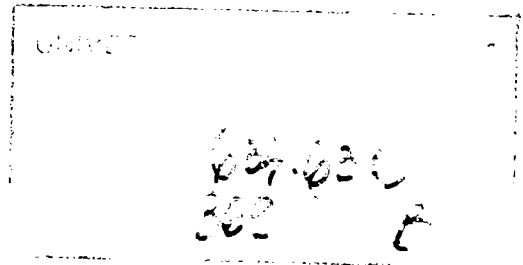


**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI**

Ing. NEGREA ADINA-GEORGETA

TEZĂ DE DOCTORAT



**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"
TIMIȘOARA**

**TIMIȘOARA
2002**

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

Ing. NEGREA ADINA-GEORGETA

**STUDII ASUPRA PROCESULUI DE
ELIMINARE A IONILOR FOSFAT DIN
APE PROVENITE DIN INDUSTRIA
ÎNGRĂȘĂMINTELOR**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA
2002**

INTRODUCERE

Protecția mediului constituie una din problemele majore ale omenirii. Poluarea este determinată, nu numai de prezența substanțelor toxice, ci și de prezența unor substanțe (compuși cu azot, fosfor etc.) care determină dezvoltarea vegetației, în special a vegetației acvatice.

Acest fenomen (eutrofizarea) este determinat nu numai de substanțele nutritive ci și de alți factori fizico-chimici (viteza de curgere a apei, adâncime, temperatură, lumină etc.). Fenomenul de eutrofizare poate fi observat în special în apele cu viteză redusă de curgere (canale) sau ape stătătoare (bălți, lacuri, baraje etc.). Pentru a preveni acest proces de eutrofizare pot fi luate o serie de măsuri dintre care și reducerea conținutului de substanțe nutritive, respectiv a compușilor cu fosfor.

Principalele surse de compuși cu fosfor sunt: apele provenite din industria îngrășămintelor, apele menajere, utilizarea detergenților cu conținut de fosfați, apele provenite din agricultură și zootehnie etc.

Având în vedere importanța reducerii conținutului de ioni fosfat din ape, în lucrare se prezintă studii referitoare la metodele de eliminare a ionilor fosfat din ape reziduale.

Lucrarea este structurată în două părți. Prima parte tratează „Studii asupra procesului de eliminare a ionului fosfat” în care sunt redată impactul ionului fosfat asupra ecosistemelor, poluarea cu compuși cu fosfor și un studiu comparativ al metodelor de eliminare a ionului fosfat din ape.

Partea a doua a lucrării cuprinde „Cercetări experimentale”. Se studiază comparativ metodele spectrofotometrice de determinare a ionului fosfat (cu molibdat și vanadomolibdat) în vederea stabilirii celei mai adecvate metode și a condițiilor optime de lucru pentru sistemele studiate.

În cercetările efectuate asupra proceselor de eliminare a ionului fosfat, din ape cu conținut de ioni fosfat și ape cu compoziție similară apelor reziduale industriale se utilizează o serie de agenți de precipitare: săruri de aluminiu, de fier, de calciu (unele dintre acestea având și efect de coagulare) și agenți de neutralizare (soluții de hidroxid de sodiu și hidroxid de calciu).

Precipitatele obținute au fost caracterizate fizico-chimic în vederea valorificării lor.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate matematic, ceea ce a permis elaborarea modelelor matematice, pe baza cărora se stabilesc condițiile optime și se propune o instalație automatizată de tratare a apelor cu conținut de ioni fosfat.

O parte din documentare și cercetări experimentale au fost efectuate în Germania, la Fachhochschule Gelsenkirchen, beneficiind de o bursă din Grantul tip Masterat – Doctorat: „Tehnologii ecologice: Ameliorarea proceselor tehnologice în vederea reducerii poluării, recuperarea și valorificarea unor subproduse”, cod CNCSIS: 44.

PARTEA I
STUDII ASUPRA PROCESULUI DE
ELIMINARE A IONULUI FOSFAT

I. GENERALITĂȚI

1. IMPACTUL IONULUI FOSFAT ASUPRA ECOSISTEMELOR. EUTROFIZAREA

Epurarea apelor reziduale menajere și industriale are o importanță din ce în ce mai mare pe plan mondial, având ca finalitate limitarea impurificării cursurilor de apă și asigurarea calității corespunzătoare tuturor utilizărilor.

Poluarea apei este considerată ca fiind o modificare directă sau indirectă a compoziției normale a acesteia, ca urmare a activității omului. Poluanții provoacă, prin natura lor, prin concentrația în care se găsesc și prin timpul cât acționează, efecte nocive asupra sănătății, creează disconfort. Definiția arată că poluarea se produce ca urmare a activității umane, deși în paralel se utilizează și noțiunea de *autopoluare*.

Autopoluarea se datorează prezenței în mediul înconjurător a unor elemente naturale care-l degradează. De exemplu distrugerea în masă a unor plante acvatice apărute ca urmare a unei perioade propice de dezvoltare („*înflorirea apelor*”) [1-3].

Factorii care provoacă sau favorizează „înflorirea apei” sunt foarte variați:

- *climatici*: vântul, lumina soarelui;
- *hidrologici*: suprafața apei, adâncimea apei, etc.
- *fizico-chimici*: temperatura, pH-ul, cantitatea de CO₂ etc.;
- *săruri nutritive*: îndeosebi săruri cu fosfor și azot;
- *natura și cantitatea unor substanțe toxice* secretate și excretate de alge.

Echilibrul ecologic al diferitelor biocenoze din apă este atât de sensibil încât schimbări infime, dar persistente, în compoziția apei pot duce la perturbări profunde și cu consecințe din cele mai importante.

Trebuie precizat faptul că, simpla introducere în mediul ambiant a unor substanțe care au capacitatea potențială de a afecta în mod negativ starea unui ecosistem, nu constituie prin ea însăși o poluare, deoarece natura dispune de mecanisme multiple de asimilare și de transformare a acestor substanțe, reducându-le nocivitatea (*autopurificare*). Astfel, poluarea apei suferă o reducere substanțială față de valoarea sa inițială datorită capacității sale de autopurificare. Aceasta constă în diluția poluanților în masa apei și în scăderea concentrației lor, depunerea substanțelor insolubile, degradarea substanțelor organice și transformarea lor prin procese biochimice cu ajutorul microorganismelor din apă. La aceasta se adaugă diversele reacții fizico-chimice care au loc între diferitele substanțe poluante sau între acestea și cele care fac parte din compoziția naturală a apei, ca: oxidări, reduceri, precipitări, adsorbții, absorbții etc., toate acestea determinând scăderea concentrației poluanților. Aceste fenomene de autopurificare încep în ultimul timp să-și piardă din importanță, ca urmare a creșterii frecvenței poluării și creșterii timpului necesar de aducere a mediului la caracteristicile sale inițiale.

Fenomenul de *poluare consecutivă*, duce implicit la cumularea poluanților și la creșterea sau menținerea nivelului de poluare atins. Dacă la acestea adăugăm și posibilitățile reduse de degradare a unor poluanți sau chiar lipsa totală a acesteia, ne putem da seama de adevărata dimensiune a poluării mediului, ca fenomen de reducere a rezervelor naturale de care beneficiază în prezent omenirea.

Poluarea începe din momentul în care substanțele introduse în mediul natural depășesc prin cantitate sau prin intensitatea acțiunii lor anumite praguri de toleranță. Diagrama limitării concentrațiilor admise în poluanți este prezentată în figura 1 [4].

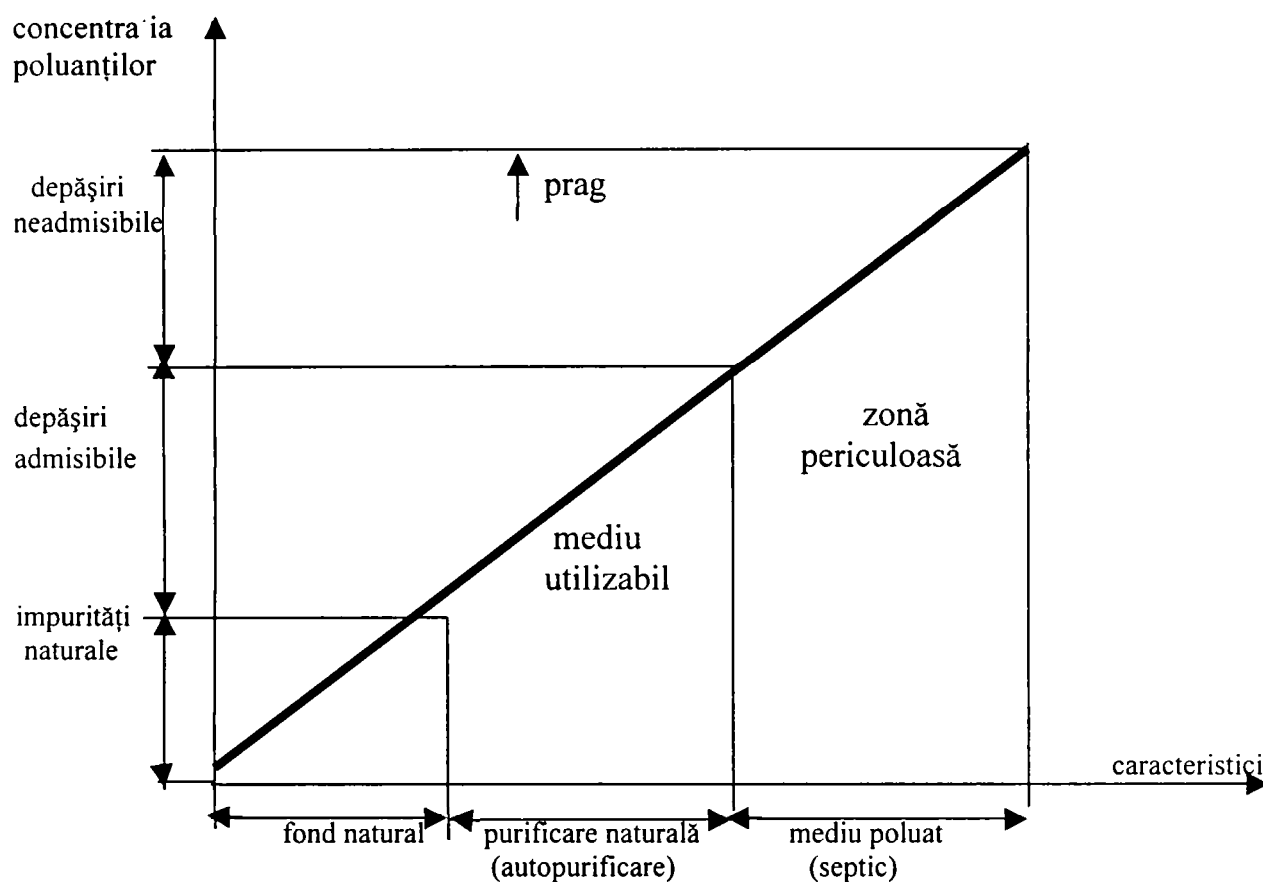


Figura 1. Diagrama limitării concentrațiilor admise în poluanți.

Uneori pot apărea și consecințe economice din cele mai grave prin distrugerea florei și faunei acvatice, în mod special a peștilor, care sunt foarte sensibili la poluarea chimică a apei [5-9].

Din punct de vedere teoretic se poate considera că de-a lungul "îmbătrânirii" sale naturale, suprafața unei ape evoluează între două extreme.

- *starea oligotrofă* (din grecescul *oligo-* puțin și *trophem* - a se hrăni) caracterizată printr-o mare adâncime, o fertilizare slabă - de unde o vegetație rară și o populație de pești nu prea abundentă, dar de calitate.

- *starea eutrofă* (din grecescul *eu* -bine) caracterizată printr-o slabă profunzime, o puternică fertilizare - de unde o vegetație bogată și pești din abundență, dar de foarte proastă calitate [10-12].

Evoluția trofică a unei ape depinde de factori geologici și climatici. Ea este foarte lentă și poate foarte bine să se manifeste sub forma unei creșteri lente sau a unei diminuări a productivității.

Suprafața unei ape poate să moară, moartea survenind mai puțin prin dispariție, cât din disfuncționalități ale ecosistemului. Această moarte "funcțională" poate să rezulte dintr-o intoxicare. Mult mai frecventă și subtilă este moartea printr-un exces nutritiv (eutrofizare) [10].

Compușii cu fosfor sunt unii din componenții majori ai poluării, sunt responsabili de stimularea creșterii plantelor acvatice, dezvoltarea microorganismelor și de contribuția la eutrofizare în general. Cantitatea existentă în exces se poate stoca în celulele plantelor. Odată cu descompunerea celulelor plantelor, o cantitate de fosfat poate fi eliberată imediat prin acțiunea bacteriilor, reintrând în circuit (figura 2), în timp ce restul poate fi depozitat în sedimente. Îndepărtarea lor este costisitoare și de durată [3,4,13-21].

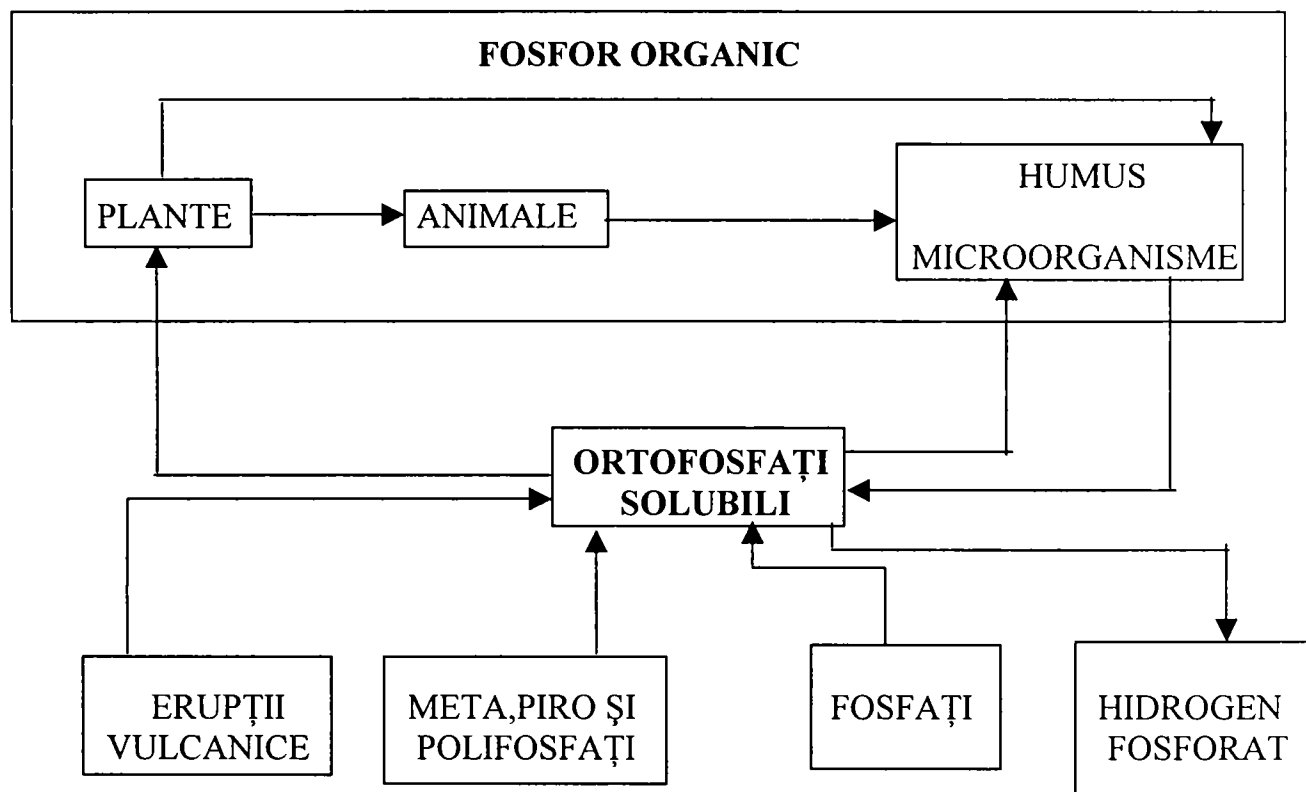
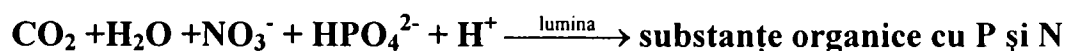


Figura 2. Circuitul fosforului în natură

Fosfatul ce se combină cu sedimentele este imobilizat permanent și nu se recirculă în sistem. El provine din deșeuri și din descompunerea organismelor vii sau este adus în mare parte de detergenții deversați în ape.

Apele stătătoare lasă să se dezvolte mai ales ierburile și vegetația microscopică existentă în apă - fitoplanctonul - care plutește pasiv în apă și beneficiază de condiții de luminozitate favorabile. Apa se îmbogățește în materie vegetală prin fotosinteză, respectiv prin transformarea nutrienților minerali [7,8,10]. Fosforul, ca element nutritiv, favorizează dezvoltarea fitoplanctonului și a zooplanctonului și fixarea azotului cu ajutorul bacteriilor.

O reacție globală de creștere a algelor este schematizată astfel [6]:



Dezvoltarea algelor este însoțită de eliberarea unor metaboliți, dintre care unii stau la originea gustului și mirosului dezagreabil.

În timpul deplinei lor dezvoltări aceste alge eliberează ziua cantități mari de oxigen. Noaptea fotosinteza încetinește, algele trec pe metabolism heterotrof, consumă mult oxigen, ceea ce poate conduce la moartea peștilor prin asfixiere nocturnă.

Fosforul este prezent în apă în concentrații de la câteva micrograme la litru până la valori mult mai mari. Spre deosebire de azot, potasiu și carbon, este mai puțin abundent în natură și reținut de sol [22-31].

Eutrofizarea se poate rezuma la ipostazele următoare:

- un lac tânăr și adânc este obligatoriu oligotrof: apele sale sunt albastre și transparente, oxigenul dizolvat este prezent până la fundul apei, iar biomasa este mai puțin abundentă.
- odată cu îmbătrânirea, lacul se îmbogățește în materii organice, având ca urmare creșterea luxuriantă a plantelor acvatice și în special a algelor, fenomenul fiind însoțit uneori de scăderea conținutului de oxigen din apă.

După moarte, biomasa este descompusă de către microorganisme cu consum de oxigen. Cu cât conținutul de substanțe organice în curs de descompunere este mai mare și temperatura apei este mai ridicată, cu atât conținutul de oxigen din apă devine mai mic. Când alimentarea cu oxigen este total insuficientă, descompunerea aerobă este înlocuită cu una anaerobă din care rezultă metan, hidrogen sulfurat și amoniac.

Apele stătătoare (lacurile naturale și artificiale) se împart în funcție de gradul de eutrofizare (tabelul 1):

- lacuri oligotrofe;
- lacuri mezotrofe;
- lacuri eutrofe [3,4].

Tabelul 1. Clasificarea lacurilor naturale în funcție de gradul de eutrofizare

Indicatorul	Valorile admise pentru lacuri naturale și de acumulare		
	Oligotrofe	Mezotrofe	Eutrofe
Grad de saturație în oxigen, %	min. 70	40-70	max. 40
Substanțe nutritive:			
- azot total (mg/l)	max. 0,3	max. 1,0	min. 1,5
- fosfor total (mg/l)	max. 0,03	max. 0,01	min. 0,15
Biomasă fitoplantonică (mg substanță umedă/l)	până la 10	10-20	min. 20

Eutrofizarea poate avea loc pe cale naturală sau poate fi provocată de scurgerea apelor de pe terenurile agricole, din fermele zootehnice sau de către apele care antrenează îngrășăminte chimice depozitate necorespunzător.

Din punct de vedere economic consecințele eutrofizării artificiale pot fi dezastruase pentru turism, pescuit etc., iar costul tratamentului apei este considerabil [32-35].

Eutrofizarea în lacuri sau alte ape stătătoare apare la valori ale concentrației fosforului mai scăzute decât în cazul apelor curgătoare, deoarece lacurile colectează și acumulează fosfații din apele ce se varsă în ele. O parte din ei sunt stocați în sedimente, servind ca “fosfați ascunși”. Cantitatea de fosfat, ce poate fi reținută din apă, depinde de: încărcarea în nutrienți a lacului, volumul zonei eutrofice, activitatea biologică, timpul de staționare în bazinul lacului sau timpul disponibil pentru activități biologice, valoarea scurgerilor din lac. Indicele biotic, ce caracterizează populațiile de nevertebrate (moluște, crustacee, larve de insecte), este influențat în mare măsură de conținutul de fosfor [6, 36-40].

Dezvoltarea exagerată a unei vegetații acvatice are influență asupra biotopului și asupra utilizării apelor în diferite scopuri:

- *Influențe mecanice:*
 - constituie piedici în calea navigației;
 - mărește sedimentarea materialelor în suspensie, ducând la reducerea turbidității ceea ce poate favoriza creșterea plantelor.
- *Influențe fizico-chimice:*
 - intensificarea variației zilnice a conținutului de oxigen dizolvat în ape - variația de la subsaturație la suprasaturație poate avea un efect nefast asupra populației piscicole;
 - variația de pH - influențează echilibrul ionic determinând intoxicații ale peștilor.
- *Efectul asupra ansamblului biocenotic:*
 - crearea de ascunzători pentru pești;
 - îmbogățirea faunei nevertebrate și în consecință a populației piscicole;
 - în regiunile calde este stimulată dezvoltarea unor specii de microorganisme nedorite (purtaoare de boli).
- *Restricții de exploatare pentru agrement:*
 - imposibilitatea de a face baie;
 - aspect inestetic și mirosuri neplăcute, ce apar la fluctuații ale nivelului apei sau la descompunerea florei.
- *Efectele nefaste ale biomasei desprinse sau moarte:*
 - accelerează procesul de descompunere cu toate efectele secundare corespunzătoare;
 - materialele vegetale în derivă pot fi deranjante la captările de apă [8,41].

Pentru prevenirea eutrofizării, fosfații totali exprimați ca “P” nu trebuie să depășească 50 $\mu\text{g/l}$ în râuri la punctul în care acesta se varsă în lacuri, respectiv 25 $\mu\text{g/l}$ în nici un punct al acestora. În râuri sau alte ape curgătoare, ce nu se varsă direct în lacuri, nivelul fosforului trebuie să fie sub 100 $\mu\text{g/l}$ [8,10, 41-45].

Se poate controla eutrofizarea prin măsuri curative (oxigenare, tratarea chimică sau biologică), dar mai ales prin măsuri preventive (deversarea efluenților printr-un colector de centură sau printr-o derivație, epurare terțiară în stațiile de epurare)[2].

De asemenea există o serie de fenomene naturale și factori morfologici, care duc la reducerea cantității de fosfor.

Fosforul constituie o problemă majoră de poluare, motiv pentru care, determinarea și îndepărtarea lui din apele reziduale prezintă o importanță deosebită în practica ingineriei mediului [1-4, 6-9].

2. POLUAREA CU COMPUȘI AI FOSFORULUI

Poluarea reprezintă un ansamblu de modificări ale caracteristicilor fizice, chimice, bacteriologice și biologice ale apelor [46-55].

Poluarea poate fi:

- *poluarea controlată* (organizată) provine din ape uzate transportate prin rețeaua de canalizare și evacuate în anumite puncte, stabilite prin proiecte;
- *poluarea necontrolată* (neorganizată) provine din surse de poluare ajunse în emisari pe cale naturală (prin intermediul apelor de ploaie);
- *poluarea normală* provine din surse de poluare cunoscute (colectate și transportate prin rețeaua de canalizare la stația de epurare sau direct în receptor);
- *poluarea accidentală* rezultă ca urmare a dereglării unor procese industriale (cantități mari, anormale de substanțe nocive deversate în rețeaua de canalizare, defectările unor utilaje din stația de epurare sau preepurare etc.);
- *poluarea primară* constă în depunerea suspensiilor din apele uzate evacuate pe patul emisarului;
- *poluarea secundară* este determinată de gazele rezultate în procesul de fermentare a materiilor organice depuse, care antrenează suspensiile spre suprafața apei, de unde sunt transportate de curentul de apă în aval [43].

Poluarea sau poluanții, care afectează sursele de apă, pot fi clasificați după natura lor (*poluare fizică, poluare chimică, poluare biologică*) sau după proveniență.

Sursele de poluare sunt:

- *surse de poluare organizate*, având o localizare bine precizată, cu două mari componente: apele menajere orășenești, evacuate din rețele de canalizare și apele reziduale industriale, provenite din procesele tehnologice ale diferitelor industrii;
- *surse de poluare difuze*, situate pe zone întinse, cu poluanți aduși în ape, de regulă, fie prin intermediul ploilor, fie direct din atmosferă sau prin colectarea prealabilă a poluanților de pe sol, înainte de intrarea în emisari.

După desfășurarea în timp a poluării, se deosebesc *surse cu caracter continuu* sau permanent (canalizări urbane și industriale), *discontinuu* sau sezonier (colonii, șantiere, precipitații) [56-62].

Poluanții sunt prezenți peste tot în lume ca produse secundare ale dezvoltării și evoluției omenirii. Ei sunt produse secundare industriale sau sunt generați ca urmare a satisfacerii nevoilor societății (figura 3)[63-69].

Bilioane Kg/an

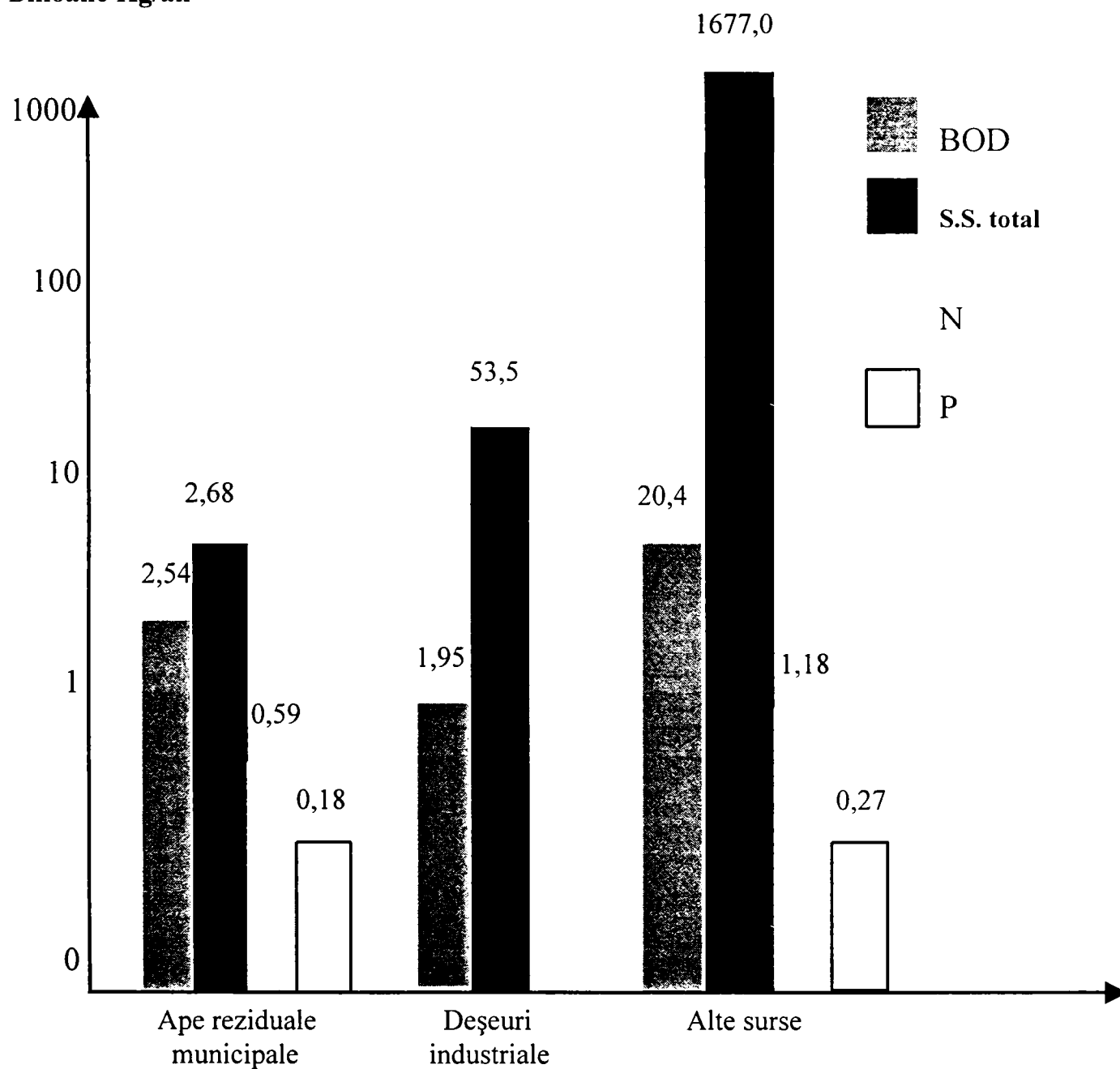


Figura 3. Estimarea nivelului poluanților.

BOD-consumul biochimic de oxigen; SStotal-substanțe în suspensie totale;

N-azot total; P-fosfor total

Sursele principale de poluare a receptorilor sunt constituite fie din ape reziduale de diferite tipuri, fie din deșeuri (tabelul 2).

Tabelul 2. Principalele surse de poluare [65]

Categoria	Sursa	Procesul generator de poluare	Agenții poluanți
Ape menajere	Locuințe, instituții publice, băi, spălătorii, spitale, școli, hoteluri, unități comerciale și de alimentație etc.	Folosirea apei ca agent de spălare și curățare	Produse petroliere, detergenți, pesticide, microorganisme, paraziți, substanțe minerale, fosfați și polifosfați;
Ape industriale	Industria minieră	Prepararea minereurilor metalifere și nemetalifere a cărbunelui, flotațiile, extracția și prelucrarea minereurilor radioactive	Săruri de metale grele, particule în suspensie (argilă, praf de cărbune), produși organici folosiți ca agenți de flotație, deșeuri radioactive, fosfați, ditiofosfați
	Industria metalurgică	Procedeele pirometalurgice, hidrometalurgice, procese de răcire, procese de spălare	Suspensii insolubile, ioni de metale grele, fenoli, cianuri, sulfati, fosfați
	Industria chimică	În toate procesele tehnologice de fabricare a substanțelor chimice (organice sau anorganice) intervine și apa ca mediu de dizolvare, reacție, răcire;	Cenușă, suspensii, acizi, hidroxizi, săruri, fenoli, coloranți, detergenți, fosfați, polifosfați etc.
	Industria termoenergetică	Deversarea lichidelor calde folosite la răcirea instalațiilor sau centralelor electrice	Lichide calde (poluare termică), polifosfați
Ape reziduale agrozootehnice	Industria alimentară	Prelucrarea produselor naturale	Substanțe organice, germeni patogeni, fosfați și polifosfați;
	Agricultura	Irigarea terenurilor agricole	Îngrășăminte (fosfați și polifosfați), pesticide, suspensii
Ape meteorice	Zootehnia	Alimentarea animalelor, salubritatea crescătoriilor de animale	Substanțe organice, agenți patogeni, fosfați
	Ploaia, zăpada	Contactul precipitațiilor cu diferite substanțe nocive;	Ploi acide, pesticide, îngrășăminte, reziduuri animale.

■ **Apele reziduale menajere** reprezintă un amestec de ape provenite de la gospodăria și de la industriile – de obicei locale – din zona respectivă. În aceste ape se pot găsi aproape toate tipurile de poluanți. Apele reziduale menajere netratate conțin cantități diferite de contaminanți. În funcție de concentrația acestora apele reziduale menajere se pot clasifica în: grele, medii sau ușoare (tabelul 3) [70,71].

Tabelul 3. Compoziția apelor reziduale menajere netratate [6]

Tipuri de contaminanți	Concentrația diferiților contaminanți			
	U.M.	Tipuri de apă reziduală		
		ușoară	medie	grea
Solide totale (T.S.)	mg/L	350	720	1200
•Solide total dizolvate (TDS)	mg/L	250	500	850
•Solide fixe	mg/L	145	300	525
•Solide volatile	mg/L	105	200	325
Suspensii solide (SS)	mg/L	100	220	350
•Suspensii fixe	mg/L	20	55	75
•Suspensii volatile	mg/L	80	165	275
Solide sedimentabile	mg/L	5	10	20
Oxigen biochimic necesar după 5 zile (BOD ₅)	mg/L	110	220	400
Carbon organic total (TOC)	mg/L	80	160	290
Oxigen chimic necesar (COD)	mg/L	250	500	1000
N-total	mg/L	20	40	85
•organic	mg/L	8	15	35
•NH ₃ liber	mg/L	12	25	50
•nitriți	mg/L	0	0	0
•nitrați	mg/L	0	0	0
P-total	mg/L	4	8	15
•organic	mg/L	1	3	5
•anorganic	mg/L	3	5	10
Cloruri	mg/L	30	50	100
Sulfați	mg/L	20	30	50
Alcalinitatea (CaCO ₃)	mg/L	50	100	200
Grăsimi	mg/L	50	100	150
Coli totali	nr/100 mL	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁷ - 10 ⁸	10 ⁷ - 10 ⁹
Compuși organici volatili (VOCs)	μg/L	<100	100-400	>400

Caracteristicile apei urbane sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Caracteristicile apei urbane [6]

Parametrul	Concentrație (mg/l)
CBO(consum biochimic de oxigen)	1-700
TOC (consum total de oxigen)	1-150
COD (consum zilnic de oxigen)	5-3000
SS (substanțe în suspensie)	2-11000
SS totale(Substanțe solide totale)	200-15000
Substanțe solide sedimentabile	0,5-5,4
N-organic	0,01-16
N - NH ₃	0,1-2,5
N - NO ₃	0,01-1,5
PO ₄ ³⁻ - solubil	0,1-10
PO ₄ ³⁻ - total	0,1-125
Cloruri	2-25
Uleiuri	0-110
Fenoli	0-0,2
Bacterii coli totale	200-146·10 ⁶ /100 ml
Bacterii coli din fecale	55-112·10 ⁶ /100 ml
Streptococi fecali	200-1,2·10 ⁶ /100 ml

Majoritatea cantității de fosfor deversate în efluenții urbane provin din detergenți (50%), deșeurile industriale și levigarea îngrășămintelor [72,73]. Poluarea cu fosfați este produsă de apele menajere (detergenți), apele deversate din industrie (textilă, pielărie, spălătorii) și din agricultură (agenți de înmuiere ai pesticidelor și fungicidelor și îngrășăminte).

Acțiunea detergenților asupra apelor de suprafață este determinată de substanțele tensioactive și polifosfați [74,75]. Cel mai folosit polifosfat este tripolifosfatul de sodiu Na₅P₃O₁₀ [76-78].

Fosforul total prezent într-un efluent urban este de ordinul 10-25 mg/l, din care 10% este decantabil. Aportul de fosfor, exprimat în echivalent/locuitor/lună, este:

- datorat metabolismului 1,5 g
- datorat apei de distribuție 0,1 g
- datorat spălatului și gătitului 0,3 g
- datorat compoziției prafului de spălare(detergent) 2,1-2,3 g

3,9-4,2g/echiv./loc/lună.

■ **Apele reziduale industriale** apar ca atare numai în cazul industriilor mai importante (tabelul 5), aceste fiind de cele mai multe ori tratate în stațiile proprii industriei respective.

Tabelul 5. Distribuția relativă a poluanților generați de industrie [1]

Generator industrial	Cantitate (%)
Industria chimică	60
Industria de mașini (neelectrice)	10
Materii prime	8
Industria hârtiei	6
Industria metalurgică	4
Industria materialelor de construcții	3
Altele	9

Principalii consumatori ai compușilor cu fosfor sunt prezentați în tabelul 6.

Tabelul 6. Industriile consumatoare de compuși cu fosfor

Industrii consumatoare de compuși cu fosfor	Cantitatea de fosfor (%)
Îngrășăminte	90,2
Detergenți	4,5
Furaje pentru animale	3,3
Hrană -aditivi alimentari	0,7
Agenți de suprafață (substanțe tensioactive)	0,6
Tratarea apei	0,25
Stomatologie	0,22
Substanțe ignifuge	0,11
Altele	0,12

În industria detergenților sintetici apele reziduale au un conținut de fosfor anorganic de 2-3 mg/l, respectiv fosfor organic de 0,5-1 mg/l [79,80].

Apele reziduale din instalațiile de fosfatate conțin: acid fosforic, acid azotic, azotat de sodiu [81], mangan, nichel, zinc [82], crom, fier [83], fluor, acid hexafluorosilicic [84], CaO, SO₃, P₂O₅ [85] suspensii și compuși care dau culoare [86].

Soluțiile de fosfatate pot avea următoarea compoziție chimică [87]:

- acid fosforic 5,94 g/l
- acid azotic 1,84 g/l
- zinc 1,98 g/l
- hidroxid de sodiu 0,375 g/l
- azotit de sodiu 0,225 g/l
- tripolifosfat de sodiu 0,025 g/l

Prezența acestor compuși în soluțiile de fosfatate creează probleme tratării apelor reziduale ce rezultă din aceste domenii.

Obținerea și utilizarea îngrășămintelor generează mulți compuși chimici, care au efecte dăunătoare asupra mediului înconjurător: faună, floră, apă și sol [79-91]. Poluanții rezultați din prelucrarea rocilor fosfatice includ ionii PO₄³⁻, SO₄²⁻ și F⁻.

Poluarea cu insecticide și ierbicide organo-fosforice este foarte periculoasă.

Reprezentanții mai importanți sunt: fosfinoxizi (dimefox), esterii acidului fosforic (dipterex), eterii acidului fosforic (PDVF, paraoxon), esterii acidului ortofosforic

(metasistox, sistox, metilparation, parathion), esterii acidului ditiofosforic (disiston, rogor, malation).

Poluarea radioactivă a apelor cu fosfor radioactiv, ($^{32}_{15}\text{P}$) reprezintă un mare pericol datorită efectelor biologice ale radiațiilor asupra organismelor vii [92-97].

Acumularea fosforului radioactiv în funcție de localizare este prezentată în tabelul 7.

Tabelul 7. Concentrația izotopului $^{32}_{15}\text{P}$ în funcție de localizare

Localizare $^{32}_{15}\text{P}$	Apa râului	Nevertebrate	Pești	Păsări	Ouă de păsări
Concentrația de $^{32}_{15}\text{P}$ în raport cu cea din apa unui râu luată ca unitate	1	35	2000	7500	$2 \cdot 10^5$

Apele uzate calde conțin de obicei ca poluant energia calorică, dar pot conține și polifosfați (metafosfați).

Deșeurile, materiile prime, produsele intermediare (haldele de fosfogips, haldele de fosforită și apatită, depozitele de îngrășăminte etc.) conțin poluanți bine definiți, care pot ajunge în receptor, fie prin intermediul rețelei de canalizare, fie prin apele meteorice care ajung direct în emisar.

■ **Apele reziduale agro-zootehnice** pot conține reziduuri animaliere, produși de eroziune ai solului, îngrășăminte naturale sau sintetice, săruri anorganice, substanțe minerale rezultate din irigare, ierbicide și pesticide, biostimulatori, antibiotice [46,88].

În țara noastră, conținutul mediu de fosfor total în stratul arabil (până la 30 cm adâncime) este cuprins între 0,3 și 0,4 % P_2O_5 , iar în straturile mai adânci (50-80 cm), între 0,02 și 0,16% P_2O_5 [3,99-105].

Îngrășămintele au o contribuție semnificativă la obținerea unor recolte superioare calitativ și cantitativ. Din păcate, utilizarea lor poate determina uneori poluarea mediului.

■ **Apele reziduale meteorice**, se formează prin antrenarea de ape reziduale, deșeuri, îngrășăminte minerale, pesticide etc., astfel încât în momentul ajungerii în receptor pot conține un număr mare de poluanți.

Conținutul de fosfați din apele naturale este redus ($0,2-5 \text{ mg/dm}^3$). Creșterea mai accentuată a conținutului de fosfor este determinată de levigarea unor compuși organici, a îngrășămintelor chimice etc. [99,106-108]. Un exemplu este variația compușilor cu fosfor (tabelul 8) în canalul și râul Bega (în amonte și în aval).

Tabelul 8. Variația compușilor cu fosfor în canalul și râul Bega (Județul Timiș)

Perioada	Canalul Bega				Râul Bega			
	Amonte - Timișoara		Aval-Otelec		Amonte Sânnicolau		Aval-Valcani	
	Conținut în PO_4^{3-} (mg/l)	Conținut în P total (mg/l)	Conținut în PO_4^{3-} (mg/l)	Conținut în P total (mg/l)	Conținut în PO_4^{3-} (mg/l)	Conținut în P total (mg/l)	Conținut în PO_4^{3-} (mg/l)	Conținut în P total (mg/l)
Mai 2001	min. 0,05 - max. 0,16	min. 0,016- max. 0,05	0,68	0,22	0,85	0,27	0,9	0,29
Iunie 2001			0,29	0,09	0,95	0,31	0,95	0,31
Iulie 2001			0,4	0,13	2,25	0,73	1,25	0,4
August 2001			0,32	0,1	0,5	0,16	0,74	0,24
Septembrie 2001			0,94	0,3	0,25	0,08	0,1	0,03
Octombrie 2001			0,96	0,31	0,4	0,13	0,55	0,18
Noiembrie 2001			0,28	0,09	0,95	0,13	0,6	0,2
Decembrie 2001			0,25	0,08	0,28	0,09	0,66	0,21

Limita de încărcare admisă pentru P-total în apele naturale, în funcție de adâncime, este relatată în tabelul 9.

Tabelul 9. Limita de încărcare anual-admisibilă pentru P-total în ape de adâncime [70, 109-112]

Profunzimea medie până la (m)	Încărcarea maximă tolerabilă (g/m^3)	Limita inferioară a încărcării periculoase (g/m^3)
	P	P
5	0,07	0,13
10	0,1	0,20
50	0,25	0,50
100	0,4	0,80
150	0,5	1
200	0,6	1,2

II. METODE DE ELIMINARE A IONULUI FOSFAT PRIN PRECIPITARE-COAGULARE

Combaterea poluării apelor se realizează prin măsuri ce urmăresc, în primul rând, prevenirea poluării apelor.

Pentru multe ramuri industriale, pentru agro-zootehnie și diverse activități sociale, modalitatea cea mai eficientă de combatere și limitare a poluării este epurarea apelor reziduale înainte de evacuare. În această operație, apele reziduale sunt supuse unor tratamente succesive, prin care conținutul de poluanți este diminuat, astfel încât, în urma diluării cu apele râurilor în care ajung, să înregistreze concentrații cât mai mici [113-118].

Tratamentele care se aplică includ tehnologii bazate pe procese și fenomene naturale: fizice, chimice și biologice, aplicate diferențiat la diferite categorii de apă reziduală. În cadrul acestora se deosebesc diferite tehnici de lucru, în funcție de compoziția apelor reziduale.

O clasificare a metodelor de eliminare a ionului fosfat din apele reziduale este următoarea [100, 119-122]:

- *epurarea mecanică sau epurare primară* - se bazează pe procese fizice de separare a poluanților din apele reziduale;
- *epurarea chimică* - are la bază procese chimice (precipitare - coagulare) și fizico-chimice (procedee electrochimice, schimb ionic, extracție cu solvenți și flotație ionică);
- *epurarea biologică sau epurare secundară* (cu nămol activ, cu biofiltre, cu iazuri de oxidare);
- *epurare avansată sau epurare terțiară* - constă în aplicarea procedeelor fizice, fizico-chimice și biologice (cu adsorbție, cu schimbători de ioni, prin oxidare chimică), realizând îmbunătățirea a calității efluentului tratat.

În continuare sunt prezentate metodele ce pot fi aplicate în epurarea apelor reziduale cu conținut de ion fosfat..

1. Generalități [92,96,123-132]

Complexitatea proceselor industriale, coexistența în aceeași unitate a mai multor tehnologii, uneori foarte diferite, variabilitatea debitelor de ape reziduale și a concentrației impurificatorului, face ca procesul de epurare a apelor reziduale să prezinte o mare diversitate, implicând studii temeinice, atât bibliografice cât și experimentale, în faza de laborator și pilot, asupra apelor reziduale respective. Gradul de epurare care trebuie realizat, pentru o anumită apă reziduală, depinde de poluanții conținuți, de caracteristicile emisarului și receptorului (debitul, concentrația unor poluanți existenți, capacitatea de autoepurare) și de utilizările imediat următoare.

Materiile coloidale și în suspensie, foarte fine, pot fi îndepărtate din apa uzată numai dacă devin sedimentabile, prin adăugarea de coagulanți. Aceștia sunt substanțe chimice care se dispersează în apă sub formă de particule fine, încărcate cu sarcină electrică, pentru a neutraliza câmpul electric al particulelor solide naturale, aflate în suspensie coloidală. Ca efect al acestui fenomen, particulele fine se aglomerează sub forma unor flocoane din ce în ce mai mari, prin așa-numitul proces de floculare. Sub acțiunea

gravitației, acestea depun pe radierul bazinului în care se desfășoară procesul, antrenând în același timp particule neaglomerate. Combinarea procesului de floculare cu cel de sedimentare se numește *precipitare chimică*.

Coagularea este un proces fizico-chimic complex de tratare a apelor reziduale cu reactivi chimici, în vederea eliminării particulelor fine și coloidale din apă, având loc totodată și eliminarea, în măsură mai mică sau mai mare, a unor poluanți și microorganisme prezenți în apă.

Folosirea coagulanților pentru tratarea apelor uzate este mai puțin uzuală în comparație cu utilizarea lor pentru apele de alimentare. În cazul apelor reziduale, întrebuițarea coagulanților este recomandată când: acestea au variații mari sezoniere (debit, concentrație sau grad de epurare); este necesar un grad de epurare mai mare decât cel obținut prin sedimentarea obișnuită; suprafața pe care trebuie să se amplaseze stația de epurare este redusă; este necesar să se evite producerea de mirosuri neplăcute; apele reziduale industriale conțin substanțe inhibitoare ale procesului de epurare biologică, care trebuie îndepărtate.

Este foarte important ca în procesul de epurare să se realizeze o clasificare a operațiilor, proceselor sau tratamentelor utilizate în funcție de natura contaminantului, (tabelul 10) [8,133,134].

Tabelul 10. Clasificarea operațiilor, proceselor sau tratamentelor utilizate în funcție de natura contaminantului [5]

Natura contaminantului	Operații, procese sau tratamente
Nutrienți •P	adaos de săruri metalice precipitare cu var/sedimentare transformare biologică a fosforului transformare bio-chimică a fosforului
•N și P	sistem natural precipitarea cu săruri de magneziu schimb ionic transformare biologică

Metodele chimice de eliminare a fosforului presupun, nu numai intervenția **fenomenelor de adsorbție** sau chiar de **coagulare-floculare**, ci și a **fenomenelor de precipitare**, care pot fi preliminare, simultane și secundare și, nu în ultimul rând, **fenomene de coagulare-filtrare** [8,44,70,79,135,136].

634632
369E

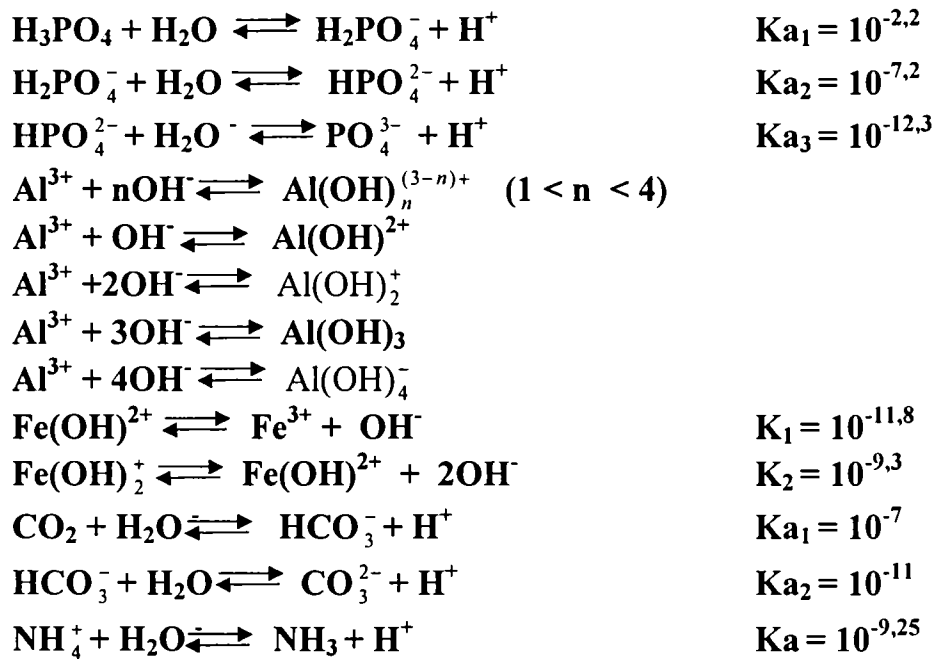
2. Considerații teoretice [6,44,90,137]

a. Echilibre chimice în sistemul $\text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O} - \text{M}^{n+}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$)

În sistemul $\text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O} - \text{M}^{n+}$ se pot stabili o serie de echilibre chimice: acido-bazice, de complexare, de precipitare, redox etc.

•Echilibre acido-bazice

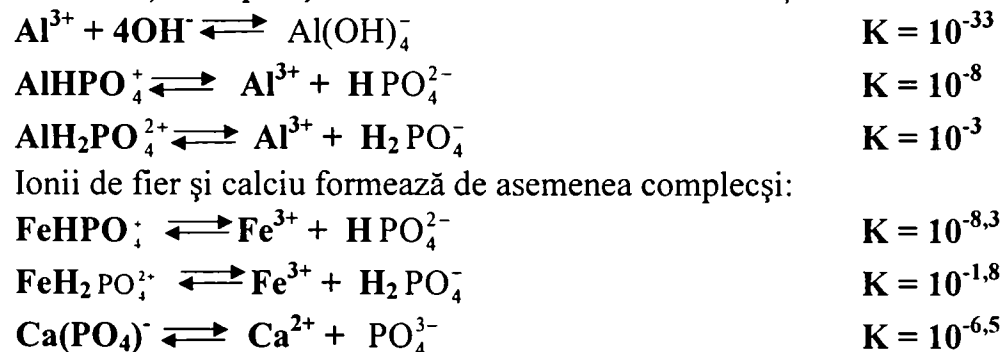
În timpul procesului de neutralizare se stabilesc echilibre acido-bazice determinate de ionii fosfat, ionii metalici sau de prezența altor substanțe chimice prezente în apele reziduale (HCO_3^- , NH_4^+ etc.).

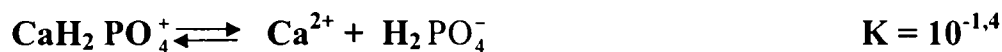


• Echilibre cu formare de complecși

Ionii metalici introduși în soluție pot fi parțial complexați de ioni ortofosfați sau hidroxid.

De exemplu, ionul de Al^{3+} este prezent sub această formă numai la valori mici ale pH-ului ($\text{pH} < 4$), la $\text{pH} > 4$ este complexat de fosfat, iar la $\text{pH} > 7$ se pune sub semnul întrebării existența complecșilor ca urmare a formării aluminaților.



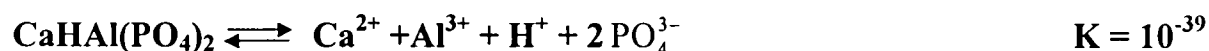
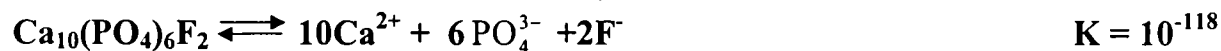
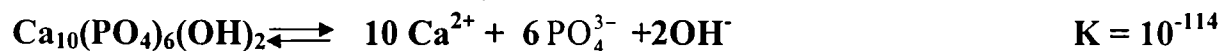


• Echilibre de precipitare

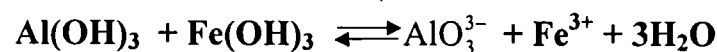
În soluție, ionii metalici (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} și Ca^{2+}) precipită în prezența ionilor fosfat sub formă de fosfați neutri sau fosfați bazici foarte puțin solubili.

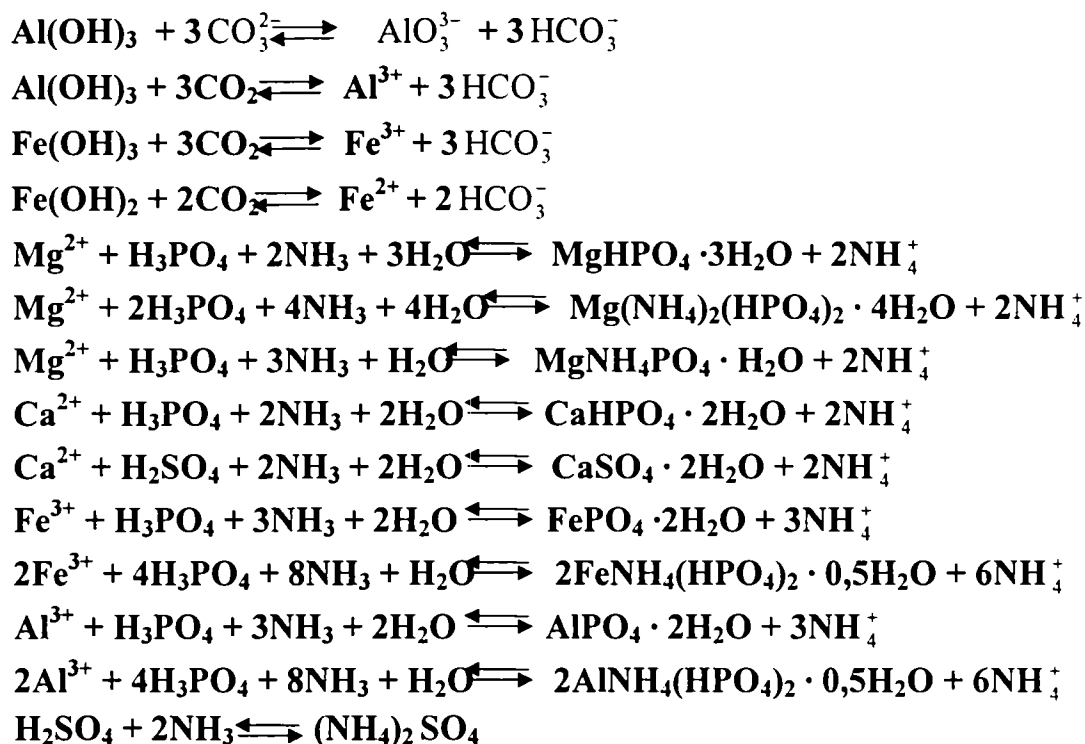
Fosfații de calciu și mai ales fosfatul octocalcic [$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$], hidroxilapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] și fluorapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$] sunt foarte puțin solubili și apar la pH ridicat. Alte tipuri de fosfați de calciu ar fi:

- ortofosfatul monocalcic:	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ortofosfatul dicalcic:	CaHPO_4 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- α -ortofosfatul tricalcic:	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$
- β -ortofosfatul tricalcic:	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- ortofosfatul tetracalcic:	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$
- ortofosfatul octocalcic	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- familia apatitelor:	
-hidroxilapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
-fluorapatită	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
-carbonatapatită	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_{0,6}(\text{OH})_{0,8}$
-clorapatită	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$



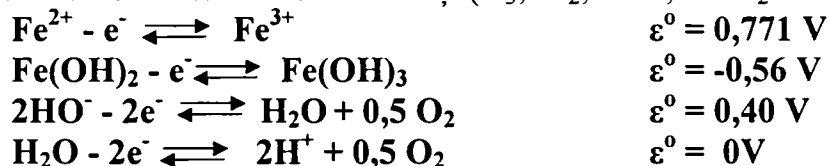
Prezența unor ioni (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ etc.) în apele reziduale pot determina formarea unor precipitate [83].





• Echilibre redox

Ionii Fe^{2+} se oxidează în timpul procesului de neutralizare, datorită prezenței oxigenului dizolvat sau a altor oxidanți (O_3 , Cl_2 , ClO^- , MnO_2 etc.), conform reacțiilor:



- / / -

Pe baza calculelor s-a stabilit că, în cazul Ca^{2+} , pentru $\text{pH} < 6$ solubilitatea limită nu este impusă de produsul de solubilitate al hidroxilapatitei, ci de cel al CaHPO_4 .

În ce privește calculele echilibrelor de precipitare cu Fe^{3+} și Al^{3+} există două opinii divergente:

- unii autori [2] consideră că procesele chimice joacă un rol primordial și că eliminarea fosforului este rezultatul precipitării fosfatului corespunzător, FePO_4 sau AlPO_4 după caz, complicată eventual de precipitarea simultană a hidroxizilor Fe(OH)_3 și Al(OH)_3 . Acești hidroxizi joacă un rol floclant pentru a facilita separarea fosfatului precipitat;

- alți autori [3] consideră că fenomenele de floclare și de formare a hidroxizilor sunt cele care asigură defosfatarea prin adsorbția ionului fosfat.

De fapt, se pare că cele două tipuri de fenomene acționează simultan.

Pe lângă fenomenele de floclare - coagulare și procesele pur chimice, mai intervine și faptul că apele reziduale sunt medii complexe, în care există totdeauna și alți ioni (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- etc.), care pot să conducă simultan la precipitarea fosfatului, la precipitarea altor săruri insolubile și la formarea de ioni complecși. În anumite condiții de pH pot imobiliza cantități mari de reactivi.

b. Solubilitatea în sistemul $M^{n+} : P_2O_5 : H_2O$ [138-144]

Solubilitatea principalelor faze solide în condiții specifice de pH, pentru fosfații de metal ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$ și $CaHPO_4$) puri este redată în figura 4.

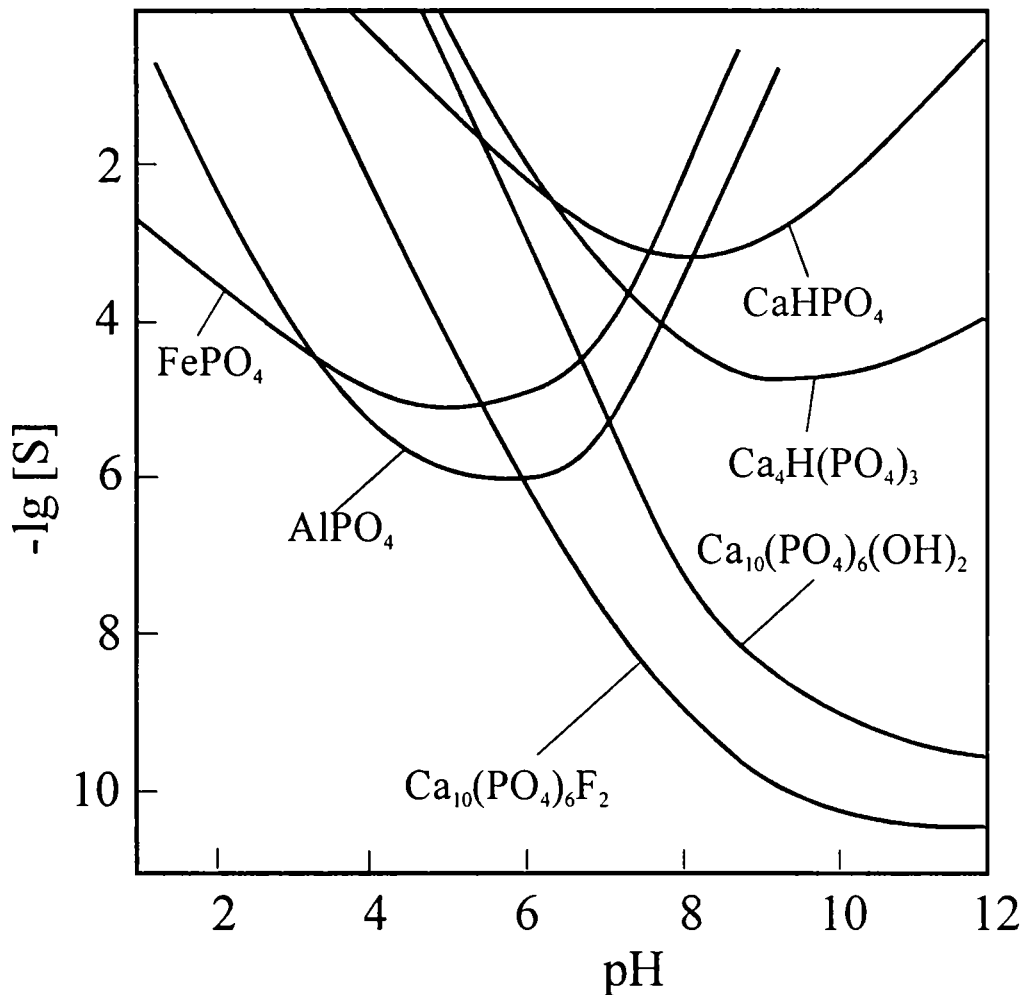


Figura 4. Dependența solubilității fosfaților de pH

pH-ul precipitării optime crește odată cu creșterea raportului Al:P și Fe:P. În domeniul de pH neutru precipită fosfații bazici greu solubili $M(PO_4)_x(OH)_{3-3x}(H_2O)_y$ (în care $M=Fe^{3+}$ sau Al^{3+}). Acești fosfați bazici, adesea coloidalii, în ceea ce privește structura și solubilitatea, sunt în mare măsură necunoscuți.

În cazul reacțiilor de precipitare, fracțiunile solubile rămase în echilibru (în cazul nostru fosfați), pot fi reduse printr-un exces de precipitant. La precipitarea cu Al^{3+} sau Fe^{3+} , ionul în exces va fi precipitat sub formă de hidroxizi sau hidroxioxizi.

Proporția în care Fe^{3+} se transformă în fosfați sau hidroxioxizi depinde de cinetica proceselor de nucleiere și de condițiile de precipitare, în special de raportul $[OH^-]/[HPO_4^{2-}]$.

• **Solubilitatea în sistemul $Fe^{n+}:P_2O_5:H_2O$** [44,92,100,135,145-151]

Ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} pot fi utilizați la precipitarea fosforului. Precipitarea este complexă, depinzând de oxigenul dizolvat, de pH, de prezența ionilor SO_4^{2-} și CO_3^{2-} . Solubilitatea în sistem este prezentată în figura 5.

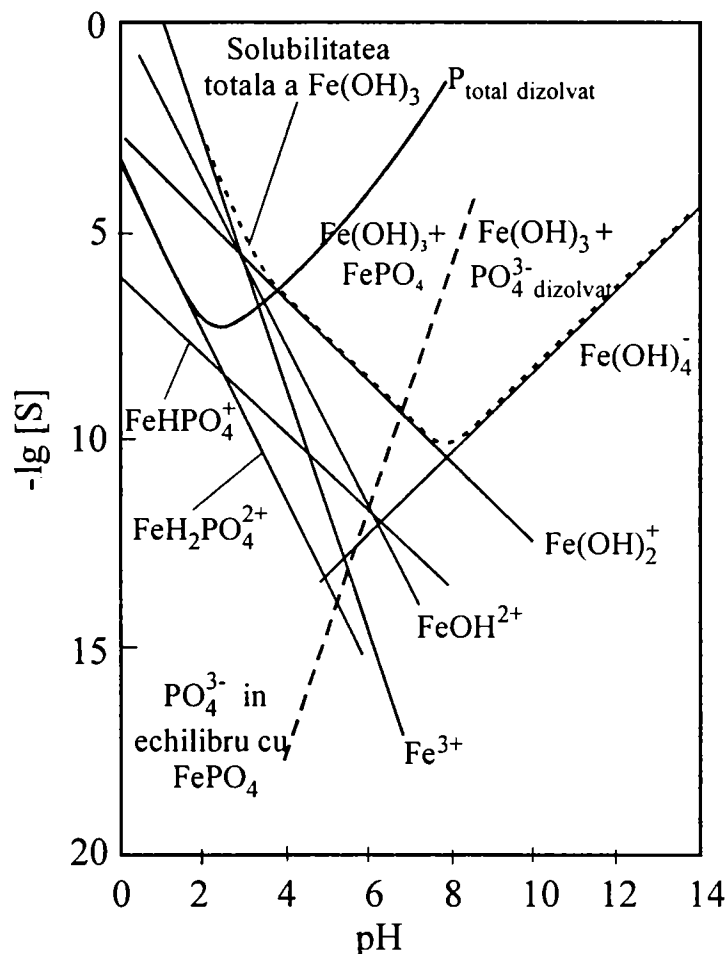


Figura 5. Dependența solubilității de pH a sistemului: $Fe^{3+}:P_2O_5:H_2O$

În general, chimia ionilor Fe^{3+} în soluție apoasă este destul de complexă, datorită apariției speciilor policondensate. Astfel, în soluții acide se formează hexaaquaion cu structură octaedrică $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. În soluția cu $pH > 4$, aquaspecia dă oxizi hidratați cu aspect gelatinos.



Polimerul precipitat, care adeseori are dimensiune coloidală, cristalizează treptat în forme stabile existente în minerale.

La valori intermediare de pH, cuprinse între cele corespundente existenței aquaionilor și cele ale oxizilor hidratați respectivi, ionii de Fe^{3+} se comportă diferit. Speciile identificate în cazul Fe^{3+} , deși în număr mic, pot avea diverse structuri. Astfel, au fost caracterizați doi compuși monomeri $[Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}$ și $[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$, un dimer $[Fe_2(OH_2)_8(OH)_2]^{4+}$ și un polimer ce conține în jur de 90 de atomi de Fe în moleculă.

Procesul de separare a ionului fosfat cu săruri de fier este foarte complex din punct de vedere chimic. Precipitarea completă se obține la un raport $\text{Fe}^{3+}:\text{P} = 1,4\div 1,6$, $\text{pH} = \text{ct}$.

După unii autori domeniul optim al pH-ului este 6,5-8,5, după alții 7,4-7,5.

Fe^{3+} format în soluții omogene (prin oxidarea Fe^{2+}) poate precipita mai mult fosfat decât Fe^{3+} introdus ca săruri ferice.

Fosfatul poate fi precipitat și sub formă de fosfat de Fe^{2+} cu ajutorul sărurilor de Fe^{2+} , de obicei $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Deoarece în domeniul de pH neutru, Fe^{2+} are slabe tendințe de a lega hidroxizi, folosind un exces de Fe^{2+} se poate obține o eliminare eficientă a fosfaților. Ulterior Fe^{2+} este transformat prin aerare în $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sau FeOOH .

• **Solubilitatea în sistemul $\text{Al}^{3+}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}$ [2,5,13,68,79,80]**

Al^{3+} formează o serie de specii cationice discrete, cu structuri polimerice construite din unități monomerice ce conțin un ion Al^{3+} central, înconjurat tetraedric de 4 atomi de oxigen ($[\text{AlO}_4]^{5-}$).

Un exemplu de astfel de cation polimeric "simplu" este $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$, în care fiecare atom de aluminiu are o sarcină pozitivă de +0,54. Structura acestui cation polimeric este reprezentată în figura 6.

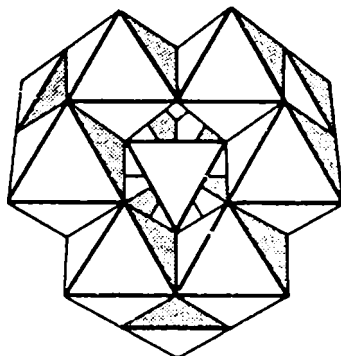


Figura 6. Structura ionului $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$

Acest polication cu 13 atomi de aluminiu este extrem de toxic pentru puietul de pești de râu, și este totodată cunoscut pentru acțiunea sa inhibitoare asupra procesului de creștere a plantelor. De altfel, speciile poliatomice acumulate în sol și în apa lacurilor, în urma ploilor acide, pot fi considerate componenta cea mai importantă a compușilor toxici. Studiile RMN au dovedit existența în soluții organice acide a unor cantități mari de policationi cu 13 atomi de aluminiu [153].

Polioxospeciile aluminiului au structuri tridimensionale, spre deosebire de analogii fierului, cu structuri liniare. Policationii aluminiului sau alți ioni asemănători pot avea o serie de aplicații utile, ca de exemplu purificarea apelor reziduale [154].

La creșterea pH-ului prin reținerea ionilor H^+ , sarcina policationilor se micșorează. Valoarea pH-ului la care sarcina policationului devine zero este cunoscută sub denumirea de **punct de sarcină zero**. Deoarece Al_2O_3 (ca și Fe_2O_3) are caracter amfoter, la o anumită

valoarea a pH-ului poate trece din nou în soluție sub formă de anioni complecși, conform figurii 7.

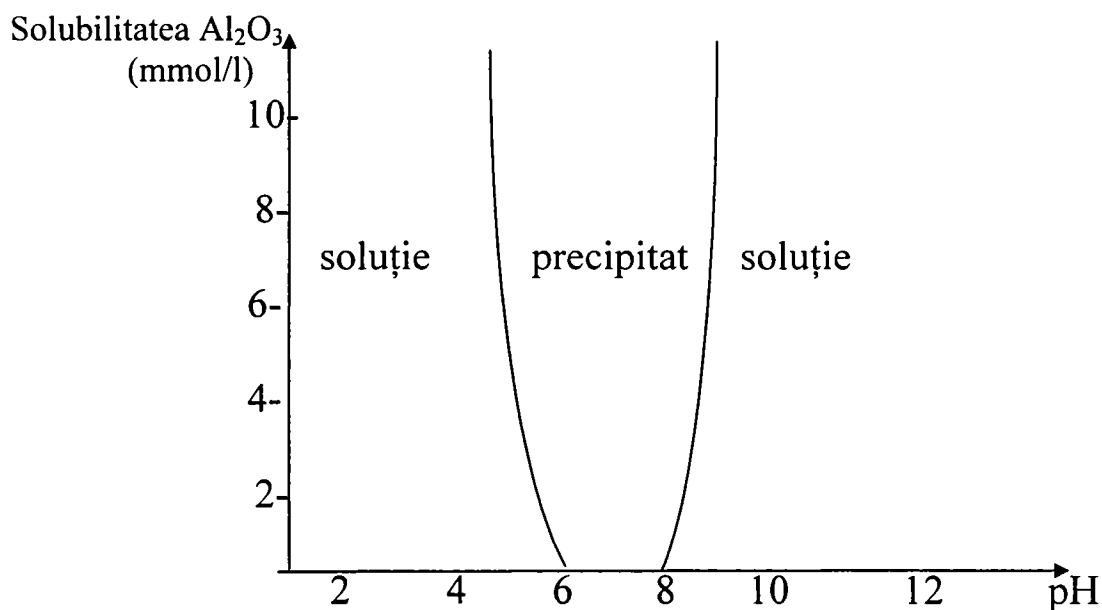
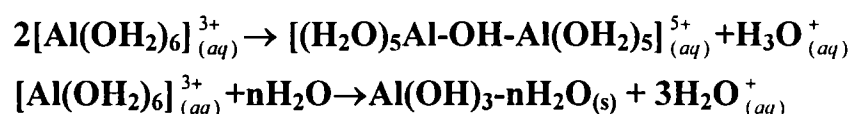


Figura 7. Influența pH-ului asupra solubilității Al₂O₃

Aluminiul este prezentat sub formă de oxocation $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ în mediu puternic acid și ca oxoanion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ în mediu puternic bazic.

Ca și fierul, aluminiul formează hexaaquaioni cu structuri octaedrice, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, care prin reacția de policondensare pot genera policaioni eliberând H_3O^+ , iar dacă $\text{pH} > 4$ rezultă oxihidrați cu aspect gelatinos:



S-a constatat că precipitatele proaspete de $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ nu au decât o foarte slabă capacitate de a fixa ionii fosfat. În amestecurile soluțiilor de ortofosfați și săruri de Al^{3+} , în raport molar $\text{Al}^{3+}/\text{P} > 1$ și la $\text{pH} = \text{ct.}$, se observă că defosfatarea este direct proporțională cu cantitatea de Al^{3+} adăugată.

Nici în cazul sărurilor de aluminiu temperatura nu influențează procesul de defosfatere.

Precipitatul se regăsește sub formă de fosfați bazici datorită faptului că afinitatea OH^- pentru Al^{3+} este de același ordin de mărime ca afinitatea ionului fosfat.

• **Solubilitatea în sistemul $\text{Ca}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}$** [42,92,100,135,149]

Solubilitatea speciilor de fosfați de calciu depinde de pH-ul soluției conform figurii 4.

Diagrama de fază a ortofosfaților de calciu [117] în sistemul $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, la 25°C, este dată în figura 8.

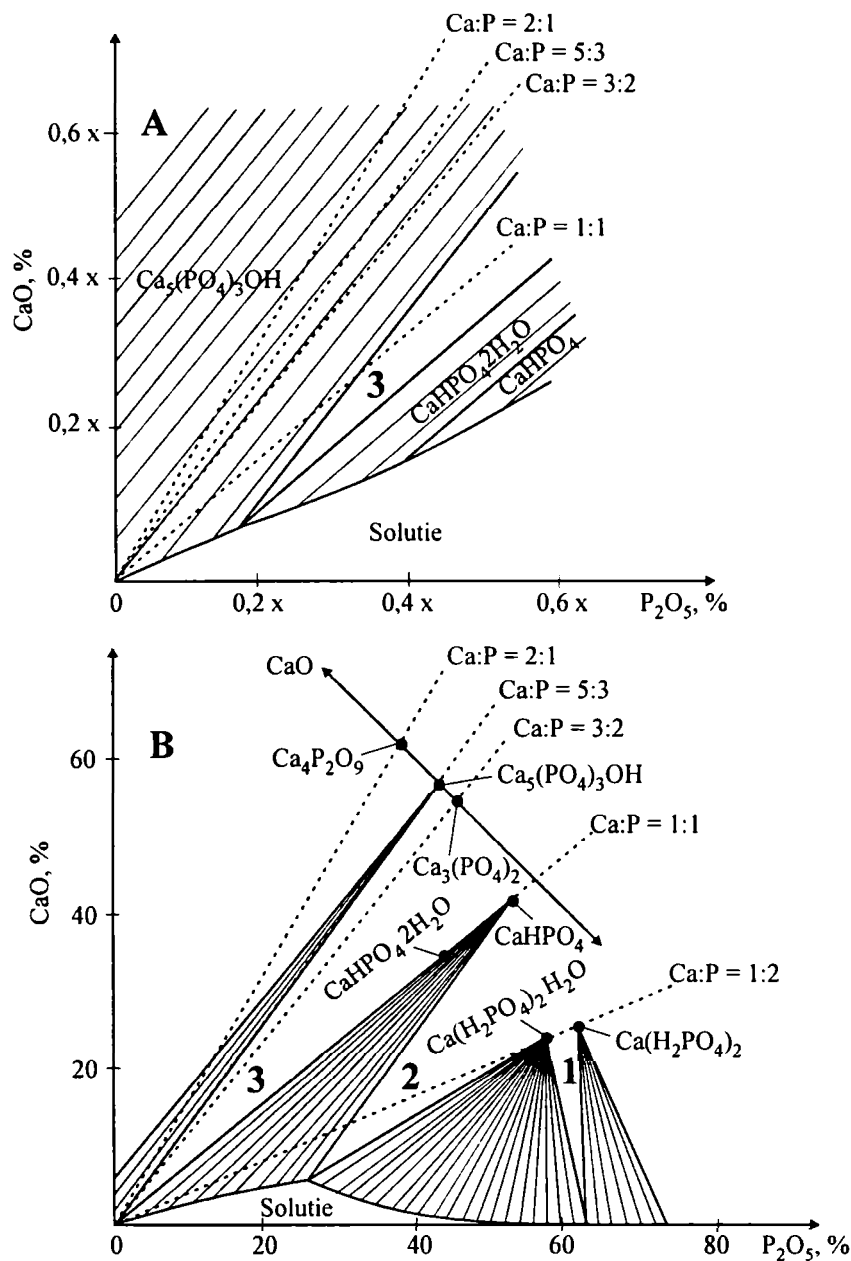


Figura 8. Diagrama de fază în sistemul CaO-H₂O-P₂O₅ la 25°C
A – 100-400 ori mai mare decât B, când $x=1-1/4$

Din acest sistem la presiune normală, se pot separa cinci fosfați de calciu: fosfatul monocalcic anhidru, fosfatul monocalcic monohidrat, fosfatul dicalcic anhidru, fosfatul dicalcic dihidrat și hidroxilapatita. Din diagramă rezultă trei domenii cu trei faze:

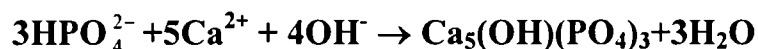
- fosfat monocalcic anhidru + fosfat monocalcic monohidrat + soluție
- fosfat monocalcic monohidrat + fosfat dicalcic anhidru + soluție
- fosfat dicalcic dihidrat + hidroxilapatită + soluție.

De asemenea rezultă cinci domenii cu două faze:

- fosfat monocalcic anhidru + soluție
- fosfat monocalcic monohidrat + soluție
- fosfat dicalcic dihidrat + soluție (domeniu foarte îngust)
- hidroxilapatită + soluție.

Din porțiunea aflată la originea coordonatelor (A) se vede că fosfatul dicalcic dihidrat are un domeniu de solubilitate foarte mic la 25°C, iar hidroxilapatita este foarte puțin solubilă.

Sărurile de calciu reacționează cu fosfații, care, în prezența ionului OH⁻, formează hidroxilapatita conform reacției:



Această reacție este dependentă de pH, astfel la pH > 9 cantități mari de fosfor pot fi transformate în hidroxilapatită. Dizolvarea fosfaților mono și dicalcic în apă este însoțită de reacții de hidroliză. Acest lucru poate fi explicat cu ajutorul diagramei de fază. Prin adăugarea de apă la fosfatul monocalcic anhidru, la început se stabilește echilibrul între fosfatul anhidru și fosfatul monohidrat. După ce întreaga cantitate de fosfat anhidru s-a transformat în fosfat monohidrat începe reacția cu apa, stabilindu-se condițiile de echilibru a reacției de formare a fosfatului dicalcic.



Prin adăugarea apei, coborând pe linia corespunzătoare raportului Ca:P=1:2, se vede că se intersectează domeniul (2) al echilibrului între Ca(H₂PO₄)₂·H₂O și CaHPO₄ cu soluția saturată. Cantitatea de fosfat dicalcic anhidru crește, iar fosfatul monocalcic monohidrat dispare din sistem. În continuare cantitatea de fosfat dicalcic anhidru se micșorează, formându-se hidroxilapatita și acidul fosforic.



Prin urmare, s-a stabilit în general că acțiunea îndelungată a excesului de apă asupra oricărui fosfat de calciu duce la formarea hidroxilapatitei, dacă în compoziția sistemului intră doar CaO, P₂O₅ și apă. Cinetica procesului de hidroliză a fosfaților mono și dicalcic este foarte complicată.

Hidroxilapatita precipită din soluțiile apoase sub forma unor particole foarte mici (500Å). Dimensiunile mici ale cristalelor determină proprietățile ei coloidale. În medie aceasta are o suprafață de 100 m²/g, posedând proprietăți adsorbante.

c. Mecanismul procesului de adsorbție

Excesul de Fe³⁺ sau Al³⁺ se află în precipitant sub formă de hidroxizi. Oxizii sau hidroxizii de Al³⁺ sau Fe³⁺ conținuți în amestecul precipitant au suprafețe specifice mari. Din cauza tendințelor mari ale grupărilor de suprafață > MOH de a forma combinații cu fosfații pe suprafața activă a acestora, fosfații sunt legați chimic sub formă de complecși de Al³⁺ sau Fe³⁺. Proprietățile chimice superficiale ale oxizilor sau hidroxioxizilor în soluții apoase pot fi schematizate prin următoarele echilibre (figura 9).

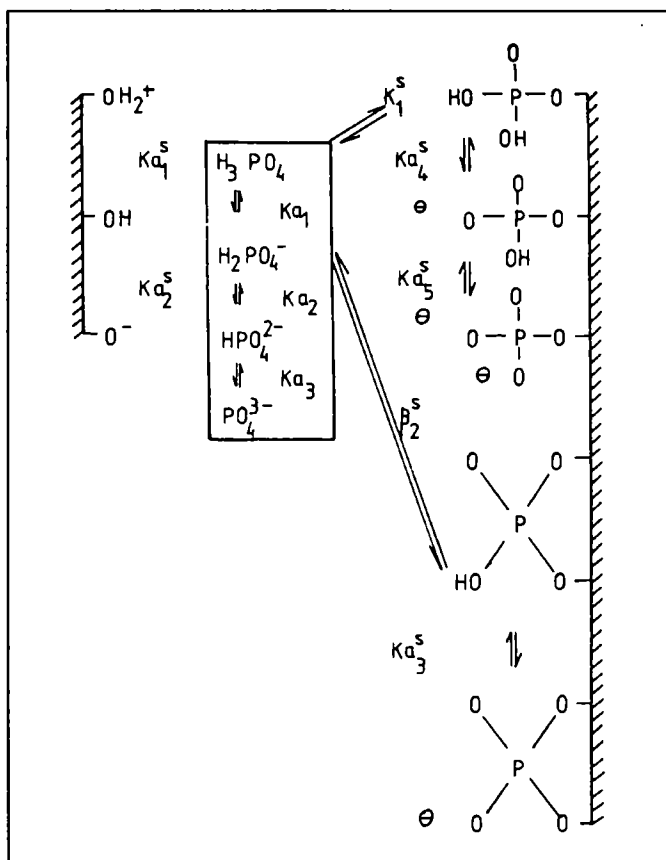
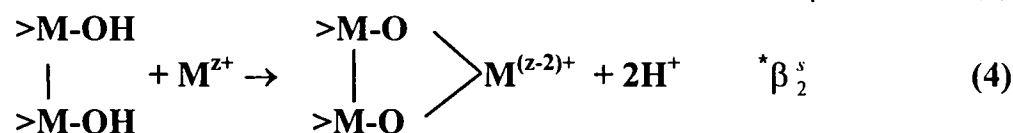


Figura 9. Efecte de schimb pe suprafața oxizilor cu H^+ , OH^- și fosfat

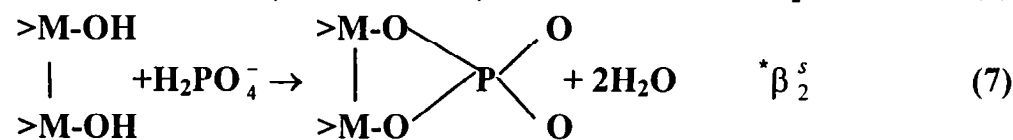
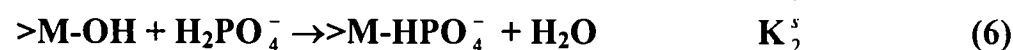
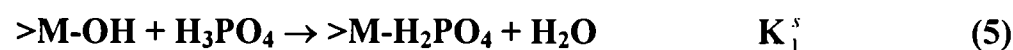
Suprafețele sunt amfotere și pot fi comparate cu polielectroliți amfoteri:



Ocuparea pozițiilor de coordinație disponibile poate fi realizată de protoni și/sau ioni metalici:



Pe de altă parte grupele OH^- de pe suprafață pot fi înlocuite prin schimb de liganzi cu anioni coordinați: F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , $H_2SiO_4^-$ etc.



De exemplu echilibrele pentru adsorbția fosfaților pe suprafața oxizilor de fier pot fi cuantificate cu ajutorul constantelor de echilibru cuprinse în tabelul 11:

Tabelul 11. Reacții de echilibru pentru legarea fosfaților pe suprafața αFeOOH

Reacții	log Ka
$>\text{FeOH}_2^+ \rightarrow >\text{FeOH} + \text{H}^+$	$\text{Ka}_1^s = -6,4$
$>\text{FeOH} \rightarrow >\text{FeO}^- + \text{H}^+$	$\text{Ka}_2^s = -9,25$
$>\text{FeOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow >\text{FePO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_1^s = -9,5$
$>\text{FePO}_4\text{H}_2 \rightarrow >\text{FePO}_4\text{H}^- + \text{H}^+$	$\text{Ka}_4^s = -4,4$
$>\text{FePO}_4\text{H}^- \rightarrow >\text{FePO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\text{Ka}_5^s = -6,6$
$2(>\text{FeOH}) + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow >\text{Fe}_2\text{PO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\beta_2^s = 8,5$
$>\text{Fe}_2\text{PO}_4\text{H} \rightarrow >\text{Fe}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$\text{Ka}_3^s = -4,0$

d. Cinetica precipitării fosfaților

Luarea în considerare numai a datelor termodinamice, care conduc la descrierea echilibrelor, este insuficientă. De aceea este necesară introducerea elementelor de cinetică și a datelor referitoare la creșterea cristalelor, cu atât mai mult, cu cât precipitatele formate au adesea tendința de a apare în stare coloidală. Materiile organice prezente în efluenți pot să se adsoarbă pe aceste precipitate și să le schimbe proprietățile.

Procesul de precipitare, formare și separare a unei faze greu solubile constă în mai multe etape:

- formare de nucleee;
- creșterea cristalelor;
- coagularea cristalitelor (cristale individuale);
- separarea fazei solide.

Formarea nucleelor și creșterea cristalitelor este în cazul precipitării fosfaților cu Al^{3+} sau Fe^{3+} un proces foarte rapid (tabelul 12 și figura 10) [155,156].

Tabelul 12. Cinetica diferitelor metode de precipitare a fosfaților

Sistem de precipitare	Formarea fazei solide		Agregare și sedimentare	Filtrare	Etapa determinantă de viteză
	Formare nucleee	Creșterea cristalelor			
Fe^{3+} sau Al^{3+}	$\frac{-dc}{dt} \gg 0$ (reacție rapidă)	$\frac{-dc}{dt} \gg 0$ (reacție rapidă)	$\frac{-dN}{dt} = \alpha \cdot N$	$\frac{-dN}{dt} = \alpha \cdot n \cdot (t-f)^n$	Separarea fazei solide
Ca ($7 < \text{pH} < 9$) cu reflux de substanțe solide	$\frac{-dc}{dt} = k_1 \cdot c_0^n$ (reacție lentă)	$\frac{-dc}{dt} = k_2 \cdot s \cdot (c - c_0^m)$ ($2 < m < 2,7$)			Formarea fazei solide
Ca ($\text{pH} > 10,5$) cu reflux de substanțe solide	$\frac{-dc}{dt} = k_3 \cdot c_0$ (reacție rapidă)	$\frac{-dc}{dt} = k_4 \cdot s \cdot c^q$ (reacție lentă)			Formarea fazei solide

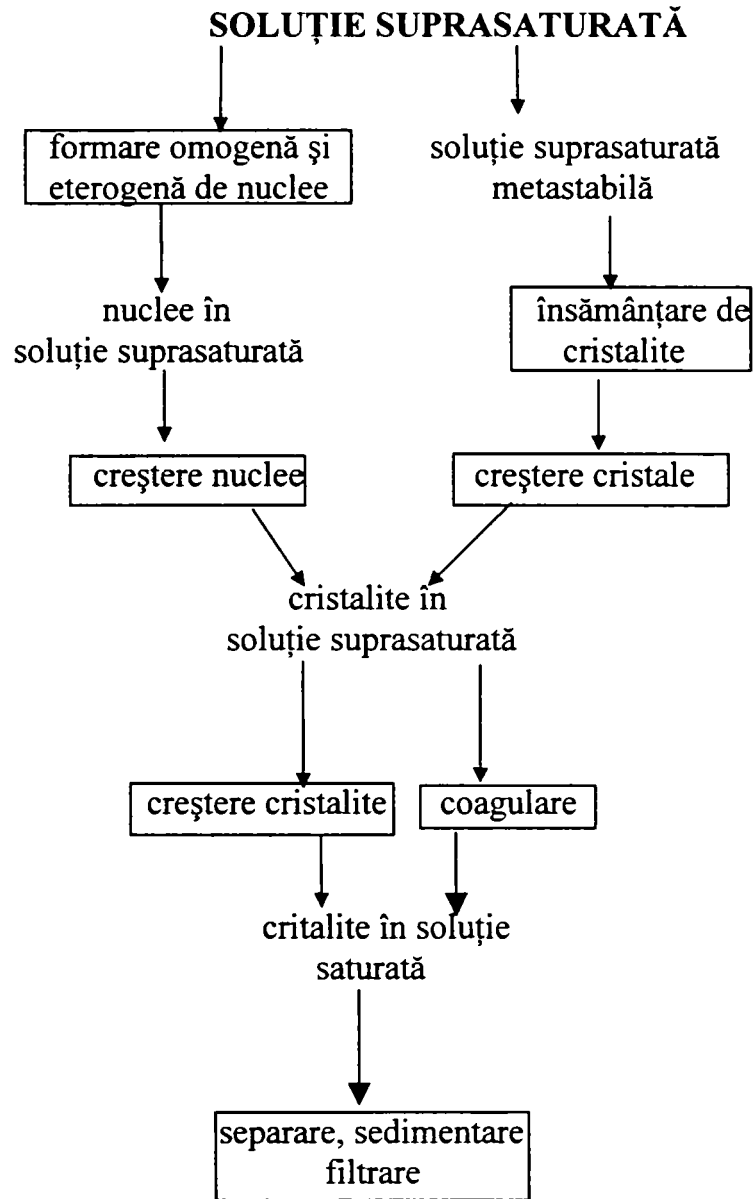


Figura 10. Etapele procesului de precipitare

Aglomerarea precipitatelor formate (fosfați de fier sau aluminiu, hidroxizi sau hidroxifosfați) este lentă, deci determinantă de viteză. Prin urmare separarea fazei solide (coagulare, sedimentare, filtrare) este adesea dificilă. Pe de altă parte, la precipitarea fosfaților de calciu (de regulă apatită), formarea nucleilor și creșterea cristalelor este extrem de lentă. De aceea în practica precipitării cu săruri de calciu o parte din fosfații precipitați se reintroduc din decantor, în spațiul reactorului.

Din punct de vedere cinetic numeroasele încercări efectuate în soluții pure au arătat că reacția de formare a precipitatului este foarte rapidă (< 1 sec), reacția fiind limitată de timpul de amestecare a reactanților.

Deasemenea, s-a observat că reacțiile de defosfatizare cu săruri de aluminiu sunt foarte rapide și practic încetează în mai puțin de o secundă, astfel timpul de amestecare a reactivilor este limitativ din punct de vedere cinetic.

3. Metode de eliminare a ionului fosfat [100]

Eliminarea fosforului prin precipitare este des aplicată în practică și se au în vedere cele trei sisteme:

- precipitare preliminară sau pre-precipitare;
- precipitare simultană sau co-precipitare;
- precipitare secundară sau post-precipitare.

Transformarea fosforului din apele reziduale implică incorporarea fosfatului în suspensii solide. Pentru precipitarea fosforului se utilizează sărurile unor metale, varul și chiar polimeri.

a. Precipitarea preliminară sau pre-precipitarea (figura 11)

Se realizează prin adaosul reactivilor de precipitare în influentul decantorului primar. În acest caz este necesar un bazin de amestecare și floculare. Procedul prezintă avantaj economic din punct de vedere al investițiilor, dar este dificil de condus, pentru că este greu de menținut în apa uzată cantitatea de fosfor necesară epurării biologice, după ce se introduc reactivii de precipitare.

În acest caz precipitatul cu fosfat se transformă într-un nămol primar [21].

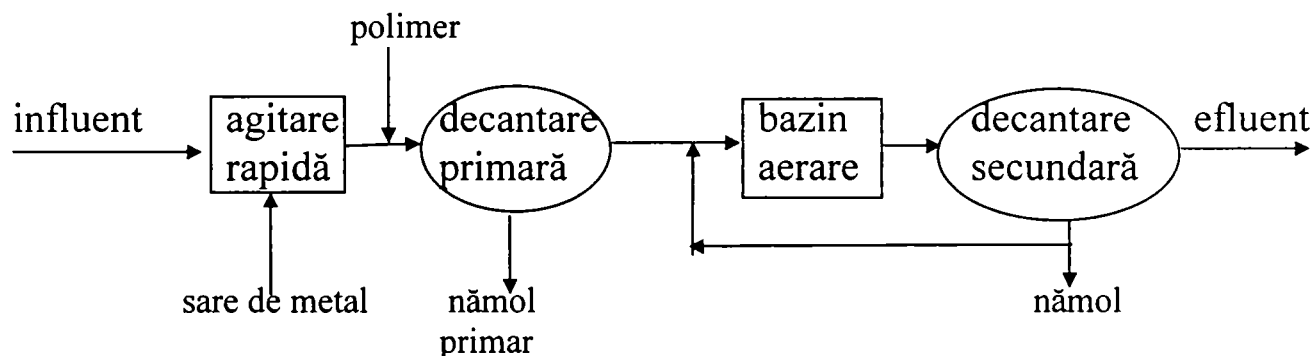


Figura 11. Schema fluxului procesului de pre-precipitare

b. Precipitarea simultană sau co-precipitarea (figura 12)

Se realizează prin adaos de reactivi în influent, în bazinul de aerare sau în influentul decantorului secundar. Deși avantajos din punct de vedere tehnic, procedul prezintă o serie de dezavantaje și anume:

-hidroliza și precipitarea hidroxizilor metalici se face greu în prezența nămolului activ;

-particulele fin dispersate de hidroxid rămân în efluentul decantorului secundar, devenind astfel opalescent. Reactivii de floculare intervin și în adsorbția poluanților organici în detrimentul compușilor cu fosfor existenți sub formă de nămol.

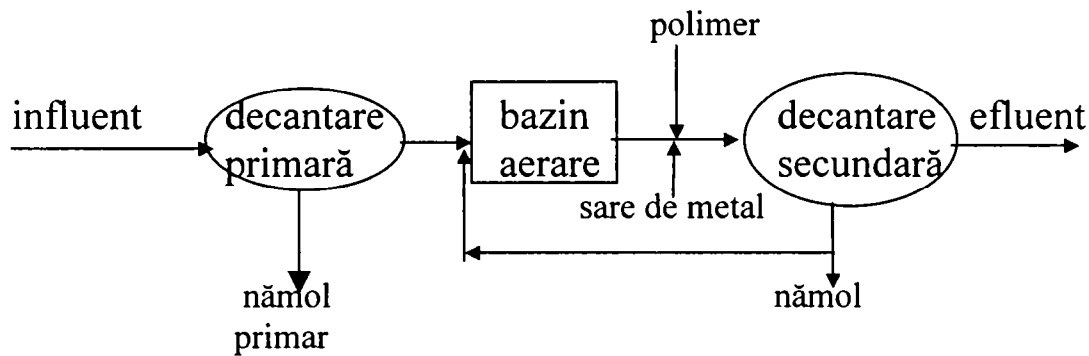


Figura 12. Schema fluxului procesului de co-precipitare

c. Precipitarea secundară sau post-precipitarea (figura 13)

Această metodă necesită construcții și instalații suplimentare pentru precipitare și floculare și anume un bazin de floculare cu agitator și un bazin de sedimentare pentru nămol. Procedeul constă în recircularea interioară a nămolului din bazinul de sedimentare în bazinul de reacție. Se pot utiliza orice reactivi de floculare eficienți. Nămolul de precipitare se poate trata separat, iar în cazul unor avarii la treapta secundară se poate asigura o epurare mecano-chimică a influentului în treapta de precipitare secundară. În plus, procedeul de precipitare secundară asigură și o reducere suplimentară a impurificării organice remanente și a concentrării materiei în suspensie. În schimb, procedeul impune cheltuieli de investiții suplimentare.

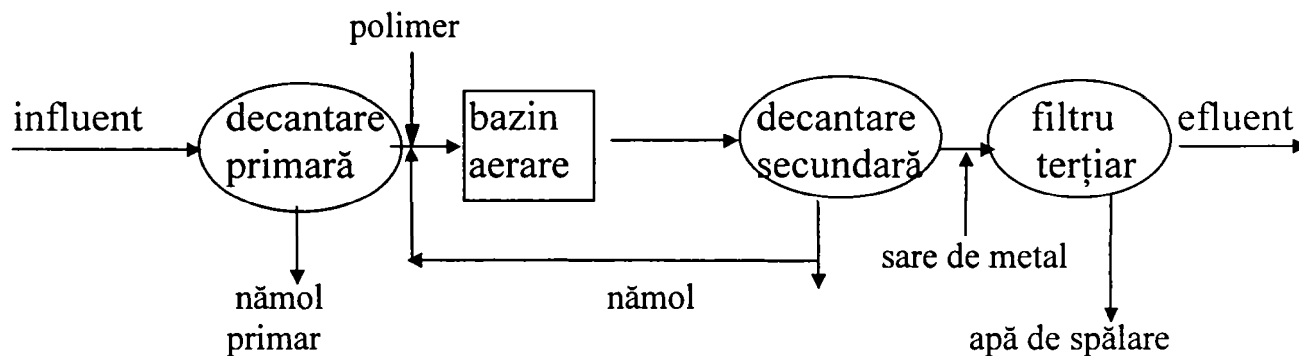


Figura 13. Schema fluxului procesului de post-precipitare

III. METODE FIZICO-CHIMICE DE ELIMINARE AVANSATĂ A IONILOR FOSFAT

Intensificarea și diversificarea cercetărilor din domeniul tratării și purificării apelor reziduale vizează perfecționarea tehnologiilor eficiente și competitive. Una din multiplele căi de soluționare a problemelor privind apa se referă la separarea parțială sau avansată a poluanților, care implică de regulă alternative mai puțin costisitoare și se justifică cu atât mai mult când este asociată cu recuperarea, valorificarea și reciclarea unor substanțe utile în formă reutilizabilă, direct sau după o prelucrare suplimentară.

În cadrul acestei căi de soluționare a noilor necesități privind gospodărirea cantitativă și calitativă a apei, prezintă interes și categoria relativ mare a metodelor neconvenționale, electro-fizico-chimice de separare, în care impunerea câmpurilor electrice asupra sistemelor apoase (efluenți industriali, ape de suprafață, ape de adâncime) oferă alternative, adesea, superioare. Concomitent, rentabilitatea unor asemenea procedee este asociată fie cu gradul mai ridicat de eliminare prin separare a poluanților, fie cu facilități de exploatare, fie cu avantaje legate de recuperarea sau reciclarea unor compuși utili. Sub denumirea de metode electro-fizico-chimice de separare există procedee de tip fizic, de tip chimic și cu precădere de tip electro-chimic și din acest motiv într-o prezentare mai directă pot fi regăsite sub denumirea de metode electrochimice de epurare a apelor.

1. Separarea ionului fosfat prin procedee electrochimice [132, 157-174]

Procedeele electrochimice de epurare - purificare a apelor reziduale și naturale se bazează pe utilizarea energiei electrice la conducerea proceselor de electroliză a soluțiilor apoase de electroliți.

Procesele electrochimice se deosebesc de reacțiile chimice în mediul omogen, prin caracterul vectorial al transferului de electroni și prin desfășurarea lor pe suprafața electrozilor.

Procesul de electrocoagulare se folosește frecvent în tehnologia tratării apei. Prin electrocoagularea lichidelor impurificate, pe lângă dizolvarea electrochimică a anozilor și formarea hidroxizilor de metal, mai au loc și alte procese electrochimice sau fizico-chimice cum ar fi:

- concentrarea electroforetică;
- aglomerarea agregatelor primare și coagularea lor;
- flotația agregatelor.

Dintre procesele de bază care pot decurge la electrozi, în urma electrolizei soluției apoase, se pot menționa:

- **la catod** - degajarea hidrogenului, descărcarea ionilor metalici și recuperarea lor;
- **la anod** - degajarea oxigenului, a halogenilor, oxidarea substanțelor fără separarea fazelor autonome sau dizolvarea electrochimică a metalului electrodului.

Bulele de hidrogen care se degajă pe catod sunt capabile să transporte impurități insolubile din volumul lichidului la suprafață în vederea separării. Fenomenul poartă denumirea de electroflotație și se aplică la epurarea apelor reziduale de impurități în

suspensie, coloidale sau emulsionate, cât și la separarea în spumă a substanțelor superficial active.

Procesele anodice se pot diferenția în două tipuri de procese:

- procese ce decurg pe anozii insolubili;
- procese ce decurg în cazul folosirii anozilor solubili.

La folosirea anozilor solubili de Al, Fe, Zn, Cu sau aliaje ale acestora are loc dizolvarea lor electrochimică cu trecerea în soluție a ionilor acestor metale, care apoi, prin hidroliză, formează hidroxizi insolubili. Hidroxizii proaspăt formați posedă o activitate de adsorbție ridicată față de particulele coloidale și în suspensie.

Dizolvarea electrochimică a metalelor cuprinde două procese succesive:

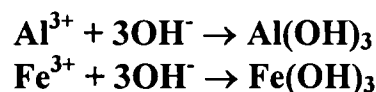
- dizolvarea pe seama curentului exterior sau dizolvarea anodică a metalelor;
- dizolvarea chimică prin interacțiune cu mediul înconjurător (coroziune).

Reacțiile chimice ce au loc pe anozii solubili sunt:

- dizolvarea anodică:

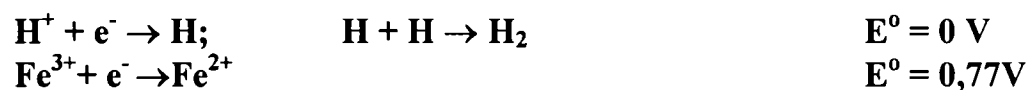


- formarea hidroxidului:



Reacțiile chimice ce au loc la catod sunt:

- depolarizarea cu ionii care migrează:



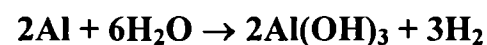
- depolarizarea cu molecule neutre:



- reducerea ionilor metalici și a peliculelor insolubile, de exemplu oxizi:

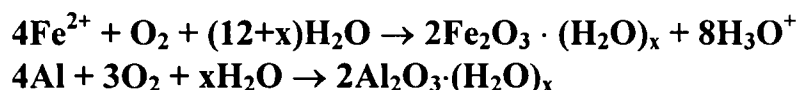


- pe catodul de aluminiu este posibilă reacția chimică de interacțiune a aluminiului cu apa:



Această reacție devine posibilă prin creșterea pH-ului (pH = 10,5-12). Creșterea pH-ului este legată de descărcarea pe catod a ionilor de hidrogen și micșorarea concentrației lor în soluție.

Procesele oxidării active a aluminiului sau fierului pot să se complice prin apariția stării de pasivare. Aceasta este legată de formarea pe suprafața aluminiului sau fierului a peliculei de oxid:



Pentru a reduce procesul de pasivare, anodul de aluminiu sau fier se activează cu ioni de clorură.

În cazul tratării apelor reziduale cu un conținut de 31-39 mg PO_4^{3-} /l, în urma procesului rezultă 0,5 mg/l P_2O_5 în cazul utilizării anodului de aluminiu solubil, iar în cazul utilizării anodului de fier rezultă în final 6,4 mg/l P_2O_5 . Ortofosfatul a fost precipitat de ioni metalici generați în timpul electrolizei [94, 95, 99-101].

La compararea procesului de defosfatare cu săruri de aluminiu și a procesului cu săruri de fier, trebuie luate în considerare diverse criterii:

- capacitatea molară de defosfatare (C) definită ca raportul între cantitatea de $\text{P}_{\text{eliminat}}$ /mol de reactiv de defosfatare utilizat:

$$C = \frac{P_i - P_f}{m},$$

unde: P_i – cantitatea de fosfor inițială (mg);

P_f – cantitatea de fosfor finală (mg);

m – cantitatea de reactiv de precipitare (mol).

arată că dacă ne situăm în condiții optime sărurile de aluminiu și fier conduc la rezultate apropiate (cu un ușor avantaj pentru Fe^{3+}):

- mecanismele de defosfatare sunt considerate ca fiind identice de către majoritatea cercetătorilor;
- Fe^{3+} și Al^{3+} sunt eficienți în special la eliminarea ortofosfaților. Precipitarea pirofosfaților nu se realizează decât cu exces mare de reactiv în raport cu stoichiometria, iar cea a trimetafosfaților este foarte dificilă, indiferent de condițiile de operare.

Electrocoagularea este un proces potențial în tratarea apelor industriale din următoarele motive:

- cantitatea de substanțe chimice transportată este de 10 ori mai mică decât în cazul coagulării;
- unitatea electrochimică va fi realizată cu electrozi suficient de mari pentru un anumit tratament;
- se formează cantități mici de nămol.

2. Separarea ionului fosfat prin schimb ionic [175-177]

Schimbul ionic este unul dintre procesele fizico-chimice care a câștigat o importanță practică deosebită în diferite domenii ale industriei, în știință și în practica zilnică. Este un proces eterogen (solid-lichid sau lichid-lichid), în care ionii din soluții vin în contact cu schimbători de ioni.

Schimbătorii de ioni sunt în esență **polielectroliți macromoleculari**, în care cationul sau anionul este fixat de polimerul insolubil, iar ionul contrar se poate mișca liber, putând fi schimbat. La baza majorității schimbătorilor de ioni folosiți în prezent stau rășini sintetice. Schimbătorii de cationi posedă grupări acide, care la rândul lor pot fi puternic sau slab acide. Schimbătorii de anioni posedă grupări bazice care, de asemenea pot fi de tărie diferite.

Un alt tip de schimbător de ioni sunt cei cu structură **de gel**. Se obțin prin copolimerizare.

Dintre schimbătorii de ioni naturali amintim:

- ioniți anorganici rezistenți la temperatură înaltă;
- anioniți anorganici (care rețin la 130°C și pH=6,5 - preferențial SO_4^{2-} ; PO_4^{3-});
- cărbuni fosili;
- schimbători de ioni pe bază de celuloză;
- schimbători de ioni pe bază de lignină.

În industrie cei mai utilizați schimbători de ioni pentru reținerea anionilor sunt anioniții: (VIROLITE A100, DOWEX, AMBERLIT etc.).

3. Separarea ionului fosfat prin extracție cu solvenți [178]

Această metodă se bazează pe faptul că acidul fosforic este extras selectiv din soluții, cu ajutorul solvenților organici, miscibili parțial cu apa și complet miscibili cu acid fosforic. Odată cu acidul fosforic se extrag acidul sulfuric și hexafluosilicic. Aceștia se îndepărtează din extractul organic cu ajutorul carbonatului de sodiu sau potasiu și a oxidului de calciu sau carbonatului de calciu. Separarea acidului fosforic din faza organică se face prin distilare sau prin extragere cu apă.

Pentru această metodă se pot folosi ca solvenți organici amine complexe (tricaprilamina) dizolvate dintr-o fază organică cu adaos de alcooli, amestec de alcooli alifatici (amilic sau hexanoic), cu amine (trinonilamina), alcooli alifatici sau aromatici simpli sau substituiți, cetone (metilhexilcetona), esteri (acetați de etil, butil, amil), sulfoxizi organici (sulfoxidul di-n-butilic), eteri (eter diizopropilic) etc.

4. Separarea ionului fosfat prin flotație ionică [179]

Aplicațiile flotației iono-moleculare ca metodă de separare-concentrare sunt foarte numeroase și acoperă un domeniu vast. Direcțiile de aplicare pot avea ca elemente de referință: natura anorganică sau organică a coligandului; dimensiunea iono-moleculară, coloidală sau de particulă fină a coligandului; scopul separării, care poate fi de depoluare și separarea recuperativă a poluanților.

Separarea prin flotație a fosfaților se bazează, în general, pe folosirea unor colectori cationici organici, cum ar fi clorura de tetradecilamoniu [180].

IV. METODE BIOLOGICE DE ELIMINARE AVANSATĂ A IONULUI FOSFAT [44,92,109,135,148,179,181-218]

Epurarea biologică sau tratarea secundară cuprinde etapa de eliminare a poluanților biodegradabili rămași în efluent după tratarea primară, prin metode biologice.

Tratarea biologică este procesul prin care impuritățile organice din apele reziduale sunt transformate de către o cultură de microorganisme în produși de degradare inofensivi (CO_2 , H_2O , alte produse) și în masă celulară nouă (biomasă). Cultura de microorganisme poate fi dispersată în volumul de reacție al instalațiilor de tratare sau poate fi fixată pe un suport inert. În primul caz, cultura se numește generic "*nămol activ*", iar tratarea se numește biologică **cu nămol activ**. În al doilea caz, cultura se dezvoltă în film (peliculă) biologic, iar tratarea se realizează în construcții cu **filtre biologice**, cu biodiscuri etc. Nămolul activ fiind un material în suspensie, trebuie separat de efluentul tratat prin: sedimentare, flotație, filtrare, centrifugare etc. Cea mai des aplicată metodă este sedimentarea. În cazul filmului biologic nu se pune problema separării acestuia de apa tratată, întrucât este fixat pe un suport. Cu toate acestea, ca urmare a creșterii biologice, se desprind porțiuni din filmul biologic care trebuie înlăturate din apa epurată prin sedimentare.

Rolul principal în tratarea biologică este deținut de bacterii. Acestea sunt microorganisme care consumă substanțele organice din apele reziduale și pot trăi în prezența sau în absența oxigenului. În funcție de necesarul de oxigen, procesul de tratare poate fi: aerob sau anaerob.

Se aplică trei procedee principale de epurare biologică:

- cu nămol activ;
- cu biofiltre;
- cu iazuri de oxidare.

■ *Instalația cu nămol activ* de epurare include un bazin de aerare, în care apa reziduală provenită de la decantorul primar este aerată puternic cu ajutorul unor dispozitive de insuflare a aerului și un bazin de sedimentare – decantorul secundar.

În timpul staționării apei (2-4 ore) în bazinele de aerare se formează flocoane de microorganisme care consumă substanța organică poluantă, ducând la formarea unui material celular cu aspect de nămol. Apa rezultată este epurată în proporție de 85-95%.

■ *Instalația cu biofiltre* de epurare conține biofiltrul propriu-zis care este un turn de 1-4 m înălțime, ce conține o umplutură de material inert (piatră sau mase plastice) și un decantor secundar. Apa reziduală provenită de la decantorul primar este introdusă prin partea superioară a biofiltrului și cade liber pe materialul de umplutură, în contracurent cu aerul. Pe suprafețele materialului de umplutură se formează o peliculă biogenă ce are o compoziție asemănătoare nămolului activ, de care diferă prin repartiția grupelor de microorganisme. Eficiența biofiltrelor este de 70-80%.

■ *Instalația cu iazuri de oxidare* se utilizează de obicei ca un procedeu de epurare globală pentru ape reziduale cu volum relativ mic. Iazul biologic poate fi amenajat în bazine de pământ cu adâncime mică, sub 1 m, dotat sau nu cu instalații de agitare și aerare. El poate prelua toate operațiile efectuate în treptele stației de epurare: decantare primară, epurare biologică, decantare secundară etc.

În mod obișnuit o parte din fosforul conținut în apele reziduale (aproximativ 10% din fosfor) este înlăturat prin sedimentarea primară. Exceptând cantitatea de fosfor

încorporată în țesutul celular, eliminarea fosforului prin tratament biologic convențional este redusă, deoarece majoritatea fosforului care se mai găsește după sedimentarea primară este solubil. Efectele tratamentului convențional sau a altor procese de tratare pentru eliminarea fosforului sunt prezentate în tabelul 13.

Mecanismul după care are loc transformarea fosforului prin procedee biologice nu este încă total elucidat din punct de vedere al modului prin care fosforul sub formă de ortofosfat, polifosfat sau fosfor organic se încorporează în celula vie sau este adsorbit de celula bacteriană. Transformarea biologică a fosforului este dependentă de condițiile în care se lucrează: aerobice sau anaerobice.

Tabelul 13. Gradul de eliminare a fosforului prin diferite metode de tratare [100,218,219]

Tratamentul, operația sau procesul	Eficiența gradului de eliminare a fosforului (%)
Tratament convențional	
- primar	10-20
- nămol activ	10-25
- filtre	8-12
- contactoare biologice rotative	8-12
Eliminarea biologică a fosforului	
- tratamentul fluxului principal	70-90
- tratamentul fluxului secundar	70-90
Eliminarea biologică a fosforului și azotului	70-90
Eliminarea prin procedee chimice	
- precipitarea cu săruri chimice	70-90
- precipitarea cu var	70-90
Eliminarea prin procedee fizice	
- filtrare	20-50
- osmoza inversă	90-100
- adsorbție pe cărbune	10-30

PARTEA A II-A
CERCETĂRI EXPERIMENTALE

V. STUDII ASUPRA METODELOR DE ANALIZĂ SPECTROFOTOMETRICE A IONULUI FOSFAT

Fosforul sub formă de ortofosfat (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) poate fi determinat cantitativ: gravimetric, volumetric sau colorimetric. Metodele gravimetrice și volumetrice sunt utilizate în cazul în care există concentrații mari de fosfor, metodele colorimetrice sau spectrofotometrice fiind utilizate la concentrații mici.

Cercetările noastre au avut drept scop stabilirea condițiilor optime pentru eliminarea ionului fosfat din apele reziduale, în vederea realizării unui grad de eliminare avansat, respectiv concentrații reziduale minime (sub 10 mg/l). Pentru determinarea ionului fosfat în aceste condiții, cele mai indicate metode sunt metodele spectrofotometrice. Dintre acestea cele mai utilizate sunt metodele cu molibdat și vanadomolibdat.

Utilizarea acestor metode de analiză a necesitat stabilirea condițiilor optime de lucru pentru sistemele studiate, cu conținut de ortofosfat rezidual.

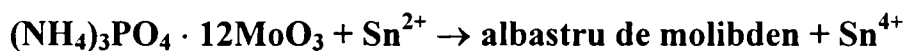
A. ANALIZA IONULUI FOSFAT CU MOLIBDAT

1. Generalități

Această metodă de determinare a ortofosfatului presupune combinarea fosfatului cu molibdat de amoniu în prezența unui acid, când rezultă molibdofosfat complex, conform reacției [71]:



Molibdenul conținut în fosfomolibdatul de amoniu este redus în prezența fierului când se formează un sol de culoare albastră, ce corespunde cantității de fosfat prezente, utilizând ca reducător acid ascorbic, metol sau clorură stanoasă, conform reacției [220, 221]:



Pentru stabilirea condițiilor optime de determinare a ionului fosfat din apele reziduale, cercetările au urmărit dependența absorbției de lungimea de undă, de timpul de reacție și de concentrația de P_2O_5 .

2. Modul de lucru

Pentru analiză sunt necesare soluții de molibdat de amoniu (25 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ și 250 ml H_2SO_4 10 N se aduc la 500 ml), de acetat de sodiu (150 g se dizolvă într-un balon de 500 ml), de fosfat monopotasnic (1g de fosfat monopotasnic și 5 ml acid sulfuric concentrat se aduc la 500 ml) și soluție stabilizatoare (1g metol și 15 g metabisulfid de sodiu sau potasiu care se aduc la 500 ml).

Din soluție se pipetează un volum determinat, care se trece în balon cotat de 100 ml. La un volum determinat de soluție de analizat se adaugă circa 50 ml apă, 5 ml soluție stabilizatoare și 10 ml soluție de molibdat de amoniu. Se lasă să stea un anumit timp, după care se adaugă 20 ml soluție acetat de sodiu și se completează cu apă până 100 ml.

Soluțiile colorate obținute se analizează la spectrofotometrul UV-VIS Jasco V-530, la lungimea de undă de 535 nm, utilizând cuve de 10 mm [222].

Se stabilește dependența absorbantei de timpul de reacție, pentru aceeași lungime de undă și concentrație constantă de P_2O_5 , dependența absorbantei de lungimea de undă, la timp constant și concentrație constantă a P_2O_5 , respectiv dependența absorbantei de concentrația P_2O_5 la timp constant și lungime de undă constantă (curba de etalonare).

3. Studii privind dependența absorbantei de parametrii procesului

a. Dependența absorbantei de timpul de formare a complexului fosfomolibdenic

Pentru a reduce la minim erorile de determinare a conținutului de P_2O_5 din soluție s-a urmărit dependența absorbantei soluției de timp, pentru o soluție cu concentrația de 20 mg P_2O_5/l , la $\lambda = 535$ nm.

Datele experimentale sunt prezentate în figura 14.

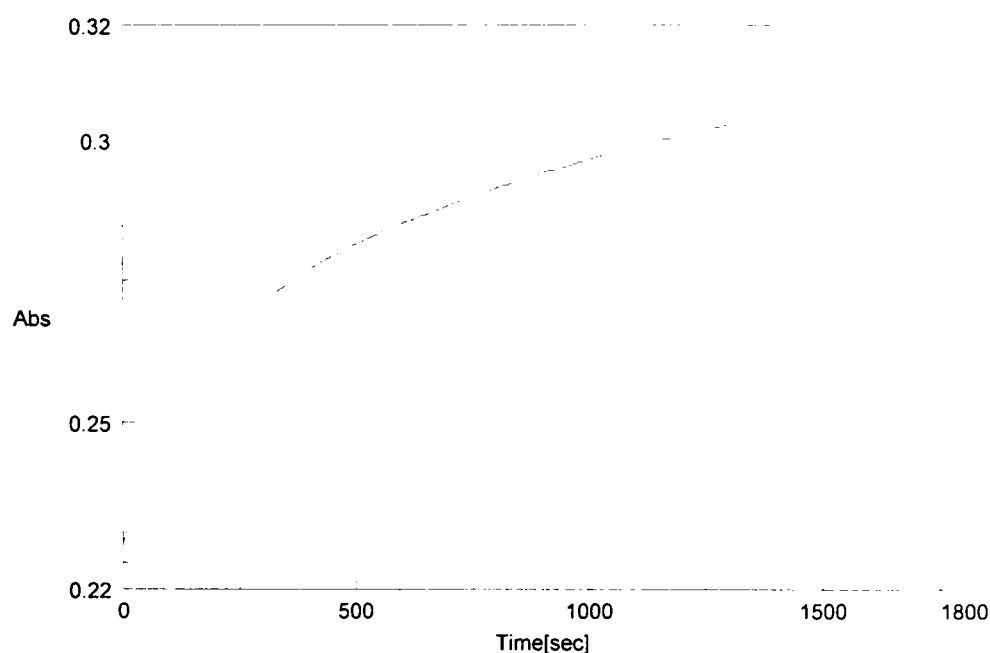


Figura 14. Dependența absorbantei de timp.

Din aceste date se constată că absorbanta crește continuu. Pentru precizia și reproductibilitatea metodei este indicat să se efectueze citirile la un timp de reacție constant (15 minute).

b. Dependența absorbantei de lungimea de undă

În vederea stabilirii lungimii de undă optime, s-a trasat curba dependenței absorbantei de lungimea de undă pentru complexul fosfomolibdenic (albastru de molibden), la diferite concentrații (0; 3,0; 10,0; 17,5 și 20 mg P_2O_5/l) și timp de reacție 15 minute.

Datele obținute sunt prezentate în figura 15, a și b.

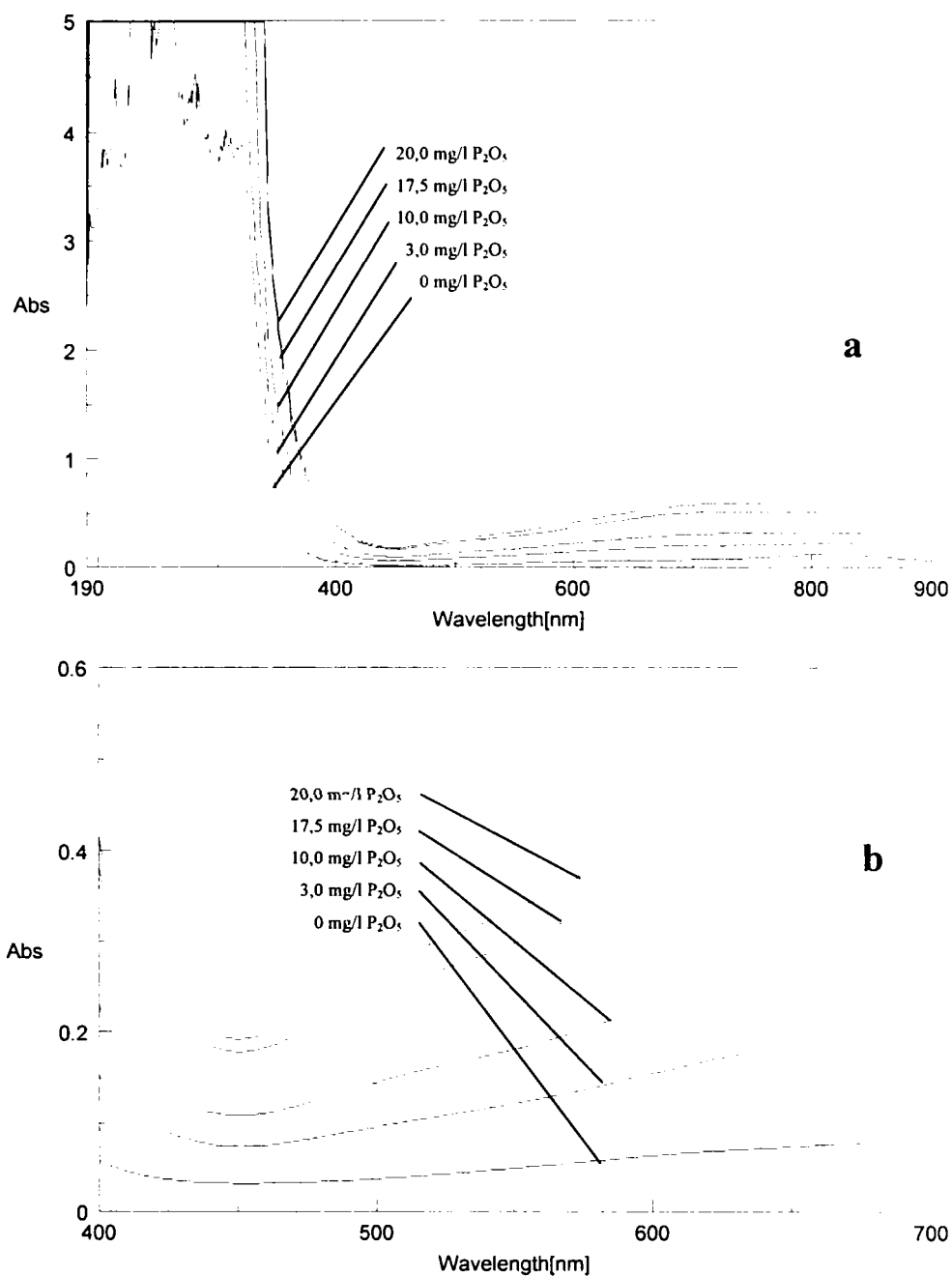


Figura 15. Dependența absorbantei în funcție de lungimea de undă:
 a – intervalul 190 - 900 nm;
 b – intervalul 400 – 700 nm.

La lungimi de undă mai mici de 400 nm absorbanta crește brusc, fără maxim, fapt ce demonstrează că acest complex este de natură coloidală.

Domeniul de lungimi de undă cel mai utilizat este 500-650 nm.

Pe baza acestor date s-a apreciat ca determinarea conținutului de P_2O_5 din soluții să se efectueze la 535 nm, conform datelor din literatura de specialitate [5].

c. Dependența absorbantei de concentrația de P_2O_5

Pentru a stabili domeniul de concentrație în care există o dependență liniară între absorbantă și concentrație (conform legii Lambert-Beer), s-a studiat dependența absorbantei de concentrația P_2O_5 din soluție, la 15 minute și lungimea de undă 535 nm.

Datele experimentale sunt redate în tabelul 14 și figura 16.

Tabelul 14. Dependența absorbantei de concentrația P_2O_5 din soluție

Nr. probă	Concentrația P_2O_5 (mg/l)	Absorbanta
1	0	0
2	3,0	0,052
3	5,0	0,081
4	7,5	0,115
5	10,0	0,162
6	12,5	0,191
7	15,0	0,225
8	17,5	0,262
9	20,0	0,295

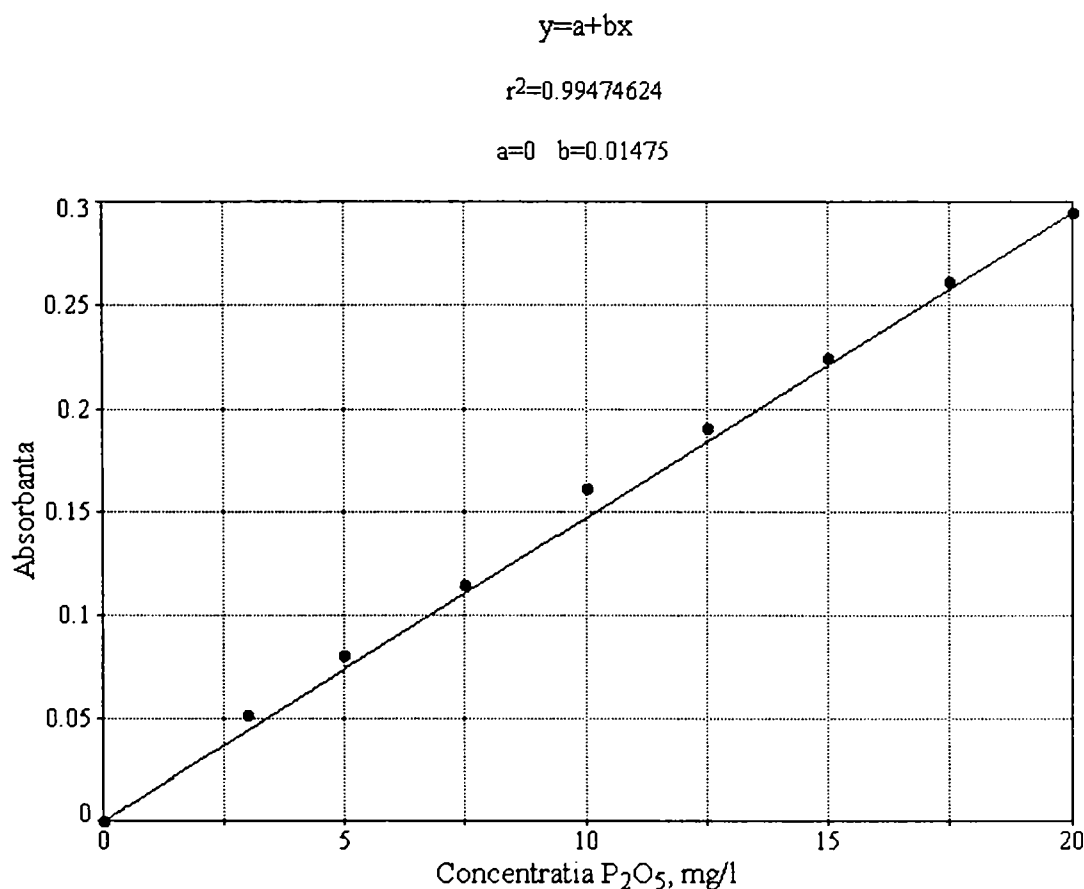


Figura 16. Dependența absorbantei de concentrația P_2O_5 din soluție

Din aceste date rezultă că este necesar să se lucreze în domeniul de concentrații 0-20 mg/l, respectându-se astfel legea Lambert-Beer.

-//-

Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile optime pentru determinarea P_2O_5 sub formă de fosfomolibdat:

- lungime de undă $\lambda = 535$ nm;
- timp de reacție 15 minute;
- domeniu de concentrație 0 - 20 mg/l.

B. ANALIZA IONULUI FOSFAT CU VANADOMOLIBDAT

1. Generalități

Ionii de fosfat în prezența vanadatului de amoniu și molibdatului de amoniu, în mediu acid, formează un complex galben - acidul fosfovanadomolibdenic [223].

Acest complex din seria polioxometalaților, cu formula $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ unde $x=1-3$, stă la baza metodei de analiză spectrofotometrică a ionului fosfat [71,223].

Concentrația acizilor necesari pentru formarea acestui complex este 0,021-0,071 N pentru HCl și 0,2-1,6 N pentru HNO_3 . Se mai folosesc acid sulfuric și acid percloric [221].

Pentru stabilirea condițiilor optime de determinare a ionului fosfat din apele reziduale cercetate, s-a urmărit dependența absorbantei de lungimea de undă, de timpul de reacție, de concentrația P_2O_5 și de concentrația ionilor metalici (fier, aluminiu) prezenți în aceste sisteme.

2. Modul de lucru

Determinarea spectrofotometrică a conținutului de P_2O_5 cu vanadomolibdat, presupune reacția ionului fosfat cu acidul vanadomolibdenic și formarea unui complex galben. Lungimea de undă indicată în literatură este $\lambda = 420-470$ nm [221].

Pentru analiză este necesară soluție de reactiv vanadomolibdenic (se dizolvă separat 35 g molibdat de amoniu în 500 ml apă și 1,12 g vanadat de amoniu într-un amestec de 240 ml acid azotic concentrat cu 260 ml apă, apoi cele două soluții se amestecă).

Pentru analiză se folosesc 5 ml soluție de analizat și 2 ml reactiv vanadomolibdenic [223].

Pentru studiu s-a folosit spectrofotometrul UV-VIS JASCO V-530, conectat la calculator, utilizând soft-ul aparatului, ce a permis trasarea directă a dependenței absorbantei de timp și de lungimea de undă.

3. Studii privind dependența absorbantei de parametrii procesului de formare a complexului fosfovanadomolibdenic

a. Dependența absorbantei de timpul de formare a complexului fosfovanadomolibdenic

Cercetările s-au efectuat pentru soluții de 25, 50, 75 și 100 mg/l P_2O_5 , la lungimea de undă de 420 nm. Datele experimentale sunt redată în figura 17.

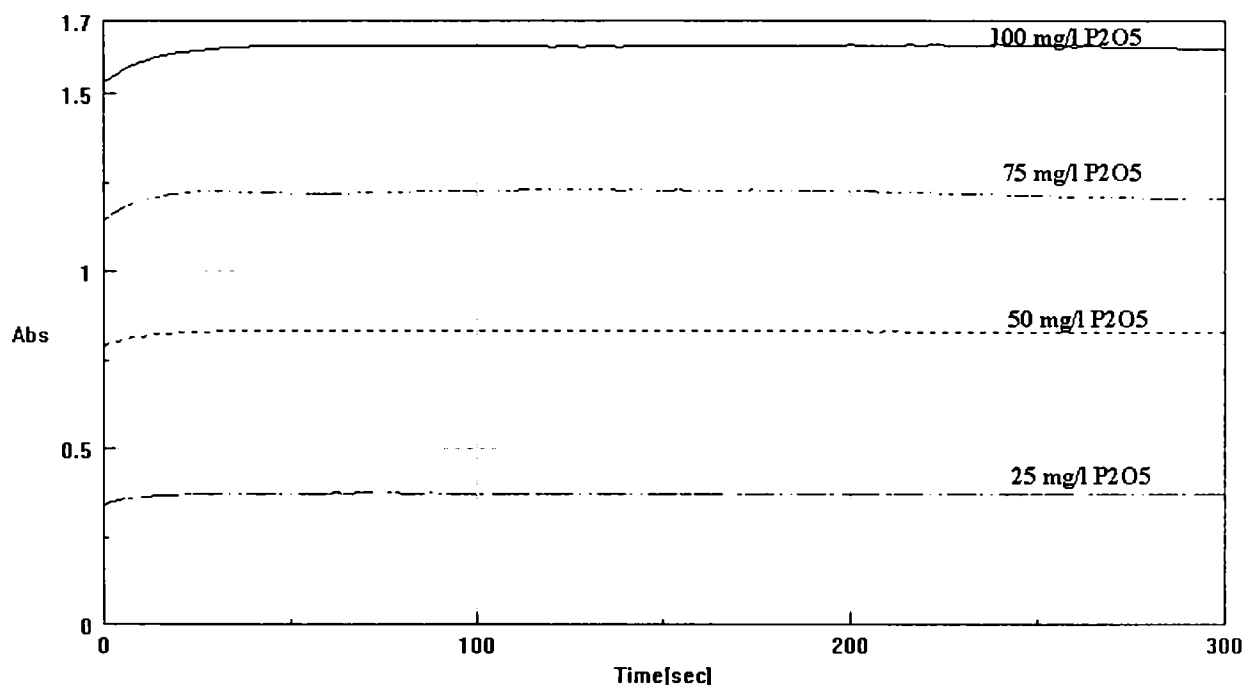


Figura 17. Dependența absorbantei de timp

Din aceste date rezultă că timpul de formare a complexului fosfovanadomolibdenic este scurt. În cazul determinărilor s-a utilizat un timp de reacție de 15 minute, necesar pregătirii probelor.

b. Dependența absorbantei de lungimea de undă

Cercetările s-au efectuat pentru concentrații variabile de P_2O_5 (25; 50; 75 și 100 mg/l) și timp de reacție de 15 minute, utilizând ca probă de referință apa distilată.

Datele obținute privind dependența absorbantei de lungimea de undă sunt redată în figura 18.

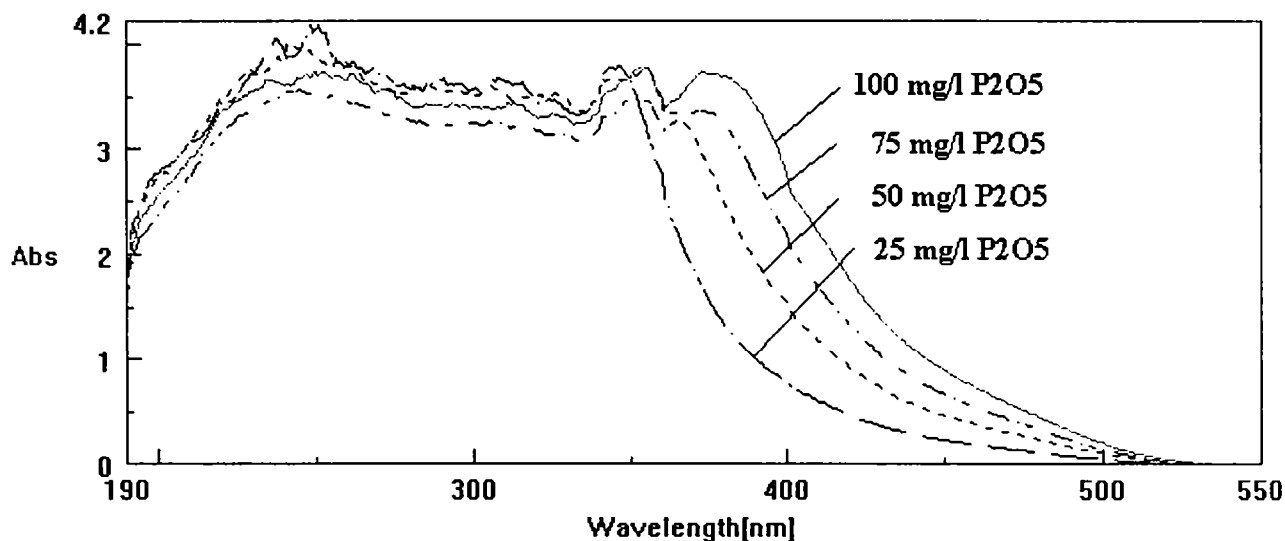


Figura 18. Dependența absorbanței de lungimea de undă

Creșterea bruscă a absorbanței odată cu micșorarea lungimii de undă, sub 420 nm, arată că în sistem este prezent un complex coloidal de fosfovanadomolibdat.

S-a considerat lungimea de undă optimă $\lambda = 420$ nm, deoarece coeficientul molar de absorbție are valoare mai mare.

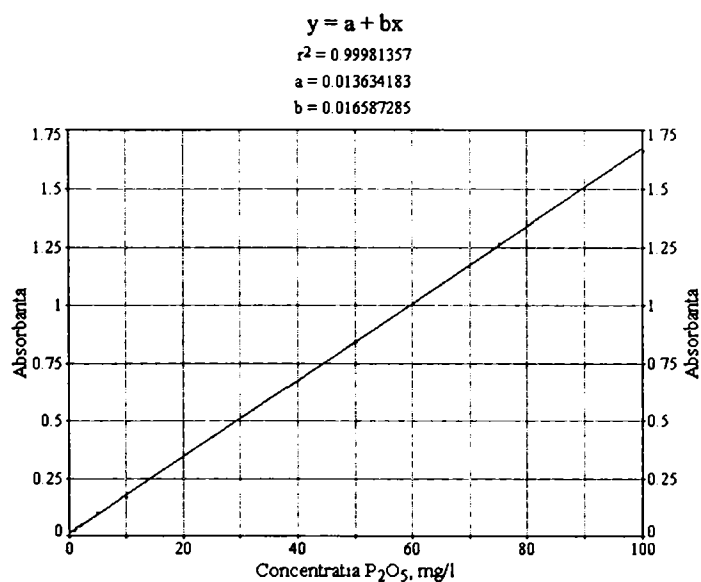
c. Dependența absorbanței de concentrația P₂O₅

Cercetările s-au efectuat pentru soluții cu conținut de P₂O₅ în absența și prezența ionilor metalici (aluminiu, fier).

Datele experimentale privind dependența absorbanței de concentrația P₂O₅ din soluție, la $\lambda = 420$ nm, timp de reacție 15 minute, concentrația ionilor metalici de 100 mg/l, utilizând cuve de 10 mm, sunt redate în tabelul 15 și figurile 19-21.

Tabelul 15. Dependența absorbantei de concentrația P_2O_5 din soluție, la $\lambda=420$ nm, timp de reacție 15 minute

Nr. probă	Concentrația P_2O_5 (mg/l)	Concentrația Al^{3+} (mg/l)	Concentrația Fe^{3+} (mg/l)	Absorbanța
1	1	0	0	0,0275
2	1	100	0	0,0311
3	1	0	100	0,0307
4	2	0	0	0,0497
5	2	100	0	0,0514
6	2	0	100	0,0507
7	5	0	0	0,1072
8	5	100	0	0,1104
9	5	0	100	0,1099
10	10	0	0	0,1739
11	10	100	0	0,1776
12	10	0	100	0,1756
13	25	0	0	0,4355
14	25	100	0	0,4438
15	25	0	100	0,4336
16	50	0	0	0,8448
17	50	100	0	0,8466
18	50	0	100	0,8385
19	75	0	0	1,2663
20	75	100	0	1,2593
21	75	0	100	1,2557
22	100	0	0	1,6632
23	100	100	0	1,6354
24	100	0	100	1,6421

**Figura 19.** Dependența absorbantei de concentrația P_2O_5 din soluție, la $\lambda=420$ nm, timp de reacție 15 minute

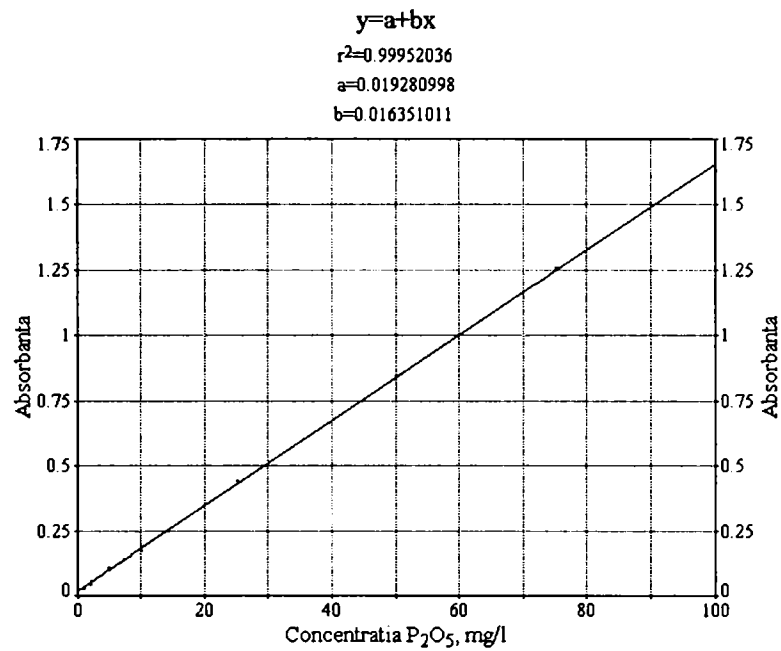


Figura 20. Dependența absorbantei de concentrația P₂O₅ din soluție la $\lambda=420$ nm, timp de reacție 15 minute și concentrația ionilor de aluminiu de 100 mg/l

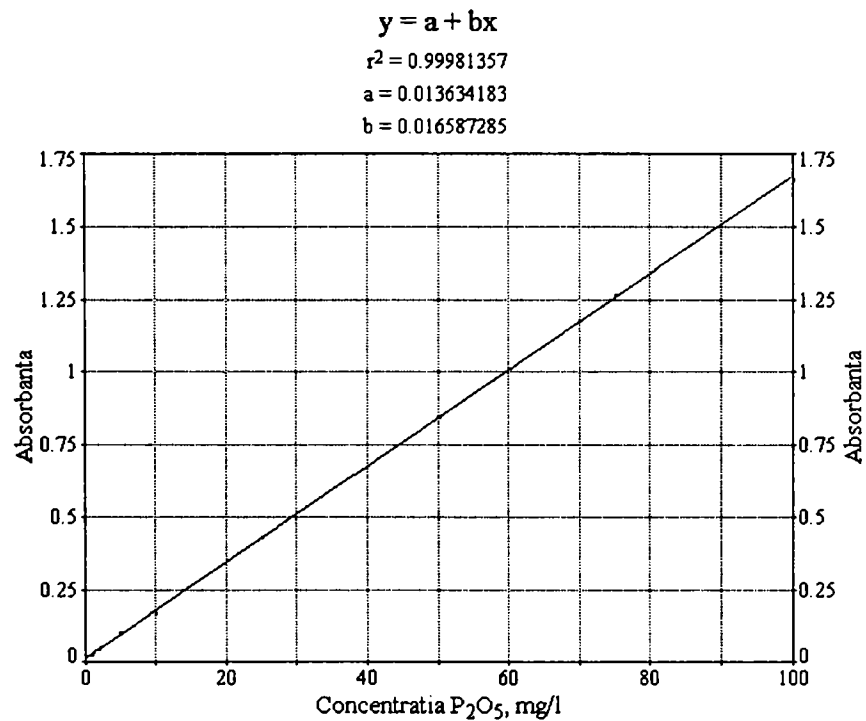


Figura 21. Dependența absorbantei de concentrația P₂O₅ din soluție la $\lambda=420$ nm, timp de reacție 15 minute și concentrația ionilor de fier de 100 mg/l

Din aceste date rezultă că metoda poate fi aplicată în limite mai largi de concentrație 0-100 mg/l, iar prezența ionilor metalici în limita concentrațiilor folosite în cercetări nu modifică esențial dependența absorbției de concentrația P_2O_5 .

-//-

Cercetările au permis să se stabilească condițiile optime de analiză pentru sistemele studiate:

- lungime de undă $\lambda = 420 \text{ nm}$;
- timp de reacție 15 minute;
- domeniul de concentrație a P_2O_5 0 - 100 mg/l;
- prezența ionilor metalici: fier, aluminiu, calciu, în concentrații sub 100 mg/l nu au influență asupra rezultatelor metodei de analiză.

4. Metoda de analiză continuă a P_2O_5

Pe baza datelor experimentale obținute s-a trecut la metoda de analiză continuă a P_2O_5 (figura 22).

Sistemul de analiză continuă a fosfatului poate fi utilizat pentru monitorizarea conținutului de fosfat în apele reziduale și pentru automatizarea procesului de eliminare a ionului fosfat.

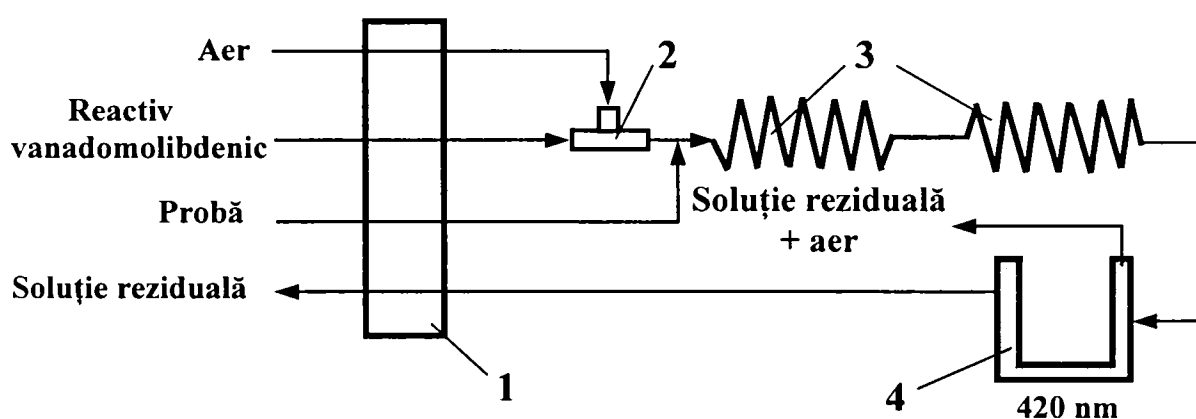


Figura 22. Schema sistemului de analiză continuă a P_2O_5 :

1 – pompă peristaltică; 2 – racord T; 3 – amestecător (spirală); 4 – fotocolorimetru.

C. CONCLUZII

Studiile efectuate au arătat că metoda de determinare a P_2O_5 sub formă de complex fosfovanadomolibdenic este cea mai indicată, întrucât ea permite determinarea P_2O_5 într-o limită mai largă de concentrații (0 - 100 mg/l), comparativ cu metoda albastrului de moliden (0 - 20 mg/l).

Metoda cu vanadomolibdat necesită un număr și un volum mai mic de soluții, respectiv duce la un consum mult mai mic de reactivi.

Reactivul vanadomolibdenic este stabil câteva luni, spre deosebire de ceilalți reactivi ce se prepară zilnic.

Prezența ionilor de fier și aluminiu (în limitele de concentrație studiate) nu influențează rezultatele analizei.

Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile de lucru și s-a realizat sistemul de analiză continuă a ionului fosfat.

VI. CERCETĂRI ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE DIN APE A IONULUI FOSFAT PRIN PRECIPITARE-COAGULARE

1. Generalități

Ortofosfații fiind forma de fosfor solubil general predominantă, atât în efluenții brute, cât și în cei tratați biologic, cea mai indicată metodă de epurare este separarea fosforului prin transformarea într-un ortofosfat insolubil.

Ortofosfații metalici insolubili (de fier, aluminiu, calciu) se obțin în formă de hidroxifosfați, produse coloidale, greu solubile, care asigură un grad înalt de legare a ionului fosfat, însă un grad redus de separare din sistem.

Din aceste motive este necesar ca în sistem să fie prezenți agenți de coagulare, care să permită formarea unor flocule de fosfați ușor de separat (decantare sau filtrare).

Utilizarea sărurilor de aluminiu sau fier drept agenți de coagulare asigură condiții pentru separarea ionului fosfat din sistem.

Cercetările întreprinse în prezenta lucrare se referă la procesul de eliminare din ape a ionului fosfat prin precipitare-coagulare, folosind ca agenți de precipitare-coagulare săruri de calciu ($\text{CaCl}_2 - 10 \text{ g Ca}^{2+}/\text{l}$), de fier (FeSO_4 și $\text{FeCl}_3 - 10 \text{ g Fe}^{n+}/\text{l}$) și de aluminiu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 10 \text{ g Al}^{3+}/\text{l}$), iar ca neutralizanți soluții de NaOH (1M), respectiv $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (soluție saturată).

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de eliminare a ionului fosfat din ape și ape reziduale industriale prin precipitare-coagulare.

2. Modul de lucru

Pentru studiu s-a utilizat metoda „Jar test” [215,224] (figura 23). Probele de ape cu un conținut bine determinat de ioni fosfat, la care se adaugă doze progresive de coagulant, se agită la început cu o viteză mare (~150 rot/min), timp de 3-5 minute – perioada de amestecare și reacție, apoi timp de 5-10 minute cu o viteză mai mică (50 rot/min) – perioada de floculare. Se lasă apoi în repaos apa din pahare, timp de 15-30 minute – perioada de decantare a precipitatului format.

În apa decantată s-a determinat conținutul rezidual de ioni fosfat prin metoda spectrofotometrică [222], utilizând spectrofotometrul UV - VIS – JASCO – V - 530.

Precipitatul separat după filtrare și uscare la temperatura de 60°C, s-a supus analizei termogravimetrice și termodiferențiale, utilizând derivatograful MOM - Paulik - Paulik - Erdely Budapesta.

Datele experimentale au fost prelucrate matematic, stabilindu-se ecuațiile dependențelor gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a fosfatului de parametrii principali ai procesului.

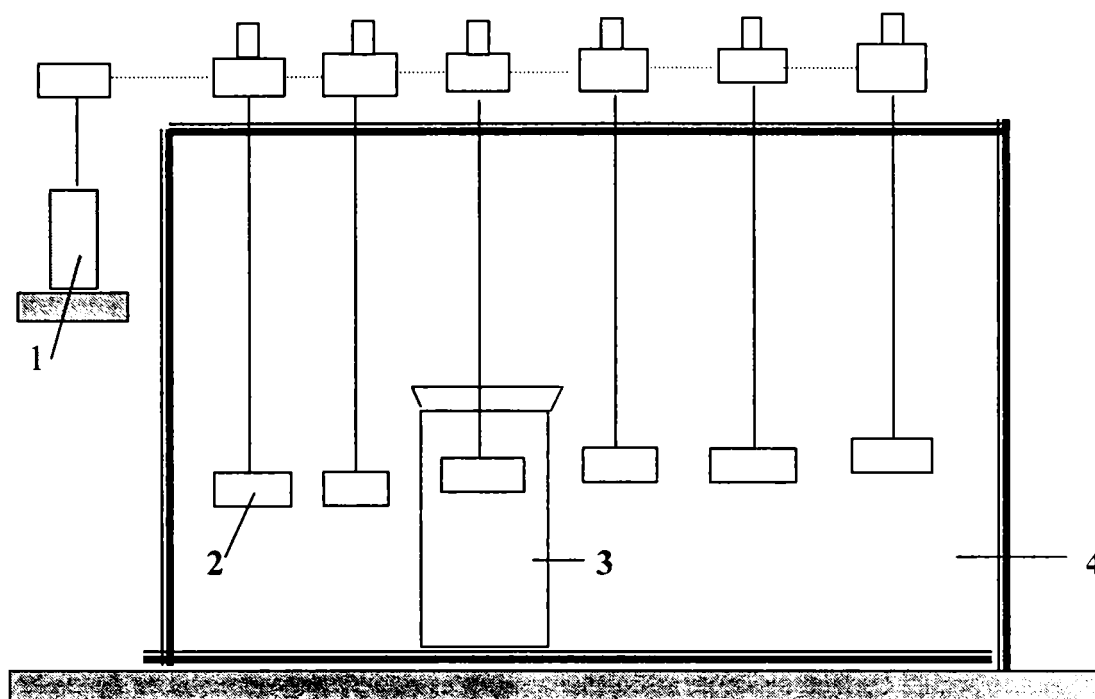


Figura 23. Dispozitiv pentru stabilirea dozei optime de coagulant după metoda „Jarrest”
1-motor; 2-amestecător; 3-pahar; 4-corpul instalației

3. Studii asupra procesului de eliminare a ionului fosfat din ape

Pentru studiu s-au folosit ape cu conținut de fosfat bine definit, obținute prin dizolvarea NaH_2PO_4 în apă distilată.

Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare a ionului fosfat prin precipitare-coagulare, respectiv influența diferiților parametrii (pH-ul sistemului, doza de coagulant, raportul masic coagulant- P_2O_5 , concentrația inițială a P_2O_5 din apă, natura coagulantului) asupra gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din ape.

a. Influența pH - ului asupra gradului de separare

Cercetările de laborator privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat, respectiv dependența concentrației reziduale a ionilor fosfat de pH s-au efectuat la o doză de coagulant de 120 mg/l, în condiții normale de temperatură și la o concentrație inițială de 100 mg P_2O_5 /l, folosind soluții de NaOH și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ca agenți de neutralizare.

- Sulfat de aluminiu [225-227]

Datele experimentale privind dependența de pH a gradului de separare și a concentrației reziduale a ionilor fosfat din ape sunt redate în tabelul 16 și figurile 24-27.

Tabelul 16. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de pH, la o doză de 120 mg Al^{3+} , la 25°C, la o concentrație inițială de 100 mg/l P_2O_5 și diferiți neutralizanți

Nr. Probă	PH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)
neutralizant NaOH			
1	4,0	13	87
2	5,0	12	88
3	6,0	10	90
4	7,0	6	94
5	8,0	3	87
6	9,0	2	98
neutralizant $Ca(OH)_2$			
1	4,0	12	88
2	5,0	6	94
3	6,0	3	97
4	7,0	2	98
5	8,0	1	99
6	9,0	1	99

Din aceste date experimentale rezultă că, gradul de separare a P_2O_5 crește odată cu mărirea valorii pH - ului și tinde către o valoare constantă.

Valoarea optimă a pH - ului este cuprinsă în intervalul pH=4-7,5, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [44,45,228]. Nu este indicat să se lucreze la pH>7,5 întrucât aluminiul formează combinații complexe solubile (alumiinați) [225-227].

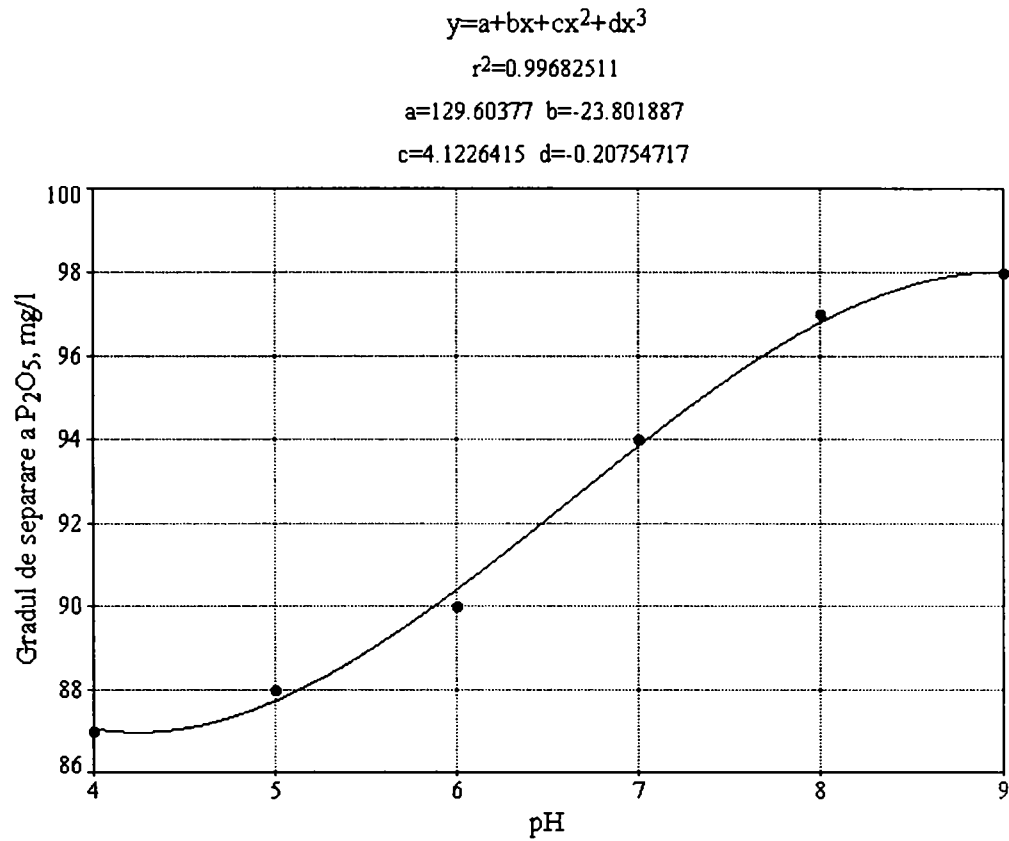


Figura 24. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant NaOH

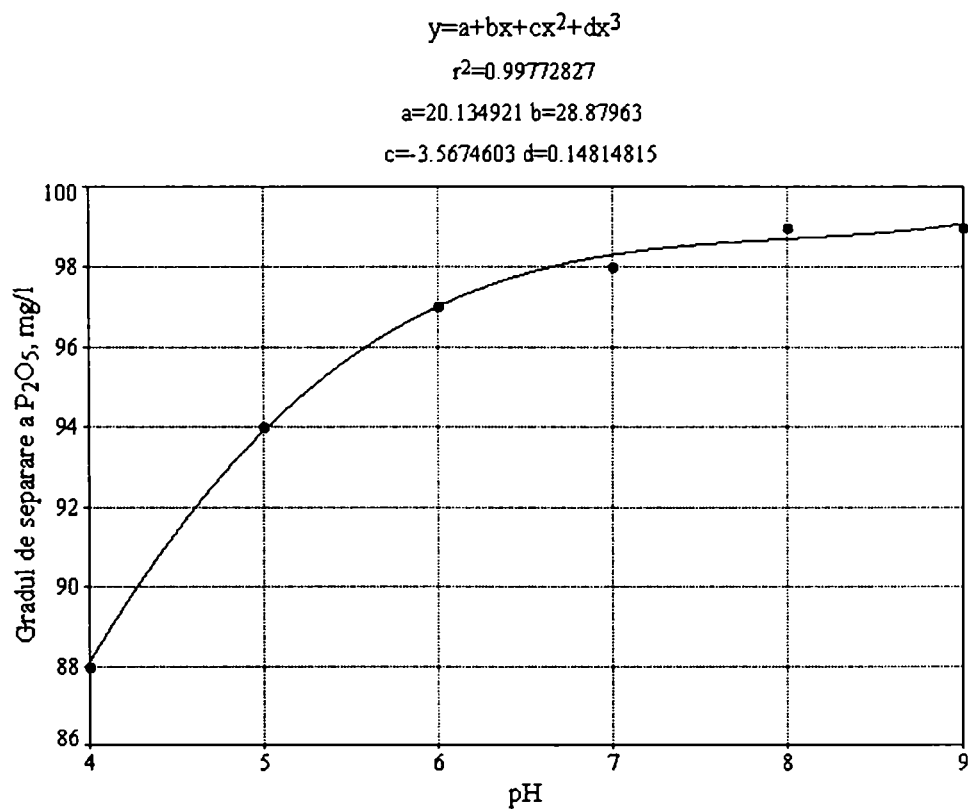


Figura 25. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

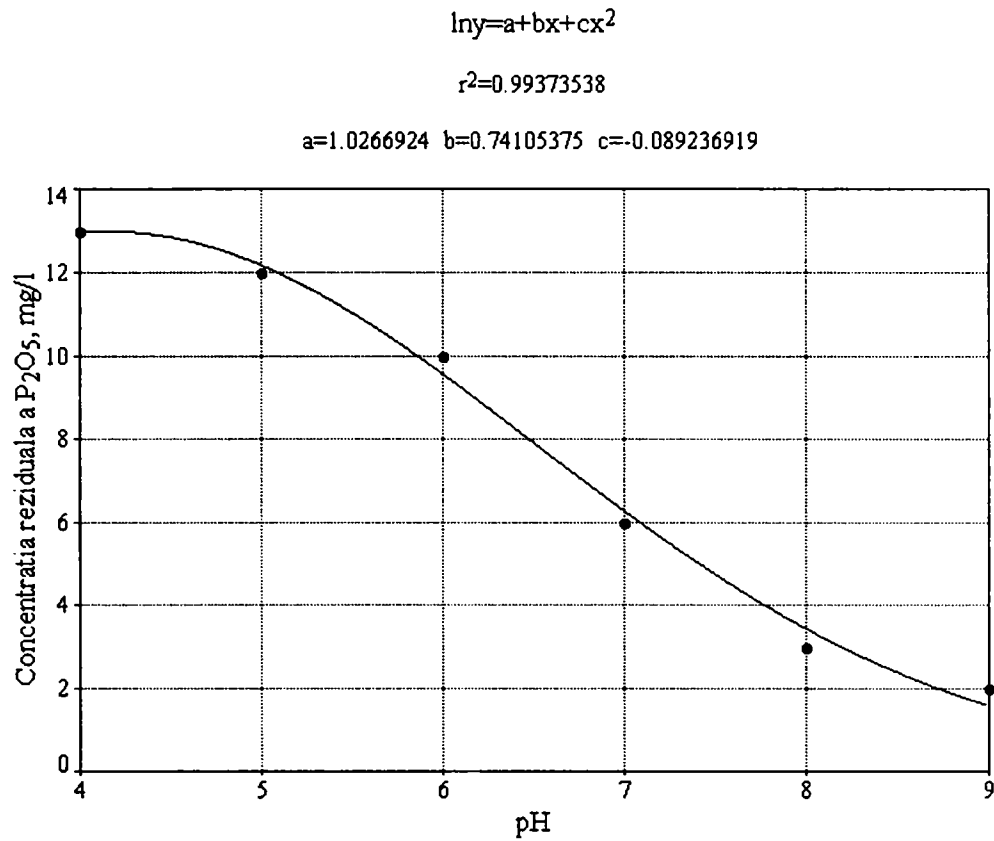


Figura 26. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant NaOH

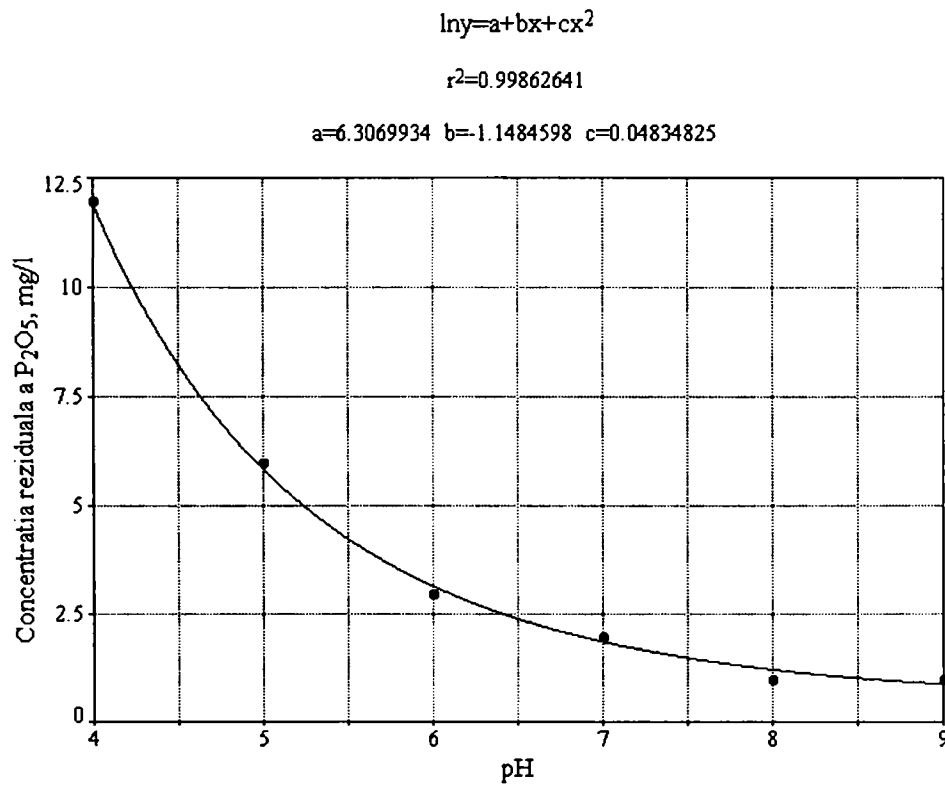


Figura 27. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

- *Sulfat feros* [229]

Datele experimentale privind dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de pH în cazul utilizării sulfatului feros ca agent de coagulare sunt prezentate în tabelul 17 și figurile 28-31.

Tabelul 17. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de pH, la o doză de 120 mg Fe²⁺, la 25°C, la o concentrație inițială de 100 mg/l P₂O₅ și diferiți agenți de neutralizare

Nr. Probă	pH	Conținut rezidual P ₂ O ₅ (mg/l)	Grad de separare (%)
neutralizant NaOH			
1	4,0	45	55
2	6,0	35	65
3	7,3	29	71
4	8,0	26	74
5	9,0	18	82
6	10,0	10	90
neutralizant Ca(OH) ₂			
1	4,0	34	66
2	6,0	33	67
3	7,2	28	72
4	8,0	25	75
5	9,1	17	83
6	10,0	6	94

Din aceste date experimentale rezultă că, odată cu mărirea pH - ului gradul de separare a ionilor fosfat, respectiv concentrația reziduală a ionilor fosfat scade.

Pentru a realiza un grad maxim de separare a ionului fosfat, respectiv o concentrație reziduală minimă a acestuia, se poate considera pH-ul optim 10 atât în cazul utilizării NaOH, când concentrația reziduală este ~10 mg P₂O₅ / l, cât și în cazul Ca(OH)₂, când concentrația reziduală este ~ 6 mg P₂O₅/l [44].

Prin urmare, în acest caz, utilizarea Ca(OH)₂ este cea mai indicată.

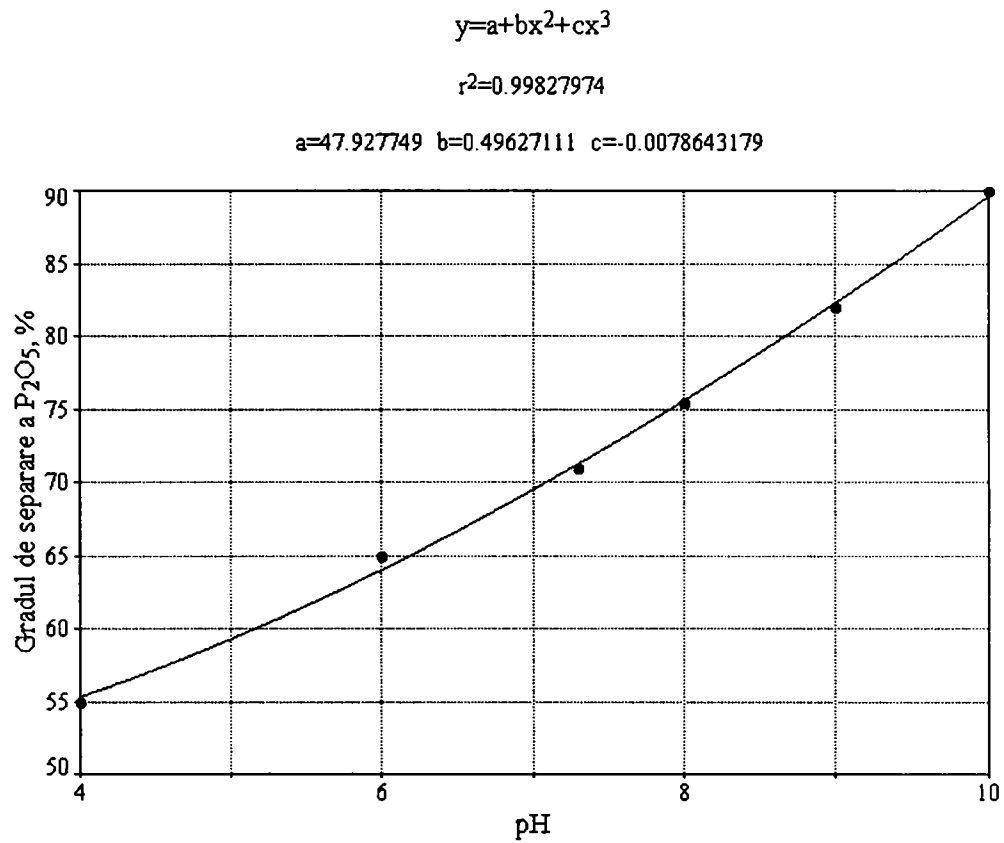


Figura 28. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant NaOH

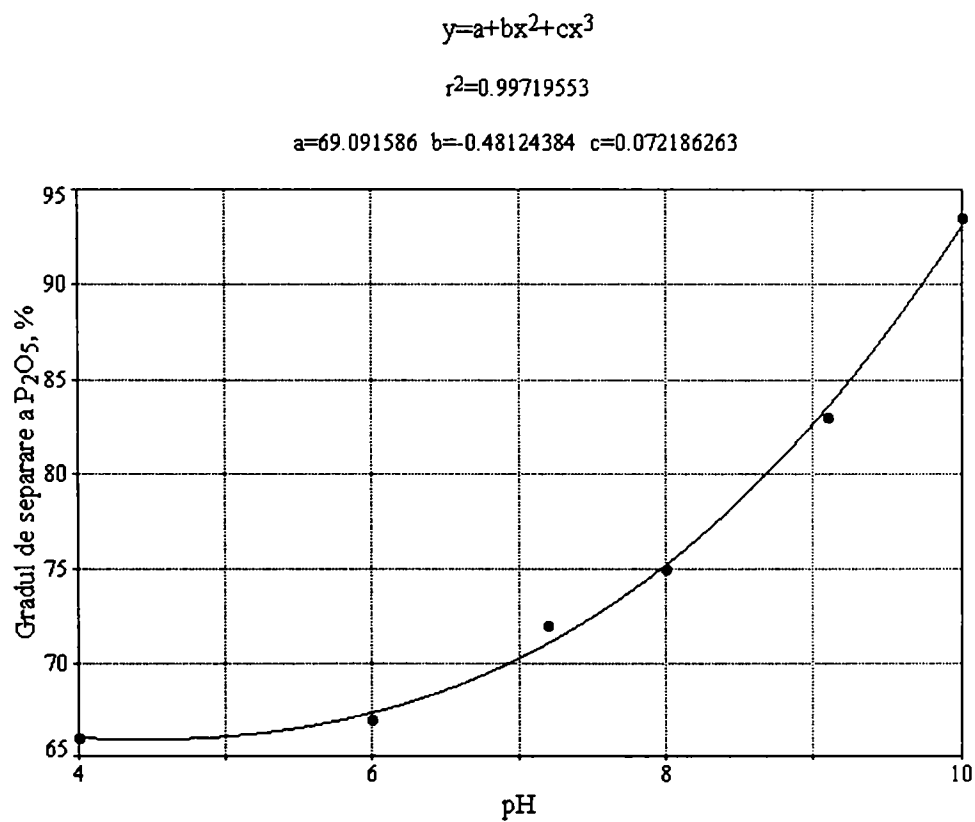


Figura 29. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

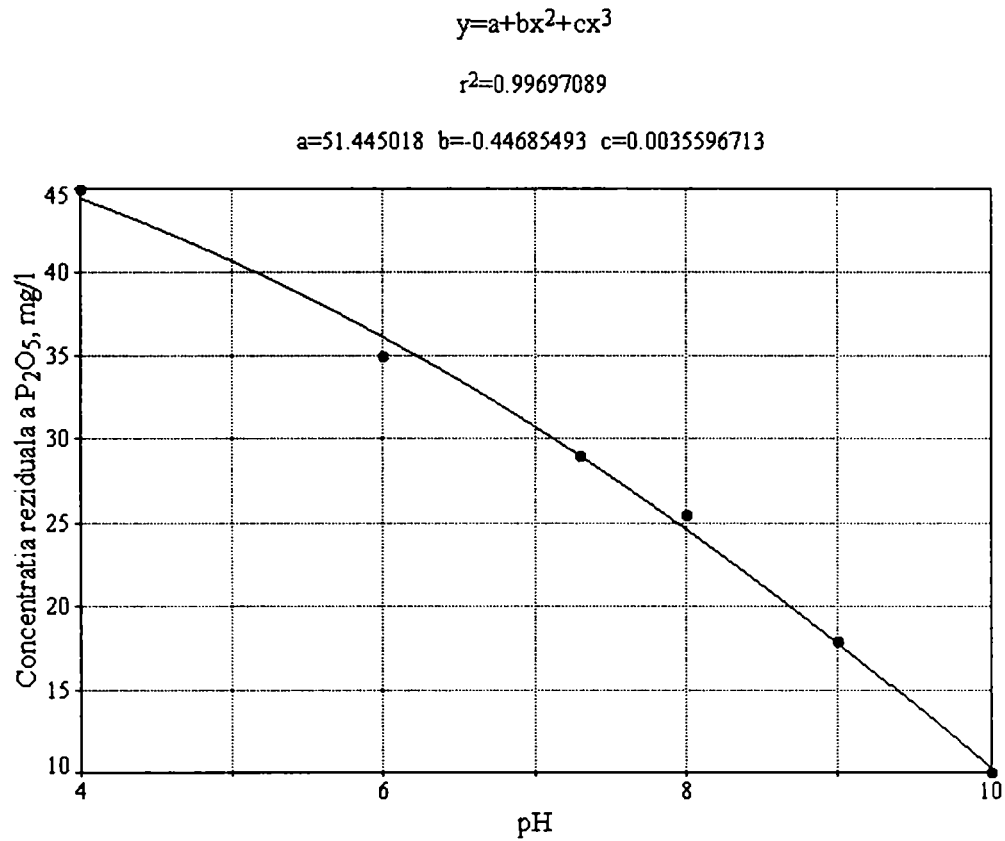


Figura 30. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant NaOH

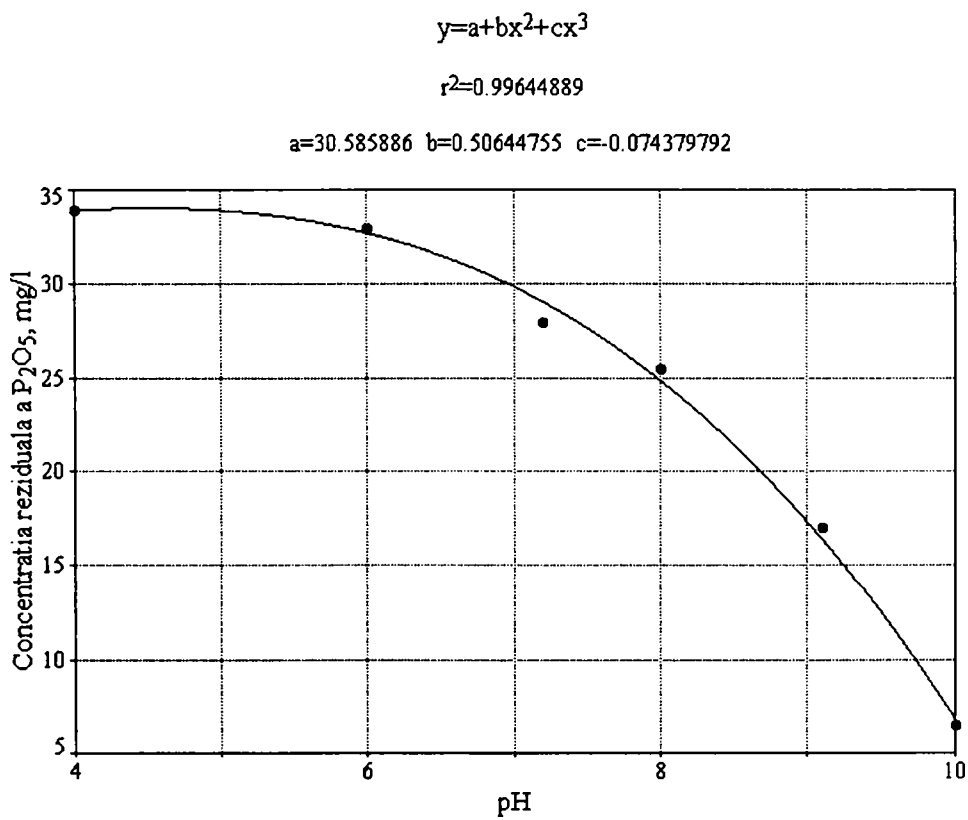


Figura 31. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

-Clorura ferică [227,230]

Datele experimentale referitoare la dependența gradului de separare a ionilor fosfat și a concentrației reziduale a ionilor fosfat de pH în cazul utilizării ca agent de precipitare-coagulare a FeCl_3 sunt redată în tabelul 18 și figurile 32-35.

Tabelul 18. Dependența gradului de separare a ionilor fosfat de pH, la o doză de 120 mg Fe^{3+} , la 25°C , la o concentrație inițială de $100 \text{ mg/l P}_2\text{O}_5$ și diferiți neutralizanți

Nr. Probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)
neutralizant NaOH			
1	4	76	24
2	5	72	28
3	6	67	33
4	8	52	48
5	9	37	63
6	10	8	92
neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$			
1	4	4,0	96,0
2	5	3,7	96,3
3	6	3,5	96,5
4	8	3,0	97,0
5	9	2,5	97,5
6	10	2,0	98,0

$$\ln y = a + bx^3$$

$$r^2 = 0.99831832$$

$$a = 3.1626132 \quad b = 0.0013584578$$

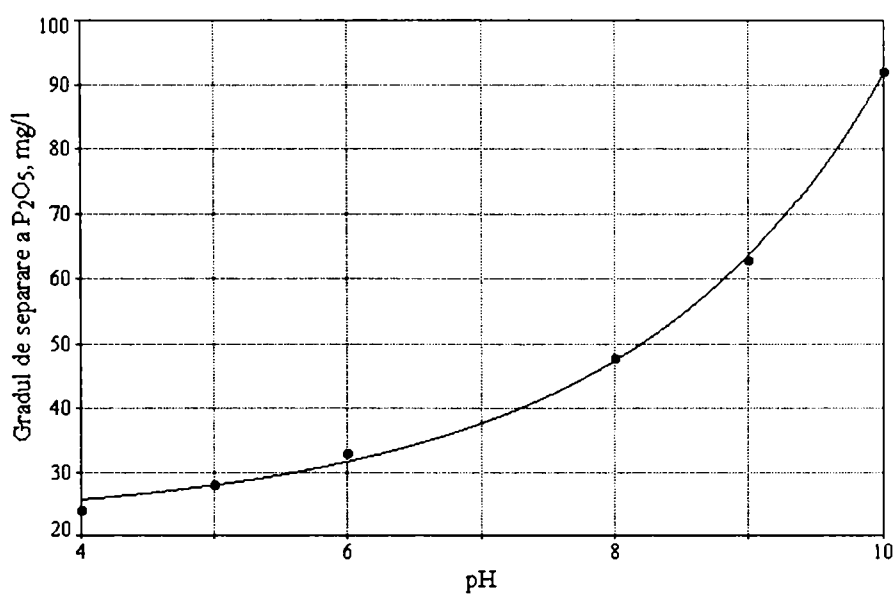


Figura 32. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de pH, utilizând ca neutralizant NaOH

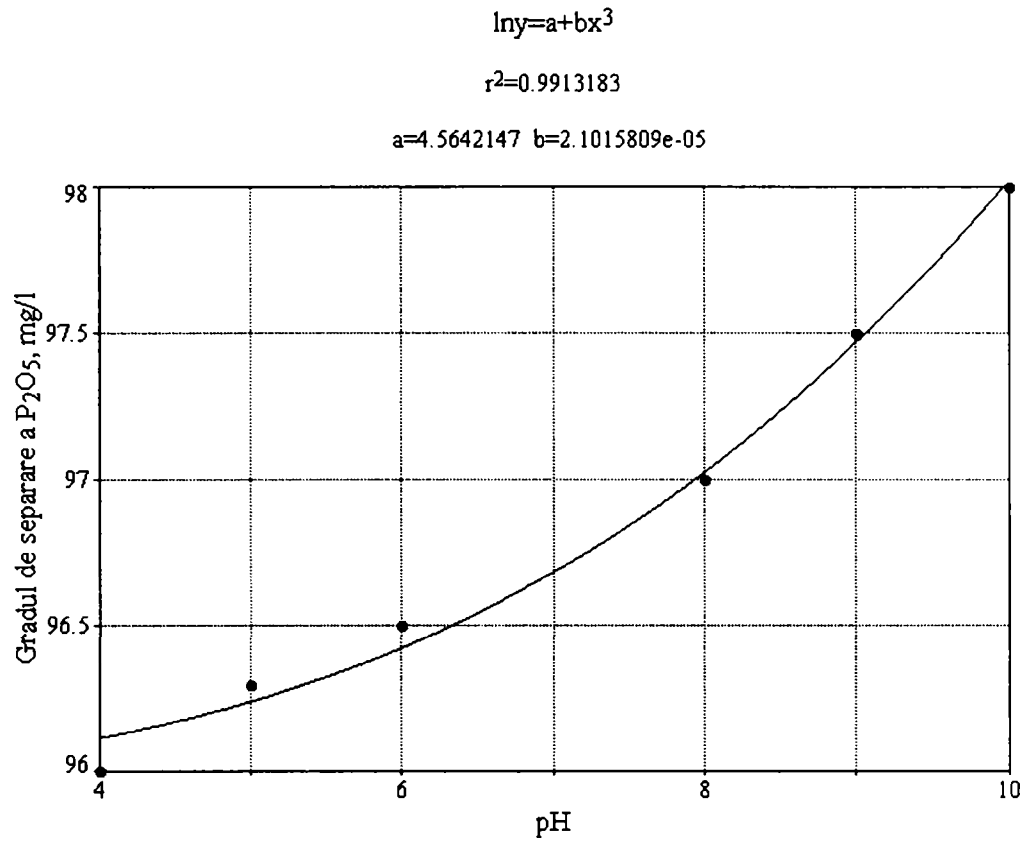


Figura 33. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

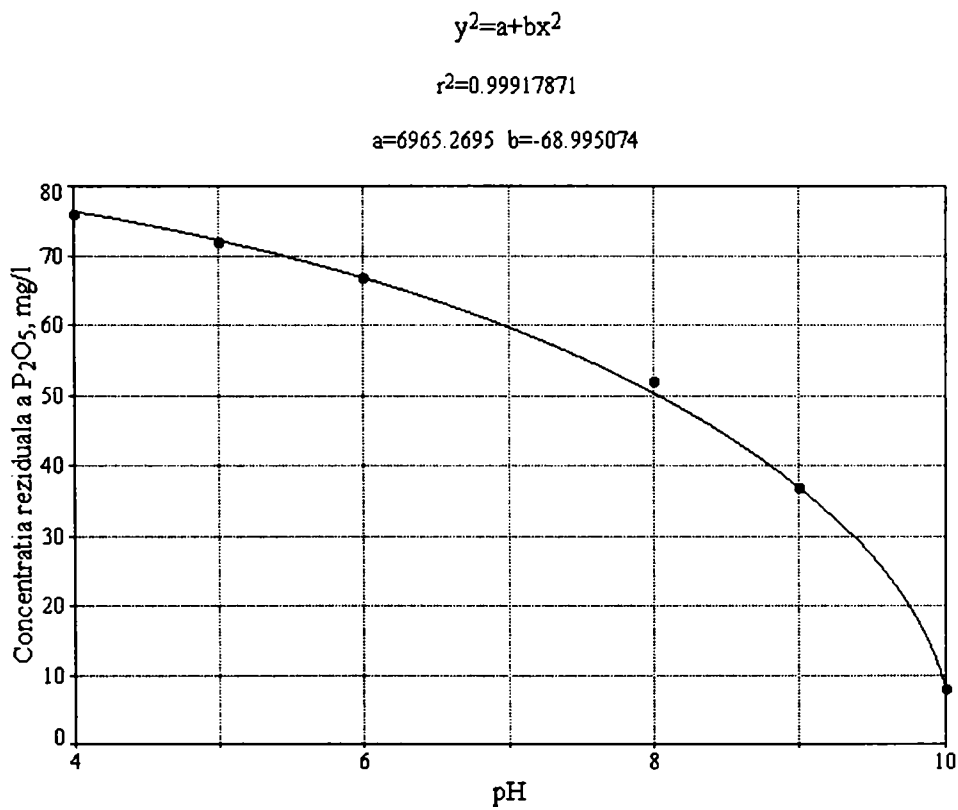


Figura 34. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant NaOH

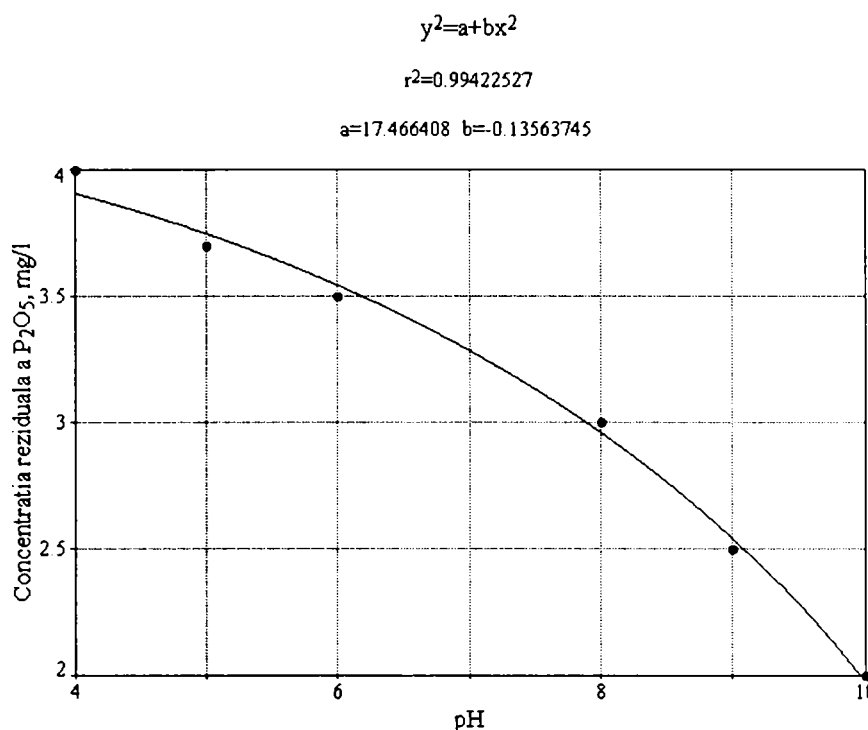


Figura 35. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

Din aceste date experimentale rezultă că, gradul de separare a ionilor fosfat crește odată cu mărirea valorii pH-ului și tinde către o valoare constantă. Valoarea optimă a pH-ului este cuprinsă în intervalul pH=4-10, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [7]. Se observă că, în cazul utilizării Ca(OH)₂ ca agent de neutralizare, gradul de separare este mare și la pH scăzut.

- Clorura de calciu [231]

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de pH, în cazul utilizării CaCl₂ ca agent de coagulare și a soluției de NaOH ca agent de neutralizare, sunt redate în tabelul 19 și figurile 36 și 37.

Tabelul 19. Dependența gradului de separare a ionilor fosfat de pH, la o doză de 120 mg Ca²⁺, la 25°C, la o concentrație inițială de 100 mg/l P₂O₅ și NaOH neutralizant

Nr. Probă	pH	Conținut rezidual P ₂ O ₅ (mg/l)	Grad de separare (%)
neutralizant NaOH			
1	4	94	6
2	5	70	30
3	6	47	53
4	7,8	15	85
5	8,8	8	92
6	10	6	94

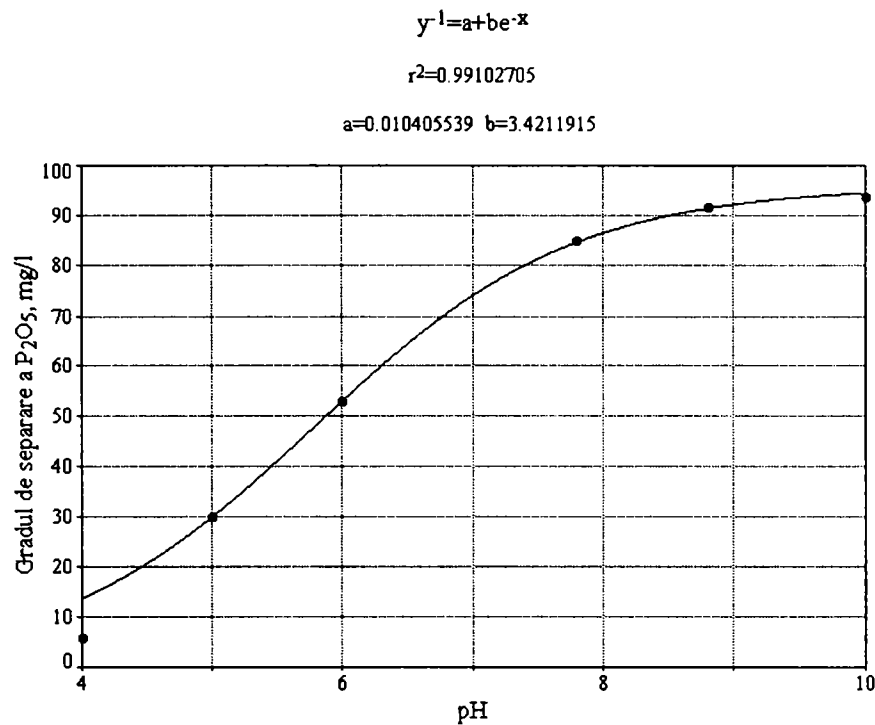


Figura 36. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH

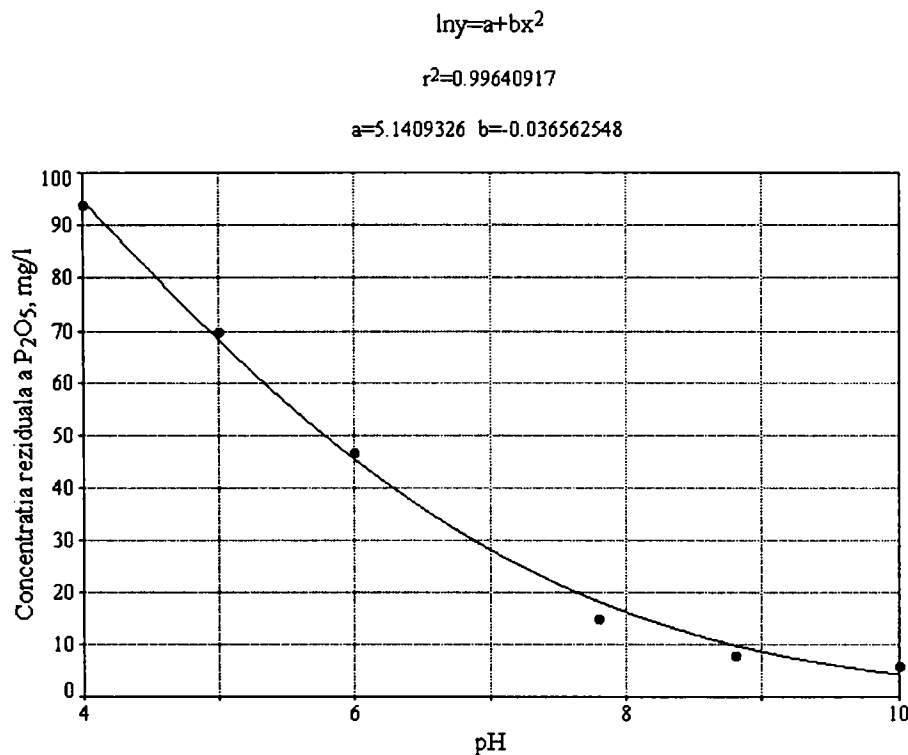


Figura 37. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH

Din aceste date rezultă că până la pH=4 gradul de separare este scăzut, între pH=4-8 cunoaște o creștere pronunțată, iar la pH>8 creșterea este lentă.

În mod similar, concentrația reziduală a ionilor fosfat la pH>4 scade brusc, fiind de cca. 5 mg/l la pH=10. Din aceste puncte de vedere ar fi indicat să se lucreze la pH>8.

b. Influența dozei de agent de precipitare-coagulant asupra gradului de separare

Drept agenți de precipitare-coagulare s-au folosit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , FeCl_3 , CaCl_2 , iar ca agenți de neutralizare NaOH și $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

-Sulfatul de aluminiu [225-227]

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 de doza de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, pentru diferiți agenți de neutralizare (NaOH și $\text{Ca}(\text{OH})_2$), pentru o soluție cu o concentrație inițială de 100 mg/l P_2O_5 sunt redate în tabelul 20 și figurile 38-41.

Tabelul 20. Dependența gradului de separare a ionilor fosfat de doza de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, la pH ~7, la 25°C, pentru o concentrație inițială de 100 mg P_2O_5 /l și diferiți neutralizanți.

Nr. probă	Doză coagulant Al^{3+} (mg/l)	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
Neutralizant NaOH			
1	0	100	0
2	10	92	8
3	40	70	30
4	80	30	60
5	100	10	90
6	120	5	95
7	160	3	97
Neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$			
1	0	100	0
2	10	71	29
3	40	14	86
4	80	4	96
5	100	3	97
6	120	3	97
7	160	3	97

Din aceste date rezultă că, odată cu creșterea dozei de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ crește gradul de separare a ionilor fosfat din soluție, până la o anumită valoare, după care rămâne constant.

În cazul utilizării $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ca agent de neutralizare doza optimă este 75 mg Al^{3+} /l, iar în cazul utilizării NaOH doza optimă este 120 mg Al^{3+} /l, pentru o valoare constantă a pH \approx 6-7, la 25°C. Din aceste date rezultă că $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este mai eficient.

De subliniat că în cazul sulfatului de aluminiu, în condițiile date, precipitatul format are un aspect coloidal.

În condițiile utilizării dozei optime de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se realizează o concentrație reziduală a P_2O_5 de cca 2-3 mg/l, respectiv un grad de separare de 97-98%.

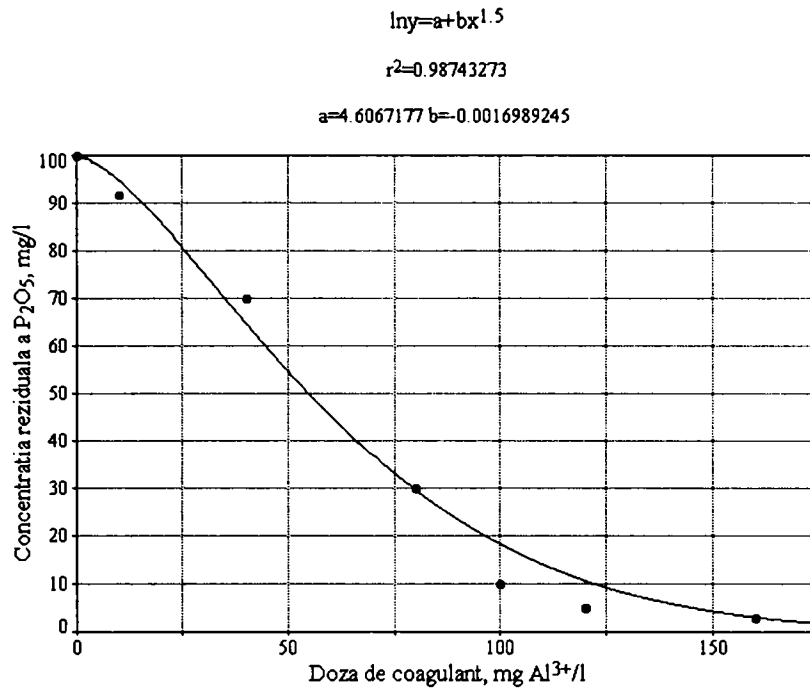


Figura 38. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de doza Al³⁺, utilizând ca agent de neutralizare NaOH

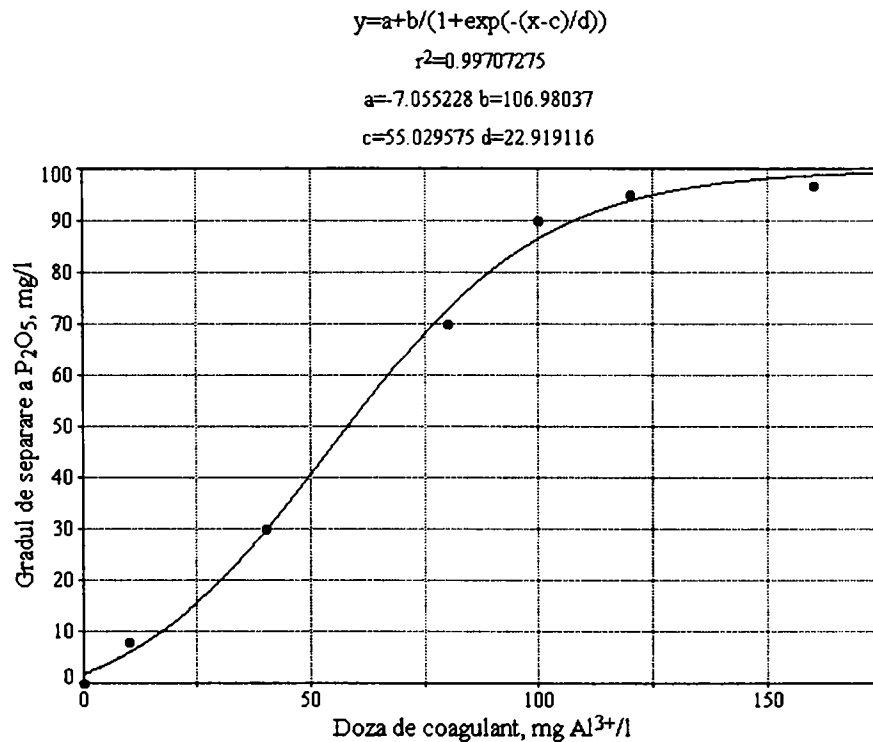


Figura 39. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de doza de Al³⁺, utilizând ca agent de neutralizare NaOH

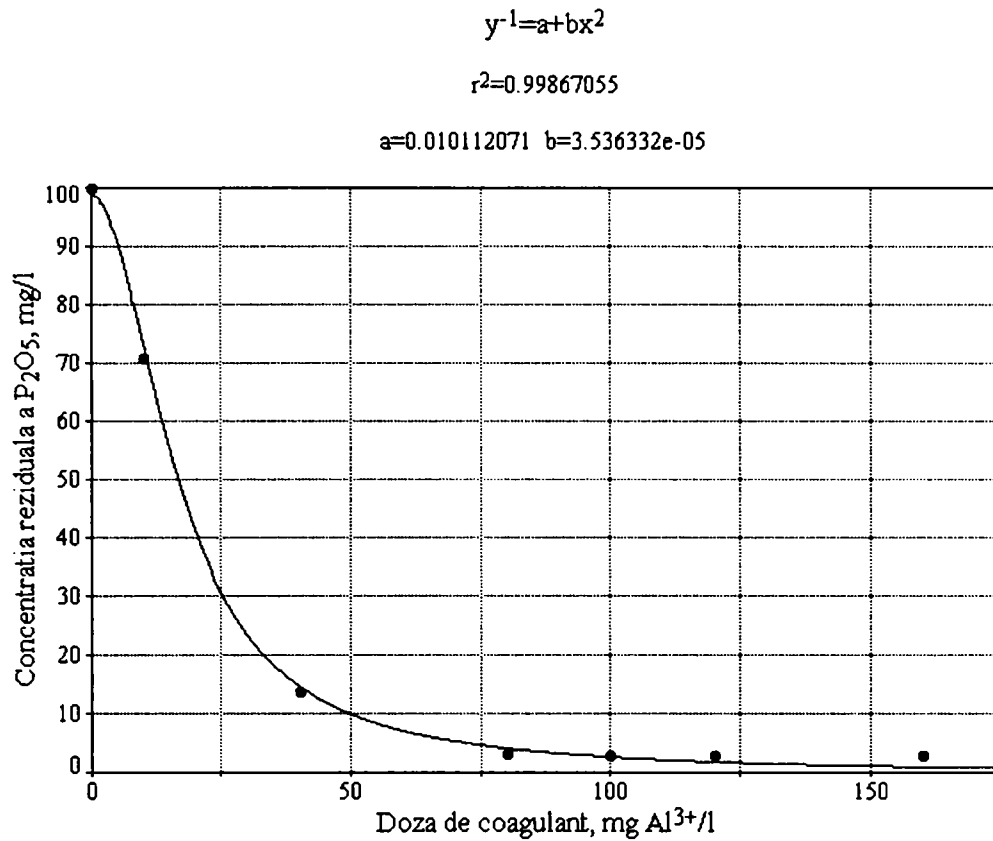


Figura 40. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de doza Al³⁺, utilizând ca agent de neutralizare Ca(OH)₂

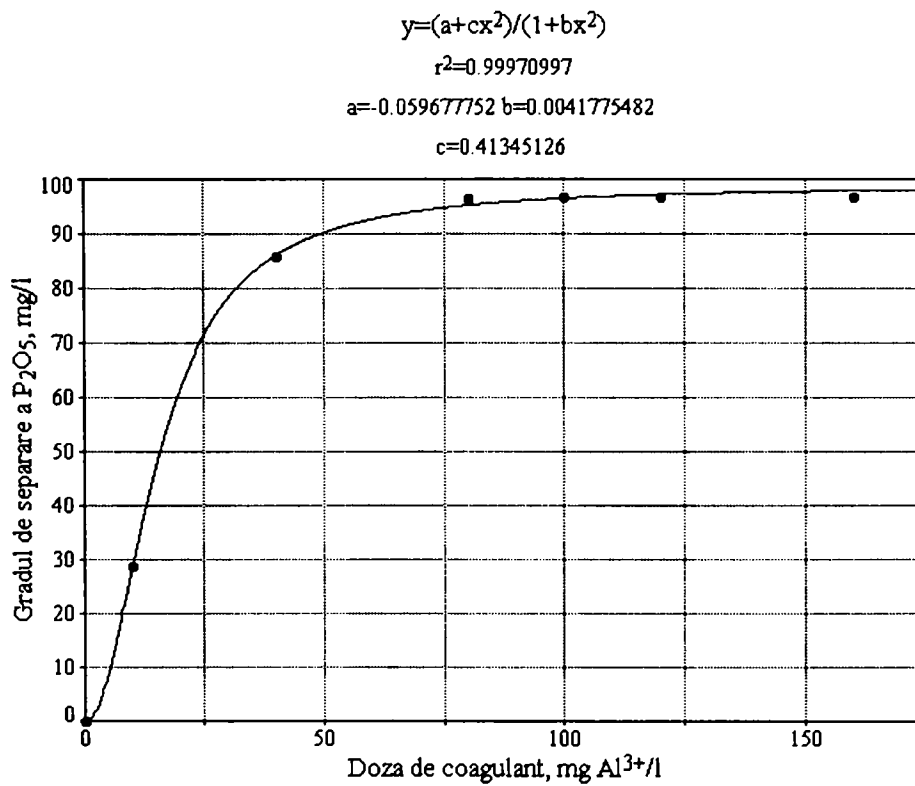


Figura 41. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de doza de Al³⁺, utilizând ca agent de neutralizare Ca(OH)₂

- *Sulfatul feros* [229]

Studiile de laborator privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat de doza de FeSO_4 s-au efectuat la $\text{pH} \approx 8-8,5$, la 25°C , pentru o concentrație inițială de $100 \text{ mg P}_2\text{O}_5/\text{l}$, folosind drept agent de neutralizare soluții de NaOH , respectiv $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 21 și figurile 42-45.

Tabelul 21. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de doza de FeSO_4 , la $\text{pH} = 8-8,5$, la 25°C , pentru o concentrație inițială de $100 \text{ mg P}_2\text{O}_5 / \text{l}$ și diferiți neutralizanți

Nr. probă	Doză coagulant Fe^{2+} (mg/l)	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
Neutralizant NaOH			
1	0	100	0
2	10	95	5
3	40	55	45
4	80	36	64
5	100	32	68
6	120	25	75
7	160	10	90
Neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$			
1	0	100	0
2	10	94	6
3	40	55	45
4	80	34	66
5	100	30	70
6	120	26	74
7	160	7	93

Din aceste date rezultă că, gradul de separare a P_2O_5 crește odată cu mărirea dozei de agent de precipitare-coagulare, până la o anumită valoare, după care rămâne constant.

Doza optimă atât în cazul utilizării NaOH cât și a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ca agent de neutralizare este de cca. 150 mg/l .

Concentrația reziduală realizată în condițiile dozei optime este $7 \text{ mg/l P}_2\text{O}_5$, în cazul utilizării $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ca agent de neutralizare și 10 mg/l în cazul utilizării NaOH ca agent de neutralizare. Prin urmare, și în acest caz, utilizarea ca agent de neutralizare a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este mai eficientă.

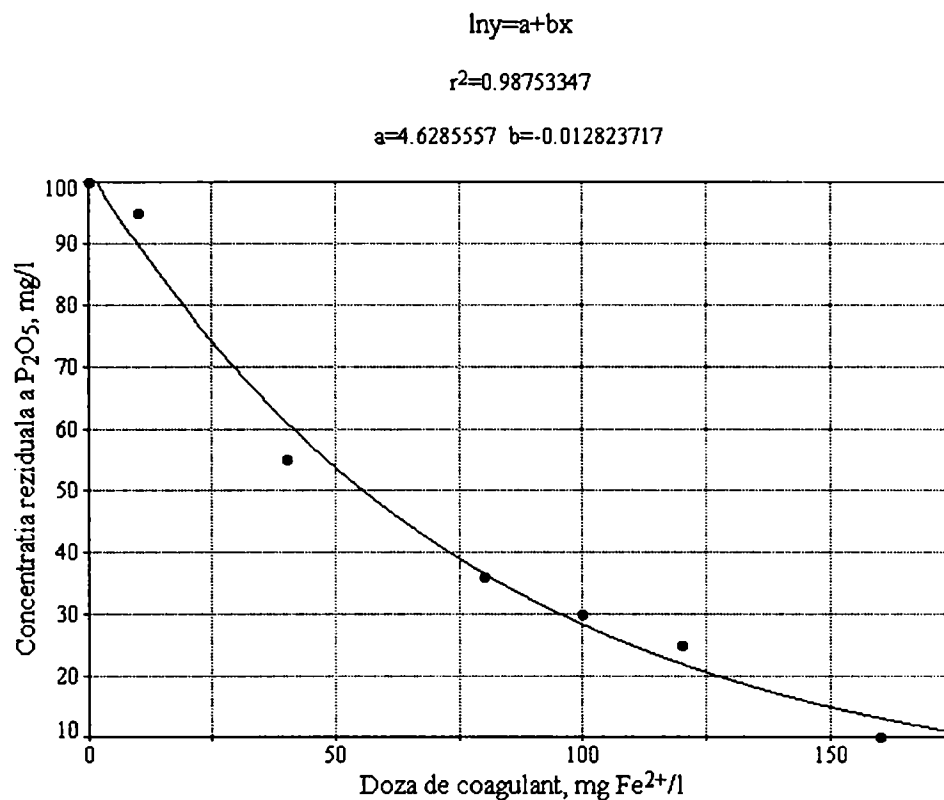


Figura 42. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de doza de Fe²⁺, utilizând ca agent de neutralizare NaOH

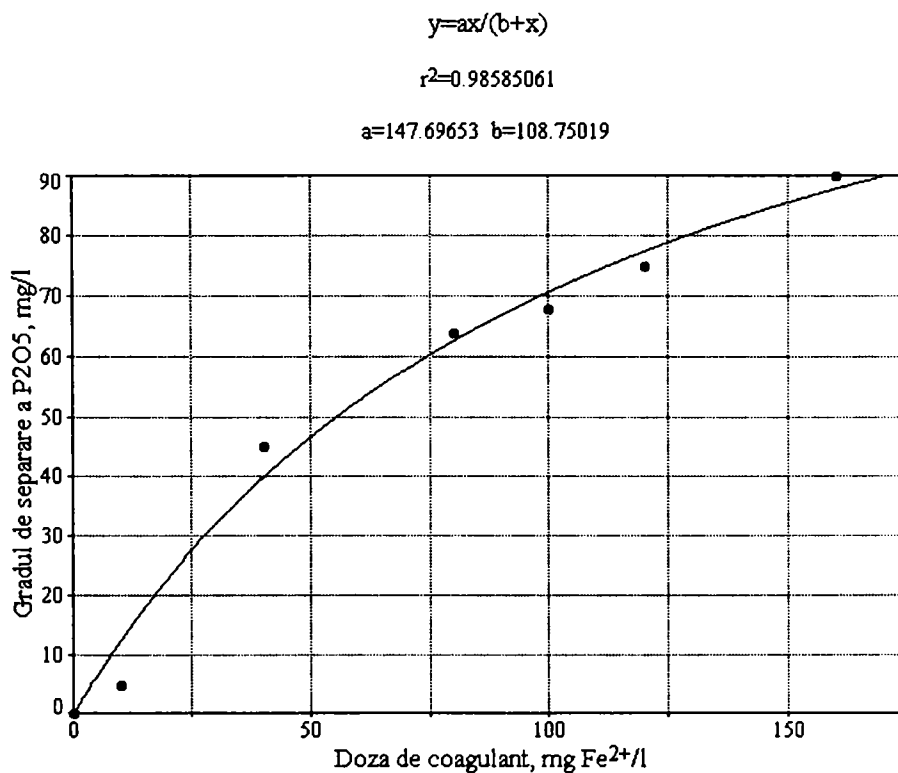


Figura 43. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de doza de Fe²⁺, utilizând ca agent de neutralizare NaOH

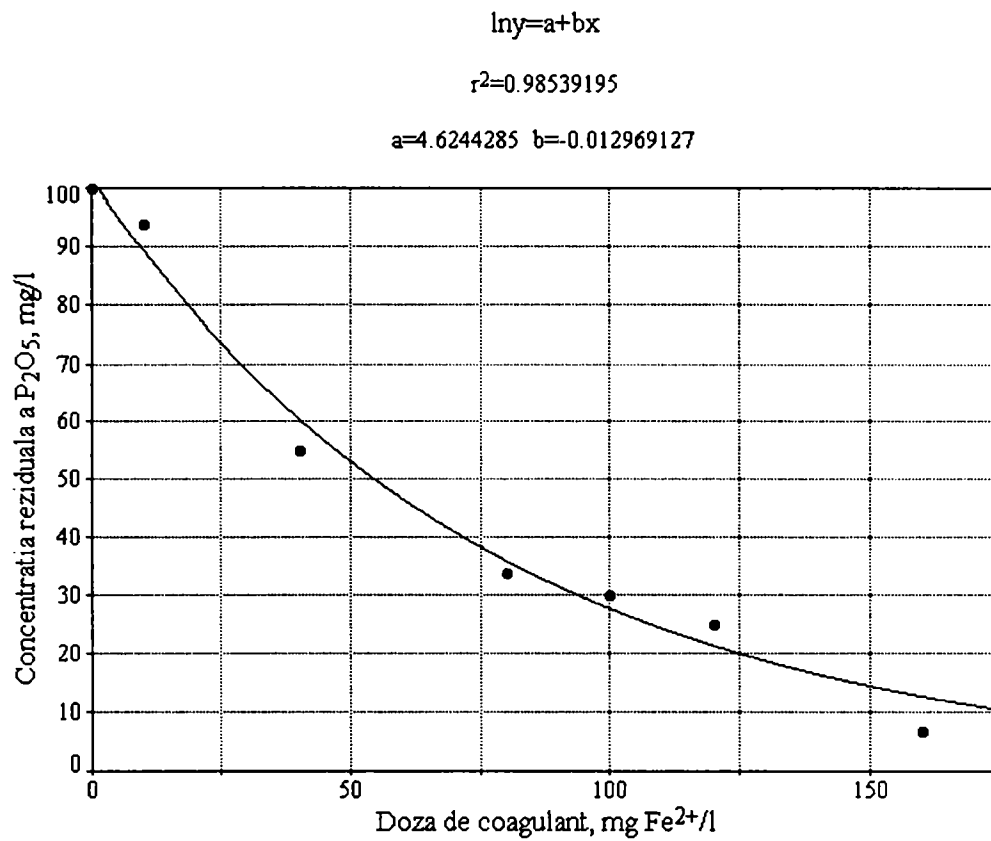


Figura 44. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de doza de Fe²⁺, utilizând ca agent de neutralizare Ca(OH)₂

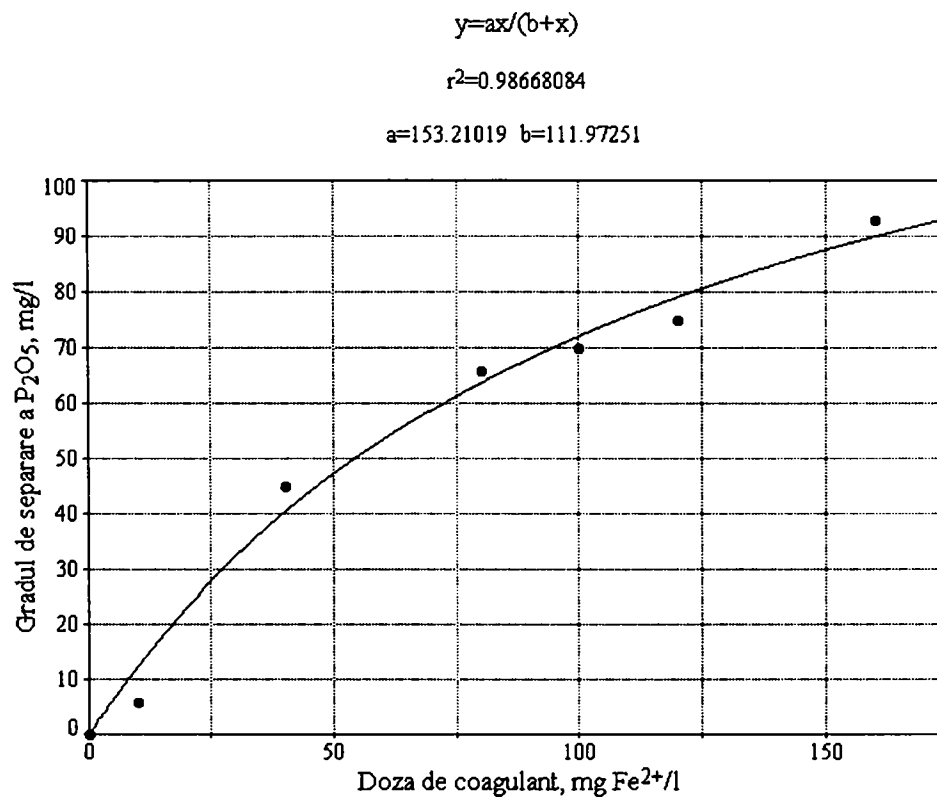


Figura 45. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de doza de Fe²⁺, utilizând ca agent de neutralizare Ca(OH)₂

-Clorura ferică [227,230]

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a P_2O_5 de doza de clorură ferică, la $pH \approx 7$, la $25^\circ C$, pentru o concentrație inițială de $100 \text{ mg } P_2O_5/l$ și neutralizanți soluția de $NaOH$, respectiv de $Ca(OH)_2$, sunt redată în tabelul 22 și figurile 46-49.

Tabelul 22. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de doza de $FeCl_3$, la $pH = 7$, la $25^\circ C$ pentru o concentrație inițială de $100 \text{ mg } P_2O_5 /l$ și diferiți neutralizanți

Nr. probă	Doză coagulant Fe^{3+} (mg/l)	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
Neutralizant $NaOH$			
1	0	100	0
2	10	98,0	2,0
3	40	88,0	12,0
4	80	70,0	30,0
5	100	60,0	40,0
6	120	51,5	48,5
7	160	33,0	67,0
Neutralizant $Ca(OH)_2$			
1	0	100	0
2	10	93,0	7,0
3	40	48,0	52,0
4	80	25,9	74,1
5	100	3,9	96,1
6	120	3,8	96,2
7	160	3,2	96,8

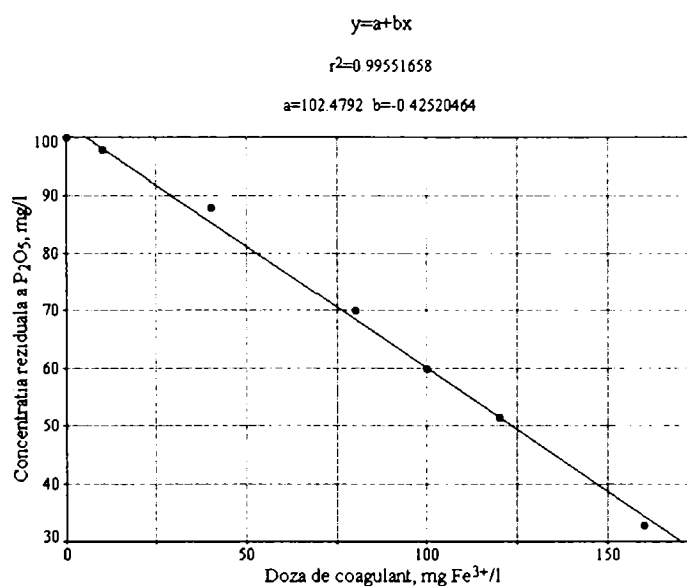


Figura 46. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de doza de Fe^{3+} , utilizând ca agent de neutralizare $NaOH$

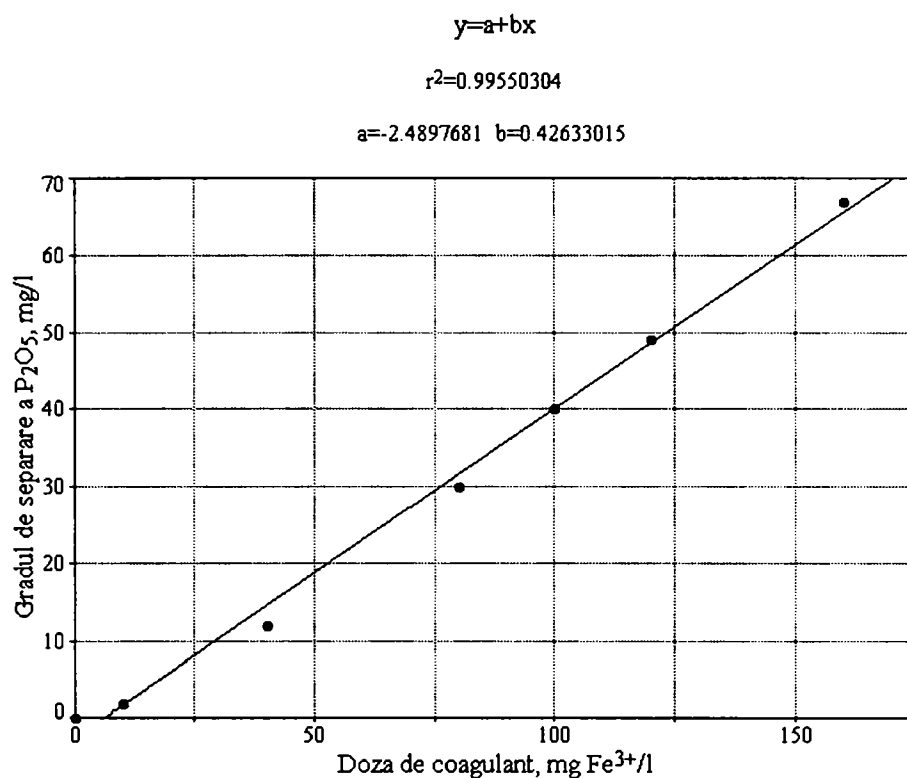


Figura 47. Dependența gradului de separare de doza de Fe^{3+} , utilizând ca agent de neutralizare NaOH

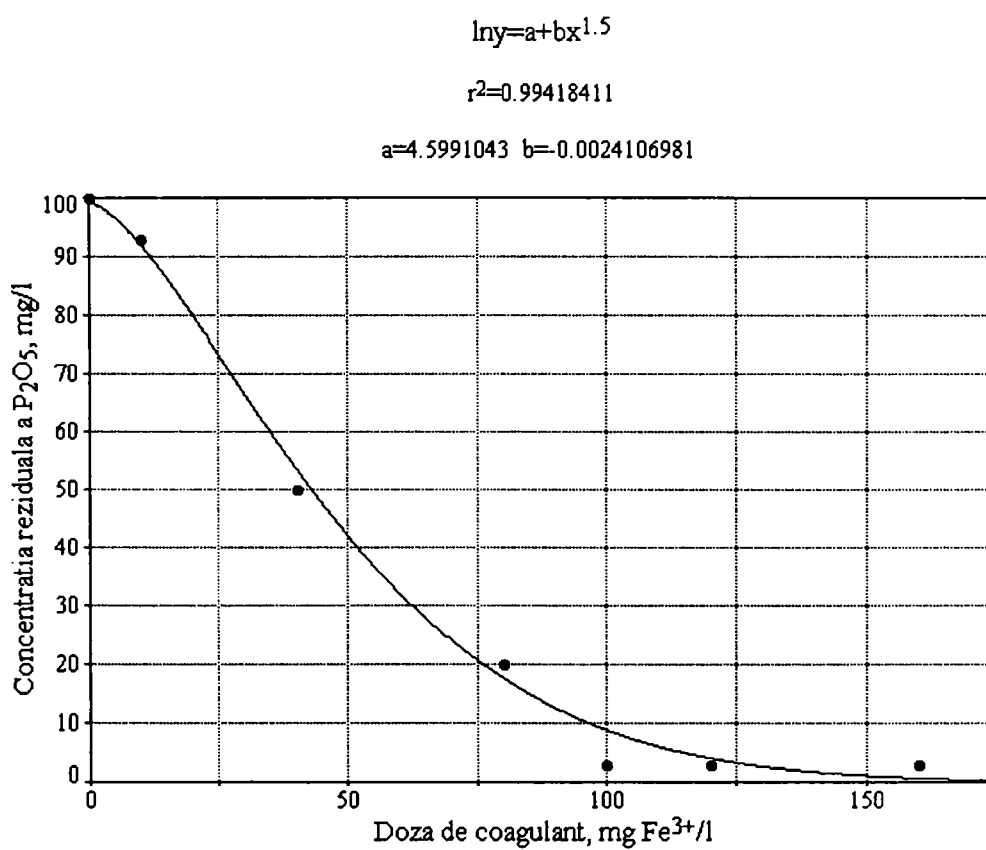


Figura 48. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de doza de Fe^{3+} , utilizând ca agent de neutralizare $\text{Ca}(\text{OH})_2$

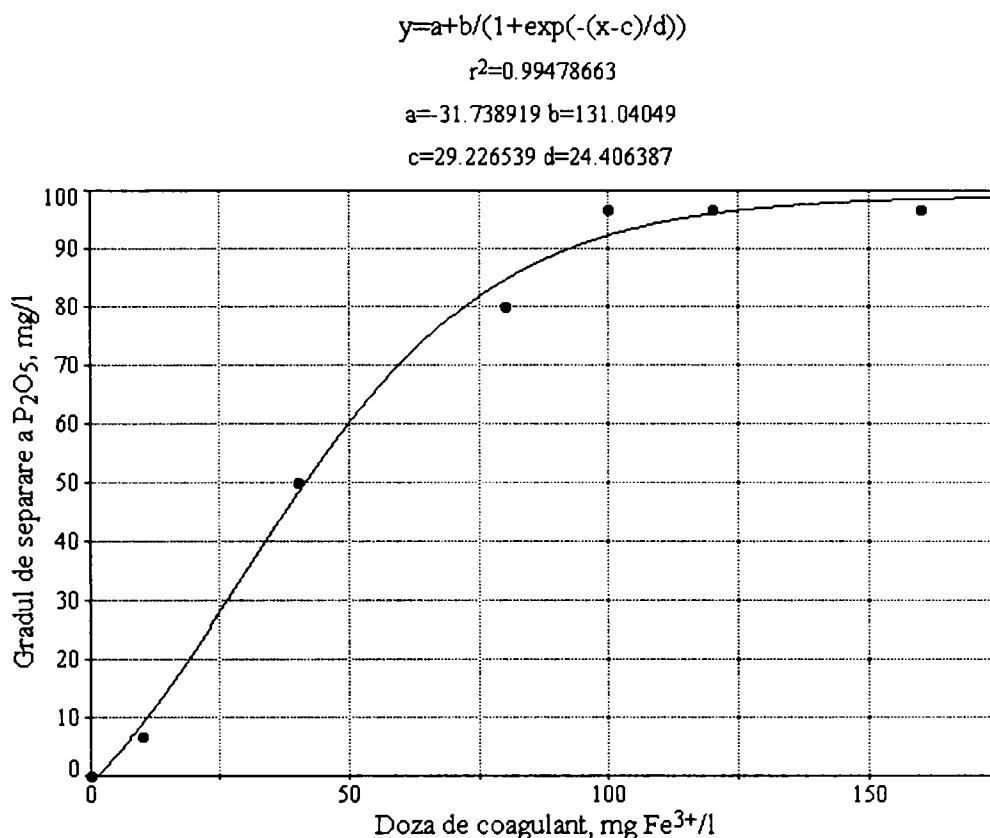


Figura 49 . Dependența gradului de separare a P₂O₅ de doza de Fe³⁺, utilizând ca agent de neutralizare Ca(OH)₂

Din aceste date rezultă că, odată cu creșterea dozei de FeCl₃ gradul de separare a ionilor fosfat din soluție tinde spre o valoare constantă. În cazul utilizării Ca(OH)₂ ca agent de neutralizare, gradul de separare atinge o valoare maximă la o doză de 100 mg Fe³⁺/l. În cazul utilizării NaOH, doza optimă este de peste 150 mg/l Fe³⁺, pentru o valoare constantă a pH-ului (pH~7).

Din aceste date rezultă că, este mai eficient Ca(OH)₂. În acest caz concentrația reziduală minimă a ionilor fosfat este de 3-5 mg/l.

Prin urmare, în cazul utilizării drept agent de precipitare-coagulare a FeCl₃ pentru a realiza condițiile optime de separare, este necesar să se folosească ca neutralizant Ca(OH)₂.

Precipitatul format este sub forma unor flocule mari, care se decantează ușor.

-Clorura de calciu [231]

Studiile de laborator privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat din ape, respectiv a concentrației reziduale minime în ioni fosfat de doza de CaCl₂ s-au efectuat la pH ≈ 9,5-10, la 25°C, pentru o concentrație inițială de 100 mg P₂O₅/l și utilizând ca agent de neutralizare soluție de NaOH.

Datele experimentale sunt redate în tabelul 23 și figurile 50 și 51.

Tabelul 23. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de doza de $CaCl_2$, la $pH = 9,5-10$ la $25^\circ C$, pentru o concentrație inițială de $100 \text{ mg } P_2O_5/l$ și neutralizant $NaOH$

Nr. probă	Doză coagulant Ca^{2+} (mg/l)	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
Neutralizant $NaOH$			
1	0	100	0
2	10	88	12
3	40	62	38
4	80	27	73
5	100	7	93
6	120	6	94
7	160	5	95

Din aceste date rezultă că, odată cu creșterea dozei de clorură de calciu, gradul de separare a P_2O_5 crește până la o anumită valoare a dozei, după care tinde spre o valoare constantă.

Doza optimă este de $100 \text{ mg/l } Ca^{2+}$, pentru o valoare constantă a pH-ului ($pH=10$).

Concentrația reziduală minimă a P_2O_5 este de $\sim 5 \text{ mg/l}$.

De subliniat că în acest caz precipitatul format este coloidal, necesitând un timp mai îndelungat pentru floculare și decantare.

$$\ln y = a + bx + cx^2$$

$$r^2 = 0.98858114$$

$$a = 4.5969911 \quad b = -0.0089409924 \quad c = -9.0511735e-05$$

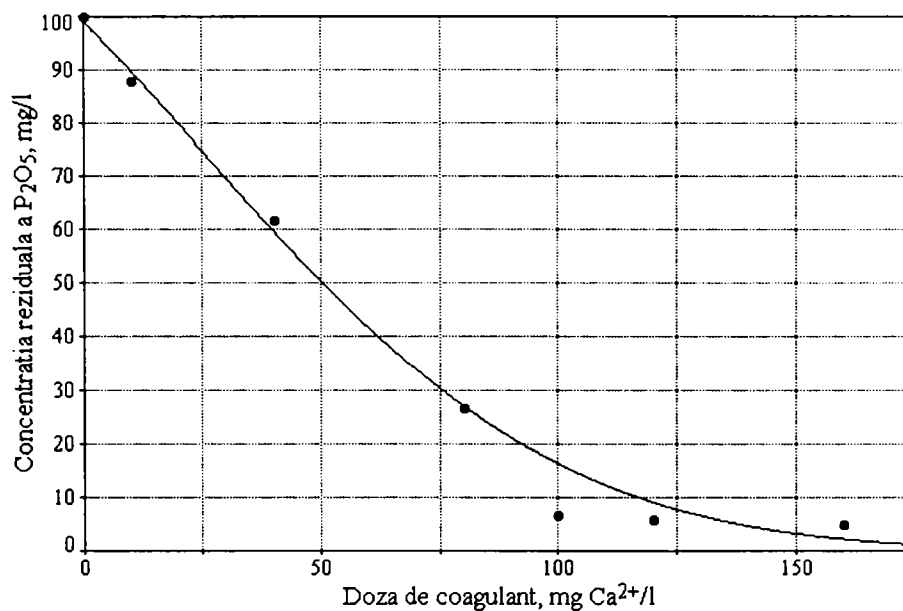


Figura 50. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de doza de Ca^{2+} , utilizând ca agent de neutralizare $NaOH$.

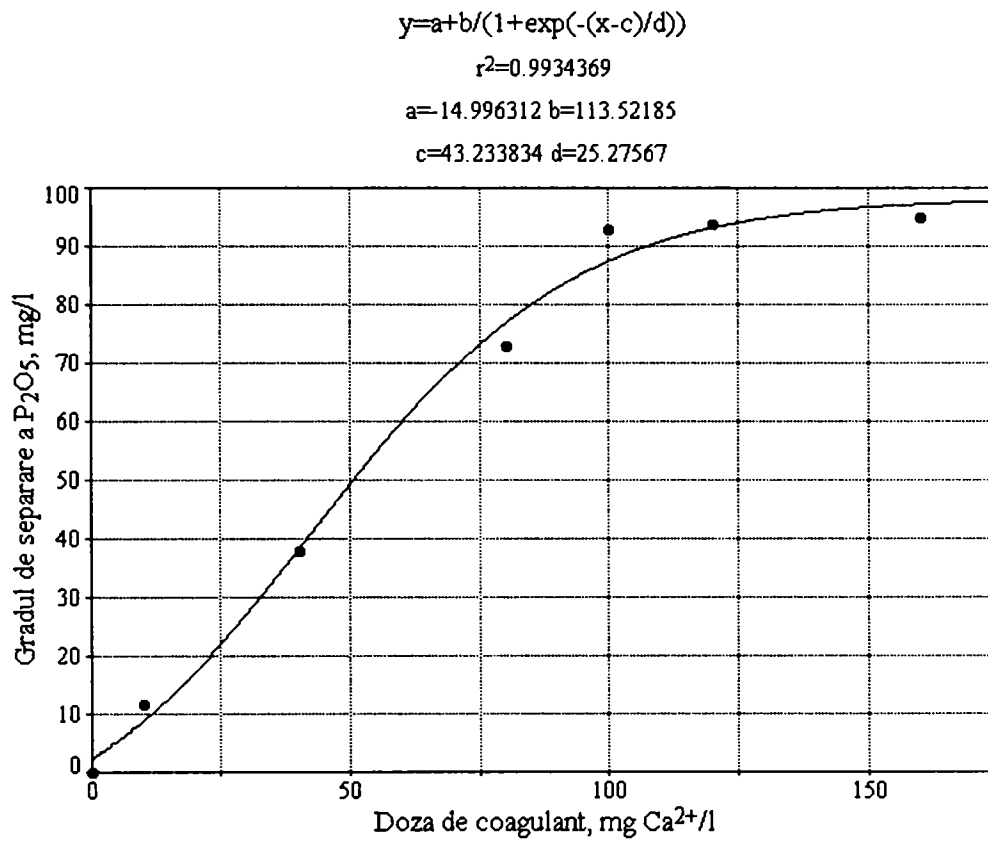


Figura 51. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de doza de Ca²⁺, utilizând ca agent de neutralizare NaOH

c. Influența raportului masic și molar coagulant : P_2O_5 asupra gradului de separare

-Sulfatul de aluminiu [225,226]

Cercetările de laborator privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de raportul masic și molar $Al^{3+} : P_2O_5$ la diferite concentrații ale P_2O_5 în apă, la $25^\circ C$, și $pH \approx 6$, folosind ca neutralizant soluție de $Ca(OH)_2$ sunt redată în tabelul 24 și figurile 52-57.

Tabelul 24. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic și molar $Al^{3+} : P_2O_5$ la diferite concentrații inițiale de P_2O_5 în apă, la $pH \approx 6-7$ la $25^\circ C$ și neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. probă	Raport $Al^{3+} : P_2O_5$		Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
	masic	molar		
10 mg P_2O_5 /l				
1	1,0	5,3	5,0	50,0
2	2,0	10,5	4,0	60,0
3	3,0	15,8	3,5	65,0
4	4,0	21,3	3,2	68,0
5	5,0	26,3	2,2	78,0
50 mg P_2O_5 /l				
1	0,2	1,1	39,0	22,0
2	0,8	4,2	3,5	93,0
3	1,2	6,3	3,4	93,2
4	1,6	8,4	3,2	93,6
5	2,0	10,5	3,0	94,0
100 mg P_2O_5 /l				
1	0,1	0,5	71,0	29,0
2	0,4	2,1	14,0	86,0
3	0,8	4,2	3,4	96,6
4	1,0	5,3	3,0	97,0
5	1,2	6,3	3,0	97,0
6	1,6	8,4	3,0	97,0

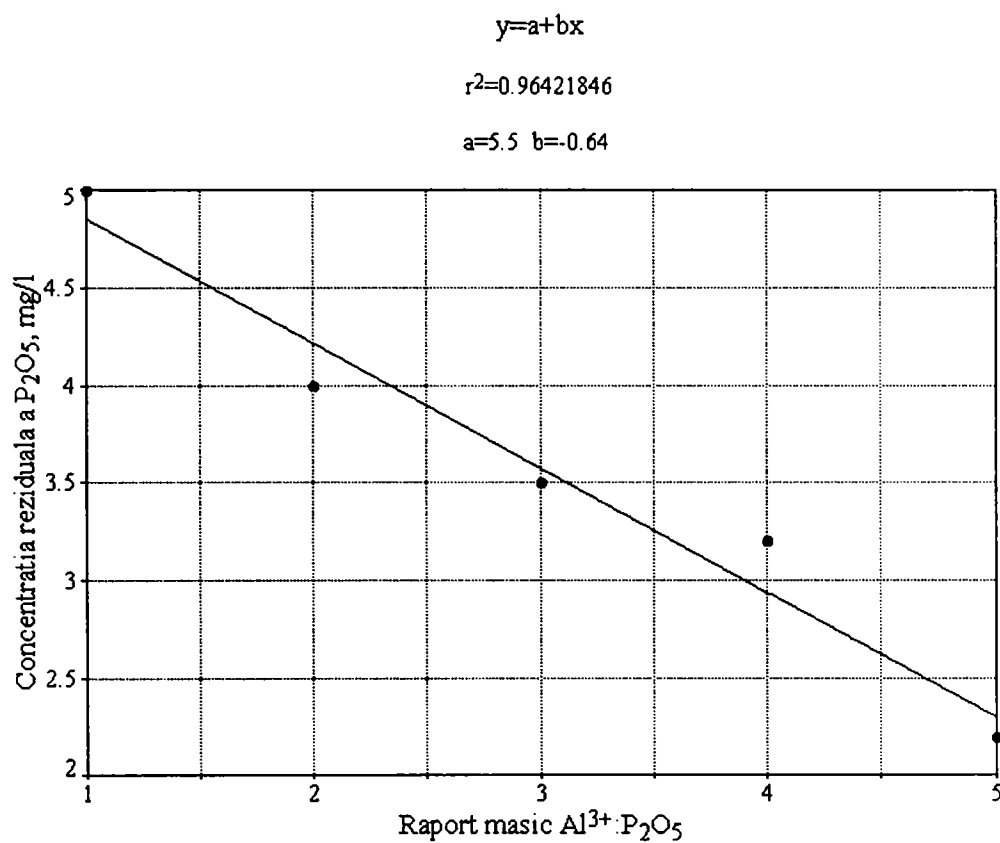


Figura 52. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic $Al^{3+}: P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 10 mg/l

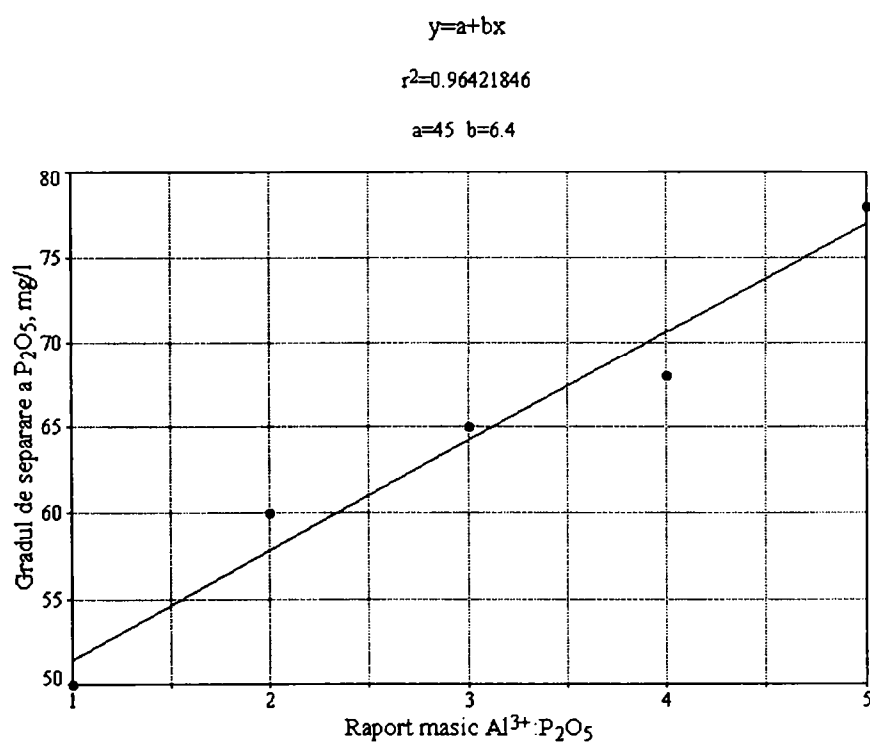


Figura 53. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic $Al^{3+}: P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 10 mg/l

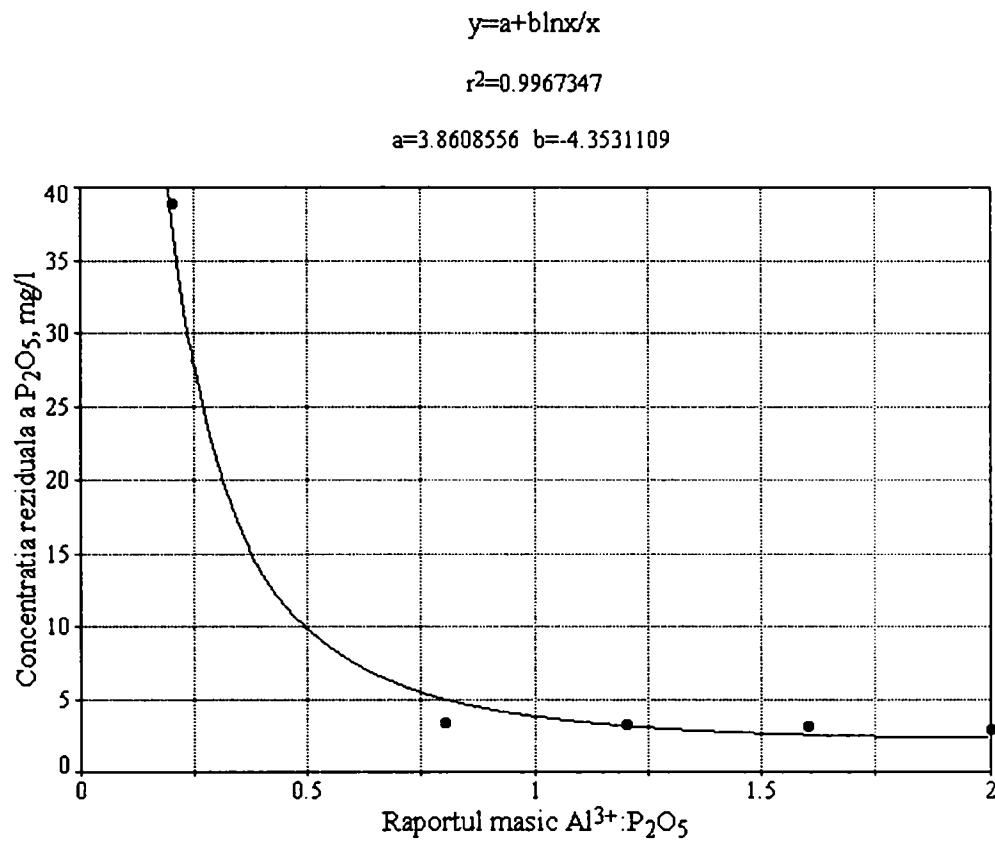


Figura 54. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Al³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 50 mg/l

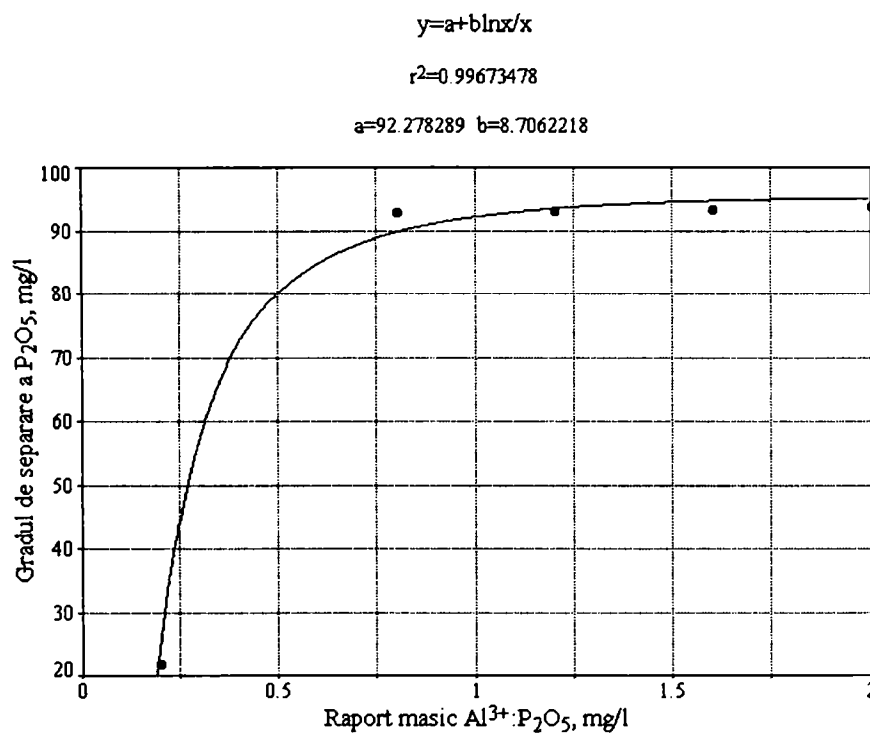


Figura 55. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Al³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 50 mg/l

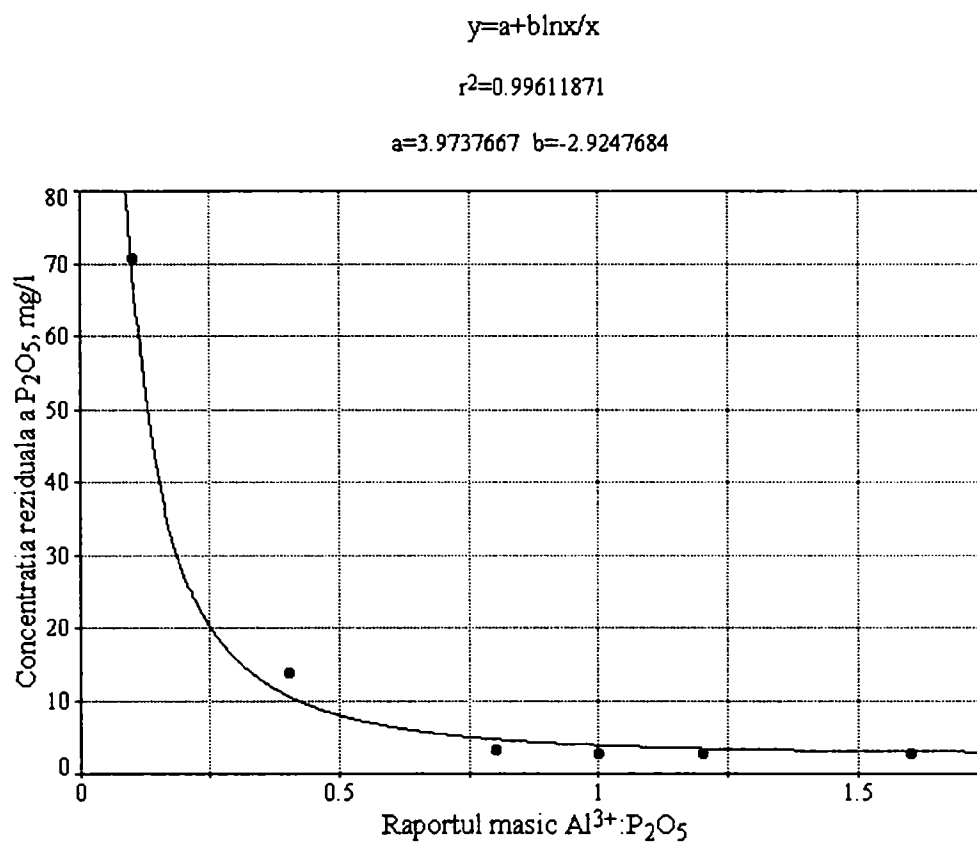


Figura 56. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Al³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 100 mg/l

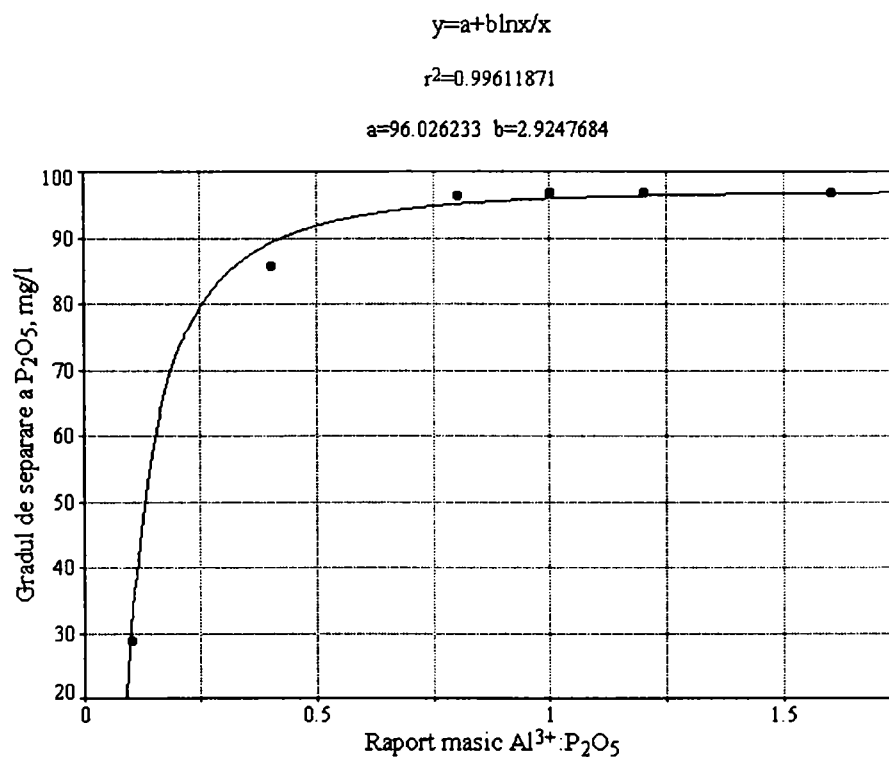


Figura 57. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Al³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 100 mg/l

Din aceste date rezultă că, gradul de separare a P_2O_5 atinge valoarea maximă la raport masic coagulant : $P_2O_5 > 0,75$.

În cazul soluțiilor mai diluate, pentru a atinge un grad de separare constant, este necesar un raport mai mare de 3, gradul de separare fiind însă mult mai mic decât în cazul soluțiilor mai concentrate.

De subliniat faptul că, în toate cazurile, concentrația reziduală minimă (≈ 3 mg/l) se realizează la un raport masic $> 0,75$.

-Sulfat ferros

Datele experimentale privind dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic și molar $Fe^{2+} : P_2O_5$, la diferite concentrații ale P_2O_5 în ape sunt redate în tabelul 25 și figurile 58-63.

Tabelul 25. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic și molar $Fe^{2+} : P_2O_5$, la diferite concentrații inițiale ale P_2O_5 în apă, la pH 8-8,5, la 25°C și neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. probă	Raport $Fe^{2+} : P_2O_5$		Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
	masic	molar		
10 mg P_2O_5 /l				
1	1,0	2,5	6,0	40,0
2	2,0	5,1	3,6	64,0
3	3,0	7,6	3,2	68,0
4	4,0	10,1	3,0	70,0
5	5,0	12,7	2,8	72,0
50 mg P_2O_5 /l				
1	0,2	0,5	43,5	13,0
2	0,8	2,0	25,0	50,0
3	1,2	3,0	10,0	80,0
4	1,6	4,1	6,0	88,0
5	2,0	5,1	3,0	94,0
100 mg P_2O_5 /l				
1	0,1	0,3	94,0	6,0
2	0,4	1,0	55,0	45,0
3	0,8	2,0	34,0	66,0
4	1,0	2,5	30,0	70,0
5	1,2	3,0	25,0	75,0
6	1,6	4,1	7,0	93,0

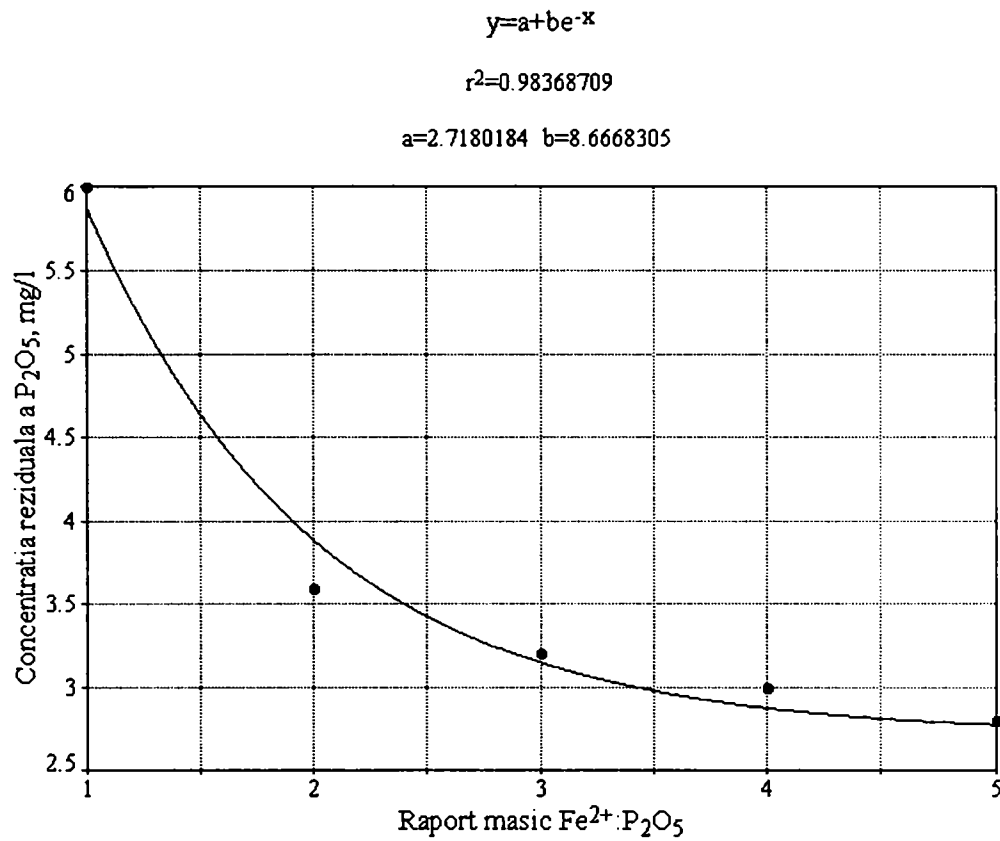


Figura 58. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Fe²⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 10 mg/l

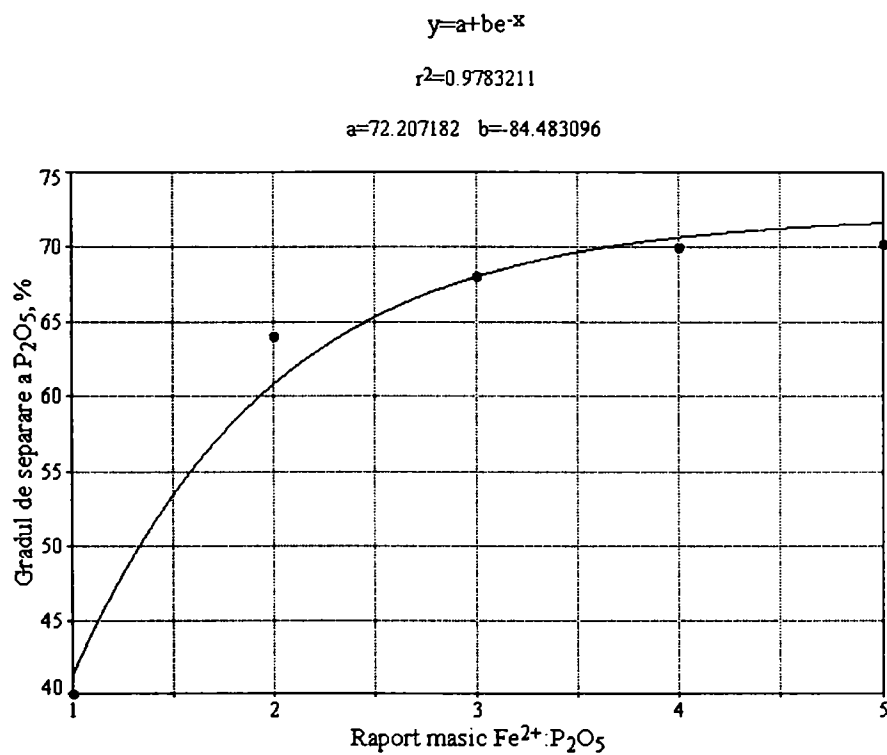


Figura 59. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Fe²⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 10 mg/l

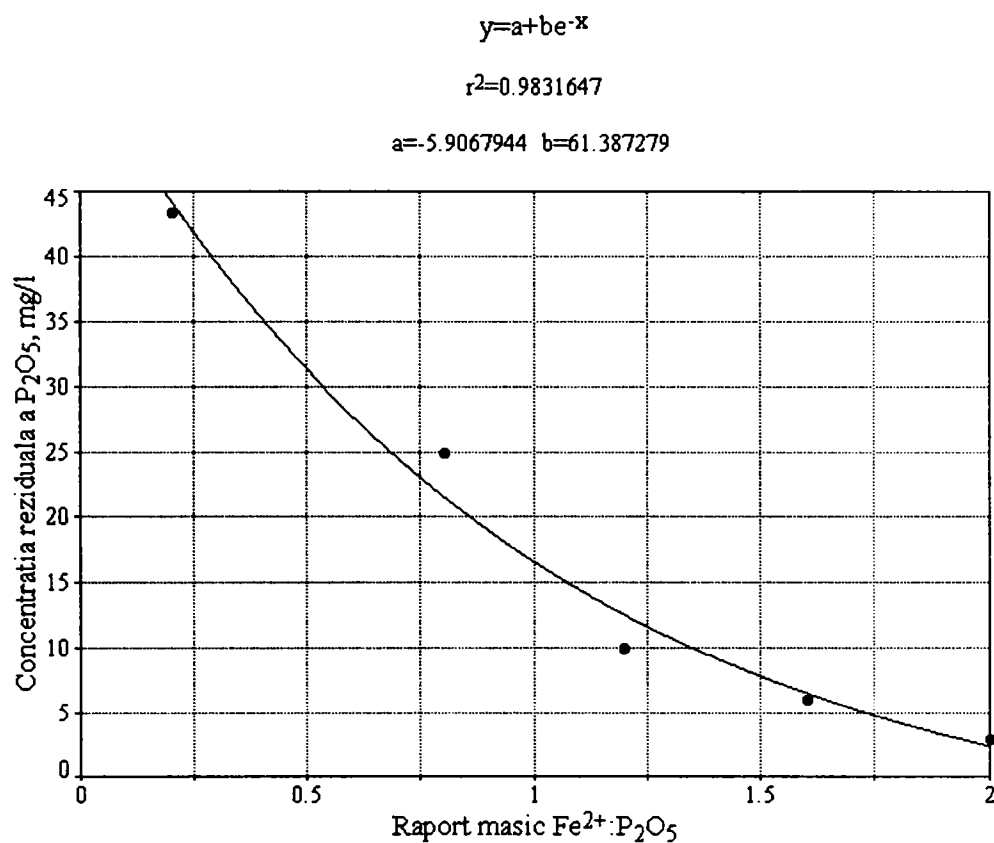


Figura 60. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Fe²⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 50 mg/l

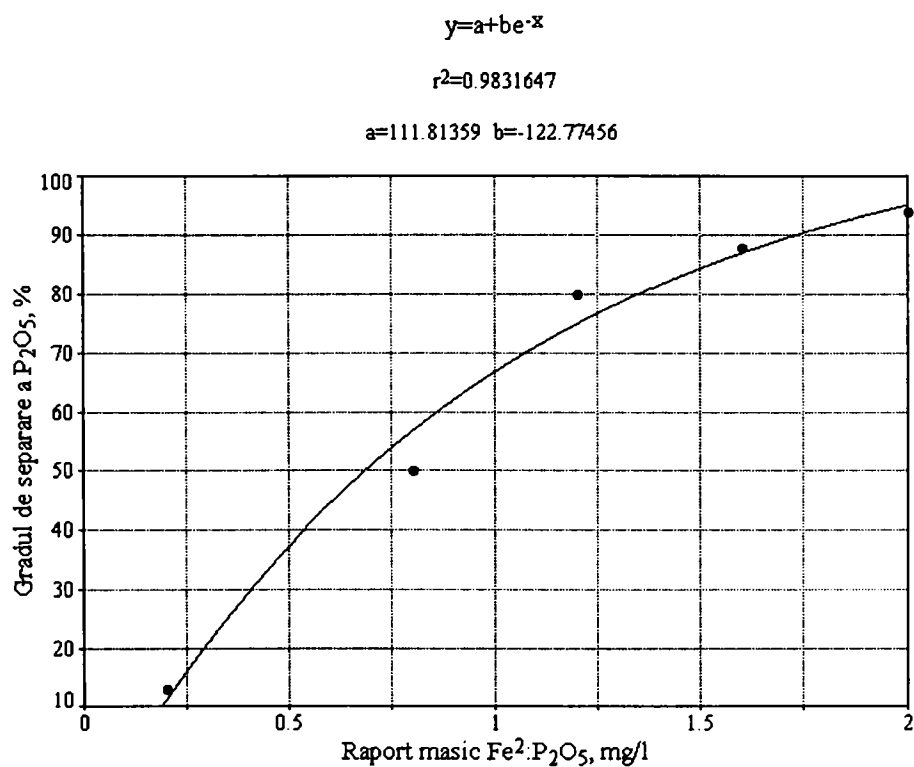


Figura 61. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Fe²⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 50 mg/l

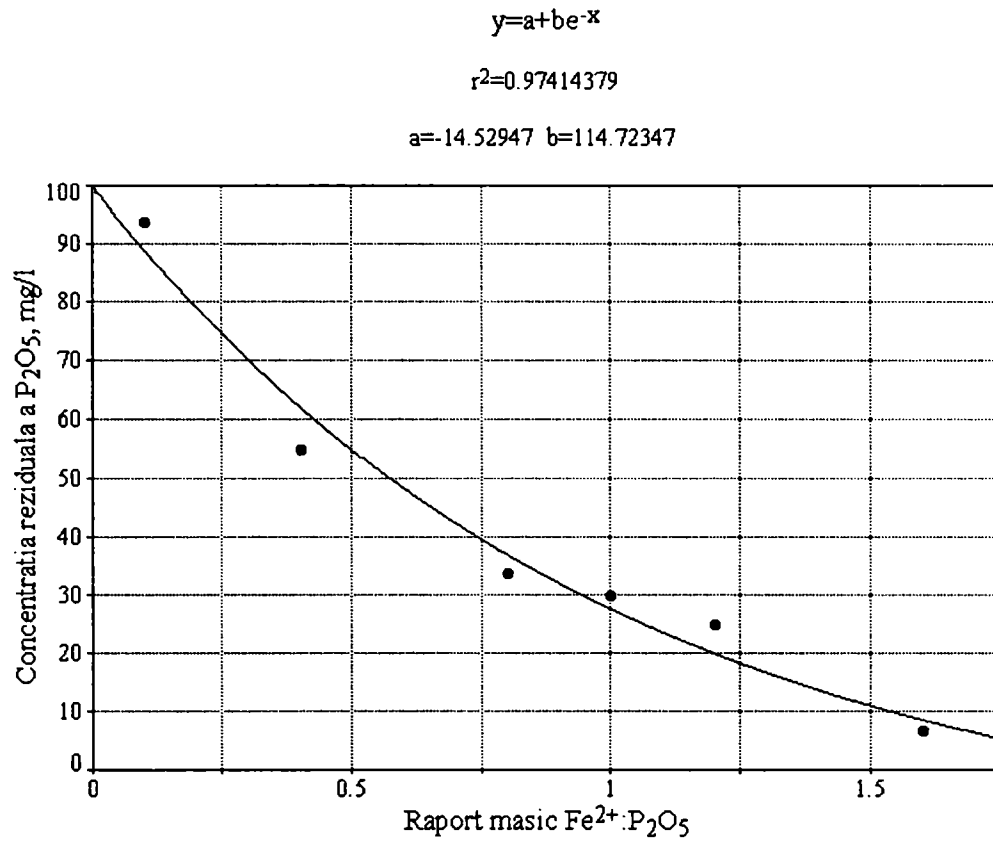


Figura 62. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Fe²⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 100 mg/l

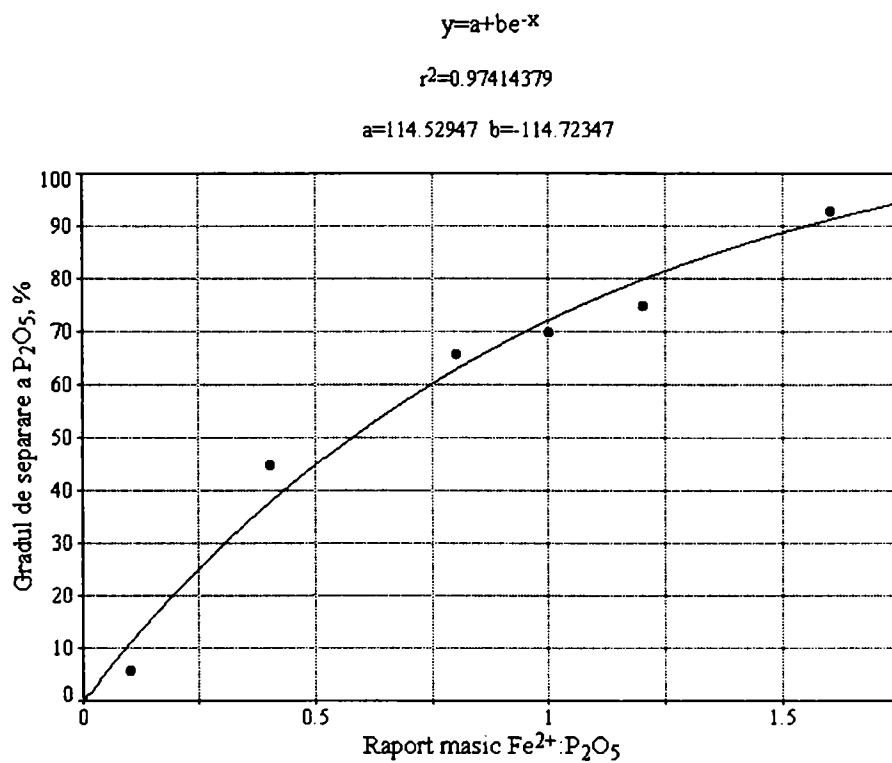


Figura 63. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Fe²⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 100 mg/l

Din aceste date rezultă că gradul de separare atinge valoarea maximă la raport masic $\text{Fe}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_5 > 1,5$ în cazul soluțiilor cu concentrații $> 50 \text{ mg/l}$, respectiv la raport mai mare decât 2 în cazul soluțiilor cu concentrația inițială a P_2O_5 de 10 mg/l .

De subliniat faptul că în toate cazurile concentrația reziduală devine minimă la raport masic $\text{Fe}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_5 > 1,5$ având valori sub 6 mg/l .

-Clorura ferică [230]

Datele experimentale privind dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic și molar $\text{Fe}^{3+} : \text{P}_2\text{O}_5$, la diferite concentrații ale P_2O_5 în ape sunt redate în tabelul 26 și figurile 64-69.

Tabelul 26. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic și molar $\text{Fe}^{3+} : \text{P}_2\text{O}_5$, la diferite concentrații inițiale de P_2O_5 în apă, la $\text{pH} = 6-7$, la 25°C și neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Nr. probă	Raport $\text{Fe}^{3+} : \text{P}_2\text{O}_5$		Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
	masic	molar		
10 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{l}$				
1	1,0	2,5	6,0	40,0
2	2,0	5,1	4,5	55,0
3	3,0	7,6	3,8	62,0
4	4,0	10,1	3,6	64,0
5	5,0	12,7	3,2	68,0
50 mg $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{l}$				
1	0,2	0,5	43,5	13,0
2	0,8	2,0	25,0	50,0
3	1,2	3,0	10,0	80,0
4	1,6	4,1	4,2	91,6
5	2,0	5,1	3,7	92,6
100 mg $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{l}$				
1	0,1	0,3	93,0	7,0
2	0,4	1,0	50,0	50,0
3	0,8	2,0	20,0	80,0
4	1,0	2,5	3,0	97,0
5	1,2	3,0	3,0	97,0
6	1,6	4,1	3,0	97,0

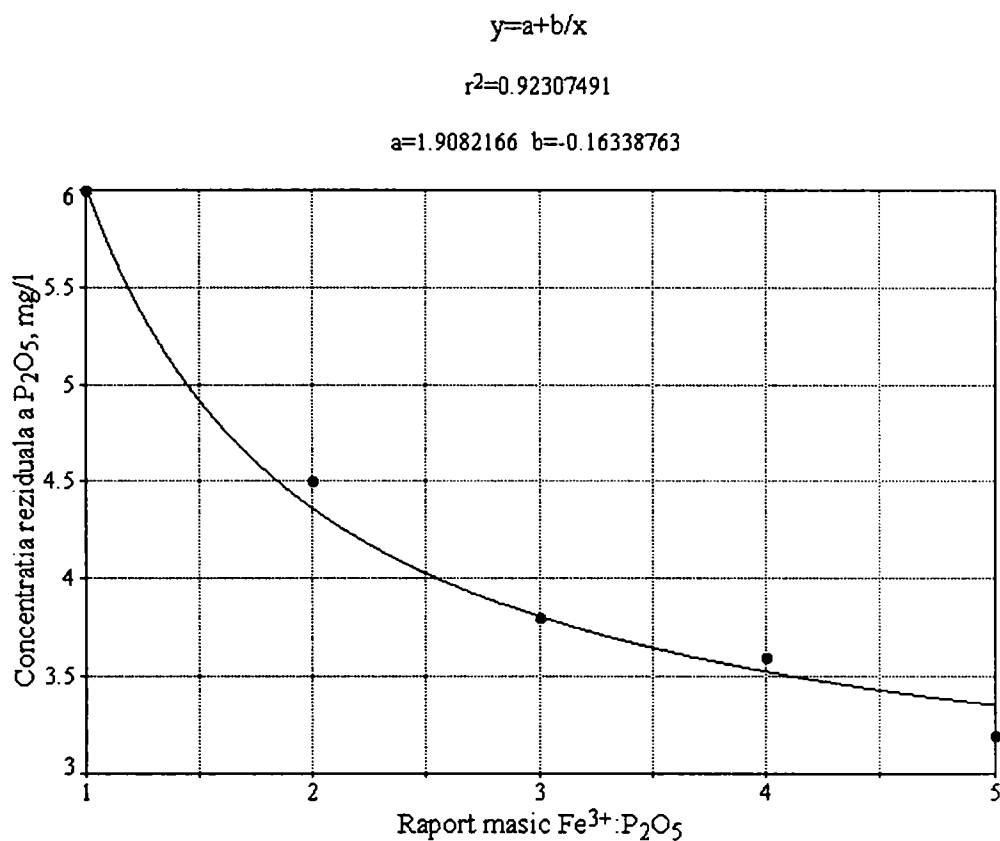


Figura 64. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Fe³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 10 mg/l

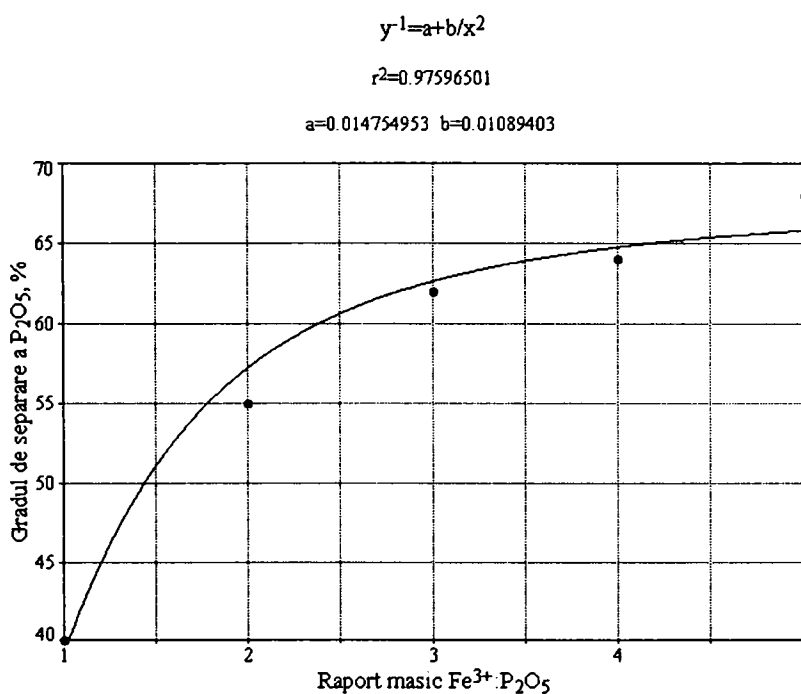


Figura 65. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Fe³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 10 mg/l

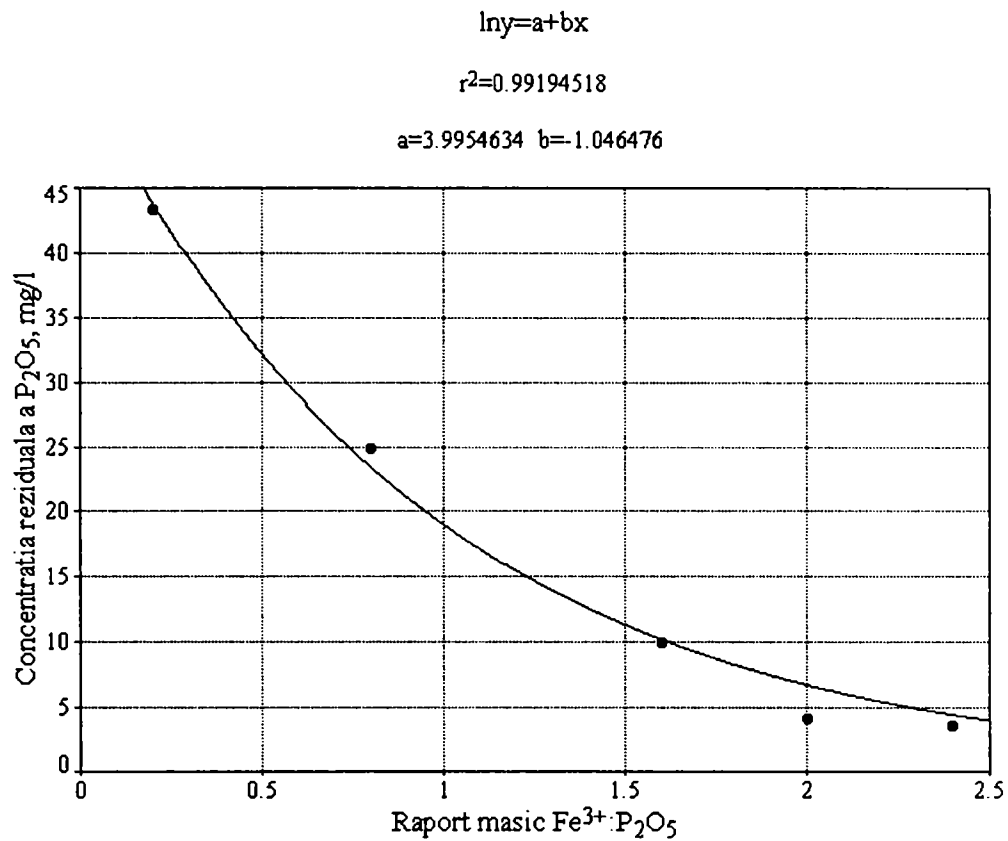


Figura 66. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Fe³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 50 mg/l

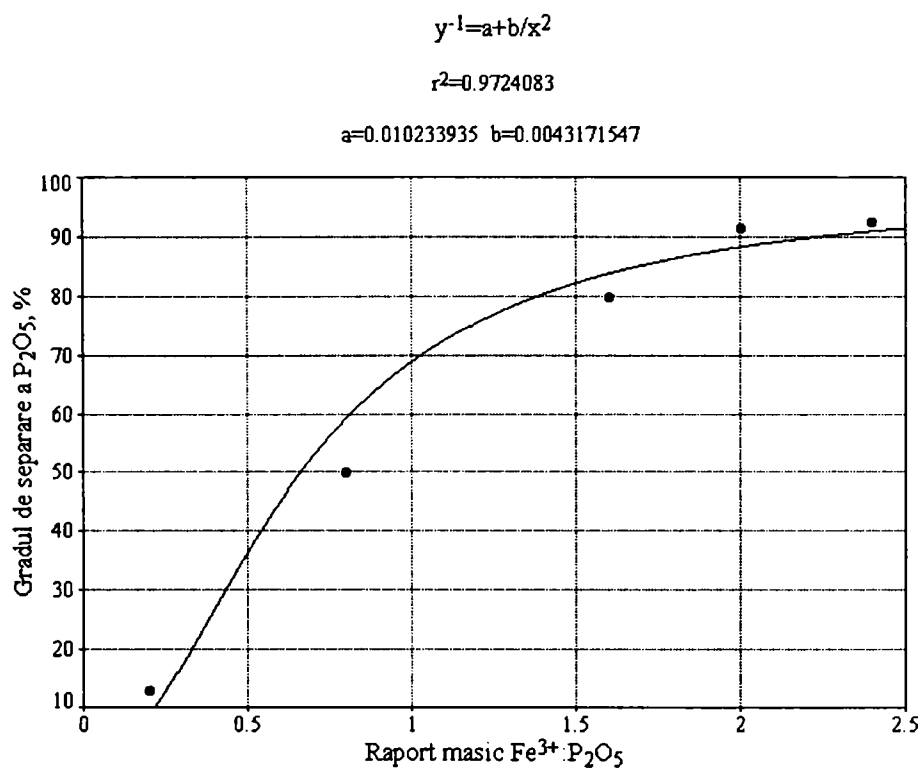


Figura 67. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Fe³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 50 mg/l

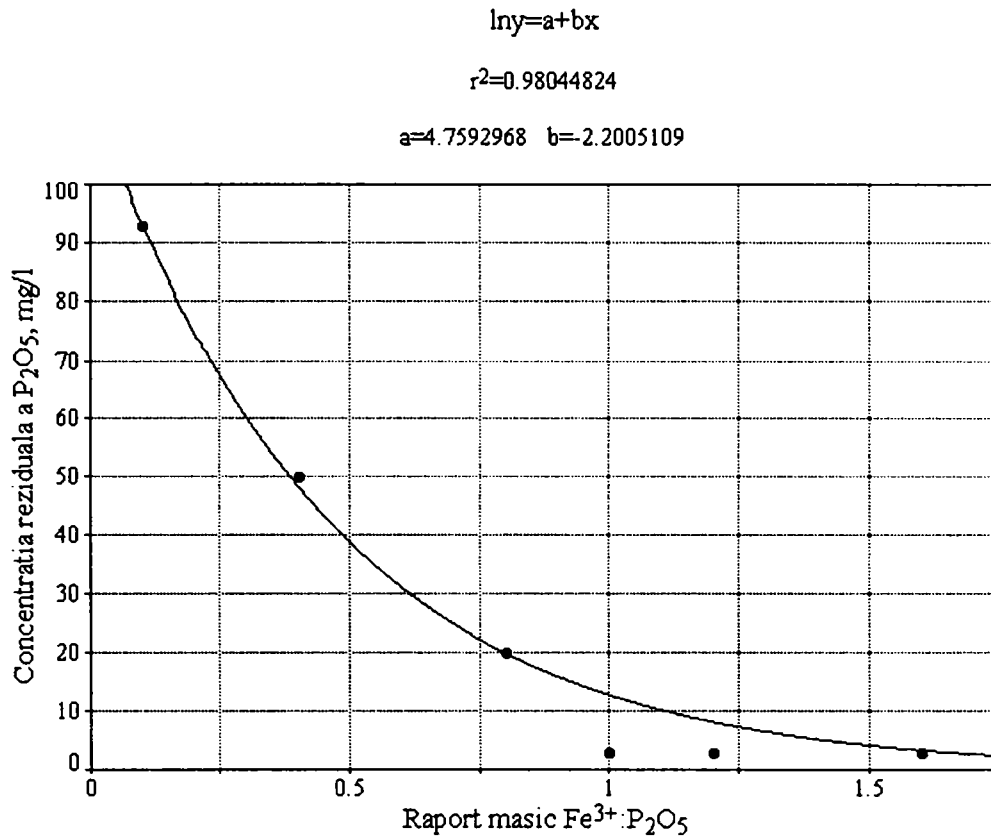


Figura 68. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de raportul masic Fe³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 100 mg/l

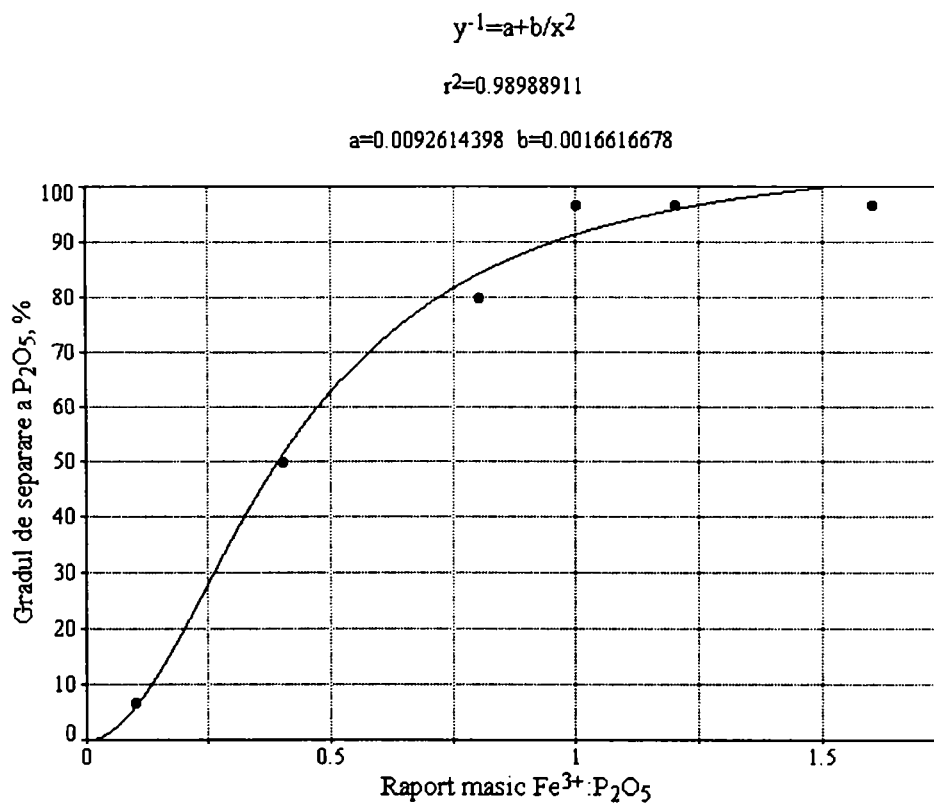


Figura 69. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de raportul masic Fe³⁺: P₂O₅, la o concentrație inițială a P₂O₅ de 100 mg/l

Din aceste date rezultă că, gradul de separare atinge valoarea maximă la raport masic $\text{Fe}^{3+}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1,5$ în cazul soluțiilor cu concentrații > 50 mg/l, respectiv la raport $\text{Fe}^{3+}:\text{P}_2\text{O}_5 > 2$, în cazul soluțiilor cu concentrație de 10 mg/l P_2O_5 .

De subliniat faptul că, în toate cazurile concentrația reziduală devine minimă la raport masic $\text{Fe}^{3+}:\text{P}_2\text{O}_5 > 2$, având valoarea $\approx 3-4$ mg/l.

-Clorura de calciu

Datele experimentale privind dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic și molar $\text{Ca}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_5$, la diferite concentrații ale P_2O_5 în ape sunt redate în tabelul 27 și figurile 70-75.

Tabelul 27. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic și molar $\text{Ca}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_5$, la diferite concentrații inițiale a P_2O_5 în apă, la $\text{pH} = 9,5-10$, la 25°C și neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Nr. probă	Raport $\text{Ca}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_5$		Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
	masic	molar		
10 mg P_2O_5 /l				
1	1,0	3,8	8,3	17,0
2	2,0	7,6	7,5	25,0
3	3,0	11,4	4,7	53,0
4	4,0	15,2	3,6	64,0
5	5,0	19,0	2,2	78,0
50 mg P_2O_5 /l				
1	0,2	0,8	42,5	15,0
2	0,8	3,0	35,0	30,0
3	1,2	4,6	22,3	55,4
4	1,6	6,1	11,6	76,8
5	2,0	7,6	6,2	87,6
100 mg P_2O_5 /l				
1	0,1	0,4	88	22
2	0,4	1,5	62	38
3	0,8	3,0	27	73
4	1,0	3,6	7	93
5	1,2	4,6	6	94
6	1,6	6,1	5	95

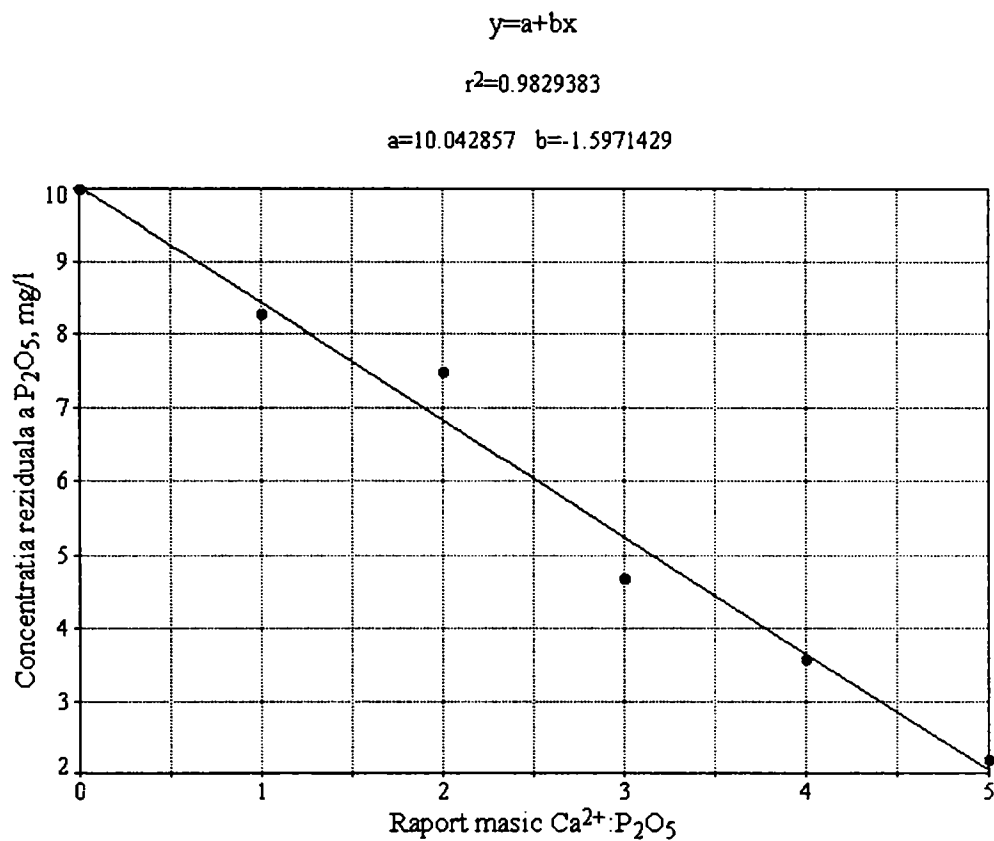


Figura 70. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic $Ca^{2+}: P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 10 mg/l

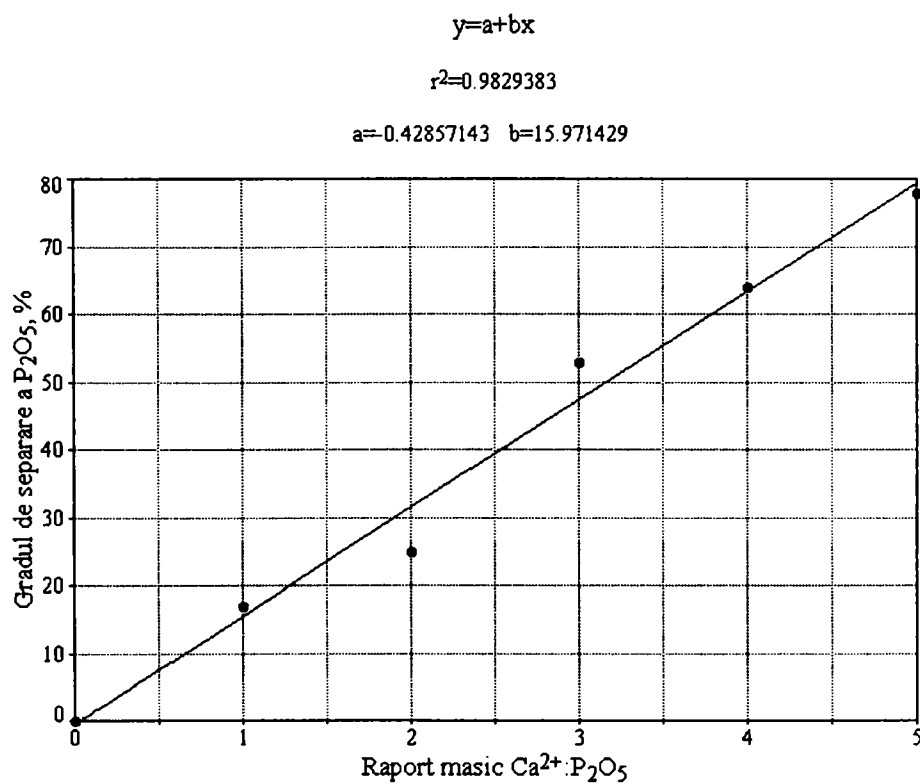


Figura 71. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic $Ca^{2+}: P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 10 mg/l

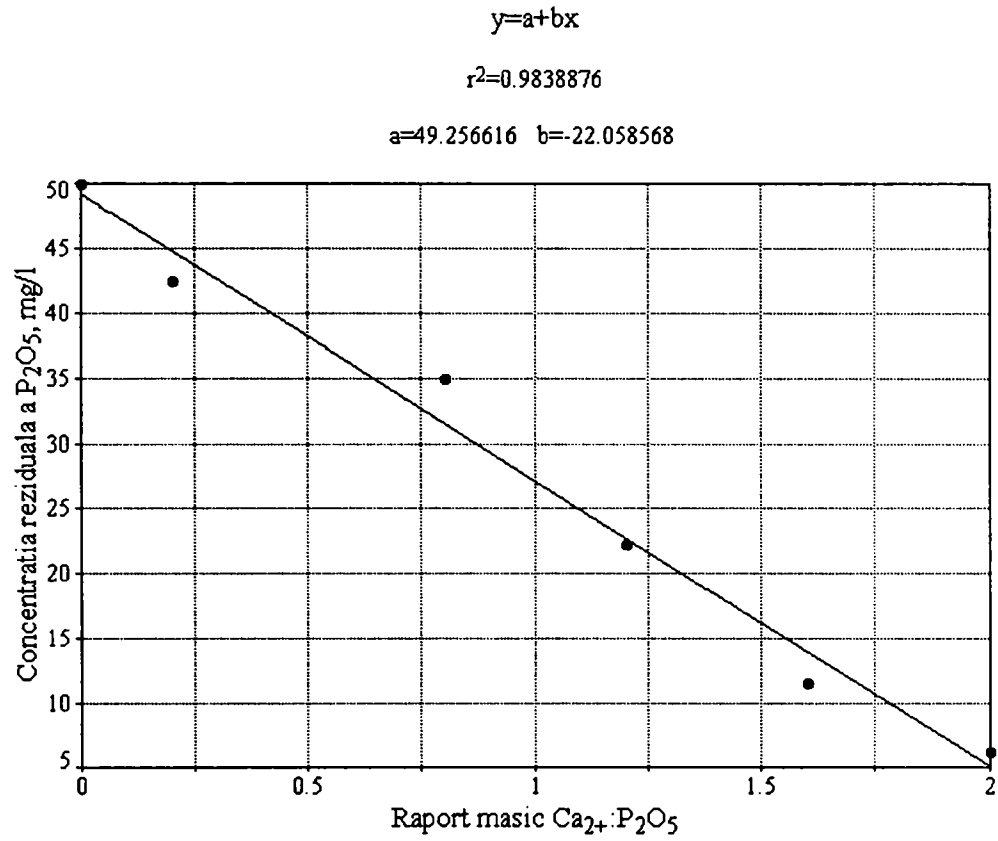


Figura 72. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic $Ca^{2+}: P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 50 mg/l

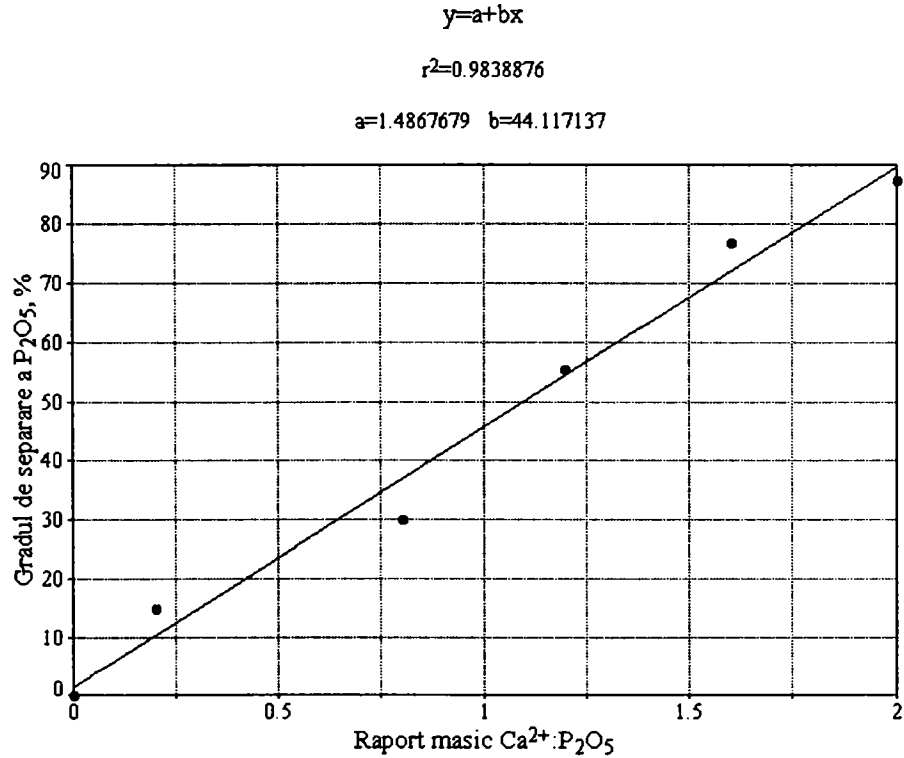


Figura 73. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic $Ca^{2+}: P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 50 mg/l

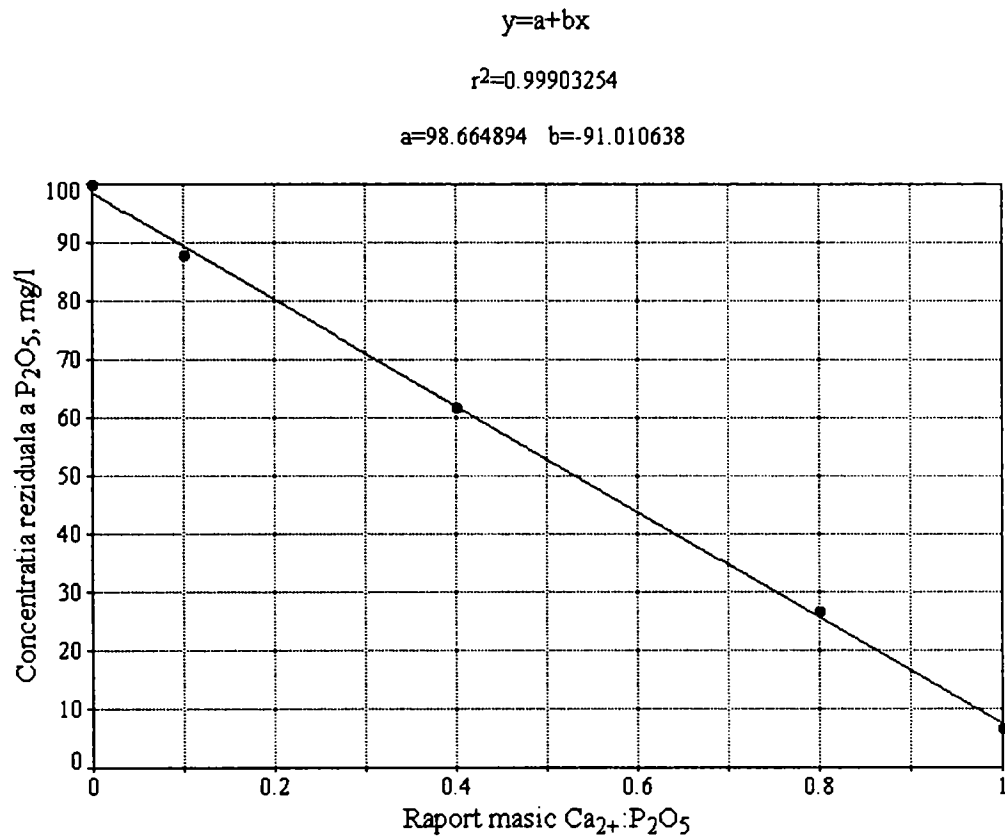


Figura 74. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic $Ca^{2+}:P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 100 mg/l

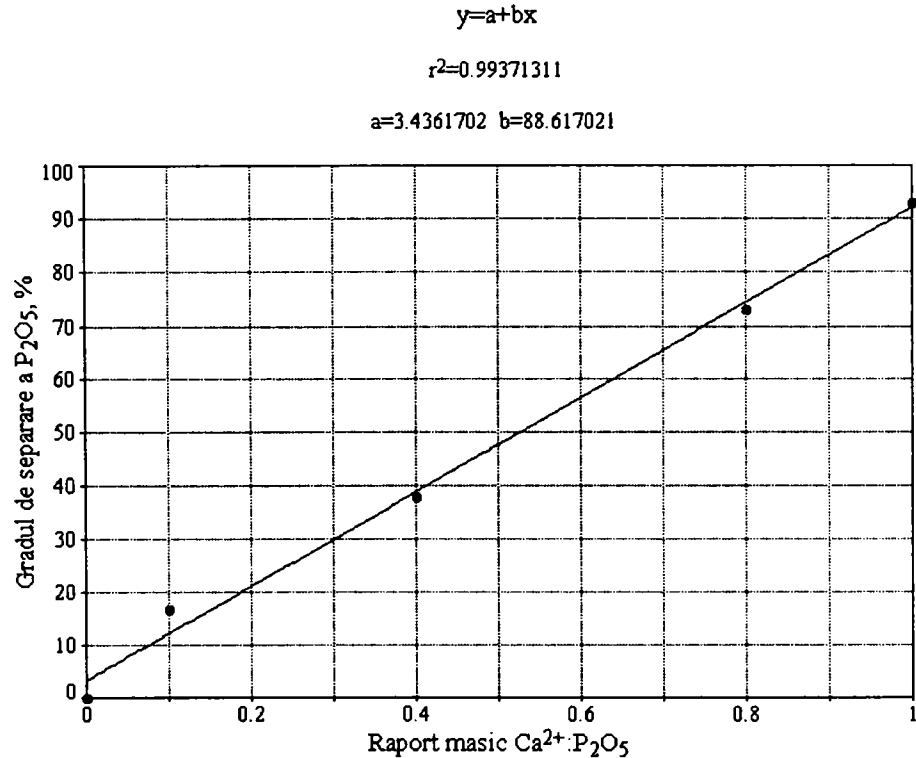


Figura 75. Dependența gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic $Ca^{2+}:P_2O_5$, la o concentrație inițială a P_2O_5 de 100 mg/l

Din aceste date rezultă că, gradul de separare atinge valoarea maximă la raport masic $\text{Ca}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_5 > 1$ în cazul soluțiilor cu concentrații de 100 mg/l respectiv la raport 2 în cazul soluțiilor cu concentrații 10 și 50 mg/l.

De subliniat faptul că, în toate cazurile concentrația reziduală devine minimă la raport masic $\text{Ca}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_5 > 2$, având valoarea $\approx 5-8$ mg/l.

d. Influența concentrației inițiale a P_2O_5 asupra gradului de separare

Cercetările de laborator privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat, respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de concentrația inițială a P_2O_5 din ape, la 25°C , utilizând diferiți agenți de coagulare sunt prezentate în tabelul 28.

Tabelul 28. Dependența gradului de separare a ionilor fosfat, respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de concentrația inițială a P_2O_5 , la o doză de agent de coagulare de 120 mg/l, pentru diferiți coagulanți

Nr. probă	Concentrația inițială P_2O_5 mg/l	Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, pH=6-7			
1	100	3,3	96,5
2	50	8,2	91,8
3	10	9,4	90,6
FeSO_4 , pH=8-8,5			
1	100	25,5	75,0
2	50	18,8	62,4
3	10	9,2	8,0
FeCl_3 , pH=6-7			
1	100	3,8	96,2
2	50	4,2	95,8
3	10	5,6	94,4
CaCl_2 , pH=9,5-10			
1	100	9,0	91,0
2	50	9,5	81,0
3	10	9,8	2,0

e. Influența naturii coagulantului asupra gradului de separare

Datele experimentale privind influența naturii coagulantului și a agentului de neutralizare asupra concentrației reziduale a fosfatului din apele studiate sunt prezentate în figurile 76 și 77.

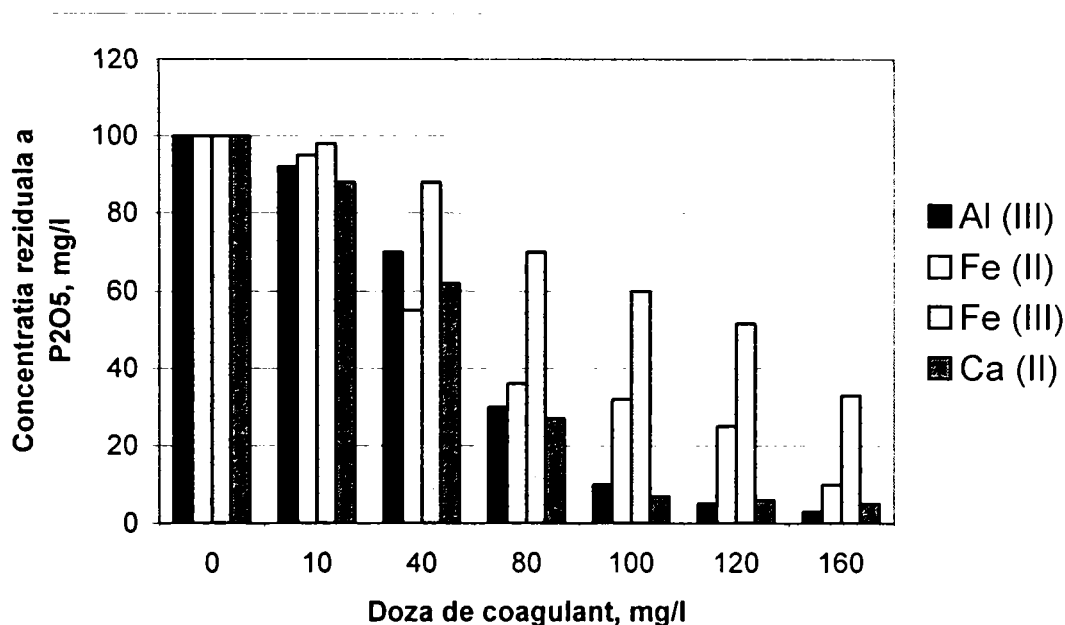


Figura 76 . Dependența concentrației reziduale a P₂O₅, de natura coagulantului, pentru o soluție cu un conținut de 100 mg P₂O₅/l, la pH optim, utilizând ca agent de neutralizare NaOH

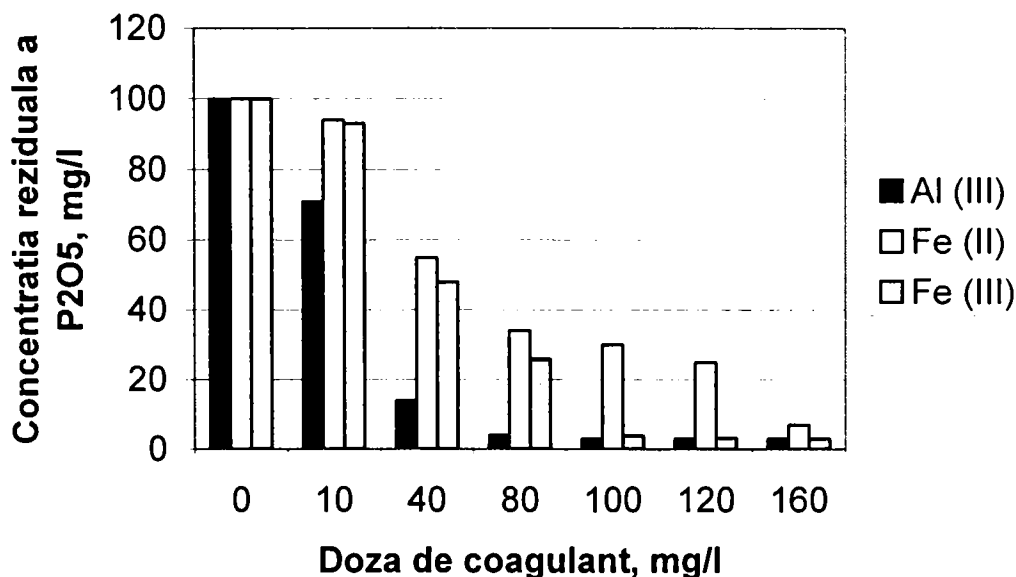


Figura 77 . Dependența concentrației reziduale a P₂O₅, de natura coagulantului, pentru o soluție cu un conținut de 100 mg P₂O₅/l, la pH optim, utilizând ca agent de neutralizare Ca(OH)₂

Concentrația reziduală a fosfatului depinde de natura agentului de precipitare pentru același neutralizant.

Concentrația minimă a fosfatului se atinge la diferite doze de coagulant, funcție de natura coagulantului și natura agentului de neutralizare.

Cel mai eficient agent de neutralizare este $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ionii de aluminiu determină cel mai înalt grad de separare a fosfatului la doze mai reduse - 100 mg/l în cazul neutralizantului NaOH, respectiv 80 mg/l în cazul $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ionii de fier sunt eficienți în cazul utilizării ca neutralizant a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (doză 100 mg/l).

VII. CERCETĂRI ASUPRA PROCESELOR DE ELIMINARE DIN APE REZIDUALE A IONULUI FOSFAT PRIN PRECIPITARE-COAGULARE

1. Generalități

În procesul de obținere a îngrășămintelor cu fosfor rezultă ape reziduale cu conținut de fosfați [89,232]. Eliminarea fosfaților din apele reziduale se impune ca o necesitate pentru protecția mediului.

În urma stabilirii unui clasament al industriilor consumatoare de compuși cu fosfor, industria îngrășămintelor ocupă primul loc în lume [230].

Îngrășămintele minerale utilizate în agricultură ajung în receptor prin intermediul apelor meteorice. Ele sunt periculoase în cazul receptorilor cu debit mic, având efecte dăunătoare asupra mediului înconjurător datorită procesului de eutrofizare.

Cele mai eficiente și fiabile procedee de eliminare a ionului fosfat sunt procesele fizico-chimice [225-227].

Pe baza acestor considerații, studiile de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime în procesul de eliminare a fosfaților din apele reziduale provenite de la fabricarea îngrășămintelor complexe prin precipitare-coagulare, utilizând ca agenți de precipitare-coagulare FeCl_3 și FeSO_4 , iar ca agent de neutralizare $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Studii privind compoziția chimică a apelor reziduale

a. Modul de lucru

Apele reziduale fără (I) și cu (II) conținut de suspensii din industria îngrășămintelor au fost analizate conform legii apelor nr. 107/1996 [233], având drept scop stabilirea condițiilor de calitate a apelor reziduale înainte de evacuarea lor în resursele de apă, precum și a valorilor limită admisibile ale principalilor indicatori de calitate ai acestor ape.

b. Compoziția chimică

Compoziția apelor reziduale industriale, utilizate în cercetări, s-a determinat conform metodelor standardizate (tabelul 29).

Tabelul 29. Compoziția apelor reziduale din industria îngrășămintelor și limitele de încărcare admise

Nr. crt.	Indicatorul de calitate	U.M.	Valori existente		Valorile admise [233,234]	Metoda de analiză standardizată
			I	II		
1	Temperatura	°C	20	20	30	-
2	Turbiditate	NTU	-	101		
3	Azotiți (NO_2^-)	mg/l	0,15	0,15	1,0	STAS 8900/2-71
4	Azotați (NO_3^-)	mg/l	330	330	25,0	STAS 8900/1-71
5	Azot amoniacal (NH_4^+)	mg/l	133	133	2,0	STAS 8883-70
6	Fosfați (PO_4^{3-})	mg/l	80	80	4,0	STAS 10064-75
7	Consum chimic de oxigen – metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr)	mg O_2 /l	61	61	70,0	STAS 6954-82
8	pH	Unit. pH	5,67	5,67	6,5-8,5	STAS 8619/3-90
9	Materii totale în suspensie (MTS)	mg/l	-	130	60,0	STAS 6953-81

Din aceste date rezultă că apele analizate au o compoziție chimică complexă, cu conținut ridicat în azot și fosfor, ceea ce favorizează apariția procesului de eutrofizare. Limitele admise de legislația în vigoare sunt mult depășite pentru compușii cu azot și fosfor.

3. Studii privind eliminarea ionului fosfat din ape reziduale fără suspensii

Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad maxim de separare respectiv o concentrație reziduală minimă a P_2O_5 și a fierului. În acest sens s-a studiat influența diferiților parametrii (raportul masic coagulant: P_2O_5 , doza de coagulant, pH-ul, natura agentului de precipitare-coagulare pentru diferite tipuri de coagulanți (FeCl_3 , FeSO_4) și agent de neutralizare $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

a. Modul de lucru

Pentru studiu s-a utilizat metoda „Jar test” prezentată anterior (Cap. VI, pag 50).

S-au determinat conținutul rezidual de P_2O_5 și de fier. Analiza P_2O_5 s-a făcut prin metoda cu vanadomolibdat, utilizând pentru determinări spectrofotometrul UV - VIS JASCO – V - 530, analiza fierului s-a efectuat prin spectrofotometrie de absorbție atomică SPECTRAA – 110 VARIAN, iar pH-ul s-a determinat cu un pH-metru tip DENVER 250.

b. Influența pH-ului asupra gradului de separare

Prin studiile de laborator s-a urmărit să se stabilească condițiile optime ale procesului, în vederea realizării unei concentrații reziduale minime în ioni fosfat și ioni de fier. În acest scop s-a studiat influența pH-ului asupra gradului de separare a ionilor fosfat din ape reziduale provenite din industria îngrășămintelor complexe.

- Clorură ferică [235]

Datele experimentale privind influența pH-ului asupra concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat și a concentrației reziduale a fierului din ape reziduale sunt prezentate în tabelul 30 și figurile 78-83.

Tabelul 30. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l de pH, la diferite doze de Fe^{3+} , la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)	Fe^{3+} rez.
150 mg Fe^{3+}/l				
1	3,2	35	56,25	1
2	3,5	34	57,5	0,5
3	4,5	28,5	64,4	0,36
4	6,2	25	68,75	0,3
5	6,9	21	73,75	0,1
6	8	13	83,75	0,1
7	10	9	88,75	0,1
8	10,5	7	91,25	0,1
9	11,15	2	97,5	0,1
10	11,45	1	98,75	0,1
100 mg Fe^{3+}/l				
1	3,6	54	32,5	1
2	4,6	48	40	0,5
3	6,8	39	51,25	0,3
4	7,6	32	60	0,15
5	8,7	22	72,5	0,1
6	9,3	14	82,5	0,1
7	9,9	8,5	89,38	0,1
8	10,1	8	90	0,1
9	10,75	2	97,5	0,1
10	11,47	1,5	98,12	0,1
11	11,66	1	98,75	0,1
50 mg Fe^{3+}/l				
1	5,6	61	23,75	1
2	6,9	48	40	0,5
3	7,8	44	45	0,3
4	8,5	34	57,5	0,15
5	9,3	20	75	0,1
6	9,5	14	82,5	0,1
7	10,1	8	90	0,1
8	10,4	7	91,25	0,1
9	10,8	2,5	96,87	0,1
10	11,6	2	97,5	0,1
11	11,8	1	98,75	0,1

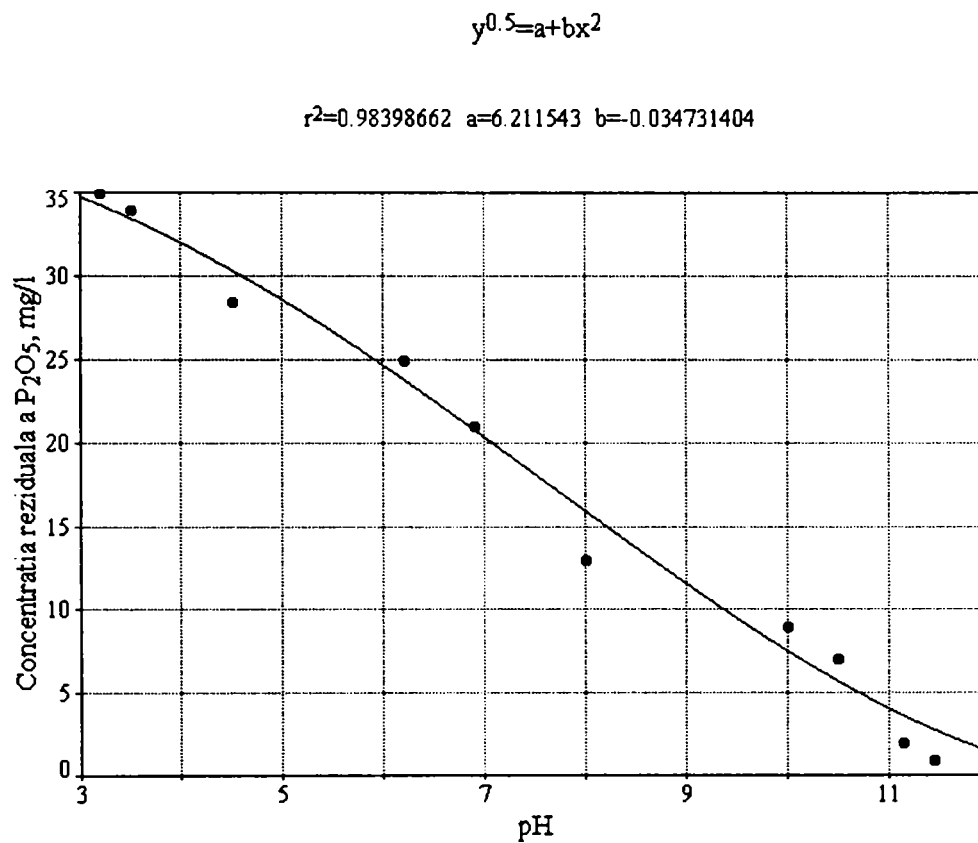


Figura 78. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a FeCl₃ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

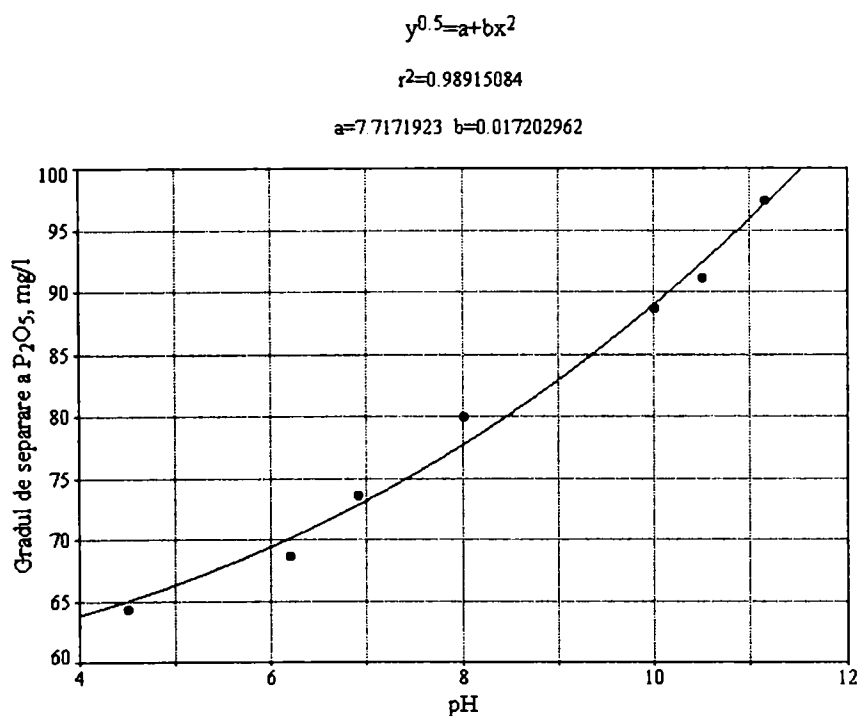


Figura 79. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

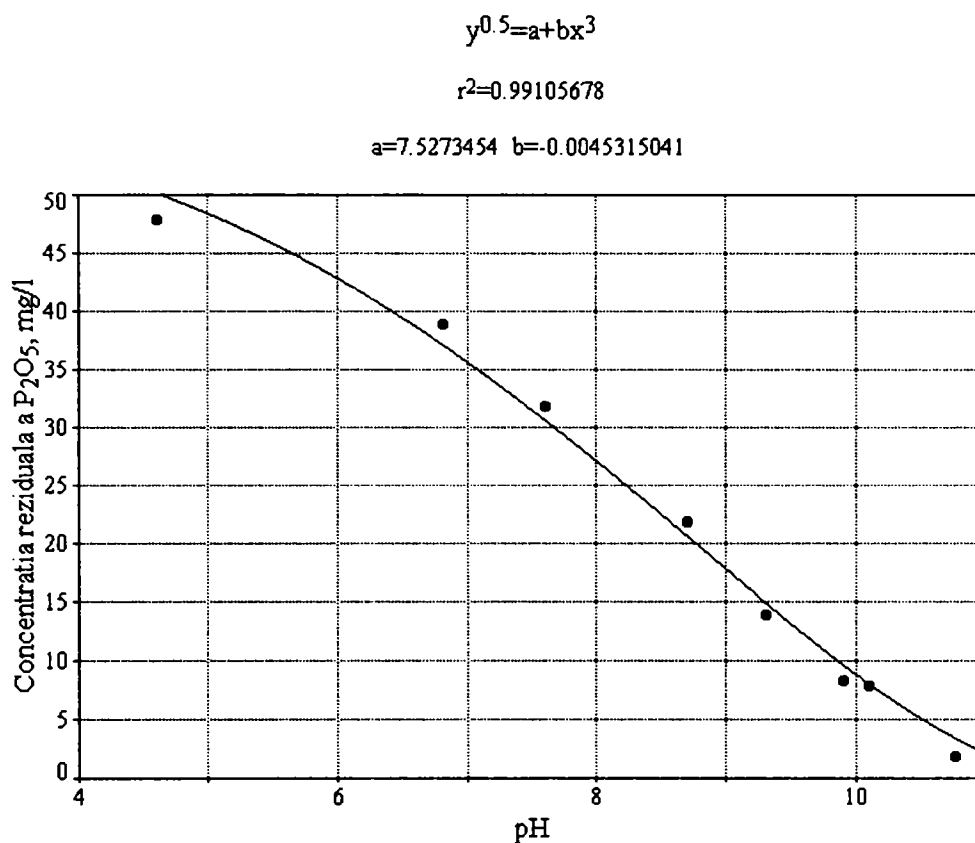


Figura 80. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

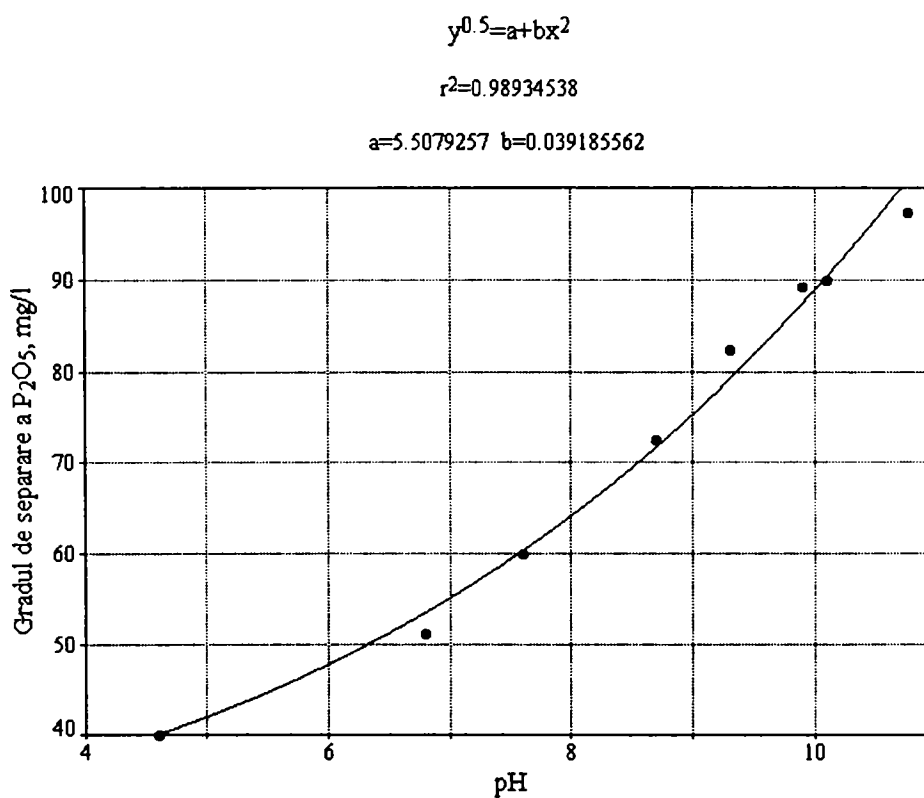


Figura 81. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

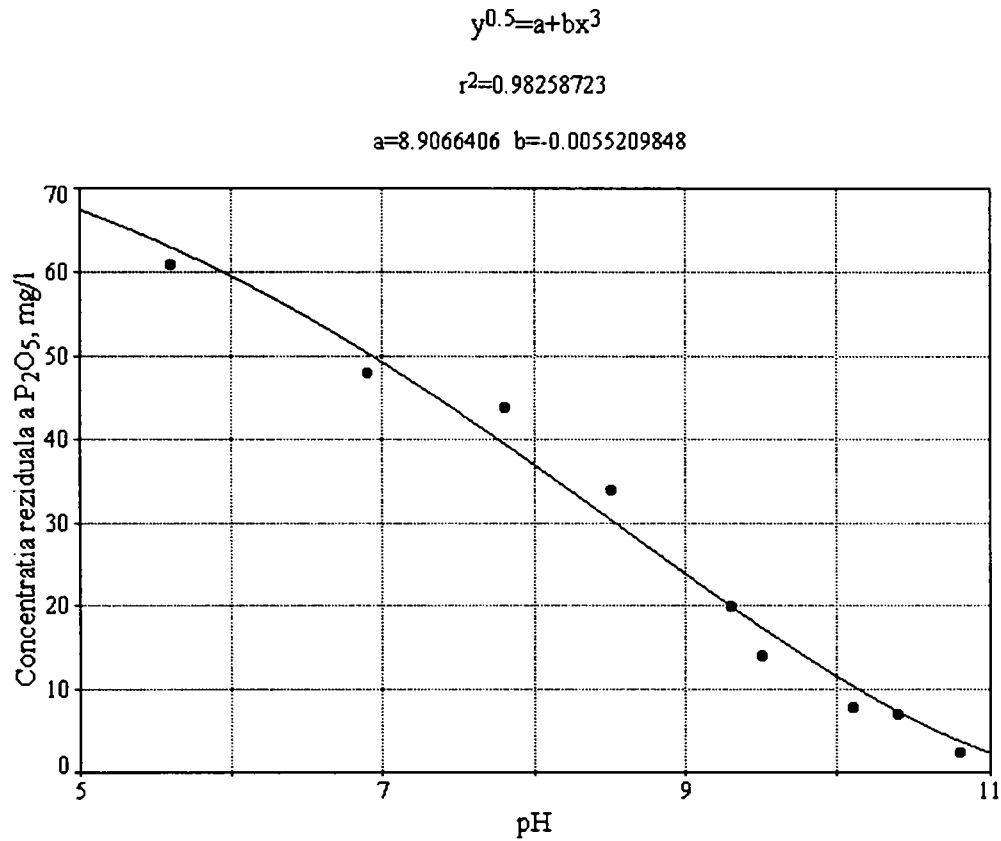


Figura 82. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

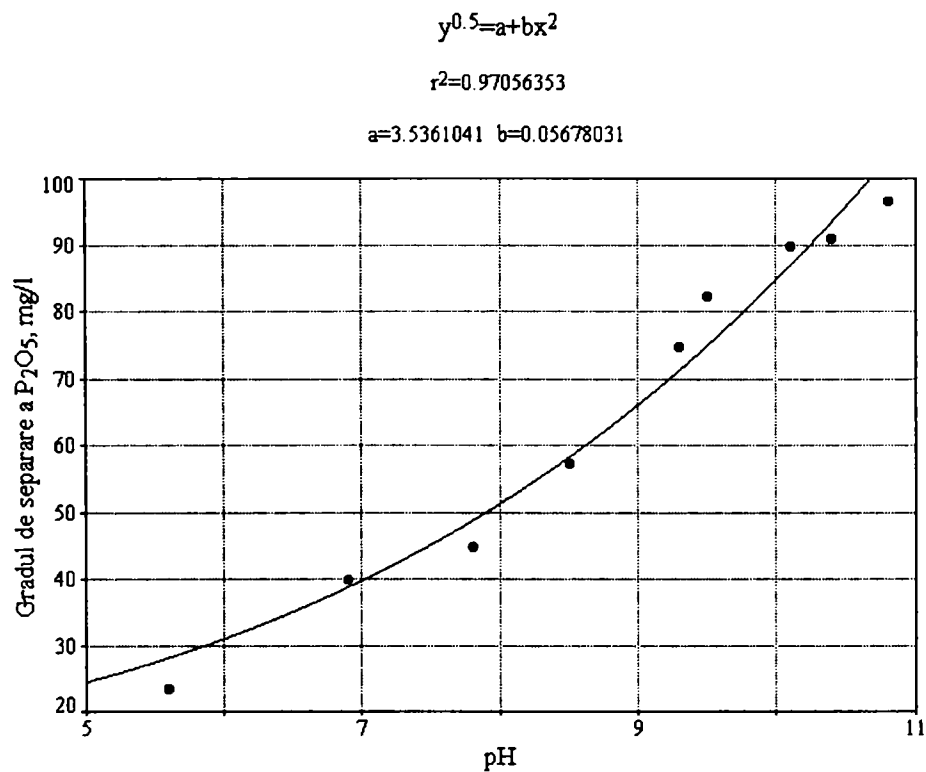


Figura 83. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

Datele experimentale arată că, odată cu creșterea pH-ului scade concentrația reziduală a P_2O_5 . La pH~11, concentrația reziduală a P_2O_5 scade sub 3 mg/l, iar concentrația reziduală de fier este minimă (~0,1 mg/l) la pH>7.

- Sulfat feros [235]

Datele experimentale privind influența pH-ului asupra concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat și a concentrației reziduale a fierului din ape reziduale sunt prezentate în tabelul 31 și figurile 84-89.

Tabelul 31. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de pH la diferite doze de Fe^{2+} , la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)	Fe^{n+} rez. (mg/l)
150 mg Fe^{2+}/l				
1	4,6	43	46,25	100
2	5	35	56,25	50
3	5,5	26,6	73,4	25
4	6	17	78,75	20
5	6,3	14	86	15
6	6,4	13,8	86,2	5
7	7,8	10,8	89,2	3
8	8,5	8,8	91,2	1
100 mg Fe^{2+}/l				
1	4,4	55	31,25	50
2	5,3	42	47,5	25
3	6	26	67,5	12,5
4	6,4	13	83,75	7,5
5	6,8	12,3	87,7	5
6	7,2	10	90	3
7	9,1	8	92	1
8	9,5	3,5	95,62	0,5
50 mg Fe^{2+}/l				
1	6	62	22,5	50
2	6,4	40	50	25
3	6,7	25	68,75	12,5
4	7,4	13	83,75	7,5
5	8	9	88,75	5
6	9,2	7	91,25	3
7	9,8	5	93,75	1
8	10	3	96,25	0,5

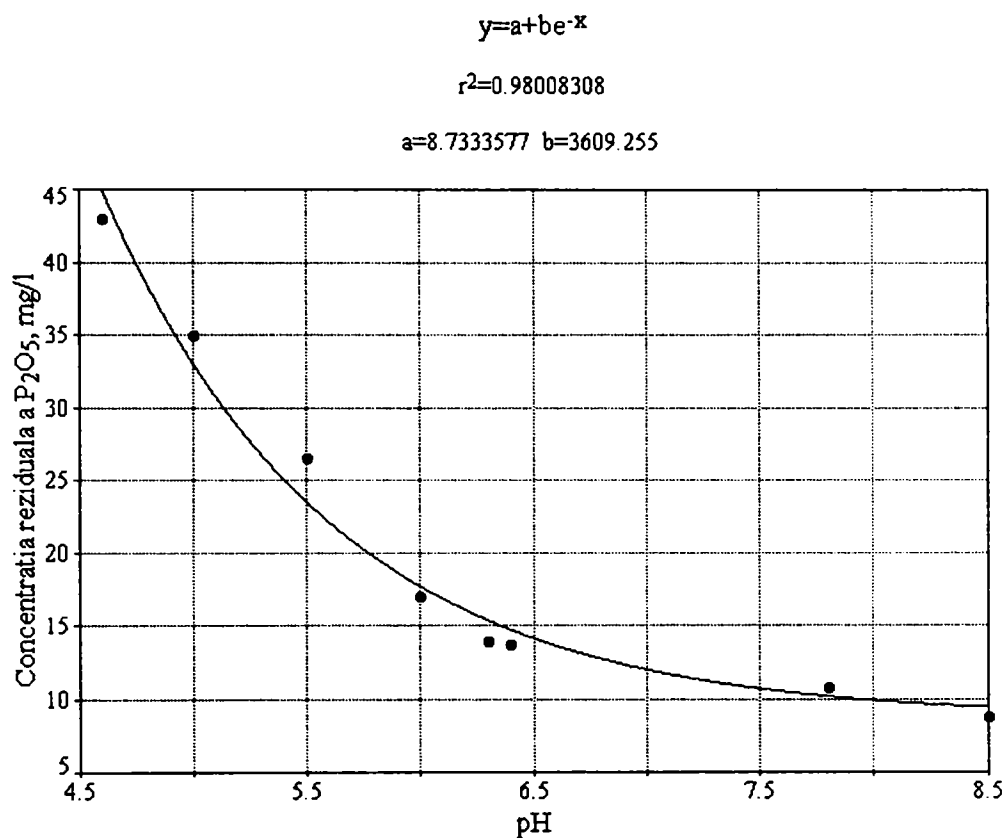


Figura 84. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

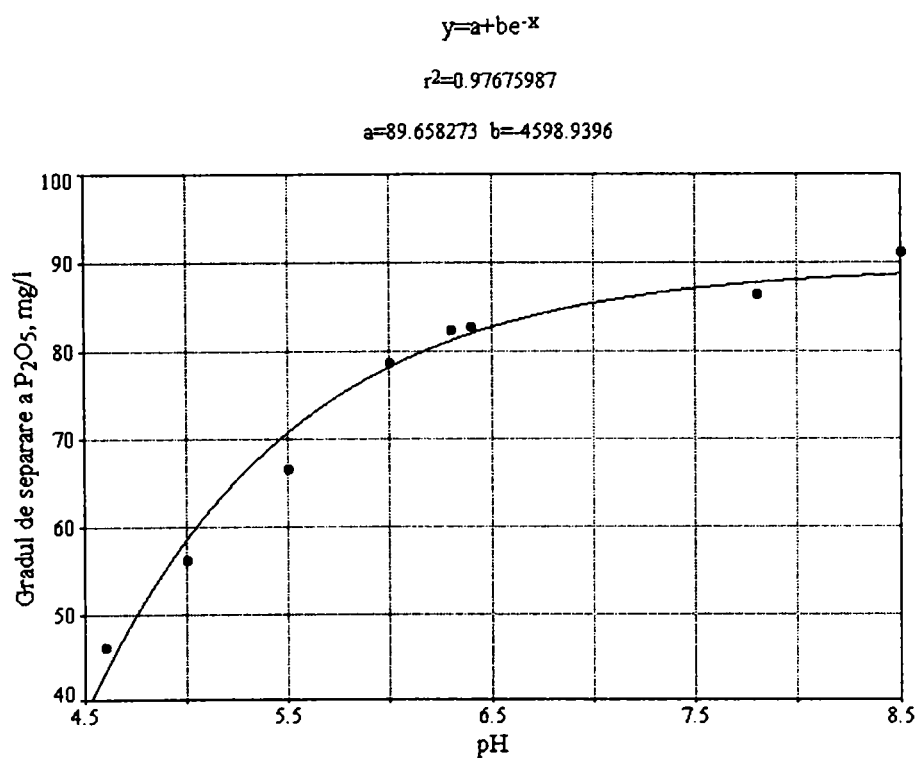


Figura 85. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

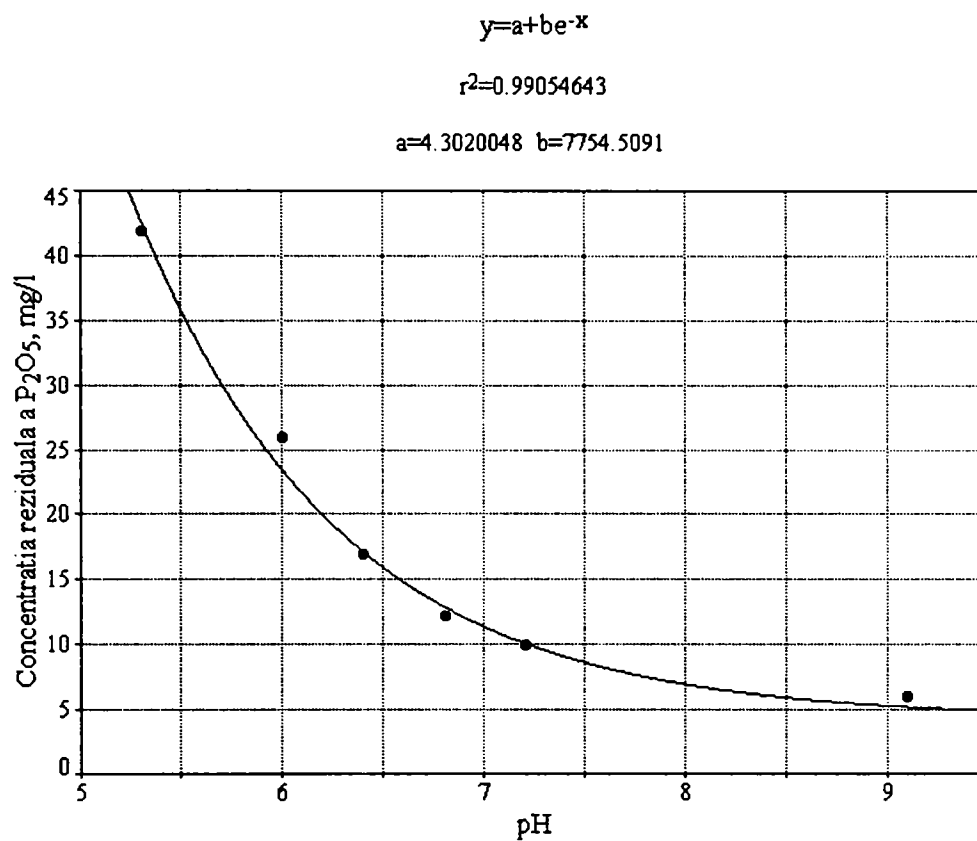


Figura 86. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

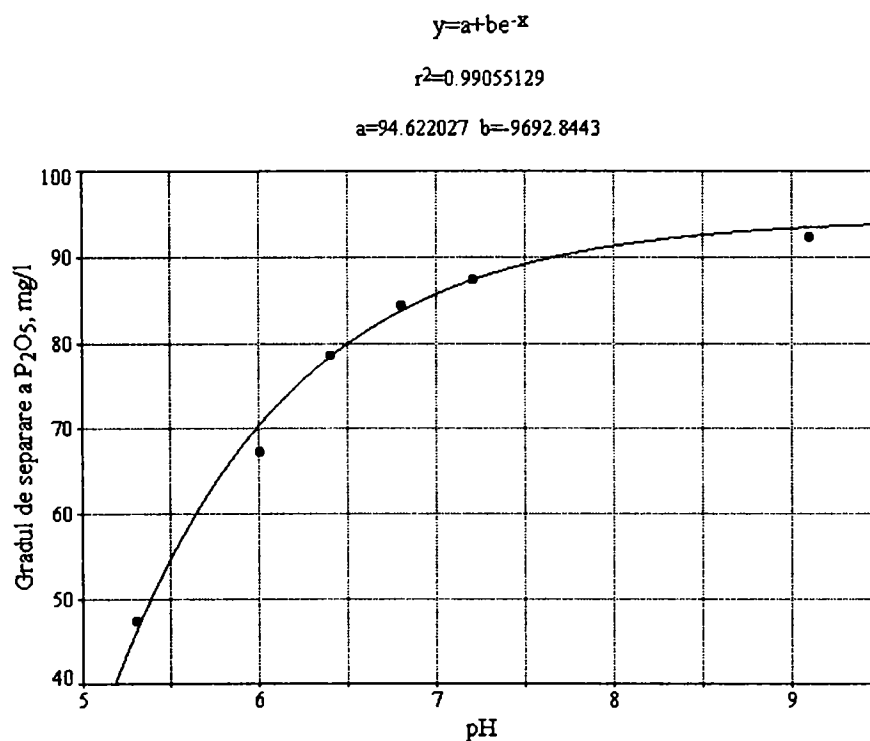


Figura 87. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

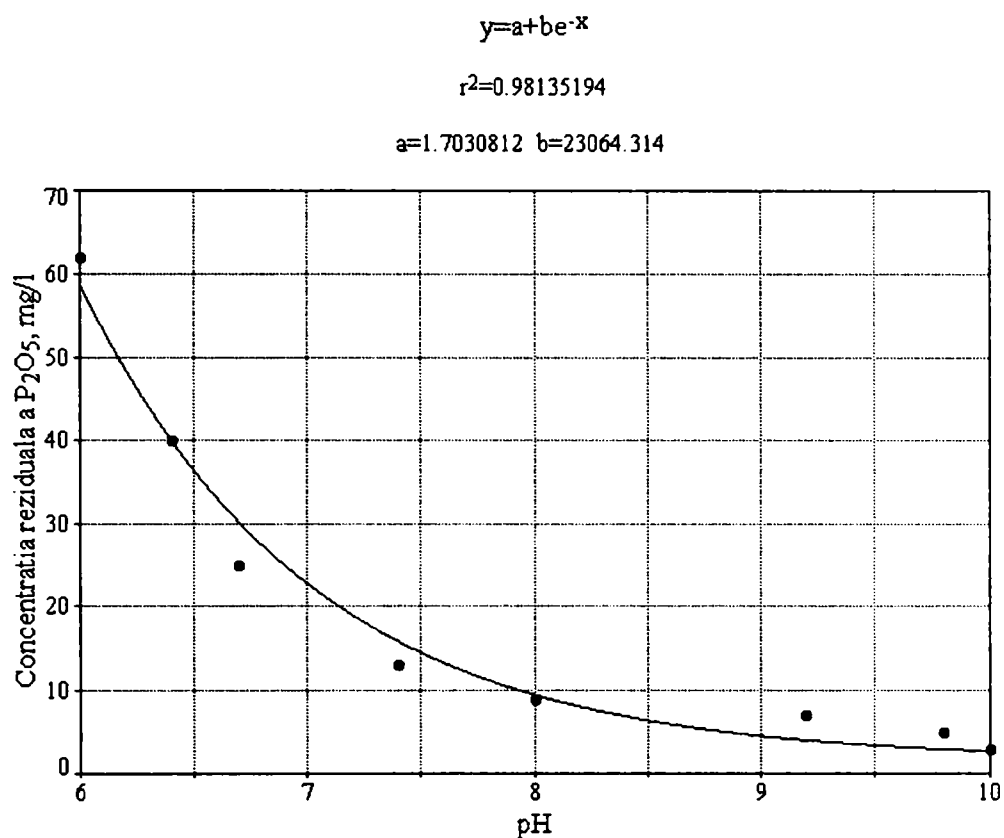


Figura 88. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

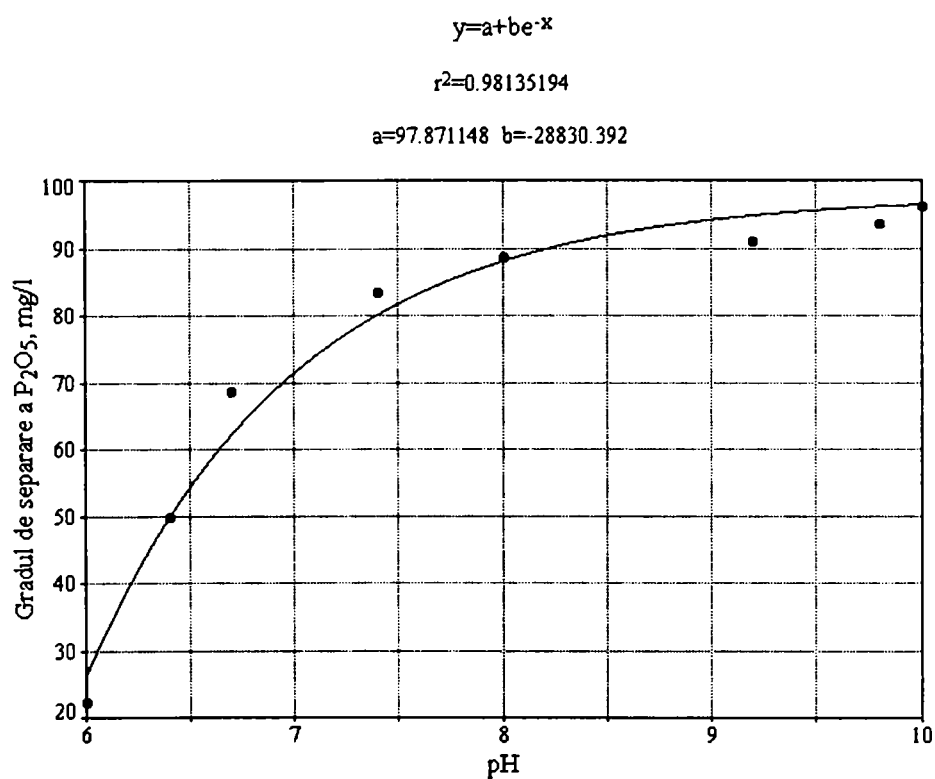


Figura 89. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

Din aceste date experimentale rezultă că, odată cu creșterea pH-ului sistemului concentrația reziduală a P_2O_5 se micșorează, tinzând către o valoare constantă, la $pH > 8$.

Valoarea minimă depinde de doza de $FeSO_4$ și este cu atât mai mică, cu cât doza de $FeSO_4$ este mai mare. Concentrația minimă de P_2O_5 atinsă la $pH > 8$ este sub 8 mg/l P_2O_5 . La $pH > 10$ concentrația reziduală a P_2O_5 scade sub 3 mg/l. Concentrația reziduală a fierului din sistem scade odată cu creșterea pH-ului, tinzând către o valoare minimă (sub 1mg/l, la $pH > 9$).

- Hidroxid de calciu

Datele experimentale privind influența pH-ului asupra concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat și a concentrației reziduale a calciului din apa reziduală I sunt prezentate în tabelul 32 și figurile 90 și 91.

Tabelul 32. Dependenta gradului de separare, respective a concentrației reziduale a P_2O_5 din apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de pH, la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)	Ca^{n+} rez., (mg/l)
1	8,7	42	47,5	2,1
2	9,5	22	72,5	6,9
3	10	9	88,75	8,7
4	10,4	6,5	91,2	15
5	10,8	5	93,75	15,4
6	11,4	3	96,25	23,1

$$y = a + be^{-x}$$

$$r^2 = 0.98548274$$

$$a = -0.4720154 \quad b = 258931.34$$

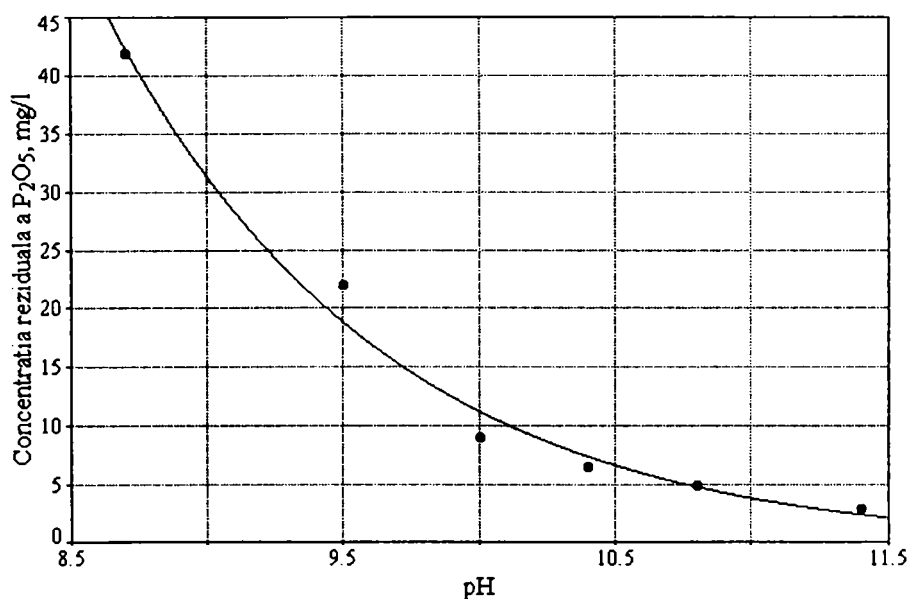


Figura 90. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH

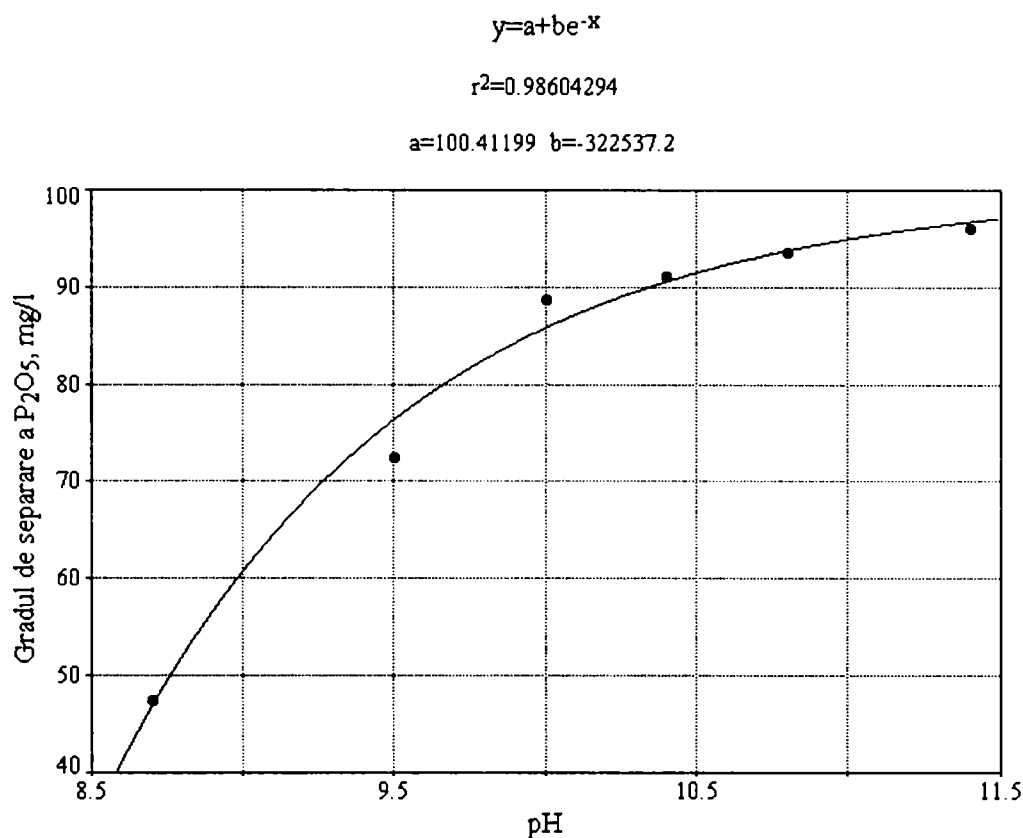


Figura 91. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH

Din aceste date experimentale se observă că, odată cu creșterea pH-ului, concentrația reziduală a fosforului scade brusc, tinzând spre o valoare constantă, la pH>11 (concentrația minimă 3 mg/l).

Concentrația reziduală de Ca²⁺ crește continuu odată cu creșterea pH-ului. pH-ul optim al procesului se consideră pH>10.

c. Influența dozei de coagulant asupra gradului de separare

- Clorură ferică [235]

Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat din apa reziduală I de doza de FeCl₃, este prezentată în tabelul 33.

Tabelul 33. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P₂O₅ din apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P₂O₅/l de doza de FeCl₃, la pH=8, la 25°C, neutralizant Ca(OH)₂

Nr.probă	Doza de coagulant, Fe ³⁺ (mg/l)	Conținut rezidual P ₂ O ₅ , (mg/l)	Grad de separare P ₂ O ₅ , (%)
1	0	80	0
2	50	48	40,00
3	100	27	66,25
4	150	13	83,75

Din aceste date rezultă că odată cu creșterea dozei de FeCl_3 , concentrația reziduală a fosforului scade. Gradul de separare a P_2O_5 este nesatisfăcător datorită concentrației reziduale mari a P_2O_5 .

- Sulfat feros [235]

Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat din apa reziduală I de doza de FeSO_4 este prezentată în tabelul 34.

Tabelul 34. Dependența gradului de separare, respective a concentrației reziduale a P_2O_5 din apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de doza de FeSO_4 , la 25°C, neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la pH~7,5

Nr.probă	Doza de coagulant, Fe^{2+} (mg/l)	Conținut rezidual P_2O_5 , (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
1	0	80	0
2	50	13	83,8
3	100	10	89,2
4	150	10	91,2

Din aceste date se observă că, odată cu creșterea dozei de FeSO_4 , concentrația reziduală a P_2O_5 scade brusc, tinzând către o valoare constantă.

Astfel, se poate spune că, la o doză de FeSO_4 de 100 mg/l se atinge o concentrație reziduală P_2O_5 de 10 mg/l.

În concluzie, FeSO_4 este mai eficient decât FeCl_3 în procesul de separare a ionilor fosfat din ape reziduale.

- Hidroxid de calciu

Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat din ape reziduale I de doza de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este prezentată în tabelul 35.

Tabelul 35. Dependența gradului de separare, respective a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de doza de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la 25°C

Nr.probă	Doza de coagulant, Ca^{2+} [mg/l]	Conținutul rezidual de P_2O_5 , [mg/l]	Gradul de separare a P_2O_5 , [%]
1	40	42	47,5
2	50	38	52,5
3	80	22	72,5
4	100	15	81,25
5	120	9	88,75
6	150	8	90,00
7	160	6,5	91,88
8	200	5	93,75
9	240	3	96,25

Din aceste date experimentale se observă că, odată cu creșterea dozei de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentrația reziduală a P_2O_5 scade brusc, tinzând către o valoare minimă (3 mg/l).

d. Influența raportului masic și molar coagulant : P_2O_5 asupra gradului de separare

Cercetările de laborator privind dependența gradului de separare a ionilor fosfat, respectiv a concentrației reziduale a ionilor fosfat de raportul masic și molar agent de coagulare: P_2O_5 sunt redate în tabelul 36.

Tabelul 36. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a P_2O_5 de raportul masic și molar coagulant: P_2O_5 , pentru o soluție cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l, la, 25°C și pH optim

Nr. probă	Raport $M^{n+}:\text{P}_2\text{O}_5$		Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
	masic	molar		
FeCl_3 , pH=8				
1	0,63	1,58	48,0	52,0
2	1,25	3,16	27,0	66,25
3	1,88	4,75	13,0	83,75
FeSO_4 , pH=8-8,5				
1	0,63	1,58	13,0	83,75
2	1,25	3,16	10,0	87,5
3	1,88	4,75	10,0	87,5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH=9,5-10				
1	0,63	2,22	22,0	88,0
2	1,25	4,44	9,0	91,0
3	1,88	6,66	6,5	93,5

e. Influența naturii coagulantului asupra gradului de separare

Datele experimentale privind influența naturii coagulantului și a agentului de neutralizare asupra concentrației reziduale a fosfatului din apa reziduală I sunt prezentate în figura 92.

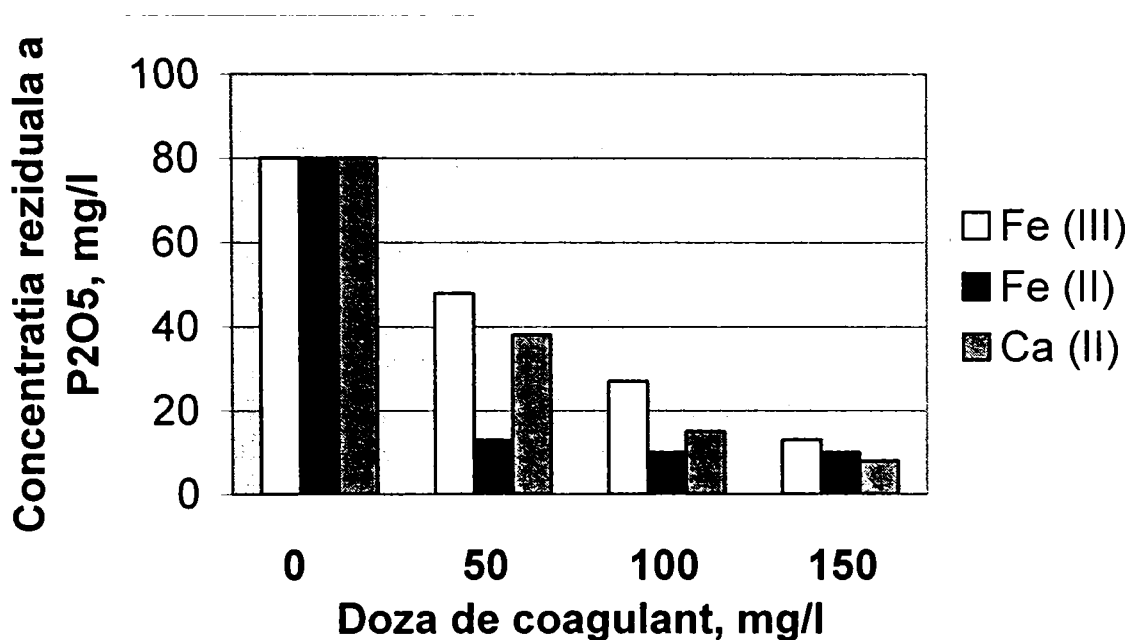


Figura 92. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de natura coagulantului, pentru o apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l , utilizând ca agent de neutralizare $Ca(OH)_2$

Concentrația reziduală a fosfatului depinde de natura agentului de precipitare pentru același neutralizant.

Concentrația minimă a fosfatului se atinge la diferite doze de coagulant, funcție de natura agentului de precipitare-coagulare.

Ionii de fier (II) determină cel mai înalt grad de separare a fosfatului la doze mai reduse (50 mg/l).

4. Studii privind eliminarea ionului fosfat din ape reziduale cu conținut de suspensii

Prin studiile de laborator s-a urmărit să se stabilească condițiile optime ale procesului, în vederea realizării unei concentrații reziduale minime în ioni fosfat.

a. Influența pH-ului asupra gradului de separare

Studiile de laborator au urmărit influența pH-ului asupra gradului de separare a P_2O_5 și a concentrației reziduale a P_2O_5 și fier pentru agenții de precipitare – coagulare.

S-a studiat influența pH-ului asupra gradului de separare și a concentrației reziduale a ionilor fosfat din ape reziduale cu conținut de suspensii (II), pentru fiecare tip de coagulant.

- Clorura ferică [229]

Datele experimentale privind influența pH-ului sistemului asupra gradului de separare și a concentrației reziduale a ionilor fosfat, și a fierului sunt prezentate în tabelul 37 și figurile 93-98.

Tabelul 37. Dependenta gradului de separare respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apă reziduală (II), cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de pH, la diferite doze de Fe^{3+} , la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. Probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)	Fe^{3+} rez. (mg/l)
150 mg Fe^{3+}/l,				
1	4,5	758	27,5	0,5
2	6,3	44	45	0,4
3	7,3	35	56	0,35
4	7,9	30	62,5	0,3
5	8,9	17	75,8	0,25
6	9,5	16	80	0,21
7	10,65	2,5	96,9	0,1
100 mg Fe^{3+}/l				
1	5,0	77	3,75	0,5
2	6,0	68	15	0,3
3	7,2	52	35	0,2
4	8,3	38	52,5	0,15
5	9,1	23	71,2	0,1
6	9,5	14	82,5	0,1
7	10,4	3,5	95,6	0,1
50 mg Fe^{3+}/l				
1	7,2	69	13,75	0,1
2	7,8	62	22,5	0,1
3	8,6	48	40	0,1
4	9,2	28	52	0,1
5	9,5	20	75	0,1
6	9,8	13	83,8	0,1
7	10,6	2,5	96,9	0,1

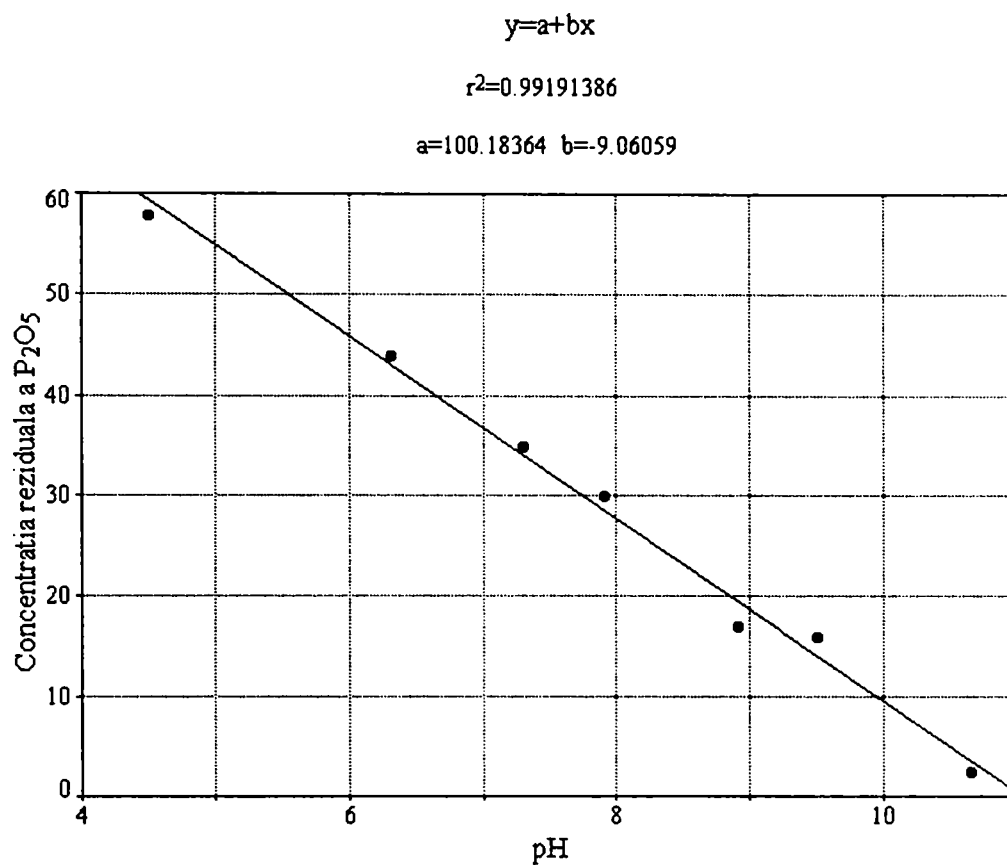


Figura 93. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

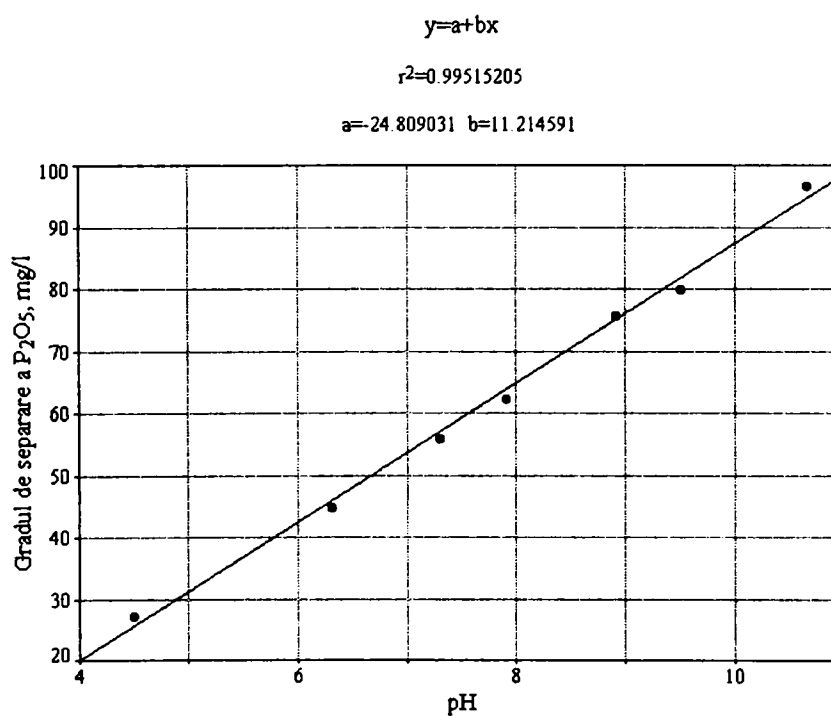


Figura 94. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

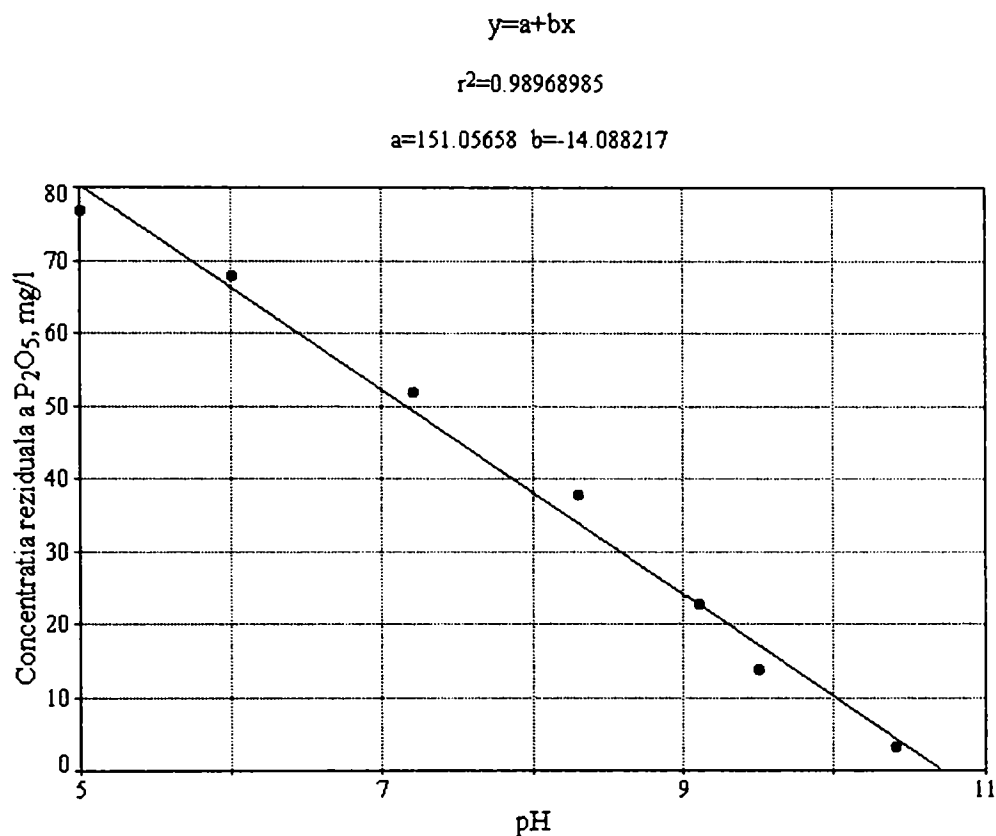


Figura 95. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

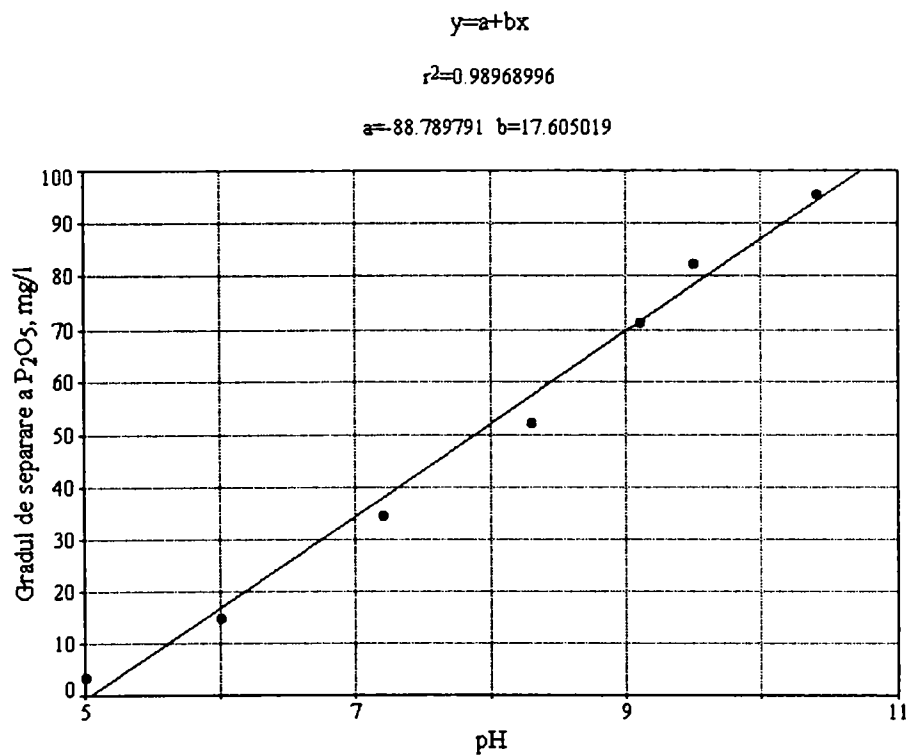


Figura 96. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

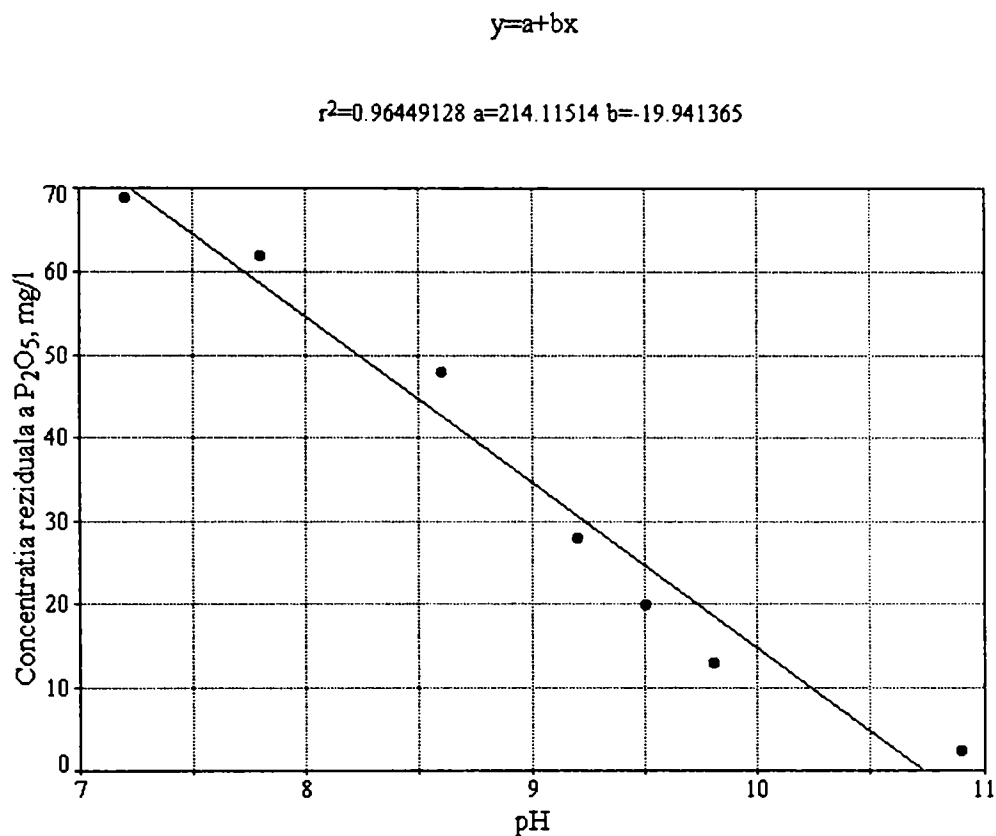


Figura 97. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

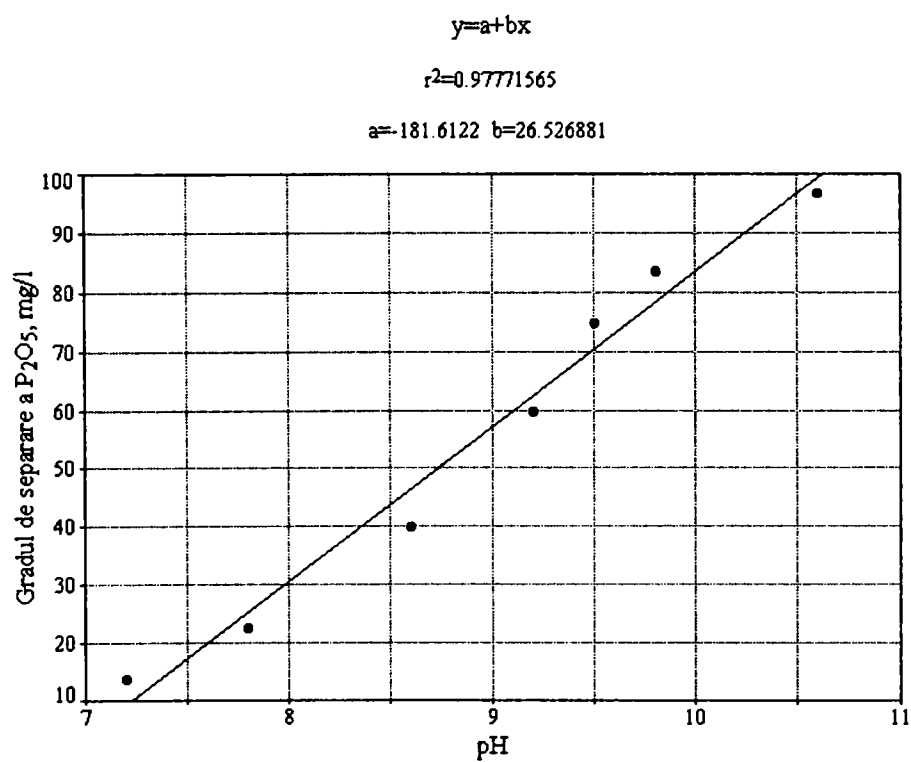


Figura 98. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe³⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

Datele experimentale arată că, odată cu creșterea pH-ului scade concentrația reziduală a P_2O_5 . La $pH > 10$ se atinge concentrația minimă a P_2O_5 (2-3 mg/l), respectiv a fierului ($\sim 0,1$ mg/l).

- *Sulfat feros* [229]

Datele experimentale privind influența pH-ului sistemului asupra concentrației reziduale a ionilor fosfat, respectiv a gradului de separare și a concentrației reziduale a fierului sunt prezentate în tabelul 38 și figurile 99-104.

Tabelul 38. Dependentă gradului de separare respective a concentrației reziduale a P_2O_5 din apă reziduală (II), cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de pH la diferite doze de Fe^{2+} , la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr. probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)	Fe^{n+} rez. (mg/l)
150 mg Fe^{2+}/l				
1	4,6	70	12,5	100
2	5,2	50	37,5	75
3	5,7	34	57,5	45
4	5,9	18	77,5	25
5	6,1	7	91,25	7,5
6	6,5	6	92,5	5
7	7	5	93,75	2,5
8	7,5	4	95	1,25
9	8	3	96,25	1
100 mg Fe^{2+}/l				
1	5,4	76	7,5	100
2	5,8	57	28,75	50
3	6,2	36	55	25
4	6,6	25	68,75	12,5
5	6,9	8	91,25	7,5
6	7,3	7	91,5	5
7	7,5	5	93,75	3
8	8	4	95	2,5
9	8,5	3	96	1
50 mg Fe^{2+}/l				
1	6,1	78	2,5	25
2	6,4	63	8,75	12,5
3	6,9	38	52,5	7,5
4	7,9	30	62,5	5
5	9	9	88,75	2,5
6	9,5	8	90	1

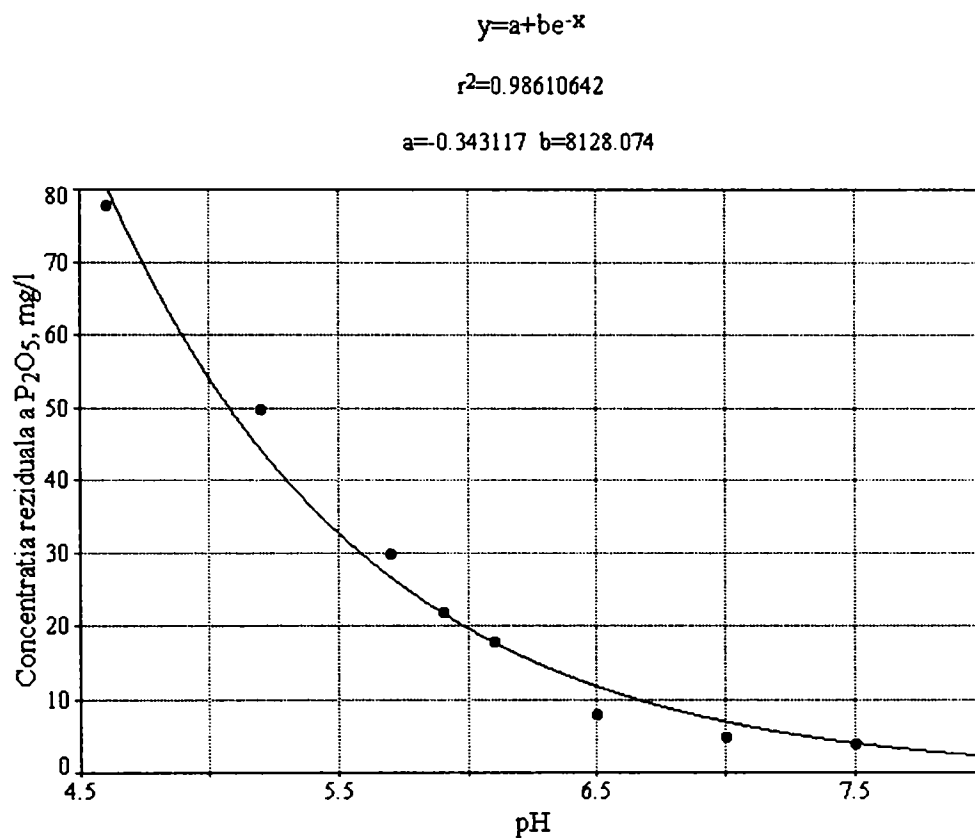


Figura 99. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

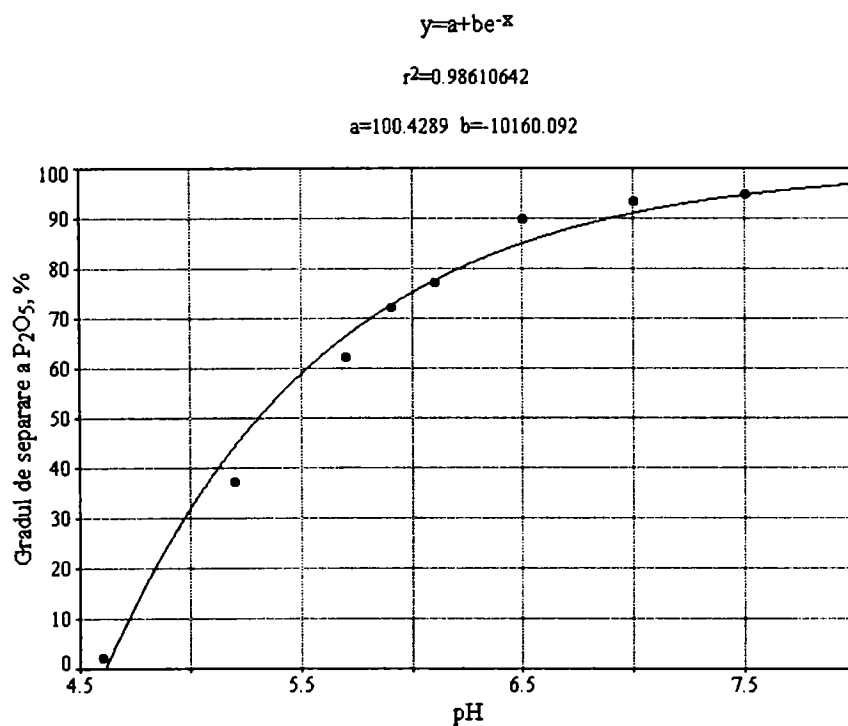


Figura 100. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 150 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

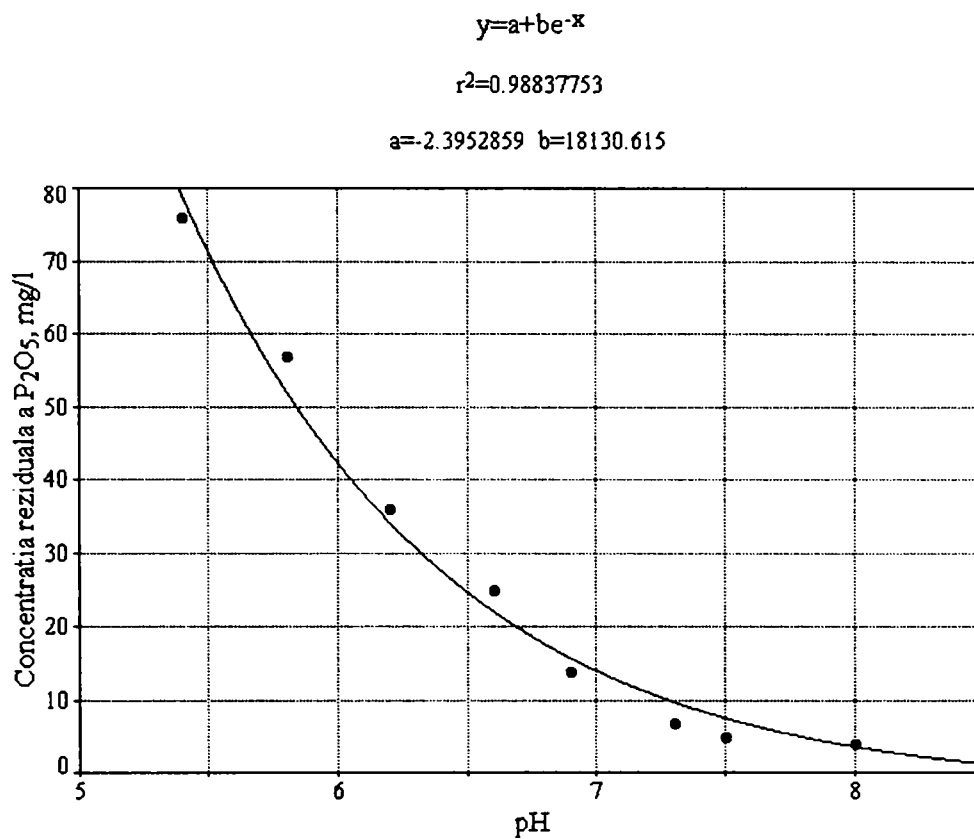


Figura 101. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

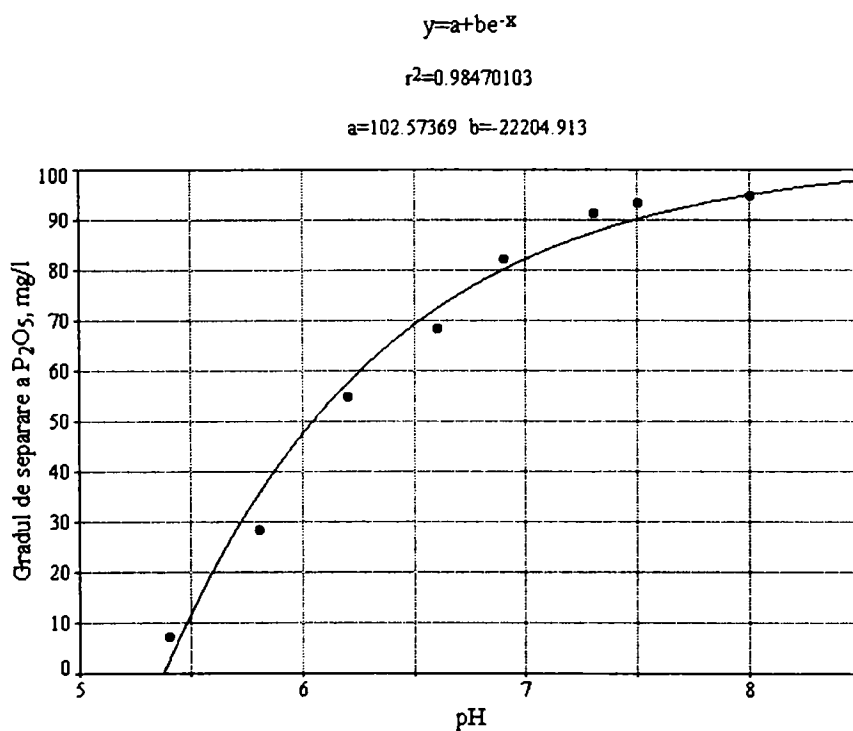


Figura 102. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 100 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

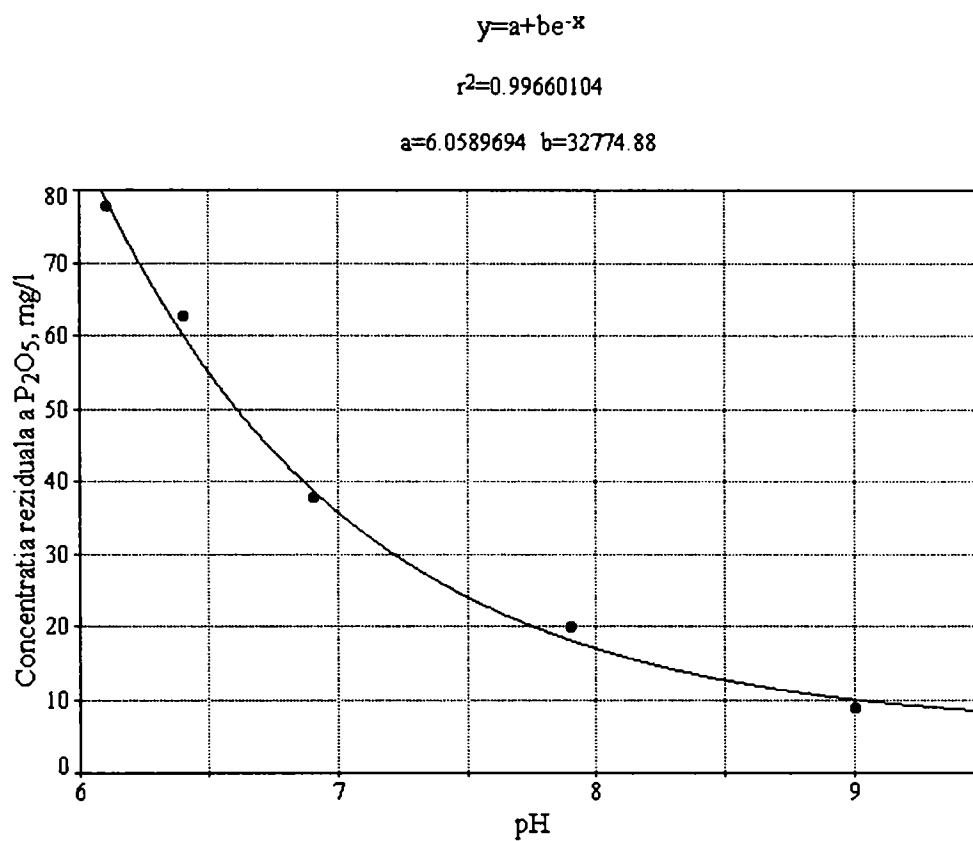


Figura 103. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

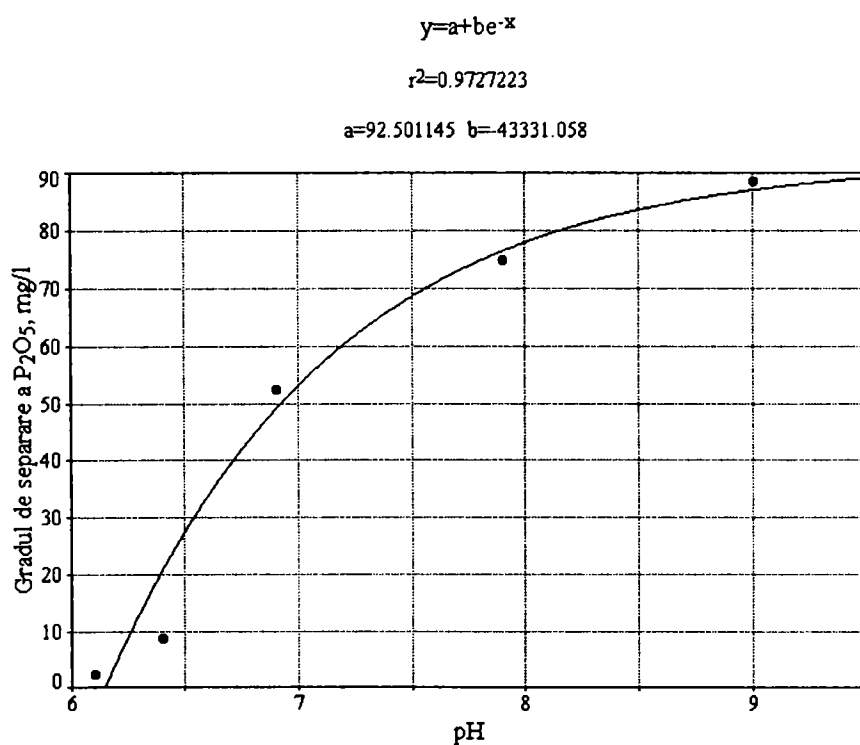


Figura 104. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH, la o concentrație a Fe²⁺ de 50 mg/l, utilizând ca neutralizant Ca(OH)₂

Din aceste date experimentale rezultă că, odată cu creșterea pH-ului sistemului concentrația reziduală a P_2O_5 se micșorează, tinzând către o valoare constantă, la $pH > 7$.

Valoarea minimă a concentrației reziduale a P_2O_5 depinde de doza de $FeSO_4$ și este, cu atât mai mică, cu cât doza de $FeSO_4$ este mai mare. Concentrația minimă a P_2O_5 atinsă la $pH > 7$ este de 3 mg/l. Concentrația reziduală a Fe^{n+} din sistem scade odată cu creșterea pH-ului, tinzând spre o valoare minimă (1 mg/l).

- Hidroxid de calciu

Datele experimentale privind influența pH-ului sistemului asupra concentrației reziduale a ionilor fosfat, respectiv a gradului de separare și a concentrației reziduale a calciului sunt prezentate în tabelul 39 și figurile 105 și 106.

Tabelul 39. Dependența gradului de separare respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apă reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de pH, la 25°C

Nr. probă	pH	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare (%)	Ca^{2+} rez. (mg/l)
1	7,6	62,0	22,5	1,8
2	8,8	54,0	32,5	2,2
3	9,1	43,0	46,3	4,5
4	9,5	33,0	58,8	5,2
5	9,7	22,0	72,5	6,8
6	9,9	15,0	81,3	8,2
7	10,2	10,0	87,5	14,6
8	10,5	6,5	91,9	18,0
9	10,8	6,0	92,5	18,6

Din aceste date se observă că, odată cu creșterea pH-ului, concentrația reziduală a P_2O_5 scade brusc, tinzând spre o valoare constantă.

Astfel, la $pH > 10$ concentrația reziduală este < 10 mg/l P_2O_5 .

Concentrația reziduală de calciu crește odată cu creșterea pH-ului.

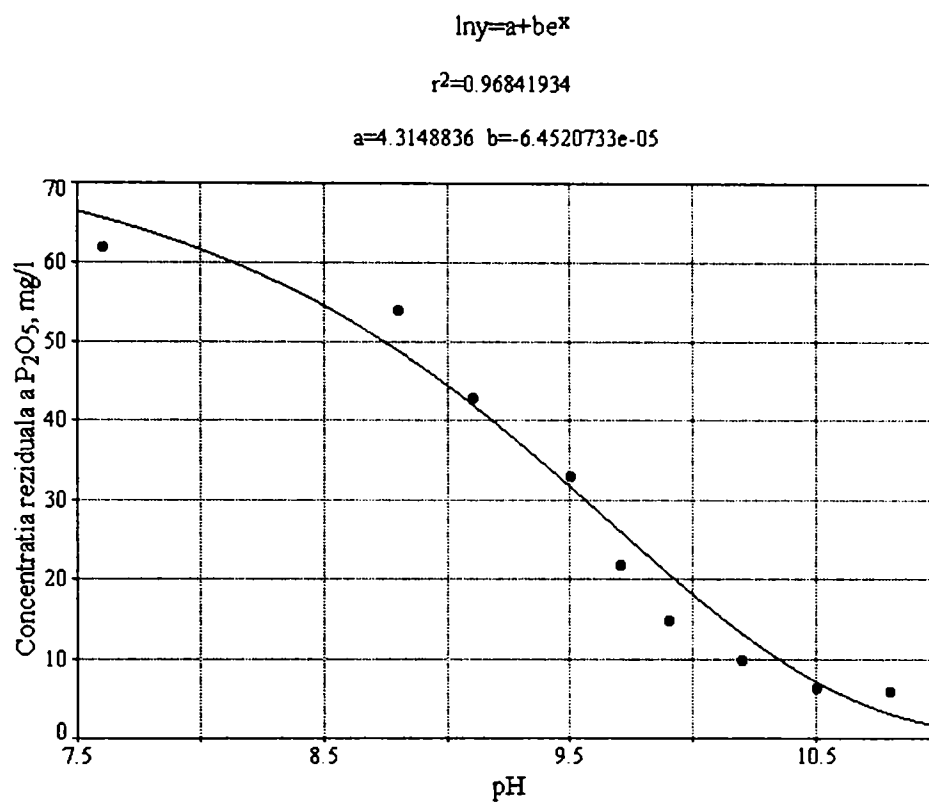


Figura 105. Dependența concentrației reziduale a P₂O₅ de pH

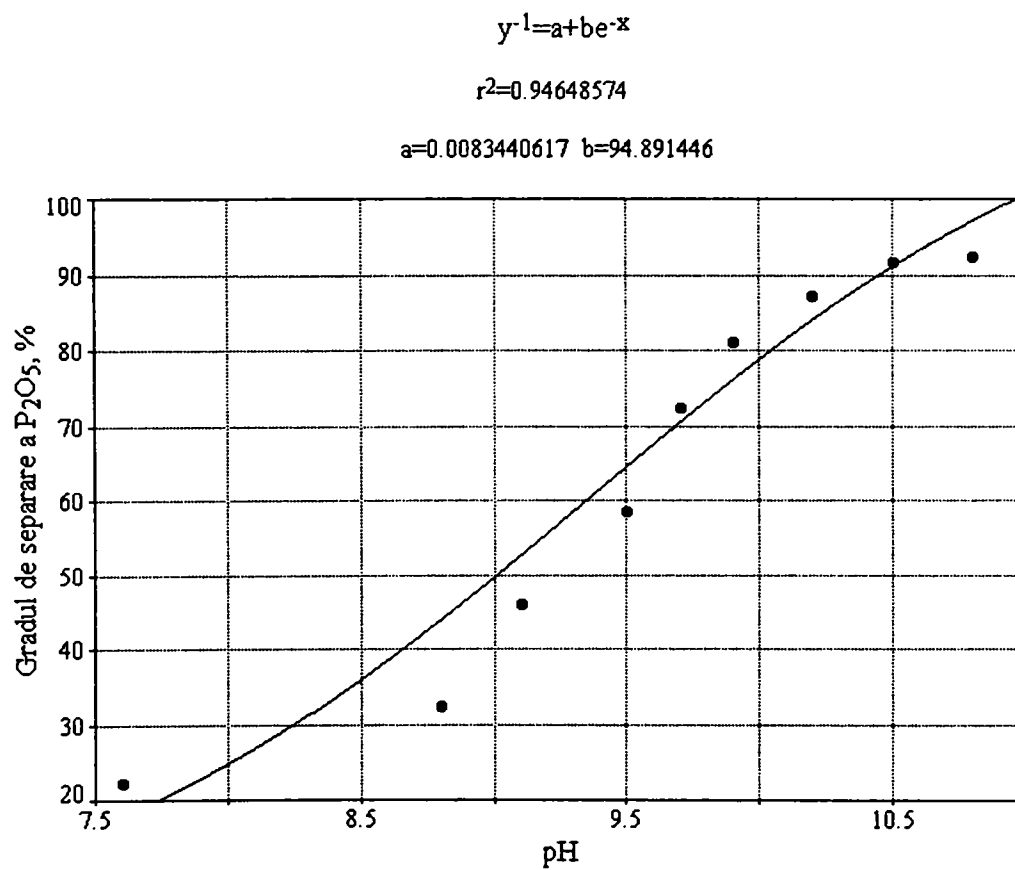


Figura 106. Dependența gradului de separare a P₂O₅ de pH

b. Influența dozei de coagulant asupra gradului de separare

- Clorura ferică

Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat din apele reziduale cu conținut de suspensii (II) de doza de $FeCl_3$ este prezentată în tabelul 40.

Tabelul 40. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l de doza de $FeCl_3$, la pH=7, la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr.probă	Doza de coagulant Fe^{3+} (mg/l)	Concentrația reziduale P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
1	0	80	0
2	50	69	13,75
3	100	52	35
4	150	35	56

Din aceste date rezultă că, odată cu creșterea dozei de $FeCl_3$, concentrația reziduală a P_2O_5 scade liniar.

- Sulfat feros

Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 , respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat din apele reziduale cu conținut de suspensii II de doza de $FeSO_4$, este prezentată în tabelul 41.

Tabelul 41. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l de doza de $FeSO_4$, la pH=8, la 25°C, neutralizant $Ca(OH)_2$

Nr.probă	Doza de coagulant (mg/l)	Conținut rezidual de P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
1	0	80	0
2	50	30	62,5
3	100	4	95,0
4	150	3	96,3

Din aceste date se observă că odată cu creșterea dozei de $FeSO_4$, scade brusc concentrația reziduală a P_2O_5 , tinzând către valoarea de 3 mg/l P_2O_5 .

- Hidroxid de calciu

Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 , respectiv a gradului de separare a ionilor fosfat din apa reziduală II cu conținut de suspensii de doza de $Ca(OH)_2$ este prezentată în tabelul 42.

Tabelul 42. Dependența gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de doza de $Ca(OH)_2$, la 25°C, pH=9,5-10

Nr. probă	Doza de coagulant (mg/l)	Conținut rezidual P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
1	40	54	32,5
2	50	49	30,0
3	60	43	46,25
4	80	33	58,75
5	100	22	72,5
6	120	10	87,5
7	140	6,5	91,58
8	150	6,3	91,0
9	160	6	90,8

Se observă din aceste date că, odată cu creșterea dozei de $Ca(OH)_2$ concentrația reziduală a P_2O_5 scade liniar, tinzând către o valoare minimă (6 mg/l).

c. Influența raportului masic și molar coagulant: P_2O_5 asupra gradului de separare

Cercetările de laborator privind dependența gradului de separare a P_2O_5 respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 de raportul masic și molar agent de coagulare: P_2O_5 pentru o apă reziduală cu suspensii II, sunt redată în tabelul 43.

Tabelul 43. Dependența gradului de separare a P_2O_5 , respectiv a concentrației reziduale a P_2O_5 din apa reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5 /l de raportul masic și molar agent de coagulare: P_2O_5 , la 25°C, la pH optim, agent de neutralizare soluție saturată de $Ca(OH)_2$

Nr. probă	Raport $M^{n+}:P_2O_5$		Concentrația reziduală P_2O_5 (mg/l)	Grad de separare P_2O_5 (%)
	masic	molar		
FeCl ₃ , pH=7,0				
1	0,63	1,58	69,0	13,8
2	1,25	3,16	52,0	35
3	1,88	4,75	35,0	56
FeSO ₄ , pH=8,0				
1	0,63	1,58	30,0	62,5
2	1,25	3,16	4,0	95,0
3	1,88	4,75	3,0	96,3
Ca(OH) ₂ , pH=9,5-10,0				
1	0,63	2,22	49,0	38,8
2	1,25	4,44	22,0	72,5
3	1,88	6,66	6,3	92,1

d. Influența naturii coagulantului asupra gradului de separare

Datele experimentale privind influența naturii coagulantului și a agentului de neutralizare asupra concentrației reziduale a fosfatului din apa reziduală II sunt prezentate în figura 107.

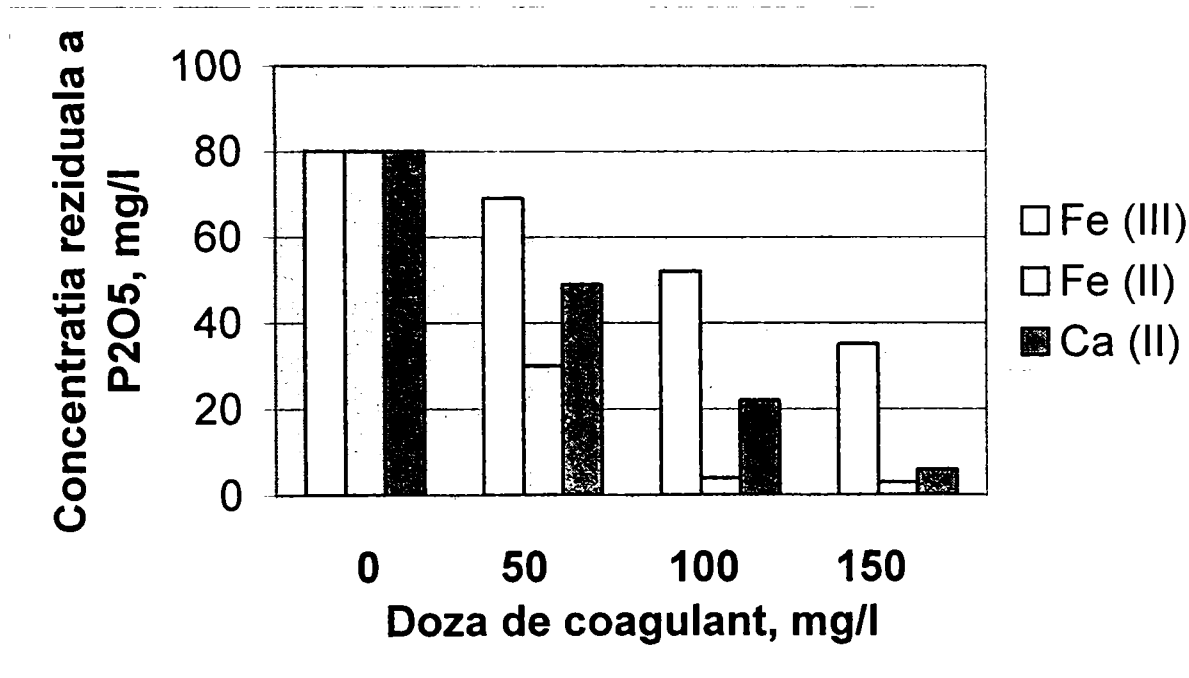


Figura 107. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de natura coagulantului, pentru o apă reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l utilizând ca agent de neutralizare $Ca(OH)_2$

Concentrația reziduală a fosfatului depinde de natura agentului de precipitare pentru același neutralizant.

Concentrația minimă a fosfatului se atinge la diferite doze de coagulant, funcție de natura coagulantului.

Ionii de fier (II) determină cel mai înalt grad de separare a fosfatului la doze mai reduse (100 mg/l).

5. Studii asupra procesului de decantare a precipitatelor

a. Generalități [71,224]

Decantarea este metoda cea mai des utilizată pentru separarea particulelor în suspensie.

Se disting diverse tipuri de particule decantabile și anume:

- particule grele, care decantează independent unele de altele, cu o viteză constantă de cădere;
- particule sub formă de flocule care au viteză de decantare variabilă. Viteza de cădere este determinată de gradul de floculare (decantare difuză).

La concentrații mari de flocule, decantarea este frânată și există posibilitatea formării nămolului (figura 108). Acest gen de decantare se numește decantare piston.

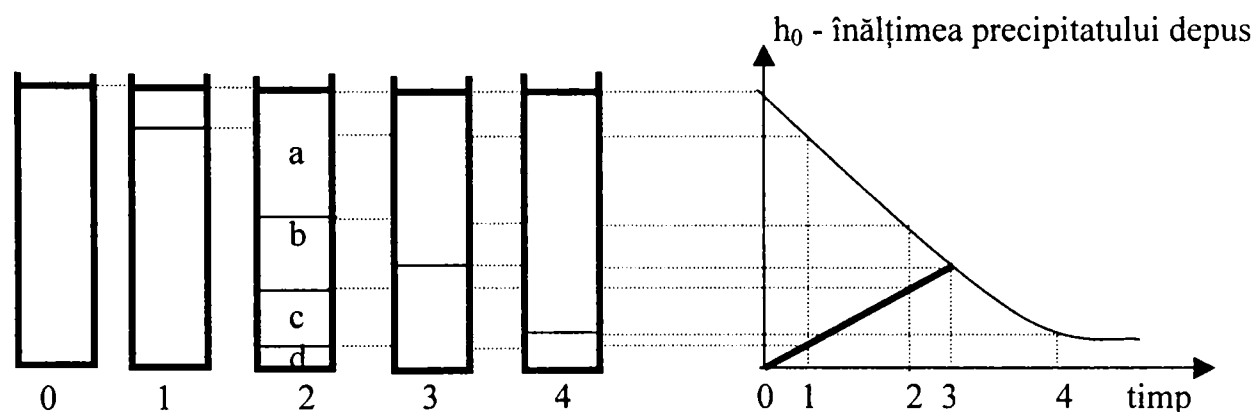


Figura 108. Fazele procesului de decantare a precipitatului:

- a – zona de limpezire; b - zona de suspensii omogene;
- c – zona de tranziție; d – zona de îngroșare a nămolurilor

Pentru separarea fosfaților coloidalii există diverse posibilități:

- flocularea utilizând $\text{Al}(\text{OH})_3$ și $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- însămânțarea forțată a precipitatului amorf cu cristale de hidroxilapatită pentru a grăbi recristalizarea;
- crearea unei germinări eterogene trecând lichidul tratat peste hidroxilapatită cristalizată;
- filtrarea nu este, în general, recomandată, deoarece determină colmatarea filtrului.

Prelucrarea apelor reziduale pentru eliminarea fosfatului determină formarea unui precipitat, care se poate separa prin decantare. Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de decantare, determinându-se viteza de sedimentare a precipitatului rezultat în condițiile optime de separare a ionului fosfat.

b. Modul de lucru

Suspensiei obținute în condiții optime de separare a ionilor fosfat, i s-a determinat variația volumului de suspensii, respectiv a volumului de apă limpezit, în funcție de timp, folosind un cilindru gradat de 1000 ml. Studiile s-au efectuat pentru apa reziduală II.

Datele experimentale obținute sunt redate în tabelele 44 și 45 și figurile 109 și 110.

Tabelul 44. Dependența de timp a volumului de suspensii, pentru apa reziduală II, cu un conținut de 80 mg P₂O₅/l tratată cu clorură ferică (100 mg Fe³⁺/l), la pH = 7 și agent de neutralizare Ca(OH)₂

Nr. probă	Timpul (min)	Volumul de suspensii (cm ³)
1	0	1000
2	1	850
3	2	665
4	3	450
5	4	215
6	5	115
7	6	65
8	7	40
9	8	15
10	9	5
11	10	5

$$y^1 = a + bx^3$$

$$r^2 = 0.99266826$$

$$a = 0.001045064 \quad b = 5.0898798e-05$$

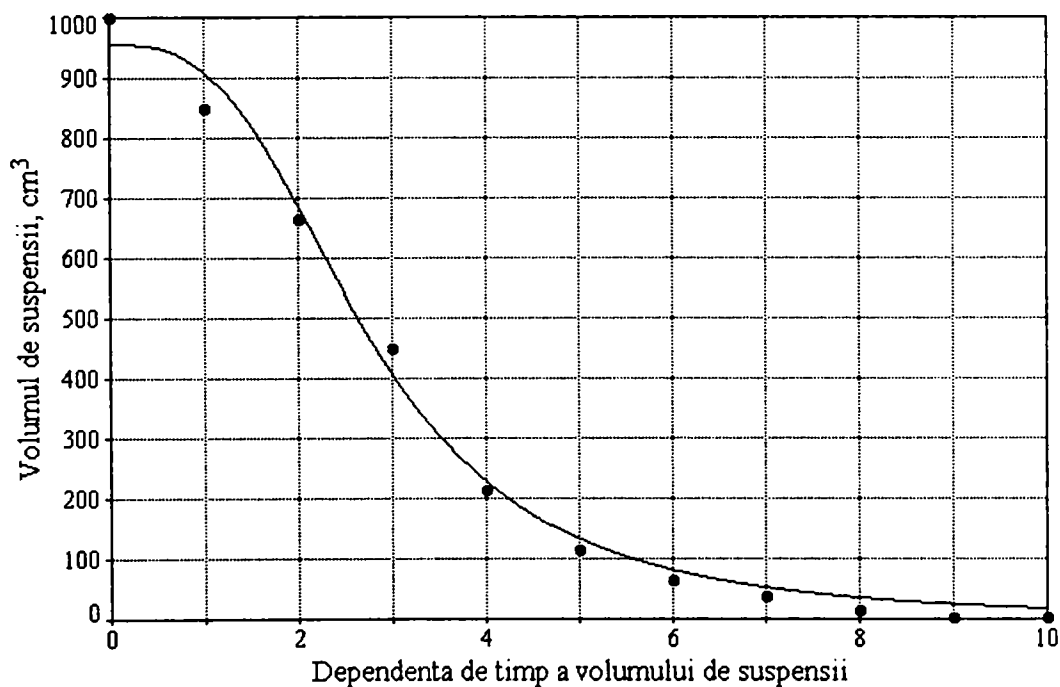


Figura 109. Dependența de timp a volumului de suspensie

Tabelul 45. Dependența de timp a volumului de suspensii, pentru apa reziduală II, cu un conținut de 80 mg P₂O₅/l tratată cu sulfat feros (100 mg Fe²⁺/l), la pH = 7 și agent de neutralizare Ca(OH)₂

Nr. probă	Timpul (min)	Volumul de suspensii (cm ³)
1	0	1000
2	1	820
3	2	450
4	3	150
5	4	50
6	5	25
7	6	10
8	7	5

$$y^{-1}=a+bx^3$$

$$r^2=0.99578573 \quad a=0.0010138778 \quad b=0.00016573314$$

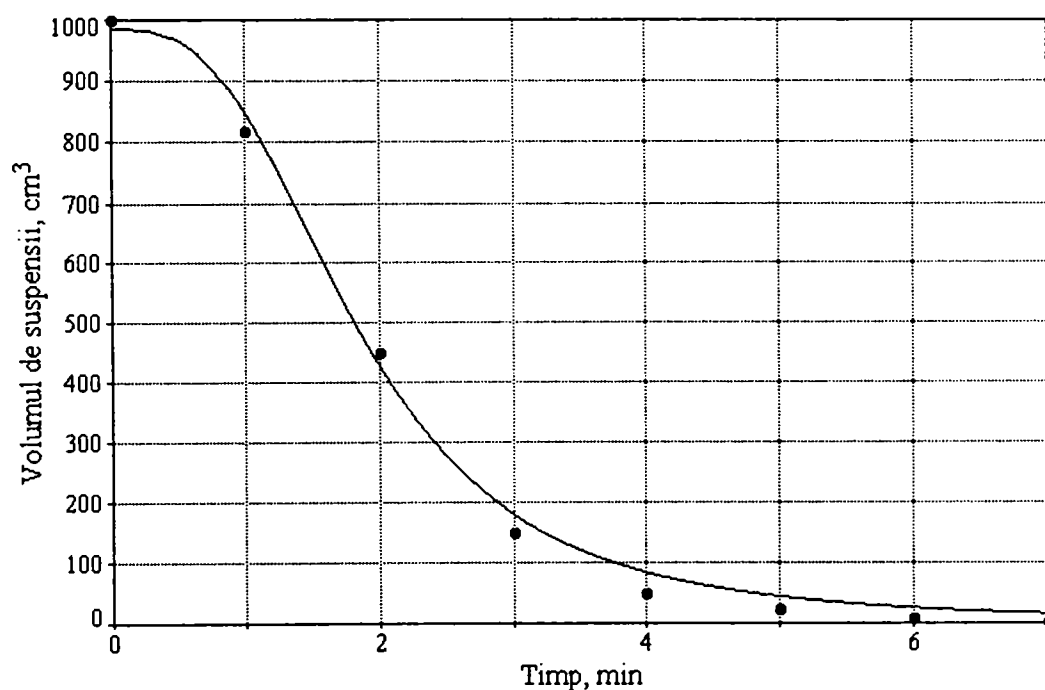


Figura 110. Dependența de timp a volumului de suspensie

Se observă că procesul de decantare decurge conform ipotezelor lui Kynch [22] în ambele cazuri și anume – se poate considera că procesul de decantare are loc în 3 etape:

- o primă etapă: existența unei zone în care separarea este mai mult sau mai puțin netă, fiind considerată faza de coalescență a flocoanelor;
- o a doua etapă: se caracterizează printr-o parte rectilinie care se traduce printr-o viteză de cădere constantă;
- a treia etapă: corespunde încetirii progresive a vitezei de cădere a precipitatului format.

Ultimele două etape sunt cele care acoperă domeniul de decantare.

Precipitatul format în cazul utilizării FeSO_4 decantează cu viteză mai mare decât în cazul utilizării FeCl_3 .

Din dependența volumului de suspensii în funcție de timp:

$$y^{-1} = a + bx^3$$

unde: y – volumul de suspensii (cm^3)

x – timpul (min)

a, b – coeficienți (figurile 109 și 110)

prin derivare s-a obținut ecuația vitezei de decantare (dv):

$$dv = -\frac{dy}{dx} = -\frac{d\left(\frac{1}{a + b \cdot x^3}\right)}{dx} = \frac{3bx^2}{(a + bx^3)^2}$$

VIII. STUDII ASUPRA PRECIPITATULUI FORMAT ÎN TIMPUL PROCESULUI DE SEPARARE A IONULUI FOSFAT

1. Generalități

Studiile asupra precipitatelor formate în timpul procesului au drept scop stabilirea compoziției chimice, a stabilității termice și structurale a precipitatelor, stabilirea formelor sub care precipită ionul fosfat. De asemenea, se urmărește stabilirea unor posibilități de valorificare a precipitatelor formate.

2. Modul de lucru

Precipitatele separate în condiții optime (tabelul 46) au fost uscate la temperatura de 105°C, până la o masă constantă. Ulterior ele au fost dizolvate cu HCl la cald, în vederea solubilizării complete.

În soluțiile obținute s-au determinat: ionul fosfat prin metoda spetrofotometrică cu vanadomolibdat, calciul și fierul prin metoda spectrometriei de adsorbție atomică în flacără.

Tabelul 46. Condițiile de formare a precipitatelor

Nr. probă	Tipul apei	Concentrația inițială P ₂ O ₅ (mg/l)	Doză de coagulant (mg Fe ³⁺ /l)	pH	Agent de neutralizare
1	Apă sintetică	100	150	10	Ca(OH) ₂
2	Apă reziduală I	80	150	10	Ca(OH) ₂
3	Apă reziduală II	80	150	10	Ca(OH) ₂

Calciul și fierul s-au determinat prin spectroscopie de adsorbție atomică în flacără aer-acetilenă, utilizând un spetrofotometru VARIAN SPECTRAA 110. Condițiile de analiză a calciului și fierului prin spectroscopie de adsorbție atomică sunt prezentate în tabelul 47.

Tabelul 47. Condițiile de analiză a calciului și fierului

Parametrii	Calciu	Fier
Tipul flăcării	Aer-acetilenă	Aer-acetilenă
Debit de aer, l/min	13,5	13,5
Debit de acetilenă, l/min	2	2
Curentul lămpii, mA	10	5
Lungimea de undă, nm	422,7	248,3
Lățimea benzii, nm	0,5	0,2
Domeniul de concentrație, mg/l	0-50	0-10

3. Compoziția chimică

Compoziția chimică (% de masă) a precipitatelor separate din apele sintetice și reziduale luate în studiu este prezentată în tabelul 48.

Tabelul 48. Compoziția chimică a precipitatelor separate din apele sintetice și reziduale luate în studiu

Nr. probă	% P ₂ O ₅	% CaO	% Fe ₂ O ₃
1	19,8	15,9	17,2
2	19,7	15,8	17,3
3	19,6	15,7	17,1

Această compoziție arată că precipitatele pot conține următoarele componente: Ca₅(PO₄)₃OH, FePO₄·2,5H₂O și FeOOH.

4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [229,235]

Pentru a caracteriza și a stabili compoziția precipitatelor separate în vederea utilizării lor, acestea s-au supus unui studiu termogravimetric și termodiferențial.

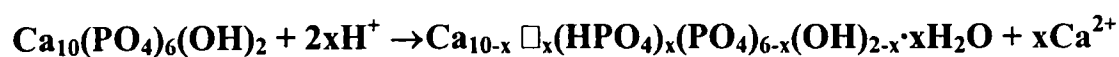
Curbele termogravimetrice și termodiferențiale sunt asemănătoare pentru toate produsele obținute în condiții optime și sunt prezentate în figurile 111-115.

Din aceste date rezultă că procesul decurge practic în două etape:

■ **până la 200°C** are loc pierderea cea mai mare de masă (≈ 23%), determinată de pierderea apei fizice și adsorbite.

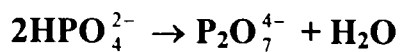
Este posibil ca apa moleculară să se poată forma sau absorbi pe pozițiile OH⁻ ale structurii Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x}, ceea ce poate explica pierderile de masă mari observate.

Ponderea apei legată de ionii H⁺ și OH⁻ din faza solidă este foarte dificil de stabilit datorită cantității mari de apă adsorbită de structurile apatitice non-stoechiometrice separate din sistemele de precipitare a fosfaților de calciu. Reacția apei cu ionii din rețeaua apatitică este echivalentă cu formarea unor defecte pe pozițiile ionilor OH⁻, păstrând caracteristicile spațiale ale rețelei apatitice. Numai astfel ar putea fi explicate pierderile mari de greutate observate la deshidratarea apatitelor non-stoechiometrice, pierderi mai mari decât cele care ar fi fost de așteptat numai în cazul apei adsorbite. Asemenea substituții ar putea fi reprezentate printr-o reacție de tipul:



■ **în intervalul de temperatură 200-500°C**, caracterizat printr-o viteză mai mică de descompunere cu pierderi mai mici (≈ 7%), are loc eliminarea apei de constituție, a compușilor bazici existenți în precipitat.

Numeroase efecte termice de mică intensitate detectate pot fi puse pe seama faptului că, la încălzirea unor structuri fosfatice de calciu conținând ioni HPO₄²⁻, în jurul valorii de 500°C poate avea loc piroliza acestora la structuri mai condensate:



La temperaturi de 500-800°C, ionii pirofosfat pot participa la o reacție de tipul:

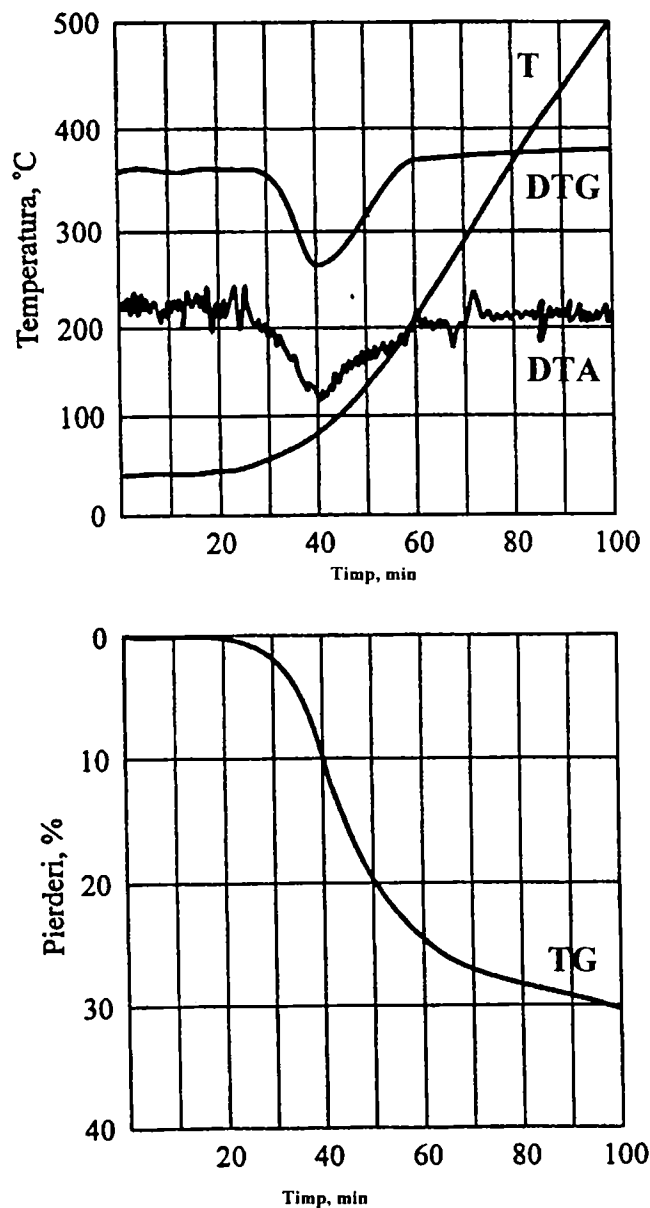
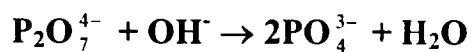


Figura 111. Curbele T, TG și DTG pentru produsul obținut (100 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{l}$, 120 mg Fe^{3+}/l , neutralizant $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH = 7, la 25 °C)

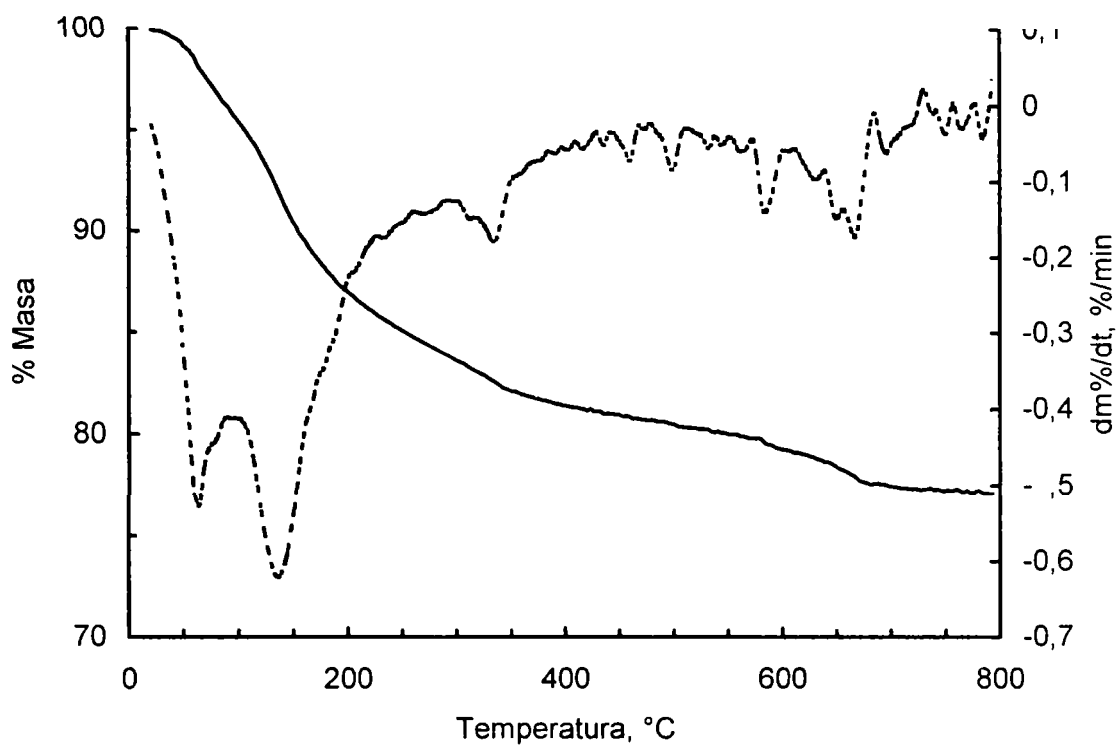


Figura 112. Curbele TG și DTG pentru produsul obținut (apă reziduală I, cu un conținut inițial de 80 mg P_2O_5/l , 150 mg Fe^{3+}/l , neutralizant $Ca(OH)_2$, pH=11,2)

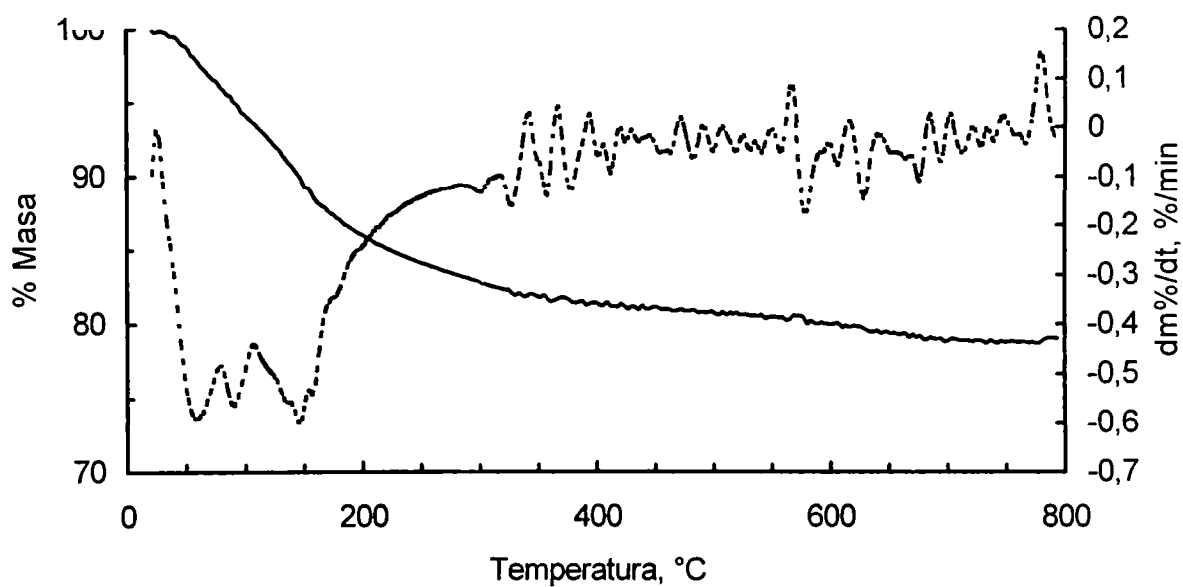


Figura 113. Curbele TG și DTG pentru produsul obținut (apă reziduală I, cu un conținut inițial de 80 mg P_2O_5/l , 150 mg Fe^{2+}/l , neutralizant $Ca(OH)_2$, pH=10,2)

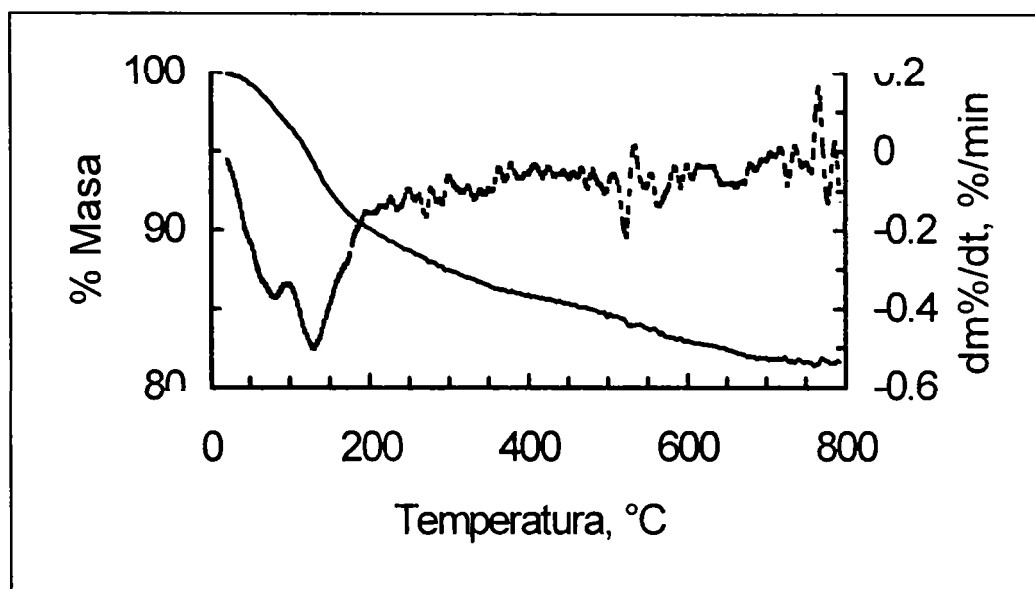


Figura 114. Curbele TG și DTG pentru produsul obținut (apă reziduală II, cu un conținut inițial de 80 mg P_2O_5/l , 150 mg Fe^{3+}/l , neutralizant $Ca(OH)_2$, pH=10,8)

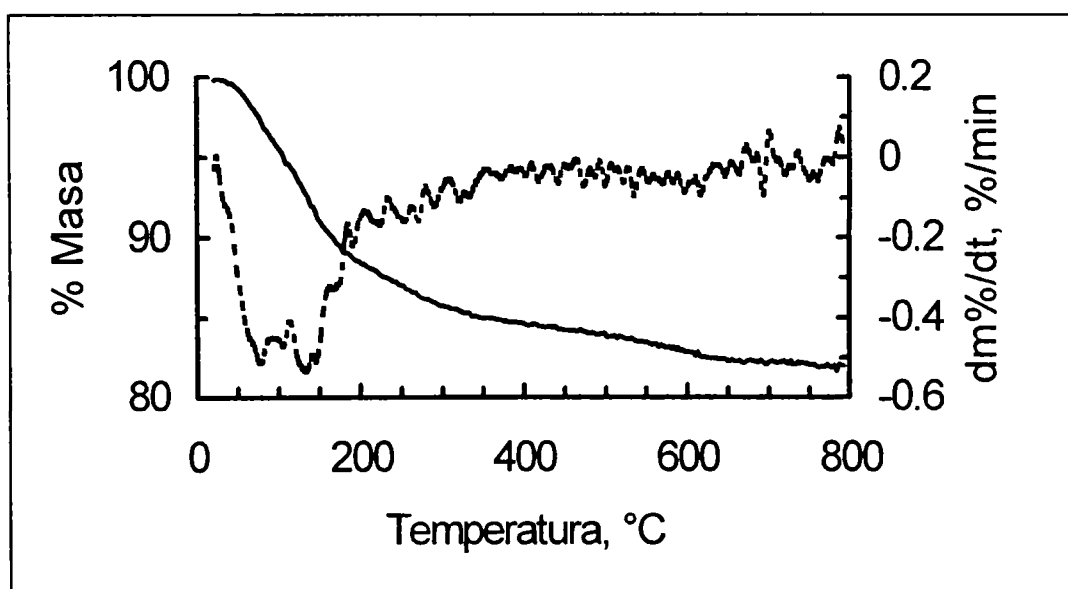


Figura 115. Curbele TG și DTG pentru produsul obținut (apă reziduală II, cu un conținut inițial de 80 mg P_2O_5/l , 150 mg Fe^{2+}/l , neutralizant $Ca(OH)_2$, pH=9,7)

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată că precipitatele formate în procesul de purificare a apelor cu conținut de P_2O_5 au o compoziție complexă și probabil sunt formate din precipitate amorfe de hidroxilapatită, hidroxid feric și alți fosfați bazici. De subliniat că hidroxilapatita (produs coloidal) prezintă o capacitate mare de adsorbție.

IX. MODELAREA PROCESULUI

În vederea estimării concentrației reziduale a P_2O_5 , respectiv în vederea automatizării procesului s-au determinat ecuațiile dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare, pentru diferite tipuri de agenți de precipitare-coagulare, utilizând agent de neutralizare $Ca(OH)_2$ – soluție saturată.

Datele experimentale prezentate în capitolul VII, au fost prelucrate matematic.

Ecuția matematică a dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare pentru o soluție reziduală I, utilizând ca agent de precipitare-coagulare $FeCl_3$ și agent de neutralizare $Ca(OH)_2$, este prezentată în tabelul 49 și figura 116.

Tabelul 49. Ecuția dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeCl_3$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l

Tipul ecuației	r^2	Coeficienții		
		a	b	c
$z=a+bx^2+cy$	$r^2 = 0,98$	60,8290	- 0,0006	- 0,0427

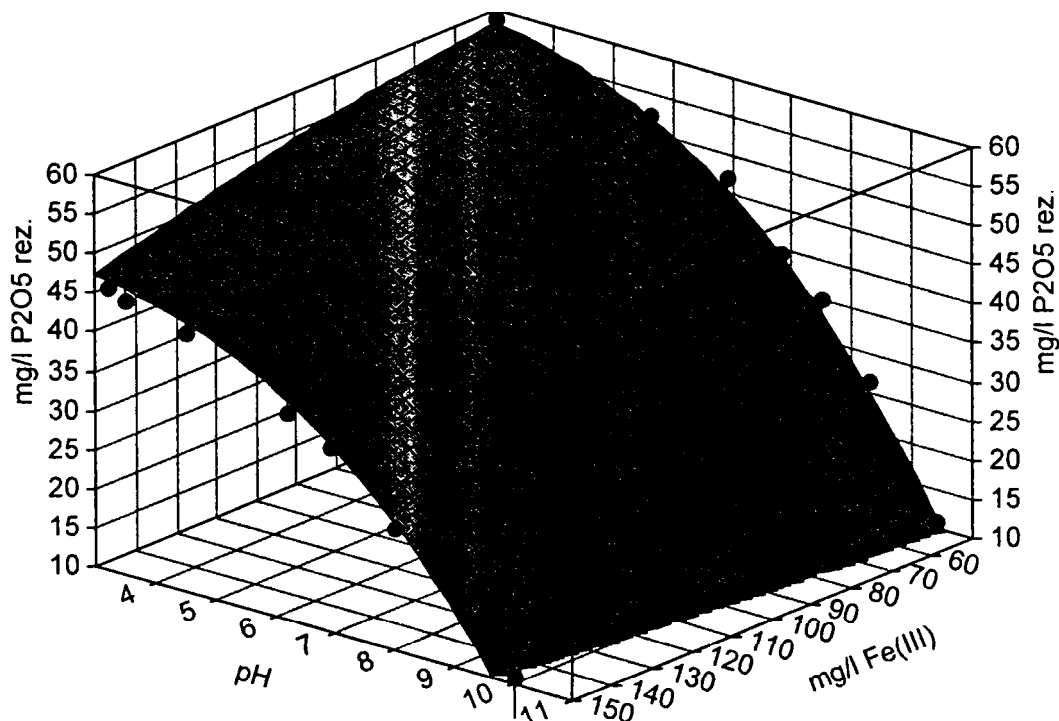


Figura 116. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeCl_3$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală I

Ecuția matematică a dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare pentru o soluție reziduală I, utilizând ca agent de precipitare-coagulare $FeSO_4$ și agent de neutralizare $Ca(OH)_2$, este prezentată în tabelul 50 și figura 117.

Tabelul 50. Ecuția dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeSO_4$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l

Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
		a	b	c
$z=a+b/x+clny$	$r^2 = 0,98$	18,0684	3163,0913	-14,9088

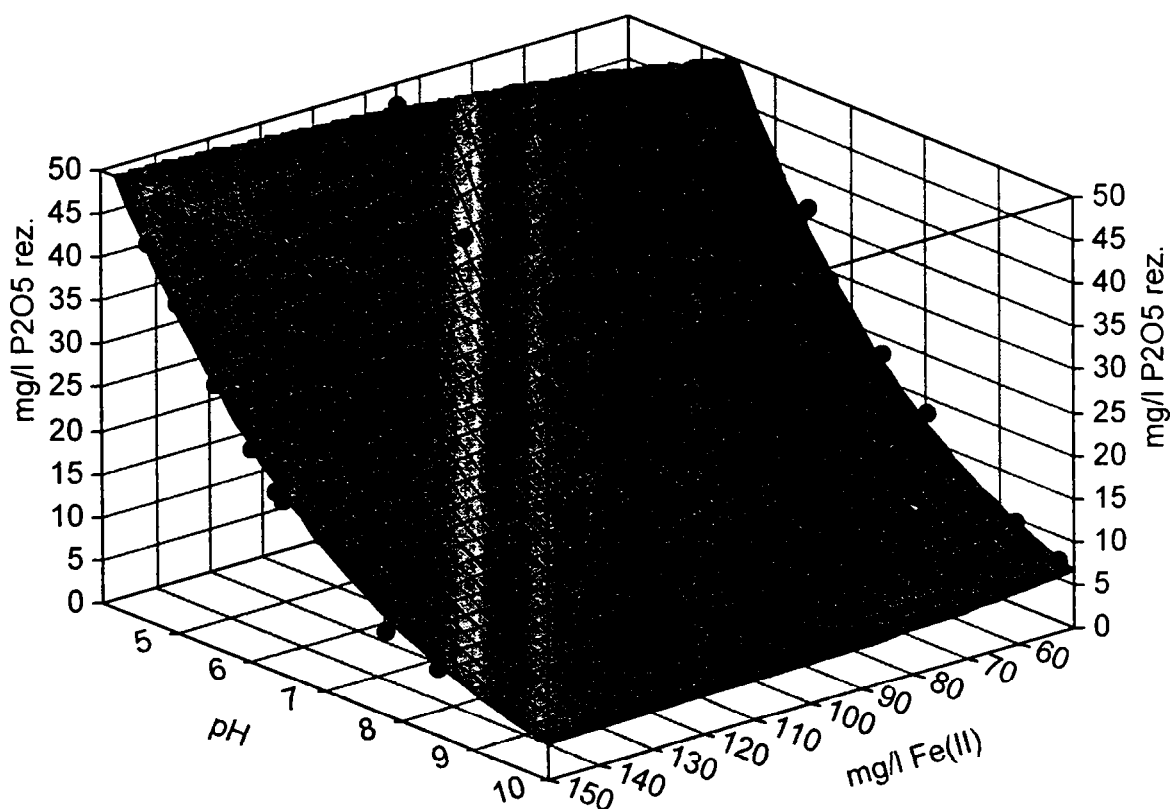


Figura 117. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeSO_4$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală I

Ecuția matematică a dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare pentru o soluție reziduală I, utilizând ca agent de precipitare-coagulare $CaCl_2$ este prezentată în tabelul 51 și figura 118.

Tabelul 51. Ecuția dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $CaCl_2$, pentru o apă reziduală I, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l

Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
		a	b	c
$\ln z = a + b/x + c \ln y$	$r^2 = 0,98$	4,5396	36,0251	-0,1453

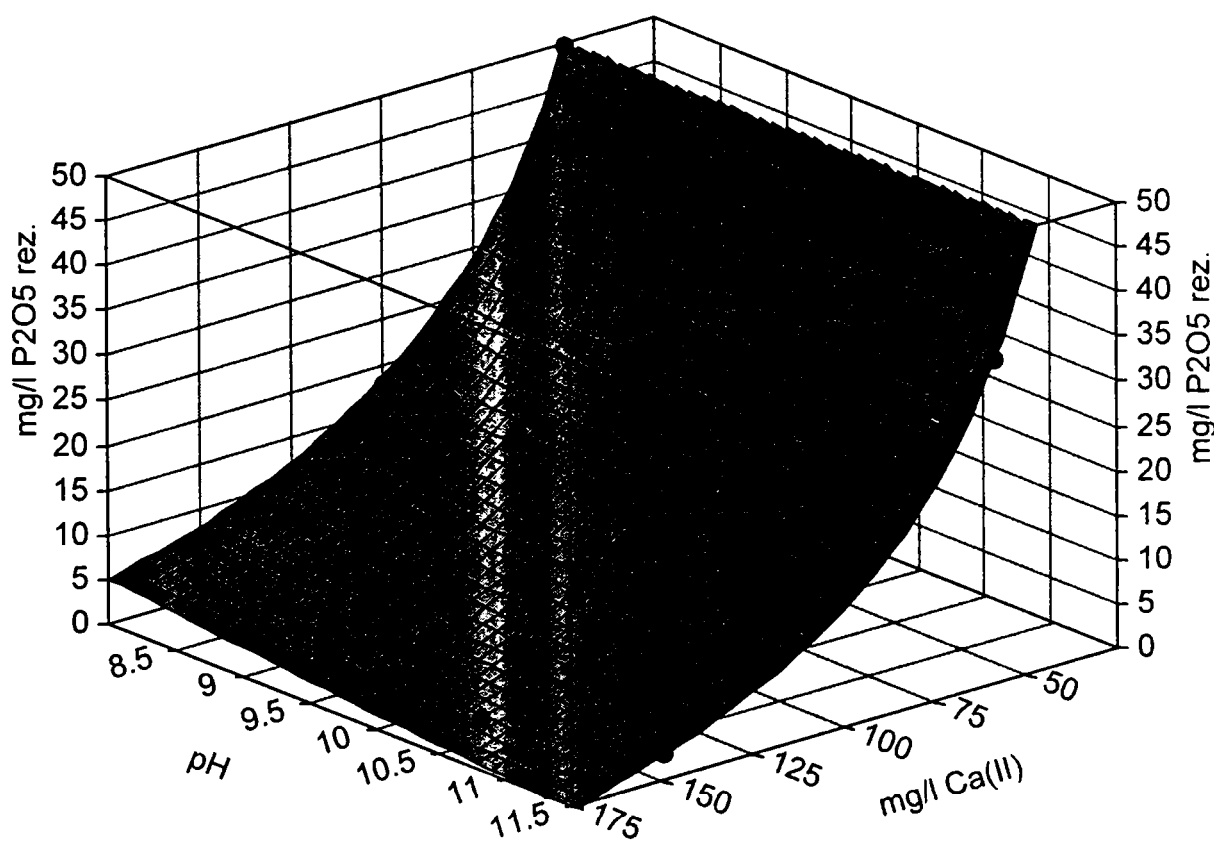


Figura 118. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $CaCl_2$, pentru o apă reziduală I

Ecuția matematică a dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare pentru o soluție reziduală II, utilizând ca agent de precipitare-coagulare $FeCl_3$ și agent de neutralizare $Ca(OH)_2$, este prezentată în tabelul 52 și figura 119.

Tabelul 52. Ecuția dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeCl_3$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l

Tipul ecuației	r^2	Coeficienții		
		a	b	c
$z=a+bx+cy^3$	$r^2 = 0,99$	80,3942	0,1871	-0,0879

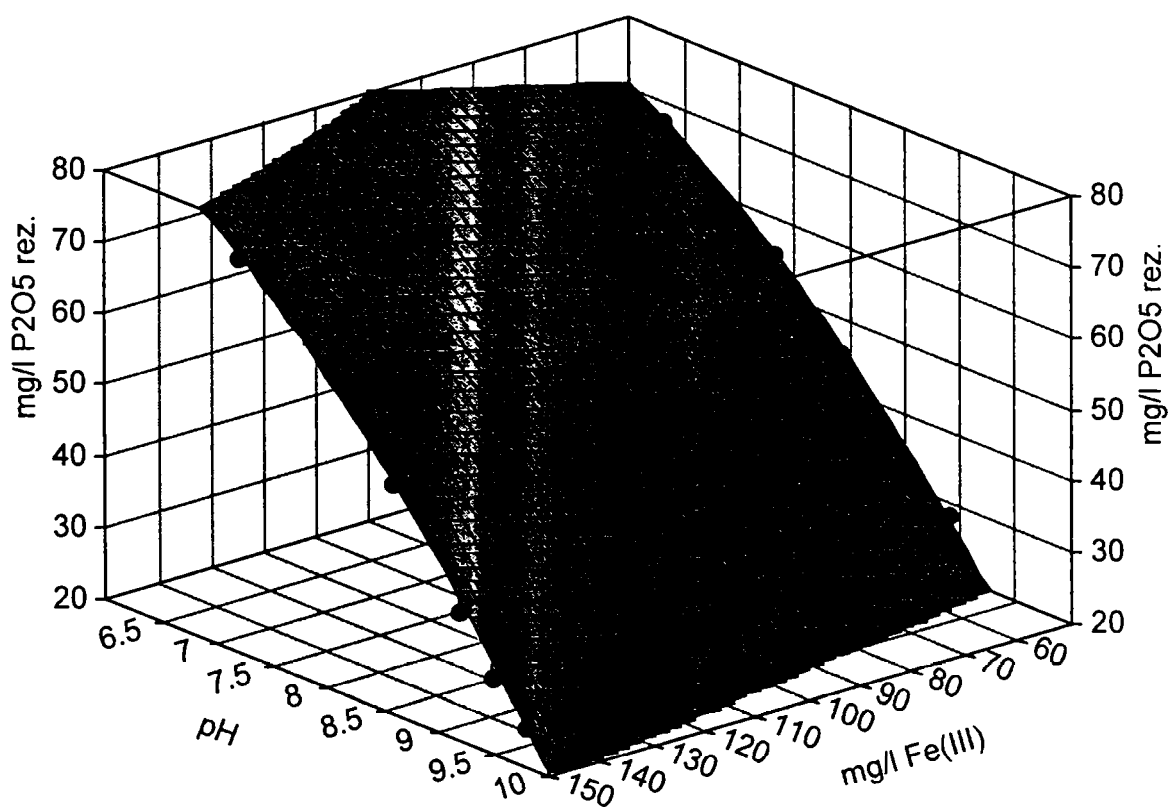


Figura 119. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeCl_3$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală II

Ecuția matematică a dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare pentru o soluție reziduală II, utilizând ca agent de precipitare-coagulare $FeSO_4$ și agent de neutralizare $Ca(OH)_2$, este prezentată în tabelul 53 și figura 120.

Tabelul 53. Ecuția dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeSO_4$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l

Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
		a	b	c
$z=a+b\ln x+c/y$	$r^2 = 0,99$	52,381	-17,1566	-0,1239

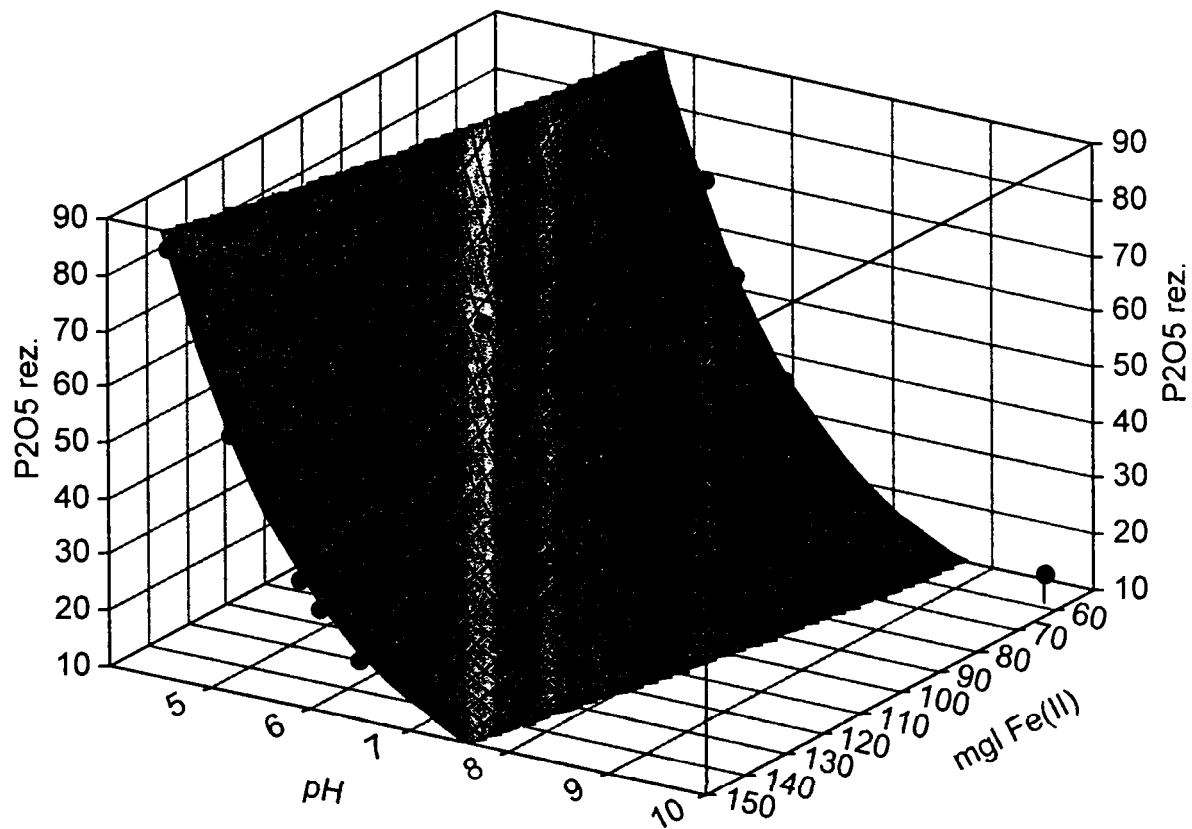


Figura 120. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $FeSO_4$, utilizând ca neutralizant soluție saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală II

Ecuția matematică a dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de agent de precipitare-coagulare pentru o soluție reziduală II, utilizând ca agent de precipitare-coagulare $CaCl_2$ este prezentată în tabelul 54 și figura 121.

Tabelul 54. Ecuția dependenței concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $CaCl_2$, pentru o apă reziduală II, cu un conținut de 80 mg P_2O_5/l

Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
		a	b	c
$lnz=a+bx^2+cy$	$r^2 = 0,98$	8,6955	-4,0412	-0,7220

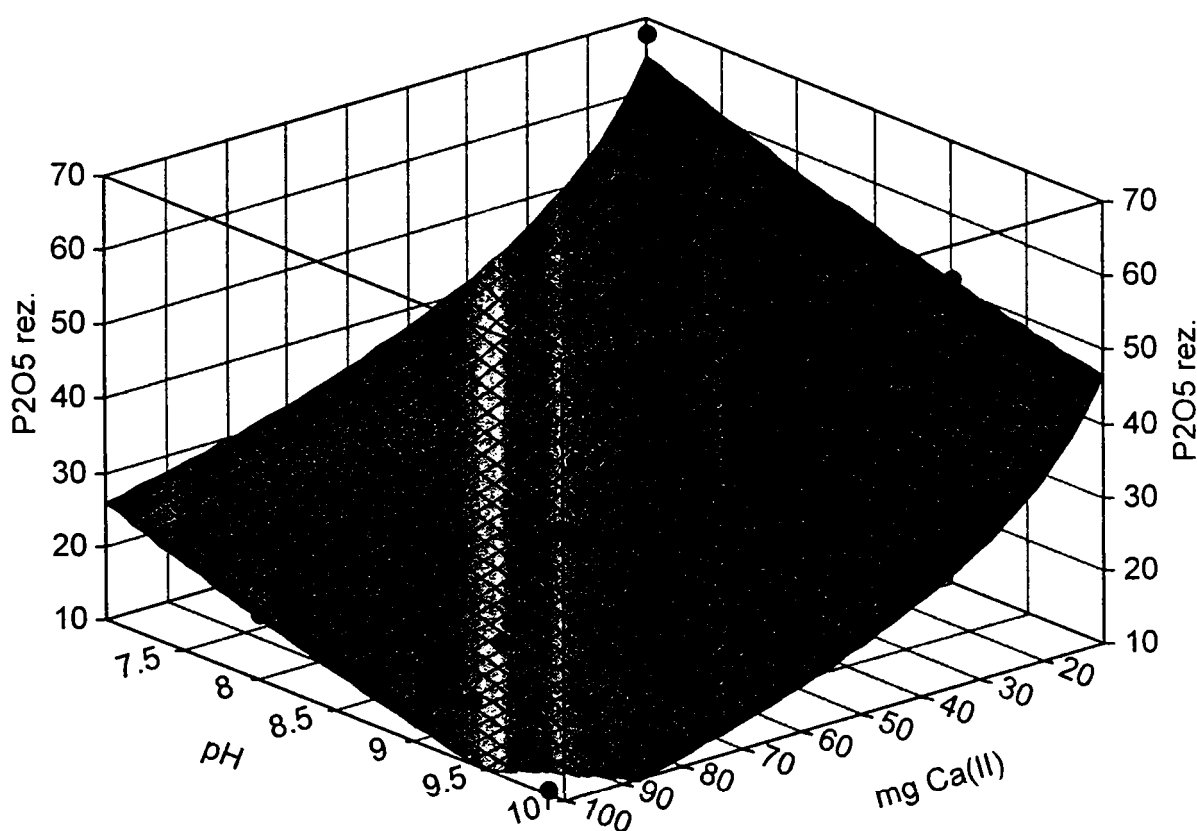


Figura 121. Dependența concentrației reziduale a P_2O_5 de pH și doza de $CaCl_2$, pentru o apă reziduală II

Modelarea procesului de defosfatare arată o scădere pronunțată a concentrației reziduale a P_2O_5 odată cu creșterea pH-ului. Doza de coagulant Fe(II) sau Fe(III), are o influență mult mai puțin pronunțată.

Aceste dependențe arată că ionii de fosfat sunt eliminați în special sub formă de hidroxilapatită, variația pH-ului fiind asigurată de $Ca(OH)_2$.

Ionii de fier precipită sub formă de hidroxizi, aceștia jucând rolul de coagulant pentru hidroxilapatita ce apare sub formă coloidală.

În figurile 116-121 se constată o scădere pronunțată a concentrației reziduale a P_2O_5 odată cu mărirea dozei de Ca(II), în domeniul de pH=8,0-10,0, ceea ce confirmă ipoteza că ionii de fosfat sunt eliminați sub formă de fosfați de calciu, în special sub formă de hidroxilapatită, aceasta având și solubilitatea cea mai scăzută, fiind și cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic.

X. PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza studiilor efectuate se propune o schemă automatizată a procesului de eliminare a ionului fosfat din apele reziduale prin precipitare-coagulare (figura 122) [236, 237].

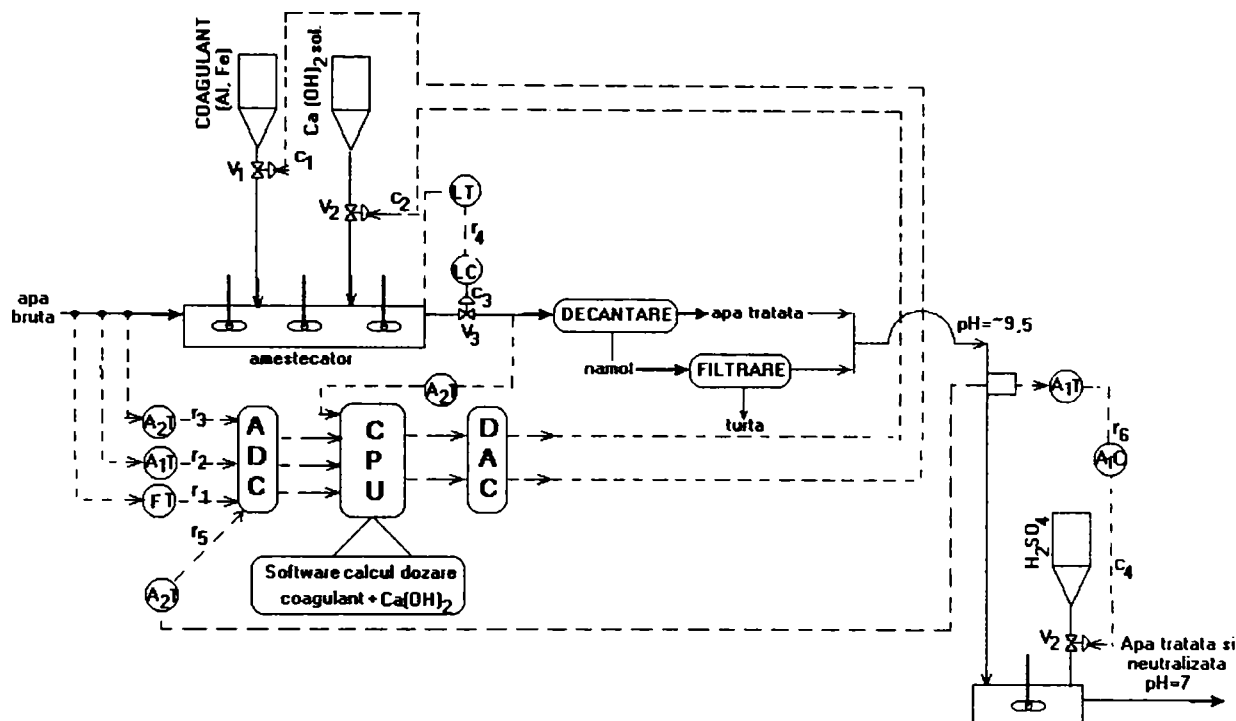


Figura 122. Schema procesului de eliminare a ionului fosfat din apele reziduale

A_2T – traductor de concentrație P_2O_5 (on line)

A_1T – traductor de pH

FT – traductor de debit

LT – traductor de nivel

ADC – Convertor digital -analog

DAC – Convertor analog-digital

LC – reglator de nivel

CPU – Central Processing Unit (calculator)

r_1 - mărime de reacție ce exprimă valoarea debitului la intrarea în unitatea de tratare;

r_2 - mărime de reacție ce exprimă valoarea pH-ului la intrarea în unitatea de tratare;

r_3 - mărime de reacție ce exprimă valoarea concentrației de P_2O_5 la intrarea în unitatea de tratare;

r_4 - mărime de reacție ce exprimă valoarea nivelului în amestecător;

r_5 - mărime de reacție ce exprimă valoarea concentrației de P_2O_5 la ieșirea din unitatea de tratare;

r_6 - mărime de reacție ce exprimă valoarea pH-ului la ieșirea din unitatea de tratare;

c_1 - mărime de comandă ce reglează valoarea debitului soluției de coagulant în funcție de valoarea concentrației de P_2O_5 ;

c_2 - mărime de comandă ce reglează valoarea debitului soluției de $Ca(OH)_2$ în funcție de valoarea pH-ului;

c_3 - mărime de comandă ce reglează valoarea debitului de ieșire din amestecător în funcție de nivelul soluției din amestecător;

c_4 - mărime de comandă ce reglează valoarea debitului soluției de H_2SO_4 în funcție de valoarea pH-ului apei la ieșirea din unitatea de tratare în vederea neutralizării acesteia.

La intrarea apei brute în camera de reacție se măsoară parametrii acesteia: pH-ul cu traductorul de pH A₁T, concentrația inițială a P₂O₅ cu traductorul A₂T și debitul cu traductorul FT. Mărimile de ieșire ale acestor traductoare, prin intermediul convertorului analog digital (ADC), sunt preluate de unitatea centrală de proces (calculator). Aceste mărimi constituie mărimi de intrare pentru programul de calcul a mărimilor de comandă, pentru dozele de coagulant și hidroxid de calciu, soft-ul fiind configurat pe baza datelor experimentale de laborator și ajustat pe instalația reală în funcție de debitul, pH-ul și concentrația inițială a P₂O₅ în apa brută și de concentrația reziduală (impusă) a P₂O₅ în apa tratată.

Mărimile de comandă, prin intermediul convertorului digital analog sunt transmise reguletoarelor de debit pentru soluțiile de coagulant și hidroxid de calciu. Din camera de reacție apa intră în decantor în urma procesului de decantare, rezultând apă tratată și nămol. Pentru a reduce volumul de nămol acesta este filtrat, rezultând o turtă ce conține în special fosfați de calciu, apa rezultată în urma filtrării fiind amestecată cu apa tratată.

În apa tratată se determină concentrația P₂O₅ reziduală, care prin intermediul traductorului A₂T și convertorului analog digital intră în unitatea centrală de proces.

Această mărime poate fi stocată în vederea monitorizării instalației și în același timp constituie un feed-back al procesului.

Apa tratată având pH ridicat (pH=9-10) este neutralizată cu acid sulfuric pentru a regla pH-ul la pH=7. Această neutralizare se realizează printr-o buclă de automatizare care nu trece prin unitatea centrală de proces datorită simplității ei, bucla fiind realizată dintr-un traductor de pH A₁T și un regulator de pH A₁C.

Deasemenea, s-a propus o buclă de automatizare pentru reglarea nivelului soluției în camera de amestec, constituită din traductorul de nivel LT și regulatorul de nivel LC.

XI. CONCLUZII

În procesul de obținere a îngrășămintelor cu fosfor rezultă ape reziduale cu conținut de fosfați. Eliminarea fosfaților din apele reziduale se impune ca o necesitate pentru protecția mediului.

Apele reziduale utilizate au compoziție chimică complexă, cu conținut ridicat în azot și fosfor, ceea ce creează condițiile necesare procesului de eutrofizare. Limitele admise de legislația în vigoare sunt mult depășite pentru compușii cu azot și fosfor.

Pe baza acestor considerații, studiile de laborator au stabilit condițiile optime ale procesului de eliminare a ionilor fosfat din ape sintetice și reziduale, provenite de la fabricarea îngrășămintelor complexe, prin precipitare-coagulare, utilizând ca agenți de precipitare-coagulare $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 și CaCl_2 , iar ca agenți de neutralizare NaOH și $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

S-au studiat comparativ două din cele mai utilizate metode spectrofotometrice: metoda cu molibdat și metoda cu vanadomolibdat. Pe baza datelor experimentale s-au stabilit condițiile de lucru și s-a realizat sistemul de analiză continuă a ionului fosfat.

S-a stabilit dependența absorbantei de timpul de reacție, de lungimea de undă și domeniul de concentrație a P_2O_5 în care este respectată legea Lambert – Beer. Studiile au arătat că metoda de determinare a P_2O_5 sub formă de complex fosfovanadomolibdenic este cea mai indicată. Ea permite determinarea P_2O_5 într-o limită mai largă de concentrații (0 - 100 mg/l), comparativ cu metoda albastrului de molibden (0 - 20 mg/l), necesită un număr și un volum mai mic de soluții, respectiv duce la un consum mult mai mic de reactivi. Reactivul vanadomolibdenic este stabil câteva luni, spre deosebire de ceilalți reactivi ce se prepară zilnic. Prezența ionilor de fier și aluminiu (în limitele de concentrație studiate) nu influențează rezultatele analizei.

S-au stabilit condițiile optime ale procesului de eliminare a ionului fosfat din ape sintetice și din ape reziduale industriale prin precipitare –coagulare, respectiv dependența gradului de eliminare și a concentrației reziduale a ionilor fosfat de pH-ul sistemului, doza de coagulant, raportul masic coagulant - P_2O_5 , concentrația inițială a P_2O_5 din apă, natura coagulantului etc.

Datele experimentale arată că gradul de eliminare a P_2O_5 crește, respectiv concentrația reziduală a ionilor fosfat scade brusc, odată cu mărirea valorii pH – ului, tinzând către valori constante. Eficiența defosfatării este puternic dependentă de pH.

Valorile optime ale pH - ului depind de agentul de neutralizare și de agentul de precipitare:

• agent de neutralizare NaOH :

- săruri de aluminiu (III) $\text{pH}_{\text{optim}} = 7,0-7,5$
- săruri de fier (II) $\text{pH}_{\text{optim}} = 10,0$
- săruri de fier (III) $\text{pH}_{\text{optim}} = 9,0-10,0$
- săruri de calciu (II) $\text{pH}_{\text{optim}} > 9,5$

• agent de neutralizare $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

- săruri de aluminiu (III) $\text{pH}_{\text{optim}} = 7,0-7,5$
- săruri de fier (II) $\text{pH}_{\text{optim}} = 8,0-10,0$
- săruri de fier (III) $\text{pH}_{\text{optim}} = 10,0$

Pe baza cercetărilor efectuate și a datelor din literatură [7,44] privind procesele de separare a ionului fosfat cu hidroxid de calciu se pot emite o serie de ipoteze privind chimismul procesului.

La $pH < 6$ solubilitatea limită nu este impusă de produsul de solubilitate al hidroxilapatitei, ci de cel al $CaHPO_4$, ionii fosfat îndepărtându-se sub formă de fosfat dicalcic.

Concomitent apar fosfații cu structură "apatitică".

Hidroxilapatita, care este compusul cel mai puțin solubil și cel mai stabil termodinamic, nu apare direct în germinarea omogenă. Prima etapă este constituită de precipitarea unui fosfat de calciu "amorf" căruia majoritatea autorilor îi atribuie formula $Ca_3(PO_4)_2$, dar nu și structura. În timp faza amorfă recrystalizează, trecând printr-un anumit număr de fosfați intermediari, după mecanisme complexe și neelucidate în totalitate și tinde să se recrystalizeze sub formă de hidroxilapatită. Unii ioni străini deranjează recrystalizarea apatitei. Fluorura facilitează formarea fluorapatitei. Gradul maxim de defosfatere poate fi atins numai printr-o separare optimă a fosfaților coloidalii (hidroxilapatită).

Adăugarea de hidroxid de calciu provoacă simultan o decarbonatare, generatoare de precipitat de $CaCO_3$.

Utilizarea hidroxidului de calciu pentru separarea ionilor fosfat prezintă o serie de dezavantaje:

- crește substanțial masa de nămol;
- operațiile și problemele de întreținere ale instalațiilor sunt asociate cu utilizarea, stocarea și alimentarea cu suspensie de hidroxid de calciu.

Gradul de separare a P_2O_5 crește odată cu creșterea dozei de agent de precipitare-coagulare, respectiv raportul coagulant: P_2O_5 , până la o anumită valoare după care rămâne constant.

Doza optimă și raportul optim depind de tipul agentului de neutralizare și a agentului de precipitare (tabelul 55).

Tabelul 55. Doza optimă și raportul optim coagulant: P_2O_5

Agentul de neutralizare	Agentul de precipitare-coagulare	Doza optimă (mg M^{n+}/l)	Raportul optim coagulant: P_2O_5
NaOH	- săruri de aluminiu (III)	>100 mg Al^{3+}/l	>0,75
	- săruri de fier (II)	>150 mg Fe^{2+}/l	>1,5
	- săruri de fier (III)	>150 mg Fe^{3+}/l	> 1,5
	- săruri de calciu (II)	>100 mg Ca^{2+}/l	>2
Ca(OH) ₂	- săruri de aluminiu (III)	>50 mg Al^{3+}/l	>0,75
	- săruri de fier (II)	>100 mg Fe^{2+}/l	>1,5
	- săruri de fier (III)	>150 mg Fe^{3+}/l	> 1,5

În cazul folosirii soluțiilor de NaOH ca agent de neutralizare a apelor cu conținut de fosfați, ionii de aluminiu și fier au tendința de a precipita simultan în formă de hidroxizi și fosfați.

Concentrația reziduală minimă a fosfatului depinde de natura agentului de precipitare pentru același neutralizant.

La pH scăzut precipitatele se prezintă, în general, sub formă de flocoane mari, ușor decantabile. Odată cu creșterea pH-ului apare o turbiditate dificil de eliminat, datorită unei precipitări importante a hidroxizilor de fier și aluminiu, respectiv formării unor fosfați bazici de fier și aluminiu sub formă coloidală. Ionii de aluminiu pot forma și alte combinații complexe solubile (alumiinați).

În cazul utilizării sărurilor de fier apare fosfatul feric, în general sub formă gelatinoasă, rareori prezentând o compoziție constantă. În special la pH scăzut fosfații prezintă o deficiență în fier față de raportul stoichiometric, în timp ce la pH ridicat se obțin fosfați bazici, fapt confirmat de evoluția culorii precipitatului, care trece gradat de la alb la galben.

S-a observat că precipitatul obținut, utilizând o soluție proaspătă de Fe^{3+} , este galben, în schimb precipitatul obținut cu o soluție mai veche este mai roșcat. Această observație pune o problemă importantă din punct de vedere practic, aceea a „îmbătrânirii” soluției de fier. Această îmbătrânire este atribuită unei hidrolize progresive a ionilor de fier (III) cu formare de complecși. Soluțiile proaspete conduc la o precipitare mai avansată a ortofosfaților.

Utilizarea sărurilor feroase ca agent de precipitare, este mai economică în raport cu sărurile ferice, existând stocuri mari de FeSO_4 (reziduu de la decapare). La tratarea apelor reziduale, Fe^{2+} se oxidează (în câteva minute) foarte ușor la Fe^{3+} sub acțiunea oxigenului dizolvat.

În cazul utilizării soluțiilor de Al^{3+} nu s-a constatat nici o „îmbătrânire”. Aceasta este o dovadă a faptului că Al^{3+} este mai puțin sensibil la hidroliză.

Precipitatele formate au tendința de a apare în fază coloidală. Precipitatul se regăsește sub formă de fosfați bazici, datorită faptului că afinitatea ionilor OH^- pentru ionii de aluminiu este de același ordin de mărime ca afinitatea ionilor PO_4^{3-} .

S-a observat că reacțiile de defosfatere cu săruri de fier sau aluminiu sunt foarte rapide și practic terminate în mai puțin de o secundă, timpul de amestecare a reactivilor fiind limitativ din punct de vedere cinetic.

În ce privesc echilibrele de precipitare a ionilor fosfat cu Fe^{3+} și Al^{3+} există două opinii divergente [44].

Unii autori consideră că procesele chimice joacă un rol primordial și că eliminarea fosforului este rezultatul precipitării fosfaților FePO_4 sau AlPO_4 după caz, complicată eventual de precipitarea simultană a hidroxizilor $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și $\text{Al}(\text{OH})_3$. Acești hidroxizi joacă un rol floclant facilitând separarea fosfaților precipitați.

Alții autori consideră că fenomenele de floclare și de formare a hidroxizilor sunt cele care asigură defosfaterea prin adsorbția ionului fosfat.

Pe baza studiilor efectuate considerăm că, cele două tipuri de fenomene acționează simultan.

Apele reziduale sunt medii complexe, în care pot exista ioni străini (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^-), care pot să conducă simultan la precipitarea altor fosfați sau săruri insolubile, respectiv la formarea de ioni complecși. Pentru aceste ape se pot consuma cantități mai mari de reactivi.

Cercetările efectuate asupra procesului de eliminare a P_2O_5 din ape prin procesele de precipitare - coagulare au arătat:

- pH-ul sistemului este parametrul de control al procesului;
- cel mai eficient agent de neutralizare este $\text{Ca}(\text{OH})_2$, datorită faptului că el însuși reacționează cu ionul fosfat, formând un precipitat care floclază și se

decantează mai ușor, fiind în acest timp și un adjuvant de coagulare, respectiv este mai ieftin decât NaOH;

- utilizarea sărurilor ferice prezintă avantaje față de sărurile de aluminiu deoarece se obțin precipitate mai ușor de decantat, iar sărurile de fier sunt mai ieftine;
- în condiții optime s-a realizat o concentrație reziduală minimă de 3 mgP₂O₅ /l, fiind în limita valorilor admise pentru deversare în efluent.

Cercetările au stabilit condițiile optime ale procesului de decantare a precipitatelor rezultate în condițiile optime de separare a ionului fosfat.

Precipitatul format în cazul utilizării FeSO₄ decantează cu viteză mai mare decât în cazul utilizării FeCl₃. Timpul minim de decantare stabilit este de 5 minute.

Studiile asupra precipitatelor formate în timpul procesului au avut drept scop stabilirea compoziției chimice și a stabilității termice în vederea valorificării.

Compoziția chimică medie a precipitatelor (20% P₂O₅, 16% CaO, 17% Fe₂O₃) arată că acestea pot conține următoarele componente: Ca₅(PO₄)₃OH, FePO₄ · 2,5H₂O și FeOOH.

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată că precipitatele formate în procesul de purificare a apelor cu conținut de P₂O₅ au o compoziție complexă și probabil sunt formate din precipitate amorfe de hidroxilapatită, hidroxid feric și alți fosfați bazici. De subliniat că hidroxilapatita (produs coloidal) prezintă o capacitate mare de adsorbție.

Datele experimentale au fost prelucrate matematic, stabilindu-se ecuațiile dependențelor gradului de separare, respectiv a concentrației reziduale a fosfatului de parametrii principali ai procesului.

Modelarea procesului de separare a ionilor fosfat a avut drept scop determinarea ecuației de dependență a concentrației reziduale a P₂O₅ de pH și doza de agent de precipitare-coagulant în vederea automatizării întregului proces.

Pe baza datelor obținute s-a propus o schemă automatizată a procesului de eliminare a ionilor fosfat din ape reziduale, prin reacții de precipitare - coagulare.

BIBLIOGRAFIE

1. S. Hâncu, Calitatea mediului înconjurător în România, perspective de îmbunătățire în mediul înconjurător, Ministerul Apelor și Mediului Înconjurător, vol. I, nr.1, 1990.
2. S. Mănescu, M. Cucu, M.L. Diaconescu, Chimia sanitară a mediului, Ed. Medicală, București, 1978
3. R. Ciarnău, Ecologie și protecția mediului, Ed. Economică, Preuniversitară, București, 2000
4. I. Ianculov, M. Butnariu, Chimia mediului, Editura USAMVB, Timișoara, 2000
5. G. Barroin, La pollution des Eaux par les Phosphates, Rev. "La Recherche", nr. 221, mai 1990, p.620
6. C. A. Hodge, Neculai N. Popovici, Pollution Control in Fertilizer Production, New York, 1994
7. G. Tehobanoglous, Franklin L. Burton, Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill, Inc. New York, 1997
8. M.J. Hammer, Water and Wastewater Technology, Wiley, New York, 1986
9. R.P.G. Bowker, H.D. Stensel, Phosphorus Removal from Waste Water, Noyes Data Corp., New Jersey, 1990
10. E. Reisenhofer, A. Picciotto, D. Li, Analytica Chimica Acta, 306, 1995, p.99
11. W. Burkhard, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Elsevier Science, 140, 1998, p.85
12. P. Wassmann, Journal of Marine Systems, Elsevier Science, 23, 1999, p.1
13. B.E. Drage, J.E. Upton, M. Purvis, Water Sci. Technol., 38(11), 1998, p.123
14. O. Thomas, F. Theraulaz, V. Cerda, D. Constant, P. Quevauviller, Treds. Anal. Chem., 1697, 1997, p.419
15. M. Ahel, W. Giger, M. Koch, Organic Micropollutants in the Aquatic Environment, reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 1986
16. A. Amirtharajah, K.M. Mills, Jour. Am. Wat. Wrk. Am., 74(4), 1982, p.482
17. R.L. Antonie, Advances in Water and Wastewater Treatment-Biological Nutrient removal, Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1978
18. R.J. Pope, Water Environment and Technology, SUA, IV/12, 1992, p.32
19. F. Rogalla et al., Water and Wastewater International, Olanda, VIII/2, 1993, p.54
20. G.G. Rozmarin, Revista pentru protecția muncii și mediului, 1-3, 1995, p.1
21. M.M. Shurtliff and all. Journal of Environmental Engineering SUA, CXXII/7, 1996, p.581
22. H. Siegrist, EAWAG, 28, 1990, p.15
23. H. Siegrist, M. Boller, EAWAG News, 42, E, 1997, p.10
24. H. Siegrist, W. Hujer, Water Sci. Tech., 30(6), 1994, p.101
25. H. Siegrist, J. Brumer, Water Sci. Tech., 39(1), 1999, p.129
26. H. Siegrist, S. Reithaar, G. Koch, P. Lais, Water Sci. Tech., 38(8-9), 1998, p.23
27. I. Teodorescu, A. Filoti, Gospodărirea apelor, Ed. Ceres, București, 1973
28. ***, Recommended Standards for Water Works, New York, 1992
29. ***, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, United Book, Press, Inc., Baltimore, 1995
30. U. Vehliger, H.R. Burgi, R. Muller, EAWAG News, 42E, 1997, 7

31. D.Wild, H.Siegrist, *Water Res.*, 33(7), 1999, p.1652
32. A.Negrea, G.Burtică, *Analele Univ. din Oradea*, TOM IX, Oradea 2000, p.495
33. G.Burtică, A.Negrea, *Lucrările celui de-al III și al IV-lea Simpozion „Probleme actuale macro și microeconomice în comerț și turism*, Ed. Eurostampa, Timișoara, 2000, p.297
34. G.Burtică, A.Negrea, *Lucrările celui de-al III și al IV-lea Simpozion „Probleme actuale macro și microeconomice în comerț și turism*, Ed. Eurostampa, Timișoara, 2000, p.294
35. G.Burtică, A.Negrea, *Lucrările celui de-al III și al IV-lea Simpozion „Probleme actuale macro și microeconomice în comerț și turism*, Ed. Eurostampa, Timișoara, 2000, p.180
36. ***, *World Resources Report, The Urban Environment 1996-97*
37. L.Frățilă, *Mediul înconjurător*, 1, 1996, p.20
38. W.Giger, *EAWAG*, 28, 1990, 8
39. P.Griffiths, *Water Res.*, XXVIII/2. 1994, p.654
40. N.Jardin, *Water Environment Research, SUA*, LXVIII/6, 1996, p.965
41. S.Caroli et all., *Acta-Chim-Hung*, 128 (4-5), 1991, p.507
42. S.Carpenter et all, *Conservation Ecology* 3(2):41999
43. M. Negulescu, *Protecția calității apelor*, București, Ed. Tehnică, 1982
44. H. Roques, *Fondements Theoretiques du traitement chimique des eaux*, vol. II, Ed. Technique et Documentation - Lavoisier, II rue Lavoisier - F 75384 Paris, Cedex 08, 1990
45. A. Cruzado, *Nutrient Cycles and Eutrophication Problems of the Mediterranean Sea, Self-purification Processes in Natural Waters*, Chișinău, 1995
46. V.C. Ghederim, V.I. Sisești, C.A.L.Negulescu, *Epurarea și valorificarea reziduurilor din industria alimentară și zootehnie*, Ed. Ceres, București, 1977
47. ***, *Quality Criteria for Water*, U.S. Environmental Protection Agency, office of Water Regulations and Standards, Washington, D.C. 20460, EPA/440/5-86/001, 1986
48. ***, *Manuel du Cours de Perfectionnement, Project OMS Roumanie*, vol. I, EAWAG, Dubendorf/Zurich
49. P.Jin, ș.a. *Journal of Environmental Engineering SUA*, CXXII/7, 1996, p.590
50. M.Boller, *EAWAG*, 5, 1978
51. T.Xiao-Hong, W.Stumm, *Water Res.*, 21(1), 1987, p.123
52. H.Stockinger ș.a., *Environmental Science and Technology*, SUA, XXIX/8, 1995, p.2016
53. Y.Senelier, *Techniques, Sciences, Methods*, Franța, nr.9, 1996, p.619
54. ***, *Storage of Hazardous Material*, UNEP, 1990
55. K.M. Mackenthun, *Toward a Cleaner Aquatic Environment*, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1973
56. G.Mănescu, *Poluarea mediului și sănătatea*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1978
57. L.M. Vaicum, *Epurarea apelor uzate cu nămol activ*, Ed. Academiei, București, 1981
58. V.Băloiu, *Gospodărirea apelor*, Ed. Did. și Ped., București, 1971
59. ***, U.N. Economic Commission for Europe, *Protection of Water Resources and Aquatic Ecosystems*, New York, 1993

61. C.Pătrașcu, I.Gănescu, Analiza apelor, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1980
62. G.W.Heinke, Jour Water Pollution Control Federation, 52, 1980, p.2946
63. D. Schroeder , Journal of Chromatography, 643 (1-2), 1993, p.145
64. J. Wiley and Sons, Water Treatment Standbook, 1979 UK
65. A.Negrea, P.Negrea, A.Iovi, Bul. AGIR 2002, (sub tipar)
66. A.Negrea, G.Burtică, vol. Asigurarea calității produselor și serviciilor în relație cu protecția consumatorului, Simp. „Învățământ și Cercetare în Merceologia și Managementul Calității, București, 1997, p.188
67. G.Burtică, A.Negrea, Simpozionul „Probleme actuale macro și microeconomice, Ed. Mirton Timișoara, 1997, p.76
68. G.Burtică, A.Negrea, Simpozionul „Economia – 2000”, Ed. Mirton, Timișoara, 1999, p.11
69. G.Burtică, A.Negrea, Simpozionul „România-Orizont 2010”, vol. I, Ed. Oscar Print, București, 2000, p.89
70. P.A.Moore, T.C. Daniel, D.R.Edwards, J. Environ. Qual., 15, 1998, p.456
71. ***, Memento Technique de l'eau, edition de Cinquantenaire 1989, Tome 1,2, Degremont, 1989
72. ***, Pat.US, 3985523/12 oct., 1976
73. ***, Pat.US, 5368741/29 nov., 1976
74. G. Barroin, Rev. “La Recherche”, nr. 221, 1990, p. 620
75. S.Anastasiu, E. Jelescu, Detergenți și alți agenți activi de suprafață, Ed. Tehnică, București, 1959
76. I.Vaicum, M. Cicei, L. Ștefănescu, Studii de epurarea apelor, XVIII, 1976
77. G. Watson, N. Zones, Water Research, vol. 11, 1977
78. Al. Ionescu și colab., Efecte biologice ale poluării mediului, Ed. Acad. București, 1973
79. R.A. Corbitt, Standard Handbook of Environmental Engineering, McGraw-Hill, Inc. New York, 1990
80. B. Nachbar, Memorator de metalurgie, Ed. Tehnică, București, 1965
81. STAS 11624/1-83-Soluții de fosfatere
82. STAS 11624/2-83-Soluții de fosfatere
83. STAS 11624/3-83-Soluții de fosfatere
84. STAS 11624/5-83-Soluții de fosfatere
85. STAS 11624/6-83-Soluții de fosfatere
86. STAS 11624/7-83-Soluții de fosfatere
87. Lucia Teodorescu, Cartea muncitorului din secția de acoperiri chimice și electrochimice, Ed. Tehnică, București, 1984
88. M.E.Pozin, Tehnologia îngrășămintelor și sărurilor minerale, Ed. Tehnică, București, 1959
89. A.Iovi, C. Iovi, P. Negrea, Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe, Editura “Politehnica”, Timișoara 1999
90. Iovi A., Tehnologia fosfaților tehnici, Lit. IPT, 1986
91. V.Ghederim, Mediul înconjurător, nr.2, 1995, p.45
92. ***, Legea apelor, nr.8, 1974
93. Gh. Marcu, Chimia elementelor radioactive, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971
94. ***, Pat.US, 4183808/15 Jan., 1980
95. ***, Pat.US, 5651891/29 Jul., 1997

96. H.Sontheimer, Wasserchemie fur Ingenieure, Engler-Bunte, Institut, Karlsruhe, 1980
97. J.Popel, Beitrag zen Elimination von Phosphaten aus abwasser, Teză doct, Karlsruhe, 1966
98. O. Radu, A.Wohl, Fosforul, Ed. Șt., București, 1967
99. L.I. Ciplea, Al.Ciplea, Poluarea mediului ambiant, Ed. Tehnică, București, 1978
- 100.G. Burtică, R.Pode, I.Vlaicu, V.Pode, A.Negrea, D.Micu, Tehnologii de tratare a efluenților reziduali, Ed. „Politehnica”, Timișoara, 2000.
- 101.Șt. V.Dioști, Epurarea apelor industriale cu suspensii minerale, Editura Tehnică, București, 1975
- 102.E. Blitz, Epurarea apelor uzate menajere și orășenești, Editura Tehnică, București, 1966
- 103.G.Neag, Depoluarea solurilor și apelor subterane, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 1997
- 104.J.M. Destribats, ș.a. La depollution des Soils en Place, Techniques et Exemples. Serie Environment et Genie Urbain, 1994
- 105.P.Lecomt, Les Sites pollues-traitement des Sols et des euax souterraines, Editions Lavoisier Tec-Doc, 1995
- 106.Gh. Marcu, Teodora Marcu, Elemente radioactive. Poluarea mediului și riscurile iradierii, Ed. Tehnică., București, 1996
- 107.V.P.Evangelon, Environmental Soil and Water Chemistry. Principles and Applications, A.Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, 1998
- 108.I.Mălăcea, Biologia apelor împurificate, Ed. Acad., București, 1969
- 109.V.Chiriac, V. Ghederim, V.I. Sisești, C.A.L. Negulescu, Epurarea și valorificarea reziduurilor din industria alimentară și zootehnie, Ed. Ceres, București, 1977
- 110.P.Vallery-Radot, J.Hamburger, F.Lhemihe, La pathologie medicale, vol. 15, Toxicologie-Radiopathologie, Flammarion Medicine, Sciences, Paris, 1972
- 111.R.Kimerle, R.Swisher, Water Research, vol. II, nr.1, 1977
- 112.C. Mandravel, Pământenii-dușmanii Terei ?, Ed. Albatros, București, 1987
- 113.P.A.Moore, K.R.Reddy, D.A. Graetz, J. Environ. Qual, 20, 1991, p.869
- 114.O.A.Diaz, K.R.Reddy, P.A.Moore, Water Res., 28, 1994, p.1755
- 115.P.A. Moore, D.M.Miller, I. Envir. Qual., 23, 1994, p.325
- 116.B.R.Shreve, P.A.Moore, T.C.Daniel, J. Environ. Qual, 24, 1995, p.106
- 117.D.H.Pote, T.C.Daniel, P.A.Moore, Soil Sci. Soc. Am.J., 60, 1996, p.855
- 118.B.R.Shreve, P.A.Moore, D.M.Miller, Soil Sci. and Plant Anal., 27, 1996, p.2493
- 119.M.Negulescu și alții, Epurarea apelor uzate industriale, Ed. Tehnică, București, 1989, vol. II
- 120.T.Ionescu, M.Boltuș, I. Gomneanu, Ș. Constantinescu, M.Moțoc, Ape industriale și reziduale, Editura Tehnică, București, 1964
- 121.L.M. Vaicum, Epurarea apelor uzate cu nămol activ. Bazele biochimice, Ed. Academiei, București, 1981
- 122.V.Rojanschi, Th.Ognean, Cartea operatorului din stații de epurare a apelor uzate, Editura Tehnică, București, 1997
- 123.D.F.Shriver, P.W.Atkins, C.H.Langford, Chimie anorganică, Ed.Tehnică, București,1998
- 124.* * * Pat. US 4399037/16.08.1983
- 125.* * * Pat. US 4029575/14.07.1977

- 126.*** Pat. US 5437776/aug.1996
- 127.*** Pat. US 4042493/16 Aug. 1977
- 128.*** Pat. US 3956118/11 May 1976
- 129.*** Pat. US 4331538/25 May 1982
- 130.*** Pat. US 5853588/29 Dec. 1998
- 131.M. Mocioi, F.Zahanagiu, L.Filipescu, Conferința de Chimie și Inginerie Chimică, București, 1995, p.378
- 132.A.T.Kuhn, *Electrochemistry of Cleaner Environments*, Ed. J.O.E. Bokris, Plenum Press, London, 1972
- 133.U. Bundi, *EAWAG News*, 42E, 1997
- 134.M.Manrer, W.Gujer, R.Hany, S. Bachmann, *Wat.Res.*31(4), 1997,p.907
- 135.S.Stoianovici, D.Rotescu, *Procedee și echipamente mecanice pentru tratarea și epurarea apei*, Ed. Tehnică, București, 1982
- 136.R.P.G.Bowker, H.D.Stensel, *Phosphorus Removal from Waste Water*, Noyes Data Corp., New Jersey, 1990
- 137.I.Pâslărașu, N.Rotaru, M.Teodorescu, *Alimentarea cu apă*, Ed.Tehnică, București, 1981
- 138.J.C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and the Calcium Orthophosphates*, Amsterdam, Elsevier, 1994
- 139.J.R.Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, New York: Interscience Publishers, Inc., 1998,
- 140.A.L.Borkey, A.S. Posnes, *J. Phys. Chemistry*, 77(19), 1973, p.2313
- 141.W.Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1970
- 142.L.G.Sillen, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ions Complexes*, Special Publ. No. 25, Chemical Society, London, 1971
- 143.C-tin Macarovici, *Analiza chimică anorganică*, Ed. Academiei București, 1984
- 144.C.Liteanu, *Chimie analitică, Volumetrie*, Ed. Tehnică, București, 1959
- 145.D.Hunter, D.S.Ross, *Science*, 251, 1056 1991
- 146.N.Parthasathy, J.Buffle și W.Haerdi, *Canad. J.Chem.*, 64, 241986
- 147.S.Caroli, E.Beccaloni, *Acta.Chim.Hung.*, 128(4-5), 1991, p.507
- 148.R. Russu, *Zeoliți*, vol. I, Ed. Zecasin, București,1997
- 149.*** Pat. US 4228003/14 Oct. 1980
- 150.*** Pat. US 4133750/9 Ian.1979
- 151.*** Pat. US 4080290/21 Mar. 1978
- 152.***, Pat US 5124044/23 Jun. 1992
- 153.W.Stumm, *Chemistry Wastewater Technology*, New York, 1978
- 154.M.A.Boller, *EAWAG*, Dubendorf, 1985
- 155.A.Martin, *Studii asupra unor aspecte ale procedurii de coagulare și ale aplicării acestora în tratarea și epurarea apelor*, Teză doctorat, IPT, 1982
- 156.M. Maurer, *Erhohte Biologische Phosphorelimination. Modellierung der biologischen und chemischen Prozesse*, ETH-Dissertation, nr. 11920, 1996
- 157.R.C.Clayton, G.G.Nasle, *Effluent and Water Treatment Journal*, vol. 14, nr.8, 1974, p.21
- 158.K.Rajeshwar, J.G.Ibanez, and G.M.Swain, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24,1994
- 159.E. Doboly, *Wat.Res.*12(5), 1978, p. 1113
- 160.O.Grotend and L. Sunoczynski, *Wat.Res.*, vol. 20, no.5, 1986, p.667

-
- 161.C.A.C. Sequeira, Environmental Oriented Electrochemistry, Elsevier Amsterdam-London, N.Y.Tokyo, 1994
- 162.N.K.Khosla,S.Venkatachalom, P.Somasundarau, Journal of Applied Electrochemistry, 21 1991
- 163.E. Muller, , EAWAG News, 42E, July, 1997
- 164.C.Alfredo W.Giger and C.Shaffner, EAWAG News, 42E, July, 1997
- 165.* * * Pat. US 5759401/2 Jun.1998
- 166.* * * Pat. US 5271848/21 Dec.1993
- 167.* * * Pat. US 5976401/2 Nov. 1999
- 168.A.Negrea, P.Negrea, A.Iovi, 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Part. II, Novi Sad, Yugoslavia, 24-25 Sept. 1998, p.885
- 169.A.Negrea, Studii asupra proceselor de separare a ionului fosfat din apele reziduale, Lucrare de disertație, Timișoara, 1997
- 170.A.Negrea, A.Iovi, P.Negrea, I.Vlaicu, Simpozionul „Mediul și Industria”, 24-26 Sept. București, 1997, p.217
- 171.***, AOAC (Official Methods of Analysis), cap. II, Fertilizers, 1990
- 172.K.Rajeshwa, Journal of Applied Electrochemistry, 26, 1996
- 173.Z.G. Lui, Oxidation-Reduction Potential and it's Measurement, Electrochemical methods in Soil and Water Research, Pergamon Press, Oxford, 1994
- 174.J.Wang, trends.Anal.Chem., 16(2), 1997, p.84
- 175.H.Sontheimer, Wat.Res., 32(5), 1998, p.235
- 176.N.Strâmbeanu, V.Rus, Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentări cu apă, Ed. Eurostampa, vol. II, Timișoara, 1999
- 177.M.Butnariu, A.Negrea, P.Negrea, Lucr. celui de-al II-lea Simpozion regional Tinerii și cercetarea multidisciplinară, 9-10 decembrie 1999, Ed. Mirton Timișoara, 2000, p.102
- 178.E.Dobolyi, Research Centre for Water Resources, Development, Budapest, Hungary, 1978p.265
- 179.L. Stoica, Flotația ionică și moleculară, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1997
- 180.L.Frățilă, Mediul înconjurător, 1, 20, 1996
- 181.H.Siegrist, M. Bolles, EAWAG News 43, 1998, p.79
- 182.U. Vehlinger, H.R. Burgi, R. Muller, , EAWAG News, 42E, 1997
- 183.P.Bossard, R.Gachter, EAWAG News, 42E, July 1997
- 184.C.Carlo, A.Beck, G. EAWAG News, 42E, July 1997
- 185.R. Hesselmann, D. Hahn, J. Roelof van der Meer, Al.J.B., Zehnder, EAWAG News, 45E, Nov. 1998
- 186.D.Wild, A.Kisliakova, H.Siegrist, Wat. Res., 3(9),1997, p.2300
- 187.* * * Pat. US, 4797212/10.01.1989
- 188.* * * Pat. US 4689154/25.08.1987
- 189.* * * Pat. US 4867883/19.09.1989
- 190.* * * Pat. US 5792650/11/08/1998
- 191.* * * Pat. US 4402833/6.09.1983
- 192.* * * Pat. US 4655925/7.04.1987
- 193.* * * Pat. US 4421648/20.12.1983
- 194.* * * Pat. US 5531896/2.06.1996
- 195.* * * Pat. US 5582739/10.12.1996
- 196.* * * US 5415778/16.05.1995

- 197.G.H. Kuall, L.Sava, Schimbători de ioni, IP"Tiparul", București, 1973
- 198.E.Kathleen et all., Analyst., March, vol. 118, 1993,p.245
- 199.J.O'M.Bockris, et all., Analyst, May, vol. 119, 1994, p.781
- 200.K.M.Pedersen et all., Analitica Chimica-Acta, 238, 1990, p.191
- 201.Gh.Zamfir, Efectul unor poluanți și prevenirea lor, Ed. Academiei, București, 1979
- 202.K.B. Pugh, Anal. Proc., 20(1), 1993, p.17
- 203.M.A.Boller, Flockungsfiltration zur Elimination von Phosphor aus Kom meinalem Abwasser, in Z.F. Wasser und Abwasser-Forselung, nr.2, Marz-April, 1979
- 204.M.Kawnaugh, ș.a., Contact Filtration for Phosphorus Removal, în: Journal Water Pollution Control Federation, Washington, p. 2157, 1977
- 205.M.Kawnaugh ș.a, Intern Assoc, Water Pollution Research, Vienna, Workhop, 1975
- 206.D.Mândru, M.Ceacăreanu, Chimia coloizilor și suprafețelor. Metode experimentale., Ed. Tehnică, București, 1976
- 207.S.Țiluschi, Chimie coloidală, Ed.Tehnică, București, 1964
- 208.P.A.Moore, D.M. Miller, J. Environ. Qual. 23, 1994, p.225
- 209.A.E.Greenberg et al. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Assoc. Washington, D.C. 2005, USA, 1992
- 210.***, British-Standards-Institution, Sodium Triplyphosphate and Sodium Pyrophosphate for Industrial Use, Linford Wood, Milton Keynes, British-Standard, BS 4427:Part 3, 29 sept. 1989, p.2
- 211.A.Gergely, E.Bay, M.Dumitrescu, Tratarea apelor reziduale și recuperarea electroliților în galvanotehnică, Editura Tehnică, București, 1988
- 212.V.V.Pușcarev, Adsorptive Bubbles Separation Tehnique, Academic Press, London, 1972,
- 213.Zenoviu Borlan, Cristian Hera, Metode de apreciere a stării de fertilitate a solului în vederea folosirii raționale a îngrășămintelor, Editura Ceres, București, 1973
- 214.K.Szafnicki, J./ Bourgois, Wat.Res., 32(8), 1998, p.2480
- 215.M. Negulescu, Epurarea apelor uzate orășnești, Editura Tehnică, București, 1978
- 216.R.Lewis, Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, new Yoprk, 1995
- 217.***, AOAC (Official Methods of Analysis), cap. II, Waters and Salt, 1990
- 218.C.P.L. Grady, Biological Wastewater Treatment, Theory and Application, Marcel Decker Inc., New York, 1980
- 219.C.F.Forster, Biotechnology and Wastewater Treatment-published by Cambridge University, 1986
- 220.***, Chimia sanitară a mediului, Ed. Medicală, București, 1994
- 221.I. Lupu, F. Grigore, L. Lupu, Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini, Ed. Tehnică, București, 1986
- 222.A. Iovi, P.Negrea, Tehnologia îngrășămintelor minerale. Lucrări practice, IPT, Timișoara, 1997
- 223.P.G. Jeffery, Metode chimice de analiză a rocilor, Ed. Tehnică, București, 1986
- 224.V.Cocheci, Bazele tehnologiei chimice , vol. II, Litografia IPT, 1979
- 225.**Adina Negrea**, A.Iovi, P.Negrea, Zilele Academice Timișene, ediția a V-a, 22-24 mai 1997, p.30
- 226.**A. Negrea**, P. Negrea, A.Iovi, 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, (Ungary, Romania, Yugoslavia), NoviSad, FR, Yugoslavia, 24-25 sept. 1998, p.885
- 227.**A. Negrea**, P.Negrea, A.Iovi, Zilele Academice, 25 mai 2001

-
- 228.O. Hurtzinger, Water Pollution, Springer-Verlag, 1995, p.78-118
- 229.P.Negrea, **A.Negrea**, A.Iovi, C.Iovi, R.Radoveț, Chem. Bull."Politehnica", Univ.Timișoara, 2001 (sub tipar)
- 230.**A. Negrea**, P. Negrea, A.Iovi, Chem. Bull. „Politehnica”, Univ. Timișoara, volume 43(57),3,1998, p.398
- 231.**A. Negrea**, A.Iovi, P.Negrea, Zilele Academice Timișene, Ed. A VI-a, 27-28 Mai 1999, p.84
- 232.F.I.O.Ormazza-Gonzales, P.J.Statham, Wat.Res., 30(11), 1996, p.2739
- 233.***, Monitorul Oficial al României, nr. 327/25.11.1997
- 234.E.Lugu, L.Duda, Poluarea mediului și tehnologii de combatere, Editura Mirton, Timișoara, 1999
- 235.**A. Negrea**, A.Iovi, P.Negrea, C. Iovi, International Symposium on Multi-Phase Flow and Transport Phenomena, Antalya, Turkey, 5-10 Nov. 2000, Begell House, Inc., New York, Wallingford (UK), p.528
- 236.D. Perju, M.Șuta, M.Geantă, C.Rusnac, Automatizarea proceselor chimice, Ed. Mirton, Timișoara, 1998
- 237.D.Perju, M.Șuta, T.Todincă, C.Rusnac, Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune, Ed. „Politehnica”, Timișoara, 2001

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
PARTEA I. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE A IONULUI FOSFAT	2
I. GENERALITĂȚI	3
1. Impactul ionului fosfat asupra ecosistemelor. Eutrofizarea	3
2. Poluarea cu compuși ai fosforului.....	8
II. METODE DE ELIMINARE A IONULUI FOSFAT PRIN PRECIPITARE-COAGULARE.....	16
1. Generalități	16
2. Considerații teoretice.....	18
a. Echilibre chimice în sistemul PO_4^{3-} - H_2O - M^{n+}	18
b. Solubilitatea în sistemul M^{n+} - P_2O_5 - H_2O	21
c. Mecanismul procesului de adsorbție	26
d. Cinetica precipitării fosfaților	28
3. Metode de eliminare a ionului fosfat.....	30
a. Precipitarea preliminară sau pre-precipitarea	30
b. Precipitarea simultană sau co-precipitarea	30
c. Precipitarea secundară sau post-precipitarea	31
III. METODE FIZICO-CHIMICE DE ELIMINARE AVANSATĂ A IONULUI FOSFAT	32
1. Separarea ionului fosfat prin procedee electrochimice	32
2. Separarea ionului fosfat prin schimb ionic.....	35
3. Separarea ionului fosfat prin extracție cu solvenți	35
4. Separarea ionului fosfat prin flotație ionică	35
IV. METODE BIOLOGICE DE ELIMINARE AVANSATĂ A IONULUI FOSFAT	36
PARTEA A II-A. CERCETĂRI EXPERIMENTALE	38
V. STUDII ASUPRA METODELOR DE ANALIZĂ SPECTROFOTOMETRICE A IONULUI FOSFAT	39
A. ANALIZA IONULUI FOSFAT CU MOLIBDAT	39
1. Generalități	39
2. Modul de lucru	39
3. Studii privind dependența absorbantei de parametrii procesului	40
a. Dependența absorbantei de timpul de formare a complexului fosfomolibdenic	40
b. Dependența absorbantei de lungimea de undă	40
c. Dependența absorbantei de concentrația P_2O_5	42
B. ANALIZA IONULUI FOSFAT CU VANADOMOLIBDAT	43
1. Generalități	43
2. Modul de lucru	43

3. Studii privind dependența absorbantei de parametrii procesului de formare a complexului fosfovanadomolibdenic	44
a. Dependența absorbantei de timpul formare a complexului fosfovanadomolibdenic	44
b. Dependența absorbantei de lungimea de undă	44
c. Dependența absorbantei de concentrația P_2O_5	45
4. Metoda de analiză continuă	48
C. CONCLUZII.....	48
VI. CERCETĂRI ASUPRA PROCESULUI DE ELIMINARE DIN APE A IONULUI FOSFAT PRIN PRECIPITARE-COAGULARE	49
1. Generalități	49
2. Modul de lucru	49
3. Studii asupra procesului de eliminare a ionului fosfat	50
a. Influența pH-ului asupra gradului de separare	50
- Sulfat de aluminiu	51
- Sulfat feros	54
- Clorură ferică.....	57
- Clorură de calciu	59
b. Influența dozei de coagulant asupra gradului de separare	61
- Sulfat de aluminiu	61
- Sulfat feros	64
- Clorură ferică.....	67
- Clorură de calciu	69
c. Influența raportului masic și molar coagulant : P_2O_5 asupra gradului de separare	72
- Sulfat de aluminiu	72
- Sulfat feros	76
- Clorură ferică.....	80
- Clorură de calciu	84
d. Influența concentrației inițiale a P_2O_5 asupra gradului de separare	88
e. Influența naturii coagulantului asupra gradului de separare	89
VII. CERCETĂRI ASUPRA PROCESELOR DE ELIMINARE DIN APE REZIDUALE A IONULUI FOSFAT PRIN PRECIPITARE-COAGULARE	91
1. Generalități	91
2. Studii privind compoziția chimică a apelor reziduale	91
a. Modul de lucru	91
b. Compoziția chimică	92
3. Studii privind eliminarea ionului fosfat din ape reziduale fără suspensii	92
a. Modul de lucru	92
b. Influența pH-ului asupra gradului de separare	93
- Clorură ferică.....	93
- Sulfat feros	97
- Hidroxid de calciu	101
c. Influența dozei de coagulant asupra gradului de separare	102

- Clorură ferică.....	102
- Sulfat feros	103
- Hidroxid de calciu	103
d. Influența raportului masic și molar coagulant : P_2O_5 asupra gradului de separare	104
e. Influența naturii coagulantului asupra gradului de separare	105
4. Studii privind eliminarea ionului fosfat din ape reziduale cu conținut de suspensii	106
a. Influența pH-ului asupra gradului de separare	106
- Clorură ferică.....	106
- Sulfat feros	110
- Hidroxid de calciu	114
b. Influența dozei de coagulant asupra gradului de separare	116
- Clorură ferică.....	116
- Sulfat feros	116
- Hidroxid de calciu	117
c. Influența raportului masic și molar coagulant: P_2O_5 asupra gradului de separare	117
d. Influența naturii coagulantului asupra gradului de separare	118
5. Studii asupra procesului de decantare a precipitatelor	119
a. Generalități.....	119
b. Mod de lucru	119
VIII. STUDII ASUPRA PRECIPITATELOR FORMATE ÎN TIMPUL PROCESULUI DE SEPARARE A IONULUI FOSFAT.....	123
1. Generalități	123
2. Modul de lucru	123
3. Compoziția chimică.....	124
4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	124
IX. MODELAREA PROCESULUI	128
X. PROCESUL TEHNOLOGIC	135
XI. CONCLUZII.....	137
BIBLIOGRAFIE	141
CUPRINS	149