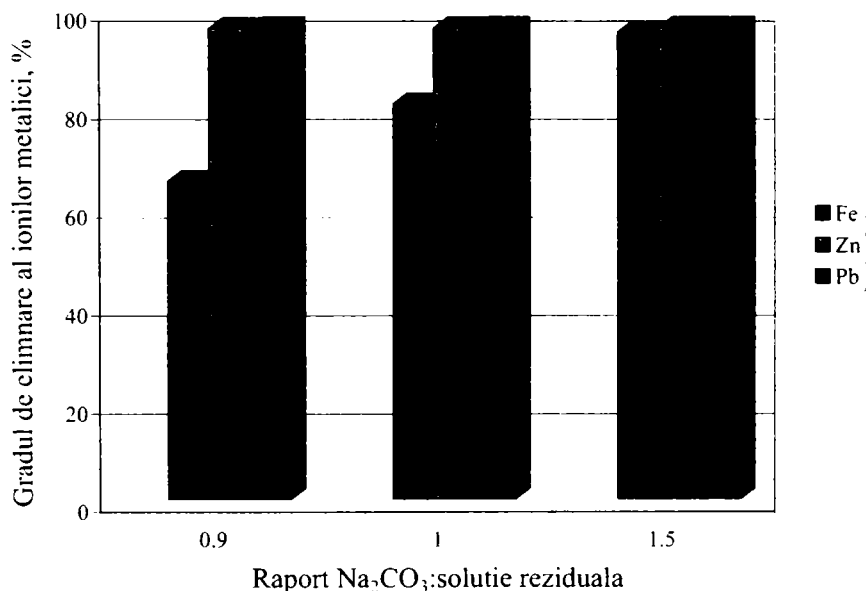
Nr. crt.	Raport $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : soluție	pH	Fe		Zn		Pb	
			Conc. rez. [g/L]	$\eta$ [%]	Conc. rez. [g/L]	$\eta$ [%]	Conc. rez. [mg/L]	$\eta$ [%]
1.	0,9:1	6,0	10,1	64,7	7,32	99,7	SLD	100
2.	1:1	6,7	5,60	80,4	3,29	99,9	SLD	100
3.	1,5:1	8,9	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100

\*\*\* SLD - sub limita de detecție



**Figura 19.** Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici în funcție de raportul  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : soluție reziduală

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea raportului  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :soluție reziduală are loc creșterea pH-ului masei de reacție, scăderea concentrației reziduale a ionilor metalici, respectiv creșterea gradului de eliminare a acestora. Cu toate acestea, diferența dintre gradele de extracție ale ionilor metalici, obținute în cazul utilizării carbonatului în exces, față de cele obținute în cazul utilizării carbonatului în cantitate stoechiometrică, este nesemnificativă. În concluzie nu se justifică utilizarea în exces a carbonatului de sodiu, considerând astfel raportul  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :soluție reziduală = 1:1 ca fiind raportul optim pentru eliminarea ionilor metalici din soluție..



**Figura 20.** Dependența gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de raportul  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : soluție reziduală

### 3.3.4. STUDII PRIVIND ELIMINAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚIE UTILIZĂND $\text{CaO}$ [213]

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție în funcție de timpul de agitare în cazul utilizării pentru neutralizarea soluției reziduale a celor două tipuri de  $\text{CaO}$  folosite, atât în suspensie, cât și în formă solidă sunt prezentate în tabelul 16.

**Tabelul 16.** Dependența pH-ului soluției în funcție de timpul de agitare:

CaO	Timp Probă	15 min	1h	2h	24h	27h	48h
		pH					
Tip 1	Suspensie	5,7	5,8	5,8	5,8	5,9	5,9
	Solid	5,5	5,7	5,8	5,7	5,7	5,6
Tip 2	Suspensie	1,0	1,3	1,4	1,4	1,5	1,7
	Solid	1,2	1,2	1,4	1,4	1,5	1,6

Procesul a fost urmărit timp de 48 de ore și se observă că pH-ul masei de reacție este aproximativ constant, neatingându-se pH-ul optim de neutralizare ~ 8. Se observă că în cazul utilizării varului în suspensie pH-ul masei de reacție rezultat este mai mare decât în cazul utilizării acestuia sub formă solidă.

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale a ionilor metalici, respectiv gradele de eliminare a acestora în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a celor două tipuri de CaO după 48 de ore de agitare sunt prezentate în tabelul 17.

**Tabelul 17.** Concentrațiile reziduale și gradele de eliminare a ionilor metalici

Probă		Fe		Zn		Pb	
		Conc. rez. [g/L]	$\eta$ [%]	Conc. rez. [g/L]	$\eta$ [%]	Conc. rez. [mg/L]	$\eta$ [%]
Tip 1	Suspensie	8,40	70,6	2,69	5,30	1,71	65,5
	Solid	16,3	43,1	2,69	5,30	1,96	60,4
Tip 2	Suspensie	20,6	28,0	2,70	4,86	3,95	20,2
	Solid	24,6	13,9	2,75	3,10	4,00	19,2

Se observă că în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a CaO nu se ating grade ridicate de eliminare a ionilor metalici din soluție. Dintre cele 2 tipuri de var utilizate se observă că tipul 1 este mai eficient, se obțin concentrații reziduale ale ionilor metalici mai mici, respectiv grade de eliminare mai mari atunci când acesta este utilizat sub formă de suspensie, aceasta se poate datora și posibilității carbonatării în timp a celui de-al doilea tip de var. Acest agent de neutralizare – precipitare are o eficiență scăzută, se reușește eliminarea fierului și plumbului doar în proporție de ~ 70%, iar eliminarea zincului se realizează doar în proporție de ~ 5%.

### 3.3.5. STUDII PRIVIND ELIMINAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚIE UTILIZÂND SUCCESIV SOLUȚIE DE NaOH ȘI SOLUȚIE DE Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

NaOH dă randamente foarte bune, dar are dezavantajul că este foarte scump. Utilizând Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se obțin de asemenea randamente bune, însă cu toate că gradele de eliminare sunt ridicate, concentrațiile reziduale a ionilor de zinc nu sunt



destul de scăzute și pe lângă aceasta carbonatul de sodiu prezintă și dezavantajul spumării abundente a masei de reacție.

Pentru a elimina aceste dezavantaje se utilizează NaOH până la pH=6,4, în acest fel se neutralizează acidul liber, apoi se introduce Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> până la pH=7,9. În acest fel se utilizează o cantitate mai mică de NaOH și se evită spumarea masei de reacție.

Datele experimentale privind concentrațiile reziduale ale ionilor metalici, respectiv gradele de eliminare ale acestora din soluție în cazul utilizării succesive pentru neutralizare a soluției de NaOH și a soluției Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la un timp de agitare de 30 minute sunt prezentate în tabelul 18.

**Tabelul 18.** Concentrațiile reziduale și gradele de eliminare a ionilor metalici

Nr. crt.	Elementul	Concentrația [g/L]	η [%]
1.	Fe	0,56	98,0
2.	Zn	SLD	100
3.	Pb	SLD	100

\*\*\* SLD – sub limita de detecție

Din datele experimentale se observă că în acest caz se obțin randamente foarte mari de eliminare a ionilor metalici, reușindu-se separarea integrală a ionilor de zinc și plumb.

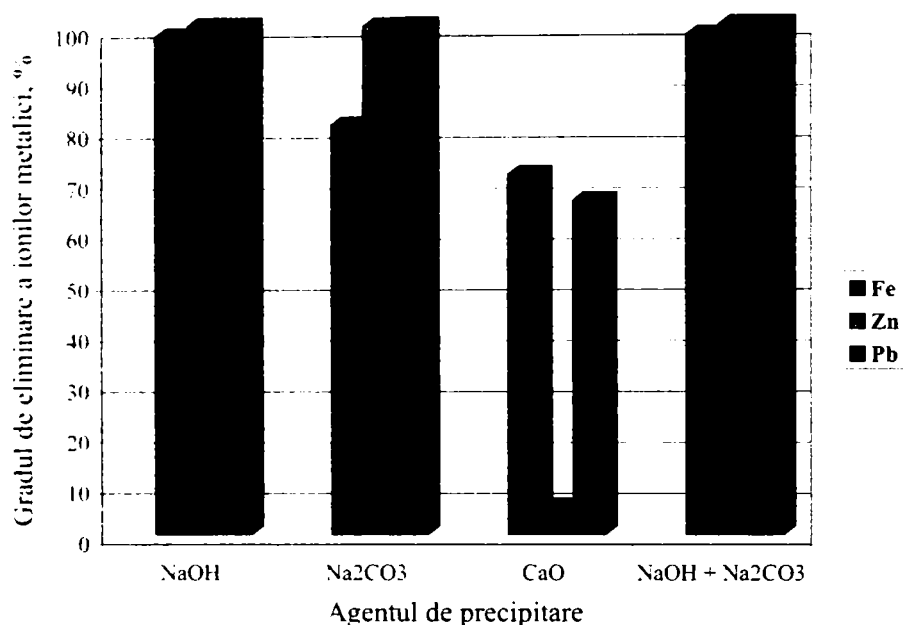
### 3.3.6. DEPENDENȚA CONCENTRAȚIEI REZIDUALE ȘI A GRADULUI DE ELIMINARE A IONILOR METALICI ÎN FUNCȚIE DE NATURA AGENTULUI DE NEUTRALIZARE – PRECIPITARE UTILIZAT

Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici, respectiv a gradului de eliminare a acestora obținute în condițiile optime, în funcție de natura agentului de neutralizare - precipitare utilizat sunt prezentate în tabelul 19 și figura 21.

**Tabelul 19.** Dependența concentrației reziduale și a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de natura agentului de neutralizare - precipitare utilizat

Nr. crt.	Agent de neutralizare	Fe		Zn		Pb	
		Conc. rez. [g/L]	η [%]	Conc. rez. [g/L]	η [%]	Conc. rez. [mg/L]	η [%]
1.	NaOH 30 %	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100
2.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10 %	5,60	80,4	3,29	99,9	SLD	100
3.	CaO	8,40	70,6	2,68	5,3	1,71	65,5
4.	NaOH+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,56	98,0	SLD	100	SLD	100

\*\*\* SLD – sub limita de detecție

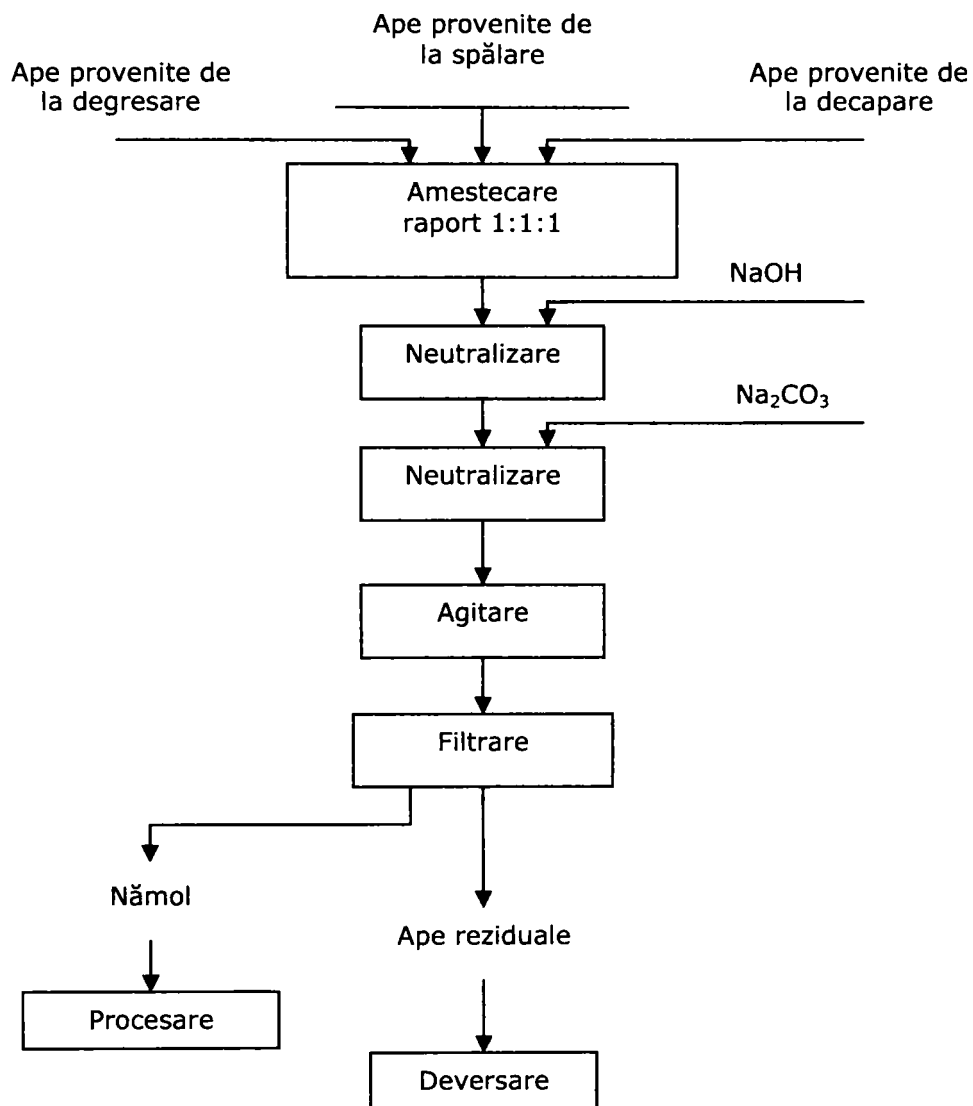


**Figura 21.** Dependenta gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de natura agentului de neutralizare-precipitare utilizat

Din datele experimentale se observă că se obțin grade ridicate de eliminare a ionilor metalici atât în cazul utilizării ca agent de precipitare a hidroxidului de sodiu și a carbonatului, precum și în cazul utilizării succesive a acestor doi agenți de neutralizare - precipitare. Cel mai eficient este însă utilizarea succesivă de hidroxid și carbonat de sodiu deoarece în acest caz se utilizează o cantitate mai mică de hidroxid, care este foarte scump, și se elimină și dezavantajul spumării masei de reacție datorat utilizării carbonatului.

### 3.4. PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale s-a propus următoarea schemă tehnologică a procesului de neutralizare a apelor reziduale provenite din fazele de pregătire a suprafețelor pieselor în vederea zincării (figura 22).



**Figura 22.** Schema tehnologică de neutralizare a apelor reziduale

Apele provenite de la decapare, degresare și spălare sunt amestecate în raport 1:1:1. Neutralizarea se realizează în două trepte succesive cu hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu realizându-se precipitarea ionilor metalici din soluție. Nămolul format este îndepărtat pentru a fi procesat, iar apele rezultate pot fi deversate.

### 3.5. CONCLUZII

Soluțiile rezultate din procesele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării (decapare, degresare și spălare) au un conținut ridicat de ioni metalici, iar deversarea acestora ca atare reprezintă un potențial pericol asupra mediului. În acest scop s-a urmărit stabilirea condițiilor optime de neutralizare a soluțiilor reziduale, astfel încât să se obțină concentrații reziduale minime, respectiv grade de eliminare maxime ale ionilor metalici.

Pentru aceasta s-au utilizat diferiți agenți de precipitare și anume: soluție 30 % de NaOH, soluție 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și CaO sub formă de suspensie și sub formă solidă, utilizarea succesivă de NaOH și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , urmărindu-se dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de eliminare a ionilor metalici în funcție de pH-ul masei de reacție, de timpul de agitare, de raportul agent de neutralizare – precipitare : soluție reziduală și în funcție de natura agentului de neutralizare – precipitare utilizat.

Din datele experimentale se observă că în cazul soluției de NaOH 30% și a soluției de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentrațiile reziduale a ionilor metalici respectiv gradele de eliminare a acestora, precum și pH-ul masei de reacție obținut nu depind în mare măsură de timpul de agitare astfel că se consideră timpul optim de agitare cel de 30 minute. Odată cu creșterea raportului agent de neutralizare – precipitare:soluție reziduală are loc scăderea concentrațiilor reziduale, respectiv creșterea gradelor de eliminare a ionilor metalici, precum și creșterea pH-ului masei de reacție. Însă creșterea gradului de eliminare a ionilor metalici nu este foarte semnificativă în cazul utilizării în exces a agentului de neutralizare-precipitare, astfel se consideră raportul optim agent de precipitare:soluție reziduală cel de 1:1.

Cu toate că este foarte avantajos din punct de vedere economic CaO este ineficient deoarece se obțin grade de eliminare mici ale ionilor metalici, respectiv concentrații reziduale ridicate ale acestora.

Pentru a elimina dezavantajul economic al hidroxidului de sodiu care este foarte scump, precum și dezavantajul spumării masei de reacție datorat utilizării carbonatului de sodiu s-a realizat neutralizarea succesivă cu hidroxid de sodiu respectiv carbonat de sodiu la un timp de agitare de 30 de minute rezultatele fiind foarte bune. Astfel că, acest amestec este considerat agentul optim de neutralizare și eliminare a ionilor metalici din soluțiile reziduale. De asemenea se poate constata că în acest caz concentrațiile reziduale ale ionilor metalici sunt sub limita maximă admisă (1mg/L) de legislația în vigoare (NTPA 002), astfel că soluțiile reziduale pot fi deversate în rețeaua de canalizare.

Pe baza datelor experimentale s-a propus schema tehnologică de neutralizare a apelor reziduale provenite din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării.

# **CAPITOLUL 4. STUDII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA METALELOR GRELE DIN NĂMOLUL REZULTAT ÎN URMA NEUTRALIZĂRII APELOR PROVENITE DIN PROCESUL DE PREGĂTIRE A SUPRAFEȚELOR**

## **4.1. INTRODUCERE**

Prin procesul de neutralizare a apelor provenite din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării are loc eliminarea metalelor, astfel încât aceste ape să poată fi deversate, nereprezentând niciun risc asupra mediului. Problema apelor reziduale a fost rezolvată, dar se pune întrebarea ce se va întâmpla cu nămolul format în urma neutralizării acestora.

Metoda cea mai des utilizată de către întreprinzători în acest sens constă în depozitarea acestora pe terenuri special amenajate. Această atitudine de depozitare prezintă numeroase dezavantaje în primul rând datorită impactului asupra mediului contribuind la mărirea suprafețelor de pământ ce sunt acoperite cu materiale periculoase, precum și din punct de vedere economic, deoarece nu sunt luate în considerare posibilitățile de recuperare a metalelor grele pentru reutilizarea lor, ceea ce poate reprezenta o economie a materialelor brute și un potențial profit [215 – 217].

În acest capitol s-au efectuat studii privind recuperarea și valorificarea metalelor grele din nămolul rezultat în urma neutralizării apelor provenite din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării. Cu toate că în capitolul anterior s-a arătat că utilizarea CaO ca agent de precipitare a metalelor grele din apele reziduale nu prezintă o eficiență ridicată, deoarece această metodă este aplicată în industrie, în acest capitolul s-a utilizat acest nămol real rezultat prin neutralizarea apelor reziduale cu var.

## **4.2. MODUL DE LUCRU**

Nămolul rezultat prin neutralizarea apelor provenite din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării, a fost mai întâi analizat în vederea stabilirii compoziției chimice a acestuia. Pentru a fi adus în soluție acesta a fost mineralizat, o cantitate bine determinată de nămol uscat (3 g) de dimensiuni < 2 mm a fost tratată la cald cu amestec de HNO<sub>3</sub> și HCl în raport 3:1 [218 – 220]. După ce proba a ajuns la sec a fost adusă la balon de 100 ml, iar concentrația metalelor (Zn, Fe, Pb, Ca) au fost determinate prin spectrofotometrie de absorbție atomică utilizând un spectrofotometru VARIAN SpectraAA 110 [210 – 212].

Extracția ionilor metalici din nămol s-a realizat cu soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și soluție NH<sub>4</sub>OH.

O cantitate bine definită de nămol uscat de dimensiuni < 2mm, a fost tratată cu volume bine definite de acid sulfuric și soluție amoniacală (15, 25, 35 și

50 ml) de diferite concentrații (10, 20, 30, 40 și 50 %  $H_2SO_4$  și 15, 20 și 25 %  $NH_4OH$ ) sub continuă agitare (5, 15, 30, 45 și 60 minute).

După agitare, probele au fost aduse la balon de 100 ml apoi filtrate, iar în soluția de extracție s-au determinat concentrațiile ionilor metalici prin spectrofotometrie de absorbție atomică utilizând un spectrofotometru VARIAN SpectrAA 110 [210 – 212].

Pentru stabilirea condițiilor optime s-a determinat dependența concentrației ionilor metalici extrași, precum și a gradelor de extracție a acestora în funcție de timpul de agitare, raportul L:S, și concentrația acidului sulfuric respectiv a soluției amoniacale.

Produsul obținut în urma extracției ionilor de zinc din nămol cu soluție amoniacală a fost supus analizei termice pentru determinarea temperaturii de calcinare. Produsul obținut în urma calcinării a fost supus unui studiu complex de analiză ce cuprinde studii chimice și studii de difracției de raze X pentru a se observa dacă produsul rezultat poate fi folosit sub formă de pigment roșu de fier.

Analiza termogravimetrică a fost realizată utilizând o balanță termogravimetrică Netzsch TG 209.

Spectrul de difracție de raze X a fost înregistrat cu un difractometru Bruker D8 Advance, radiație Cu – K  $\alpha$ .

Prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul programului „Table Curve 3D” a permis stabilirea expresiilor matematice ale dependențelor concentrației și gradului de extracție a metalelor de parametrii procesului.

### 4.3. REZULTATE EXPERIMENTALE

#### 4.3.1. COMPOZIȚIA NĂMOLULUI

Datele experimentale privind compoziția nămolului sunt prezentate în tabelul 20.

Tabelul 20. Compoziția nămolului

Ca [%]	Zn [%]	Pb [%]	Fe [%]
1,35	4,05	0,11	51,8

Din datele experimentale se observă că nămolul are un conținut ridicat de fier, mici cantități de zinc și urme de plumb și calciu ce provine de la agentul de neutralizare.

#### 4.3.2. EXTRAȚIA CU ACID SULFURIC

##### 4.3.2.1. Influența timpului de agitare

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor de zinc, fier, plumb și calciu în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S = 3:1 sunt prezentate în tabelele 21 – 24 și figurile 23 – 26.

**Tabelul 21.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric la raportul L:S=3:1

Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Zn <sup>2+</sup> extras [g/L]				
5	3,15	3,53	4,74	4,89	6,52
15	3,46	3,64	5,34	5,44	6,53
30	3,55	3,69	5,44	5,69	6,68
45	3,75	4,18	5,77	5,96	6,72
60	3,87	4,21	5,96	6,00	6,83

**Tabelul 22.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric la raportul L:S=3:1

Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Fe <sup>3+</sup> extras [g/L]				
5	14,7	22,6	49,3	65,2	112
15	24,5	33,7	87,9	101	121
30	25,4	34,4	95,4	103	128
45	27,5	37,3	109	110	132
60	28,7	40,5	114	115	137

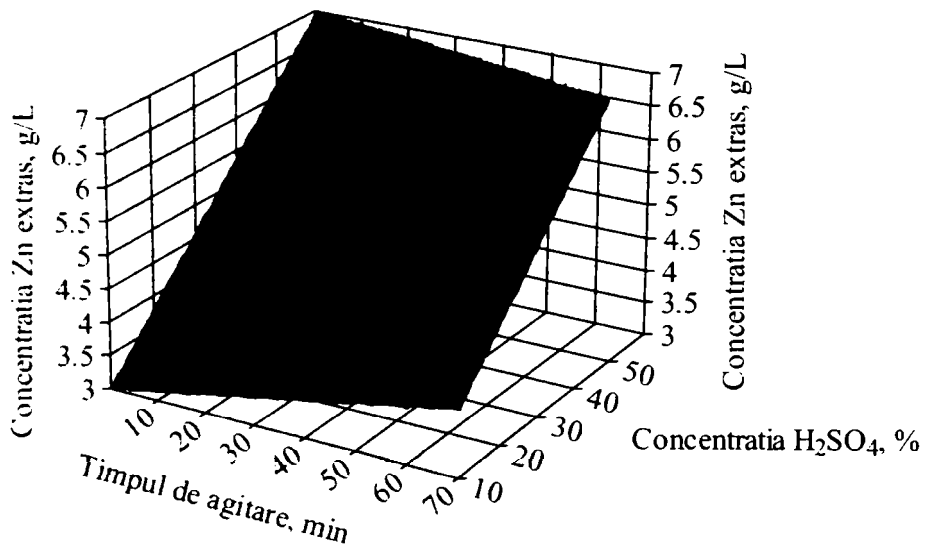
**Tabelul 23.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raport L:S=3:1

Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Pb <sup>2+</sup> extras [mg/L]				
5	56,0	48,0	46,8	46,0	36,7
15	54,7	47,3	46,5	45,7	36,0
30	50,0	46,3	45,5	44,7	35,7
45	45,3	38,7	38,0	36,0	35,2
60	41,3	37,3	36,7	35,2	34,4

**Tabelul 24.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raport L:S=3:1

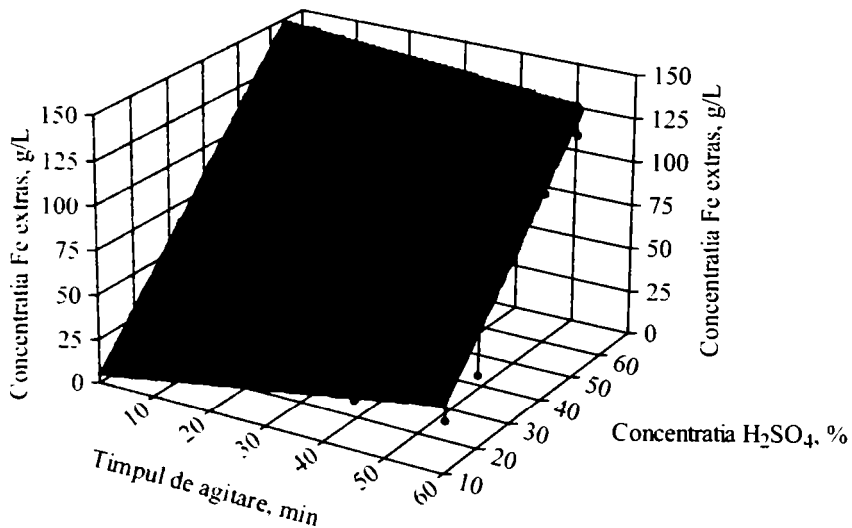
Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Ca <sup>2+</sup> extras [g/L]				
5	2,86	2,56	2,18	2,17	2,02
15	2,84	2,53	2,03	2,01	1,98
30	2,83	2,53	2,02	2,00	1,94
45	2,81	2,40	2,01	1,99	1,93
60	2,61	2,40	1,99	1,97	1,90

$$z=a+bx+cy, r^2=0.93110035$$
$$a=2.1992051 \quad b=0.014148223$$
$$c=0.07946$$



**Figura 23.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric la raportul L:S=3:1

$$z=a-bx+cy, r^2=0.91028863$$
$$a=-22.537355 \quad b=0.53842437$$
$$c=2.6867$$



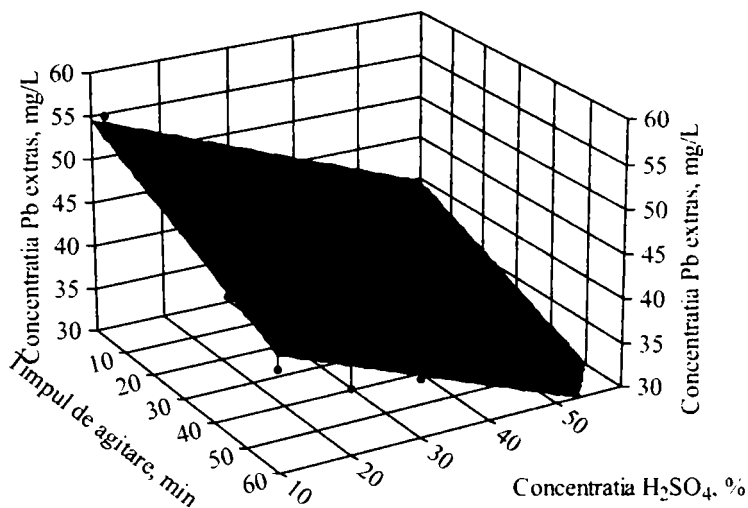
**Figura 24.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric la raportul L:S=3:1



$$z = a + bx + cy, r^2 = 0.89991138$$

$$a = 57.494562 \quad b = -0.19385685$$

$$c = -0.29758$$

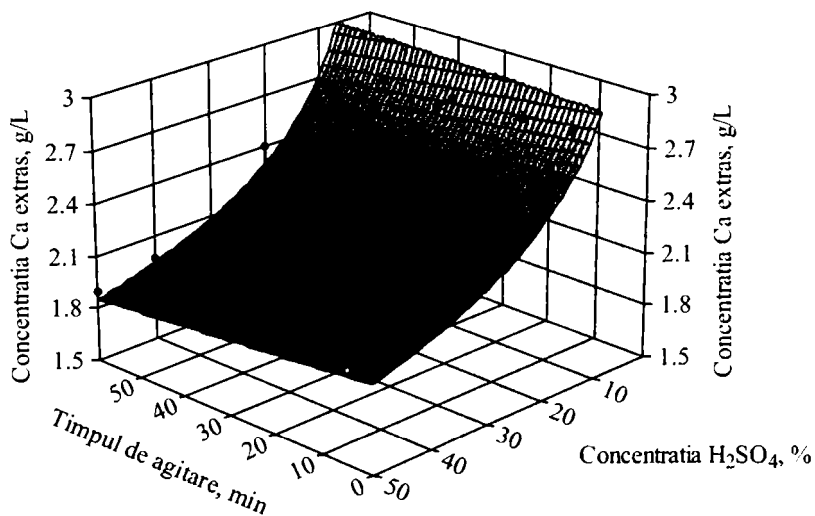


**Figura 25.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raport L:S=3:1

$$\ln z = a + bx - c \ln y, r^2 = 0.94097623$$

$$a = 1.6207955 \quad b = -0.0012739541$$

$$c = -0.23744729$$



**Figura 26.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raport L:S=3:1

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea timpului de agitare, respectiv cu creșterea concentrației acidului sulfuric utilizat, are loc scăderea concentrației ionilor de calciu și plumb extrași, respectiv creșterea concentrațiilor ionilor de zinc și fier extrași. Concentrațiile ionilor de calciu și plumb scad cu creșterea concentrației acidului sulfuric și cu creșterea timpului de agitare deoarece se formează sulfatul de calciu, respectiv sulfatul de plumb, precipitate greu solubile [221].

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici din nămol în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S = 3:1 sunt prezentate în tabelele 25 – 28 și figurile 27 – 30.

**Tabelul 25.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Gradul de extracție al Zn <sup>2+</sup> [%]				
5	45,0	50,5	67,7	69,9	93,0
15	49,7	51,9	76,3	77,7	93,3
30	50,8	52,7	77,8	81,2	95,4
45	53,5	59,7	83,4	85,1	96,0
60	55,3	60,1	85,2	85,7	97,5

**Tabelul 26.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

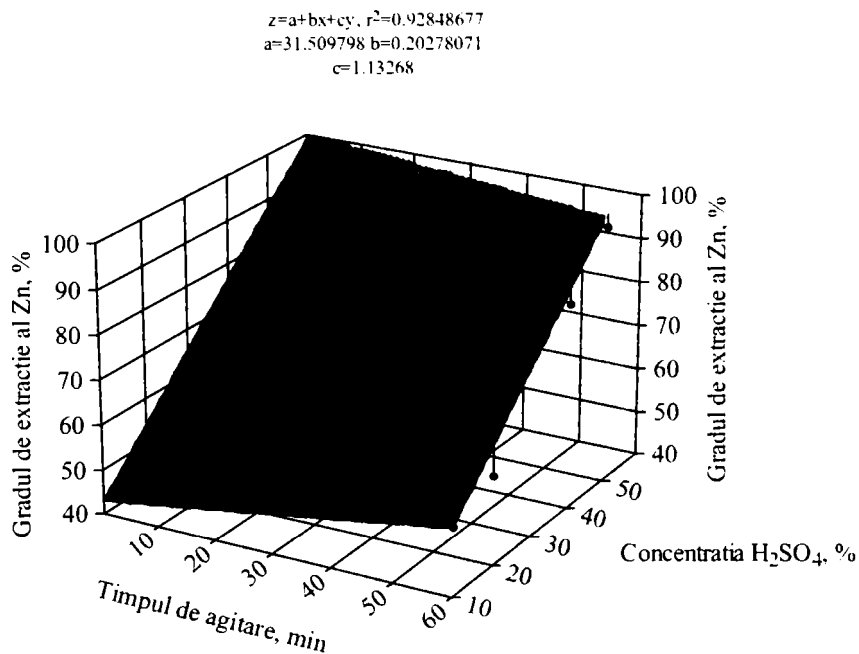
Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Gradul de extracție al Fe <sup>3+</sup> [%]				
5	8,10	13,1	28,2	37,8	64,9
15	14,2	19,5	50,6	58,7	69,9
30	14,7	19,9	55,3	59,3	74,0
45	15,9	21,6	62,9	63,5	76,7
60	15,6	23,4	66,3	66,8	79,1

**Tabelul 27.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]				
5	15,3	13,2	12,8	12,5	9,99
15	14,7	12,9	12,7	12,4	9,81
30	13,6	12,5	12,4	12,2	9,72
45	12,4	10,5	10,4	9,81	9,60
60	11,3	10,2	9,99	9,60	9,38

**Tabelul 28.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

Timpul de agitare [min]	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	<b>Gradul de extracție al Ca<sup>2+</sup> [%]</b>				
5	66,0	56,9	48,5	48,3	44,6
15	63,3	56,4	45,2	44,7	43,9
30	62,9	56,4	45,0	44,6	43,2
45	62,5	53,5	44,8	44,2	42,9
60	64,9	53,4	44,2	43,9	42,4

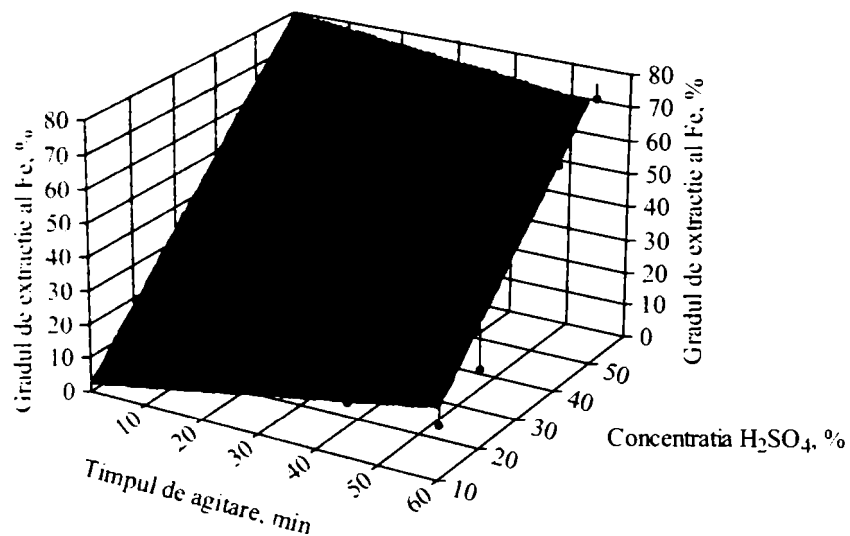


**Figura 27.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.91363498$$

$$a = -13.310958 \quad b = 0.31169543$$

$$c = 1.56128$$

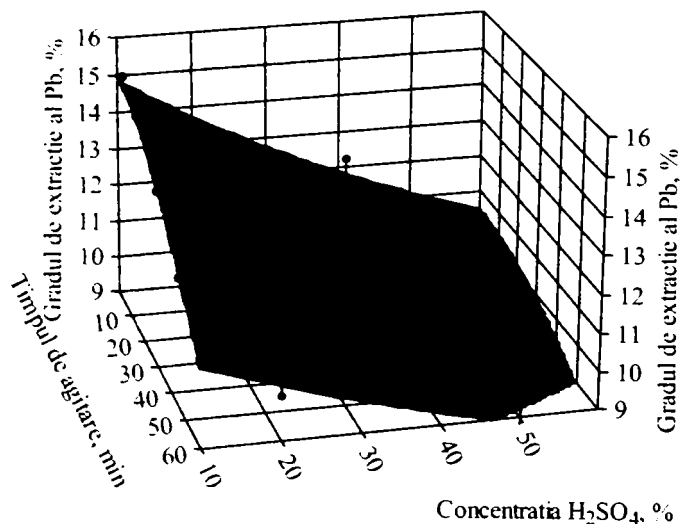


**Figura 28.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

$$z = a - bx^2 - cy, r^2 = 0.87517881$$

$$a = 0.061541633 \quad b = 6.4977762e-06$$

$$c = 0.00056129636$$

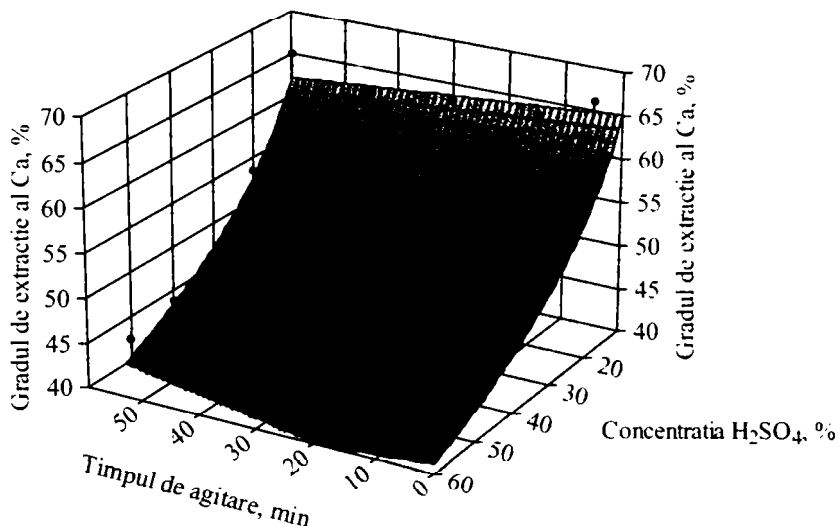


**Figura 29.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

$$z = a - bx - c \ln y, r^2 = 0.94122113$$

$$a = 96.117342 \quad b = -0.050182741$$

$$c = -13.465814$$



**Figura 30.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de timpul de agitare și de concentrația acidului sulfuric, la raportul L:S=3:1

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea timpului de agitare, respectiv cu creșterea concentrației acidului sulfuric utilizat are loc scăderea gradului de extracție a ionilor de calciu și plumb, respectiv creșterea gradelor de extracție a ionilor de zinc și fier. Timpul de agitare optim, când se obțin cele mai mari grade de extracție ale ionilor de zinc și fier, respectiv cele mai mici grade de extracție a ionilor de plumb și calciu este cel de 60 de minute [222].

#### 4.3.2.2. Influența raportului L:S

Datele experimentale privind dependența concentrațiilor ionilor metalici extrași în funcție de raportul L:S și concentrația acidului sulfuric la timpul de agitare de 60 minute sunt prezentate în tabelele 29 – 32 și figurile 31 – 34.

**Tabelul 29.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t=60$  min

Raportul L:S	Concentrația $H_2SO_4$ [%]				
	10	20	30	40	50
	<b>Concentrația <math>Zn^{2+}</math> extras [g/L]</b>				
3:1	3,87	4,21	5,96	6,00	6,83
5:1	2,35	2,53	3,58	3,63	4,10
7:1	1,69	1,82	2,60	2,62	2,93
10:1	1,19	1,29	1,84	1,84	2,05

**Tabelul 30.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60 min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Fe <sup>+3</sup> extras [g/L]				
3:1	28,7	40,4	114	116	137
5:1	17,4	24,6	68,9	69,5	82,6
7:1	12,5	17,9	49,3	49,8	59,1
10:1	8,84	12,7	35,2	34,9	41,5

**Tabelul 31.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60 min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Pb <sup>+2</sup> extras [mg/L]				
3:1	41,3	37,3	36,7	35,2	34,4
5:1	24,8	22,7	22,0	21,0	20,7
7:1	18,0	16,2	15,9	15,1	14,8
10:1	12,6	11,4	11,2	10,6	10,4

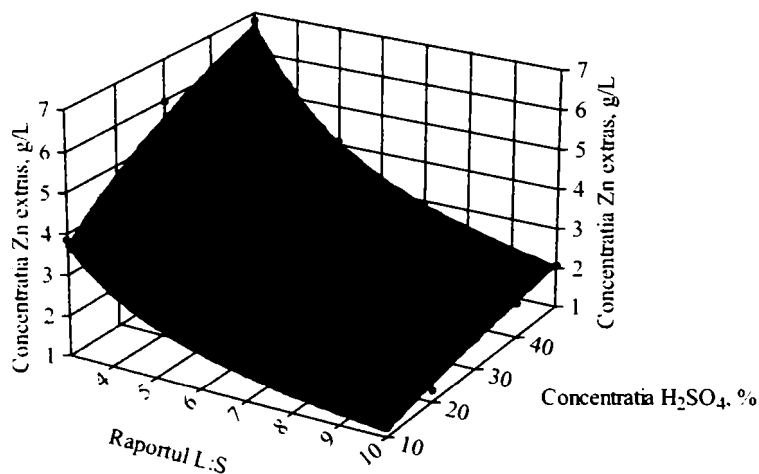
**Tabelul 32.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60 min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Concentrația Ca <sup>+2</sup> extras [g/L]				
3:1	2,61	2,40	1,99	1,97	1,90
5:1	1,59	1,46	1,23	1,19	1,15
7:1	1,14	1,04	0,90	0,87	0,84
10:1	0,80	0,73	0,64	0,61	0,60

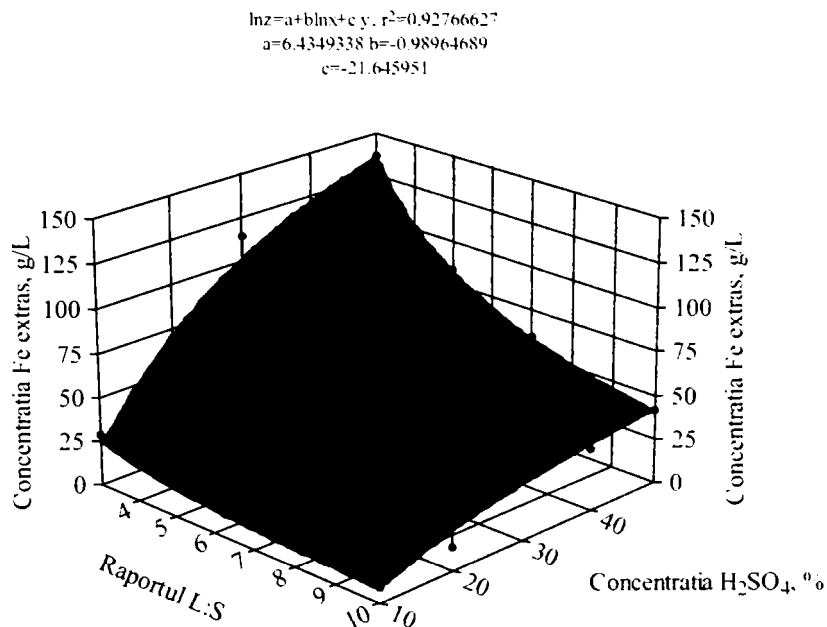
$$\ln z = a - b \ln x - c \ln y, \quad r^2 = 0,98121145$$

$$a = 1,5309093 \quad b = -0,98668009$$

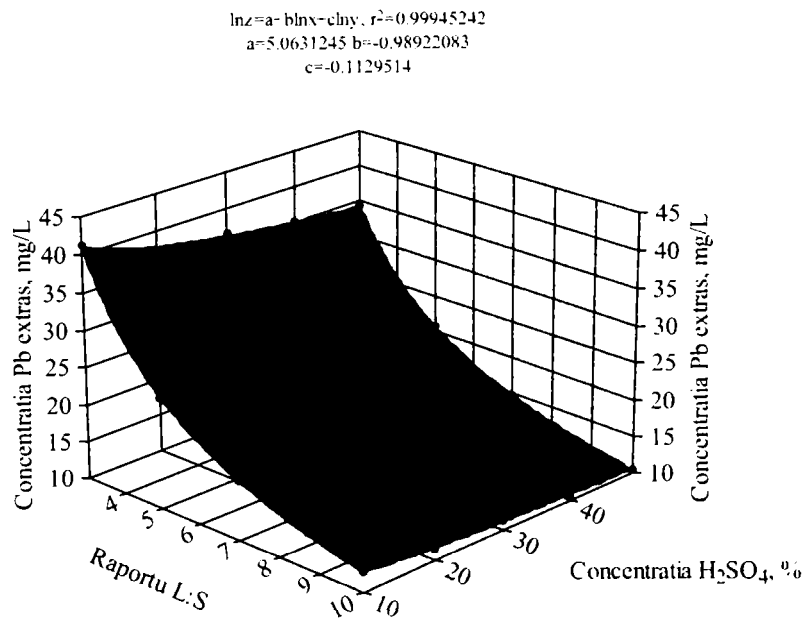
$$c = 0,37392832$$



**Figura 31.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60 min



**Figura 32.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t=60$  min

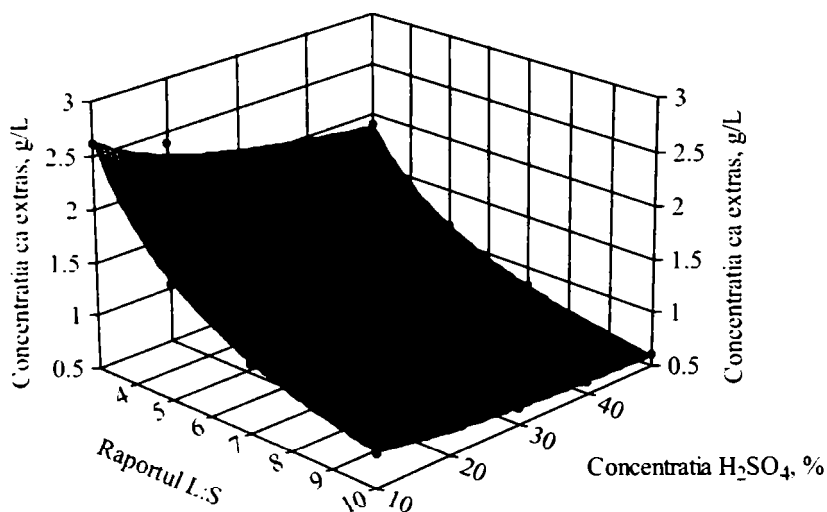


**Figura 33.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t=60$  min

$$\ln z = a - b \ln x - c \ln y, \quad r^2 = 0.9946298$$

$$a = 2.518963 \quad b = 0.9708933$$

$$c = -0.20891597$$



**Figura 34.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t = 60$  min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea raportului L:S are loc scăderea concentrațiilor ionilor metalici extrași. Deasemenea, cu creșterea concentrației acidului sulfuric are loc scăderea concentrației ionilor de calciu și plumb respectiv creșterea concentrațiilor ionilor de zinc și fier [221].

Datele experimentale privind dependența gradelor de extracție a ionilor metalici din nămol în funcție de raportul L:S și în funcție de concentrația acidului sulfuric la timpul de agitare de 60 minute sunt prezentate în tabelele 33 – 36 și figurile 35 – 38.

**Tabelul 33.** Dependența gradului de extracție al zincului funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t = 60$  min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	<b>Gradul de extracție al Zn<sup>2+</sup> [%]</b>				
3:1	55,3	60,1	85,2	85,7	97,5
5:1	55,9	60,2	85,3	86,5	97,6
7:1	56,4	60,6	86,7	87,4	97,6
10:1	56,8	61,6	87,4	87,4	97,7



**Tabelul 34.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t = 60 min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Gradul de extracție al Fe <sup>+3</sup> [%]				
3:1	16,6	23,4	66,3	66,8	79,1
5:1	16,8	23,8	66,5	67,1	79,8
7:1	16,9	24,2	66,6	67,3	79,8
10:1	17,1	24,6	68,0	67,4	80,1

**Tabelul 35.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t = 60 min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Gradul de extracție al Pb <sup>+2</sup> [%]				
3:1	11,3	10,2	9,99	9,60	9,38
5:1	11,3	10,3	10,0	9,56	9,41
7:1	11,5	10,3	10,2	9,60	9,43
10:1	11,5	10,3	10,2	9,61	9,45

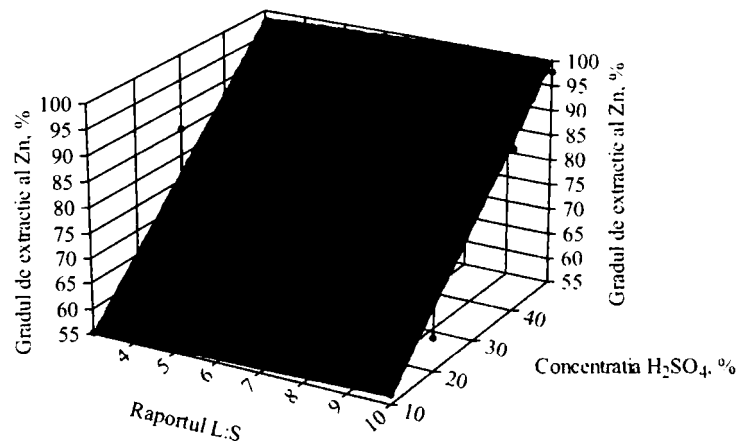
**Tabelul 36.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60 min

Raportul L:S	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]				
	10	20	30	40	50
	Gradul de extracție al Ca <sup>+2</sup> [%]				
3:1	58,2	53,4	44,2	43,9	42,4
5:1	58,9	54,2	45,6	44,0	42,7
7:1	59,1	54,0	46,8	45,2	43,9
10:1	59,3	54,4	47,1	45,4	44,3

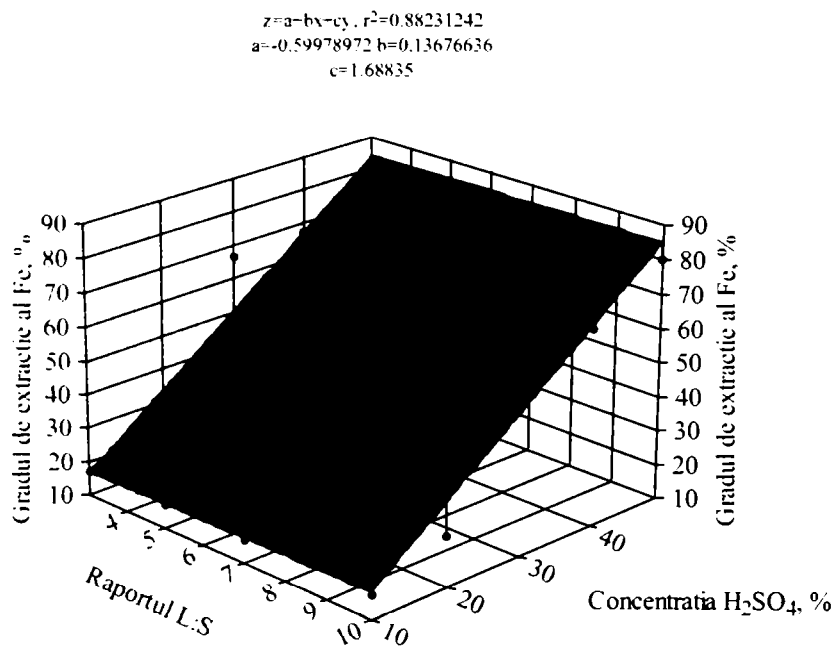
$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.91084951$$

$$a = 43.42461 \quad b = 0.20882243$$

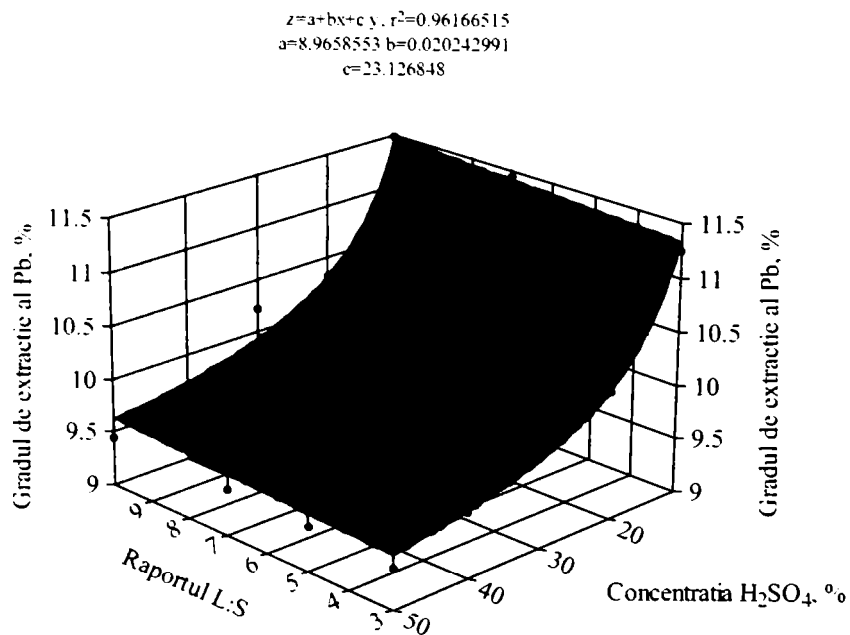
$$c = 1.090675$$



**Figura 35.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60 min

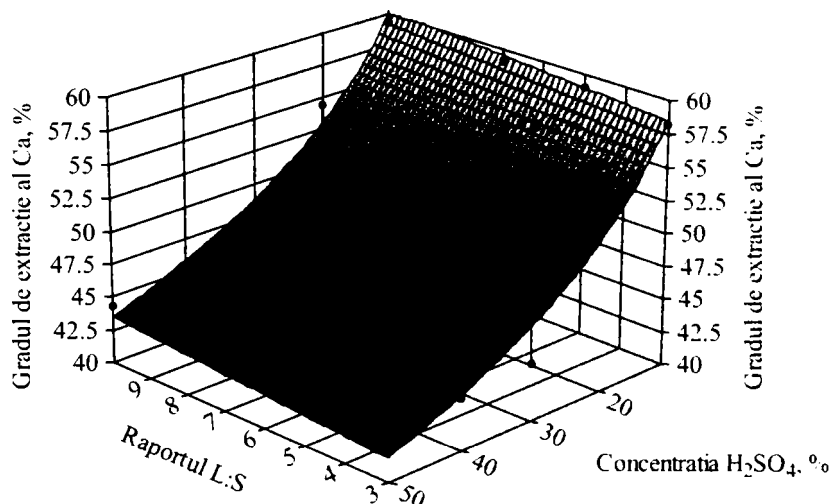


**Figura 36.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t=60$  min



**Figura 37.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la  $t=60$  min

$$z = a + bx - c \ln y, r^2 = 0.95294899$$
$$a = 81.756365 \quad b = 0.24508411$$
$$c = -10.407752$$



**Figura 38.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de raportul L:S și de concentrația acidului sulfuric la t=60min

Din datele experimentale se observă că gradele de extracție ale ionilor metalici nu depind în mare măsură de raportul L:S, creșterea este nesemnificativă, astfel raportul optim L:S este cel de 3:1. Concentrația optimă a acidului sulfuric este cea de 50% [222].

### 4.3.3. EXTRAȚIA CU SOLUȚIE AMONICALĂ [223]

Prin extracție cu acid sulfuric se obțin grade ridicate de extracție ale ionilor metalici atât a celor de zinc cât și a celor de fier, precum și urme de plumb și calciu. Ionii de fier și zinc extrași sunt greu de valorificat din soluția de extracție necesitând o separare ulterioară. Prin extracție cu soluție amoniacală, singurul ion metallic ce este extras în acest caz este zincul, astfel soluția obținută de complecși amoniacali de zinc poate fi utilizată sub formă de îngrășământ lichid cu microelementul zinc, iar nămolul rămas după extracția zincului poate fi folosit sub formă de pigment roșu de fier datorită conținutului ridicat în fier.

#### 4.3.3.1. Influența timpului de agitare

Datele experimentale privind dependența concentrației zincului extras, respectiv a gradului de extracție a acestuia în funcție de timpul de agitare și de concentrația soluției amoniacale la raportul L:S = 3:1 sunt prezentate în tabelul 37 și figurile 39 și 40.

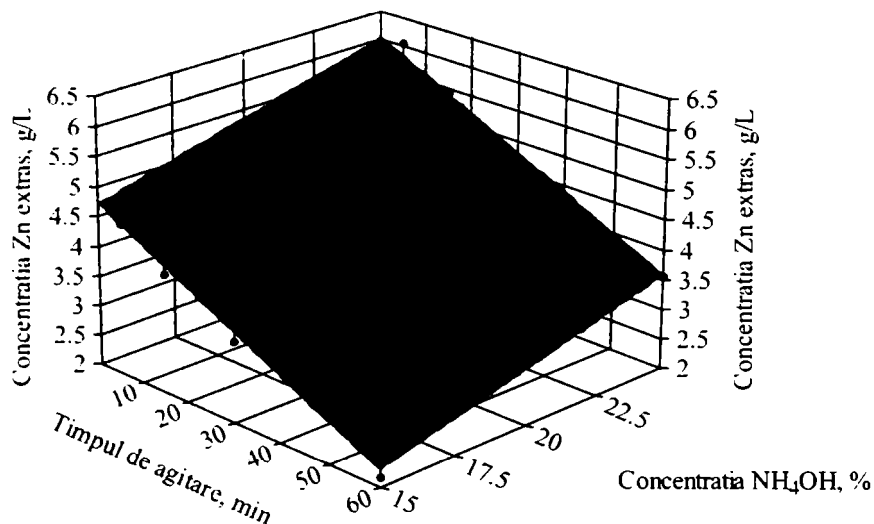
**Tabelul 37.** Dependența concentrației și a gradului de extracție al zincului în funcție de timpul de agitare și de concentrația soluției amoniacale

Timpul de agitare [min]	Concentrația NH <sub>4</sub> OH [%]					
	15		20		25	
	Conc. Zn extras [g/L]	η Zn [%]	Conc. Zn extras [g/L]	η Zn [%]	Conc. Zn extras [g/L]	η Zn [%]
5	4,53	64,8	5,39	77,1	6,05	86,5
15	3,97	56,8	4,63	66,2	5,42	77,4
30	3,34	47,7	4,11	58,8	4,46	63,8
45	2,99	42,5	3,81	54,5	4,03	57,6
60	2,15	30,6	3,24	46,3	3,56	50,9

$$z = a + bx + cy, \quad r^2 = 0.9652594$$

$$a = 2.7563519 \quad b = -0.040656514$$

$$c = 0.1308$$

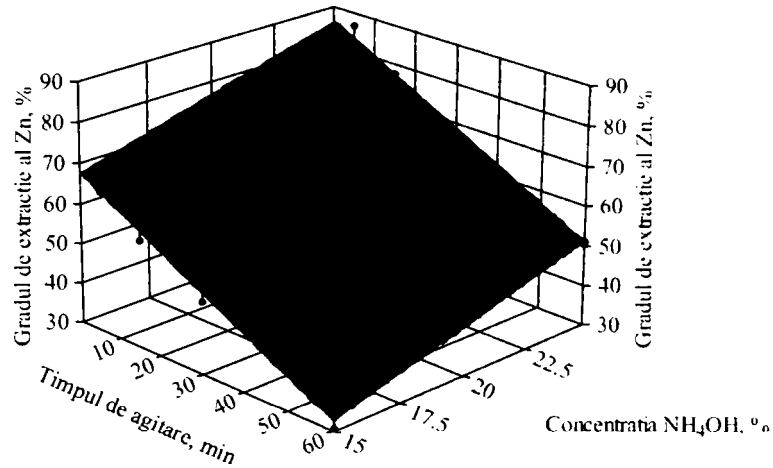


**Figura 39.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de timpul de agitare și de concentrația soluției amoniacale la raportul L:S = 3:1

$$z = a + bx + cy, r^2 = 0,96548329$$

$$a = 39,314264 \quad b = -0,58282572$$

$$c = 1,876$$



**Figura 40.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de timpul de agitare și de concentrația soluției amoniacale

Din datele experimentale, se observă că odată cu creșterea timpului de agitare scade concentrația zincului extras, respectiv gradul de extracție al acestuia. Aceasta se poate datora și evaporării amoniacului. Odată cu creșterea concentrației soluției amoniacale are loc creșterea concentrației zincului extras. Timpul optim de agitare este cel de 5 minute.

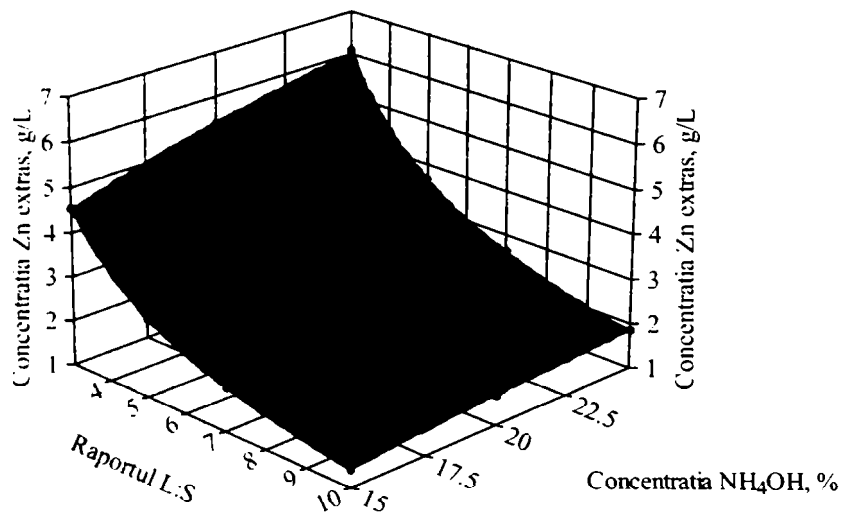
#### 4.3.3.2. Influența raportului L:S

Datele experimentale privind dependența concentrației zincului extras, respectiv a gradului de extracție al acestuia în funcție de raportul L:S și de concentrația soluției amoniacale la timpul de agitare de 5 minute sunt prezentate în tabelul 38 și figurile 41 și 42.

**Tabelul 38.** Dependența concentrației și a gradului de extracție al zincului în funcție de raportul L:S și de concentrația soluției amoniacale

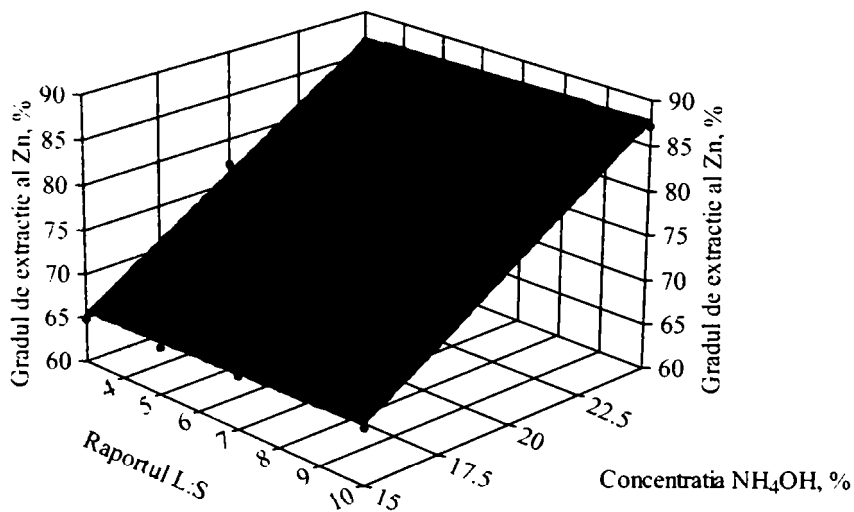
Raportul L:S	Concentrația NH <sub>4</sub> OH [%]					
	15		20		25	
	Conc. Zn extras [g/L]	η Zn [%]	Conc. Zn extras [g/L]	η Zn [%]	Conc. Zn extras [g/L]	η Zn [%]
3:1	4,53	64,8	5,39	77,1	6,05	86,5
5:1	2,74	65,3	3,25	77,5	3,64	86,9
7:1	1,97	65,9	2,33	77,8	2,61	87,1
10:1	1,39	66,2	1,63	77,9	1,83	87,1

$$\ln z = a - b \ln x - c y, r^2 = 0.99991438$$
$$a = 3.3140987 \quad b = -0.98994046$$
$$c = -10.746995$$



**Figura 41.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de raportul L:S și de concentrația soluției amoniacale la timpul de agitare de 5 minute

$$z = a + bx + cy, r^2 = 0.99429655$$
$$a = 33.143614 \quad b = 0.13302181$$
$$c = 2.135$$



**Figura 42.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de raportul L:S și de concentrația soluției amoniacale la timpul de agitare de 5 minute

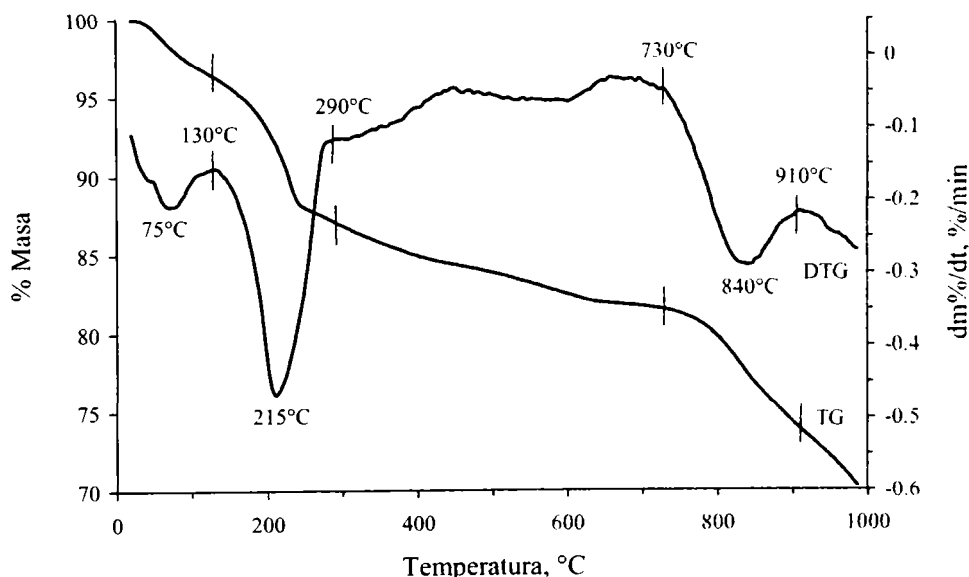
Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea raportului L:S are loc scăderea concentrației zincului extras, respectiv o ușoară creștere a gradului de extracție a acestuia. Această creștere este ne semnificativă astfel că nu se justifică utilizarea în exces a soluției amoniacale și se consideră raportul optim L:S cel de 3:1. Odată cu creșterea concentrației soluției amoniacale are loc creșterea concentrației zincului extras, respectiv a gradului de extracție a acestuia, astfel concentrația optimă a soluției amoniacale utilizată pentru extracția zincului este cea de 25%. În acest caz se obține un grad de extracție al ionilor de zinc de 86,5 %.

#### 4.3.4. STUDII ASUPRA PRODUSULUI OBTINUT [223]

Produsul obținut în urma extracției zincului din nămol cu soluție amoniacală 25 % la un timp de agitare de 5 minute și un raport L:S = 3:1 a fost supus unei analize termogravimetrice pentru a obține temperatura la care trebuie calcinat produsul pentru a obține oxidul de fier ce ar putea fi folosit sub formă de pigment roșu de fier. Produsul obținut în urma calcinării a fost supus analizei chimice și analizei de difracție cu raze X.

##### 4.3.4.1. Studii termogravimetrice

Datele experimentale privind comportamentul termic al produsului sunt prezentate în figura 43.



**Figura 43.** Curbele TG și DTG ale produsului obținut

Produsul a fost încălzit neizoterm cu o rată de încălzire de 5°C/min până la 1000°C și se observă că au loc două procese de pierdere de masă a produsului. Primul proces are loc în intervalul 30 – 290°C în doi pași: unul între 20 – 130°C, cu o viteză maximă la 75°C și o pierdere de masă de 3,64 % (aceasta se poate datora

pierderii umidității), iar cel de-al doilea în intervalul 130 – 290, cu o viteză maximă la 215 °C și o pierdere de masă de 9,24 %. În intervalul de temperatură 290 – 730 °C pierdere de masă este lentă și mică de 5,59%. Al doilea proces al pierderii de masă începe la 730 °C și deasemenea are loc în două etape: prima etapă se desfășoară în intervalul de temperatură 730 – 910 °C, cu o viteză maximă la 840 °C, proba prezintă o pierdere de masă de 7,67%, a doua etapă începe la 910 °C și încă continuă la temperatura de 1000 °C. La 985 °C masa rezidului este de 70,26%.

Deoarece în intervalul de temperatură 290 – 730 °C pierderea de masă este foarte mică, considerăm că produsul este descompus în oxid de fier înainte de a atinge temperatura de 300 °C. Astfel vom calcina nămolul obținut în urma extracției ionilor de zinc cu soluție amoniacală la temperatura de 400 °C și produsul rezultat va fi supus analizei chimice și de difracție de raze X.

#### 4.3.4.2. Studii chimice

Compoziția chimică a produsului calcinat este prezentat tabelul 39.

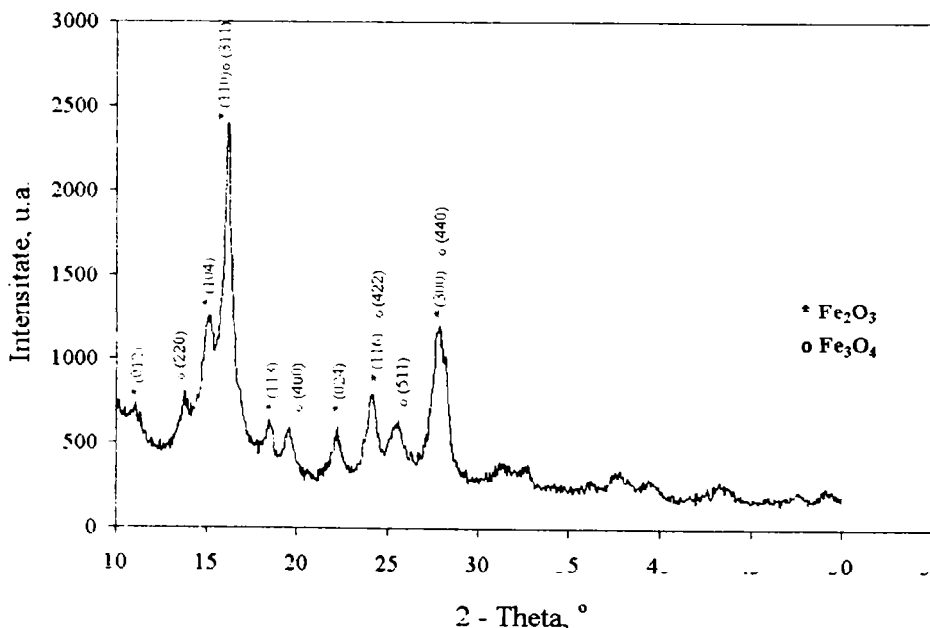
**Tabelul 39.** Compoziția produsului

Fe [%]	Zn [%]	Pb [%]	Ca [%]
68,6	1,2	0,4	0,02

Din datele prezentate și prelucrarea lor se observă că se obține un oxid de fier de puritate 98%.

#### 4.3.4.3. Studii de difracție de raze X

Spectrul de difracție de raze X a produsului calcinat la 400 °C este prezentat în figura 44.



**Figura 44.** Spectrul de difracție RX a produsului obținut

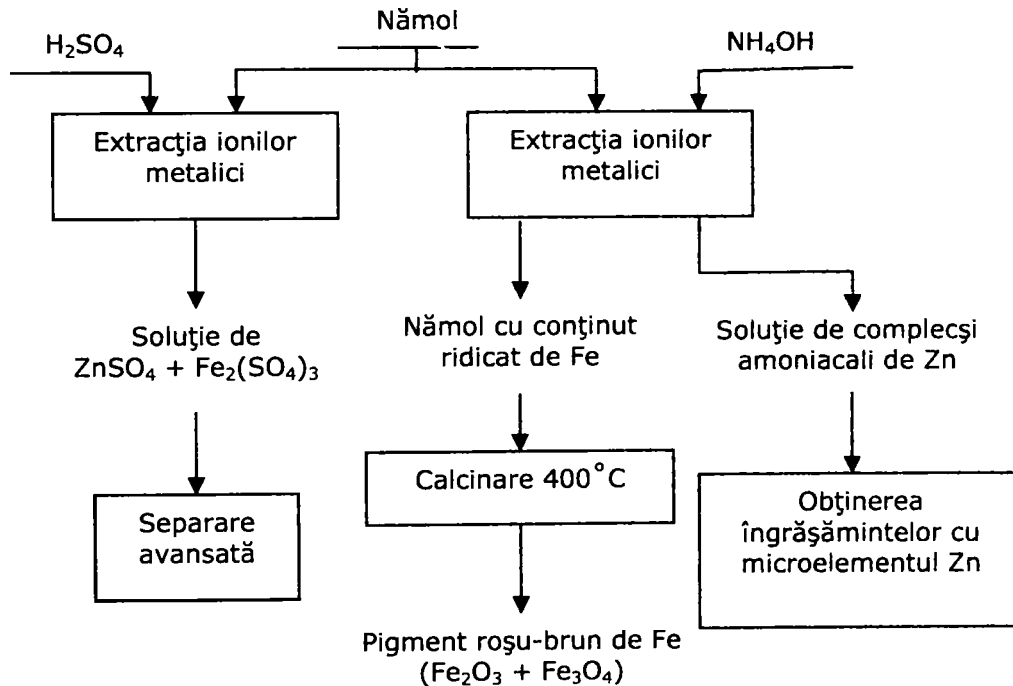


Din spectrul de difracție RX a produsului se observă că acesta conține două faze cristaline:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) [224] și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) [225].

Culoarea roșu – brun se datorează proporției mai ridicate de hematit, sugerând posibilitatea utilizării acestui oxid ca și pigment roșu – brun.

#### 4.4. PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale s-a propus următoarea schemă tehnologică de valorificare a ionilor metalici din nămol, prezentată în figura 45.



**Figura 45.** Schema tehnologică de valorificare a ionilor metalici din nămol

Din schema tehnologică se observă că ionii metalici din nămol pot fi recuperați prin extracție cu soluție de acid sulfuric sau cu soluție amoniacală. În urma extracției cu acid sulfuric rezultă o soluție de sulfat de zinc și sulfat de fier ce este trecută la faza de separare avansată în vederea obținerii a diferiților compuși cu zinc și fier. În cazul extracției cu soluție amoniacală soluția rezultată ce conține complecși amoniacali de zinc poate fi utilizată la obținerea îngrășămintelor lichide și solide cu microelementul zinc. Nămolul cu conținut ridicat de fier este calcinat la  $400^{\circ}\text{C}$ , iar în urma calcinării se obține un amestec de hematit și magnetit care poate fi utilizat sub formă de pigment roșu – brun de fier.

## 4.5. CONCLUZII

Din datele experimentale se observă că nămolul rezultat prin neutralizarea soluțiilor provenite din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării poate fi tratat în vederea extracției și valorificării ionilor metalici.

Se observă că parametri studiați influențează concentrația și gradul de extracție al ionilor metalici din nămol.

În cazul utilizării pentru extracție a soluție de acid sulfuric, concentrația și gradul de extracție al ionilor metalici crește cu creșterea timpului de agitare utilizat. Odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric crește concentrația și gradul de extracție al ionilor de zinc și fier, în schimb scade concentrația și gradul de extracție al ionilor de plumb și calciu datorită formării sulfatilor respectivi ce sunt precipitate greu solubile. Raportul L:S nu influențează în mare măsură concentrația ionilor metalici extrași, respectiv gradul de eliminare al acestora. În acest caz condițiile optime de extracție a ionilor metalici din nămol sunt:

- timp de agitare de 60 minute;
- raport L:S = 3:1;
- concentrația acidului sulfuric 50%.

Prin extracția cu acid sulfuric în condiții optime se obțin grade de extracție ridicate a ionilor de zinc și fier, iar soluția obținută după o separare ulterioară avansată poate fi utilizată în procesul de obținere a compușilor cu zinc și fier.

În cazul extracției ionilor metalici cu soluție amoniacală are loc doar extracția selectivă a ionilor de zinc. Concentrația și gradul de extracție al zincului scad cu creșterea timpului de agitare și cresc cu creșterea concentrației soluției amoniacale. Odată cu creșterea raportului L:S are loc scăderea concentrației zincului extras, respectiv creșterea gradului de extracție, însă această creștere este nesemnificativă astfel că nu se justifică utilizarea în exces a soluției amoniacale. Condițiile optime de extracție a ionilor de zinc din nămol utilizând soluție amoniacală, obținându-se un grad de extracție al zincului de 86,5% sunt:

- timpul de agitare de 5 minute;
- raport L:S = 3:1;
- concentrația soluției amoniacale de 25%.

Soluția obținută în urma extracției ce conține complecși amoniacali de zinc poate fi utilizată sub formă de îngrășământ lichid cu microelementul Zn sau poate fi utilizată la obținerea altor îngrășăminte. Nămolul rezultat după extracția ionilor de zinc cu soluție amoniacală și calcinat la 400°C poate fi utilizat sub formă de pigment roșu – brun de fier conținând hematit și magnetit.

Pe baza datelor experimentale s-a propus o schemă tehnologică de recuperare și valorificare a ionilor metalici din nămolul provenit în urma neutralizării apelor reziduale rezultate din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării.

# **CAPITOLUL 5. STUDII PRIVIND RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA IONILOR METALICI DIN CENUȘA DE ZINC**

## **5.1. INTRODUCERE**

Cenușa de zinc se formează la suprafața băilor de galvanizare și de obicei este îndepărtată manual. Ea conține un amestec de oxid de zinc și zinc metalic cu un conținut de zinc total cuprins între 70 - 96%. Majoritatea unităților de zincare termică consideră această cenușă un deșeu și singura modalitate aplicată pentru a îndepărta acest deșeu constă în depozitarea acesteia în spații special amenajate. Datorită micșorării cantității de minereuri de zinc și datorită conținutului ridicat în zinc al acestei cenuși, aceasta reprezintă o sursă secundară valoroasă de obținere a zincului [226, 227].

În acest capitol s-au efectuat studii privind posibilitățile de recuperare și valorificare a ionilor de zinc din cenușă.

## **5.2. MODUL DE LUCRU**

Cenușa de zinc rezultată a fost separată pe patru fracțiuni: I < 0,315 mm, II = 0,315 - 1,25 mm, III = 1,25 - 2 mm, IV = 2 - 6,3 mm. Cenușa separată pe fracțiuni a fost analizată în vederea stabilirii compoziției inițiale de ioni metalici. Pentru aducerea în soluție a cenușii, aceasta a fost mineralizată, o cantitate bine definită de cenușă (3g) a fost tratată cu amestec de HCl și HNO<sub>3</sub> în raport 3:1 la cald până masa de reacție a ajuns la sec [218 - 220]. Apoi proba a fost filtrată și adusă la balon de 100 de ml din care au fost analizate concentrațiile ionilor metalici. Concentrația ionilor de zinc a fost determinată prin titrare cu EDTA, iar a ionilor metalici de fier, plumb și calciu prin spectrofotometrie de absorbție atomică utilizând un spectrofotometru VARIAN SpectrAA 110 [205 - 212].

Pentru extracția ionilor de zinc din cenușă s-a utilizat cantitatea stoechiometrică necesară de cenușă într-un volum bine determinat (50 ml) de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și CH<sub>3</sub>COOH de diferite concentrații (5, 7,5, 10, 12,5, 15 și 20 %) la un timp de contact de 15 respectiv 30 minute, utilizând diferite rapoarte L:S (1:1, 1,05:1, 1,1:1, 1,15:1, 1,2:1). După scurgerea timpului de contact probele au fost filtrate, iar în soluția obținută în urma extracției concentrațiile ionilor metalici au fost determinate prin aceleași metode menționate anterior.

Pentru determinarea condițiilor optime de extracție a ionilor metalici din cenușă s-a determinat dependența concentrației ionilor metalici extrași, respectiv a gradului de extracție a acestora în funcție de timpul de contact, de concentrația acidului utilizat, de raportul L:S și de fracțiunea cenușii.

Prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul programului Table Curve 3D a permis stabilirea expresiilor matematice ale dependențelor concentrației și gradului de extracție a metalelor de parametrii studiați.

După obținerea soluțiilor în urma extracției s-a urmărit îndepărtarea ionilor de fier din acestea. Acest lucru s-a realizat prin oxidarea acestora de la Fe<sup>2+</sup> la Fe<sup>3+</sup>

prin introducerea a câtorva picături de apă oxigenată apoi pH-ul soluțiilor a fost mărit până la aproximativ 5 prin introducerea de ZnO, iar ionii de  $Fe^{3+}$  precipitați au fost îndepărtați prin filtrare.

pH-ul soluțiilor s-a determinat utilizând un pH-metru Denver 250.

Soluția de  $ZnCl_2$  obținută în urma purificării poate fi recirculată în procesul de zincare termică la obținerea soluției de flux. Soluțiile de  $ZnSO_4$ , respectiv  $Zn(CH_3COO)_2$  au fost cristalizate, în vederea obținerii sărurilor respective de zinc, la  $105^\circ C$ . Sărurile obținute au fost supuse unei studii complexe de analiză: studii chimice, studii termogravimetrice și studii de difracție de raze X.

Analiza termogravimetrică s-a realizat utilizând o balanță termogravimetrică Netzsch TG 209.

Spectrul de difracție de raze X a fost înregistrat cu un difractometru Bruker D8 Advance, radiație Cu – K  $\alpha$ .

După ce s-a determinat temperatura necesară calcinării sulfatului de zinc respectiv a acetatului de zinc pentru a obține oxidul de zinc, acestea au fost calcinate la temperaturile respective, iar oxizii de zinc obținuți au fost din nou supuși analizei chimice și analizei de difracție de raze X.

### 5.3. REZULTATE EXPERIMENTALE

#### 5.3.1. COMPOZIȚIA CENUȘII

Datele experimentale privind compoziția inițială a cenușii separată în cele 4 fracțiuni sunt prezentate în tabelul 40.

**Tabelul 40.** Compoziția inițială a cenușii

Fracțiunea	Concentrația ionilor metalici [%]			
	Zn	Fe	Ca	Pb
I	78,0	0,51	0,07	1,25
II	85,8	0,51	0,08	2,38
III	86,2	0,52	0,10	2,27
IV	89,4	0,53	0,13	2,04

Compoziția cenușii este asemănătoare la toate cele 4 fracțiuni, existând doar o creștere nesemnificativă a concentrației ionilor de zinc odată cu creșterea dimensiunilor particulelor cenușii.

#### 5.3.2. EXTRACȚIA CU HCl [228]

##### 5.3.2.1. Influența concentrației acidului

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de concentrația HCl utilizat și în funcție de fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 minute sunt prezentate în tabelele 41 – 44 și figurile 46 – 49.

**Tabelul 41.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Zn <sup>2+</sup> extras [g/L]					
I	38,4	57,2	84,2	104	130	180
II	35,1	53,3	78,4	100	126	171
III	29,3	48,8	75,1	98,0	125	165
IV	24,5	33,7	61,4	80,5	105	158

**Tabelul 42.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

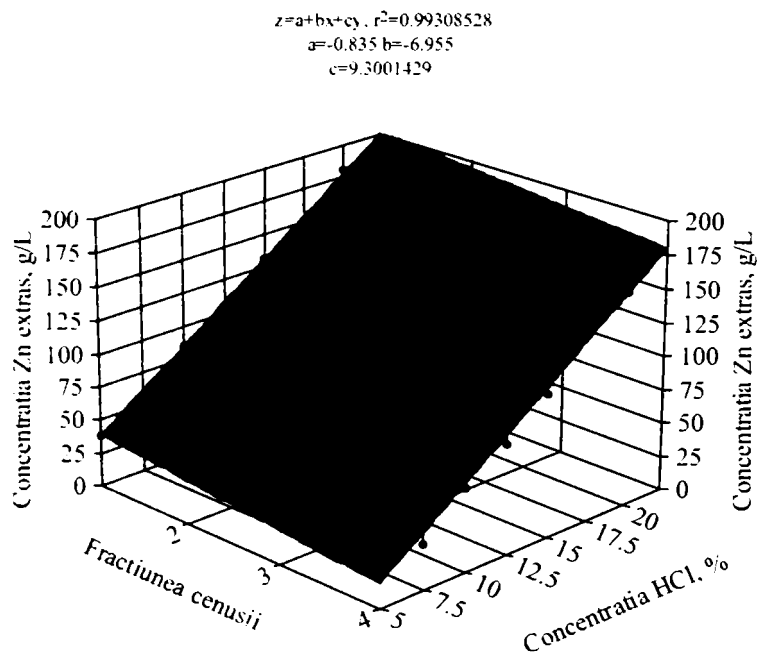
Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Fe <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	172	289	471	601	766	1069
II	154	272	417	533	678	928
III	98,1	204	327	450	591	826
IV	97,2	142	276	365	503	685

**Tabelul 43.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

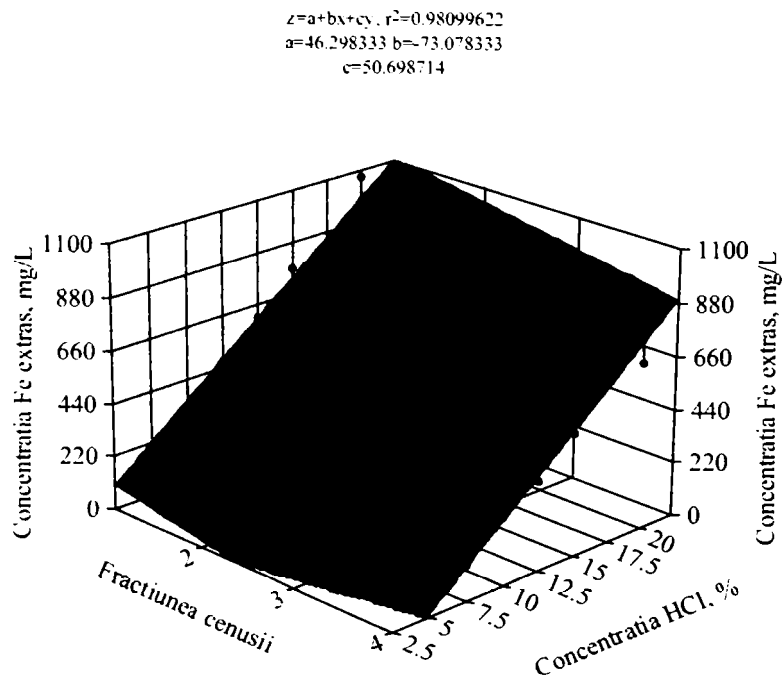
Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Pb <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	36,5	38,5	44,5	48,3	55,8	69,2
II	21,9	24,4	26,7	29,5	37,6	49,5
III	10,3	19,7	21,2	26,4	28,0	40,3
IV	9,20	14,7	19,5	20,9	24,4	28,5

**Tabelul 44.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

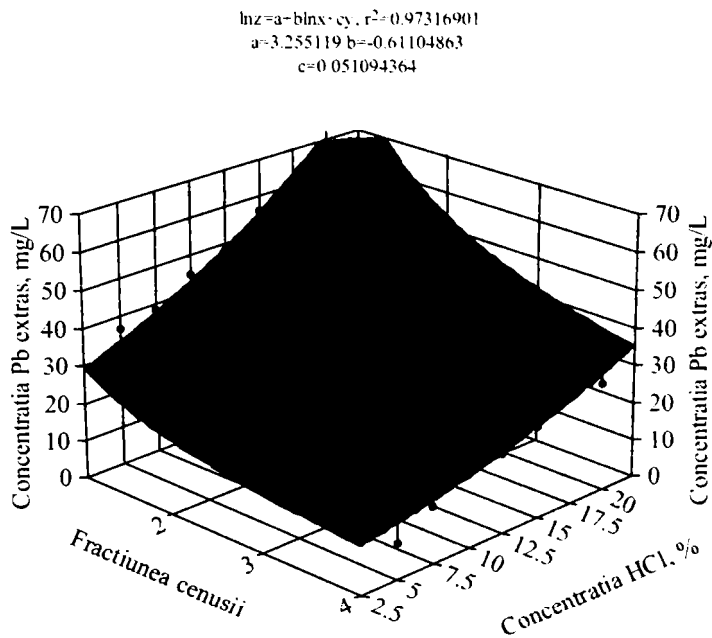
Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Ca <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	11,7	18,1	29,5	38,7	48,7	69,6
II	9,22	16,5	24,9	33,4	45,5	62,8
III	9,77	15,1	22,6	28,8	37,1	50,8
IV	7,94	12,0	17,9	22,9	28,9	41,1



**Figura 46.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min



**Figura 47.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

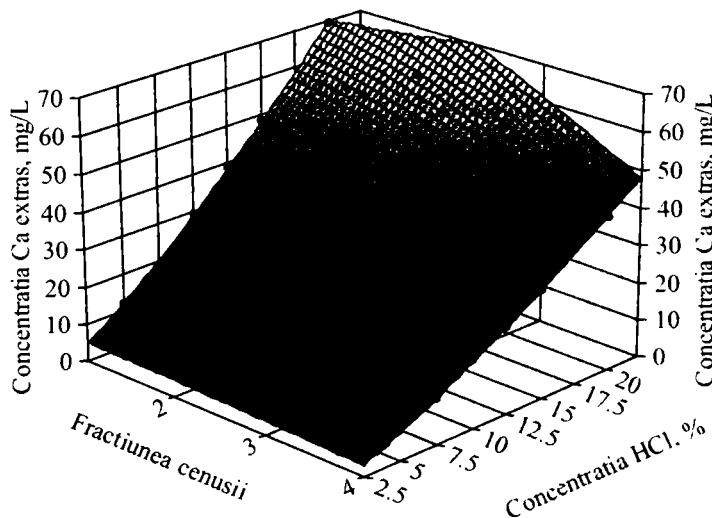


**Figura 48.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a + b x^2 + c \ln y, r^2 = 0.99673545$$

$$a = 0.46189267 \quad b = -0.034800907$$

$$c = 1.2738341$$



**Figura 49.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Concentrația ionilor metalici extrași scade cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii și crește cu creșterea concentrației HCl utilizat.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația HCl la un timp de contact de 15 minute sunt prezentate în tabelele 45 – 48 și figurile 50 – 53.

**Tabelul 45.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Zn <sup>2+</sup> [%]					
I	84,1	89,1	90,5	91,2	92,3	94,4
II	69,6	75,3	76,4	79,4	80,9	81,4
III	55,0	65,0	69,3	73,2	76,2	74,4
IV	45,5	44,5	56,0	59,5	63,3	70,2

**Tabelul 46.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Fe <sup>2+</sup> [%]					
I	58,2	69,3	77,9	80,4	83,1	86,0
II	51,7	64,5	68,3	70,7	73,0	75,0
III	30,5	45,2	50,0	55,7	59,3	61,4
IV	26,0	30,5	36,2	38,8	43,3	43,7

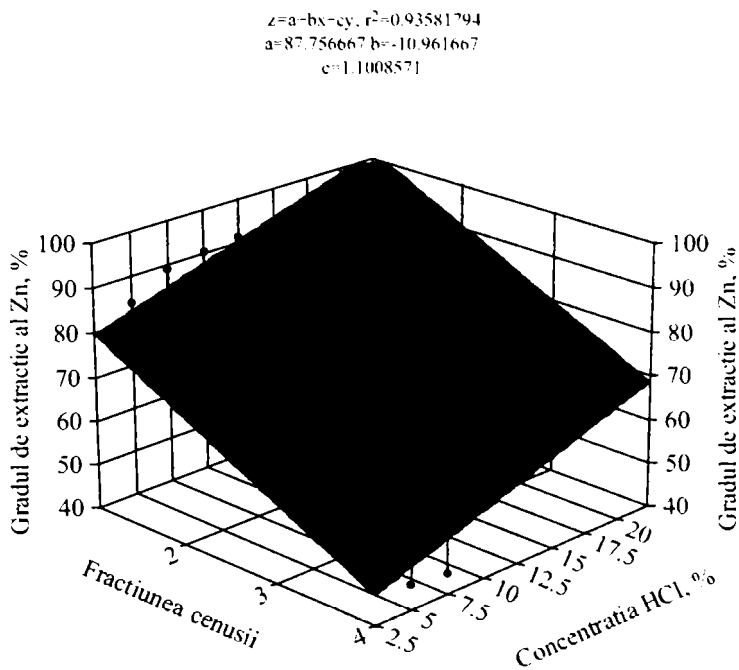
**Tabelul 47.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]					
I	4,99	3,74	2,99	2,63	2,46	2,27
II	1,58	1,25	0,94	0,84	0,87	0,85
III	0,73	0,99	0,74	0,75	0,79	0,69
IV	0,64	0,74	0,67	0,58	0,55	0,48

**Tabelul 48.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Ca <sup>2+</sup> [%]					
I	29,2	32,2	36,2	38,4	39,4	41,6
II	20,2	25,7	26,8	29,1	32,2	32,9
III	16,2	17,8	18,4	19,0	19,6	20,2
IV	8,82	9,42	9,73	10,0	10,3	10,8



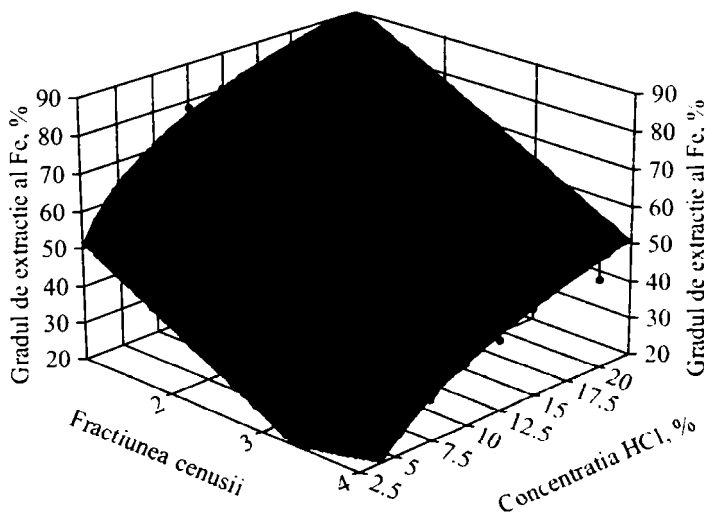


**Figura 50.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$z = a - bx - cny, r^2 = 0.96880431$$

$$a = 48.250982 \quad b = -13.505$$

$$c = 18.206848$$

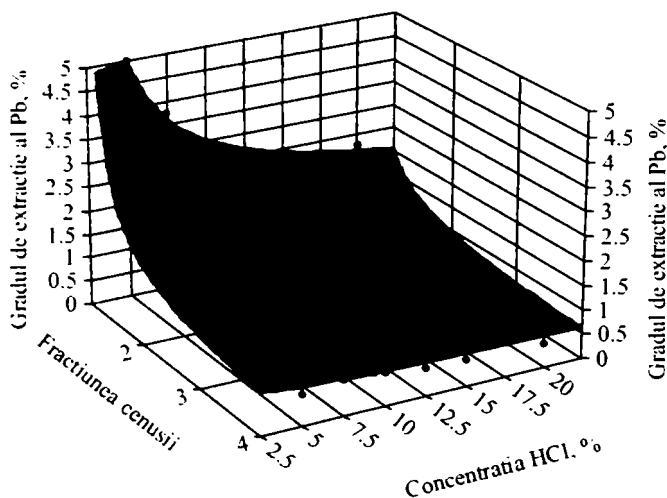


**Figura 51.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$z = a - b \ln x - c \ln y, r^2 = 0.98821364$$

$$a = 0.10496231 \quad b = 0.79660387$$

$$c = 0.18850258$$

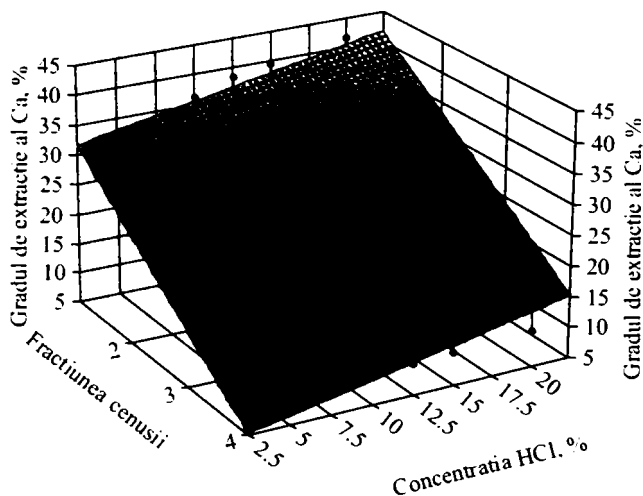


**Figura 52.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.96752543$$

$$a = 39.247833 \quad b = 8.8248333$$

$$c = 0.50611429$$



**Figura 53.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Din datele experimentale se observă că gradele de extracție a ionilor de zinc, fier și calciu scad cu creșterea dimensiunii particulelor și cresc cu creșterea concentrației HCl. Se atinge un grad de extracție al zincului de 94 %. Gradul de

extracție al plumbului scade, atât cu creșterea dimensiunii particulelor, cât și cu creșterea concentrației HCl, iar gradele de extracție atinse sunt < 5%.

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația HCl la timpul de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 49 – 52 și figurile 54 – 57.

**Tabelul 49.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Zn <sup>2+</sup> extras [g/L]					
I	43,6	62,4	91,8	113	140	191
II	42,3	61,8	91,3	112	140	189
III	41,0	59,8	90,7	112	139	188
IV	37,8	59,6	89,1	112	138	180

**Tabelul 50.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

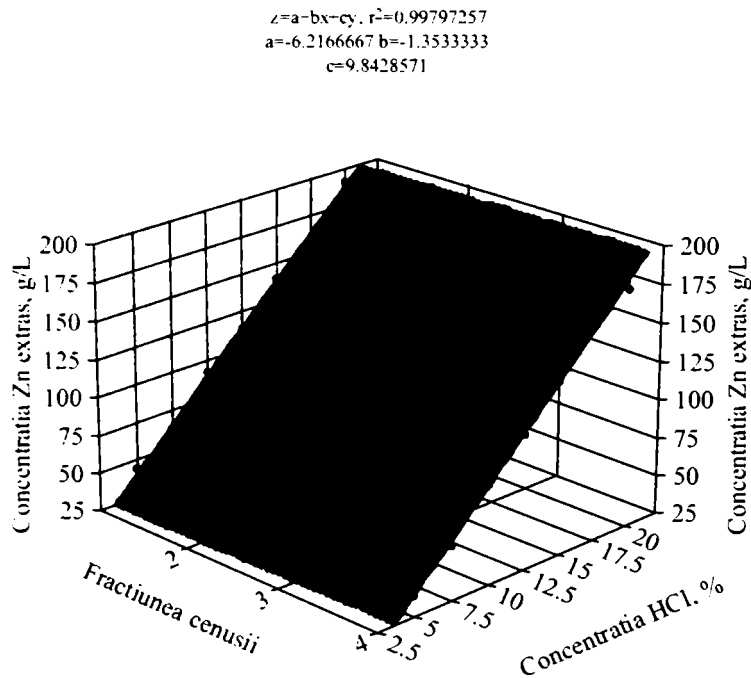
Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Fe <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	210	336	517	644	805	1106
II	193	297	443	548	708	976
III	164	243	357	508	649	885
IV	126	183	328	412	536	731

**Tabelul 51.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Pb <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	40,7	45,7	47,3	59,4	64,6	73,0
II	24,3	28,5	30,0	31,1	40,2	51,5
III	12,3	21,3	22,9	28,9	35,6	42,9
IV	11,7	15,5	20,5	23,0	25,1	29,8

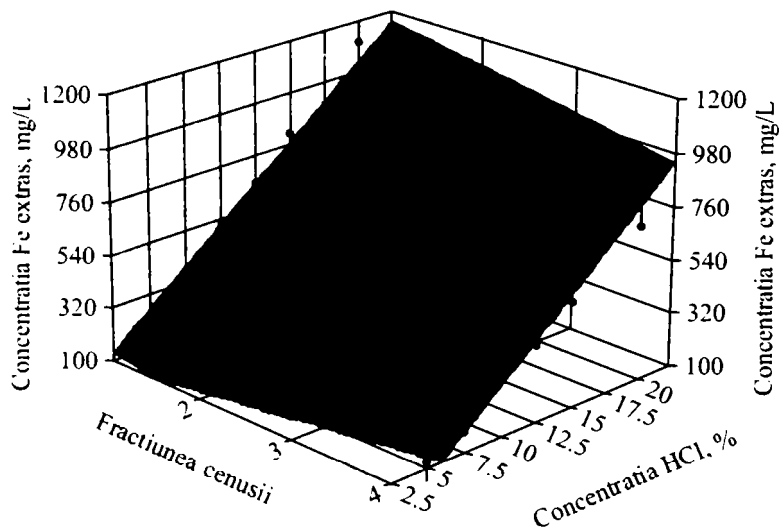
**Tabelul 52.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5 %	7,5 %	10 %	12,5 %	15 %	20 %
	Concentrația Ca <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	15,6	23,1	35,0	47,9	59,4	80,3
II	14,0	19,7	29,1	38,9	48,2	65,2
III	10,4	16,0	24,4	31,1	39,2	53,5
IV	9,28	13,4	19,6	24,8	31,4	48,4

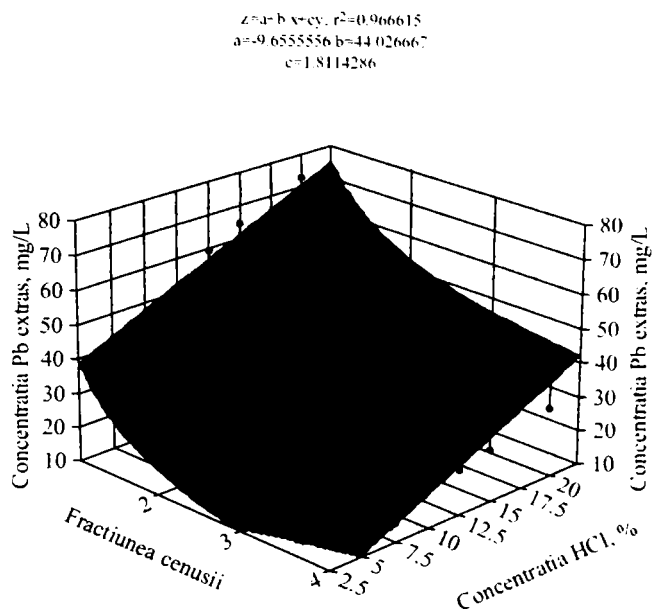


**Figura 54.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

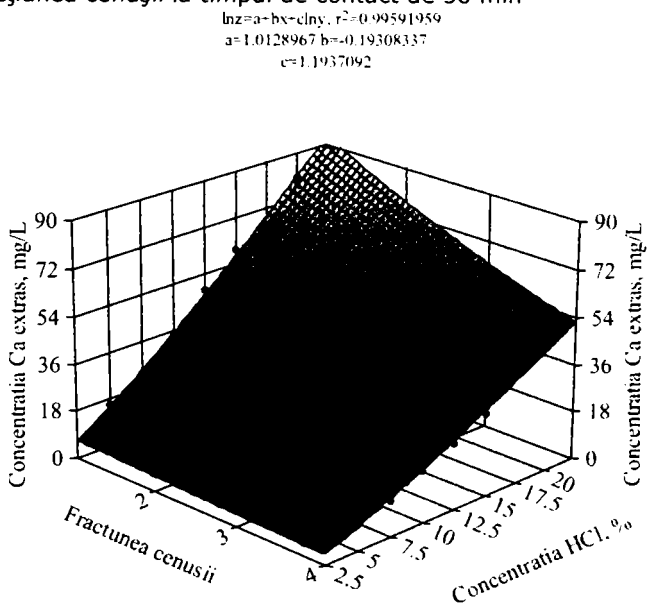
$$z=a-bx-cy, r^2=0.98144144$$
$$a=77.728333 \quad b=-71.073333$$
$$c=51.076143$$



**Figura 55.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min



**Figura 56.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min



**Figura 57.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea concentrației HCl are loc creșterea concentrației ionilor metalici extrași, iar cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii are loc scăderea concentrației ionilor metalici extrași.

Datele experimentale privind dependența gradelor de extracție a ionilor metalici în funcție de fracțiunea cenușii și în funcție de concentrația HCl la timpul de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 53 – 56 și figurile 58 – 61.

**Tabelul 53.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Zn <sup>2+</sup> [%]					
I	95,5	97,2	98,7	98,7	98,8	99,9
II	83,8	87,2	88,9	89,0	89,4	89,7
III	78,2	79,7	83,6	84,1	84,0	84,2
IV	70,2	78,6	81,3	82,9	82,6	80,1

**Tabelul 54.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

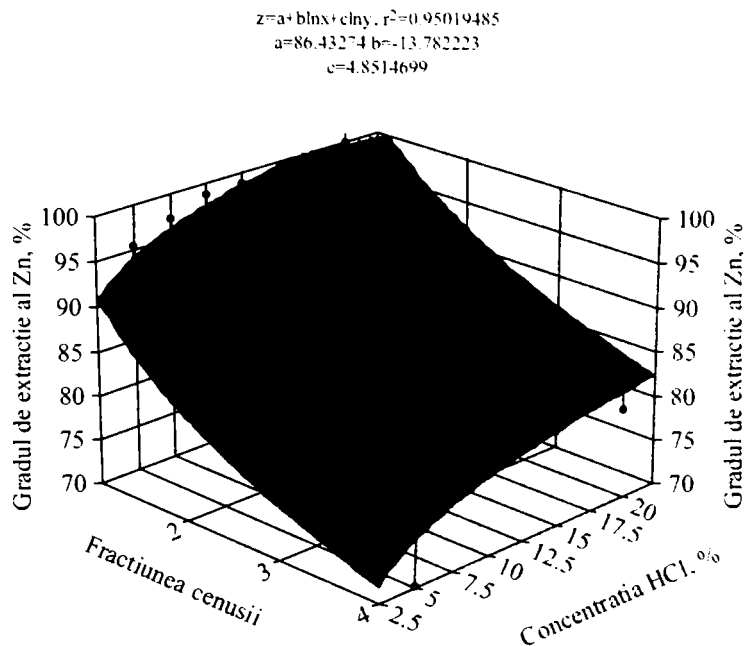
Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Fe <sup>2+</sup> [%]					
I	70,7	80,2	85,3	86,1	87,4	89,0
II	64,5	70,4	72,5	72,6	76,1	77,8
III	50,9	53,8	54,4	62,3	65,1	65,7
IV	33,7	39,1	43,0	43,8	46,1	46,6

**Tabelul 55.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

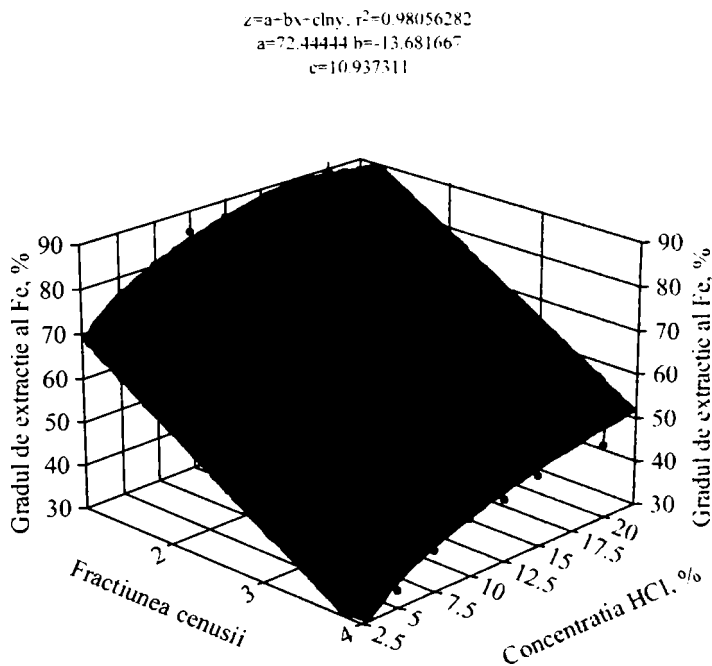
Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]					
I	5,57	4,44	3,17	3,23	2,85	2,38
II	1,75	1,46	1,06	0,89	0,93	0,89
III	0,88	1,08	0,80	0,82	0,82	0,73
IV	0,82	0,77	0,70	0,64	0,63	0,50

**Tabelul 56.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația HCl [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Ca <sup>2+</sup> [%]					
I	39,1	41,1	43,1	47,6	47,9	48,0
II	30,6	30,6	31,3	33,9	34,1	34,2
III	17,3	18,8	19,9	20,5	21,0	21,2
IV	10,3	10,5	10,6	10,9	11,2	12,7



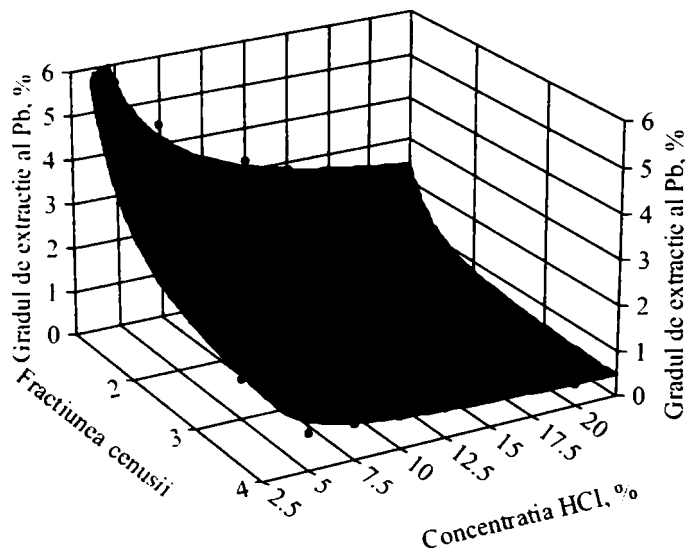
**Figura 58.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min



**Figura 59.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$\ln z = a + b x + c y^{0.5}, r^2 = 0.98622394$$

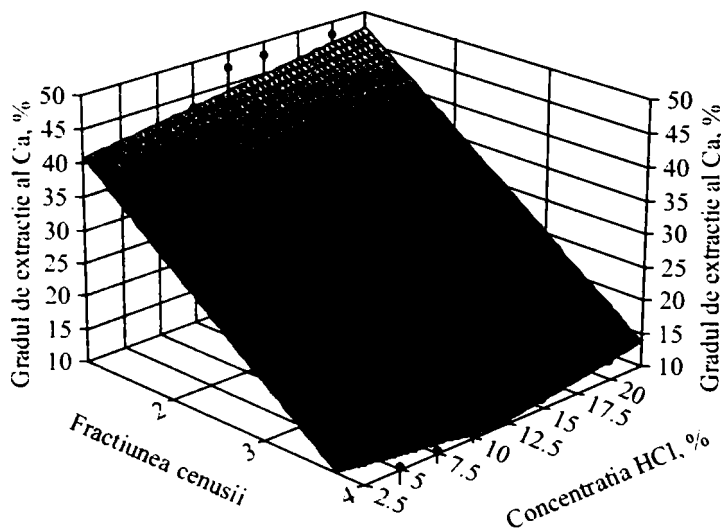
a = -2.0643492 b = 2.2187617  
c = 3.4922095



**Figura 60.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.98427354$$

a = 51.216667 b = -11.296667  
c = 0.33928571



**Figura 61.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația HCl și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min



Din datele experimentale se observă că și la un timp de contact de 30 minute dintre cenușă și soluția de acid, gradul de extracție al ionilor de zinc, fier și calciu cresc cu creșterea concentrației acidului și scad cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii. Gradul de extracție al ionilor metalici scade cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii deoarece în cazul fracțiunii mai fine suprafața de contact este mai mare. Gradul de extracție al plumbului scade, atât cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii, cât și cu creșterea concentrației HCl. Se observă că în cazul unui timp de contact de 30 minute s-au obținut concentrații ale ionilor metalici extrași, respectiv grade de extracție ale acestora mai mari decât la un timp de 15 minute, astfel considerăm timpul optim de contact dintre cenușă și soluția de acid cea de 30 minute, iar concentrația optimă a acidului clorhidric cea de 20 %. În aceste condiții se reușeste extracția totală a ionilor de zinc din soluție.

### 5.3.2.2. Influența raportului L:S

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de fracțiunea cenușii și de raportul L:S în cazul utilizării pentru extracție a soluție 20% HCl la un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 57 – 60 și figurile 62 – 65.

**Tabelul 57.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația Zn <sup>2+</sup> extras [g/L]				
I	191	182	174	166	159
II	189	180	172	164	154
III	188	176	170	163	155
IV	180	170	164	158	149

**Tabelul 58.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația Fe <sup>2+</sup> extras [mg/L]				
I	1106	1032	1007	964	923
II	976	932	891	853	818
III	885	840	806	772	741
IV	731	699	667	639	612

**Tabelul 59.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația Pb <sup>2+</sup> extras [mg/L]				
I	73,0	69,9	67,0	63,6	61,5
II	51,5	55,4	50,7	49,0	48,9
III	42,9	50,4	48,6	47,0	45,5
IV	29,8	29,1	28,4	27,6	27,0

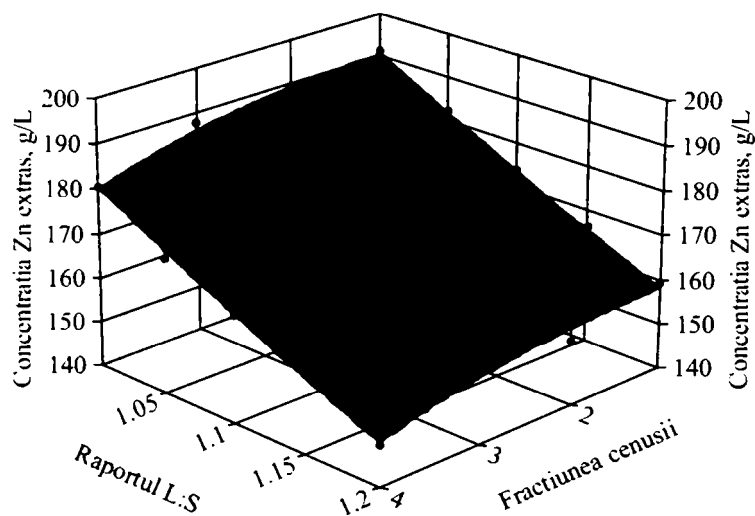
**Tabelul 60.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	<b>Concentrația Ca<sup>2+</sup> extras [mg/L]</b>				
I	80,3	78,0	74,6	71,2	68,4
II	65,2	64,0	61,5	58,1	56,6
III	53,5	51,0	49,5	49,3	47,5
IV	48,3	46,1	44,9	43,5	42,2

$$lnz = a - bv^3 - cy, \quad r^2 = 0.99249552$$

$$a = 6.182667 \quad b = -0.00089048162$$

$$c = -0.93221001$$

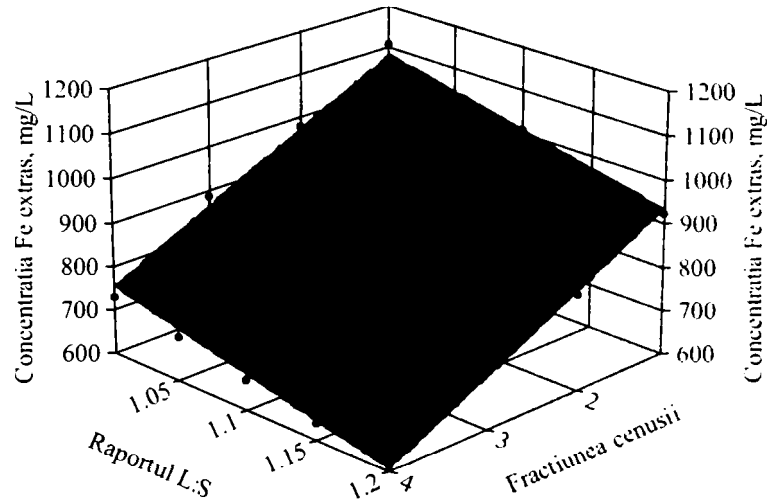


**Figura 62.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.9885255$$

$$a = 1932.855 \quad b = -109.586$$

$$c = -740.25$$

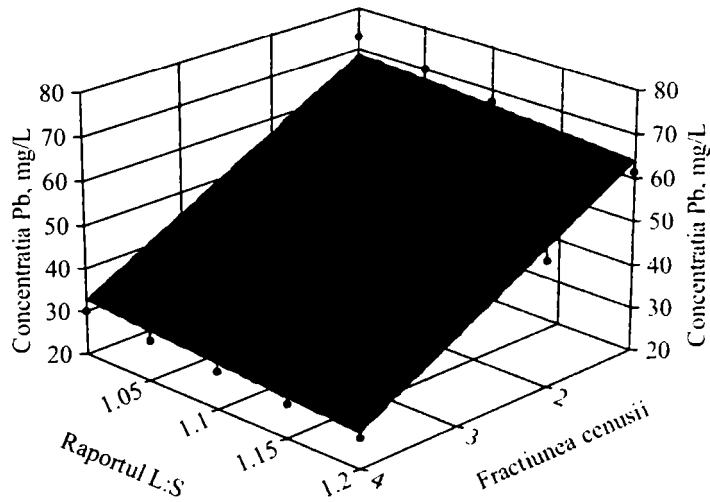


**Figura 63.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

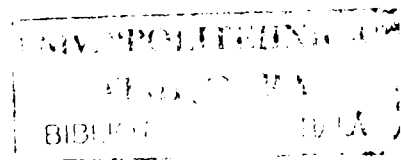
$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.92984402$$

$$a = 103.77 \quad b = -12.008$$

$$c = -23.1$$



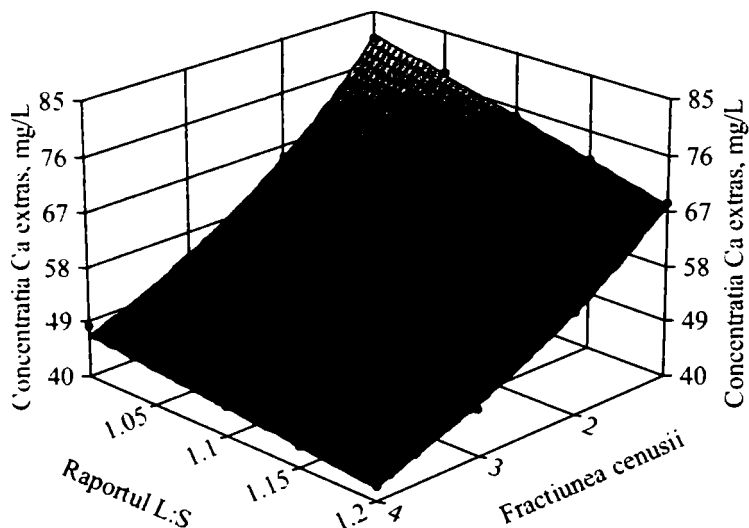
**Figura 64.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min



$$z = a - bx - cy^3, r^2 = 0,99486521$$

$$a = 0,0061078582 \quad b = 0,0030278916$$

$$c = 0,0032220258$$



**Figura 65.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că la un timp de contact de 30 minute concentrația ionilor metalici extrași din cenușa de zinc cu soluție de 20 % HCl scade cu creșterea raportului L:S și cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de raportul L:S și fracțiunea cenușii în cazul utilizării pentru extracție a soluției 20 % HCl și un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 61 – 64 și figurile 66 – 69.

**Tabelul 61.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
Gradul de extracție al Zn <sup>2+</sup> [%]					
I	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
II	89,6	89,7	89,7	89,7	89,8
III	84,2	83,1	84,2	84,2	83,6
IV	80,1	79,4	80,1	80,0	79,4

**Tabelul 62.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

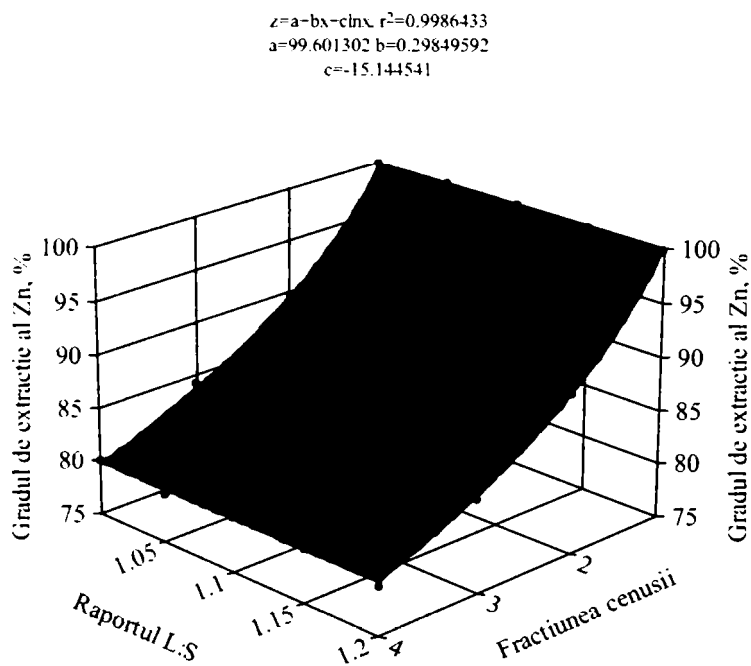
Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Fe <sup>2+</sup> [%]				
I	88,9	87,2	89,1	89,1	89,1
II	77,8	78,0	78,1	78,2	78,3
III	65,7	65,5	65,8	65,9	66,0
IV	46,6	46,8	46,8	46,9	46,9

**Tabelul 63.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

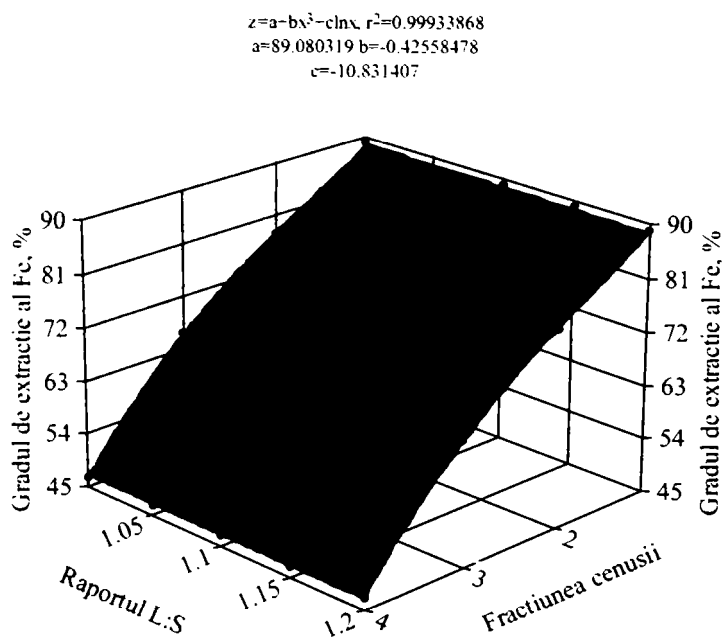
Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]				
I	2,38	2,10	2,41	2,39	2,41
II	0,89	1,00	0,96	0,97	1,01
III	0,73	0,90	0,91	0,92	0,93
IV	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54

**Tabelul 64.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Ca <sup>2+</sup> [%]				
I	48,0	48,9	49,1	49,0	49,1
II	34,2	35,2	35,4	35,0	35,5
III	21,2	21,2	21,6	22,5	22,6
IV	12,7	12,8	13,0	13,2	13,3



**Figura 66.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

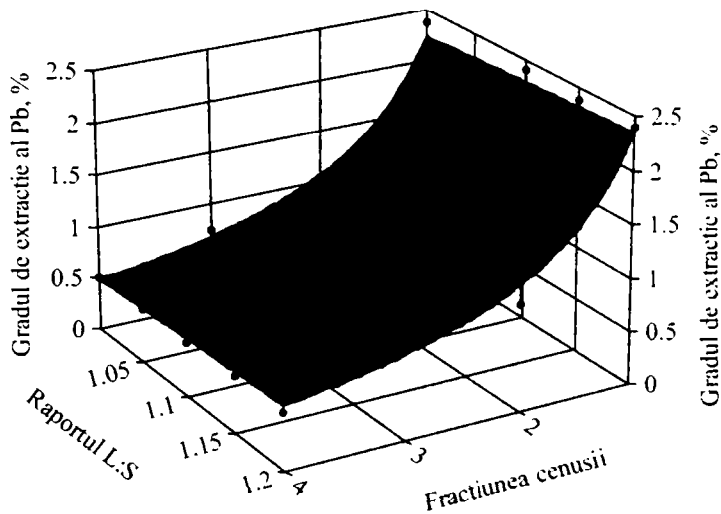


**Figura 67.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \cdot x - c \cdot y, \quad r^2 = 0.96696909$$

$$a = 0.54661619 \quad b = 2.3474462$$

$$c = -0.65041215$$

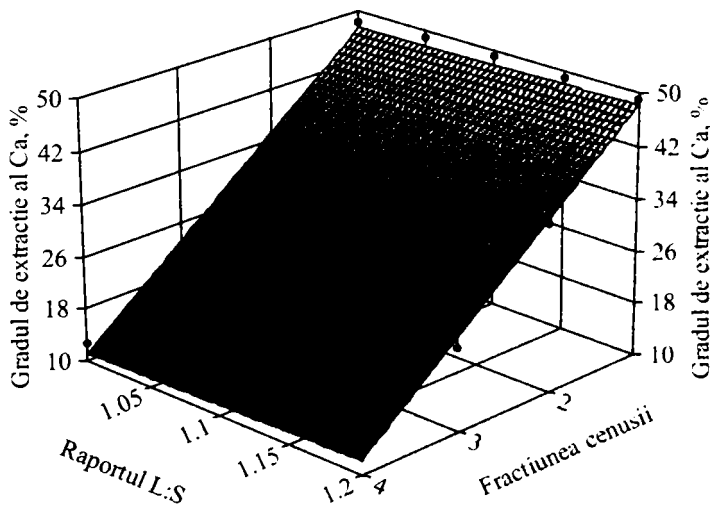


**Figura 68.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \cdot x - c \cdot y, \quad r^2 = 0.99030272$$

$$a = 54.13 \quad b = -12.07$$

$$c = 5.2$$



**Figura 69.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând HCl 20% la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că raportul L:S nu influențează gradul de extracție al ionilor metalici, astfel nu se justifică utilizarea în exces a soluției de HCl, raportul optim L:S fiind cel de 1:1. Odată cu creșterea dimensiunilor particulelor cenușii are loc scăderea gradului de extracție al ionilor metalici, fracțiunea optimă a cenușii este cea fină < 0,315 mm, în acest caz suprafața de contact fiind mai mare și gradul de extracție al ionilor metalici este mai mare.

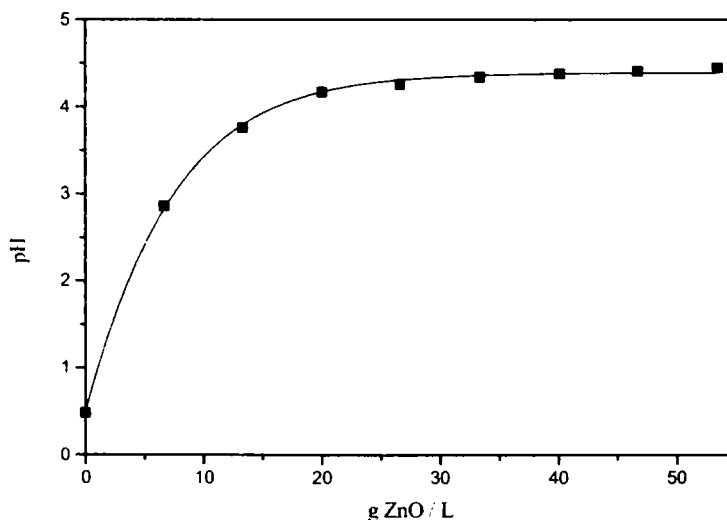
### 5.3.2.3. Purificarea soluției obținute

Soluția de clorură de zinc obținută în condiții optime a fost tratată cu apă oxigenată pentru oxidarea ionilor de fier de la  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$  apoi cu ZnO pentru mărirea pH-ului soluției astfel încât ionii de  $Fe^{3+}$  să precipite și să fie îndepărtați prin filtrare.

Datele experimentale privind variația pH-ului soluției în funcție de cantitatea de ZnO introdusă sunt prezentate în tabelul 65 și figura 70.

**Tabelul 65.** Dependența pH-ului soluției de cantitatea de ZnO introdusă

Nr.crt.	g ZnO / L soluție	pH
1.	0	0,48
2.	6,67	2,86
3.	13,3	3,76
4.	20	4,17
5.	26,6	4,26
6.	33,3	4,34
7.	40	4,38
8.	46,6	4,41
9.	53,3	4,45



**Figura 70.** Dependența pH-ului soluției de cantitatea ZnO introdusă



Din datele experimentale se observă că pH-ul masei de reacție crește o dată cu creșterea cantității de ZnO introdusă, creșterea este bruscă până la introducerea unei cantități de 20 g ZnO /L soluție, după care pH-ul soluției prezintă o creștere lentă.

După precipitare ionii de  $Fe^{3+}$  au fost separați prin filtrare, concentrația reziduală de fier fiind 0,60 mg/L, gradul de separare fiind de 99,95%. Soluția de clorură de zinc obținută în aceste condiții cu un conținut de aproximativ 200 g/L  $Zn^{2+}$  este reintrodusă în proces la obținerea soluției de flux.

### 5.3.3. EXTRACȚIA CU $H_2SO_4$ [229, 230]

#### 5.3.3.1. Influența concentrației acidului

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  utilizat și în funcție de fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 minute sunt prezentate în tabelele 66 – 69 și figurile 71 – 74.

**Tabelul 66.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $Zn^{2+}$ extras [g/L]					
I	16,9	25,4	52,7	69,6	87,0	125
II	13,0	24,1	48,8	65,7	82,5	122
III	11,1	18,2	33,8	56,6	77,7	120
IV	6,50	15,0	27,6	46,2	64,5	102

**Tabelul 67.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $Fe^{2+}$ extras [mg/L]					
I	64,9	110	214	434	538	750
II	34,4	73,4	137	340	424	600
III	24,8	37,8	125	305	379	567
IV	9,47	33,2	63,9	120	151	221

**Tabelul 68.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Pb <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	6,12	6,00	5,13	4,20	3,94	3,10
II	6,00	5,70	4,99	4,01	3,61	2,89
III	5,98	5,70	4,89	4,01	3,03	2,14
IV	5,12	5,30	4,82	3,90	2,75	1,58

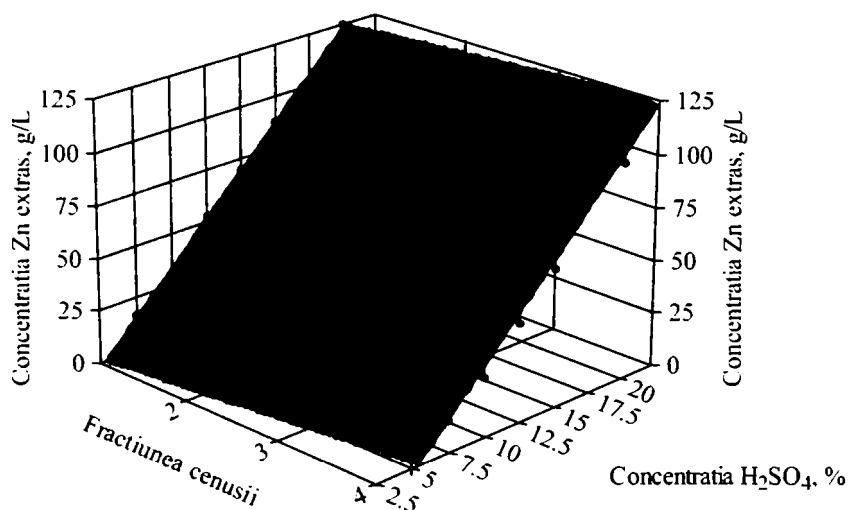
**Tabelul 69.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația Ca <sup>2+</sup> extras [mg/L]					
I	10,2	9,51	7,83	7,54	7,06	6,83
II	8,25	9,42	7,67	6,68	6,41	5,79
III	8,12	6,80	6,09	5,39	5,24	4,68
IV	6,46	6,32	5,72	4,40	4,12	3,65

$$z = a - bx - cy, \quad r^2 = 0,98448838$$

$$a = -13,585 \quad b = -6,39$$

$$c = 7,218$$

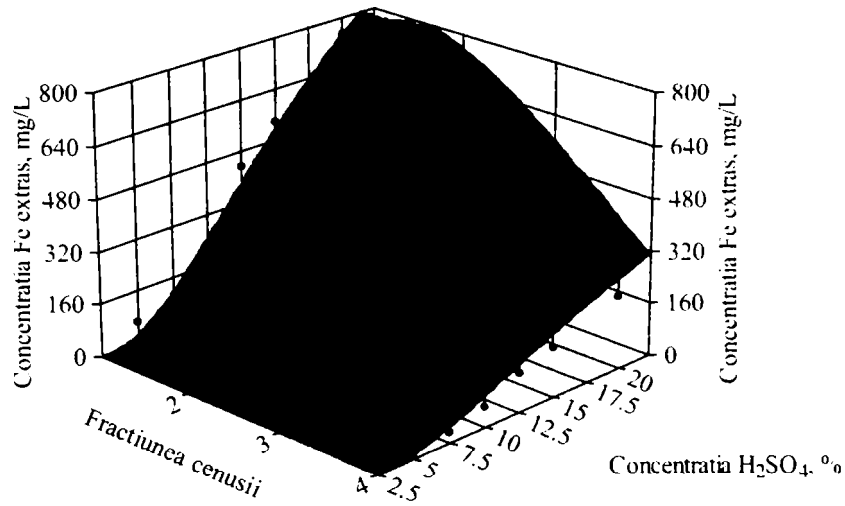


**Figura 71.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a - bx^3 - cy, \quad r^2 = 0.96331621$$

$$a = 7.7281069 \quad b = -0.015975723$$

$$c = -21.830134$$

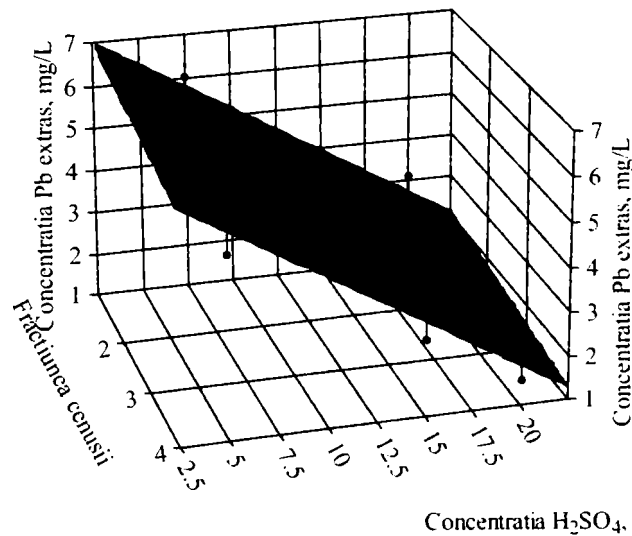


**Figura 72.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$z = a - bx - cy, \quad r^2 = 0.95017895$$

$$a = 7.9321667 \quad b = -0.27516667$$

$$c = -0.24625714$$

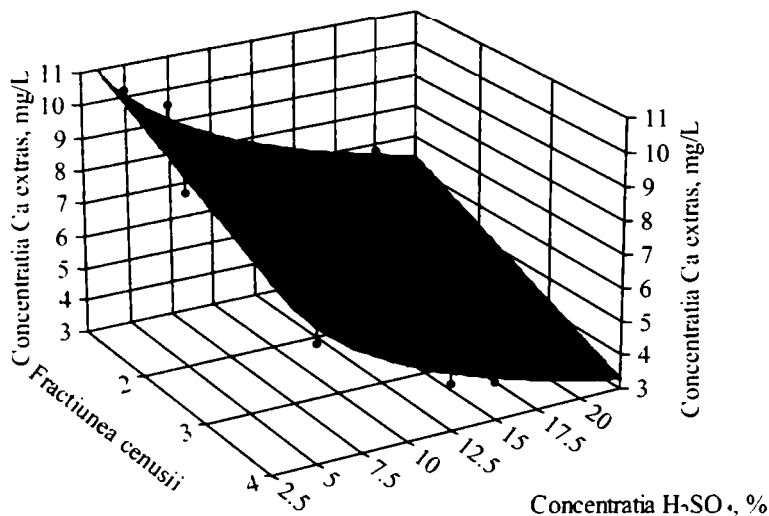


**Figura 73.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$z = a - bx - c \ln y, \quad r^2 = 0.93508496$$

$$a = 15.044414 \quad b = -1.0466667$$

$$c = -2.4385714$$



**Figura 74.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea dimensiunilor particulelor cenușii, datorită scăderii suprafeței de contact, scade concentrația ionilor metalici extrași. Odată cu creșterea concentrației  $H_2SO_4$  are loc creșterea concentrației ionilor metalici de zinc și fier, precum și scăderea concentrațiilor ionilor de plumb și calciu. Aceasta se datorează faptului că se formează sulfatul de plumb și calciu, precipitate greu solubile.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația  $H_2SO_4$  la un timp de contact de 15 minute sunt prezentate în tabelele 70 – 73 și figurile 75 – 78.

**Tabelul 70.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	<b>Gradul de extracție al <math>Zn^{2+}</math> [%]</b>					
I	50,2	50,3	75,7	79,8	81,4	84,6
II	35,6	43,8	64,3	69,1	70,1	75,4
III	28,2	31,0	41,6	55,6	62,4	70,3
IV	14,1	21,6	28,8	38,5	51,3	58,5

**Tabelul 71.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Fe <sup>2+</sup> [%]					
I	29,7	33,4	47,3	76,4	77,4	78,3
II	15,6	22,2	30,0	59,5	60,3	62,1
III	10,5	10,6	25,6	49,6	50,4	54,7
IV	3,47	8,10	11,9	16,7	17,2	18,3

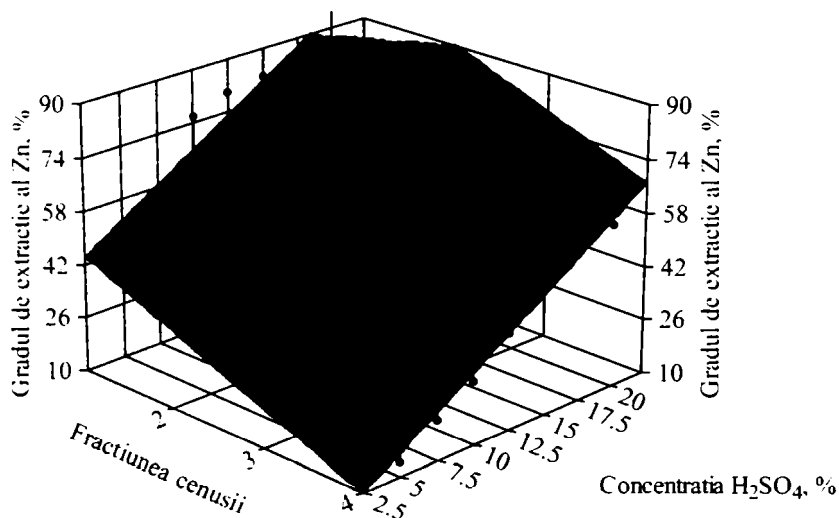
**Tabelul 72.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]					
	5 %	7,5 %	10 %	12,5 %	15 %	20 %
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]					
I	1,14	0,74	0,46	0,30	0,23	0,13
II	0,59	0,37	0,24	0,15	0,11	0,06
III	0,58	0,36	0,23	0,14	0,09	0,05
IV	0,49	0,33	0,22	0,14	0,08	0,03

**Tabelul 73.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

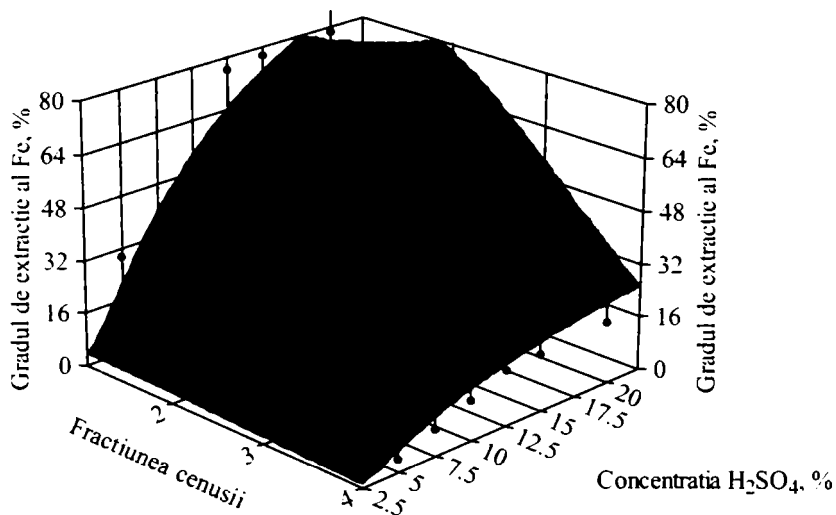
Fracțiunea cenușii	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al Ca <sup>2+</sup> [%]					
I	35,0	21,7	12,9	9,91	7,59	5,33
II	24,5	18,7	11,0	7,66	6,01	3,93
III	18,4	10,2	6,63	4,68	3,72	2,41
IV	9,70	6,32	4,14	2,54	1,94	1,25

$$z = a - bx - cy, r^2 = 0.92676055$$
$$a = 48.913333 \quad b = -11.613333$$
$$c = 2.8752857$$



**Figura 75.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$lnz = a - bx^3 - cy, r^2 = 0.89089102$$
$$a = 4.9103768 \quad b = -0.019848062$$
$$c = -9.0166808$$

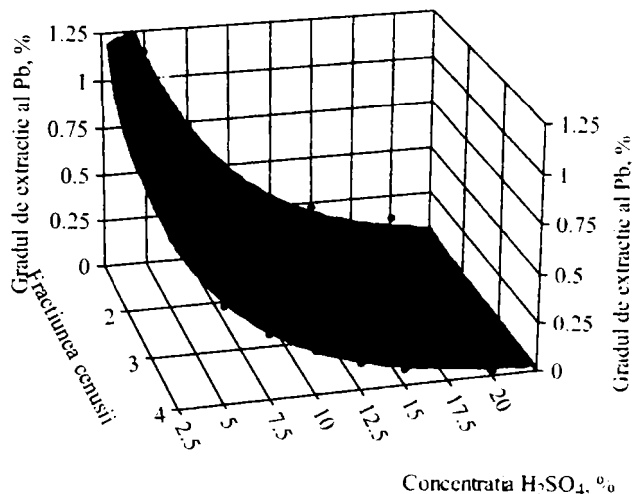


**Figura 76.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a - b x^2 - c y, \quad r^2 = 0.99503649$$

$$a = 0.12867591 \quad b = 0.84758683$$

$$c = -0.17010548$$

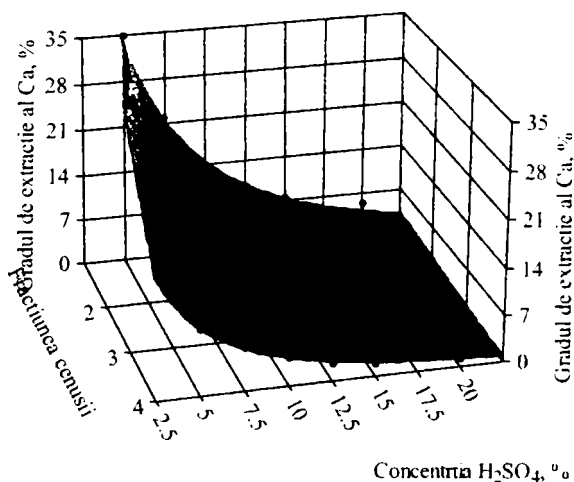


**Figura 77.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a - b x^2 - c y^0.5, \quad r^2 = 0.98991374$$

$$a = 5.68935 \quad b = -0.084521466$$

$$c = -0.92536237$$



**Figura 78.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea dimensiunilor particulelor cenușii are loc scăderea gradului de extracție al ionilor metalici. Odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric are loc creșterea gradului de extracție al ionilor de zinc și fier și scăderea gradului de extracție al ionilor de calciu și plumb.

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația  $H_2SO_4$  la timpul de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 74 - 77 și figurile 79 - 82.

**Tabelul 74.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $Zn^{2+}$ extras [g/L]					
I	25,4	40,3	61,8	79,3	98,8	147
II	21,5	39,0	60,5	79,0	97,5	145
III	16,3	31,2	53,3	74,8	96,2	140
IV	11,1	29,3	46,8	66,3	93,0	138

**Tabelul 75.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $Fe^{2+}$ extras [mg/L]					
I	148	251	351	452	563	817
II	115	218	318	405	502	689
III	95,4	117	215	348	434	685
IV	68,2	92,7	191	286	361	609

**Tabelul 76.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $Pb^{2+}$ extras [mg/L]					
I	7,50	6,20	5,34	5,28	4,38	3,38
II	6,40	5,93	5,24	4,75	3,97	3,11
III	6,20	5,84	5,06	4,60	3,72	2,69
IV	5,66	5,66	4,92	4,31	3,60	2,43

**Tabelul 77.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

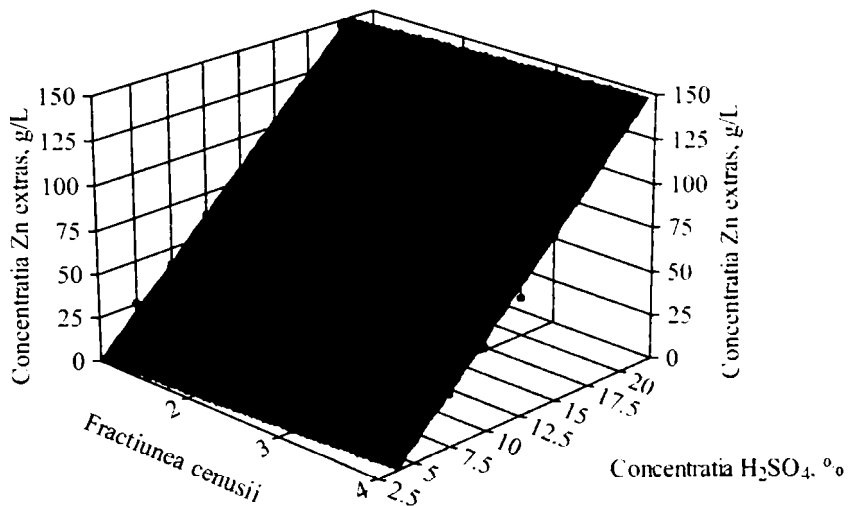
Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $Ca^{2+}$ extras [mg/L]					
I	15,8	14,6	13,3	12,0	11,8	10,6
II	14,7	13,5	12,0	11,8	11,3	9,89
III	13,3	13,3	11,9	10,4	10,2	9,05
IV	12,8	12,7	10,6	9,53	9,05	8,71



$$z = a + bx + cy, r^2 = 0.99505204$$

$$a = -16.536667 \quad b = -3.8983333$$

$$c = 8.2945714$$

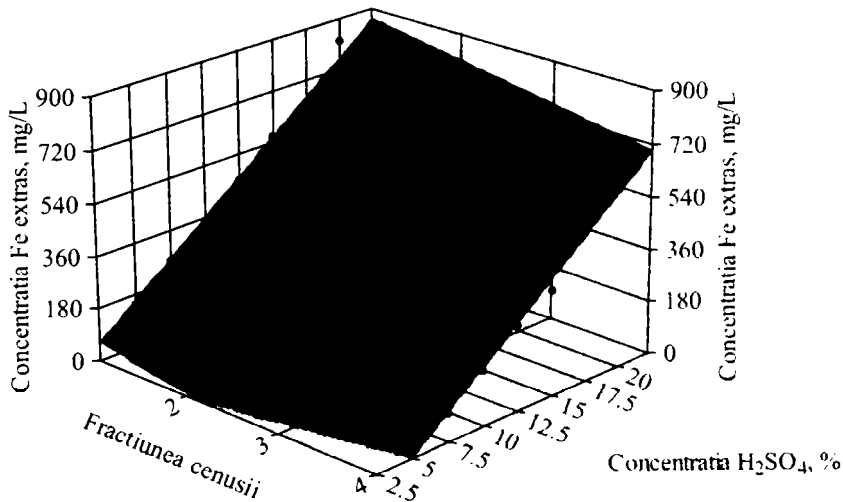


**Figura 79.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a + bx + cy, r^2 = 0.98378462$$

$$a = 17.183333 \quad b = -54.543333$$

$$c = 39.965$$

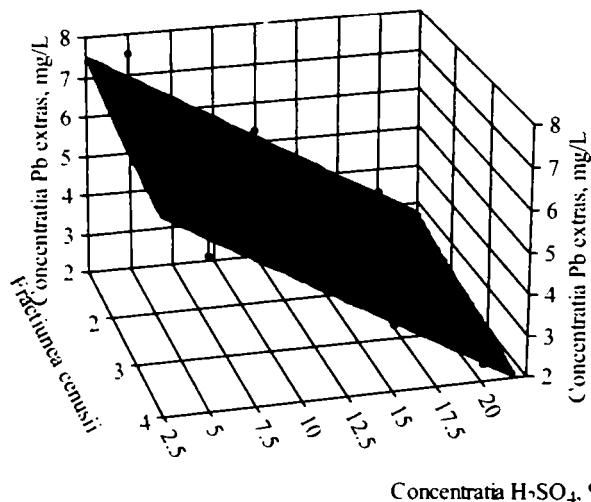


**Figura 80.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \ln x - c y, \quad r^2 = 0.97543435$$

$$a = 8.1460422 \quad b = -0.64415802$$

$$c = -0.23947143$$

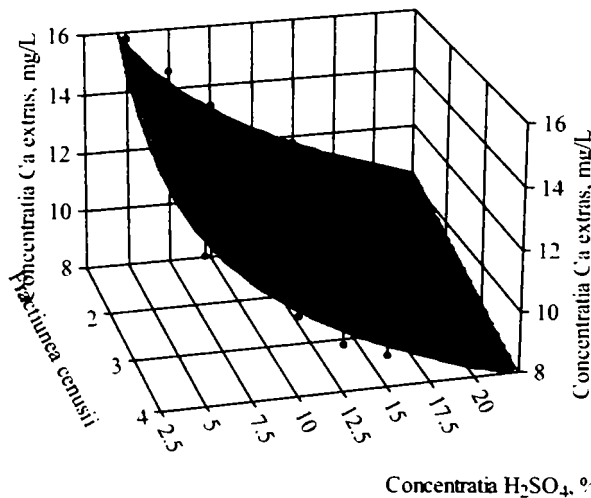


**Figura 81.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \ln x - c y, \quad r^2 = 0.95904749$$

$$a = 22.131826 \quad b = -0.8195$$

$$c = -3.5171953$$



**Figura 82.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii scade concentrația ionilor extrași. O dată cu creșterea

concentrației  $H_2SO_4$  crește concentrația ionilor de zinc și fier și scade concentrația ionilor de plumb și calciu datorită formării precipitatelor greu solubile.

Datele experimentale privind dependența gradelor de extracție a ionilor metalici în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația  $H_2SO_4$  la un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 78 - 81 și figurile 83 - 86.

**Tabelul 78.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $Zn^{2+}$ [%]					
I	75,5	79,9	88,7	90,9	92,5	99,9
II	58,0	70,1	78,7	82,1	82,9	89,2
III	41,5	53,1	65,6	73,4	77,3	81,7
IV	27,9	49,2	57,1	64,5	73,9	79,7

**Tabelul 79.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $Fe^{2+}$ [%]					
I	67,6	76,5	77,4	79,6	81,0	85,3
II	52,1	65,9	69,6	71,1	71,3	71,3
III	40,3	32,8	43,9	56,6	57,7	66,0
IV	24,8	22,4	33,4	40,0	41,2	50,5

**Tabelul 80.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $Pb^{2+}$ [%]					
I	1,39	0,77	0,48	0,38	0,26	0,14
II	0,63	0,39	0,25	0,18	0,12	0,07
III	0,60	0,38	0,24	0,17	0,11	0,06
IV	0,54	0,36	0,23	0,16	0,10	0,05

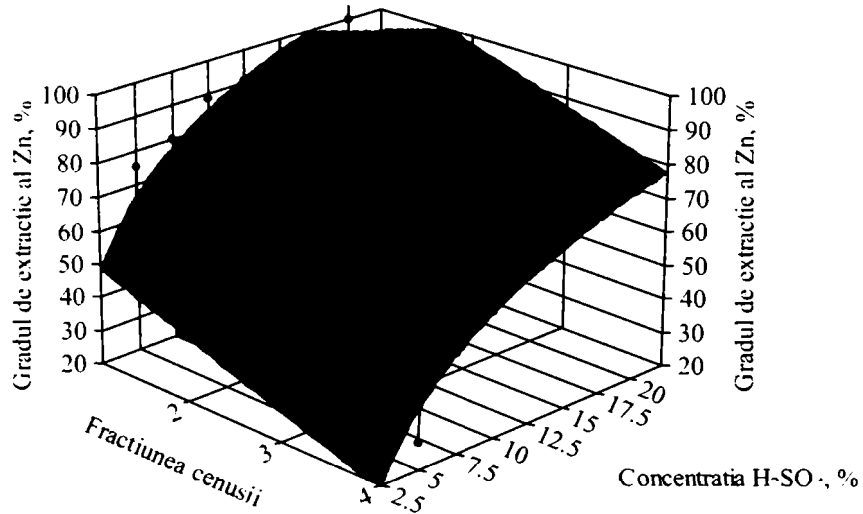
**Tabelul 81.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația  $H_2SO_4$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $H_2SO_4$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $Ca^{2+}$ [%]					
I	54,1	33,3	21,9	15,8	12,7	8,28
II	43,8	26,7	17,3	13,5	10,6	6,72
III	30,1	19,9	13,0	9,04	7,22	4,66
IV	19,2	12,8	7,70	5,50	4,27	2,98

$$z = a + bx + cy, r^2 = 0.93970656$$

$$a = 33.596505 \quad b = -9.895$$

$$c = 26.854989$$

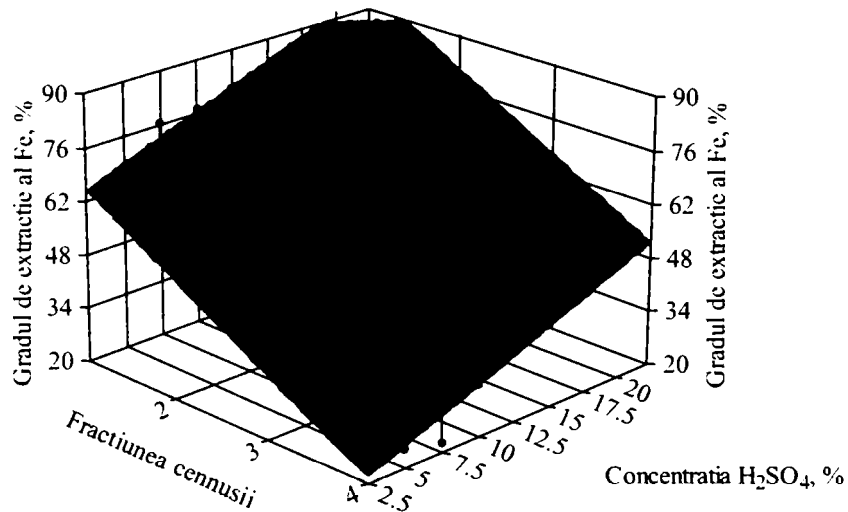


**Figura 83.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a + bx + cy, r^2 = 0.939162$$

$$a = 75.848333 \quad b = -14.488333$$

$$c = 1.5258571$$

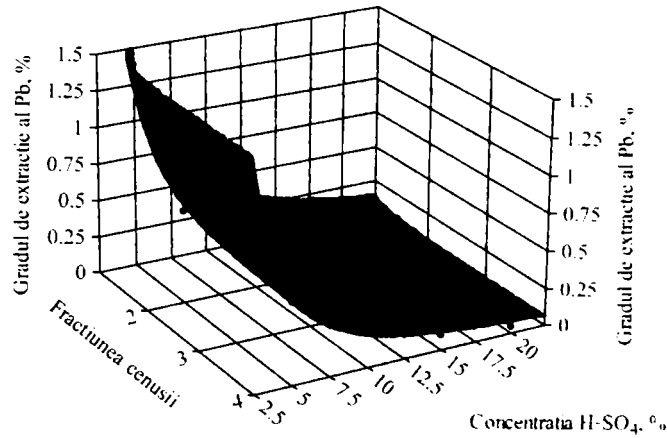


**Figura 84.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$\ln z = a + b \cdot x^2 + c \ln y, \quad r^2 = 0.99284357$$

$$a = 1.7124586 \quad b = 0.9358$$

$$c = -1.446822$$

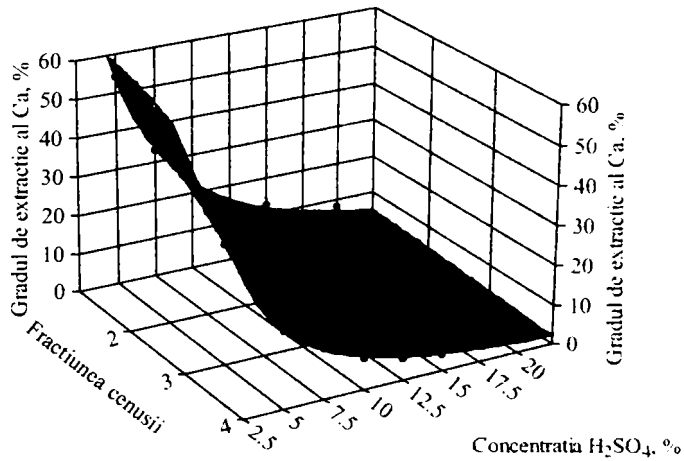


**Figura 85.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$\ln z = a + b \cdot x^2 + c \cdot y^0.5, \quad r^2 = 0.99700656$$

$$a = 6.0684087 \quad b = -0.068730233$$

$$c = -0.90524318$$



**Figura 86.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii gradul de extracție al ionilor metalici scade. Odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric cresc gradele de extracție ale ionilor de zinc și fier și scad gradele de extracție ale ionilor de plumb și calciu. Se observă că la un timp de contact dintre cenușă și acid de 30 minute se obțin concentrații ale ionilor metalici extrași, respectiv grade de extracție ale acestora mai mari decât la un timp de contact de 15 minute. Astfel se consideră timpul optim de contact cel de 30 minute,

iar concentrația optimă a acidului sulfuric pentru extracția ionilor metalici din cenușă este cea de 20 %, obținându-se un grad de extracție al zincului de ~ 100%

### 5.3.3.2. Influența raportului L:S

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S în cazul utilizării pentru extracție a soluție 20%  $H_2SO_4$  la un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 82 – 85 și figurile 87 – 90.

**Tabelul 82.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $H_2SO_4$  20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $Zn^{2+}$ extras [g/L]				
I	144	140	134	128	123
II	145	140	133	127	122
III	140	134	128	122	117
IV	138	132	127	121	116

**Tabelul 83.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $H_2SO_4$  20% la timpul de contact de 30 min

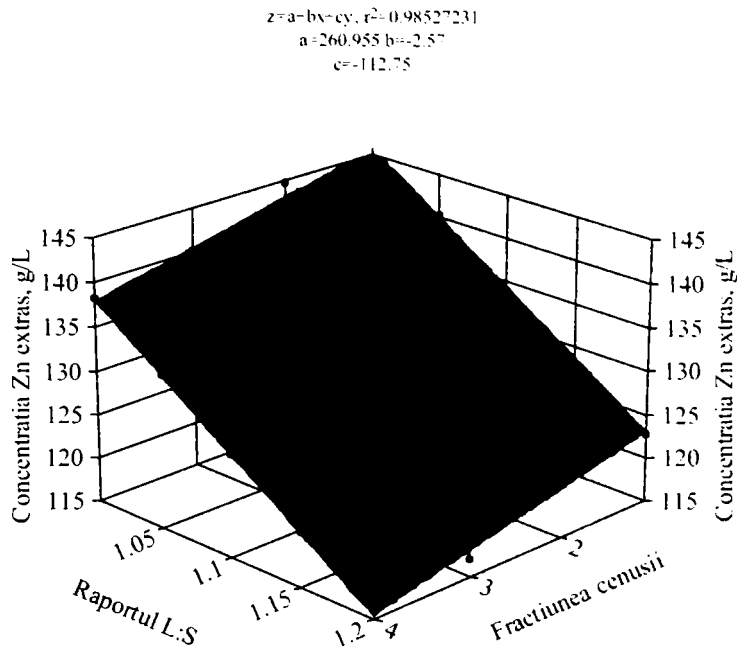
Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $Fe^{2+}$ extras [mg/L]				
I	817	779	745	713	685
II	689	657	629	602	578
III	685	653	624	597	573
IV	609	582	557	534	513

**Tabelul 84.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $H_2SO_4$  20% la timpul de contact de 30 min

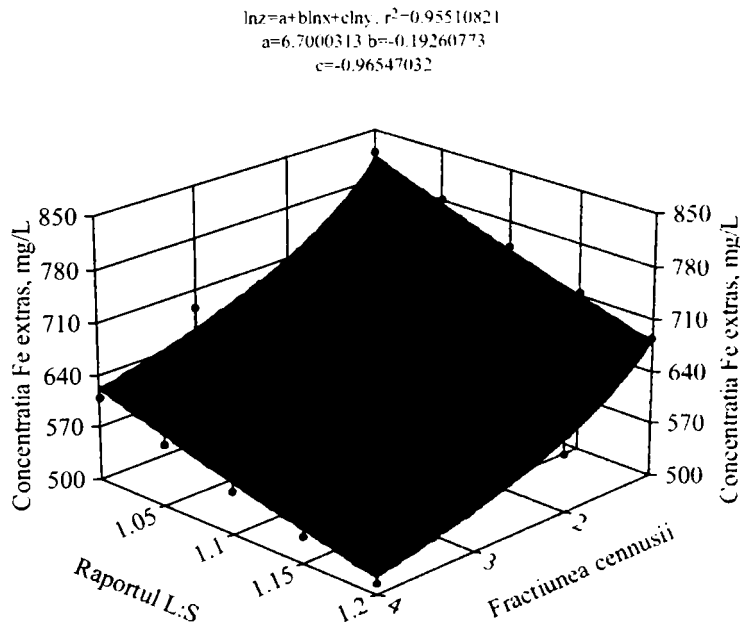
Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $Pb^{2+}$ extras [mg/L]				
I	3,38	3,36	3,21	3,28	3,14
II	3,11	2,99	3,26	3,12	3,36
III	2,69	2,59	2,88	2,76	3,02
IV	2,43	2,20	2,52	2,81	2,70

**Tabelul 85.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $H_2SO_4$  20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $Ca^{2+}$ extras [mg/L]				
I	10,6	10,2	9,80	9,43	9,12
II	9,89	9,46	9,10	8,73	8,48
III	9,05	8,66	8,33	8,02	7,78
IV	8,71	8,38	8,27	8,09	7,82



**Figura 87.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

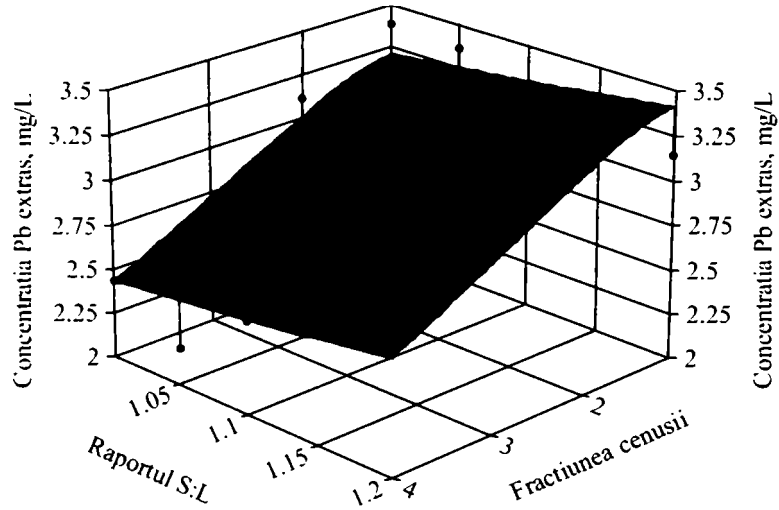


**Figura 88.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b(\ln x)^2 + cy^3, r^2 = 0.83001085$$

$$a = 2.9205714 \quad b = -0.40474999$$

$$c = 0.28581516$$

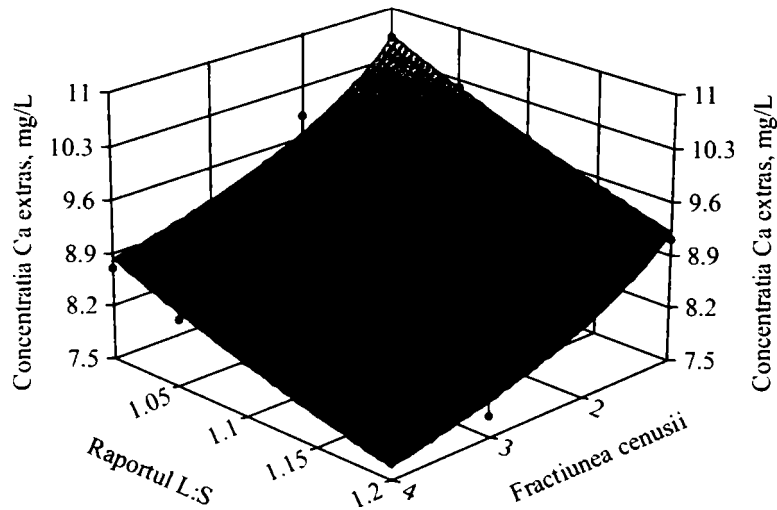


**Figura 89.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

$$\ln z = a - b \ln x - c y, r^2 = 0.97220793$$

$$a = 1.5131851 \quad b = -0.1332829$$

$$c = 0.84890893$$



**Figura 90.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min



Concentrația ionilor metalici extrași scade, atât cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii, cât și cu creșterea raportului L:S.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de raportul L:S și fracțiunea cenușii în cazul utilizării pentru extracție a soluției 20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la timpul de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 86 – 89 și figurile 91 – 94.

**Tabelul 86.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Zn <sup>2+</sup> [%]				
I	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
II	89,2	90,1	90,2	90,2	90,4
III	81,7	81,7	81,8	81,8	81,9
IV	79,7	80,1	80,2	80,2	80,2

**Tabelul 87.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Fe <sup>2+</sup> [%]				
I	85,3	85,4	85,6	85,6	85,8
II	71,3	71,4	71,6	71,7	71,8
III	65,9	66,0	66,1	66,2	66,2
IV	50,5	50,6	50,7	50,9	51,0

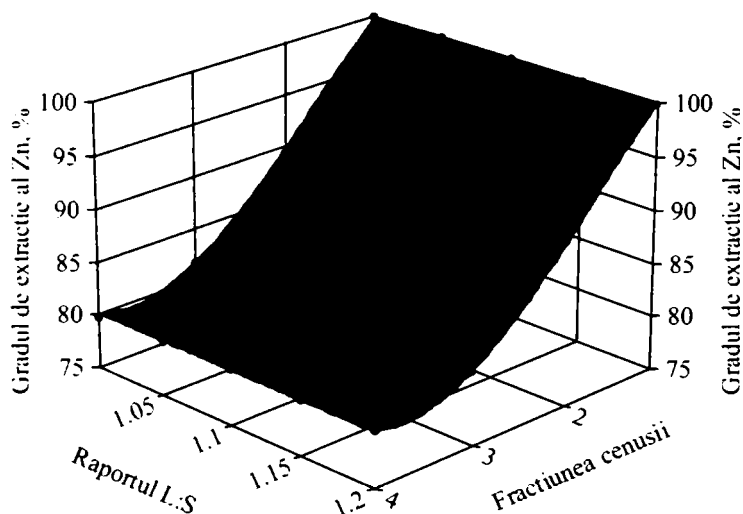
**Tabelul 88.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]				
I	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16
II	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09
III	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08
IV	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07

**Tabelul 89.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

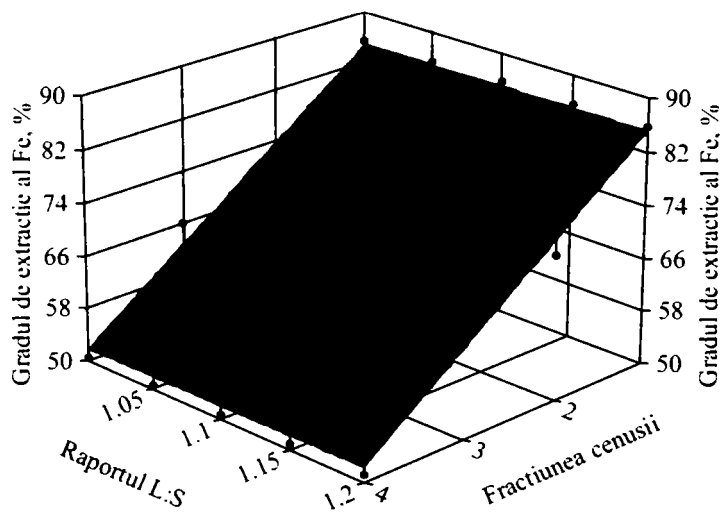
Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Ca <sup>2+</sup> [%]				
I	8,28	8,33	8,41	8,46	8,54
II	6,72	6,75	6,80	6,82	6,91
III	4,66	4,68	4,72	4,75	4,81
IV	2,98	3,01	3,11	3,18	3,21

$$\ln z = a - bx^2 - cx^3, r^2 = 0.99909969$$
$$a = 4.653541 \quad b = -0.060009564$$
$$c = 0.010774335$$



**Figura 91.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - bx - c \ln y, r^2 = 0.97210841$$
$$a = 95.714611 \quad b = -10.988$$
$$c = 2.5246319$$

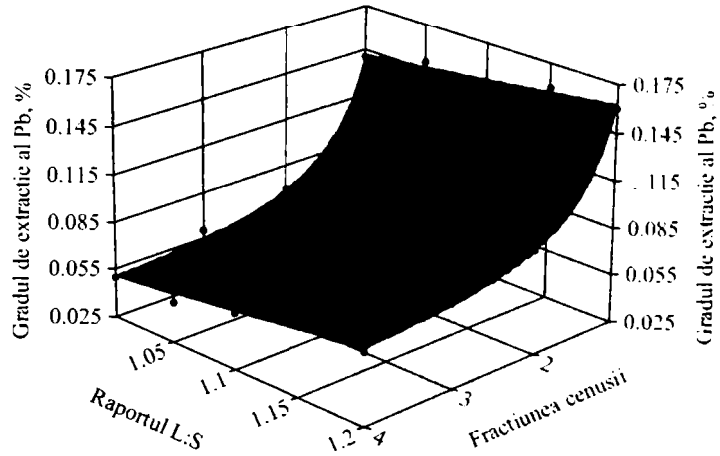


**Figura 92.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a + b \cdot x^2 + c \cdot y^2, r^2 = 0.99380809$$

$$a = -0.0029698891 \quad b = 0.096825441$$

$$c = 0.0477444$$

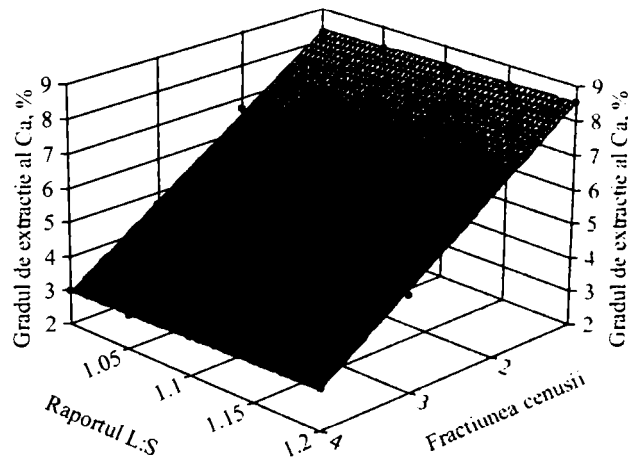


**Figura 93.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a + b \cdot x + c \cdot y, r^2 = 0.99726869$$

$$a = 9.1 \quad b = -1.7994$$

$$c = -1.05$$



**Figura 94.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că raportul L:S nu influențează gradul de extracție al ionilor metalici, astfel că nu se justifică utilizarea în exces a soluției de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se observă că, se obțin grade foarte mici de extracție a ionilor de calciu și plumb datorită formării sulfatilor respectivi ce sunt precipitate greu solubile.

Condițiile optime de extracție a ionilor metalici sunt:  $H_2SO_4$  20%, timp de contact 30 minute, raport L:S = 1:1, fracțiunea cenușii < 0,315 mm.

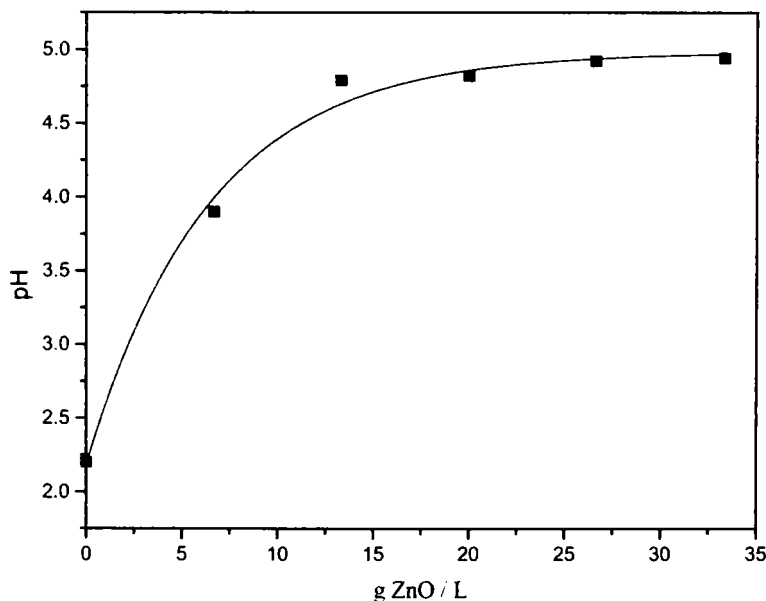
### 5.3.3.3. Purificarea soluției obținute

Soluția de sulfat de zinc obținută în condițiile optime a fost tratată cu apă oxigenată pentru oxidarea ionilor de fier de la  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$  apoi cu ZnO pentru mărirea pH-ului soluției astfel încât ionii de  $Fe^{3+}$  să precipite și să fie îndepărtați prin filtrare.

Datele experimentale privind variația pH-ului soluției în funcție de cantitatea de ZnO introdusă sunt prezentate în tabelul 90 și figura 95.

**Tabelul 90.** Dependența pH-ului soluției de cantitatea ZnO introdusă

Nr.crt.	g ZnO / L soluție	pH
1.	0	2,20
2.	6,67	3,90
3.	13,3	4,79
4.	20	4,82
5.	26,6	4,92
6.	33,3	4,94



**Figura 95.** Dependența pH-ului soluției de cantitatea ZnO introdusă

Din datele experimentale se observă că pH-ul soluției depinde de cantitatea de ZnO introdusă și anume crește brusc până la o cantitate de 13,3 g ZnO/L soluție după care această creștere este foarte lentă. După ce s-a atins valoarea pH-ului ~

5, ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  precipitați au fost separați prin filtrare. Gradul de eliminare a ionilor de fier din soluție a fost de 100%.

#### 5.3.3.4. Studii asupra produselor obținute

Soluția de sulfat de zinc obținută după îndepărtarea fierului din soluția rezultată în urma extracției zincului din cenușă cu acid sulfuric în condițiile optime stabilite, a fost supusă cristalizării la  $105^\circ\text{C}$  în vederea formării cristalelor de sulfat de zinc. Produsul obținut în urma cristalizării a fost supus unui studiu complex de analiză ce cuprinde: studii chimice, studii de difracție de raze X și studii termogravimetrice. După calcinarea produsului la temperatura obținută din studiul termogravimetric, produsul obținut a fost supus din nou studiului chimic și de difracție de raze X.

##### 5.3.3.4.1. Studiul chimic al sulfatului de zinc

Datele experimentale privind compoziția chimică a produsului sunt prezentate în tabelul 91.

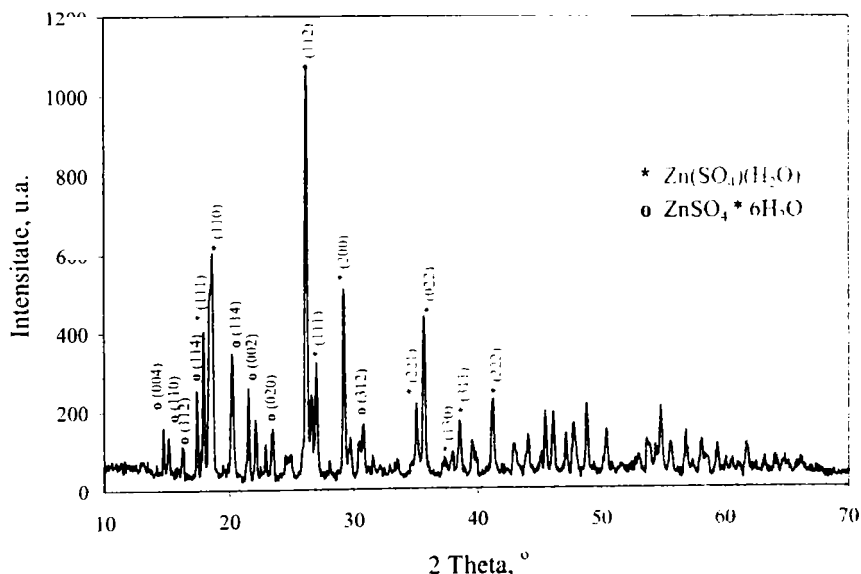
**Tabelul 91.** Compoziția produsului obținut

Zn, %	$\text{SO}_4^{2-}$ , %	Impurități, %
24	35	< 0,01 %

Din datele experimentale prezentate și prelucrarea acestora se observă că, se obține sulfatul de zinc cristalizat cu 6 molecule de  $\text{H}_2\text{O}$  de puritate 99,9 % ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

##### 5.3.3.4.2. Studiul de difracție de raze X al sulfatului de zinc

Spectrul de difracție RX a sulfatului de zinc este prezentat în figura 96.

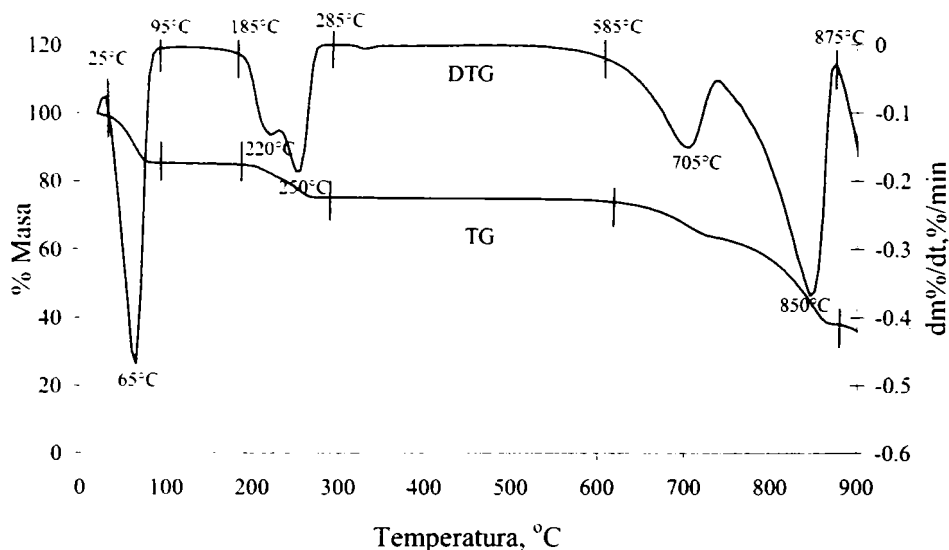


**Figura 96.** Spectrul de difracție RX al sulfatului de zinc

Din spectrul de difracție RX se observă că se obține un amestec de  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$  [231] și  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  [232].

### 5.3.3.4.3. Studiul termogravimetric al sulfatului de zinc

Sulfatul de zinc obținut a fost supus analizei termogravimetrice pentru a se determina temperatura la care acesta trebuie calcinat în vederea obținerii oxidului de zinc. Datele experimentale privind comportamentul termic al produsului sunt prezentate în figura 97.



**Figura 97.** Curbele TG și DTG ale sulfatului de zinc obținut

Prin încălzirea în regim neizoterm a produsului cu o viteză constantă de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  până la  $900^\circ\text{C}$ , în probă au loc două procese cu pierdere de masă.

Primul proces are loc în două etape: prima în intervalul de temperatură  $25 - 95^\circ\text{C}$  cu o viteză maximă la  $65^\circ\text{C}$  și o pierdere de masă de  $14,7\%$ , iar a doua etapă în intervalul de temperatură  $185 - 285^\circ\text{C}$  cu o viteză maximă la  $220$  și  $250^\circ\text{C}$ , cu o pierdere de masă de  $9,60\%$ . Acest prim proces al pierderii de masă se datorează pierderii umidității și a apei de cristalizare. În intervalul de temperatură  $285 - 585^\circ\text{C}$  pierderea de masă este lentă și mică  $0,80\%$ , acesta reprezintă palierul de stabilitate a  $ZnSO_4$ .

Cel de-al doilea proces de pierdere de masă, în care are loc descompunerea  $ZnSO_4$  în  $ZnO$  și oxizi de sulf are loc în intervalul de temperatură  $585 - 875^\circ\text{C}$  și are loc deasemenea în două etape cu o viteză maximă la  $705^\circ\text{C}$  respectiv cea de-a doua etapă la  $850^\circ\text{C}$ , pierderea totală de masă a acestui proces fiind de  $38,3\%$ . La temperatura de  $900^\circ\text{C}$  masa rezidului este de  $36\%$ . Deoarece descompunerea  $ZnSO_4$  se încheie la temperatura de  $875^\circ\text{C}$  produsul va fi calcinat la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  pentru a obține oxidul de zinc.

#### 5.3.3.4.4. Studiul chimic al oxidului de zinc

Datele experimentale privind compoziția chimică a produsului obținut prin calcinarea sulfatului de zinc sunt prezentate în tabelul 92.

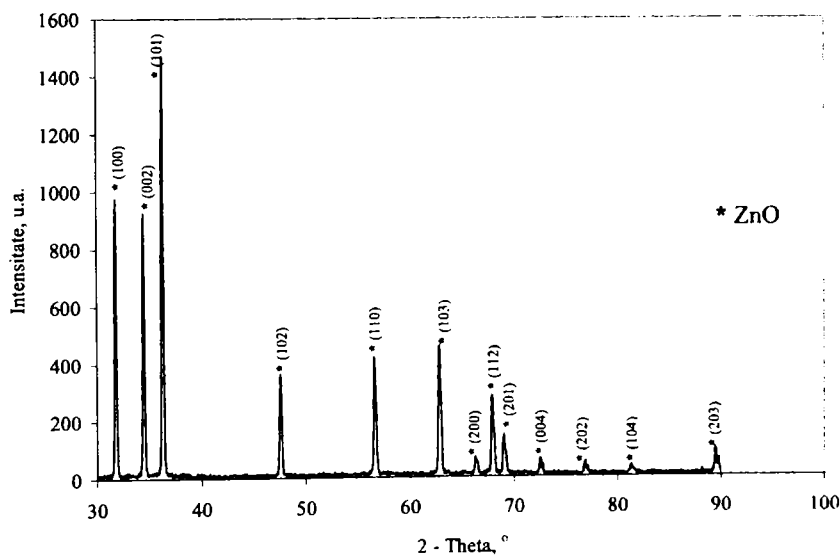
**Tabelul 92.** Compoziția produsului obținut

Zn <sup>2+</sup> , %	Impurități, %
80,1	<0,01

Din datele experimentale prezentate și prelucrarea lor se observă că se obține un oxid de zinc de puritate 99,9%.

#### 5.3.3.4.5. Studiul de difracție de raze X al oxidului de zinc

Oxidul de zinc obținut prin calcinarea sulfatului de zinc la temperatura de 900°C a fost supus analizei prin difracție de raze X pentru a observa dacă s-a format oxidul de zinc. Spectrul de difracție RX al oxidului de zinc obținut este prezentat în figura 98.



**Figura 98.** Spectrul de difracție RX al oxidului de zinc

Din spectrul de difracție RX se observă că avem o singură fază cristalină oxid de zinc forma cubică [233]. Oxidul de zinc obținut poate fi utilizat sub formă de pigment alb de zinc.

### 5.3.4. EXTRACȚIA CU CH<sub>3</sub>COOH [234]

#### 5.3.4.1. Influența concentrației acidului

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH utilizat și în funcție de fracțiunea cenușii

la timpul de contact de 15 minute sunt prezentate în tabelele 93 – 96 și figurile 99 - 102.

**Tabelul 93.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Zn}^{2+}$ extras [g/L]					
I	9,44	14,5	19,7	24,7	32,1	43,6
II	4,81	7,20	9,71	12,7	16,5	22,4
III	3,32	5,01	7,18	8,48	11,2	15,3
IV	2,80	4,26	5,74	7,81	8,93	12,2

**Tabelul 94.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Fe}^{2+}$ extras [mg/L]					
I	22,7	35,6	49,9	66,4	89,2	121,1
II	14,8	22,3	31,2	46,6	64,8	87,6
III	9,94	18,5	25,5	30,2	46,4	57,3
IV	8,43	14,0	18,8	23,0	33,8	48,5

**Tabelul 95.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Pb}^{2+}$ extras [mg/L]					
I	25,4	28,9	35,4	37,8	41,5	50,1
II	20,2	26,4	30,2	33,9	37,7	41,8
III	18,6	23,2	27,4	30,6	33,9	40,5
IV	16,5	18,3	23,7	25,4	27,9	29,8

**Tabelul 96.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

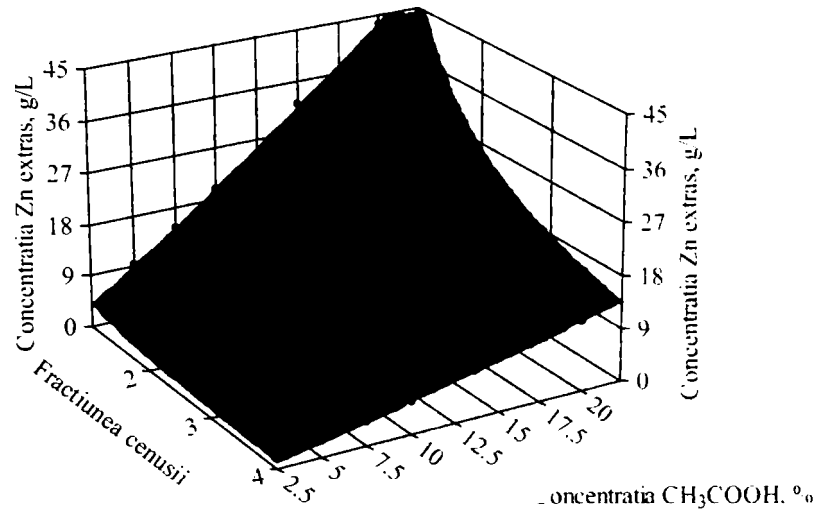
Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Ca}^{2+}$ extras [mg/L]					
I	20,2	30,3	40,6	47,3	61,4	84,2
II	10,3	15,7	21,0	26,3	34,2	67,2
III	8,18	12,4	17,8	23,8	31,0	45,2
IV	6,85	10,9	14,6	18,3	23,7	31,5



$$\ln z = a - b \ln x + c \ln y, \quad r^2 = 0.99807656$$

$$a = 0.38053684 \quad b = -0.9352969$$

$$c = 1.1320848$$

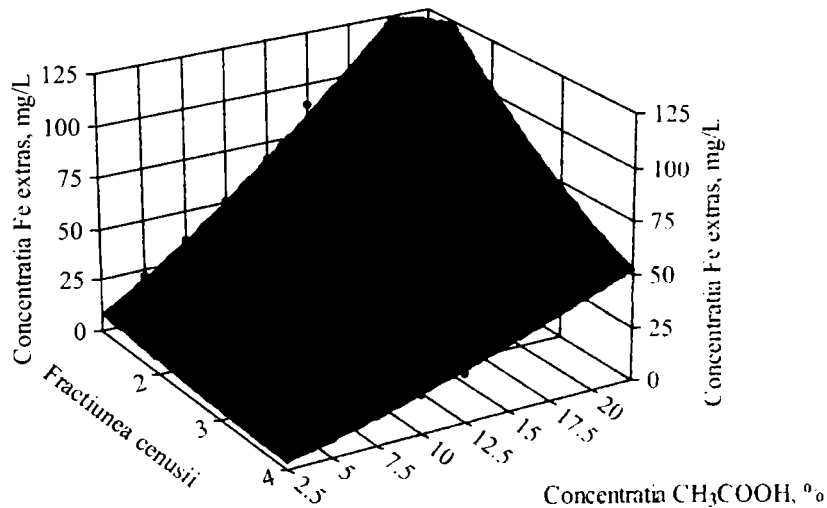


**Figura 99.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a + b x + c \ln y, \quad r^2 = 0.99134119$$

$$a = 1.3204356 \quad b = -0.33278671$$

$$c = 1.2758383$$

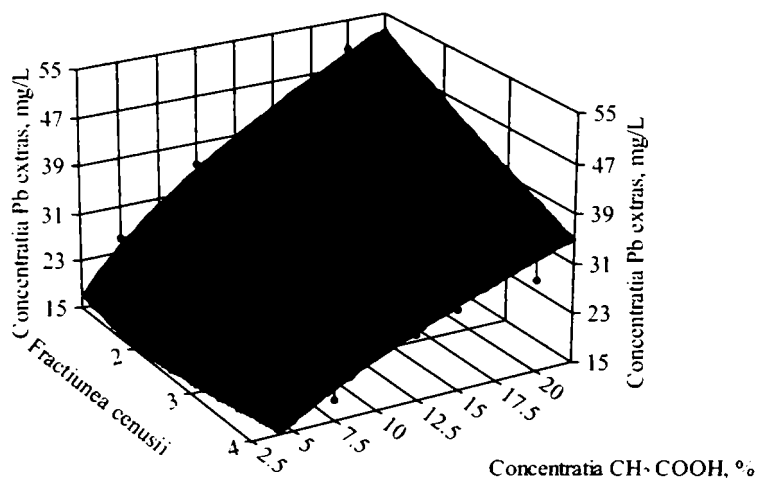


**Figura 100.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a - bx - c \ln y, r^2 = 0.97953061$$

$$a = 2.5053079 \quad b = -0.13517272$$

$$c = 0.51095902$$

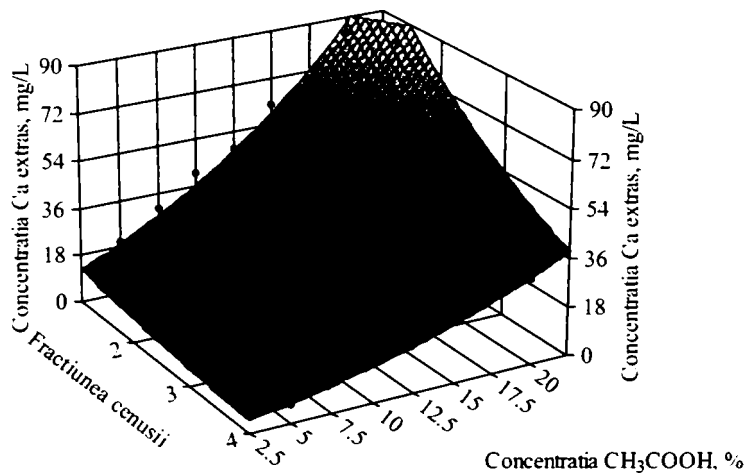


**Figura 101.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$\ln z = a - bx - cy^{0.5}, r^2 = 0.97249042$$

$$a = 1.8038973 \quad b = -0.33599383$$

$$c = 0.67246351$$



**Figura 102.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii concentrația ionilor metalici extrași scade, aceasta crescând odată cu creșterea concentrației acidului acetic.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  la un timp de contact de 15 minute sunt prezentate în tabelele 97 - 100 și figurile 103 - 106.

**Tabelul 97.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Zn}^{2+}$ [%]					
I	35,4	36,5	36,9	39,8	40,0	40,1
II	16,3	16,4	16,6	18,6	18,6	18,7
III	10,6	10,8	11,5	11,8	11,9	12,1
IV	8,92	9,03	9,11	9,33	9,40	9,52

**Tabelul 98.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Fe}^{2+}$ [%]					
I	13,1	13,7	14,4	16,5	17,0	17,1
II	8,46	8,50	8,89	11,2	12,3	12,3
III	5,30	6,58	6,81	6,93	8,20	8,26
IV	3,87	4,30	4,32	4,54	5,14	5,47

**Tabelul 99.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația  $\text{C}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Pb}^{2+}$ [%]					
I	5,94	4,52	4,14	3,81	3,22	2,88
II	2,49	2,17	1,86	1,80	1,54	1,26
III	2,27	1,89	1,67	1,60	1,37	1,21
IV	1,97	1,46	1,41	1,31	1,10	0,87

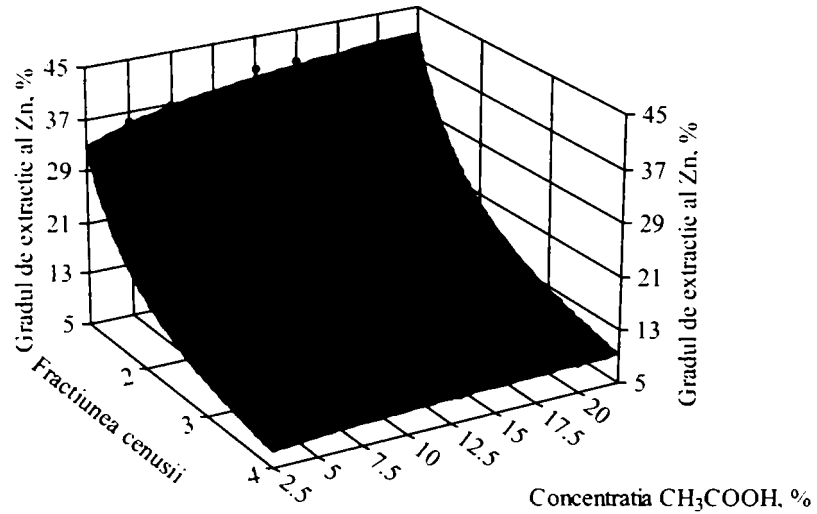
**Tabelul 100.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Ca}^{2+}$ [%]					
I	86,1	86,7	86,7	87,2	87,3	88,6
II	38,2	39,0	39,1	42,1	42,2	61,6
III	23,2	23,5	25,3	29,1	29,1	31,8
IV	12,9	13,7	13,8	14,9	14,9	14,7

$$\ln z = a - b \ln x - c \ln y, \quad r^2 = 0.99708838$$

$$a = 3.3903995 \quad b = -1.0740759$$

$$c = 0.10440499$$

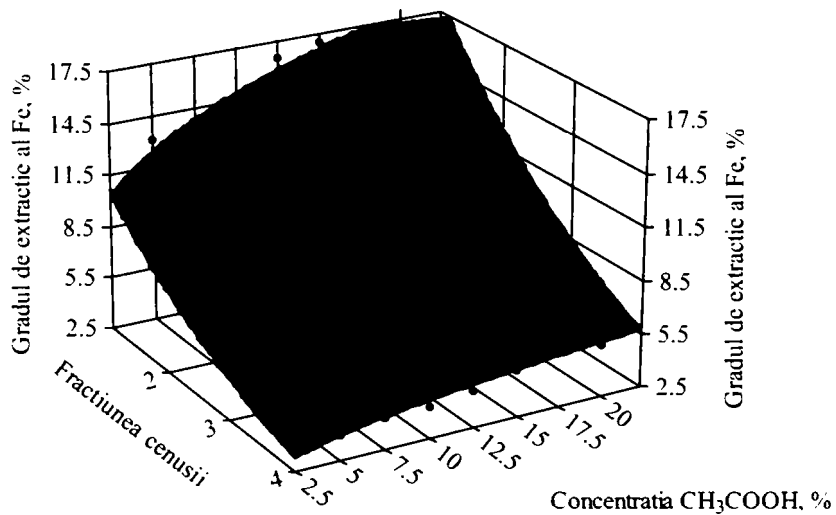


**Figura 103.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

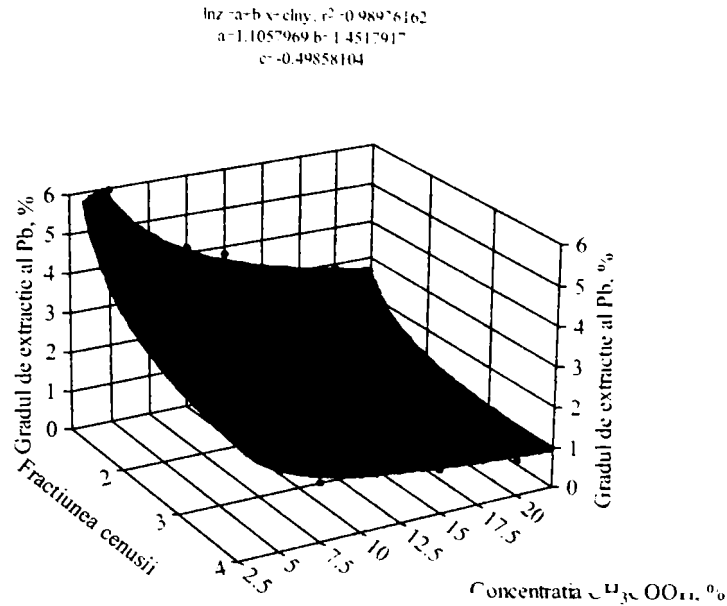
$$\ln z = a - b \ln x - c \ln y, \quad r^2 = 0.98467719$$

$$a = 2.4894551 \quad b = -0.39302836$$

$$c = 0.26549248$$



**Figura 104.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

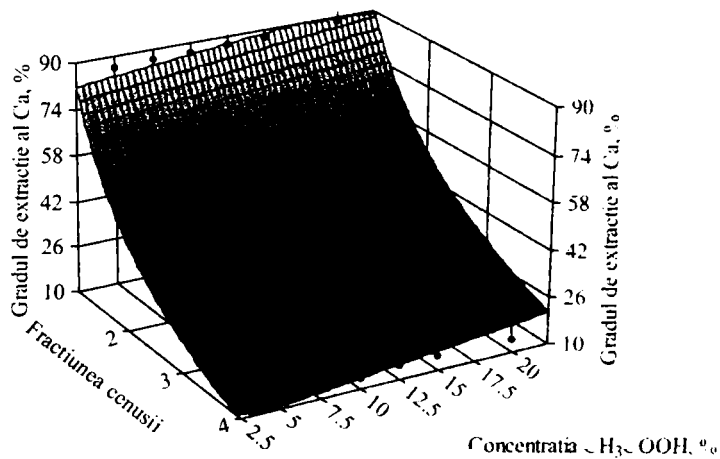


**Figura 105.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

$$z = a + b x^2 - c y, r^2 = 0.98478151$$

$$a = -64.426898 \quad b = 144.56951$$

$$c = 0.58128571$$



**Figura 106.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 15 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii scade gradul de extracție al ionilor metalici. Gradul de extracție al zincului, fierului și calciului crește cu creșterea concentrației  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , iar gradul de extracție al ionilor de plumb scade odată cu creșterea concentrației  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Se

observă că în acest caz cel mai mare grad de extracție al zincului nu depășește valoarea de 50%.

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  utilizat și în funcție de fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 101 - 104 și figurile 107 - 110.

**Tabelul 101.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Zn}^{2+}$ extras [g/L]					
I	10,0	16,3	21,1	25,9	33,8	56,3
II	4,94	7,48	12,2	15,3	19,9	26,9
III	3,77	5,70	7,96	10,1	13,5	18,3
IV	2,99	4,90	6,81	8,11	12,0	16,2

**Tabelul 102.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Fe}^{2+}$ extras [mg/L]					
I	26,4	39,9	57,2	68,4	89,5	124,8
II	17,1	28,2	42,5	49,5	68,9	96,7
III	12,0	22,6	30,9	36,5	47,9	67,6
IV	9,13	14,7	20,1	25,7	37,1	61,8

**Tabelul 103.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Pb}^{2+}$ extras [mg/L]					
I	27,8	32,0	37,7	40,5	49,8	55,8
II	23,5	31,2	33,6	35,9	39,5	45,5
III	22,4	25,4	28,9	34,8	37,0	41,5
IV	17,2	20,2	23,9	26,6	29,4	34,1

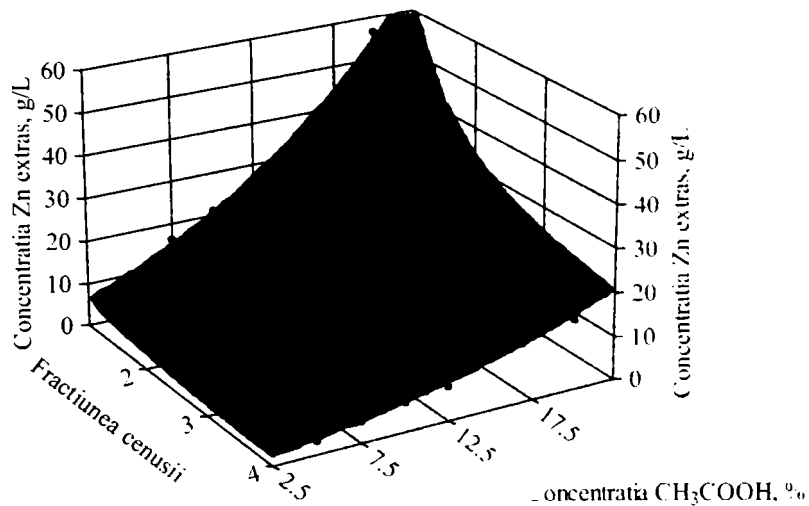
**Tabelul 104.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Concentrația $\text{Ca}^{2+}$ extras [mg/L]					
I	20,4	30,8	41,3	48,2	63,1	85,8
II	11,4	16,2	22,3	26,9	35,9	70,3
III	8,97	13,9	19,9	24,7	32,1	46,0
IV	7,14	13,7	19,4	23,6	31,9	45,5

$$\ln z = a - b x^{0.5} - c y^{0.5}, r^2 = 0.99218949$$

$$a = -1.6024989 \quad b = 2.3392123$$

$$c = 0.73124766$$

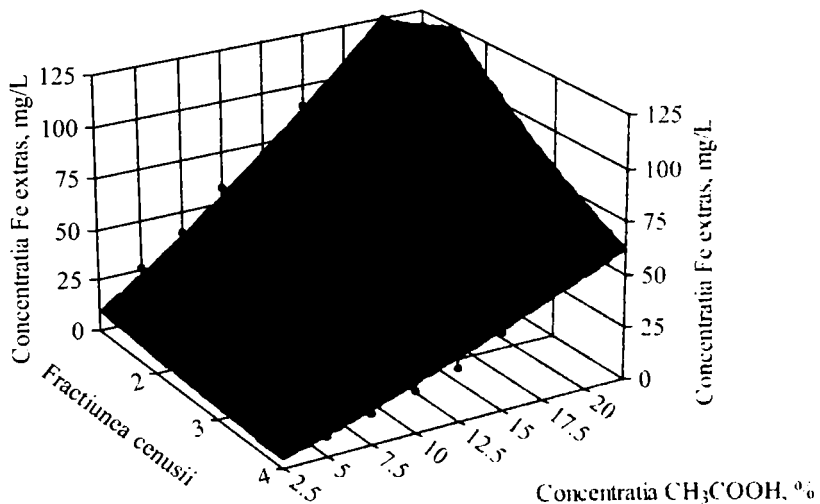


**Figura 107.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenusii la timpul de contact de 30 min

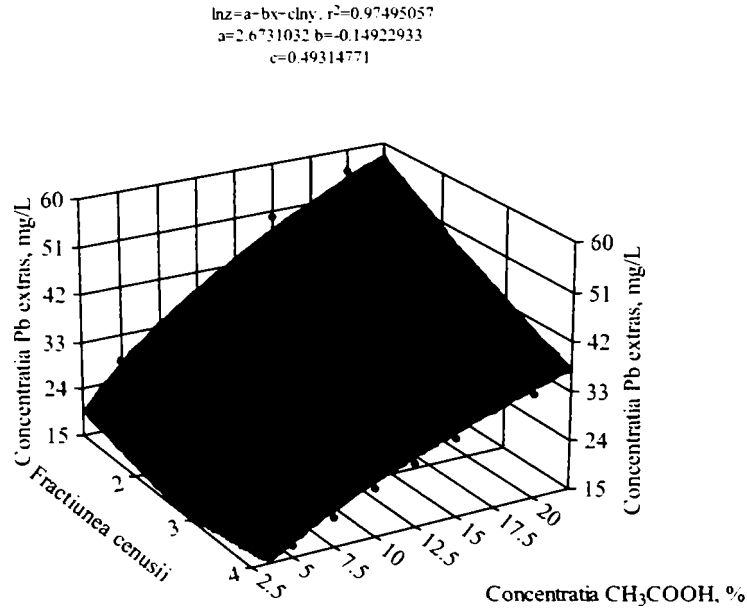
$$\ln z = a - bx - cny, r^2 = 0.99005319$$

$$a = 1.4666224 \quad b = -0.28278914$$

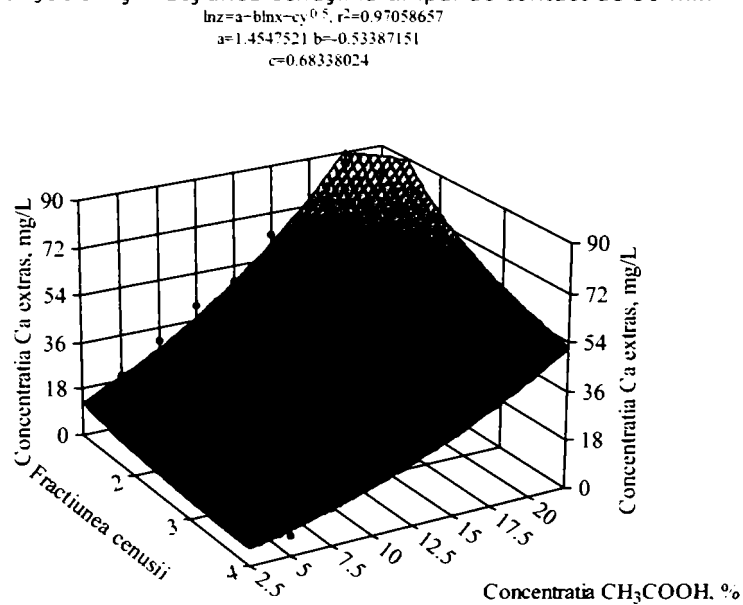
$$c = 1.2194733$$



**Figura 108.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenusii la timpul de contact de 30 min



**Figura 109.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min



**Figura 110.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Concentrația ionilor metalici scade cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii deoarece cu scade și suprafața de contact și tot odată concentrația ionilor metalci crește cu creșterea concentrației CH<sub>3</sub>COOH.



Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de fracțiunea cenușii și concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  la un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 105 - 108 și figurile 111 - 114.

**Tabelul 105.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Zn}^{2+}$ [%]					
I	37,6	40,8	41,3	41,9	42,0	51,9
II	16,7	17,0	20,9	22,4	22,5	22,5
III	12,1	12,2	12,8	13,9	14,4	14,4
IV	9,52	10,4	10,8	11,1	12,6	12,7

**Tabelul 106.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Fe}^{2+}$ [%]					
I	15,2	15,4	16,5	16,9	17,1	17,7
II	9,75	10,7	12,1	12,2	13,0	13,6
III	6,38	8,04	8,24	8,38	8,46	8,86
IV	4,19	4,51	4,61	5,08	5,64	6,97

**Tabelul 107.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5	7,5	10	12,5	15	20
	Gradul de extracție al $\text{Pb}^{2+}$ [%]					
I	6,50	5,00	4,41	4,08	3,86	3,21
II	2,89	2,57	2,07	1,90	1,61	1,38
III	2,73	2,07	1,76	1,79	1,49	1,24
IV	2,05	1,61	1,43	1,37	1,16	0,99

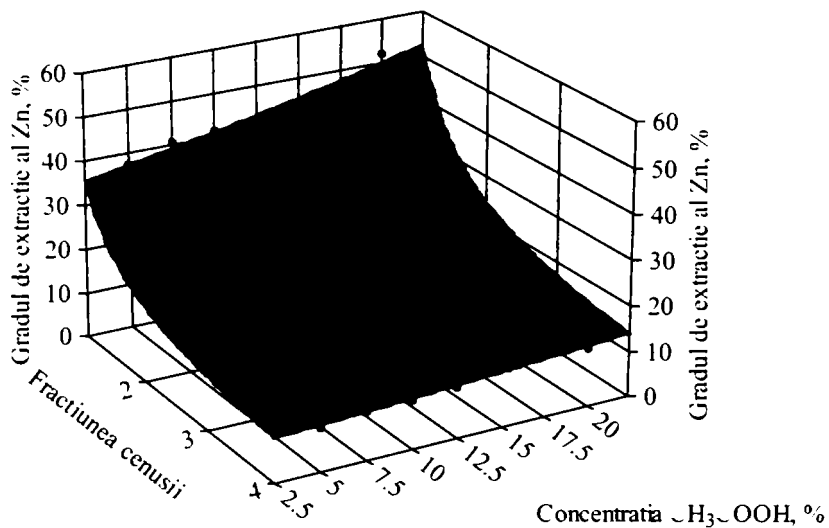
**Tabelul 108.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația  $\text{CH}_3\text{COOH}$  și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Concentrația $\text{CH}_3\text{COOH}$ [%]					
	5 %	7,5 %	10 %	12,5 %	15 %	20 %
	Gradul de extracție al $\text{Ca}^{2+}$ [%]					
I	87,0	87,9	88,2	88,8	89,6	90,3
II	39,2	40,2	41,7	43,1	44,3	64,4
III	25,8	26,2	28,2	30,2	30,1	32,1
IV	16,5	17,3	18,4	19,2	20,0	21,2

$$\ln z = a + b x^{0.5} + c y, \quad r^2 = 0.98985828$$

$$a = 0.87991473 \quad b = 2.6487461$$

$$c = 0.019176077$$

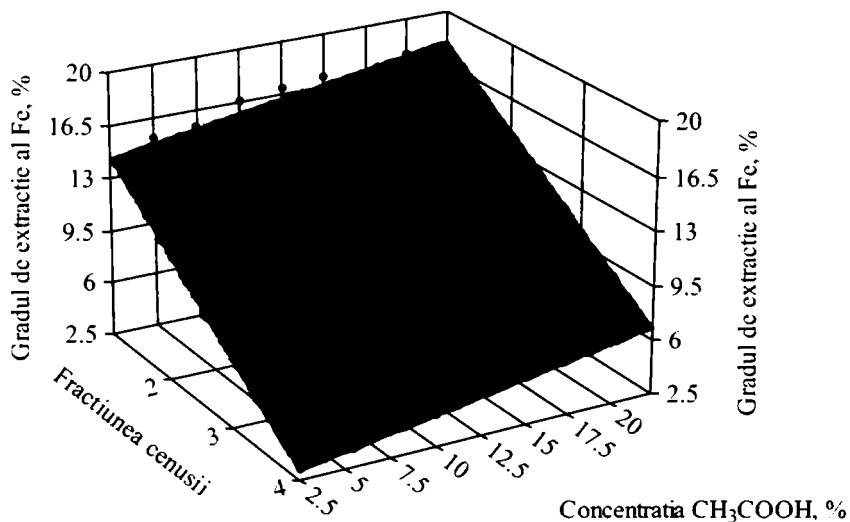


**Figura 111.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a + bx + cy, \quad r^2 = 0.98219862$$

$$a = 17.656667 \quad b = -3.7731667$$

$$c = 0.18621429$$

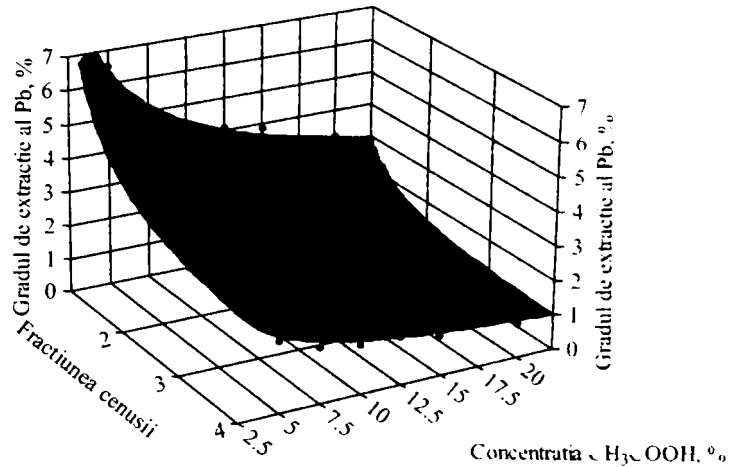


**Figura 112.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$\ln z = a - b \cdot x - c \ln y, r^2 = 0.99013377$$

$$a = 1.2183534 \quad b = 1.4475299$$

$$c = -0.50354143$$

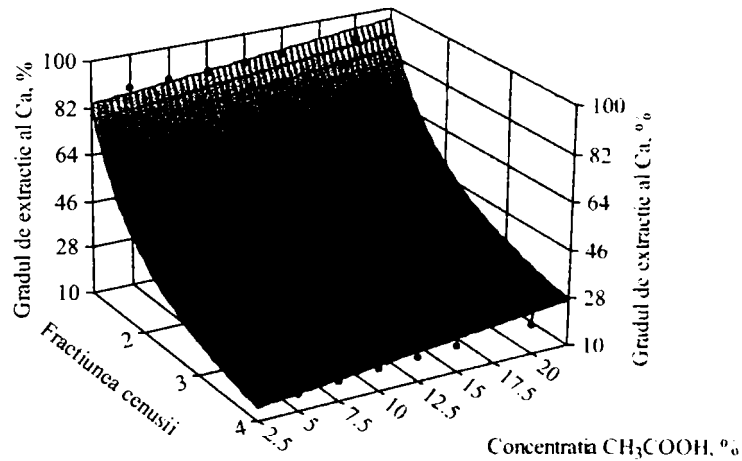


**Figura 113.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \cdot x - c \cdot y, r^2 = 0.98191243$$

$$a = -9.6558547 \quad b = 91.705641$$

$$c = 0.62614286$$



**Figura 114.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de concentrația CH<sub>3</sub>COOH și fracțiunea cenușii la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că gradele de extracție ale ionilor metalici scad odată cu creșterea dimensiunii particulelor cenușii. Odată cu creșterea concentrației CH<sub>3</sub>COOH crește și gradul de extracție al ionilor de zinc, fier și calciu și scade gradul de extracție al ionilor de plumb. Concentrația optimă a acidului acetic este cea de 20%, se observă că în cazul utilizării unui timp de contact de 30 minute

se obțin concentrații ale ionilor metalici extrași, respectiv grade de extracție ale acestora mai mari, astfel timpul optim se consideră cel de 30 minute.

### 5.3.4.2. Influența raportului L:S

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S în cazul utilizării pentru extracție soluție 20%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  la un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 109 – 112 și figurile 115 – 118.

**Tabelul 109.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $\text{Zn}^{2+}$ extras [g/L]				
I	56,3	54,0	51,0	51,0	50,2
II	26,9	25,9	24,0	23,0	23,0
III	18,3	17,3	17,2	17,0	16,9
IV	16,2	16,0	15,9	15,8	15,6

**Tabelul 110.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $\text{Fe}^{2+}$ extras [mg/L]				
I	124,8	123,5	117,6	108,7	104,3
II	96,7	94,8	89,3	85,8	82,7
III	67,6	64,9	62,6	60,0	58,2
IV	61,8	58,6	56,3	53,9	51,3

**Tabelul 111.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $\text{Pb}^{2+}$ extras [mg/L]				
I	55,8	53,7	53,5	49,6	47,6
II	45,5	43,5	39,2	37,3	35,6
III	41,5	40,7	38,9	37,5	35,9
IV	34,1	32,2	30,7	29,4	28,4

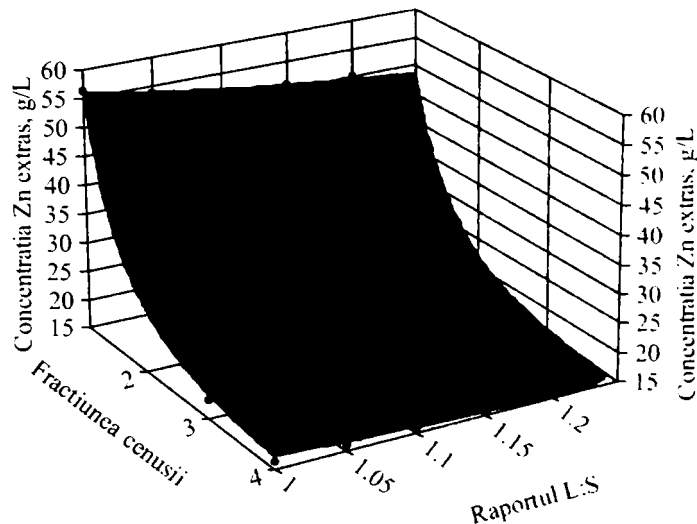
**Tabelul 112.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% și un timp de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Concentrația $\text{Ca}^{2+}$ extras [mg/L]				
I	85,8	81,7	78,4	74,8	72,2
II	70,3	67,0	64,3	61,5	59,9
III	46,0	44,3	42,4	40,6	39,1
IV	45,5	43,8	41,8	40,2	38,1

$$\ln z = a - b e^{-x} - c y^2, r^2 = 0.99778014$$

$$a = 2.3867262 \quad b = 3.3902464$$

$$c = -0.39192913$$

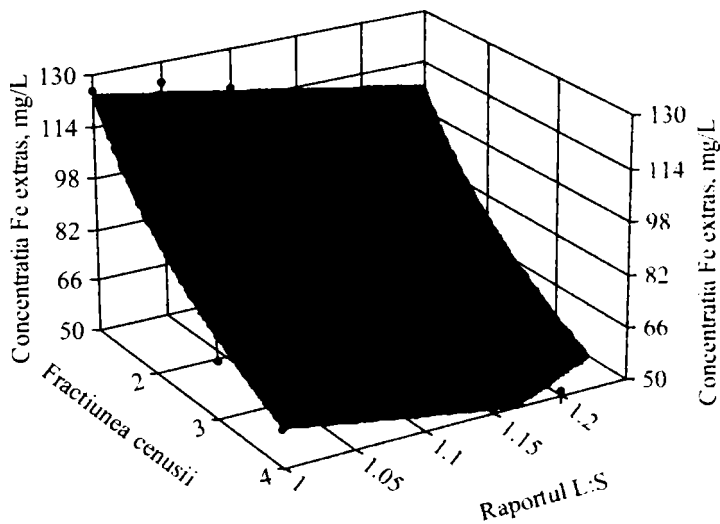


**Figura 115.** Dependența concentrației zincului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \ln x - c y, r^2 = 0.97379735$$

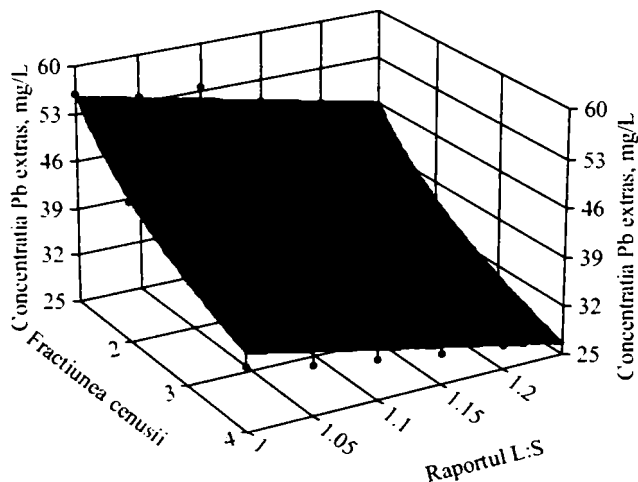
$$a = 195.05159 \quad b = -44.897404$$

$$c = -71.1$$



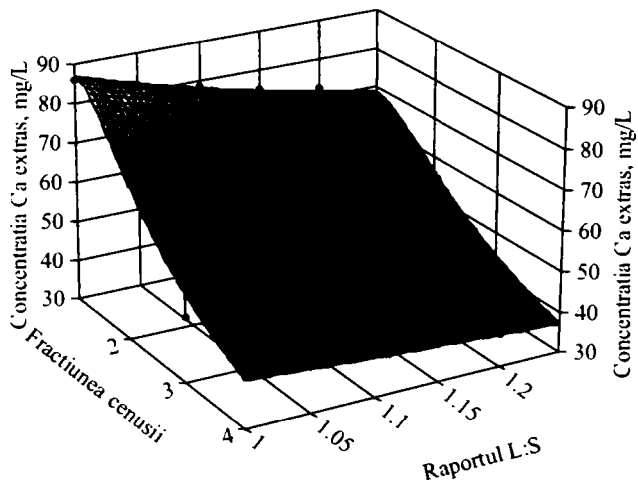
**Figura 116.** Dependența concentrației fierului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \ln x - c y, r^2 = 0.94333623$$
$$a = 93.026739 \quad b = -14.08628$$
$$c = -37.55$$



**Figura 117.** Dependența concentrației plumbului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b(\ln x)^2 - c y, r^2 = 0.95358144$$
$$a = -0.014507835 \quad b = 0.0064911194$$
$$c = 0.026019053$$



**Figura 118.** Dependența concentrației calciului extras în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea raportului L:S și odată cu creșterea dimensiunilor particulelor cenusii scad concentrațiile ionilor metalici extrași.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție a ionilor metalici în funcție de raportul L:S și fracțiunea cenușii în cazul utilizării pentru extracție a soluției 20 % CH<sub>3</sub>COOH la un timp de contact de 30 minute sunt prezentate în tabelele 113 – 116 și figurile 119 – 122.

**Taboul 113.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând CH<sub>3</sub>COOH 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Zn <sup>2+</sup> [%]				
I	51,9	52,2	52,7	54,0	55,5
II	22,5	22,8	22,1	22,2	23,1
III	14,4	14,4	14,9	15,5	15,9
IV	12,7	13,2	13,7	14,2	14,7

**Taboul 114.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând CH<sub>3</sub>COOH 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Fe <sup>2+</sup> [%]				
I	17,7	18,4	18,1	17,7	17,7
II	13,6	13,9	13,8	13,8	13,9
III	8,86	8,90	9,02	9,05	9,16
IV	6,97	6,94	6,98	6,99	6,94

**Taboul 115.** Dependența gradului de extracție al plumbului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând CH<sub>3</sub>COOH 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Pb <sup>2+</sup> [%]				
I	3,21	3,24	3,38	3,28	3,28
II	1,38	1,38	1,30	1,30	1,30
III	1,24	1,28	1,28	1,29	1,29
IV	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00

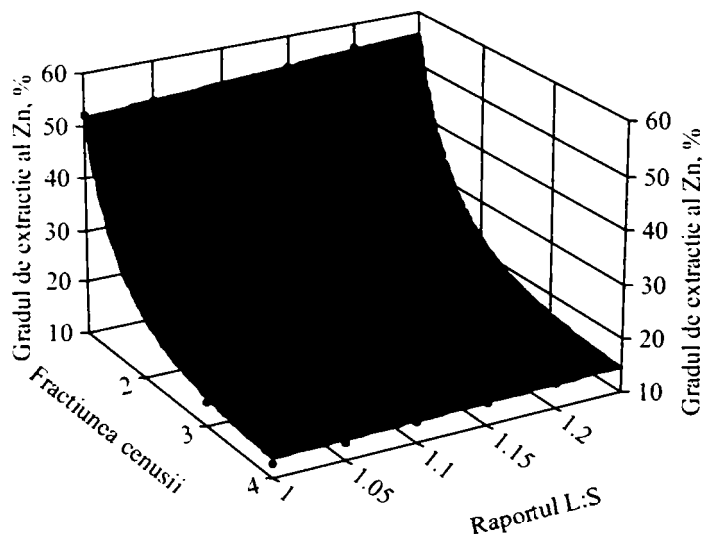
**Taboul 116.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând CH<sub>3</sub>COOH 20% la timpul de contact de 30 min

Fracțiunea cenușii	Raportul L:S				
	1:1	1,05:1	1,1:1	1,15:1	1,2:1
	Gradul de extracție al Ca <sup>2+</sup> [%]				
I	90,3	90,3	90,7	90,6	91,1
II	64,4	64,4	64,8	64,8	65,6
III	32,1	32,4	32,5	32,5	32,6
IV	21,2	21,4	21,4	21,5	21,3

$$\ln z = a - b e^{-x} - c y, \quad r^2 = 0.99834754$$

$$a = 2.1998901 \quad b = 3.8469403$$

$$c = 0.32872796$$

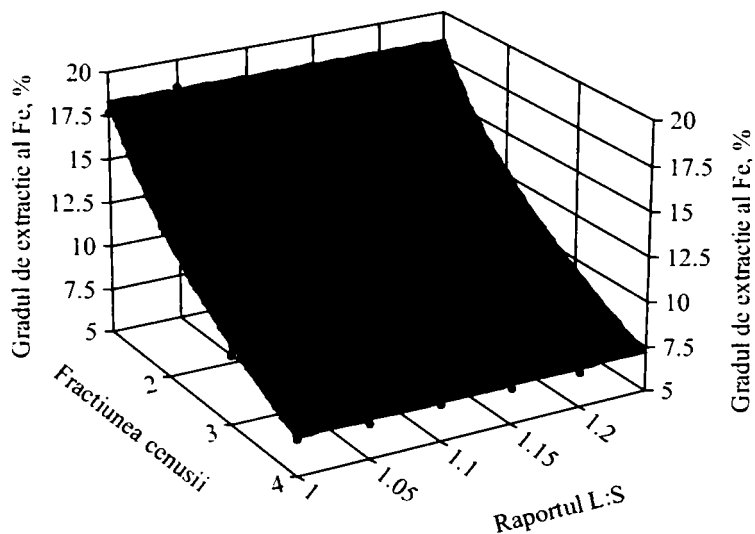


**Figura 119.** Dependența gradului de extracție al zincului în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \ln x - c y, \quad r^2 = 0.97728691$$

$$a = 18.056869 \quad b = -8.0972437$$

$$c = 0.27$$



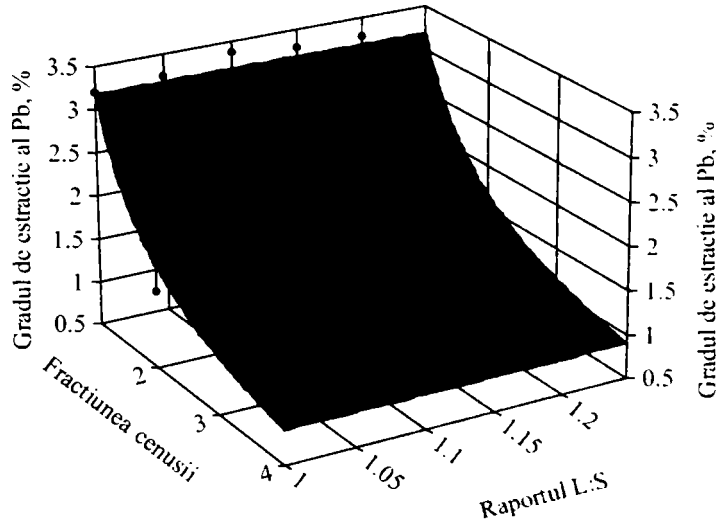
**Figura 120.** Dependența gradului de extracție al fierului în funcție de fracțiunea cenusii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min



$$z = a + b \ln x + c y, r^2 = 0.95598587$$

$$a = 0.17227312 \quad b = -3.0573538$$

$$c = -0.049453604$$

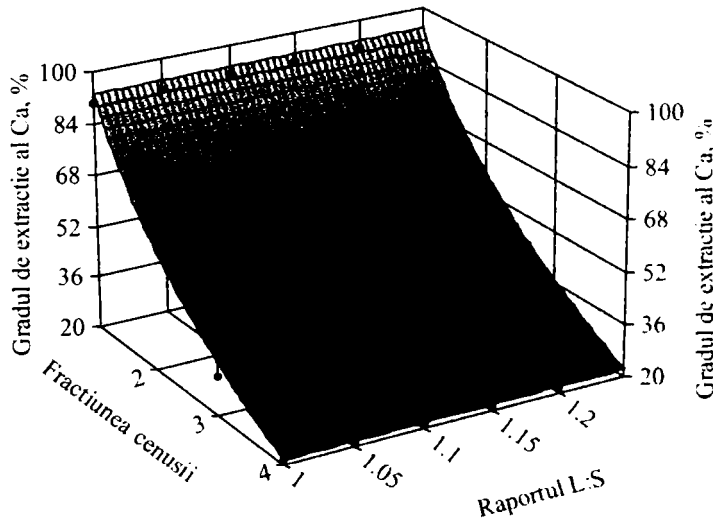


**Figura 121.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timpul de contact de 30 min

$$z = a - b \ln x + c y, r^2 = 0.97380709$$

$$a = 90.015322 \quad b = -51.698711$$

$$c = -3.05$$



**Figura 122.** Dependența gradului de extracție al calciului în funcție de fracțiunea cenușii și raportul L:S utilizând  $\text{CH}_3\text{COOH}$  20% la timp de contact de 30 min

Din datele experimentale se observă că raportul L:S nu influențează gradul de extracție al ionilor metalici din cenușă. Astfel raportul optim L:S de extracție a ionilor metalici este cel de 1:1. Frațiunea optimă a cenușii, pentru obținerea unor concentrații ale ionilor metalici, respectiv grade de extracție ridicate ale acestora este cea < 0,315 mm, la această fracțiune suprafața de contact fiind cea mai mare. În cazul utilizării pentru extracție a acidului acetic, fiind un acid slab se obțin grade de extracție a zinc doar de aproximativ 50%.

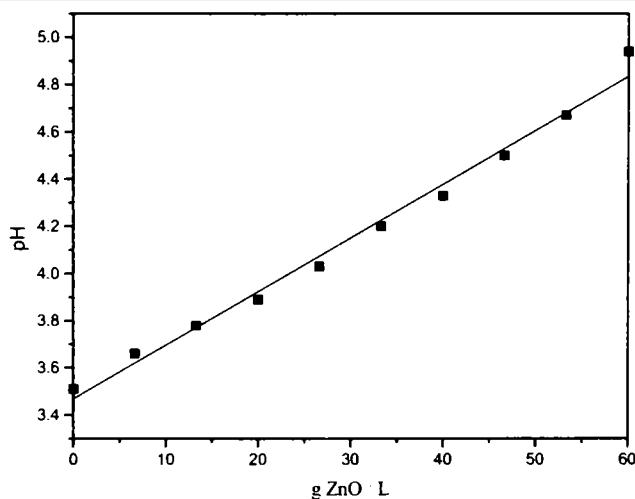
### 5.3.4.3. Purificarea soluției obținute

Soluția de acetat de zinc obținută în condițiile optime (soluție 20% CH<sub>3</sub>COOH, timp de contact 30 minute, fracțiunea cenușii <0,315 mm și raport L:S = 1:1) a fost tratată cu apă oxigenată pentru oxidarea ionilor de fier de la Fe<sup>2+</sup> la Fe<sup>3+</sup> apoi cu ZnO pentru mărirea pH-ului soluției astfel încât ionii de Fe<sup>3+</sup> să precipite și să fie îndepărtați prin filtrare.

Datele experimentale privind variația pH-ului soluției în funcție de cantitatea de ZnO introdusă sunt prezentate în tabelul 117 și figura 123.

**Tabelul 117.** Dependența pH-ului soluției de cantitatea de ZnO introdusă

Nr.crt.	g ZnO / L soluție	pH
1.	0	3,51
2.	6,66	3,66
3.	13,3	3,78
4.	20	3,89
5.	26,6	4,03
6.	33,3	4,20
7.	40	4,33
8.	46,6	4,50
9.	53,3	4,67
10.	60	4,94



**Figura 123.** Dependența pH-ului soluției de cantitatea de ZnO introdusă

Din datele experimentale se observă că pH-ul soluției crește o dată cu creșterea cantității de ZnO introdusă, creșterea este lentă prezentând o dependență liniară. S-a observat că deși pH-ul = 5, ionii de fier precipitați au fost separați în proporție de 72%, nereușindu-se îndepărtarea completă a acestora, datorită sistemului tampon format.

#### 5.3.4.4. Studii asupra produselor obținute

Soluția de acetat de zinc obținută după separarea ionilor de fier a fost cristalizată la 105°C pentru formarea sării de acetat de zinc, iar produsul obținut a fost supus unui studiu complex de analiză: studii chimice, studii de difracție de raze X și studii termogravimetrice. După calcinarea produsului la temperatura obținută din studiul termogravimetric al acetatului de zinc produsul obținut este de asemenea supus studiului chimic și studiului de difracție de raze X pentru a se observa dacă se obține oxidul de zinc.

##### 5.3.4.4.1. Studiul chimic al acetatului de zinc

Datele experimentale privind compoziția chimică a produsului obținut sunt prezentate în tabelul 118.

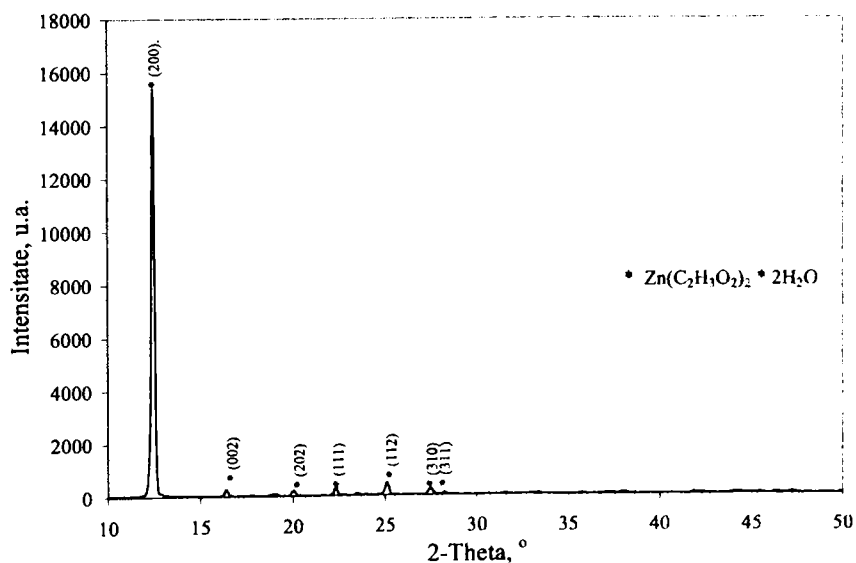
**Tabelul 118.** Compoziția produsului obținut

Zn, %	Fe, %	Pb, %
26,4	0,1	< 0,03 %

Din datele prezentate și prelucrarea acestora se observă că se obține un acetat de zinc cu o puritate de 89%.

##### 5.3.4.4.2. Studiul de difracție de raze X al acetatului de zinc

Spectrul de difracție RX al acetatului de zinc este prezentat în figura 124.

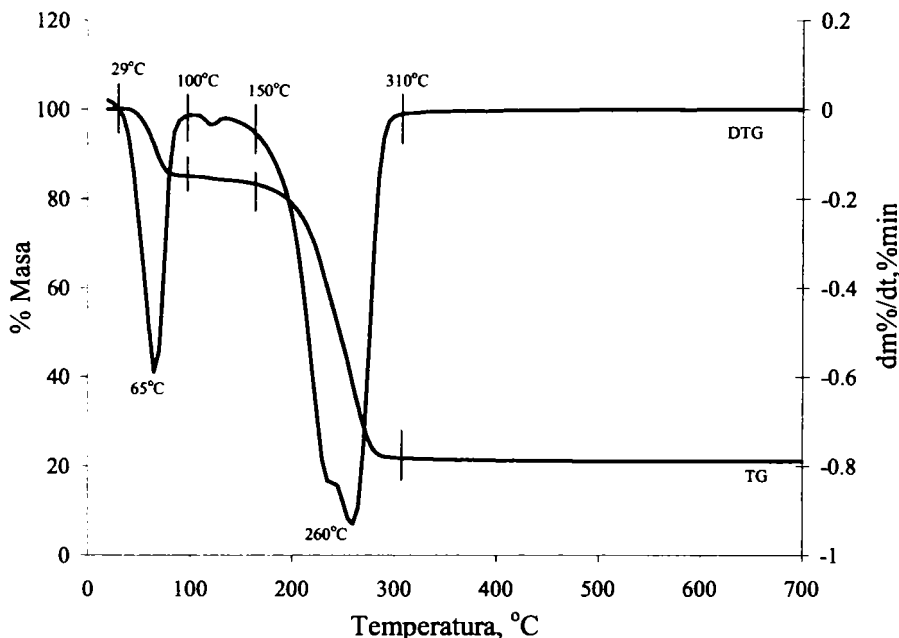


**Figura 124.** Spectrul de difracție RX al acetatului de zinc

Din spectrul de difracție RX a produsului obținut se observă că acesta conține o singură fază cristalină și anume cea a acetatului de zinc dihidratat [235].

#### 5.3.4.4.3. Studiul termogravimetric al acetatului de zinc

Acetatul de zinc obținut a fost supus analizei termogravimetrice pentru a se determina temperatura la care acesta trebuie calcinat în vederea obținerii oxidului de zinc. Datele experimentale privind comportamentul termic al produsului sunt prezentate în figura 125.



**Figura 125.** Curbele TG și DTG ale acetatului de zinc

Prin încălzirea în regim neizoterm a produsului cu o viteză constantă de 5°C/min până la 700°C, în probă au loc două procese cu pierdere de masă. Primul are loc în intervalul de temperatură 29 – 100°C cu o pierdere de masă de 15% și o viteză maximă la 65°C, în acest proces având loc pierderea umidității și a apei de cristalizare. Cel de-al doilea proces în care se pierde masa organică are loc în intervalul de temperatură 150-310°C cu o pierdere de masă de 62% și o viteză maximă la 240°C.

Deoarece se observă că în intervalul de temperatură 300 – 700°C nu mai are loc nici o pierdere de masă se consideră că în acest interval s-a format oxidul de zinc. Astfel pentru obținerea oxidului de zinc produsul este calcinat la temperatura de 400°C timp de o oră.

#### 5.3.4.4.4. Studiul chimic al oxidului de zinc

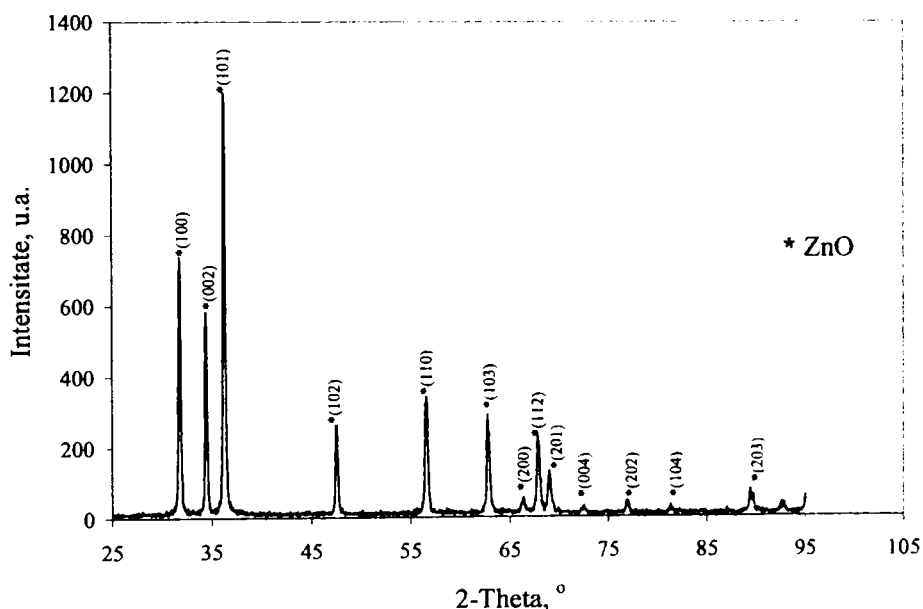
Datele experimentale privind compoziția chimică a produsului obținut sunt prezentate în tabelul 119, iar din datele prezentate și prelucrarea acestora se observă că se obține un oxid de zinc cu o puritate de 95%.

**Tabelul 119.** Compoziția produsului obținut

Zn, %	Fe, %	Pb, %
76,2	1,5	1,1

#### 5.3.4.4.5. Studiul de difracție de raze X al oxidului de zinc

Spectrul de difracție RX al produsului obținut este prezentat în figura 126.

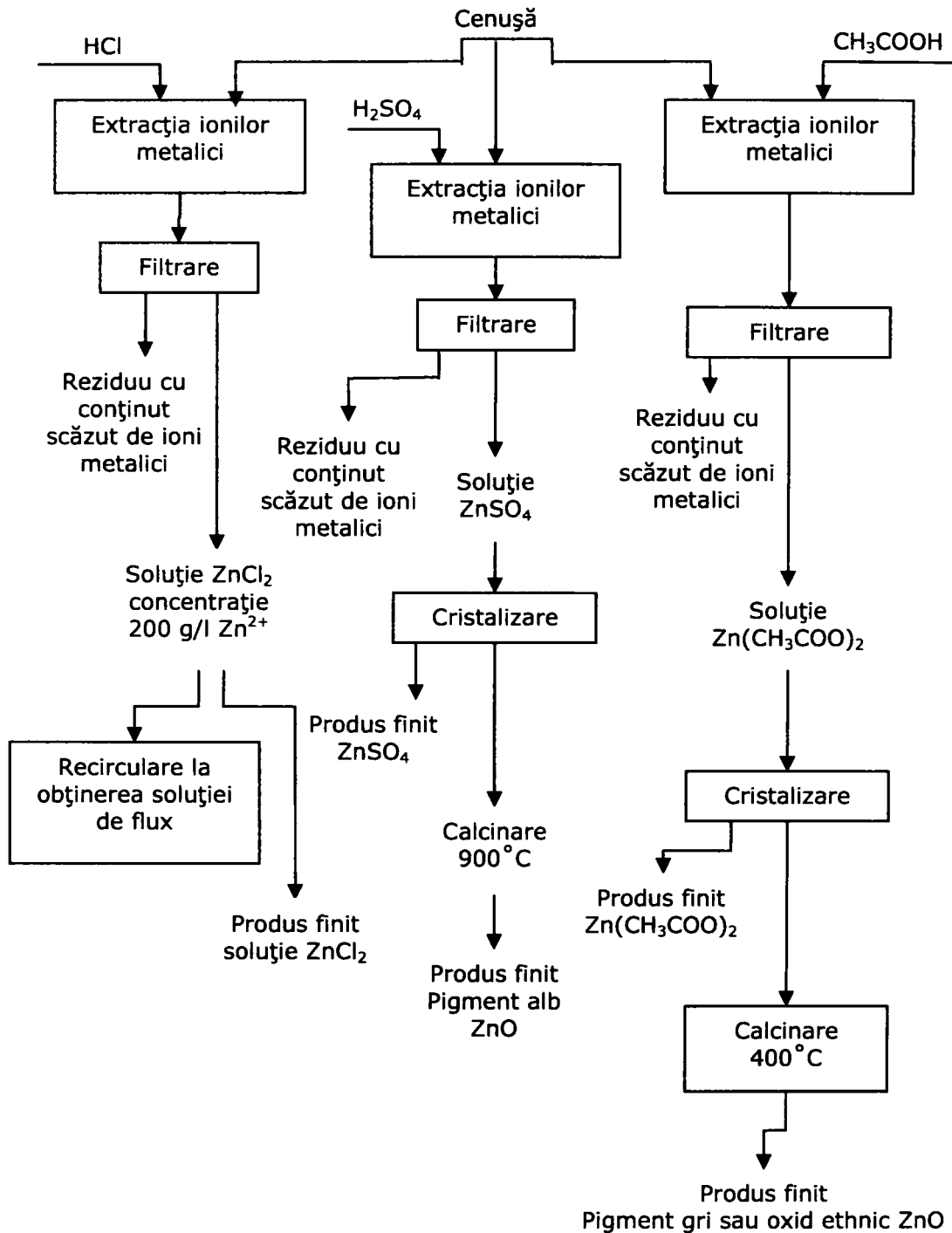


**Figura 126.** Spectrul de difracție RX al oxidului de zinc obținut

Din spectrul de difracție RX prezentat în figura 126 se observă că s-a obținut o singură formă cristalină cea a oxidului de zinc [233]. Produsul obținut are o culoare gri, astfel acest oxid de zinc nu poate fi utilizat sub formă de pigment alb de zinc ci doar ca oxid de zinc tehnic, datorită urmelor de fier și plumb, care au rezultat din studiul chimic al produsului.

### 5.4. PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale s-a propus următoarea schemă tehnologică de recuperare și valorificare a zincului din cenușa de zinc prezentată în figura 127.



**Figura 127.** Schema tehnologică a procesului de recuperare și valorificare a zincului din cenușă

Se observă că zincul poate fi recuperat și valorificat din cenușa de zinc prin extracția acestuia cu diferiți acizi: acid sulfuric, clorhidric și acetic. După extracție reziduul separat prin filtrare poate fi depozitat datorită conținutului său scăzut în ioni metalici, iar soluțiile obținute pot fi prelucrate în vederea obținerii diferiților compuși ai zincului sub formă de produse finite.

## 5.5. CONCLUZII

Din datele experimentale se observă că cenușa de zinc rezultată în băile de zincare termică este o sursă secundară importantă de zinc.

S-au stabilit condițiile optime de extracție a ionilor metalici din cenușă utilizând soluții de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și CH<sub>3</sub>COOH, acestea sunt:

- fracțiunea cenușii < 0,315 mm;
- concentrația acidului 20%;
- timpul de contact dintre cenușă și soluția de acid cel de 30 minute;
- raportul L:S = 1:1.

Din datele experimentale se observă că se obțin grade ridicate de extracție de aproximativ 100 % în cazul utilizării pentru extracție a acidului clorhidric și sulfuric, în schimb în cazul utilizării pentru extracție a acidului acetic, gradul de extracție al ionilor de Zn este doar de aproximativ 50%.

Soluțiile de clorură de zinc, sulfat de zinc, respectiv acetat de zinc obținute în condițiile optime au fost purificate prin îndepărtarea ionilor de fier extrași. S-a reușit o eliminare ridicată a ionilor de fier în cazul soluțiilor de clorură și sulfat de zinc, iar în cazul acetatului datorită formării sistemului tampon gradul de eliminare a ionilor de fier a fost doar de 72%.

Soluția de clorură de zinc de puritate înaltă, datorită conținutului de 200 g/L Zn<sup>2+</sup> poate fi recirculată în proces la formarea soluției de flux, sau poate fi utilizată la obținerea altor compuși ai zincului.

Din soluțiile de sulfat de zinc, respectiv acetat de zinc au fost separate prin cristalizate la 105°C sărurilor respective. În urma studiului complex la care au fost supuse produsele: studiului chimic, studiu de difracție de raze X și studiul termogravimetrică se observă că se obține sulfatul de zinc hidratat cu 6 molecule de apă (ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) și acetatul de zinc dihidratat (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Prin calcinarea acestor săruri la temperatura observată din termogramă se obțin oxizii de zinc, care au fost identificați în urma studiului chimic și cu ajutorul spectrului de difracție de raze X. Oxidul de zinc obținut din sulfatul de zinc poate fi utilizat sub formă de pigment alb de zinc, iar oxidul de zinc obținut din acetat de zinc poate fi utilizat doar ca oxid tehnic datorită culorii grii dobândită datorită urmelor de fier și plumb din produs ce nu au putut fi îndepărtate din cauza formării sistemului tampon.

Pe baza datelor experimentale s-a propus schema tehnologică de recuperare și valorificare a zincului din cenușa de zinc.

## CAPITOLUL 6 CONCLUZII FINALE

Zincul, ca toate metalele, este un component natural al scoarței terestre și o inerentă parte a mediului nostru. Zincul este un element esențial pentru toate viețuitoarele de la om până la cele mai mici microorganisme.

Zincul aduce o multitudine de beneficii sociale și economice societății moderne. Omul a descoperit un domeniu variat de utilizări pentru acest element natural versatil, a cărui proprietăți sunt valoroase în multe industrii și anume: de la acoperirile oțelului împotriva coroziunii la fabricarea componentelor de mare precizie, ca material de construcție, la obținerea aliajelor, la fabricarea produselor farmaceutice și cosmetice, la obținerea îngrășămintelor și suplimentelor alimentare.

Zincarea termică este un proces industrial în care se utilizează cea mai mare cantitate de zinc și este cunoscut ca fiind o „industrie murdară” datorită conținutului ridicat de deșeuri solide și ape reziduale ce rezultă în timpul procesului.

În această lucrare s-au efectuat studii privind posibilitățile de reducere a cantității de deșeuri rezultate în acest proces, astfel încât apele reziduale să poată fi deversate, iar cantitatea de deșeuri solide să fie minimizată, încât impactul lor asupra mediului să fie redus la maxim, asigurând în acest fel protecția mediului înconjurător.

Eliminarea și recuperarea ionilor metalici din deșeuri reprezintă un mare avantaj din punct de vedere economic. Datorită conținutului ridicat în ioni metalici a deșeurilor rezultate din procesul de zincare termică, acestea reprezintă valoroase surse secundare, în special, de zinc și fier. Utilizarea acestor deșeuri va determina o reducere a extracției de minereuri și a consumului energetic de proces.

Cea mai mare cantitate de deșeu rezultată din procesul de zincare termică o constituie soluțiile reziduale, rezultate în urma proceselor de pregătire a suprafețelor în vederea zincării. Acestea datorită conținutului ridicat în ioni metalici nu pot fi deversate ca atare astfel s-au efectuat studii privind stabilirea condițiilor optime de eliminare a ionilor metalici.

Apele provenite din fazele de decapare, degresare și spălare au fost amestecate în raport 1:1:1, astfel are loc o scădere a acidității și a concentrației ionilor de fier. S-a realizat o neutralizare parțială a apelor provenite de la decapare. Soluția rezultată denumită soluția de lucru a fost supusă în continuare procesului de neutralizare în vederea eliminării ionilor metalici. În acest scop s-au utilizat ca agenți de neutralizare: soluție 30% de NaOH, soluție 10% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO în suspensie și sub formă solidă și neutralizare succesivă cu soluție de NaOH și soluție de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Pentru stabilirea condițiilor optime de eliminare a ionilor metalici s-a determinat dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de eliminare a ionilor metalici, precum și pH-ul masei de reacție rezultat în funcție de timpul de agitare, de raportul agent de neutralizare – precipitare: soluție reziduală și în funcție de natura agentului de neutralizare – precipitare utilizat.

S-a observat că în cazul utilizării ca agent de neutralizare – precipitare a soluției de NaOH sau a soluției de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> creșterea timpului de agitare și creșterea raportului agent de neutralizare – precipitare: soluție reziduală nu influențează în mare măsură concentrația reziduală și gradul de eliminare a ionilor metalici, precum și pH-ul masei de reacție obținut. S-a observat că utilizarea ca agent de neutralizare



- precipitare a CaO este inefficientă deoarece concentrațiile reziduale obținute sunt ridicate, respectiv gradele de extracție ale ionilor metalici sunt scăzute.

S-au stabilit condițiile optime ale procesului de neutralizare a soluțiilor reziduale, provenite din fazele de pregătire a suprafețelor, și anume timpul de agitare de 30 minute, raportul agent de neutralizare:precipitare = 1:1, neutralizarea în două trepte cu soluție de NaOH și soluție de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. În acest proces după separarea nămolului format rezultă soluții reziduale cu un conținut scăzut al ionilor metalici. Aceste soluții pot fi eliminate din proces în rețeaua de canalizare deoarece concentrațiile reziduale ale ionilor metalici se încadrează în limitele prevăzute de normativul NTPA 002.

Studiile asupra procesului de extracție a ionilor metalici cu soluție de acid sulfuric și cu soluție amoniacală din nămolul rezultat prin neutralizarea apelor reziduale, provenite din fazele de pregătire a suprafețelor în vederea zincării cu var, au permis stabilirea condițiilor optime ale proceselor de extracție a ionilor metalici (Zn și Fe).

Pentru stabilirea condițiilor optime s-a determinat dependența concentrației ionilor metalici extrași, precum și a gradelor de extracție a acestora în funcție de timpul de agitare, raportul L:S, și concentrația acidului sulfuric respectiv a soluției amoniacale.

În cazul utilizării pentru extracție a soluție de acid sulfuric, concentrația și gradul de extracție al ionilor metalici crește cu creșterea timpului de agitare utilizat. Odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric crește concentrația și gradul de extracție al ionilor de zinc și fier, în schimb scade concentrația și gradul de extracție al ionilor de plumb și calciu datorită formării sulfaților respectivi ce sunt precipitate greu solubile. Raportul L:S nu influențează în mare măsură concentrația ionilor metalici extrași, respectiv gradul de eliminare al acestora. În acest caz condițiile optime ale procesului sunt:

- timp de agitare de 60 minute,
- raport L:S = 3:1,
- concentrația acidului sulfuric 50%.

În acest condiții se realizează un grad de extracție al zincului de ~ 97,5% și un grad de extracție al fierului de ~ 80%. Soluțiile obținute pot fi prelucrate în vederea separării ambilor ioni metalici sub forma unor produși utili.

În cazul procesului de extracție cu soluției amoniacală s-a realizat extragerea selectivă a zincului, respectiv separarea din sistem a fierului sub formă de precipitat. Concentrația și gradul de extracție al zincului scad cu creșterea timpului de agitare și cresc cu creșterea concentrației soluției amoniacale. Odată cu creșterea raportului L:S are loc scăderea concentrației zincului extras, respectiv creșterea gradului de extracție, însă această creștere este nesemnificativă astfel că nu se justifică utilizarea în exces a soluției amoniacale.

S-au stabilit condițiile optime ale procesului de separare a zincului din nămol sub forma soluțiilor amoniacale, acestea sunt:

- timpul de agitare de 5 minute,
- raport L:S = 3:1,
- concentrația soluției amoniacale de 25%.

Soluțiile obținute pot fi utilizate direct ca îngrășământ lichid cu microelementul zinc sau la obținerea altor îngrășăminte.

Prin prelucrarea termică a nămolului cu conținut de fier rezultă oxidul de fier, ce poate fi utilizat ca pigment roșu – brun de fier.

S-a stabilit că deșeurile cel mai valoros ce rezultă în procesul de zincare termică, datorită conținutului său ridicat de zinc de aproximativ 80%, este cenușa de zinc.

Din datele experimentale s-a stabilit că ionii de zinc din cenușă pot fi recuperați prin procesul de extracție folosind în acest scop soluții de acid clorhidric, acid sulfuric sau acid acetic.

Pentru determinarea condițiilor optime de extracție a ionilor metalici din cenușă s-a determinat dependența concentrației ionilor metalici extrași, respectiv a gradului de extracție a acestora în funcție de timpul de contact, de concentrația acidului utilizat, de raportul L:S și de fracțiunea cenușii.

S-a observat că gradul de extracție și concentrația zincului extras cresc cu creșterea concentrației acidului utilizat și cu creșterea timpului de contact dintre cenușă și acid, scad cu creșterea dimensiunii particulelor și nu sunt influențate semnificativ de creșterea raportului L:S.

S-au stabilit condițiile optime ale proceselor de extracție a zincului, acestea sunt: fracțiunea cenușii < 0,315 mm; concentrația acidului 20%; timpul de contact dintre cenușă și soluția de acid cel de 30 minute; raportul L:S = 1:1.

S-a constatat că natura acidului nu influențează condițiile optime ale procesului de extracție a zincului. În aceste condiții stabilite, în cazul utilizării pentru extracție a soluției de acid clorhidric și acid sulfuric se obține un grad de extracție al zincului de ~ 100%, iar în cazul utilizării pentru extracție al acidului acetic se obține un grad de extracție al zincului doar de 50%.

S-au stabilit condițiile procesului de separare a fierului prin tratarea soluțiilor, rezultate în urma proceselor de prelucrare a cenușii cu cei 3 acizi utilizați pentru extracție, cu  $H_2O_2$  și ZnO. S-au obținut soluții de clorură de zinc, respectiv sulfat de zinc de puritate înaltă reușindu-se îndepărtarea în proporție de ~ 100% a fierului din acestea. În cazul soluției de acetat de zinc s-a realizat doar o îndepărtare de 72 % a fierului datorită formării sistemului tampon.

Soluțiile de clorură de zinc cu un conținut de 200 g/L  $Zn^{2+}$  pot fi recirculate în procesul de obținere a soluției de flux sau pot fi utilizate la obținerea  $ZnCl_2$  sau a altor compuși ai zincului.

S-au stabilit condițiile procesului de separare prin cristalizare din soluții a sulfatului de zinc, respectiv a acetatului de zinc.

Pe baza studiilor chimice, de difracție de raze X și termogravimetrice s-a stabilit că produsele cristalizate sunt:  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$  și  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ .

Prin calcinarea acestor produse se obține oxidul de zinc. Oxidul de zinc obținut prin calcinarea sulfatului de zinc poate fi utilizat sub formă de pigment alb de zinc, iar cel obținut prin calcinarea acetatului de zinc poate fi folosit doar ca oxid tehnic datorită impurităților de fier și plumb pe care le conține.

S-a stabilit că din deșeurile rezultate în procesul de zincare termică, ionii metalici (Fe, Zn) pot fi recuperați și valorificați sub forma unor produși utili evitându-se impactul negativ al acestor deșeuri asupra mediului înconjurător și în același timp s-a arătat că aceste deșeuri reprezintă surse valoroase de zinc și fier.

Pe baza datelor experimentale s-au propus schemele proceselor tehnologice nepoluante de valorificare a deșeurilor de zinc sub forma unor produse utile.

Studiile au fost efectuate pe probe reale, astfel cercetările au un pronunțat caracter aplicativ oferind soluții tehnologice de implementare a proceselor integrate în cadrul întreprinderilor de profil.

# BIBLIOGRAFIE

1. \* \* \* *Zinc in the environment – An introduction*, International Zinc Association, [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org), 1997;
2. F.Habashi, *Discovering the 8th metal – A history of zinc*, International Zinc Association, [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org), 1998;
3. O. Hătărăscu, *Metalele în epoca modernă*, Editura Albatros, București 1982;
4. K.G. Malle, *Acta Hydrochimic. Hydrobiol.*, 20 (4), 1992, 196;
5. \* \* \* *Zinc is natural*, International Zinc Association, [www.iza.org](http://www.iza.org);
6. \* \* \* *Zinc and salts*, Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations, INCHEM, <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/zincsalt.htm>;
7. World Health Organization, *Environmental health criteria 221 – Zinc*, Geneva 2001;
8. Argonne National Laboratory, *Zinc*, Human Health Fact Sheet, August, 2005;
9. J.H. Jolly, *Minerals years book: metals and minerals*. US Bureau of mines D.O.I., Washington DC, 1989;
10. ATSDR, *Toxicology profile for zinc*, Atlanta Agency for Toxic Substances and Disease Register, US Public Health Service, 1994;
11. M. Richardson, *Critical review of natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere*, Risklogic Scientific Services, Inc. 2001;
12. J. M. Pacyna, E. G. Pacyna, *An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide*, Norwegian Institute for Air Research, 2002;
13. P.E. Rasmussen, *Geological Survey of Canada*, Bulletin 429, 1996;
14. OSPARCOM, *Draft description of best available techniques for the primary production of non-ferrous metals (zinc, copper, lead and nickel works)*, 1994;
15. F. Van Assche, *European Zinc Institute*, 1995, 237;
16. GSC Geological Survey of Canada, *National geochemical reconnaissance data*, Natural resources Canada, Ottawa, 1995;
17. K.A.C. De Schamphelaere, V.I.R. Unamuno, F.M.G. Tack, J. Vanderdeelen, C.R. Janssen, *Chemosphere* 58, 2005, 653;
18. B.J. Alloway, *Zinc in soils and crops nutrition*, International Zinc Association Publication, 2004;
19. L. Kiekens, B.J. Alloway, *Heavy metals in soils (2<sup>nd</sup> edition)*, Blackie Academic and professional, London, 1995, 284;
20. L.J. Bertrand, R.E. Holloway, R.D. Armstrong, M.J. McLaughlin, *Australian Journal of Soil Research*, 41, 2003, 61;
21. D. Davidescu, V. Davidescu, R. Lăcătușu, *Chimizarea agriculturii, Microelementele în agricultură*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1988;
22. H. Marschner, *Zinc uptake from soils*, Zinc in Soil and Plants, Kluwer Academic Publishers, 1993;
23. N.M. van Straalen, M.H. Donker, M.G. Vijer, C.A.M. Van Gestel, *Environmental pollution*, 136, 2005, 409;
24. C.G.S. Holmgren, M.W. Meyer, R.L. Chaney, R.B. Daniels, *Journal of Environmental Quality*, 22, 1993, 335;

25. R.D. Graham, L.J. Ascher, J.S. Hynes, *Plant and Soil*, 146, 1992, 241;
26. E.K.S. Nambiar, *Australian Journal of Soil Research*, 14, 1976, 67;
27. J. Timsina, D.J. Connor, *Field Crops Research*, 69, 2001, 93;
28. R. Ripan, I. Ceteanu, *Chimia metalelor*, Editura didactică și pedagogică, București, 1969;
29. C.D. Nenițescu, *Chimie generală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1985;
30. P. Spacu, C. Gheroghiu, M. Stan, M. Brezeanu, *Tratat de chimie anorganică*, Vol.3, Editura tehnică, București, 1978;
31. \* \* \* U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, *Mining industry of the future*, Energy and Environmental profile of the U.S. Mining Industry, 2002;
32. \* \* \* WorldBankGroup, *Lead and zinc smelting*, Pollution prevention and abatement handbook, 1998;
33. I.Wernick, N.J. Theme!is, *Recycling metals for the environment*, Annual Rewies Energy and Environment, Vol. 23, 1998;
34. R. Pode, A. Iovi., *Tehnologii ecologice. Tehnologii de valorificare a deșeurilor anorganice*, Editura Politehnica, Timișoara, 2002;
35. **L.Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, D. Zgură, *Chem. Bull., Univ. (Timișoara)*, 50(64), 2005, 155;
36. R. Arthur Boone., *Introduction to recycling*, Total Recycling Association, 1997;
37. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Negrea, A. Iovi, L. Coheci, G. Mosoarca, *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, sub tipar;
38. A. Negrea, V. Pode, P. Negrea, A. Iovi, **L. Lupa**, M. Ciopec, G. Moșoarcă *Revista de Chimie*, 58(10), 2007, 999;
39. A.D. Sagar, R.A. Frosch, *Journal of Cleaner Production*, 5(1-2), 1997, 39;
40. M. Rosenberg, *Zinc recycling – zinc coated steel*, International Zinc Association, 1999;
41. M.A.Rabah, A.S. El-Sayed, *Hydrometallurgy*, 37, 1995, 23;
42. T.J. Veasey, R.J. Wilson, D.M. Squires, *The physical separation and recovery of metals from wastes*, Process Engineering For The Chemical, Metals And Minerals Industries, Vol.1, Gordon and Breach, Amsterdam, 1993;
43. T.J. Veasey, *Journal of Process Mechanical Engineering*, 211(E1), 1997, 61;
44. D.A. Norrgan, J.A. Wernham, *Minerals & Metallurgical Processing*, 8(4),1991, 184;
45. S.F. Sibley, W.C. Butterman, *Resources, Conservation and Recycling*, 1995, 259;
46. N. Leclerc, E. Meux, J.M. Lecuire, *Journal of Hazardous Materials*, B91, 2002, 257;
47. J. Konomi-cho, *Dry removal method of zinc from blast furnace dry dust*, Sumitomo Metal Industries, New Technology, 1986;
48. B. Schwab, W.D. Schneider, *Zinc recycling via the imperial smelting technology – Latest developments and possibilities*, Recycling of Metals and Engineered Materials, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000;
49. F. Hegewaldt, *Modelling for Saving Resources*, *International Scientific Colloquium*, Riga, May 17 – 18, 2001, 164;
50. B.A. Zeydabadi, D.Mowla, M.H. Shariat, J. F. Kalajahi, *Hydrometallurgy*, 47, 1997, 113;
51. \* \* \* Okada et al, *Method of treating dusts containing oxides*, USPTO 5.871.561, 16 Februarie, 1999;

52. V.L. Rayzman, S.A. Shcherban, R.S. Dworkin, *Energy & Fuels*, 11(4), 1997, 761;
53. \* \* \* Vandenhoute Joris, Robert Eric, *Chloride melt process for the separation and recovery of zinc*, USPTO 6.921.474, 26 July 2005;
54. \* \* \* Hara et al., *Process of treating waste containing zinc oxide*, USPTO 6.132.488, 17 Octombrie 2000;
55. D. Kuchar, T. Fukuta, M.S. Onyango, H. Matsuda, *Journal of Hazardous Materials*, 131(1), 2006, 185;
56. \* \* \* Pepper Terry W., Bocckino Harry G., *Recovery of silver, copper, zinc and lead from partially roasted pyrite concentrate by acid chloride leaching*, USPTO 4.168.969, 25 Septembrie 1979;
57. L.R.S. Veloso, L.E.O.C. Rodrigues, D.A. Ferreira, F.S. Magalhaes, M.B. Mansur, *Journal of Power Sources*, 152, 2005, 295;
58. T. Kinoshita, K. Yamaguchi, S. Akita, S.Nii, F.Kawaizumi, K. Takahashi, *Chemosphere*, 59, 2005, 1105;
59. N.Vatistas, M. Batolozii, S. Arras, *Journal of Power Sources*, 101, 2001, 182;
60. Hua-Ching Hsu, Chun-I Lin, His-Kuei Chen, *Metallurgical and Materials Transaction*, 35B, 2004, 55;
61. C.C.B.M. de Souza, J.A.S. Tenorio, *Journal of power Sources*, 136, 2004, 191;
62. M.A. Rahman, S. Kaneco, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, *Talanta*, 64, 2004, 989;
63. A.Negrea, **L. Lupa**, A. Zgripcea, P. Negrea, *The XIII Symposium on Analytical and Environmental Problems*, 2006, 106;
64. R. Raghavan, P.K. Mohanan, S.C. Patnaik, *Hydrometallurgy*, 48, 1998, 225;
65. Z. Mester, M.Amgelone, C. Brunori, C. Cremisini, H. Muntau, R. Morabito, *Analytica Chimica Acta*, 395, 1999, 157;
66. H.S. Altundogan, F. Tumen, *Hydrometallurgy*, 44, 1997, 261;
67. L. Montanaro, N. Bianchini, J. Ma. Rincon, M. Romero, *Ceramics International*, 27, 2001, 29;
68. L.J.Lozano Blanco, V.F. Meseguer Zapata, D. De Juan Garcia, *Hydrometallurgy*, 54, 1999, 41;
69. J. Avraamides, G. Senanayake, R. Clegg, *Journal of Power Sources*, 159(2), 2006, 1488;
70. C. Muntean, A. Negrea, **L. Lupa**, P. Negrea, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5(4), 2006, 765;
71. J.M. Magalhaes, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha, *Journal of Environmental Management*, 75, 2005, 157;
72. M. Negulescu, *Epurarea apelor uzate industriale*, Vol.II, Editura tehnică, București, 1989;
73. A. Gergely, E. Bay, M. Dumitrescu, *Tratarea apelor reziduale și recuperarea electrolitilor în galvanotenică*, Editura Tehnică, București, 1992;
74. A. Negrea, **L. Lupa**, P. Negrea, C. Muntean, A. Gușetoiu, *Bull. UPT, Seria Mecanică, International Scientific Conference COFRET*, 2, 51(65), 2006, 137;
75. P. Negrea, A. Negrea, C. Muntean, **L. Lupa**, M. Antonescu, *Bull. UPT, Seria Mecanică, International Scientific Conference COFRET*, 2, 51(65), 2006, 133;
76. M. Ciopec, A. Iovi, C. Muntean, A. Negrea, **L. Lupa**, M. Motoc, *Revista de chimie*, 58(8), 2007, 725;
77. M.H.H. Mahmoud, M.A. Barakat, *Renewable Energy*, 23, 2001, 651;
78. K. Jurkiewicz, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 2005, 559;
79. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Iovi, A. Negrea, M. Ciopec, G. Mosoarcă, *ZINC CROPS, Istanbul Turkey*, 24 – 26 May, 2007, CD;

80. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Iovi, A. Negrea, M. Ciopec, G. Mosoarcă, *ZINC CROPS, Istanbul Turkey*, 24 – 26 May, 2007, CD;
81. P. Negrea, **L. Lupa (L. Teuca)**, A. Negrea, L. Jienariu, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Symposium on analytical and environmental problems*, Szeged, Hungary, 2005, 78;
82. P. Negrea, **L. Lupa (L. Teuca)**, A. Negrea, M. Lucaciu, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Symposium on analytical and environmental problems*, Szeged, Hungary, 2005, 83;
83. N. Strâmbeanu, V. Rus, I. Ursoiu, *Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*, Vol. I, Ed. Eurostampa, Timișoara, 1999;
84. F. De Silva, *25<sup>th</sup> WQA Conference*, March 17, 1999, 26;
85. R. Kiefer, W.H. Holl, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 2001, 193;
86. E. Pehlivan, T. Altun, *Journal of Hazardous Materials*, B134, 2006, 149;
87. C. Simpson, S.H. Laurie, *Hydrometallurgy*, 51, 1999, 335;
88. K. Athanasiadis, B. Helmreich, *Water Research*, 39, 2005, 1527;
89. J. A. Sweileh, E. M. El-Nemma, *Analytica Chimica Acta*, 523, 2004, 287;
90. A. Dabrowski, Z. Hukichi, P. Podkocinalny, E. Robens, *Chemosphera*, 56, Julie 2004, 91;
91. J. Wagner, *Membrane filtration handbook. Practical tips and hints*, Second Edition, Revision 2, Osmonics Inc., 2001;
92. E. Park, R. Enander, S. M. Barnett, *Journal of Cleaner Production*, 10, 2002, 93;
93. Z. Palaty, A. Zakova, *Desalination*, 169, 2004, 277;
94. N.B. Frares, S. Taha, G. Dorange, *Desalination*, 185, 2005, 245;
95. K. Trivuna, S. Stevanovic, *Chemosphere*, 64, 2006, 486;
96. S. Zhivkova, K. Dimitrov, G. Kyuchoukov, L. Boyadzhiev, *Separation and Purification Technology*, 37, 2004, 9;
97. I. Hsien Lee, Yi-Jing Wang, Jia-Ming Chern, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 2005, 112;
98. T. Mohammadi, A. Moheb, M. Sadrzdeh, A. Razmi, *Separation and Purification Technology*, 41, 2005, 73;
99. M.F. El-Shahat, E.A. Moawed, M.A.A. Zaid, *Talanta*, 59, 2003, 851;
100. M.J. Schwuger, G. Subklew, N. Woller, *Colloids and Surfaces*, A186, 2001, 229;
101. D. Turer, A. Genc, *Journal of Hazardous Materials*, B119, 2005, 167;
102. A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum, M.B. Mansur, *Journal of Power Sources*, 115, 2003, 367;
103. M. Resina, J. Macansa, J. de Gyves, M. Munoz, *Journal of Membrane Science*, 268, 2006, 57;
104. O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, *Desalination*, 161, 2004, 295;
105. B. Swain, K. Sarangi, R. Prasad Das, *Journal of Membrane Science*, 277, 2006, 240;
106. B. Swain, K. Sarangi, R. Prasad Das, *Journal of Membrane Science*, 243, 2004, 189;
107. F.J. Alguacil, M. Alonso, *Separation and Purification Technology*, 41, 2005, 179;
108. S. Masmoudi, R.B. Amar, A. Larbot, H.E. Feki, A.B. Salah, L. Cot, *Journal of Membrane Science*, 247, 2005, 1;
109. B. Nasernejad, T. Esslam Zadeh, B. Bonakdar Pour, M. Esmaail Bygi, A. Zamani, *Process Biochemistry*, 40, 2005, 1319;

110. Lu Chungsyng, Chiu Huantsung, *Chemical Engineering Science*, 61, 2006, 1138;
111. A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, G. Arslan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 2005, 20;
112. R. Shawbkeh, A. Al – Harahsheh, A. Al – Ootom, *Separation and Purification Technology*, 40, 2004, 251;
113. S. Dahiya, A.V. Shanwal, A.G. Hegde, *Chemosphere*, 60, 2005, 1253;
114. L. Dabek, *Journal of Hazardous Materials*, B101, 2003, 191;
115. M. Lehmann, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, *Environmental Pollution*, 113, 2001, 121;
116. S.L. Brown, R.L. Chaney, J.S. Angle, A.J.M. Baker, *Soil Science Society of America Journal*, 59(1), 1995, 125;
117. A. Aksoy, U. Sahni, *Tr. Journal of Botany*, 23, 1999, 83;
118. A.C.B. Dias, M.A. Pavan, M. Miyazawa and D.C. Zocoler, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 46(2), 2003, 199;
119. G. Marcu, *Chimia metalelor*, Editura didactică și pedagogică, București 1979;
120. M. Brezeanu, E. Cristurean, A. Antoniu, D. Marinescu, M. Andruh, *Chimia metalelor*, Editura Academiei Române, București, 1990;
121. G. Marcu, *Chimia modernă a elementelor metalice*, Editura tehnică, București, 1993;
122. Dr. Lide, *Physical constants of inorganic compounds*, In: Lide DR ed. CRC handbook of chemistry and physics, 71st ed. Boca Raton FL, CRC Press, 1991;
123. F. Van Assche, W. Tilborg, H. Waeterschoot, *Report of the International Workshop on Risk Assessment of Metals and their Inorganic Compounds*, ICME, Ottawa, 1996, 171;
124. P.J. Aggett, , *Acta Paediatr. Suppl.*, 402, 1994, 75;
125. R.J. Irwin, M. VanMouwerik, L. Stevens, M.D. Seese, W. Basham, *Environmental contaminants encyclopedia – Zinc entry*, National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado, 1997;
126. A. Gur, L. Colpan, R. Cevik, K. Nas, A. J. Sarac, *Clinical Biochemistry*, 38, 2005, 66;
127. \* \* \* Mary Penny, *The role of zinc in child health*, International Zinc Association, [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org);
128. J.E. Spietsma, *Medical Hypotheses*, 49, 1997, 1;
129. \* \* \* IZiNCG The International Zinc Nutrition Consultative Group, *Zinc for better health*, International Zinc Association, [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org);
130. R.S. Gibson, *Nutr. Res. Rev.*, 7, 1994, 51;
131. \* \* \* Susanna Cunningham-Rundles, *Zinc and Immune Function – The importance of zinc for health*, International Zinc Association, [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org);
132. IZiNCG The International Zinc Nutrition Consultative Group, *Zinc and human health – Recent scientific advances and implications for public health programs*, Conclusions of the International Conference, Stockholm, June, 2000;
133. Ping Liu, Yu-Na Yao, Shi – De Wu, Huai-Jun Dong, Guo-Chang Feng, Xiao-Yan Yuan, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 2005, 1733;
134. M.P. Zago, P.I. Oteiza, *Free Radical Biology & Medicine*, 31(2), 2001, 266;
135. B.J. Alloway, *Zinc – the vital micronutrient for healthy, high-value crops*, Published by International Zinc Association, 2002;
136. Z. Stoyanova, S. Doncheva, *Braz, J., Plant Physiol*, 14(2), 2002, 111;

137. G. Hacısalihoglu, J.J. Hart, Y-H Wang, I. Cakmak, L.V. Kochian, *Plant Physiology*, 131, 2003, 595;
138. P.C. Srivastava, U.C. Gupta, *Trace elements in crop nutrition*, Science Publishers, Inc. Lebanon, 1996;
139. R.F. Brennan, M.D.A. Bolland, *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 41, 2002, 541;
140. P. Thongbai, R.J. Hannam, R.D. Graham, M.J. Webb, *Plant and Soil*, 153, 2001, 207;
141. R.M. Welch, *Critical Reviews in Plant Science*, 14, 1995, 49;
142. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Tehnologii ecologice – Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*, Editura Politehnică, Timișoara, 2000;
143. A. Rashid, F. Hussian, M. Tahir, *International Rice Research News (IRRN)*, 24, 1999, 32;
144. T.C. Streetes, Z. Rengek, S.M. Neate, R.D. Graham, *Plant and Soil*, 228, 2001, 233;
145. C. Huang, S.J. Barker, P. Langridge, F.W. Smith, R.D. Graham, *Plant physiology*, 124, 2000, 415;
146. P. Papadopoulos, D.L. Rowel, *Journal of Soil Science*, 40, 1989, 39;
147. V. Uygur, D.L. Rimmer, *European Journal of Soil Science*, 51, 1999, 511;
148. P.H. Brown, *IFA International symposium on micronutrients*, 2004, 3;
149. I. Cakmak, K. Gulut, H. Marschner, R.D. Graham, *Journal of Plant Nutrition*, 17, 1994, 1;
150. H.S. Grewal, R.D. Graham, Z. Renghel, *Plant and Soil*, 186, 1996, 219;
151. ILZSG, *Monthly bulletin of the International Lead and Zinc Group. La tribune du Cebedeau*, 35, 1995, 39;
152. S. Budvari, *The Merck Index*, Rahway, NJ, Merck & Co Inc, 1989;
153. R.P. Beliles, *Zinc. Patty's industrial hygiene and toxicology, 4<sup>th</sup> ed. Part C Toxicology*, New York, John Wiley & Sons Inc, 1992;
154. M. Gramaticu, N. Bancescu, C. Dulucheanu, *Metalurgia Metalelor și aliajelor neferoase*, Universitatea "Stefan cel Mare" Suceava, Facultatea de Inginerie Mecanică, 1994;
155. S. Șontea, M. Vlădoi, N. Zaharia, *Metale și aliaje neferoase de turnătorie*, Scrisul românesc, Craiova, 1981;
156. S. Gâdea, M. Protopopescu, *Aliaje neferoase*, Editura tehnică București, 1965;
157. I. Carcea, *Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase*, Unoversitatea tehnică "Gh. Asachi", Facu7ltatea de Știința și Ingineria Materialelor, Iași 1995;
158. Anthony Wall, *Materials World*, 6(4), 1998, 26;
159. \* \* \* *Zinc coatings. Protecting Steel*, International Zinc Association, [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org), 2000;
160. \* \* \* *Zinc coatings*, American Galvanizers Association, [www.galvanizeit.org](http://www.galvanizeit.org), 2006;
161. R. Wildt, *Zinc Coatings*, Published by International Zinc Association, 2001;
162. L. Oniciu, E. Grunwald, *Galvanotehnică*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1980;
163. P.S. Kolisnyk, P.T. Moseley, *The role of the Zinc Industry in the development of zinc/air energy technologies and market opportunities*, Zinc/Air Task Force, 2003;
164. F.R. Kalhammer, A. Kozawa, C.B. Moyer, B.B. Owens, *Performance and availability of batteries for electric vehicles*, A report of California Air Resources Board, Decemer 1995;



165. M. Anderman, F.R. Kalhammer, D. MacArthur, *Advances batteries for electric vehicles: An assessment of performance, cost and availability*, A report of California Air Resources Board, June 2000;
166. Ed. Salkind, McLarnon, Bagotzky, *Electrochemical Society Proceedings*, 95, 1995, 64;
167. M. Bess, *The unseen benefits of zinc die castings*, Published by International Zinc Association, 2002;
168. N. Orban, *Pigmenți anorganici*, Editura tehnică, București 1974;
169. P. Mason, *The Pharmaceutical Journal*, 276, 2006, 271;
170. Wang-Sheng Ko, Chh-Hung Guo, Guoo-Shyng W. Hsu, Ya-Ling Chiou, Maw-Sheng Yeh, Shyu-Rong Yaun, *Clinical Biochemistry*, 38, 2005, 614;
171. A.B.G. Lansdown, U. Mirastschijski, N. Stubbs, E. Scanlon, M. S. Agren, *Wound Repair and Regeneration*, 15, 2007, 2;
172. P. Zorrilla, L.A. Gomez, J.A. Salido, A. Silva, A.Lopez-Alonso, *Wound Repair and Regeneration*, 14, 2006, 119;
173. A.B.G. Lansdown, *Lancet*, 347, 1996, 706;
174. F. N. Mandache, L. Petrescu, B. Trybalnda, *Agenda medicală*, Editura medicală, București, 1997;
175. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe*, Editura Politehnica, 1999;
176. A. Iovi, C. Iovi, *Tehnologii ecologice, Chimia și tehnologia fosfaților tehnici*, Editura Politehnica, 2004;
177. **L. Lupa**, M. Ciopec, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, R. Ghiga, *Zinc CROPS*, 24 – 26 May, Istanbul, Turkey, 2007, CD;
178. \* \* \* Environmental Protection Agency, *Better rules for zinc fertilizer recycling*, 2002;
179. M. Anghel, *Protecția anticorozivă prin zincare termică*, Editura Tehnică, București 1992;
180. T. Swiecicki, *Zincarea oțelului cu zinc topit*, (traducere din limba polonă), Editura Tehnică de Stat, 1952;
181. A.V. Smirnov, *Zincarea la cald*, (traducere din limba rusă), Institutul de documentare tehnică, București, 1955;
182. American Galvanizers Association, *Hot – dip galvanizing for corrosion protection of steel products*, [www.galvanizeit.org](http://www.galvanizeit.org), 2000;
183. P.G. Rahrig, *Materials Performance*, 2003, 2;
184. P.G. Rahrig, *Plant Engineering*, 2004, 54;
185. P.G. Rahrig, *Zinc coating on handrail tubing: A comparative analysis*, Published by American Galvanizers Association, 2002;
186. R.M. Souto, D.J. Scantlebury, *Progress in Organic Coatings*, 53, 2005, 63;
187. G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis, *Solid State Sciences*, 7, 2005, 465;
188. P.G. Rahrig, *Powder Coating and Galvanizing*, 2004, 25;
189. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, *Surface & Coatings Technology*, 197, 2005, 229;
190. J. Hrzywicki, Fastener Technology International, 2006, 34;
191. P.G. Rahrig, John Krzywicki, *Modern Steel Construction*, 2005, 34;
192. American Galvanizers Association, *Sustainable development & hot – dip galvanizing*, [www.galvanizeit.org](http://www.galvanizeit.org), 2003;
193. \* \* \* European Standard, *Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles – Specifications and tests methods*, EN ISO 1461, 1999;

194. N. Pistofidis, G. Vouralias, D. Chaliampalias, K. Chrysafis, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis, *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 2006, 221;
195. M. Stancel, *Bridge Builder Feature*, 2003, 25;
196. R. White, M. Cook, *The contribution of zinc coated steels to sustainable construction in South Africa*, Sustainable Building for Africa, 2004;
197. P.G. Rahrig, *Materials Performance*, 2003, 58;
198. S.M.A. Shibli, R. Manu, V.S. Dilimon, *Applied Surface Science*, 245, 2005, 179;
199. D. Amate, S. Hillegas, M. Hoffman, *Technologies in dezincing of galvanized steel scrap*, Metal/MnPr 426 – Aqueous Processing, Design Project, 2002;
200. C. Stocks, J. Wood, S. Guy, *Conservation and Recycling*, 444, 2005, 153;
201. **L. Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, C. Muntean, B Gyorfás, *Bull UPT, Seria Mecanică, COFRET*, 2, 52(65), 2006, 129;
202. **L. Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, C. Muntean, M. Bojin, *The XIII Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 2006, 114;
203. **L. Lupa**, P. Negrea, M. Ciopec, M. Motoc, V. Micoară, *Simpozionul Național „Protecția Mediului în Contextul Integrării Europene”*, CD, Editura Politehnica, 5 Iunie 2007, 319;
204. \* \* \* **NORMATIV** privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare, NTPA-002/2002;
205. \* \* \* *Recommended Standards for Water Works*, New York, 1992;
206. \* \* \*, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, United Book, Press, Inc., Baltimore, 1995;
207. A.E. Greenberg et al, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Assoc. Washington, D.C. 2005, USA, 1992;
208. C. Macarovici, *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei București, 1984;
209. C. Liteanu, *Chimie analitică, Volumetrie*, Ed. Tehnică, București, 1959;
210. \* \* \* **ISO 11047**, *Soil Quality-determination of cadmium, chromium, cobalt, lead, manganese, nickel and zinc-Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods*, 1998;
211. G.E. Baiulescu, T. Nascutiu, *Metode fizice de analiza a urmelor*, Editura Tehnica, Bucuresti, 1974;
212. I. Lupu, F. Grigore, L. Lupu, *Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini*, Ed. Tehnică, București, 1986;
213. **L. Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, I. Radu, *Chem. Bull Univ., Timișoara*, 50(64), 2005, 104;
214. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, A. Negrea, C. Muntean, G. Mosoarca, *microCAD 2007, International Scientific Conference*, 22 – 23 May, 2007, 77;
215. J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro, *Journal of Hazardous Materials*, B120, 2005, 113;
216. G. Rossini, A.M. Bernardes, *Journal of Hazardous Materials*, 131, 2006, 210;
217. J.E. Silva, D. Soares, A.P. Paiva, J.A. Labrincha, F. Castro, *Journal of Hazardous Materials*, B121, 2005, 195;
218. A. Demetrescu, A. Tutoveanu, M. Ionescu, *Analiza tehnică a mineurilor*, Editura Tehnica, Bucuresti, 1966;
219. P.G. Jeffery, *Metode chimice de analiză a rocilor*, Ed. Tehnică, București, 1986;

220. G. Mosoarca, A. Negrea, *Chimia solului-Aplicatii*, Editura Politehnica Timisoara, 2006, p. 33;
221. **L. Lupa**, A. Iovi, A. Negrea, M. Ciopec, M. Buta, G. Mosoarca, *Proceedings of the International Conference, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences*, Lozenec, Bulgaria, 3, 6 - 8 iunie, 2007, 170;
222. **L. Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, G. Zsabo, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5(5), 2006, 1099;
223. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, C. Muntean, *3<sup>rd</sup> International Conference on Life Cycle Management from Analysis to Implementation*, Zurich, August 27 - 29, 2007, CD;
224. \* \* \* JCPDS International Centre for Diffraction Data, 89-0599;
225. \* \* \* JCPDS International Centre for Diffraction Data, 88-0315;
226. M.A. Barakat, *Recycling*, 2003, 26;
227. S. Aktas, E. Acma, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 26, 2002, 395;
228. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, A. Negrea, G. Mosoarca, *Chem. Bull Univ. (Timisoara)*, 51(65), 1-2, 2006, 75;
229. **L. Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, M. Poclid, *The XIII Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 2006, 114;
230. **L. Lupa**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, *Environment & Progress*, Cluj Napoca, 2007, 281;
231. \* \* \* JCPDS International Centre for Diffraction Data, 32 - 1478;
232. \* \* \* JCPDS International Centre for Diffraction Data, 81 - 0022;
233. \* \* \* JCPDS International Centre for Diffraction Data, 89 - 1397;
234. **L. Lupa**, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, M. Motoc, *Revista de Chimie*, 58(11), 2007, 1075;
235. \* \* \* JCPDS International Centre for Diffraction Data, 33 - 1404;.