

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

Inginer IONEL BALCU

**CERCETĂRI PRIVIND RECUPERAREA CUPRULUI ȘI
ALUMINIULUI DIN CATALIZATORII UZAȚI DE LA
OBȚINEREA ANILINEI DIN NITROBENZEN**

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
Profesor doctor inginer ZENO GROPȘIAN**

CUPRINS

	Pagina
INTRODUCERE	1
I.GENERALITĂȚI PRIVIND CATALIZATORII ȘI PROBLEMATICA RECUPERĂRIILOR	3
1.1. Date generale despre catalizatori	3
1.2. Date generale privind problematica recuperărilor	10
1.3. Generalități despre cupru	13
1.4. Generalități privind sulfatul de aluminiu	19
1.4.1. Proprietăți	19
1.4.2. Metode de obținere	21
1.4.2.1. Obținerea din hidroxid de aluminiu	21
1.4.2.2. Obținerea din bauxită	22
1.4.2.3. Obținerea din materii prime mai puțin pure	22
1.4.2.4. Alte procedee	23
1.5. Metode de analiză	27
1.5.1. Metode standardizate pentru analiza cuprului	27
1.5.1.1. Determinarea electrogravimetrică a conținutului de cupru	27
1.5.1.2. Determinarea electrolitică a cuprului	31
1.5.2. Metode standardizate pentru analiza aluminiului	33
1.5.3. Metode volumetrice de analiză a conținutului de cupru și aluminiu	35
1.5.3.1. Determinarea complexometrică a cuprului	36
1.5.3.2. Determinarea complexometrică a aluminiului în prezență de xilenoloranj	41
1.5.3.3. Determinarea iodometrică a cuprului	41
II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE	
1.STUDIUL PROCESULUI DE TRATARE TERMICĂ A CATALIZATORULUI EPUIZAT	43
1.1.Characterizarea catalizatorului epuizat	43
1.1.1. Studii IR	48
1.1.2. Studii microscopice	49
1.2. Influența mărimii granulelor catalizatorului	52
1.3.Studiul termogravimetrice asupra catalizatorului uzat	63
2.STUDIUL PROCESULUI DE TRATARE ACIDĂ A CATALIZATORULUI EPUIZAT	79
2.1. Influența concentrației acidului sulfuric	79
2.1.1.Proprietățile soluțiilor de acid sulfuric	79
2.1.2.Studii experimentale referitoare la atacul acid asupra catalizatorului	84
2.2. Influența temperaturii	93

2.3. Influența raportului masic acid sulfuric 100 % catalizator solid	100
2.4. Influența duratei atacului procesului asupra caracteristicilor soluțiilor acide	108
3. STUDIUL PROCESULUI DE RECUPERARE DIN CATALIZATORUL UZAT A CUPRULUI SUB FORMĂ DE GRANULE	
3.1. Studiul separării granulelor de cupru din soluția acidă	111
3.2. Spălarea granulelor de cupru	113
3.3. Caracterizarea granulelor de cupru recuperat	124
4. STUDIUL PROCESULUI DE RECUPERARE A ALUMINIULUI DIN SOLUȚIILE ACIDE SUB FORMĂ DE SULFAT DE ALUMINIU	
4.1. Caracterizarea soluțiilor rezultate în faza de atac acid	129
4.2. Posibilități de recirculare a soluțiilor acide	131
4.3. Studiul procesului de neutralizare a soluțiilor acide	134
4.3.1. Hidrocomplecții aluminiului	134
4.3.2. Complecții aluminiului cu anionul sulfat	137
4.3.3. Neutralizare soluțiilor acide prin recirculare	138
4.4. Studiul procesului de cristalizare a sulfatului de aluminiu	139
5. PROCES TEHNOLOGIC	144
6. CONCLUZII	146
7. BIBLIOGRAFIE	154

INTRODUCERE

În 1992, rezervele mondiale de cupru accesibile tehnologiilor actuale de prelucrare erau estimate la $505 \cdot 10^6$ t. Presupunând că producția anuală rămâne constantă, aceste rezerve ar putea ajunge până în anul 2050. Resursele totale de cupru ale Terrei se estimează la $1,6 \cdot 10^9$ t, din care $0,7 \cdot 10^9$ t în nodulii marini. Dar cea mai mare parte a acestor resurse nu este accesibilă tehnologiilor actuale, la un preț de cost competitiv. De exemplu, în apa oceanelor, conținutul mediu de cupru este de 0,003 ppm, dar ținând cont de volumul uriaș al oceanelor, cantitatea de cupru ar fi considerabilă.

În nodulii marini, conținutul este de 10000 ppm, comparabil cu minereurile sărace de cupru, ce conțin 5000 ppm cupru. (Minereurile bogate au un conținut mediu de 50000 ppm).

Cu tehnologiile actuale de prelucrare a minereurilor de cupru, sunt profitabile minereurile cu un conținut de minim 0,5% Cu (5000 ppm). Nodulii marini ar putea fi o resursă utilă de cupru, deoarece pe lângă cupru (1,4%), ei mai conțin Fe_2O_3 25%, Mn 1%, Ni 0,35 %, Co 0,5%. Adâncimea la care se află ei (3000-5000 m) îi face mai puțin accesibili, fiind nevoie de nave cu echipament special. La nivel pilot, s-au dezvoltat câteva metode metalurgice și chimice de procesare a nodulilor marini.[1]

Metodele de obținere a cuprului se supun în permanență unei selecții continue a procesului, deoarece se dorește:

- creșterea productivității;
- micșorarea consumului de energie;
- creșterea protecției mediului;
- îmbunătățirea siguranței în timpul procesării.

Pentru realizarea acestora s-au impus o serie de tendințe, cum ar fi:

- reducerea numărului de faze;
- înlocuirea proceselor discontinue cu procese continue;
- tendința spre utilizare a metodelor electrometalurgice;
- creșterea concentrației de energie pe unitatea de volum și timp;
- automatizarea procesului;
- recuperarea subproduselor rezultate în proces.

Aproape 80% din producția mondială de cupru se bazează pe metode pirometalurgice aplicate minereurilor pe bază de sulfuri cu conținut scăzut de cupru, ce presupune următoarele secvențe:

Flotația minereului → calcinare → extracția pirometalurgică → rafinarea pirometalurgică sau electrolitică.

Aproximativ 15% din producția mondială de cupru se obține prin metode hidrometalurgice, din minereuri pe bază de oxid de cupru sau sulfură de cupru.[2]

Pentru recuperarea cuprului din materiale secundare, de exemplu, produși intermediari, rebuturi, deșeuri solide (ce conțin în principal oxizi de cupru, cum ar fi zguri, cenușă, reziduuri, nămol, cenușa zburătoare) se poate utiliza topirea în cuptoare, procedeu ce se bazează pe diferențele de densitate și temperaturi de topire între cupru și restul componentelor materialului secundar. În ultimele decenii, rezervele de materiale secundare, cu conținut de cupru devin tot mai importante.[3-6]

Sulfatul de aluminiu, cristalohidratul cu 18 molecule de apă, prin utilizările sale multiple, este unul din cei mai importanți compuși ai aluminiului. Majoritatea tehnologiilor de fabricare se bazează pe reacția dintre trioxidul de aluminiu și acidul sulfuric.

Era industrială a început acum două secole ceea ce a dus la modificarea și creșterea teritoriului de acțiune al omenirii. Mai mult această eră a îmbogățit omenirea cu noi tehnologii care pot fi folosite în slujba protecției mediului. Direct sau indirect, industria este parțial responsabilă pentru încălzirea globului, pentru distrugerea parțială a stratului de ozon, sterilitatea solului, contaminarea aerului, poluarea surselor de apă, etc. Societățile de știință și tehnologie, opinia publică, instituțiile guvernamentale și internaționale atenționează asupra impactului negativ al activității industriale asupra sănătății populației. Cu cât tehnologia protecției mediului este în progres cu atât reglementarea legislativă a deversării efluenților industriali este mai restrictivă.[7-9] Noile tehnologii se așteaptă să fie ieftine, flexibile, prietenoase pentru mediu și să permită eliminarea diferitelor clase de poluanți.

Deșeurile solide constituie o importantă sursă de materii prime recuperabile, ce pot fi reintroduse în circuitul productiv. Pe plan mondial se acordă o atenție deosebită recuperării elementelor utile din deșeurile solide, industriale și menajere. De asemenea se caută soluții de valorificare integrală a deșeurilor. Catalizatorii epuizați pot constitui o importantă sursă de elemente recuperabile. Prin conținutul său de cupru (aprox. 15%), catalizatorul epuizat ce rezultă la SC NITRAMONIA SA Făgăraș în procesul de reducere a nitrobenzenului la anilină, constituie o importantă sursă recuperabilă de cupru.

Ținând seama de cele de mai sus lucrarea de față își propune elaborarea unei tehnologii nepoluante privitoare la valorificarea catalizatorului epuizat, de la fabricarea anilinei, pe de o parte în produși utili (cupru și sulfat de aluminiu), iar pe de altă parte asigurarea protecției mediului înconjurător.

PARTEA I

I. GENERALITĂȚI PRIVIND CATALIZATORII ȘI PROBLEMATICA RECUPERĂRIILOR

1.1. Date generale despre catalizatori

Catalizatorii sunt cheia proceselor chimice eficiente, deoarece ei măresc viteza fără a se consuma substanțial în reacție. În cursul reacțiilor competitive la care participă, catalizatorii sunt convertiți în specii ce nu mai au capacitate catalitică. De aceea ei, trebuie să fie regenerați sau înlocuiți.

Cataliza ce are loc într-un amestec multi-fazic cum ar fi un amestec gaz-lichid sau gaz-solid, este cataliza heterogenă. În mod normal, acest tip de cataliză este o cataliză de suprafață. De aceea catalizatorii utilizați sunt solizi, provenind din materiale poroase robuste, cu suprafață specifică mare de ordinul sutelor de metri pătrați pe gram. Reacția are loc pe suprafața catalitică internă. În general, catalizatorii solizi folosiți în industrie, sunt materiale compozite cu componente numeroase și structură complexă.

Cele mai multe procese catalitice heterogene au loc între reactanți în fază gazoasă în prezența catalizatorilor solizi. Din punct de vedere ingineresc aceste procese oferă următoarele avantaje, față de procesele ce implică catalizatori lichizi:

- aplicarea economică a unor domenii largi de temperatură și presiune;
- catalizatorii solizi sunt în general necorozivi;
- separarea produselor lichide sau gazoase din catalizatorul solid este simplă și la prețuri de cost reduse.

Cei mai mulți catalizatori solizi sunt materiale anorganice poroase. Activitatea și selectivitatea unui catalizator depind puternic de structura și compoziția suprafeței interne a lui. Deseori, catalizatorii constau dintr-un suport sau transportor poros, având componentele active din punct de vedere catalitic, dispersate pe suprafața suport.

Catalizatorii industriali au atât regiuni microscopice cât și regiuni macroscopice, cu diferite compoziții și structuri. Suprafața catalizatorilor industriali este mult mai complexă decât cea a monocristalelor metalice, obținute în vid înaintat.

Caracterizarea suprafeței catalizatorilor industriali este dificilă deoarece proprietățile catalitice sunt sensibile la detalii structurale mici.

De aceea, în mod obișnuit, nu se pot identifica locurile catalitice sau locurile active ce sunt responsabile pentru cataliză. Cu alte cuvinte, este puțin probabilă identificarea combinațiilor specifice ale atomilor de pe suprafața catalizatorului.

Experimentele realizate cu catalizatori otrăviți, prin legarea puternică a unor substanțe pe suprafața catalizatorului, au arătat că centrii activi sunt fracțiuni mici ale suprafeței catalizatorului.

Cele mai importante proprietăți fizice ale catalizatorilor includ:

- dimensiunea particulelor;
- forma particulelor;
- suprafața specifică;
- volumul porilor;
- distribuția dimensiunii porilor;
- rezistența la sfărâmare și frecare.

Măsurarea proprietăților fizice ale catalizatorilor sunt operații de rutină și deseori sunt automatizate.

Porii cu $\varnothing < 2$ nm sunt numiți micropori. Mezoporii sunt pori cu $\varnothing = 2,0 - 5,0$ nm, iar dacă diametrul porilor este $\varnothing > 5$ nm, ei se numesc macropori. Volumul porilor și distribuția dimensiunii porilor se măsoară cu porozimetrul cu mercur, prin penetrarea mercurului în pori, precum și prin adsorbția N_2 . Intrarea mercurului în pori se face sub presiune, deoarece porii opun la pătrunderea mercurului o presiune datorată forțelor superficiale. De exemplu pentru a umple un por cu $\varnothing = 10$ nm este necesară o presiune de 700 atm. Din dependența de presiune a cantității de mercur intrată în pori, se poate determina distribuția dimensiunii celor mai mari pori. Dimensiunea porilor mai mici ($\varnothing = 1 - 20$ nm) se determină prin măsurători ce caracterizează desorbția azotului din catalizator. Principiul acestor măsurători constă în condensarea capilară ce apare în porii cei mai mici, la presiuni inferioare presiunii de vapori a azotului lichid adsorbit. Micșorarea diametrului porului conduce la micșorarea presiunii de vapori a azotului lichid din el.

Suprafața specifică se determină precis din măsurarea cantităților de azot adsorbit fizic. Adsorbția fizică este un proces înrudit cu condensarea, moleculele adsorbite interacționând slab cu suprafața, formând multistraturi. Interpretarea adsorbției azotului se bazează pe modelul BET, prin care se poate interpreta adsorbția în straturi multiple. Suprafața specifică se calculează din măsurarea izotermei de adsorbție, utilizând valoarea de $0,162$ nm² pentru suprafața unei molecule de azot adsorbite.

Transportul de masă influențează performanța catalizatorului. Reactanții trebuie să difuzeze prin rețeaua de pori a particulei catalizatorului pentru a atinge suprafața internă a porilor, unde are loc cataliza. Apoi, produsul trebuie să difuzeze invers. Dacă porii sunt prea mici, suprafața specifică este foarte mare și prin urmare, crește activitatea

catalizatorului, dar aceasta mărește rezistența la transport. Creșterea volumului porilor, pentru a crea pori mai mari și a facilita un transport mai rapid, prin micșorarea rezistențelor, va conduce la micșorarea rezistenței mecanice a catalizatorului. Dimensiunea optimă a porilor este situată între aceste extreme.

Catalizatorii industriali au compoziție și structură complexă. Componentele unui catalizator constau din:

- faze active din punct de vedere catalitic;
- suport;
- liant;
- promotori;

Specii active catalitice - Cele mai răspândite specii active din punct de vedere catalitic sunt metalele, oxizii metalici și sulfurile metalice. Multe metale și oxizi metalici au activitate catalitică specifică hidrogenării, dar între ei există diferențe în acest sens. Printre elementele frecvent găsite în catalizatorii comerciali utilizați în procesul de hidrogenare sunt nichelul, cobaltul, cuprul, cromul, zincul, fierul și grupa platinii (platina, paladiul, rodiul și ruteniul). Deseori, componenta activă din punct de vedere catalitic este puternic dispersată pe suprafața unui suport, iar dacă metalul este scump, nu depășește 1% din masa catalizatorului. Pentru ca să aibă suprafața specifică mare (catalizatorii au locurile de reacție pe suprafață), grosimea materialului să fie extrem de mică, materialul dispersat putând avea $\varnothing < 1$ nm, dacă este scump.

Suportul poros - este componenta principală a unui catalizator. În general, el este un solid robust, ce poate fi produs cu diferite suprafețe specifice și distribuții ale dimensiunii porilor. Cel mai larg utilizați sunt oxizii metalici, urmați de carbon, kiselgur, polimeri organici și zeoliți.

Cel mai utilizat suport este γ - Al_2O_3 . El este un solid metastabil obținut din $\text{Al}(\text{OH})_3$ la 500°C . Dacă încălzirea este prelungită, se obține δ - Al_2O_3 , o formă mai stabilă. La încălzirea $\text{Al}(\text{OH})_3$ în aer, el se descompune într-un oxid cu un sistem de micropori și o suprafață specifică de sute de m^2/g . Solidul constă din particule primare mici, cristaline. Spațiul dintre particule, este format din micropori și mezopori.

Dacă solidul se încălzește la 1100°C, apar o serie de modificări de fază, iar în final se produce un colaps al structurii porilor, o pierdere a suprafețelor interne, obținându-se în final α - Al_2O_3 (corundum), un solid cristalin, extrem de dur, ce se topește la aprox. 2100°C.

Fazele tranziționale ale aluminiului sunt suporturi catalitice bune, pentru că nu sunt scumpe și au proprietăți fizice bune. Ei sunt stabili mecanic, stabili la temperaturi relativ ridicate chiar în condiții hidroterme

(în prezența aburului), iar prin extrudare pot fi obținuți în forme cilindrice, cu rezistență mecanică mare. Alumina poate fi preparată cu un domeniu larg al suprafețelor, volum pori și distribuție a dimensiunilor porilor.

Prin includerea unor particule ale unor materiale organice, cum ar fi carbonul sau rumeguș cu $\text{Al}(\text{OH})_3$ se obțin macropori în γ - Al_2O_3 . La formarea γ - Al_2O_3 , particulele organice sunt înconjurate de alumină. Materialul organic este îndepărtat prin ardere, lăsând macroporii. Dimensiunea lor este dependentă de mărimea particulei materialului organic. Majoritatea tipurilor de suporturi sunt inerți și ajută la stabilizarea dispersiei fazei active catalitice. Uneori ei pot juca rol catalitic. Activitatea catalitică de dehidrogenare este influențată de modificarea suportului.

Suprafața γ - Al_2O_3 și a multor alți oxizi metalici este acoperită cu grupe funcționale polare, ce includ grupe OH^- și ioni O^{2-} . La încălzirea solidului el elimină apa într-un proces reversibil denumit dehidroxilare. Ca urmare, se pierd grupele OH^- de pe suprafață, iar pe suprafață apar ionii de Al^{3+} . Microparticulele solidului interacționează puternic între ele prin intermediul grupelor funcționale de pe suprafețe, putând apare și legături de hidrogen. Prin urmare, solidele microporoase, ce constau din astfel de particule sunt materiale rezistente mecanic. În schimb, există materiale suport (de ex. α - Al_2O_3) ce au puține grupe funcționale pe suprafață. Un solid ce constă din microparticulele unui astfel de material își pierde rezistența fizică.

Liantul - În formarea catalizatorului sau a particulelor suport, lianții servesc la îmbunătățirea rezistenței lor mecanice. Lianții de tip film sunt adăugați ca lichide sau sunt dispersați într-o anumită cantitate astfel încât să ude complet materialul și astfel să formeze punți de capilare lichide. Un exemplu al acestui procedeu este adăugarea de apă la pulberea de hidroxid de aluminiu. Lianții tip matrice fixează particulele prin punțile solide și astupă materialul ca să se formeze, mai mult sau mai puțin complet, în matricele lianților.

Unii lianți acționează prin reacții chimice. Exemple de astfel de tipuri de legături sunt adăunările de acid azotic (lianți de tip film) în formarea hidratului de alumină, și utilizarea cimentului aluminatului de calciu (liant de tip matrice), care se montează în prezența CO_2 , H_2O .

Un astfel de liant este kaolinul. Liantul se adaugă amestecului de microparticule, iar prin diverse procedee (extrudare, comprimare) se aduce la forma dorită. Apoi suportul este încălzit pentru a elimina apa și eventualele componente combustibile, iar apoi este supus unui tratament termic, cel mai adesea la 1500°C , pentru a cauza vitrificarea liantului. Acesta va avea un aspect sticlos, ce leagă microparticulele suportului împreună.

Lubrifianții sunt adăuși pentru a îmbunătăți caracteristicile de curgere a materialului în formare, pentru reducerea fricțiunilor dintre particule și agregatele formate. Pentru a realiza aceasta, se folosesc lianți tip film și alte lichide. Lubrifianții solizi sunt materiale cu rețea stratificată (grafit, pudră de talc) sau materiale ușor fuzibile (parafină, acid stearic) utilizați în tabletarea catalizatorului.

Promotori - Mulți catalizatori industriali conțin promotori, cel mai adesea de natură chimică. Promotorul chimic este utilizat în cantitate mică și influențează din punct de vedere chimic suprafața. Cel mai adesea, metalele alcaline se utilizează ca promotori chimici. Cantitativ, ei sunt de ordinul ppm. În schimb promotorii texturali (sau structurali) se utilizează în cantități mari și pot afecta proprietățile fizice ale catalizatorului.

Catalizatorii își pot pierde activitatea și selectivitatea în mai multe moduri:

- prin modificări fizice, când faza activă catalitic se transformă în una inactivă;
- prin sinterizare, care este o coalescență a particulelor, obținându-se particule mai mari, ce își pierd suprafața specifică;
- prin volatilizare;
- prin acumularea materialelor din sistemul reactant.

Se consideră că prepararea catalizatorului este mai degrabă o artă, decât o știință. Metodele de preparare raportate omit detalii importante, fiind dificil de reprodus exact același catalizator, dacă nu se cunosc toate detaliile procesului de obținere.

Prepararea catalizatorilor - În general, inițial se prepară suportul, iar catalizatorul și promotorul se adaugă mai târziu. Oxizii metalici

utilizați drept suport se prepară prin precipitare din soluții apoase, cei mai uzuali anioni fiind azotații iar drept cationi metalele alcaline și amoniacul. Suportul (silicea sau alumina) sunt preparate în formă de hidrogeluri. Oxizii micști silice – alumina se obțin prin co-gelifiere. Pentru obținerea unui produs uniform, pH-ul este un parametru ce trebuie controlat cu strictețe. Pentru eliminarea impurităților din suport, acesta se spală la pH controlat. Ionii și impuritățile din soluțiile din care se prepară suportul sunt înglobați prin ocluziune în precipitat, fiind dificil de îndepărtat prin spălare. De aceea trebuie evitați ionii ce pot otrăvi catalizatorul (Cl^- , SO_4^{2-} , ionii metalelor alcaline). Multe materiale sunt schimbători de cationi, iar spălarea nu elimină cationii din ele. Mulți ioni pot fi îndepărtați prin schimb cu ioni de amoniu, care la încălzire elimină amoniacul, iar ionii de hidrogen rămân în suprafață ca și grupe OH. Uscarea precipitatelor și gelurilor hidratate, conduce la evoluția gazelor și pot genera microporozități. Porozitatea poate fi obținută și prin reducerea unui oxid neporos. În mod uzual, componentele catalizatorului se adaugă în forma soluțiilor apoase a sărurilor metalice a precursorului. În timpul impregnării, suportul poate fi uscat, evacuat și adus în contact cu un exces din soluția de la impregnare, soluție ce conține săruri ale metalului.

Mărimea și forma particulelor catalizatorilor depinde de natura reacției și a reactanților cât și de reactorul utilizat. Reacțiile în fază lichidă cer utilizarea particulelor mici sau chiar pulberile, pentru că rata difuziei în lichid este mai mică cu câteva ordini de mărime decât amplitudinea comparată la rata difuziei gazelor. De aceea reacția în fază lichidă are loc doar în stratul exterior al particulelor de catalizator.

Catalizatorii cu dimensiuni mici (0,05 - 0,25 mm) utilizați în reactoare cu strat fluidizat sunt de obicei obținuți prin uscare prin pulverizare, și sunt microsferici. Mărimea catalizatorului în reactorul în strat fluidizat depinde de variația de presiune, care este o consecință a rezistenței catalizatorului din curentul de gaz. La anumite mărimi ale particulelor, variația de presiune depinde de forma particulelor și pentru cele aglomerate are loc o descreștere în serie cum ar fi în cazul: inelelor Raschig, a sferelor, cilindrilor scurți (lungimea = diametrul), cilindrii lungi (lungimea > diametrul), granulelor.

Rezistența mecanică a particulelor formate depinde de forțele de legătură, de punțile solide, forțele Van der Waals, cât și de punțile capilare lichide. Punțile solide se formează prin aglomerare (sinterizare) deoarece, chiar când sunt departe de temperatura de topire, mobilitatea moleculelor este destul de mare pentru a forma legături între particulele pulbere aflate în contact. La sinterizare unele substanțe (ex: alumina

hidratată, silicagelul), formează legături prin reacții chimice (formarea rețelelor prin dehidratare).

Suportii convenționali (alumina, silicagelul) sunt comercializați în diferite forme și mărimi. Catalizatorii sunt formați prin diferite metode depinzând de reologia materialelor. Catalizatorii preparați prin precipitare sau combinare pot fi formați înainte sau după spălare și uscare. Granulele se obțin prin măcinare și sitare. Particulele microsferice se pot obține prin uscarea prin pulverizare a soluțiilor sau a pastelor.

Obținerea catalizatorului sferic tip gel de mărimi uniforme implică injecția picăturilor de lichid în ulei imediat după adăugarea agentului de precipitare. În acest mod se pot produce granule sferice de silicagel dintr-un amestec de acid azotic și silicat de sodiu. Partea de deasupra uleiului se îndepărtează, iar faza mai grea se îndepărtează pentru îmbătrânire și spălare cu apă. Alte metode de formare a catalizatorilor sferici includ extrudarea într-un tambur rotativ și brichetarea.

O formă comună a catalizatorilor este granula cilindrică, produsă deasemenea prin extrudare sau tabletare. Extrudarea produce densități mici, granule cu porozități mari conținând macropori superficiali. Granulele extrudate sub 1 mm se obțin din paste sau pulbere fine sau chiar geluri, utilizând deopotrivă extrudare cu role inelice sau tip melcate.

Prin tabletare se produc granule potrivite pentru încărcarea reactoarelor înalte care cer particule cu rezistență mare. Ca să se asigure o umplere uniformă a matrițelor din mașina de tabletare, masa de material trebuie să fie uscată și să fie constituită dintr-un material fin cu bune caracteristici de curgere. Particulele în forme neregulate, murdare de praf și materialele cristaline sunt greu de tabletat. Pentru a asigura o bună curgere în procesul de tabletare, se folosesc doar lubrifianți solizi. Tabletele sub 3 mm nu sunt practice din cauza costului și a dificultății umplerii uniforme a matrițelor mici. Catalizatorul tabletat nu este rezistent la reacțiile în care difuziunea limitează selectivitatea, deoarece suprafața stratului de tablete este puternic compresat și aproape totdeauna conține micropori.[10]

Date referitoare la catalizatorii utilizați la reducerea nitrobenzenului la anilină - Cei mai mulți compuși nitrați sunt reduși în reactoare cu zonă activă în formă de suspensie lichidă. De exemplu, reducerea în faza de vapori a nitrobenzenului la anilină, într-un reactor cu strat fix decurge la fel de bine ca și în reactoarele în strat fluidizat. Catalizatorii pentru hidrogenarea fazei de vapori variază de la un

producător la altul, dar include printre alții și catalizatori pe bază de cupru - silice. Temperatura reacției este mare (300°C - 475°C), iar presiunea este de 0,5 - 1,5 MPa. Nitrobenzenul este redus la anilină cu un randament de 99 % utilizând de obicei procesele în strat fix sau în strat fluidizat. Având o bună activitate și selectivitate, cuprul este unul din metalele preferate la prepararea catalizatorilor specifici procesului de reducere. Catalizatorii de cupru pe alumină conțin cam 15% cupru, având ca promotori crom, zinc, sau bariu. Mărimea medie a particulelor catalizatorului este cuprinsă între 0,2 - 0,3 mm. În schimb, hidrogenarea catalitică a nitrobenzenului la anilină în soluții etanolice modificate cu KOH, presupune folosirea unui catalizator de platină pe suport de grafit.[11-14]

1.2. Date generale privind problematica recuperărilor

În procesul de recuperare a cuprului din catalizatori se pot obține și soluții impurificate cu diferiți ioni. În funcție de natura catalizatorului și metoda de recuperare utilizată, se pot obține două tipuri de soluții:

- soluții care să conțină în proporție foarte mare un ion metalic;
- soluții care să conțină mai mulți ioni metalici în proporții diferite.

Pentru aceste soluții se pot utiliza diferite metode de recuperare a metalelor, metode ce depind de natura și compoziția soluțiilor[8]. Este posibil ca în procesul de recuperare să rezulte și soluții secundare pentru care tehnologia de recuperare să nu mai fie eficientă. Legislația în vigoare nu permite deversarea acestor soluții în apele de suprafață. Acestor soluții li se pot aplica diferite tratamente de epurare, astfel încât la deversare, să întrunească normele de calitate impuse de legislație. Aplicând un anumit tip de tratament acestor ape rezultate în proces, se poate face atât o epurare avansată a lor, cât și o recuperare a metalelor rămase și care ar interesa diverși utilizatori.[15-17]

Având în vedere necesitatea deversării unor efluenți curați care să se încadreze în normele stabilite de organismele internaționale care se ocupă de protecția mediului înconjurător, cât și necesitatea recuperării unor metale scumpe care s-ar găsi în cantități mari în acești efluenți, metale care pe lângă efectul poluant pe care l-ar avea, ar fi utilizate ca materii prime în alte industrii, aducând beneficii, a devenit primordială

problema epurării efluenților industriali proveniți de la diferite industrii și recuperarea unor metale constituente.

În ceea ce privește epurarea apelor industriale, ca urmare a necesității deversării unor ape curate din punct de vedere ecologic, ea se face prin mai multe procedee având în vedere conținutul și concentrația în care apar elementele poluante, cât și necesitatea unei eventuale recuperări sau separări a acestora atunci când se cere aceasta. [18-21]

Metodele de epurare aplicate apelor uzate se pot clasifica în diferite moduri. Un mod de clasificare se bazează pe cantitatea și concentrația în elemente recuperabile a soluțiilor ce constituie ape uzate. Acest mod de clasificare este prezentat în rezumat în continuare. Sunt prezentate avantajele și dezavantajele metodelor, iar unde există date este prezentat consumul energetic și/sau prețul de cost.

Neutralizarea și precipitarea - Avantajul acestei metode constă în utilizarea acesteia la epurarea unor efluenți cu debit mare și concentrație mare în ioni metalici. În schimb dezavantajele acestei metode constau în:

- producerea unei cantități mari de nămol în urma proceselor de decantare și filtrare care au o umiditate crescută unele chiar 50 %;
- există o limitare datorată produsului de solubilitate a precipitatelor obținute care conduce la o concentrație reziduală ce poate varia între 0,1 - 3,0 ppm ioni grei în funcție de natura ionului;
- necesitatea reducerii Cr^{6+} la Cr^{3+} înainte de precipitare;
- prezența compușilor organometalici reduce eficiența procesului.

Energia consumată pe m^3 de apă reziduală în acest proces este de 2,1 - 3,7 kWh la un consum de 1000 - 1500 mg/l var.[21-25]

Schimbul ionic - Această metodă este avantajoasă în cazul în care se aplică pentru o extracție selectivă a metalelor, în cazul în care se cere o decontaminare avansată a efluenților. Regenerarea schimbătorilor de ioni epuizați în urma procesului, se face relativ simplu. Printre dezavantajele acestei metode se numără:

- eficiența scăzută în cazul unor debite mari ale efluenților, sau în cazul în care concentrația în ioni metalici este mare;
- eliminarea în prealabil a particulelor în suspensie și eventual folosirea unei agent oxidant dacă este necesar;
- prețul destul de ridicat (1 - 4 EURO/ kg pentru schimbători Dower și Bayer 112 DG);
- eluția conduce la obținerea unor efluenți care ar trebui ulterior tratați;
- unii schimbători de ioni pot fi epuizați definitiv la sfârșitul unui astfel de ciclu.

Energia consumată într-un astfel de proces este de 0,3 kWh/m³ efluent.[27-36]

Adsorbția pe cărbune activ - Acest proces oferă posibilitatea eliminării eficiente a poluanților organici conținuți în diferiți efluenți. Dezavantajul acestei metode este că raportul între apa tratată pe oră și volumul de cărbune folosit este de 3 : 1. Pierderile în cursul regenerării prin piroliză a cărbunelui sunt de aprox. 10%, iar costul carbonului este destul de mare.

Energia consumată într-un astfel de proces este de 0,3 kWh/m³ efluent.[37]

Separarea prin membrane - Cu această metodă se tratează efluenții cu un conținut scăzut în metale. Dezavantajele procedurii constau în:

- inadecvanța tratării efluenților cu concentrații mari de ioni metalici;

- necesitatea filtrării particulelor suspendate pentru a proteja membrana;

- debitul este limitat la 1 - 10 l/h.

Energia consumată în proces este de 2,1 - 2,6 kWh/m³ efluent.
[38-40]

Electroliza-electroreducerea-electrooxidarea - Procesul este eficient pentru efluenții cu conținuturi mari în ioni metalici, iar costul operațiilor este scăzut. Printre dezavantaje se numără:

- costul mare de capital;

- necesitatea unei înalte calificări în domeniu;

- eficiența de curent scăzută pentru soluțiile diluate (aprox. 40% pentru efluenții cu conținut de 150 - 1500 ppm);

- limite de purificare scăzute;

- limitarea debitului de efluent.

Energia consumată în proces este de 2 - 10 kWh/m³ efluent.[41-43]

Tratare biologică - Acest procedeu de tratare este eficient în cazurile în care efluenții conțin nitriți - nitrați (deci în cazul denitrificărilor), sau în cazul unei tratări suplimentare a efluenților epurați în prealabil și prin alte metode. Procedul nu este utilizat în cazul în care avem conținuturi mari de metale grele în efluenți. Există pericolul distrugerii echilibrului sistemului biologic în cazul în care efluenții ar fi contaminați cu unele substanțe oxidante. De asemenea nutriția bacteriilor nu este deloc ieftină.

Energia consumată în proces este de 0,3 kWh/m³ efluent.[44]

Epurarea apelor uzate folosind reziduuri celulozice - O metodă mai nouă și ieftină introdusă și studiată de un colectiv de cercetători francezi este epurarea cu reziduuri celulozice. S-a ajuns la concluzia că apele industriale cu încărcare nu prea mare de metale grele pot fi epurate și aduse la limitele de deversare impuse prin tratarea lor cu coji de diferite soiuri de copaci sau alte reziduuri celulozice, tratarea depinzând de tipul de încărcare și de concentrația poluantului.

Astfel, această metodă s-a aplicat apelor cu concentrație mică de ordinul a 10 - 1000 ppm arsen, cupru, cadmiu, crom, fier, plumb, mercur, nichel și zinc. Această metodă se aplică pentru decontaminarea efluenților, având la îndemână materiale puse la dispoziție de sistemele vegetale din natură. Ca și reziduuri celulozice s-au folosit scoarță de copac (stejar, fag, pini, sequoia), bumbacul, coji de alune, reziduuri de la orez, păr de cocos, paie și chiar și coarne, copite de animale. Procesul decurge cu randamente bune de decontaminare și pierderi mici de materiale utilizate, care se pot uneori chiar reutiliza.

1.3. Generalități despre cupru

Cuprul este un metal roșu, cunoscut a fi utilizat de om din cele mai vechi timpuri. De fapt, primele metale utilizate de om au fost aurul și cuprul, apoi argintul și abia mai târziu fierul. Se crede că obiectele de cupru găsite într-o regiune din sudul Anatoliei (Turcia) au fost prelucrate în urmă cu 9 milenii.

Cuprul a fost întotdeauna cel mai important material, iar astăzi este cel mai utilizat metal neferos greu.[45] O prezentare tabelară (tabelul I.1) a consumului de cupru din ultimele două secole atestă creșterea vertiginoasă a consumului acestui metal. Utilizarea cuprului pur se bazează pe proprietățile lui fizice și chimice, deasupra tuturor fiind conductivitatea sa termică și electrică (depășite numai de argint), excelenta sa capacitate de prelucrare și rezistența lui la coroziune. Din acest punct de vedere, comportarea lui chimică este a unui metal semi-nobil. Aliajele pe bază de cupru, în special alama și bronzul, au o mare importanță practică. Compușii și minereurile de cupru au o culoare strălucitoare, în special roșu, verde sau albastră. În sol, cuprul este un microelement esențial pentru lumea vie.

Tabelul I.1 – Producția mondială de cupru în anii din ultimele două secole

Anul	Producția, 10 ³ t	Anul	Producția, 10 ³ t
1700	9	1960	4200
1800	17	1965	5000
1850	57	1970	6400
1900	450	1975	7300
1950	2500	1980	7900
1955	3100	1984	8100

Cele mai importante proprietăți fizice ale cuprului metalic depind de gradul lui de puritate și de sursa de proveniență a metalului. Variația acestor proprietăți sunt cauzate de: conținutul de oxigen, conținutul de impurități native (cum ar fi arsenul) sau remanente (fosforul de exemplu), precum și de pretratamentul termic și mecanic al metalului. Diferențele în proprietăți sunt cauzate de defecte ale rețelei cristaline, putându-se distinge două grupe de proprietăți:

- proprietăți ce depind slab de defecte ale rețelei cristaline, cum ar fi proprietățile calorice și termodinamice, comportarea magnetică, caracteristicile nucleare;
- proprietăți ce depind puternic de aceste defecte, cum ar fi conductivitatea electrică și termică, comportarea plastică, fenomene cinetice, rezistența la coroziune.

Variația proprietăților fizice sunt cauzate fie de imperfecțiuni ale rețelei cristaline (dislocări, goluri în rețea, atomi interstițiali) sau de imperfecțiuni chimice (formarea soluțiilor solide).

Numărul atomic al cuprului este 29, iar masa atomică este după IUPAC (1983) $63,546 \pm 0,003$. Cuprul constă din doi izotopi naturali ^{63}Cu (68.94 %) și ^{65}Cu (31.06 %). De asemenea, există nouă izotopi radioactivi sintetici cu masele atomice cuprinse între 58 – 68. La presiuni moderate, din topitură cuprul cristalizează într-o rețea cubică, în care numărul de coordinare al cuprului este 12. Analiza structurală de raze X a permis calculul următoarelor dimensiuni (la 20°C):

- constanta rețelei	0,36152 nm
- distanța interatomică minimă	0,2551 nm
- raza atomică	0,1276 nm
- volumul atomic	7,114 cm ³ /mol

Densitatea teoretică la 20°C, calculată din constanta rețelei și masa atomică este 8,93 g/cm³. Valoarea standard internațională s-a fixat la 8,89 g/cm³, iar valoarea maximă a densității s-a găsit a fi 8,96 g/cm³ pentru cuprul de puritate 99,999%. Densitatea cuprului comercial depinde de compoziția lui, în special de conținutul de oxigen, pretratatamentul mecanic și termic, și de temperatură. La 20°C, s-au găsite pentru diferitele sortimente de cupru densități din domeniul 8,30 – 8,93 g/cm³. Densitatea cuprului este o funcție liniară de temperatură, cu o discontinuitate la temperatura de topire (tabelul I.2).

Tabelul I.2 – Dependența de temperatură a densității cuprului

Temperatura (°C)	Densitate (g/cm ³)
Cupru solid	
20	8,93
600	8,68
900	8,47
1083	8,32
Cupru lichid	
1083	7,99
1200	7,81

Prin solidificare, volumul se micșorează cu 4%, iar la 20°C volumul specific al cuprului este 0,112 cm³/g. Proprietățile termice ale cuprului sunt prezentate în tabelul 3. Cuprul de puritate foarte înaltă este diamagnetic cu o susceptibilitate masică de $-0,085 \cdot 10^{-6}$ cm³/g.

Tabelul I.3 – Proprietățile termice ale cuprului [46]

Proprietatea	Unitatea de măsură	Valoare
Temperatura de topire	°C	1083
Temperatura de fierbere	°C	2595
Căldura de topire	J/g	210
Căldura de vaporizare	J/g	4810
Presiunea de vapori (la T_f)	Pa	0,073
Căldura specifică (20°C) și 1 atm	$J g^{-1} K^{-1}$	0,385
Căldura specifică (957°C) și 1 atm	$J g^{-1} K^{-1}$	0,494
Căldura specifică medie (0 - 300°C) și 1 atm	$J g^{-1} K^{-1}$	0,411
Căldura specifică medie (0 - 1000°C) și 1 atm	$J g^{-1} K^{-1}$	0,437
Coeficientul liniar de dilatare termică (0 – 100 °C)	K^{-1}	16.9×10^{-6}
Coeficientul liniar de dilatare termică (0 – 400 °C)	K^{-1}	17.9×10^{-6}
Coeficientul liniar de dilatare termică (0 – 900 °C)	K^{-1}	$19,8 \times 10^{-6}$
Conductivitatea termică (20°C)	$W m^{-1} K^{-1}$	394

În tabelul periodic, cuprul este plasat (alături de argint și aur) în perioada a patra și subgrupa IB, ca atare comportarea lui este tipică unui metal tranzițional. El apare în stările de oxidare +1, +2, +3, +4, compușii săi sunt colorați. Cuprul are tendința de a forma ioni complecși. La temperaturi relativ scăzute, Cu(II) este starea cea mai stabilă, dar la peste 800°C predomină Cu(I), care joacă un rol important în procesele pirometalurgice. Stările de oxidare +3 și +4 au fost descoperite de curând

în câțiva compuși de coordinație. Distribuția celor 29 electroni este $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Din această configurație electronică, $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ este derivat ionul Cu^+ cu învelișul M complet (18 electroni). Ionul Cu^{2+} își are originea în configurația $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$, care are un nivel energetic puțin mai ridicat.

Stările de valență și razele ionilor (tabelul I.4) determină rețeaua spațială a aliajelor și compușilor.[47]

Potențialele standard de electrod ale cuprului (la 25°C) corespund stabilităților relative ale celor trei specii (figura I.1):

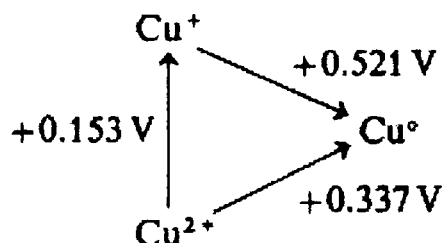


Figura I. 1 - Potențialele standard de electrod ale celor trei specii ale cuprului, la 25°C .

Compararea acestor valori cu cele ale altor elemente, așează cuprul în rândul metalelor nobile.

Tabelul I.4 – Caracteristici de coordinație și raze ionice pentru speciile cuprului

Specii	Număr de coordinație	Raza, (nm)
Cu^0	12	0,128
Cu^+	6	0,096
Cu^{2+}	6	0,072

În aer uscat, la temperatura camerei, pe cupru se dezvoltă lent un film subțire protector de oxid cupros (Cu_2O). La încălzire la temperatură ridicată și în prezența oxigenului, cuprul formează mai întâi Cu_2O , apoi CuO , ambii oxizi acoperind metalul. În aer, în timp îndelungat (de ordinul anilor), suprafața cuprului se oxidează formând un amestec de săruri bazice, de culoare verde, ce constau în principal din sulfat bazic de cupru în amestec cu carbonat bazic de cupru (în atmosferă marină se adaugă și clorura bazică de cupru). Aceste straturi

ce acoperă metalul au rol de protecție. Multe substanțe, în condiții uscate, reacționează slab cu cuprul, dar în prezența umidității viteza de atac crește considerabil.

Cuprul nu este atacat de acizii care nu au caracter oxidant, cum ar fi: acidul sulfuric diluat, acidul clorhidric, acidul fosforic, acidul acetic, și alți acizi organici. Dizolvarea cuprului este posibilă fie prin oxidare, fie prin formare de ioni complecși de cupru. Cuprul este solubil în acizi cu caracter oxidant, cum ar fi acidul azotic, acidul sulfuric concentrat fierbinte, acidul cromic, sau în acizi care nu au caracter oxidant dar care conțin un agent de oxidare (oxigen, apa oxigenată). În practica hidrometalurgică, sulfatul feric, clorura ferică, clorura de cupru sunt utilizate ca agenți de oxidare. Cel mai bun reactiv pentru formarea complecșilor ionilor de cupru este amoniacul sau cianurile metalelor alcaline. Soluțiile de hidroxizi ale metalelor alcaline nu atacă cuprul metalic. Apa proaspătă, practic nu are nici un efect asupra cuprului, iar apa de mare are doar un mic efect coroziv.

Diagramele de echilibru potențial – pH, dezvoltate de Pourbaix pentru metale aflate în soluții apoase diluate, dau indicații asupra fezabilității reacțiilor electrochimice [48–51]. Figura I.2 prezintă comportarea cuprului la temperatura camerei și presiunea atmosferică. Sistemul Cu – H₂O conține trei câmpuri cu caracteristici diferite:

- câmpul 1, sau câmpul coroziunii, în care cuprul metalic este atacat;
- câmpul 2, sau câmpul imunității, în care reacțiile, din punct de vedere termodinamic sunt imposibile;
- câmpul 3, sau câmpul pasivității, în care din cauza fenomenelor cinetice nu are loc nici o reacție.

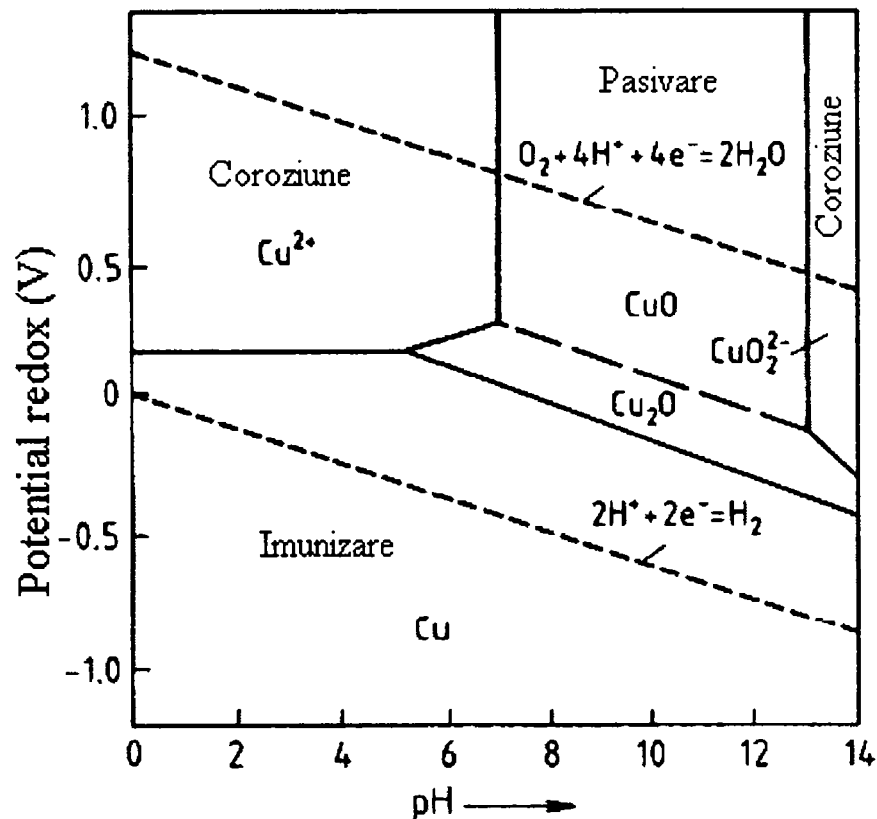


Figura I.2 – Diagrama Pourbaix pentru cupru în soluții apoase foarte diluate, la temperatura camerei

1.4. Generalități privind sulfatul de aluminiu

După oxidul de aluminiu, al doilea compus ca importanță industrială este sulfatul de aluminiu. Prima utilizare a sulfatului de aluminiu a fost consemnată în 1844 la Paris, când a înlocuit alaunul de potasiu. Astăzi, el acoperă aproape întreaga arie de aplicații a alaunului de potasiu.

1.4.1. Proprietăți

Sulfatul de aluminiu este aproape insolubil în alcool anhidru, dar este ușor solubil în apă, soluția apoasă fiind slab acidă. Datele de literatură asupra solubilității și structurii precipitatului în apă, diferă mult între ele, ele putând fi utilizate cu precauție. Dependența de temperatură a solubilității sulfatului de aluminiu, din literatura de specialitate, prezentate în tabelul 5, arată o creștere a solubilității cu temperatura,

precum și diferențe între solubilitățile găsite în diferite surse bibliografice.

Tabelul I.5 – Solubilități ale sulfatului de aluminiu (g substanță anhidră / 100 g apă)

0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C	
31,3	33,5	36,15	40,36	45,73	52,13	59,10	66,23	73,14	80,83	89,11	[52]
31,2	33,5	36,4	40,4	46,1	52,2	59,2	66,1	73,0	80,0	89,0	[53]
27,5	27,6		28,0	28,8	29,9	31,0	32,8	36,6	38,74	46,85	[54]
23,9	25,0	26,9		31,5		36,4		41,7		47,0	[55]

Inițial, s-a crezut că din soluția apoasă, în condiții normale (20°C, 1 atm.) cristalizează cristalohidratul cu 18 molecule de apă $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Astăzi nu există nici o îndoială că din cauza unor factori cum ar fi:

- hidroliza;
- suprasaturarea,
- deplasări ale echilibrului;
- formarea unor cristale în cantitate insuficientă,

fac dificilă caracterizarea solubilității sulfatului de aluminiu. Forma obișnuită a sulfatului de aluminiu, se consideră în general ca fiind $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, care apare în natură, și care poate fi cristalizată din soluții de acid clorhidric sub forma unor cristale microscopice aciculare albe.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ este un produs cristalin, ce cristalizează în sistemul monoclinic. Cristalele sunt transparente, având un indice de refracție $n = 1,474$, o densitate de $1690 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ și încep descompunerea termică la 86,5°C. Și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ este un produs cristalin, ce cristalizează tot în sistemul monoclinic. Cristalele sunt transparente, având un indice de refracție $n = 1,459$ și o densitate de $1705 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Produsul anhidru, este o pulbere albă, cu densitatea $2710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ și care începe să se descompună în Al_2O_3 la peste 770°C [48].

Unii autori atribuie un conținut de 17 molecule de apă pentru cristalohidratul de sulfat de aluminiu [49]. S-a putut prepara ușor și cu

puritate ridicată, un hidrat care conține 27 molecule de apă. Alți sulfatați de aluminiu bine definiți, conțin 16, 10, și 6 molecule de apă. În total în literatură sunt descriși 39 sulfatați bazici de aluminiu, 3 sulfatați acizi, precum și 13 hidrați ai sării neutre [50]. Existența sulfatilor de aluminiu cu 14, 13, 12, 9, 7, 4, 2 și 1 moleculă de apă a putut fi pusă în evidență din curbele presiunii de vapori și din curbele de deshidratare a sistemelor $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ și $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ [55], [56].

În practica industrială, conținutul apei de hidratare nu este importantă, deoarece sulfatul de aluminiu cristalin este de fapt un solid microcristalin, cu conținut variabil de apă, care se obține dintr-o topitură. Conținutul dorit de Al_2O_3 se ajustează în limitele dorite, prin încălzire. La peste 340°C , se formează sulfatul de aluminiu anhidru, care este o pulbere albă cu densitatea $2710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. El se descompune în oxid de aluminiu la peste 770°C .

1.4.2. Metode de obținere

Majoritatea tehnologiilor de fabricare se bazează pe reacția dintre trioxidul de aluminiu și acidul sulfuric. În cele mai multe țări Europene, sulfatul de aluminiu se fabrică pe scară largă prin procedeul Giulini, din hidroxid de aluminiu și acid sulfuric. Prin acest proces, sulfatul de aluminiu se obține relativ ușor și cu puritate ridicată. În multe țări (Suedia, Spania, Anglia, USA, Rusia, Turcia, Venezuela) sulfatul de aluminiu se obține prin acțiunea acidului sulfuric asupra unor minereuri cu conținut de aluminiu, cum ar fi argilele și bauxita cu conținut ridicat de SiO_2 (peste 5%) și conținut scăzut de Fe_2O_3 (aprox. 1%).

1.4.2.1. Obținerea din hidroxid de aluminiu

Vasul de amestecare, rezistent la presiune, este umplut cu hidroxid de aluminiu, umed sau uscat. Compoziția medie a hidroxidului de aluminiu este:

- Al_2O_3 , aprox. 57%
- Apă, aprox. 42,5%
- Fe_2O_3 , 0,016 – 0,023%

Cantitatea calculată de acid sulfuric, care mai conține și 0,02 – 0,04 g/l Fe_2O_3 , se adaugă dintr-un preîncălzitor, iar amestecul este omogenizat prin agitare. La calculul concentrației acidului sulfuric necesar obținerii unui conținut de SO_3 cu aprox. 1% sub stoechiometria reacției, trebuie

luate în considerare toate procesele care implică introducerea sau eliminarea apei.

În general, se utilizează un acid cu densitatea $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Reacția începe după 60 – 300 s, fiind completă după 10 – 12 minute. În vasul de reacție, căldura de reacție cauzează o creștere a temperaturii de reacție la aprox. 170°C , iar presiunea crește la 5 – 6 atm. Amestecul nu trebuie omogenizat mai mult de o oră, deoarece poate avea loc hidroliza sulfatului de aluminiu, prin care se obține sulfat bazic de aluminiu, un produs insolubil, precum și o topitură de sulfat puternic acidă. O autoclavă cu capacitatea de 2,5 t poate produce aprox. 50 t sulfat de aluminiu în 10 ore.

Prin urmare, digestia hidroxidului de aluminiu este aproape completă. Sulfatul de aluminiu poate fi transportat și ca o soluție cu conținut de cca. 8% Al_2O_3 , pentru a se evita cristalizarea în cursul transportului.

Dacă se evită încălzirea la 90°C , din topitura rezultată în evaporator, se pot obține, după evaporare soluții cu o concentrație de 52 – 55°Be . Cristalizarea acestor soluții se face în cutii paralelipipedice, în timp de 5 ore, pentru a permite solidificarea în blocuri solide de câte 20 kg, a două sortimente de sulfat de aluminiu:

- sulfatul de aluminiu cu un conținut de 14 – 15% Al_2O_3 ;
- sulfatul de aluminiu cu un conținut de 15 – 16% Al_2O_3 .

1.4.2.2. Obținerea din bauxită

Bauxita fin măcinată, de exemplu o bauxită care are un conținut de 60% Al_2O_3 , 1.5% Fe_2O_3 , 1.6% TiO_2 , 3.0% SiO_2 , 32% H_2O , poate constitui materia primă de la care se pornește. În acest caz, raportul molar $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$. În aceste condiții, aproximativ 97 – 98% din Al_2O_3 este atacat de acidul sulfuric, obținându-se un sulfat de aluminiu cu un conținut de 17,5% Al_2O_3 , 0,5% Fe_2O_3 , precum și 2,2% reziduu insolubil.

1.4.2.3. Obținerea din materii prime mai puțin pure

Prin digestia acidă a unor materii prime cu un conținut ridicat de dioxid de siliciu se obține o soluție de sulfat de aluminiu. Puritatea lui depinde de proces și materia primă de la care se pornește. Fierul, care interferează puternic în procesul de digestie acidă, este precipitat cu

hexacianoferrat (II) de calciu ca hexacianoferrat feric (albastru de Berlin), cu sulfură de calciu ca și sulfură ferică, sau prin hidroliză ca sulfat bazic de fier. Soluția limpede este decantată și se păstrează în faza lichidă, sau se concentrează până la 61,5°Be, pentru a permite cristalizarea, produsul solid urmând a fi măcinat. Se obține un sulfat de aluminiu tehnic, care mai conține 0,5% Fe₂O₃ și 0,1% materiale insolubile. Dacă operația de separare a fierului este condusă cu atenție, se poate obține și un sulfat de aluminiu cu un conținut foarte redus de Fe₂O₃, de aprox. 0,005%.

1.4.2.4. Alte procedee

Procedeul Kretzschmar [57] este folosit pentru producerea, prin digestia cu acid sulfuric a unor sortimente de argilă, unui sulfat de aluminiu foarte pur, fără conținut de fier. Compoziția medie a argilelor folosite este:

Al₂O₃ – 40 – 43%;

SiO₂ – 53 – 56%;

Fe₂O₃ – 2 – 4%.

Cea mai mare parte a impurităților este eliminată, iar din soluția obținută se separă, prin amestecare lentă, cristale de sulfat de aluminiu. Dacă se lucrează vidat, este evitată formarea coloizilor. Cristalele pure de sulfat de aluminiu Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O, cu un conținut de 15.3% Al₂O₃, au o formă alungită. Ele se separă prin centrifugare de lichidul mumă. Reziduul obținut prin digestia acidă a SiO₂, poate fi convertit cu lapte de var în hidrosilicat de calciu, un produs care poate mări duritatea mortarului de var.

Dacă în soluția suprasaturată cu conținut de sulfat de aluminiu, se adaugă alcool, acesta contribuie la reducerea vâscozității acestei soluții [58]. Corporația Olin Mathieson Chemical a dezvoltat un alt procedeu economic, prin care se obține un sulfat de aluminiu de calitate ridicată, din argile sau deșeurile din minele de cărbuni. Se pot obține cristale mari (1,5 – 3,0 mm) cu un conținut mai mic de 0,03% Fe₂O₃.

S-a dezvoltat un procedeu [59] prin care se fabrică sulfat de aluminiu din deșeurile rezultate în industria trioxidului de aluminiu. Deșeurile se suspendă în apă iar prin suspensie se trece dioxid de sulf, până se atinge un pH = 2. După filtrare și eliminarea prin vidare, a dioxidului de sulf, până se atinge un pH = 4,5 – 5,0, în sistem precipită Al(OH)SO₃ și SiO₂ · n H₂O. Precipitatul se filtrează, iar apoi se tratează cu acid sulfuric, până la dizolvarea sulfatului de aluminiu.

Teoretic, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ conține 15.3% Al_2O_3 . Sortimentele comerciale de sulfat de aluminiu conțin 14 – 15%, 15 – 16%, 17 – 18%, 18%, sau 22 – 23% Al_2O_3 (conținutul de aluminiu solubil în apă, exprimat ca Al_2O_3), (tabelul I.6).

În general, cel mai utilizat sulfat de aluminiu conține 17 – 18% Al_2O_3 . Conținutul calculat al apei de hidratare a acestui produs este 13 moli apă la un mol sulfat de aluminiu. Produsul comercial, cu calitatea de 17 – 18% Al_2O_3 , se poate fabrica cu calități speciale, cum ar produsul cu conținut scăzut de arsen, sau produsul cu conținut scăzut de fier [60].

Tabelul I.6 – Conținutul unor sortimente comerciale de sulfat de aluminiu

Sortimentul	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	Insolubile (%)	Bazicitate (%)
8 % (soluție)	8	0,004	-	1
14 – 15 %	14 – 15	0,006 – 0,008	0,04	0,1 – 1,0
15 – 16 %	15,1 – 16,0	0,006 – 0,008	0,04	0,1 – 1,0
17 – 18 %	aprox. 17,2	< 0,01	0,03	0,1 – 1,0
18 %	aprox. 18,0	< 0,01	< 0,03	0,8 – 1,5
22 – 23 %	aprox. 22,8	aprox. 0,03	< 0,03	0,8 – 1,5

O caracteristică a produsului este bazicitatea lui, definită ca fiind excesul de Al_2O_3 față de raportul stoichiometric $\text{SO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Astfel, sulfatul de aluminiu cu un conținut de 17 – 18% Al_2O_3 are o bazicitate de 0,1 – 1,0%, deoarece conținutul de Al_2O_3 depășește cu 0,1 – 1,0% cantitatea stoichiometrică. Ocazional, termenul “bazicitate” mai este definit prin raportul SO_3 (%) : Al_2O_3 (%). Pentru produsul comercial, acest raport este 2,30, pe când valoarea teoretică este 2,35. Sulfatul de aluminiu slab bazic, are avantajul că este mai puțin higroscopic, și în plus, el nu afectează partea metalică a utilajului cu care vine în contact. De asemenea, un astfel de produs nu afectează nici ambalajul în care este transportat.

Aproape două treimi din producția de sulfat de aluminiu este utilizată la tratarea apelor, inclusiv a apelor reziduale din industria hârtiei.

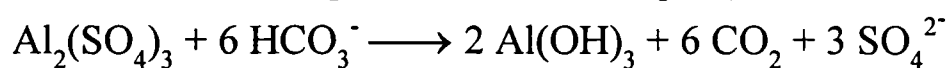
Industria hârtiei consumă aproape jumătate din producția totală de sulfat de aluminiu. În USA, aproape 50% din producția de sulfat de aluminiu este direcționată către industria hârtiei, 37% în industria textilă, iar restul în procesele de purificare a apei potabile.

În industria hârtiei, sulfatul de aluminiu se utilizează:

- agent de precipitare și fixare;
- agent de înmuiere;
- colorant;
- pentru îmbunătățirea retenției;
- pentru dispersia particulelor de rășini, care se pot aglomera și bloca sitele;
- ca materie primă pentru hârtie de foarte bună calitate;

Utilizarea unui sulfat de aluminiu cu un conținut ce depășește 0,2% Fe₂O₃, conduce la obținerea unei hârtii de calitate mai slabă, ce prezintă o nuanță slab gălbuie.

Sulfatul de aluminiu este un agent important de floclare utilizat pentru purificarea apelor. Mecanismul prin care sulfatul de aluminiu contribuie la purificarea apei este unul prin care ionii pozitivi de aluminiu, ce sunt prin numeroase etape intermediare hidratați sau hidroxilați cu apă, neutralizează sarcina negativă a materialelor coloidale din apă. Ca rezultat al adsorbției mutuale, materialele flocculează, sedimentează cu diferite viteze, iar după 15 – 150 minute formează un nămol. Pentru a neutraliza protonii formați prin hidroliza sulfatului de aluminiu, se consumă o parte din duritatea apei (dată de ionii carbonat):



În general, 5 – 50 g sulfat de aluminiu este suficient pentru a purifica 1 m³ apă. Un avantaj al folosirii sulfatului de aluminiu este lipsa postfloclurării în condițiile adăugării cantității corecte. Dezavantajele sunt legate de formarea dioxidului de carbon liber, creșterea durității datorate necarbonaților (cum ar fi sulfatul de calciu), precum și rămânerea pH-ului la valori din domeniul 5 – 7. Dacă nu există duritate datorată bicarbonatului, trebuie adăugată o substanță alcalină ce are un efect de dispersie, cum ar fi varul sau aluminatul de sodiu. Sulfatul de aluminiu, folosit în combinație cu argilă calcinată, poate lega ionii de mercur din ape.

Sulfatul de aluminiu cu conținut foarte scăzut de fier (sub 0,01 %) se utilizează ca mordant în vopsitorii. Dacă sulfatul de aluminiu are un

-conținut mai mare de fier, este inutilizabil, deoarece produce modificări ale culorii.

Sulfatul de aluminiu mai poate fi utilizat în saramură pentru semințe, ca deodorizant al uleiurilor minerale, la decolorarea pieilor, precum și la producerea gelurilor de hidroxid de aluminiu utilizat ca umplutură pentru cauciucurile sintetice. De asemenea, el este materia primă pentru aproape toți ceilalți compuși ai aluminiului.

În USA, producția de sulfat de aluminiu a fost de 1.168.000 t în 1980 și 1.075.000 t în 1982, principalul producător fiind Allied Corp. Producția Japoniei, un alt mare producător mondial, a fost în 1980 de 757.000 t, principalii producători fiind Nikkei Kako Co. și Scintoma Aluminum Smelting Co.

Până în anii 80 ai secolului trecut, literatura dedicată epidemiologiei aluminiului, a confirmat că în corpul uman, aluminiul și compușii lui prezintă un foarte scăzut grad de toxicitate [61 – 64]. Intrat în corp prin ingestie sau inhalare, foarte puțin aluminiu își găsește calea spre țesuturi. Conținutul de aluminiu al unui corp adult este 50 – 150 mg [55], [65]. Din cauza naturii sale omniprezente, aluminiul se găsește în multe din alimentele ce constituie dieta noastră normală. Cantitatea de aluminiu ingerată zilnic, este variabilă, fiind din domeniul 1 – 100 mg. Utilizarea ustensilelor de gătit confecționate din aluminiu și ambalajele alimentelor nu contribuie semnificativ la cantitatea de aluminiu ingerată. De fapt, cea mai mare parte din aluminiul inhalat este eliminată pe traiectul gastrointestinal.

De mulți ani, aluminiul, sub formă de $\text{Al}(\text{OH})_3$ este larg utilizat și în doze mari, ca un neutralizant al acidității stomacale, fără a produce îmbolnăviri. Cu toate că aluminiul este cunoscut a avea proprietăți neurotoxice, el nu prezintă aceste proprietăți în corpul uman, fiind ușor eliminat [66 – 69].

Pe de altă parte, pentru persoanele a căror funcții renale sunt deteriorate, aluminiul poate fi neurotoxic. Există dovezi puternice că aluminiul este un factor major în dializa encefalopatică, care uneori se manifestă la persoanele cu insuficiență renală supuse dializei. Simptomele majore sunt dificultăți în vorbire, demența și apoplexia. Existența aluminiului, chiar și în urme, în apa utilizată pentru prepararea fluidelor de dializă, este interzisă, deoarece din cauza rinichilor bolnavi, aluminiul nu mai poate fi eliminat din organism. Pacienții cu funcțiile renale deteriorate și al căror nivel al aluminiului din serul fiziologic este ridicat, ca rezultat al dializei sau a administrării orale a compușilor de aluminiu,

prezintă riscul de apariție a osteomalaciei, care constă în înmuierea oaselor. Ca atare, riscul de producere al fracturilor este ridicat.

Deși aluminiul este asociat cu îmbolnăvirea Alzheimer, o condiție a senilității premature, datele existente în anii 80 sugerau că el nu este cauza. Rolul aluminiului, dacă el are un rol, apare ca fiind secundar [70 – 73].

Astăzi, aluminiul se consideră că este un metal toxic pentru mamifere. Testele și observațiile clinice, epidemiologice și histopatologice au legat acumularea anormală a aluminiului de patologii ale bolilor umane, cum ar fi: demența dialitică [74], anemia microcitică datorată fierului [75], osteomalacia [76] și boala Alzheimer [77, 78].

Cu puține excepții, majoritatea literaturii dedicată inhalării aluminiului și a compușilor lui, arată că aceste materiale sunt relativ inofensive. Normele Americane recomandă un conținut de praf de alumină de 10 mg/m^3 aer, iar pentru pulberile de aluminiu, conținutul maxim admis în aer este 5 mg/m^3 .

1.5. Metode de analiză

Metodele standardizate pentru analiza cuprului și aluminiului au la bază metode gravimetrice, electrogravimetrice sau electrolitice. Utilizarea uneia din metode este în funcție de proveniența celor două elemente și anume dacă provin din anumite sorturi cu conținut mare în acestea, dacă provin din aliaje unde mai apar și alte elemente care trebuiesc separate sau dacă provin cum este cazul aluminiului din criolita naturală sau sintetică.

1.5.1. Metode standardizate pentru analiza cuprului

1.5.1.1. Determinarea electrogravimetrică a conținutului de cupru

Metoda electrogravimetrică de determinare a conținutului de cupru din sorturile de cupru se aplică pentru conținuturi cuprinse între 92 - 99,9% Cu.

Principiul metodei constă în dizolvarea probei în acid azotic, cuprul separându-se din soluție prin electroliză, pe catod de platină. Dacă proba

conține Ag, acesta se elimină prin precipitarea lui ca și clorură. În cazul în care electrolitul epuizat mai conține cupru, acesta se determină prin metoda fotometrică cu dietilditiocarbamat de sodiu. Ionii de cupru formează cu acest reactiv la $\text{pH} = 8$ o combinație complexă stabilă, de culoare galbenă, solubilă în cloroform din care conținutul de cupru se determină fotometric la 436 nm.

A.. Pentru sorturile de cupru cu conținut de 99.5% și mai mare se procedează în felul următor: se cântăresc 0,4 – 0,5 g de probă de așchii de cupru pe o sticlă de ceas cântărită în prealabil, cu precizie de 0,0002 g, apoi se trece cantitativ într-un pahar înalt de 250 cm³. Se adaugă 10 cm³ acid azotic $d = 1,4$ diluat 1 : 1 cu apă, se încălzește până la dizolvare, apoi se fierbe moderat până la îndepărtarea completă a oxizilor de azot.

În cazul în care, după dizolvarea probei în acid azotic soluția este tulbure, aceasta se concentrează până la 3 – 4 cm³. Apoi, se adaugă 100 cm³ apă și 20 cm³ soluție de azotat de amoniu 50% și se fierbe soluția cu precipitatul de metaacizi timp de 20 minute după care se ține la cald 20 – 30 minute. Se lasă să se depună precipitatul circa 10 ore. După aceea se filtrează prin hârtie de filtru cu pori fini care conține și puțină pastă de hârtie de filtru. Filtrul cu reziduu se spală de 7 - 8 ori cu acid azotic cald $d = 1,4$ diluat 1 : 20 după care, filtratul se diluează cu apă până la 180 cm³, se adaugă 5 cm³ acid sulfuric $d = 1,84$ diluat 1 : 1, se introduc electrozii în soluție și se supune electrolizei.

După răcire, se adaugă 100 – 150 cm³ apă, apoi amoniac, soluție 25 % diluat 1 : 1 (la sfârșit în picături) până la apariția unui precipitat persistent de hidroxid de cupru, care se dizolvă cu 1 sau 2 picături de acid sulfuric diluat 1 : 1, după care se adaugă un exces de 2 cm³ acid sulfuric diluat 1 : 1.

Se cântărește catodul cu precizie de 0,0002 g. Se introduc electrozii de platină în soluție, în așa fel încât 2 sau 3 mm din înălțimea catodului să fie deasupra nivelului soluției și se acoperă paharul cu 2 jumătăți de sticlă de ceas. Soluția se supune electrolizei la o densitate de curent de aproximativ 0,6 A/dm² suprafața catodică, la temperatura de circa 60°C și sub agitare continuă. După decolorarea soluției, se continuă electroliza încă 10 – 15 minute. Apoi, se ridică nivelul electrolitului, prin adăugare de apă, pentru a controla dacă se mai depune cupru pe catod deasupra depozitului anterior.

Dacă, după acest interval de timp se constată că nu s-a mai depus cupru pe suprafața catodului proaspăt cufundată în electrolit, se îndepărtează paharul cu electrolit, fără a întrerupe curentul, se spală sticla de ceas și catodul cu jet de apă, sau prin cufundare într-un pahar cu apă,

apoi cu alcool etilic 96% și se usucă în etuvă la $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ timp de 10 minute. Se răcește în exicator la temperatura camerei și se cântărește.

B. Pentru sorturile de cupru cu conținut mai mic de 99,5% se procedează astfel: Se cântăresc 5 g de probă, se trec într-un balon cotat de 500 cm^3 și se dizolvă prin încălzire într-un amestec de 60 cm^3 apă și 40 cm^3 acid azotic $d = 1,4$.

În cazul în care după dizolvarea probei în acid azotic, soluția este tulbure, se procedează așa cum s-a arătat mai sus. Dacă precipitatul este voluminos și a putut îngloba cupru, se trece precipitatul cu jet de apă în paharul inițial și se tratează cu 10 cm^3 acid azotic $d = 1,40$ și cu 10 cm^3 acid sulfuric $d = 1,84$. Se încălzește până la apariția de vapori albi abundenți, timp în care precipitatul se dizolvă. Pentru decolorarea soluției se adaugă în acest timp, periodic, cantități mici de azotat de amoniu de cristale. La reziduu se adaugă 10 cm^3 soluție de acid tartric, 50 cm^3 apă, se încălzește până la dizolvarea sărurilor, se răcește și se trece în balonul cotat care conține electrolitul epuizat. Din cele două soluții reunite se determină urmele de cupru.

În cazul cuprului foarte impurificat, trebuie îndepărtați ceilalți ioni interferenți, între care bismutul. Pentru aceasta, soluția în care s-au adăugat 5 cm^3 acid sulfuric diluat 1 : 1, se evaporă încet până la vapori albi abundenți și îndepărtarea completă a acidului azotic. Se reia cu 70 cm^3 apă, se adaugă 3 cm^3 soluție de azotat de fier [se dizolvă 7 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în 20 cm^3 acid azotic 5% și se diluează cu apă la 100 cm^3 în balon cotat], se încălzește până la fierbere și se precipită fierul și ceilalți hidroxizi prin adăugarea unui mic exces de soluție de amoniac 50 % diluat 1 : 1. Se filtrează prin hârtie de filtru cu porozitate mijlocie în paharul inițial și se spală cu soluție de sulfat de amoniu 1%, păstrând filtratul și apele de spălare. Precipitatul se trece cu jet de apă într-un pahar și se dizolvă în acid sulfuric diluat 1 : 1. Se precipită hidroxizii cu cel mai mic volum posibil de amoniac soluție. Se filtrează prin filtrul inițial și se spală ca prima oară, cu soluție de sulfat de amoniu. Se repetă încă o dată dizolvarea, precipitarea și filtrarea. Cele două filtrate se unesc cu filtratul inițial și se evaporă până la un volum convenabil pentru electroliză. Se acidulează cu acid sulfuric diluat 1 : 1, apoi se adaugă în exces 10 cm^3 acid sulfuric diluat 1 : 1 și 2 cm^3 acid azotic $d = 1,4$ și se supune electrolizei.

După dizolvare, se adaugă circa 1 g clorură de sodiu și se fierbe 1 – 2 minute pentru precipitarea clorurii de argint. Se răcește, se completează balonul cu apă la semn și se omogenizează. Se filtrează

printr-o hârtie de filtru cu pori fini, uscată, într-un pahar uscat. Primele porțiuni de filtrat se aruncă.

Din filtrat se iau cu pipeta 100 cm^3 într-un pahar de 250 cm^3 , se acidulează cu 5 cm^3 acid sulfuric diluat 1 : 1 și se evaporă la vapori albi denși, timp de 10 minute. Se spală pereții paharului cu puțină apă și se evaporă din nou la vapori albi denși timp de 10 minute. Reziduul se reia cu circa 150 cm^3 apă și 10 cm^3 acid azotic diluat 1 : 1 și se supune electrolizei așa cum s-a descris mai sus, cu deosebirea că electroliza se face la rece.

C. Determinarea cuprului din electrolitul epuizat Soluția rămasă de la electroliza cuprului se răcește, se trece într-un balon cotat de 250 cm^3 se completează cu apă la semn și se omogenizează. Din această soluție, se iau cu pipeta 25 cm^3 într-o pâlnie de separare de 100 cm^3 și se acidulează cu 2 cm^3 acid azotic diluat 1 : 2.

Se adaugă 5 cm^3 soluție de acid tartric 20% (lipsit de cupru) și 3 cm^3 complexon III (soluție 10%), pentru complexarea elementelor interferente. Apoi, se neutralizează cu amoniac soluție 25% (în prezență de 1 - 2 picături de soluție de fenolftaleină), după care se adaugă un exces de 10 cm^3 amoniac soluție 25%. pH-ul soluției trebuie să fie $8,5 \pm 0,3$.

Cu biureta se adaugă 2 cm^3 soluție de dietilditiocarbamat de sodiu, se agită energic 10 - 15 secunde. Complexul de cupru colorat în galben brun se extrage de trei ori cu câte 10 cm^3 cloroform, adăugând de fiecare dată câte 1 cm^3 soluție de dietilditiocarbamat și agitând energic câte circa 30 secunde. Stratul de cloroform se colectează într-un balon cotat, uscat, de 50 cm^3 , după ce s-a filtrat prin vată, se completează până la semn cu alcool etilic absolut și se omogenizează.

Se fotometrează la 460 nm sau cu filtru albastru într-o cuvă adecvată, folosind ca soluție de referință cloroformul. În paralel, se prepară o probă martor a reactivilor utilizați la analiză, luați în aceeași cantitate și ordine ca la proba de analizat. Extincția probei martor se scade din extincția probei analizate.

Pentru trasarea curbei de etalonare în 7 pâlnii de separare de 100 cm^3 se introduc: 0; 2; 4; 6; 8; 10 și 12 cm^3 soluție etalon B și se diluează cu apă până la cca. 25 cm^3 . Se acidulează cu 2 cm^3 acid azotic diluat 1 : 2. Se adaugă 5 cm^3 soluție de acid tartric și 3 cm^3 soluție de EDTA, apoi se neutralizează cu amoniac soluție 25 % (față de 1, 2 picături soluție fenolftaleină) după care, se adaugă un exces de 10 cm^3 amoniac soluție 25 %. Se adaugă 2 cm^3 soluție de dietilditiocarbamat de sodiu și se continuă. Ca probă martor a reactivilor se folosește soluția zero. Cu valorile extincțiilor obținute se trasează curba de etalonare, trecând pe ordonată extincțiile, iar pe abscisă cantitatea de cupru în grame.

1.5.1.2. Determinarea electrochimică a cuprului

Metoda se aplică produselor care au un conținut de cupru mai mare sau egal cu 0,50 %. Metoda nu se poate aplica întru totul, următoarelor cazuri particulare:

- aliaje care conțin staniu sau stibiu;
- aliaje care conțin bismut.

Principiul metodei constă în următoarele etape:

- dizolvarea probei de analizat cu amestec de acid percloric și acid azotic;
- insolubilizarea silicei în mediu percloric și filtrarea rezidului insolubil;
- volatilizarea silicei reziduale și recuperarea cuprului din reziduu;
- electroliza soluției, după adăugarea acidului azotic.

Modul de lucru urmărește etapele:

a. Se cântăresc cu o exactitate de $\pm 0,001$ g, cantitățile de probe de analizat indicate în tabelul I.8 și se utilizează cantitățile de reactivi corespunzătoare.

b. La dizolvarea probei de analizat în funcție de conținutul presupus de cupru, se iau în lucru cantitățile de probă de analizat indicate în tabelul I.8 și se utilizează cantitățile de reactivi corespunzătoare. Se introduce proba de analizat într-un vas de dizolvare corespunzător (capsulă de porțelan sau pahar de laborator). Se amestecă, în momentul utilizării, cantitățile corespunzătoare de acid percloric soluție 5,8 N ($d = 1,33$) și acid azotic soluție 15 N ($d = 1,4$) și se adaugă o porțiune mică din acest amestec la proba de analizat. Se acoperă vasul de dizolvare cu sticlă de ceas, se încălzește moderat pentru pornirea reacției, apoi se oprește imediat încălzirea. Se adaugă, cu grijă și în porțiuni mici, restul amestecului acid azotic – percloric, răcind dacă este necesar.

Tabelul I.7 – Influența conținutului presupus de cupru asupra cantităților luate în lucru

Conținut presupus de cupru (%)	Masă probă de analizat (g)	Volum de acid percloric 5.8 N (cm ³)	Volum de acid azotic 15 N (cm ³)
0,50 - 2	5	180	5
2 - 5	2	75	5
> 5	1	40	5

În cazul unei dizolvări dificile, se adaugă câteva picături de acid clorhidric aprox. 6 N ($d = 1,1$). După terminarea dizolvării, se evaporă soluția evitând orice pierdere, până la degajarea vaporilor albi abundenți de acid percloric și se continuă evaporarea și degajarea energetică a vaporilor timp de 15 - 20 min. Se lasă să se răcească și se adaugă, în funcție de proba de analizat utilizată, aprox. 200 - 400 ml apă fierbinte. Se agită și se fierbe timp de aprox. 5 min.

c. Se lasă să se depună reziduul la cald ($40^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$), apoi se filtrează printr-un filtru cu porozitate medie care conține puțină hârtie de filtru macerată. Se spală cu atenție capsula, reziduul și filtrul cu apă fierbinte, colectând filtrantul și apele de spălare într-un vas corespunzător (un pahar de laborator de 400 - 1000 ml). Spălarea trebuie să fie completă, deoarece acidul percloric eventual reținut de silice, poate provoca pierderi prin împrôșcare, în timpul incinerării hârtiei de filtru.

d. Pentru recuperarea cuprului din reziduu, se introduce filtrul cu reziduul într-un vas de platină. Se usucă într-o etuvă cu aer cald între $110^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$, apoi se incinerează cu atenție până la combustia completă a filtrului, la o temperatură între $500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$, având grijă să nu se aprindă hârtia de filtru (pentru a evita pierderea cuprului). Se lasă să se răcească, se adaugă 1 ml acid sulfuric soluție aprox. 11,7 N ($d = 1,33$), 2 - 5 ml acid fluorhidric soluție 40 % ($d = 1,14$) și în final, acid azotic soluție aprox. 7,4 N ($d = 1,23$) adăugat în picături, până se obține o soluție limpede. Se evaporă la sec fără calcinare și se reia reziduul cu puțină apă caldă și aprox. 1 ml acid percloric diluat (soluție aprox. 5,8 N, $d = 1,33$). Se încălzește pentru aducerea completă în soluție, se filtrează dacă este necesar și se adaugă soluția obținută la soluția principală.

e. Electroliza propriu - zisă - Se aduce soluția la un volum de aprox. 200 sau 300 ml, se adaugă 6 - 10 ml acid azotic soluție aprox. 7,4 N ($d = 1,23$), aprox. 1 g acid sulfamic [$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$] și se introduc

electrozii. Se acoperă paharul, se conectează electrozii la aparatul de electroliză și se efectuează electroliza soluției la temperatura ambiantă (sau de preferință între 40°C – 50°C), la o densitate de curent de 0,5 A/dm² - 1A/ dm² de suprafață catodică, agitând electrolitul.

Înainte de utilizare, catodul se calcinează la o temperatură între 800°C – 900°C, apoi se lasă să se răcească. Se introduce catodul în etanol soluție 95% (d = 0,816), se usucă în etuvă (între 100°C – 110°C) până la evaporarea alcoolului aprox. 10 min., se așează într-un exicator și după răcire se cântărește.

Pentru a verifica dacă depunerea cuprului pe catod este completă, se mărește nivelul electrolitului cu aprox. 1 cm, prin adăugare de apă. Se adaugă aprox. 1 g acid sulfamic și se continuă electroliza timp de 15 - 30 min. Pe partea catodului, cufundată ulterior, nu trebuie să se mai depună cupru. În caz contrar, se continuă electroliza, după o nouă adăugare de apă, timp de câteva minute, până nu mai apare depunere. Obținând acest rezultat, se îndepărtează paharul care conține electrolitul, fără a întrerupe curentul și se înlocuiește repede cu un pahar care conține o cantitate suficientă de apă pentru acoperirea completă a electrozilor.

După câteva secunde, se scoate paharul, se întrerupe curentul, se deconectează electrozii de la electrolizor și se spală catodul prin cufundare rapidă în etanol soluție 95% (d = 0,816). Se usucă catodul într-o etuvă (100°C – 110°C), până la evaporarea alcoolului aprox. 10 min., se lasă să se răcească într-un exicator și se cântărește. Când electroliza este terminată, apele de spălare și electrolitul reunite nu trebuie să dea o reacție semnificativă cu unul din reactivii sensibili la cupru.

Pentru verificarea ulterioară a tării catodului, se recomandă dizolvarea cu acid azotic a cuprului depus, spălarea cu grijă a catodului după calcinare la o temperatură între 800°C – 900°C.

1.5.2. Metode standardizate pentru analiza aluminiului

Pentru analiza conținutului de aluminiu se utilizează determinarea gravimetrică. Metoda se aplică la determinarea conținutului de aluminiu din criolita naturală și sintetică, în cazul în care conținutul de Fe₂O₃ nu depășește 0,15%. Metoda se aplică, de asemenea, la produse naturale și sintetice cu rapoarte molare Na/AlF₃ cuprinse între aprox. 3 - 1,7.

Principiul metodei constă în următoarele etape:

- aducerea în soluție prin topire acidă cu piro-sulfat de potasiu a unei probe de analizat și reluarea cu acid clorhidric;
- separarea elementelor interferente prin precipitarea aluminiului cu ajutorul benzoatului de amoniu în mediu acetic reducător;
- dizolvarea precipitatului și reprecipitarea aluminiului sub formă de tri (8- chinolinolat) de aluminiu în mediu tampon acetic;
- filtrarea, spălarea, uscarea precipitatului la temperatura de 130°C și cântărire.

Modul de lucru urmărește etapele:

A. Se cântăresc cu precizie de 0,1 mg, 0,500 g din eșantionul de analizat uscat.

B. Pregătirea soluției de analizat – într-o capsulă de platină (diametru aprox. 75 mm, înălțime aprox. 30 mm, prevăzută cu capac de platină), se cântăresc 10 g piro-sulfat de potasiu ($K_2S_2O_7$), măcinat fin. Se adaugă proba de analizat și se omogenizează cu grijă cu o spatulă de platină. Se acoperă capsula cu capacul său și se introduce în cuptorul electric (reglabil la temperatura de $750^\circ C \pm 25^\circ C$), având grijă să se izoleze capsula de vatra cuptorului printr-un suport care să nu permită introducerea impurităților. Se menține la temperatura de $750^\circ C \pm 25^\circ C$ timp de 30 min. Se scoate capsula din cuptor și se lasă să se răcească în aer. Se adaugă în capsulă 5 ml soluție acid sulfuric aprox. 96 % ($d = 1,84$) și se încălzește pe o placă încălzită până la eliminarea fumului alb de acid sulfuric. Apoi se adaugă în capsulă 10 ml soluție acid clorhidric aprox. 38 % ($d = 1,19$). Se încălzește la o temperatură apropiată de fierbere până la dizolvarea completă, având grijă în același timp să se clătească capacul și pereții capsulei cu apă caldă, colectând totul în capsulă. Se lasă să se răcească ușor și se transvazează cantitativ soluția într-un balon cotat de 250 ml. După răcire, se completează la volum și se omogenizează.

C. Separarea aluminiului de elementele interferente - Se iau 50 ml din soluția de analizat preparată anterior și se introduc într-un pahar de capacitate corespunzătoare (250 ml). La soluție se adaugă 40 ml apă, 2 - 3 picături soluție de brom fenol (soluție etanolică 2 g/l) și se neutralizează cu soluție de amoniac aprox. 6.7% ($d = 0,97$) până la virarea în violet a culorii indicatorului. Apoi se adaugă 20 ml soluție tampon amoniacal și 20 ml soluție benzoat de amoniu (100 g/l). Se încălzește soluția până la fierbere agitând și se menține o fierbere moderată timp de 5 min., apoi se filtrează printr-o hârtie de filtru cu porozitate medie. Se spală paharul și

precipitatul de 8 – 10 ori cu soluție acetică de spălare (benzoat de amoniu) fierbinte și se înlătură filtratul.

D. Precipitarea tri (8 - chinolinolatului) de amoniu - Se dizolvă precipitatul deasupra filtrului cu o soluție fierbinte preparată din amestecarea a 50 ml soluție acid clorhidric aprox. 10,5 % ($d = 1,05$) și 10 ml soluție acid tartric (soluție 500 g/l), adăugată în fracții mici. Se spală filtrul cu apă caldă și se culege soluția și apele de spălare în paharul folosit pentru prima precipitare . Se transvazează cantitativ soluția într-un pahar de capacitate corespunzătoare (400 ml) și se adaugă 1 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, câteva picături de soluție etanolică roșu neutral (0,5 g/l) și încet și cu grijă, soluția de amoniac aprox. 27,8% ($d = 0,90$) până la virarea culorii indicatorului la galben. Se diluează soluția la aprox. 200 ml, apoi se încălzește la aprox. 70°C. Se adaugă soluția de acid acetic aprox. 1,7 N ($d = 1,01$) până la virarea culorii indicatorului la roșu, apoi prin agitare, 40 ml soluție 8-hidroxi-chinolină (soluție acetică 20 g/l) și în final, 50 ml soluție acetat de amoniu 600 g/l. Precipitatul se lasă să se depună la temperatura de aprox. 70°C timp de 30 min.

E. Filtrarea, spălarea, uscarea și cântărirea a tri (8- chinolinolat) de aluminiu - Se filtrează precipitatul pe un creuzet de sticlă sinterizată (porozitatea cuprinsă între 3 - 15 μm), în prealabil tarat după uscare în etuvă la temperatura de 130°C și răcit în exicator, aplicându-se o aspirație ușoară. Se spală de 6 - 8 ori, cu fracții de 10 – 15 ml apă călduță (60°C - 70°C). Se usucă într-o etuvă cu circularea aerului timp de două ore, la 130°C. Se scoate creuzetul din etuvă, se așează într-un exicator, iar după răcire la temperatura ambiantă, se cântărește. Se aduce la masă constantă.

1.5.3. Metode volumetrice de analiză a conținutului de cupru și aluminiu

Metodele gravimetrice, electrogravimetrice sau electrolitice, cu toate că sunt precise, sunt greoaie, ele impunându-se într-un laborator de analiză uzinal. Chiar dacă precizia nu este aceeași, metodele volumetrice de analiză sunt mai rapide, mai ieftine, putând fi utilizate în cazurile care necesită analiza multor probe într-un timp relativ scurt. Am apelat la metoda volumetrică de analiză a conținutului de cupru și aluminiu a soluțiilor acide și a granulelor de cupru separate din aceste soluții acide, deoarece a fost metoda cea mai accesibilă laboratorului nostru. Tratatele

de chimie analitică nu conțin în mod expres metode volumetrice de analiză a soluțiilor ce conțin un amestec de cupru și aluminiu. De aceea, s-a încercat punerea la punct a unor metode analitice volumetrice pentru determinarea conținutului de cupru și aluminiu.

În condițiile în care predominant este unul din cei doi cationi am apelat la analiza complexometrică, iar când nu se poate neglija existența împreună a celor doi cationi, am utilizat metoda complexometrică combinată cu iodometria. [79]

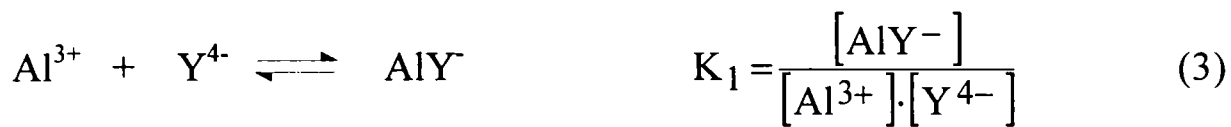
1.5.3.1. Determinarea complexometrică a cuprului

Determinarea cuprului se poate efectua în prezența mai multor indicatori: murexid, PAN, violet de pirocatechină [79]. Am ales ca indicator murexidul. Se procedează în modul următor: soluției de analizat care conține cel mult 20 mg cupru la 100 ml, i se adaugă 5 ml NH₄Cl 1M și amoniac până la dizolvarea precipitatului, iar apoi un mic exces de amoniac până se obține pH = 8. Valoarea pH-lui s-a controlat pH-metric, folosind un un pH-metru CG 841, SCHOTT prevăzut cu electrod de sticlă combinat SCHOTT GERATE N 20411. Se adaugă murexid un vârf de spatulă. Se titrează cu soluție complexon III 2 · 10⁻² M până la trecerea culorii de la galben-verzui la violet.

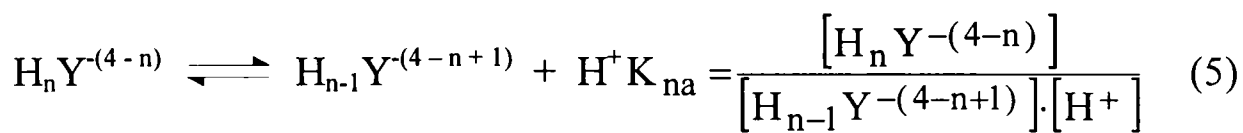
S-a constatat că dacă în soluție nu există ioni de aluminiu, sau conținutul lor este foarte redus, virajul culorii indicatorului este net. În prezența ionilor de aluminiu în cantități ce nu mai pot fi neglijate, virajul culorii indicatorului este de la galben la roșu.

Pentru a stabili influența prezenței aluminiului la determinarea conținutului de cupru s-a calculat dependența de pH a constantei condiționale globale de formare a complexului 1 : 1 a celor doi cationi cu complexonul III. Se știe că atât ionul de cupru, Cu²⁺, cât și cel de aluminiu, Al³⁺, formează complecși de tip 1 : 1 cu acidul etilendiaminotetraacetic. În funcție de pH se poate obține complexul neutru sau monoprotonat, formarea lor fiind descrisă de echilibrele:





În aceste echilibre, K_1 este constanta de formare a speciei neprotonate a complexului 1 : 1, K_{11} – constanta de formare a speciei monoprotionate, iar Y^{4-} este specia deprotonată a acidului EDTA. Acidul EDTA este un acid tetrabazic, ce disociază sau se protonează în trepte după echilibrele ($n \in [1, 4]$):



În echilibrele de disociere, K_{na} sunt constantele de protonare ale acidului EDTA. Constantele de formare ale complecșilor cu Al^{3+} și Cu^{2+} cu acidul EDTA, precum și constantele de protonare ale acidului EDTA sunt cele din tabelul I.8.

Tabelul I.8 – Constante de protonare ale acidului EDTA și ale unor complecși 1 : 1, $\mu = 0,1$

Specia complexă sau echilibrul de protonare	Valoare	Date bibliografice
CuY^{2-}	$\text{p}K_1 = 18,80$	[80]
CuHY^-	$\text{p}K_{11} = 11,54$	[80]
AlY^-	$\text{p}K_1 = 16,13$	[81]
AlY	$\text{p}K_{11} = 8,4$	[81]
$\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Y}^{-1} + \text{H}^+$	$\text{p}K_{4a} = 1,99$	[82]
$\text{H}_3\text{Y}^{-1} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{-2} + \text{H}^+$	$\text{p}K_{3a} = 2,67$	[82]
$\text{H}_2\text{Y}^{-2} \rightleftharpoons \text{HY}^{-3} + \text{H}^+$	$\text{p}K_{2a} = 6,22$	[82]
$\text{HY}^{-3} \rightleftharpoons \text{Y}^{-4} + \text{H}^+$	$\text{p}K_{1a} = 9,60$	[82]

Constanta condițională globală de formare a speciilor complexe 1 : 1 ține cont că ionii metalici liberi, nelegați în complex, formează hidroxocomplecși cu anionii OH⁻. Această constantă este definită cu expresia:

$$\beta'_1 = \frac{T_{MY}}{T'_M \cdot T_Y} \quad (6)$$

unde: T_{MY} – concentrația totală a speciilor complexe 1 : 1 din soluție;

T'_M – concentrația totală a ionilor metalici ($M = Cu^{2+}, Al^{3+}$) nelegați în complexii cu ligandul Y;

T_Y – concentrația totală a speciilor ligandului (Y – acidul EDTA).

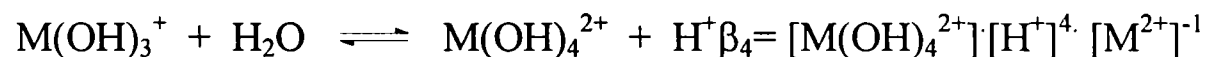
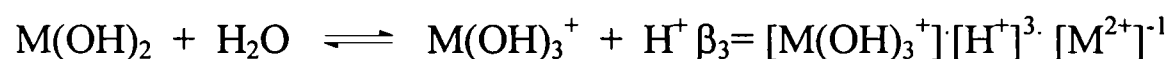
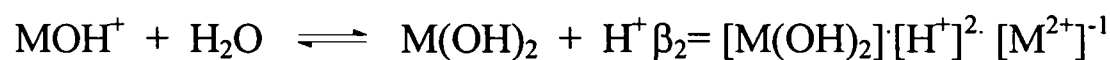
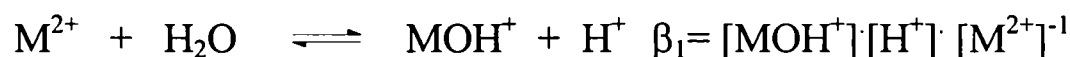
Deoarece atât ionii de cupru cât și de aluminiu formează cu acidul EDTA doar complecși 1 : 1 neprotonați și protonați, concentrația totală a speciilor complexe 1 : 1 se definește cu egalitatea (pentru simplificare am omis sarcinile electrice):

$$T_{MY} = [MY] + [MHY] \quad (7)$$

Dacă se ține cont de echilibrele 1 – 5, egalitatea 7 va avea forma:

$$T_{MY} = [MY] \cdot \left(1 + \frac{K_{11} \cdot K_{4a}}{K_1} \cdot [H^+] \right) = [MY] \cdot \epsilon_{MY(H)} \quad (8)$$

Concentrația totală a ionilor metalici nelegați în complexii cu acidul EDTA se exprimă luând în considerare formarea hidroxocomplecșilor. De exemplu, pentru un cation divalent, ce formează cu anionii OH⁻ tetrahidroxocomplecși, formarea lor are loc în trepte, după echilibrele:



Pentru aceste echilibre, β_i semnifică constantele globale de formare a hidrocomplexilor respectivi.[84;88] Dacă se ține cont că în soluție, alături de aceste specii complexe există și ioni liberi ai metalului, concentrația totală a metalului (C_M) poate fi exprimată în forma:

$$T'_M = [M^{2+}] + [MOH^+] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3^+] + [M(OH)_4^{2+}] \quad (9)$$

Înlocuind în relația 9, concentrațiile hidroxocomplexilor din constantele globale de formare concentrația totală a metalului va avea expresia:

$$T'_M = [M^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 [H^+]^{-1} + \beta_2 [H^+]^{-2} + \beta_3 [H^+]^{-3} + \beta_4 [H^+]^{-4}) = [M^{2+}] \cdot \varepsilon_{MOH(H)} \quad (10)$$

Concentrația totală a speciilor acidului EDTA se exprimă cu suma:

$$T_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (11)$$

Luând în considerare echilibrele 6, concentrația totală a speciilor acidului EDTA devine:

$$T_Y = [Y^{4-}] \cdot (1 + \beta_{1a} [H^+] + \beta_{2a} [H^+]^2 + \beta_{3a} [H^+]^3 + \beta_{4a} [H^+]^4) = [Y^{4-}] \cdot \varepsilon_{Y(H)} \quad (12)$$

În suma de mai sus, β_{ia} ($i = 1 - 4$) reprezintă constantele globale de protonare ale acidului EDTA, definite prin produsele:

$$\beta_{ia} = \prod_{i=1}^{i=4} K_{ia} \quad (13)$$

Dacă se înlocuiesc sumele 8, 10 și 12 în expresia 6, constanta condițională globală de formare va avea forma:

$$\beta'_1 = \frac{[MY] \cdot \varepsilon_{MY(H)}}{[M] \cdot \varepsilon_{MOH(H)} \cdot [Y] \cdot \varepsilon_{Y(H)}} = K_1 \cdot \frac{\varepsilon_{MY(H)}}{\varepsilon_{MOH(H)} \cdot \varepsilon_{Y(H)}} \quad (14)$$

Pentru hidroxocomplecții cuprului, respectiv ai aluminiului, constantele globale de formare sunt:

- pentru Cu^{2+} : $\beta_1 = 7,0$; $\beta_2 = 13,68$; $\beta_3 = 17,0$; $\beta_4 = 18,5$ [81]
- pentru Al^{3+} : $\beta_1 = 5,4$; $\beta_2 = 10,0$; $\beta_3 = 15,8$; $\beta_4 = 23,5$ [89]

Dependențele de pH ale constantelor condiționale globale de formare ale complexilor 1 : 1 ai Cu^{2+} , respectiv Al^{3+} cu acidul EDTA, sunt cele din figura I.5. Pentru calculul acestor dependențe s-au folosit valorile din tabelul I.9, precum și valorile de mai sus ale constantelor globale de formare a hidrocomplexilor respectivi. Calculele și reprezentarea grafică s-a realizat cu programul ORIGIN 3.0.

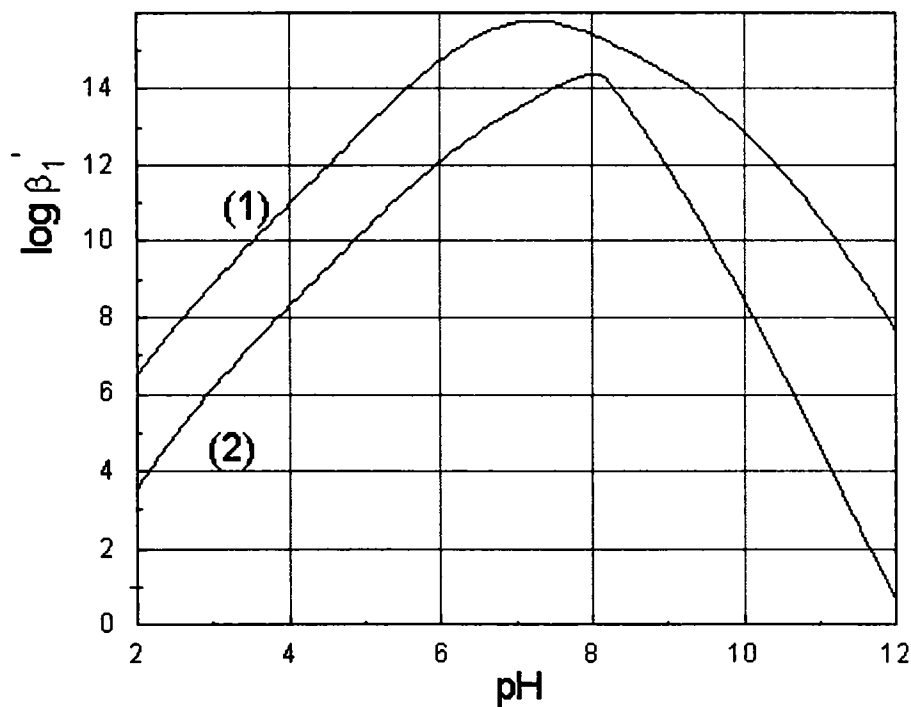


Figura I.3 - Dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare a complexilor 1 : 1 ai Cu^{2+} (curba 1), respectiv ai Al^{3+} (curba 2)

Din această figură reiese că la $\text{pH} = 8$ (pH-ul la care are loc determinarea complexometrică a cuprului) diferențele dintre constantele de formare a celor doi complecși sunt foarte mici. Aceasta înseamnă că dacă în soluție există concomitent cei doi cationi, la adăugarea complexonului III se titrează de fapt suma lor. Prin urmare, prezența ionilor Al^{3+} deranjează titrarea ionilor Cu^{2+} .

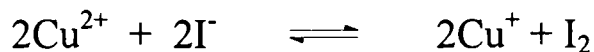
1.5.3.2. Determinarea complexometrică a aluminiului în prezență de xilenoloranj

Soluției de analizat se adaugă un exces de complexon III de titru cunoscut, iar apoi se aduce la $\text{pH} = 5$ cu tampon acetat. Soluția se încălzește 5 – 10 minute la $50 - 60^\circ\text{C}$ pentru complexarea completă a ionilor Al^{3+} . Titrarea directă a aluminiului cu complexon III este greoaie din cauza formării cu viteză mică a complexului aluminiului cu EDTA. După răcire la temperatura camerei, soluția se titrează cu o soluție de ZnSO_4 de titru cunoscut, în prezență de xilenoloranj (5 – 10 picături soluție apoasă 0,1%) până la virajul culorii de la galben la roșu (deschis). Zincul introdus cu soluția de sulfat de zinc titrează excesul de complexon III. Cunoscând cantitatea de zinc introdusă, se poate calcula volumul de complexon III introdus în exces (se ține cont că 1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ M corespunde la 1,2714 mg Zn). Prin diferența față de volumul de complexon III inițial introdus în soluție, se calculează volumul de complexon III legat de ionii de aluminiu. Pentru calcule se ține cont că 1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ M corespunde la 0,5396 mg Al. Dacă în soluție sunt prezenți și ioni de cupru în cantități ce nu pot fi neglijate, la introducerea indicatorului culoarea soluției devine galben-verzuie, iar virajul culorii are loc la brun-roșcat.

Din figura I.5, se observă că la $\text{pH} = 5$, diferența dintre constantele globale de formare ale celor doi complecși este de 2,5 pe scara logaritmică. Aceasta înseamnă cu prezența unor cantități reduse de cupru (maxim 1% față de conținutul de aluminiu) nu influențează în mod semnificativ rezultatele obținute.

1.5.3.3. Determinarea iodometrică a cuprului

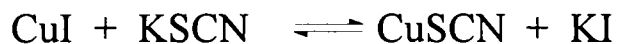
Metoda s-a aplicat pentru determinarea cuprului din soluțiile ce conțin amestec $\text{Cu}^{2+} + \text{Al}^{3+}$. Principul determinării se bazează pe faptul că ionii Cu^{2+} sunt reduși de către ioduri la Cu^+ :



Deoarece în prezența unui exces de iodură se formează CuI greu solubilă, echilibrul este practic deplasat total spre dreapta.

Practic, în soluția acidă ce conține Cu^{2+} se adaugă o cantitate de KI de 3,5 ori mai mare decât cea rezultată din raporturile stoichiometrice ale reacției. Se formează un precipitat alb de iodură cuproasă, iar iodul

rezultat se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu cu titru cunoscut. Din cauză că atât iodul cât și compusul I_2 – amidon este adsorbit puternic de precipitatul de iodură cuproasă, sfârșitul titrării se observă mai greu, deoarece soluția o dată decolorată, se colorează din nou în albastru datorită iodului care se eliberează din precipitat. Pentru a înlătura acest dezavantaj, soluția se acidulează cu acid sulfuric la $pH = 0,5 - 3,0$ apoi spre sfârșitul titrării se adaugă 10 ml soluție KSCN 0,1 M, când are loc reacția:



La suprafața precipitatului de CuI se formează un strat de tiocianat cupros mai greu solubil (de 10 ori mai puțin solubil decât CuI) și astfel tot iodul înglobat în precipitat ajunge în soluție, ceea ce aduce cu sine un viraj net și persistent la sfârșitul titrării. Pentru calcule se ține cont că 1 ml soluție tiosulfat de sodiu 0,01 M corespunde la 0,63546 mg Cu.

După determinarea conținutului de cupru, dintr-o altă soluție se determină conținutul de aluminiu, ținând cont că din volumul de complexon III utilizat la titrare trebuie să scădem volumul corespunzător conținutului de cupru.

PARTEA II

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

1. STUDIUL PROCESULUI DE TRATARE TERMICĂ A CATALIZATORULUI EPUIZAT

1.1. Caracterizarea catalizatorului epuizat [90]

Catalizatorul epuizat, are un aspect neuniform. Forma predominantă o constituie granulele gri cu o ușoară nuanță vernil - deschis, ce au rezistență mecanică mică. De asemenea, deșeurile conțin corpuri sub forma unor pastile aproximativ cilindrice cu $\Phi \approx 8$ mm și $h = 1 - 2$ mm, de culoare închisă și cu rezistență mecanică foarte mare (corpuri dure), precum și inele ceramice cilindrice (șamotă) cu $\Phi \approx 5$ mm și $h = 5$ mm.

Deșeurile sitate pe o sită cu ochiuri cu $\Phi = 1$ mm, iar corpurile dure și inelele ceramice separate mecanic au dat următoarea compoziție medie a catalizatorului uzat, prezentată în tabelul II.1. S-au luat în lucru 10 porții de câte 10 g catalizator uzat.

Tabelul II. 1 - Compoziția medie a catalizatorului epuizat.

Partea sortată	Conținutul (%)
Granule $\Phi < 1$ mm	$58,77 \pm 1,49$
Granule $\Phi > 1$ mm	$9,10 \pm 0,55$
Corpuri dure	$24,31 \pm 1,84$
Inele ceramice	$6,96 \pm 1,06$

Tinând cont de neuniformitatea catalizatorului epuizat, s-a repetat procedura cu loturi de 100-150 g, obținându-se o valoare de $64,58 \pm 2,91$ % pentru granulele cu $\Phi < 1$ mm.

Utilizarea unor loturi de 400 - 500 g și a unui set de site, a permis obținerea distribuției granulometrice din tabelul II.2 și figura II.1. Se poate observa o dominanță a granulelor cu dimensiuni mari ($\Phi > 2$ mm) și a celor cu dimensiuni mici (0,063 - 0,3 mm).

Tabelul II. 2.- Distribuția granulometrică a catalizatorului uzat, obținută din loturi de 400 - 500 g

Diametru particulă (mm)	Cantitate (%)
> 2	33,78 ± 4,28
1,25 - 2	8,99 ± 0,83
0,5 - 1,25	15,59 ± 1,45
0,3 - 0,5	7,05 ± 0,51
0,063 - 0,3	25,98 ± 1,82
< 0,063	8,61 ± 2,18

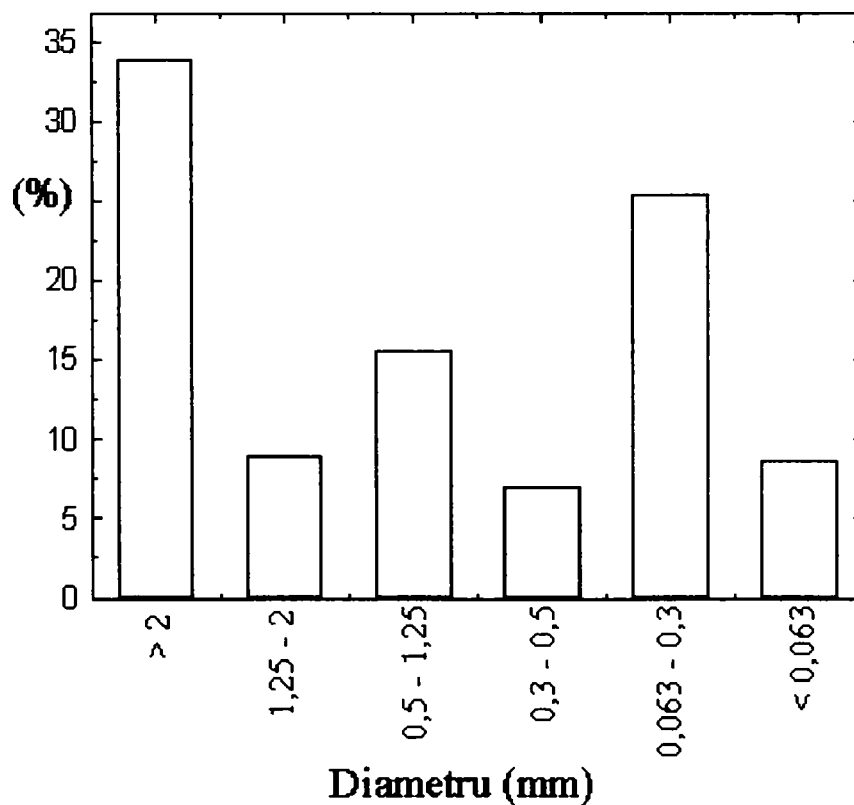


Figura II.1. - Reprezentarea grafică a distribuției granulometrice a catalizatorului uzat, obținută din loturi de 400 - 500 g

Din sortimentul cu $\Phi > 2$ mm au fost separate corpurile dure, inelele ceramice și granulele de catalizator cu $\Phi > 2$ mm. Compoziția acestui sortiment, exprimată în procente masice este cea din tabelul II. 3. Se observă existența în acest sortiment a 13,5 - 21% catalizator, care raportat la întreaga cantitate reprezintă 5 - 6% (tabelul II. 4). Masic, sortimentul cu $\Phi > 2$ mm este dominat de corpurile dure (54 - 64%).

Tabelul II.3. - Compoziția procentuală a sortimentului cu $\Phi > 2$ mm

Sortiment	Cantitate (%)
Inele ceramice	24,07 ± 2,33
Corpuri dure	58,71 ± 5,04
Catalizator	17,22 ± 3,67

Dacă se ține cont de conținutul (tabelul II.2) și compoziția (tabelul II.3) sortimentului cu $\Phi > 2$ mm, se obține pentru catalizatorul uzat distribuția granulometrică și compoziția procentuală după sortimente, din tabelul II.4 și figura II.2.

Reiese din tabel, că aproximativ 70% din catalizatorul uzat există în formă de granule cu dimensiuni relativ mici și rezistență mecanică mică. Această cantitate poate fi utilizată pentru recuperarea cuprului și aluminiului. Granulele au o rezistență mecanică scăzută, putând fi ușor măcinate (mojarate). Prin mojarare, se obține o pulbere de culoare închisă. Corpurile dure, ce reprezintă 16 - 25% din catalizatorul uzat, au rezistență mecanică mare și sunt inerte chimic față de atacul acid. În secțiune transversală, corpurile dure au culoare albă și luciu metalic.

Tabelul II.4 - Distribuția granulometrică și compoziția procentuală după sortimente pentru catalizatorul uzat

Sortiment sau dimensiune		Compoziție (%)
Inele ceramice		8,02 ± 1,23
Corpuri dure		20,55 ± 4,10
Catalizator	> 2	5,21 ± 0,50
	1,25 – 2	8,99 ± 0,83
	0,5 – 1,25	15,59 ± 1,45
	0,3 – 0,5	7,05 ± 0,51
	0,063 – 0,3	25,98 ± 1,82
	< 0,063	8,61 ± 2,18

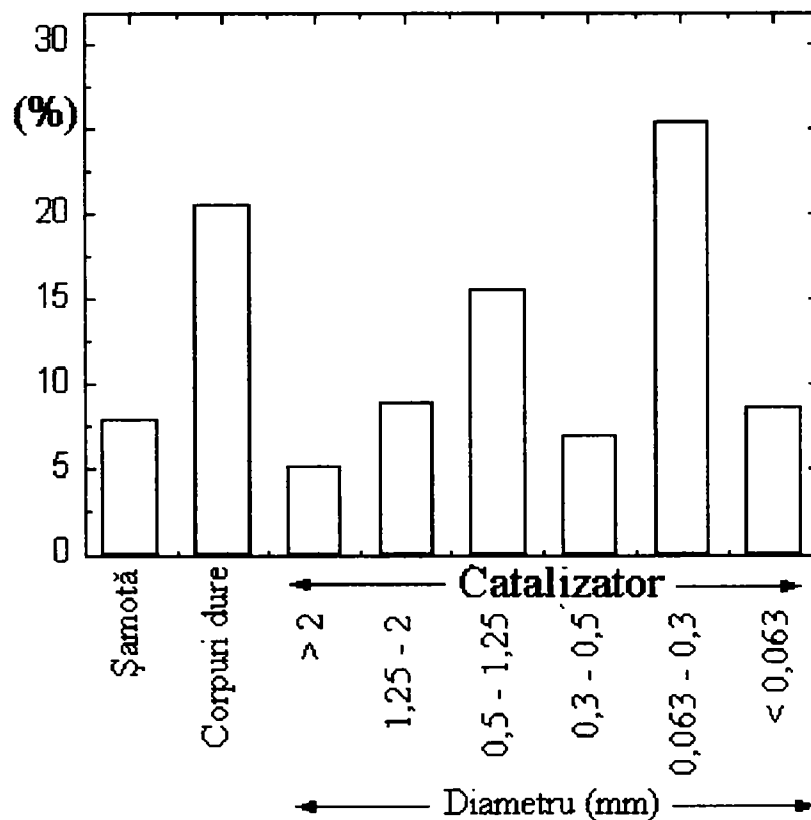


Figura II.2 - Compoziția și distribuția granulometrică a catalizatorului uzat

Pentru componentele separate prin sitare s-a determinat atât densitatea în vrac, cât și densitatea particulelor (picnometric). Comparativ, densitatea acestor componente este prezentată în tabelul II.5 și figura II.3. În plus, în tabelul II.5 sunt trecute aceleași densități pentru corpurile dure, iar pentru catalizatorul epuizat și șamotă s-a determinat doar densitatea în vrac.

De remarcă pentru corpurile dure, valoarea mare a densității în vrac comparativ cu cea a granulelor sortate prin sitare. Așa se poate explica diferența care există între densitatea în vrac a particulelor sortate prin sitare și cea a catalizatorului epuizat.

Tabelul II.5 - Densitatea picnometrică și în vrac a particulelor separate prin sitare din catalizatorul epuizat (necalcinat)

Diametru particulă (mm)	Densitate vrac (g/cm ³)	Densitate picnometrică (g/cm ³)	Creștere procentuală
1,25 – 2	0,963 ± 0,011	2,9374	201,6 – 208,5
0,5 – 1,25	0,942 ± 0,003	2,7443	190,4 – 192,3
0,3 – 0,5	0,900 ± 0,004	2,7519	204,4 – 207,1
0,063 – 0,3	0,923 ± 0,018	2,5827	174,5 – 185,4
< 0,063	0,779 ± 0,053	2,2283	170,8 – 206,9
Corpurile dure	1,908 ± 0,082	3,5819	80,0 – 86,9
Catalizator epuizat	1,040 ± 0,010	-	-
Inele ceramice	1,028 ± 0,042	-	-

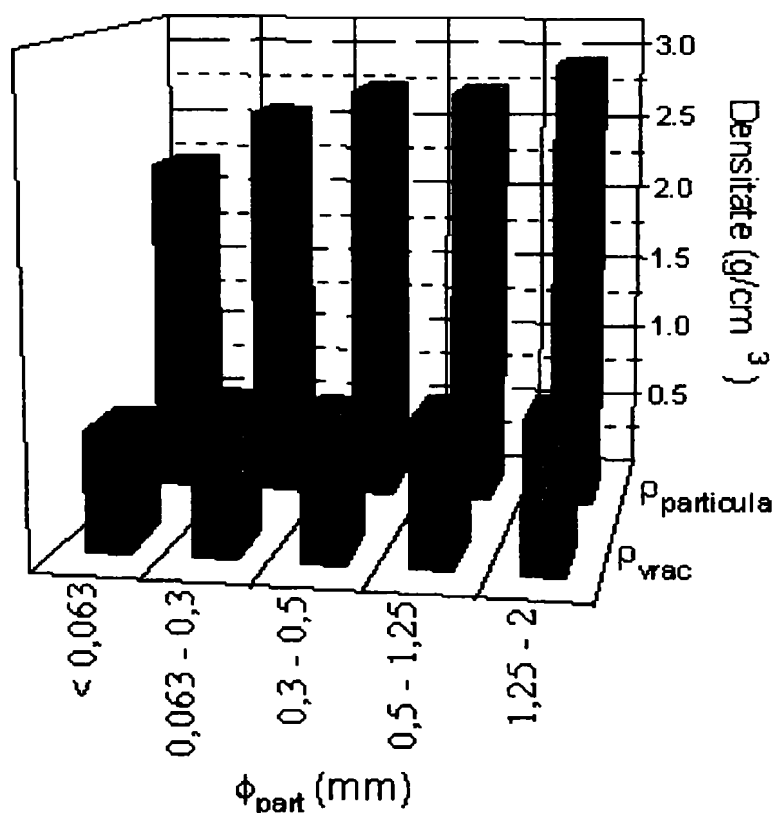


Figura II.3 - Comparație între densitatea în vrac și densitatea particulei, pentru catalizatorul necalcinat, de diferite dimensiuni

Deoarece densitatea picnometrică a particulelor este în medie cu 118,3 - 200,0% mai mare decât densitatea lor în vrac, aceasta sugerează o neuniformitate pronunțată atât pentru dimensiunile aceluiași sortiment cât și a formei lor. De asemenea, diferența mare între cele două tipuri de densitate sugerează o porozitate foarte mare a particulelor (granulelor) catalizatorului uzat.

Matematic, dacă s-ar presupune pentru particulele catalizatorului uzat o formă sferică cu același diametru, fără porozități, densitatea particulei ar fi numai cu 27,5% superioară densității în vrac.

1.1.1. Studii IR

Spectrul IR pentru catalizatorul uzat (epuizat) a fost înregistrat pe un spectrofotometru Jasco FT – IR 430 și este prezentat în figura II.4.

Alocarea benzilor caracteristice în spectrul IR este prezentată în tabelul II.6 [91-93]

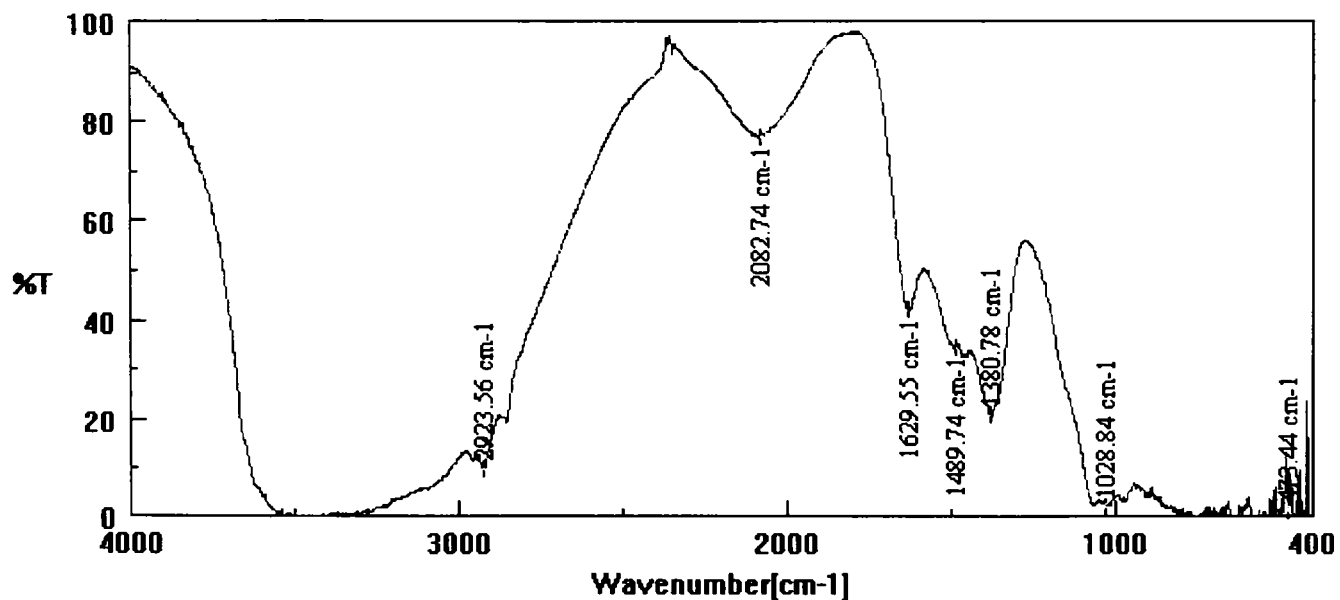


Figura II. 4. Spectrul IR pentru catalizatorul uzat

Spectrul IR pune în evidență existența benzilor de vibrație caracteristice produșilor organici aromatici. Acești produși adsorbiți în porii catalizatorului provin din reactorul de reducere a nitrobenzenului la

Tabelul II.6 Benzi caracteristice spectrului IR al catalizatorului uzat

Banda [cm ⁻¹]	Tip vibrație	Observații
3550-3000	-	-grupări -OH asociate corespunzătoare apei adsorbite în pori;
2923	γ_{CH}	-din ciclu aromatic
1629	$S_{k\equiv}$	-bandă caracteristică sistemului aromatic, nealterată de substituție
1506	$S_{k\equiv}$	- bandă caracteristică substituenților donori de electroni
1380	$\gamma_{C-C}^{+\delta}$	-intensitatea benzii este independentă de natura substituentului
1028	-	-nucleu monosubstituit
760-550	-	-nucleu monosubstituit

1.1.2. Studii microscopice

Suprafața granulelor catalizatorului epuizat, a corpurilor dure și a șamotei s-a observat microscopic la o mărire de 500 x. S-a folosit un microscop optic Carl Zeiss cu cameră video tip US Robotics. Imaginile obținute sunt prezentate în figurile II.5, II.6, respectiv II.7.

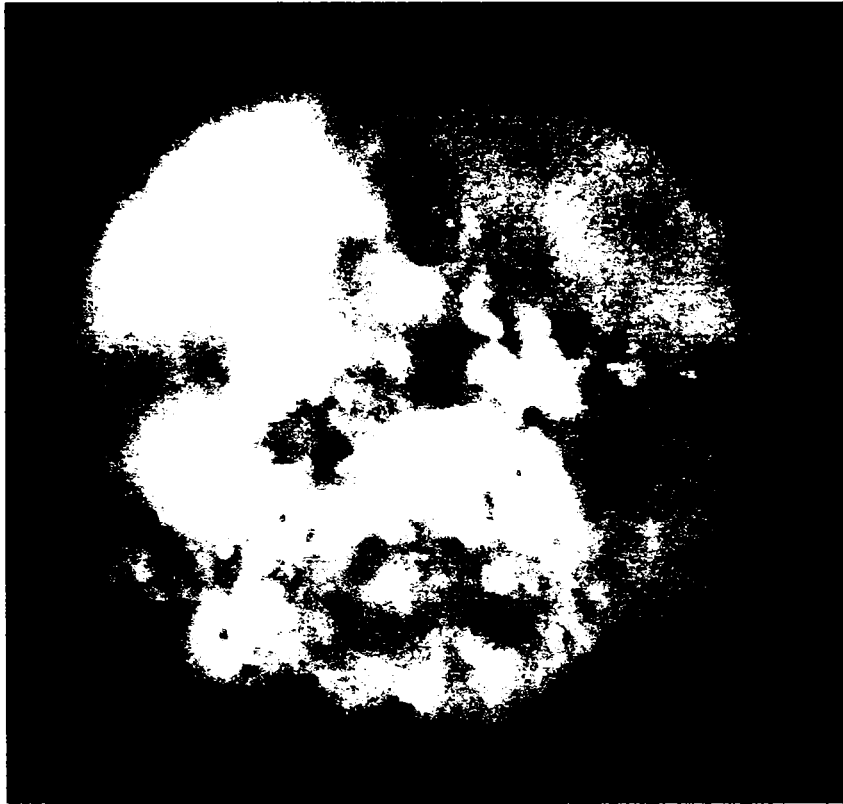


Figura II.5. Imaginea granulei de catalizator uzat

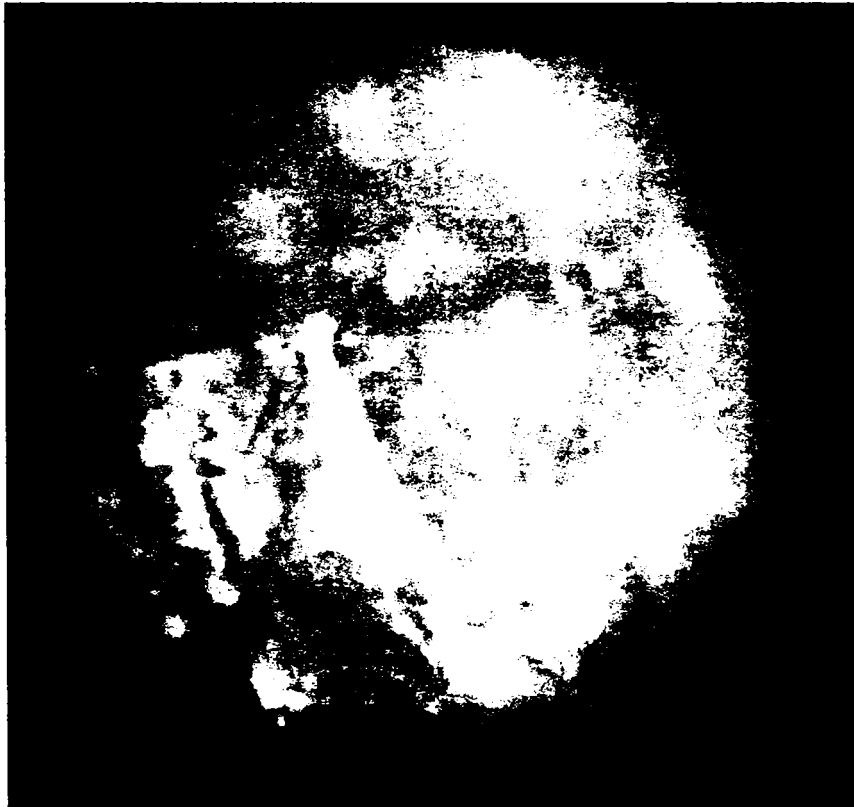


Figura II.6. Imaginea corpurilor dure

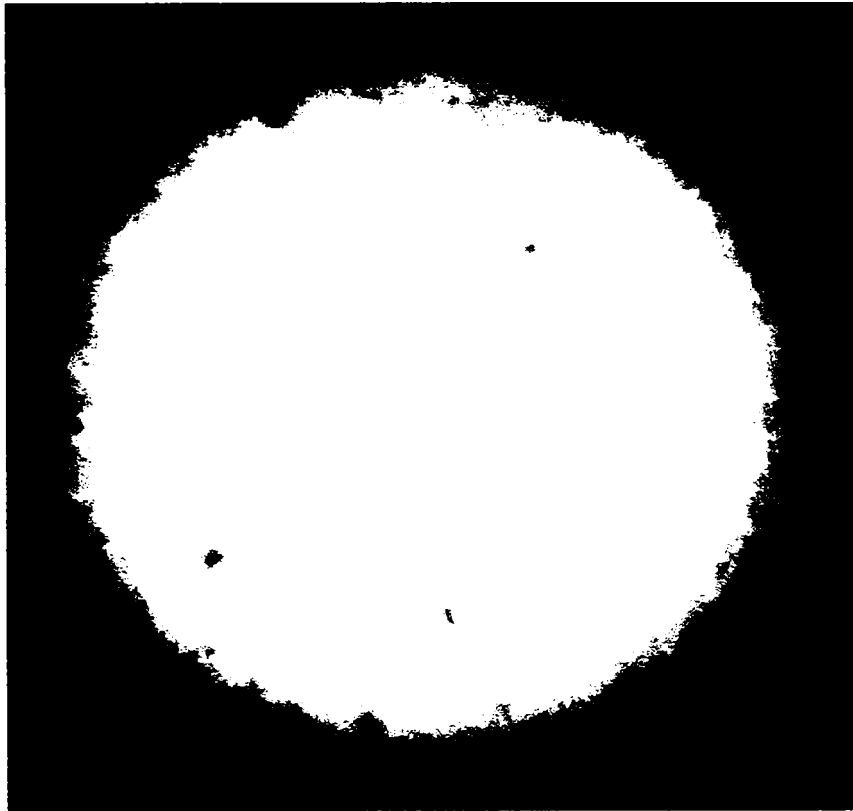


Figura II.7. Imaginea șamotei

Imaginea captată cu camera video prezintă o suprafață și un contur al granulei extrem de neregulat. În unele locuri, se pot observa mici depuneri cristaline pe suprafața granulei. Examinarea vizuală la microscop arată că granulele cu $\Phi > 1$ mm sunt granule albe, albastrii și gri închis. Granulele închise la culoare prezintă caracteristici de suprafață asemănătoare corpurilor dure. Granulele de colorație alb - albastrii sunt de fapt granule închise la culoare, cu suprafață extrem de neregulată și acoperite, în marea majoritate, cu microcristale transparente, de nuanță albastru foarte deschis sau albă.

Și în cazul granulelor cu $\Phi < 1$ mm, s-a observat că acestea au o formă neregulată și constau din granule mici, amestecuri de granule albe - transparente, cu nuanță albastruie, altele albe, altele gri închis, cu luciu metalic. Suprafața lor este extrem de neregulată. De asemenea, există și unele granule cristaline transparente.

Mojararea (măcinarea) acestor granule se realizează relativ ușor. Prin mojarare, se obțin granule cu dimensiuni mai mici, cu suprafața la fel de neregulată ca și a granulelor din care proveneau. Examinarea microscopică arată același aspect ca și în cazul granulelor nemojarate. Se mai pot observa și granule mici de culoare albă, sub forma unor aglomerări.

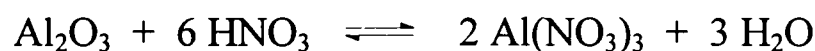
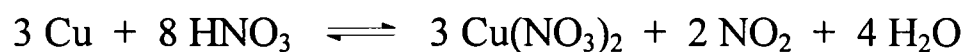
Suprafața corpurilor tari este foarte neregulată, poroasă și prezintă un luciu metalic. Examinarea microscopică prin reflexie arată o suprafață neregulată, luciu gri metalic, iar aproximativ 10 % din ea este acoperită cu microcristale albe sau transparente, precum și unele cristale mici cu nuanță maronie.

1.2. Influența mărimii granulelor catalizatorului

Studiul suprafeței catalizatorului uzat prin microscopia optică de reflexie, a pus în evidență aspectul granular al catalizatorului. Pe suprafața fiecărei granule de cupru, sau aglomerări de granule de cupru, sunt observabile aglomerări de granule de diferite forme și culori (alb, gri, verde – albastru). Aspectul microporos al granulelor, coroborat cu scopul obținerii unor granule de cupru cu reactivitate mare, au sugerat eliminarea metodei pirometalurgice ca procedură de recuperare a cuprului. Nefolosirea metodei pirometalurgice se datorează faptului că prin topire se reduce drastic caracteristica principală a reactivității granulelor de cupru și anume suprafața lor specifică.

În aceste condiții, ne-am orientat spre un procedeu asemănător celui folosit la hidrometalurgia cuprului, oprindu-ne la extracția cu acid sulfuric. Se pot utiliza și soluții amoniacale, dar posibilitatea obținerii în soluție a anionului complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ înlătură această cale de extracție.

Utilizarea acidului azotic în locul acidului sulfuric este îngrădită de degajarea NO_2 și în plus ar aduce în soluție la un loc, ionii de cupru și aluminiu:



Din această soluție ar fi posibilă separarea cuprului, dar pentru azotatul de aluminiu nu se cunosc utilizări practice.

Utilizarea acidului clorhidric diluat, nu ar ataca cuprul, dar ar permite obținerea clorurii de aluminiu:



Faptul că $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cristalohidratul ce poate fi cristalizat din soluție) are o importanță aplicativă minoră, în special pentru întărirea

straturilor fotografice, îngrădește utilizarea HCl la tratarea acidă a catalizatorului uzat.

Cel mai utilizat suport pentru catalizatori este γ - Al_2O_3 . El este un solid metastabil obținut din $\text{Al}(\text{OH})_3$ la $\cong 500^\circ\text{C}$. Dacă încălzirea este prelungită se obține δ - Al_2O_3 , o formă mai stabilă. La încălzirea $\text{Al}(\text{OH})_3$ în aer, el se descompune într-un oxid cu un sistem de micropori și o suprafață specifică de sute m^2/g . Solidul constă din particule primare mici, cristaline. Spațiul dintre particule este format din micropori și mezopori.

Prin includerea unor particule ale unor materiale organice, cum ar fi carbonul sau rumeguș cu $\text{Al}(\text{OH})_3$ se obțin macropori în γ - Al_2O_3 . La formarea γ - Al_2O_3 , particulele organice sunt înconjurată de alumina. Materialul organic este îndepărtat prin ardere, formându-se macroporii. Dimensiunea lor este dependentă de mărimea particulei materialului organic. Majoritatea tipurilor de suporturi sunt inerți și ajută la stabilizarea dispersiei fazei active catalitice, uneori ei putând juca rol catalitic.

Suprafața γ - Al_2O_3 și a multor alți oxizi metalici este acoperită cu grupe funcționale polare, ce includ grupe OH și ioni O^{2-} . La încălzirea solidului, el elimină apa într-un proces reversibil denumit dehidroxilare. Ca urmare, se pierde grupele OH de pe suprafață, iar pe suprafață apar ionii de Al^{3+} . Microparticulele solidului interacționează puternic între ele prin intermediul grupelor funcționale de pe suprafețe, putând apare și legături de hidrogen. Prin urmare, solidele microporoase, ce constau din astfel de particule sunt materiale rezistente mecanic. În schimb, există materiale suport (de ex. α - Al_2O_3) ce au puține grupe funcționale pe suprafață. Catalizatorul ce constă din microparticulele unui astfel de material își pierde rezistența mecanică, putând fi ușor măcinat.

Pentru tratarea acidă a unei astfel de matrici, ținând cont că acidul sulfuric diluat nu atacă granulele de cupru, ne-am oprit la atacul acid cu acid sulfuric diluat, trioxidul de aluminiu reacționând ușor cu acidul:



Deoarece viteza de reacție este influențată de suprafața de contact solid – lichid, este necesară măcinarea granulelor uzate. În această situație este necesară determinarea gradului de mărunțire, necesar creșterii suficiente a vitezei de calcinare și a vitezei de reacție din faza de atac acid, dar și pentru a se evita formarea particulelor fine și

împrăștierea lor în atmosferă. Mărunțirea granulelor ajută și la creșterea vitezei de reacție cu acidul sulfuric prin faptul că se distruge în mare parte rețeaua de capilare existentă în granulele catalizatorului. În acest fel se favorizează pătrunderea acidului sulfuric în interiorul granulelor.

Pentru a studia influența gradului de mărunțire a particulelor catalizatorului asupra atacului acid și a calității granulelor de cupru obținute, s-au folosit sortimentele sortate prin sitare (tabelul II.4), mai puțin inelele ceramice.

Modul de lucru a fost următorul: o cantitate de 4,00 g catalizator cu dimensiunea granulelor cunoscută prin sitare, s-au introdus în 50 cm³ H₂SO₄ 22%. Pentru prepararea soluției de acid s-a folosit reactiv p.a. și apă distilată. Amestecul s-a încălzit până la o temperatură prestabilită ($t > 60^{\circ}\text{C}$), la care s-a păstrat, sub agitare timp de 10 minute. Pentru toate probele s-au păstrat constante temperatura, viteza de agitare și durata.

După epuizarea timpului stabilit, proba se lasă să se răcească, apoi soluția acidă se separă de particulele solide prin decantare. Restul solid se spală cu apă distilată. Aceeași procedură s-a aplicat și granulelor de catalizator cu $\Phi < 2$ mm, obținute prin sitarea catalizatorului doar prin sita cu $\Phi = 2$ mm. Apa de spălare se adaugă peste soluția acidă, astfel încât volumul final al soluției acide să fie 100 cm³. Separat, 50 cm³ H₂SO₄ 22% s-au adus cu apă distilată la un volum de 100 cm³. Particulele solide rămase după spălare, s-au uscat și s-au examinat microscopic și vizual.

Aceeași cotă parte din soluția acidă și din acidul sulfuric diluat, s-au titrat pH-metric cu KOH. Titrarea s-a realizat cu un pH-metru CG841 SCHOTT, echipat cu un electrod de sticlă SCHOTT GERATE N 2041 A. Titrările s-au efectuat termostatat la $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ și la tăria ionică 1M (KNO₃). Separat, s-au titrat în aceleași condiții, probe de acid sulfuric cu conținut cunoscut de ioni Cu²⁺ și Al³⁺.

Pentru ionii de Cu²⁺ s-a utilizat o soluție de CuSO₄, iar pentru ionii de Al³⁺ o soluție de sulfat de aluminiu. Pentru toate aceste soluții s-au înregistrat voltamograme la un potențostat VOLTA LABTM 40, Radiometer Copenhagen.

Soluțiile acide obținute s-au testat cu soluție de NH₄OH pentru a pune în evidență prezența ionilor Cu²⁺, prin formarea ionului complex Cu(NH₃)₄²⁺, care induce o colorație albastră soluției.

Rezultatele experimentale obținute din titrarea soluțiilor de acid sulfuric de 22 % cu conținut diferit de ioni Cu²⁺ și Al³⁺ sunt prezentate în figurile II.8 (curbele pH-metrice) și II.9 (voltamogramele).

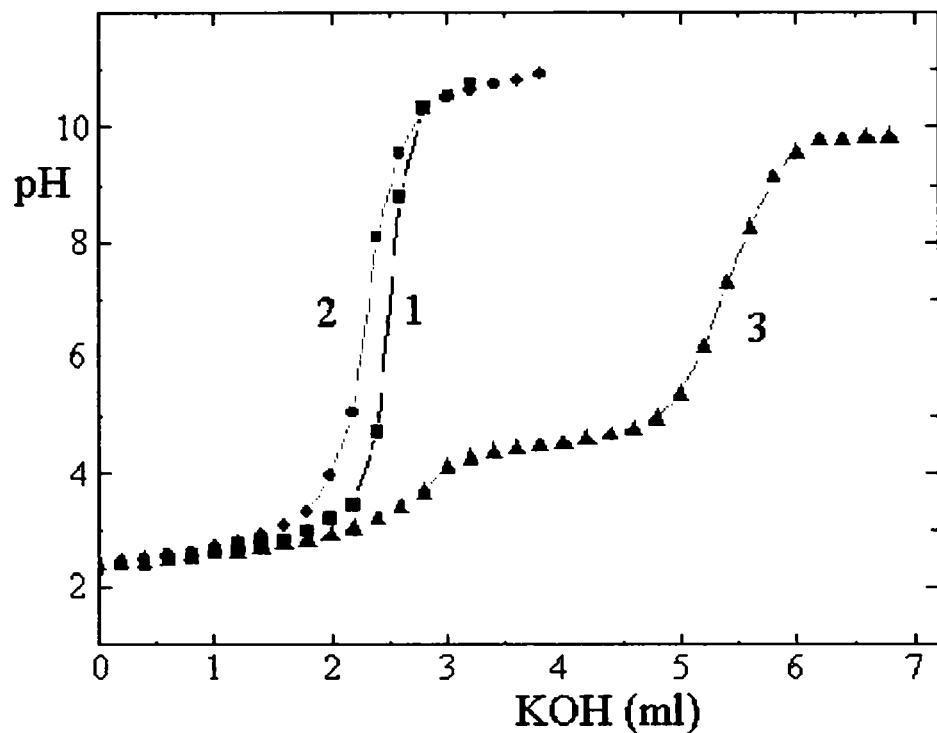


Figura II.8 - Curbele pH-metrice pentru soluții de compoziție dată:
 1 - H_2SO_4 22%; 2 - H_2SO_4 22% + 0.5% Cu^{2+} ; 3- H_2SO_4 22% + 0.5% Al^{3+} .

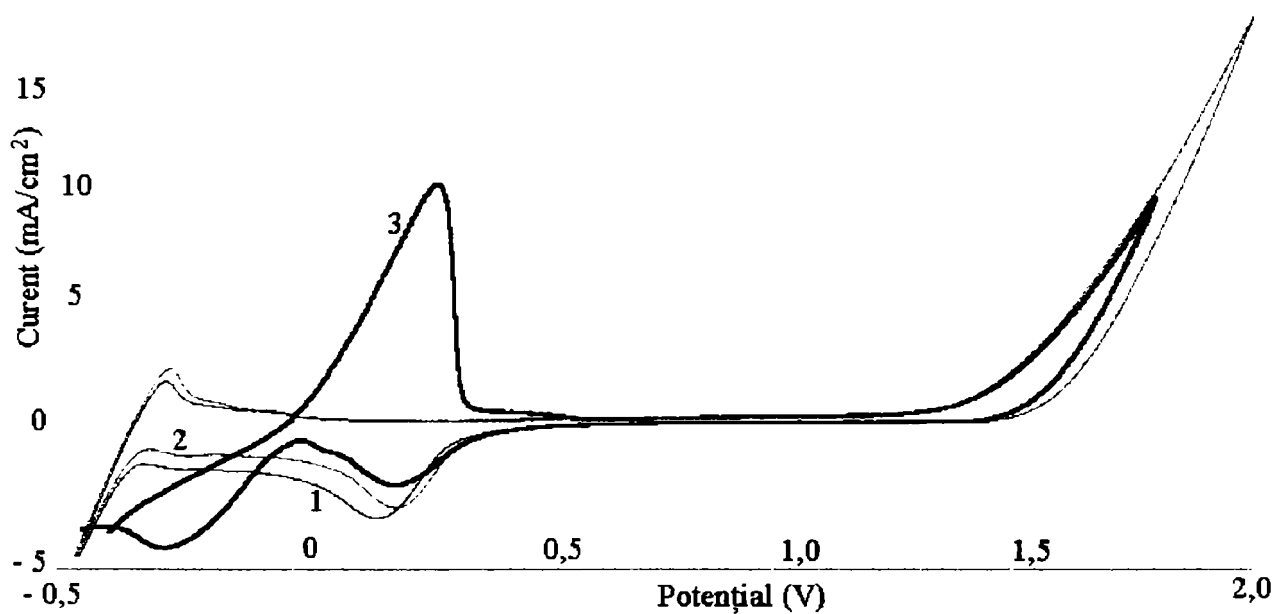
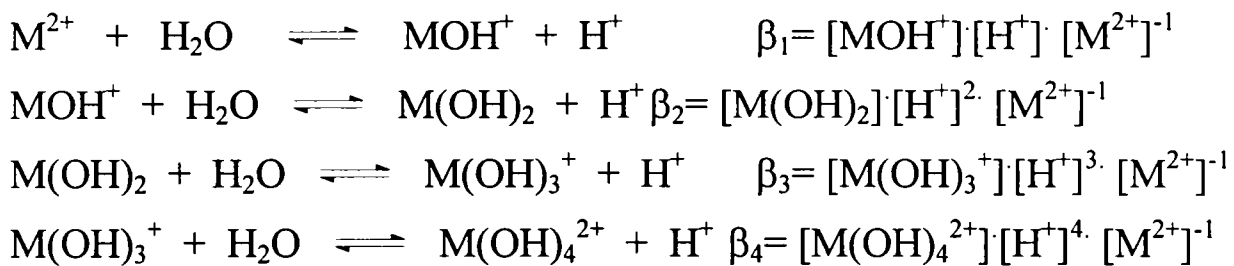


Figura II.9 - Voltamograme pentru soluții de compoziție dată, la o viteză de polarizare 200 mV/s pe electrozi Pt/Pt:
 1 - H_2SO_4 22%; 2 - H_2SO_4 22% + 0.5% Cu^{2+} ; 3- H_2SO_4 22% + 0.5% Al^{3+} .

Pentru interpretarea curbelor pH-metrice s-a calculat și trasat grafic dependența de pH a distribuției speciilor hidroxocomplecșilor și aluminiului. Pentru calculul acestei distribuții, se ține cont de hidroliza cationilor și formarea în trepte a hidroxocomplecșilor. De exemplu, pentru un cation divalent, ce formează cu anionii OH⁻ tetrahidroxocomplecși, formarea lor are loc în trepte, după echilibrele:



Pentru aceste echilibre, β_i semnifică constantele globale de formare a hidrocomplecșilor respectivi.

Dacă se ține cont că în soluție, alături de aceste specii complexe există și ioni liberi ai metalului, concentrația totală a metalului (C_M) poate fi exprimată în forma:

$$C_M = [M^{2+}] + [MOH^+] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3^+] + [M(OH)_4^{2+}] \quad (1)$$

Înlocuind în relația 1, concentrațiile hidroxocomplecșilor din constantele globale de formare concentrația totală a metalului va avea expresia:

$$C_M = [M^{2+}] \cdot (\beta_1[H^+]^{-1} + \beta_2[H^+]^{-2} + \beta_3[H^+]^{-3} + \beta_4[H^+]^{-4}) \quad (2)$$

Fracția procentuală a fiecărei specii se calculează din raportul:

$$\alpha_{\text{specie}} = [\text{concentrație specie}] \cdot C_M \quad (3)$$

În figurile II.10, respectiv II.11 sunt prezentate grafic dependența de pH a fracției procentuale (distribuției speciei) pentru speciile Cu²⁺, respectiv Al³⁺. Pentru calcule s-au luat pentru constantele globale de formare ale hidroxospeciilor valorile:

- pentru Cu²⁺: $\beta_1 = 7,0$; $\beta_2 = 13,68$; $\beta_3 = 17,0$; $\beta_4 = 18,5$.
- pentru Al³⁺: $\beta_1 = 5,4$; $\beta_2 = 10,0$; $\beta_3 = 15,8$; $\beta_4 = 23,5$.

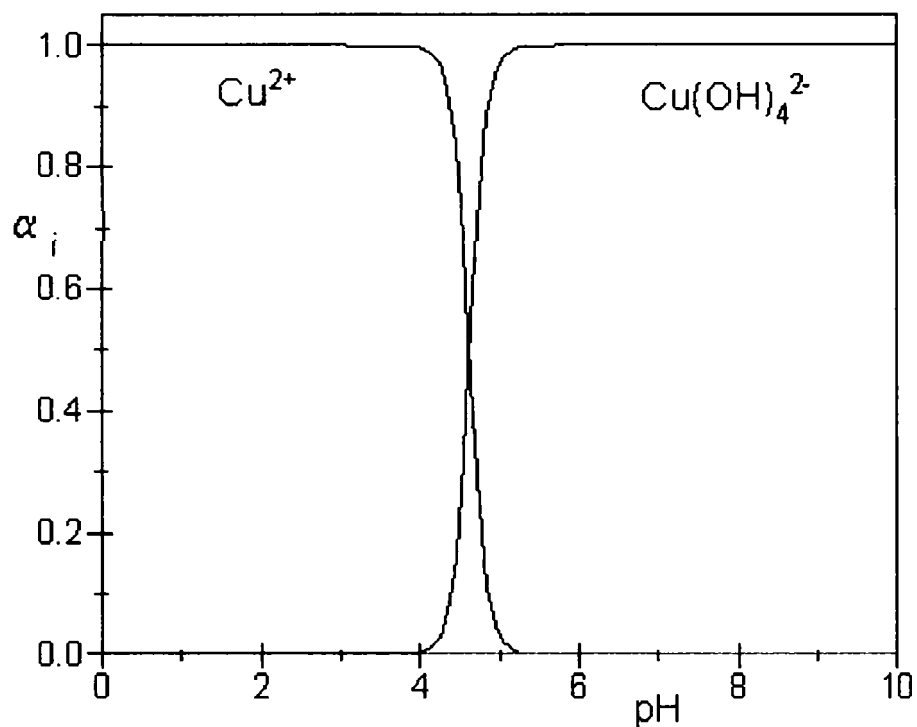


Figura II.10 – Dependența de pH a distribuției hidroxocomplecșilor cuprului

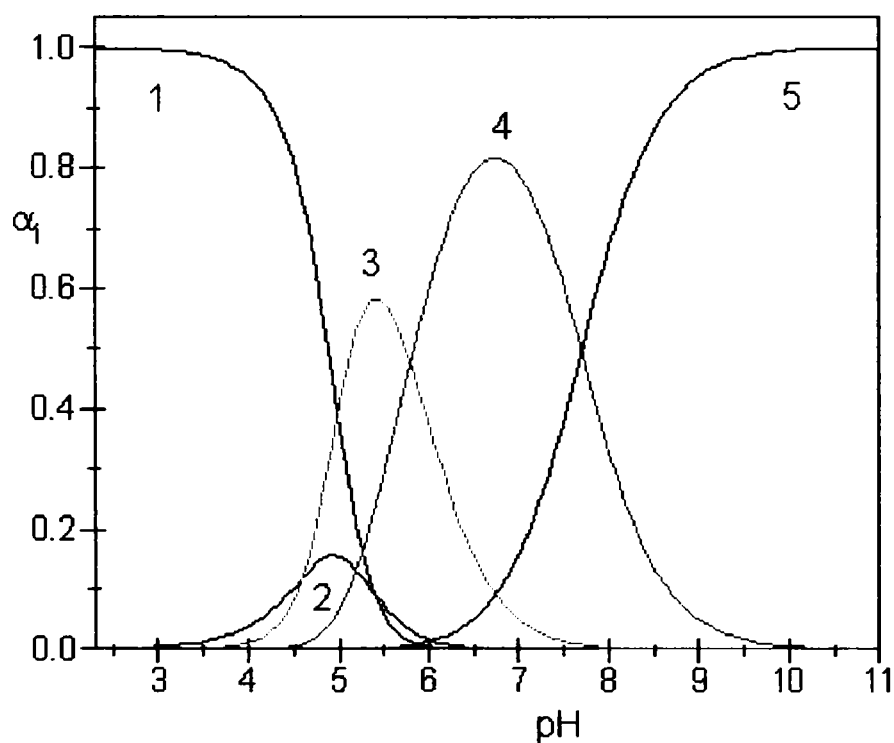


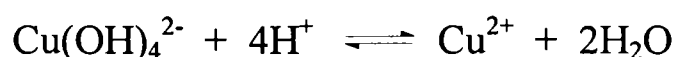
Figura II.11 – Dependența de pH a distribuției hidroxocomplecșilor aluminiului: 1 – Al^{3+} ; 2 – AlOH^{2+} ; 3 – Al(OH)_2^+ ; 4 – Al(OH)_3 ; 5 – Al(OH)_4^-

Se observă din aceste figuri că speciile dominante pentru cupru sunt Cu^{2+} la $\text{pH} < 4$ și $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ la $\text{pH} > 5$, iar pentru aluminiu predomină aceleași specii, adică Al^{3+} la $\text{pH} < 3,5$ și $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ la $\text{pH} > 9$. Celelalte hidroxospecii, se formează în jurul pH-ului 4 – 5 pentru Cu^{2+} , respectiv $\text{pH} = 4 - 8,5$ pentru Al^{3+} . În tabelul II.7 sunt prezentate coordonatele maximului din curba de distribuție (α_{maxim} și pH-ul corespunzător) pentru hidroxospeciile din figurile II.10 și II.11, al căror maxim este subunitar. Aceste valori s-au obținut din graficele din figurile II.10 și II.11, prin micșorarea domeniului de definiție pentru ordonată. Programul de grafică și de calcul utilizat, ORIGIN 5.0, permite realizarea acestui mod de lucru.

Tabelul II.7 - Coordonatele maximului din curba de distribuție, pentru hidroxospeciile care nu sunt vizibile în figura II.10 și speciile vizibile grafic, dar cu maxim subunitar, din figura II.11.

Specia	α_{maxim}	pH
CuOH^+	0,0024	4,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	0,00042	4,8
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	0,00004	4,7
AlOH^+	0,154	4,95
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	0,576	5,45
$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	0,818	6,75

În prezența ionilor Cu^{2+} , alura curbei de titrare (curba 2, figura II.8) este puțin modificată față de curba de titrare a acidului liber (curba 1). Deoarece pH-ul soluției de CuSO_4 este 4,5 - 4,8, în soluție coexistă atât ioni liberi de Cu^{2+} , cât și hidroxospecia $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. La introducerea în acid sulfuric, hidroxospecia reduce din cantitatea de acid:



astfel că saltul de pH caracteristic acidului sulfuric este deplasat pe grafic spre stânga. Panta caracteristică saltului este mai mică decât în cazul acidului liber, din cauza formării hidroxocomplecșilor cuprului la adăugarea hidroxidului.

Alura curbei de titrare în prezența ionilor Al^{3+} (curba 3, figura II.8) este net diferită față de a acidului liber. Întrucât pH-ul soluției de sulfat de aluminiu este 3 - 3,5, în această soluție forma dominantă aparține ionilor Al^{3+} . De aceea, la titrarea amestecului acid + Al^{3+} , inițial este pusă în evidență neutralizarea acidului sulfuric, după care are loc formarea monohidroxocomplexului AlOH^{2+} . De la $\text{pH} > 4$, este pusă în evidență, până la al doilea salt de pH formarea di- și trihidroxocomplecșilor, iar de la $\text{pH} > 9$ specia $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Voltamogramele din figura II.9 arată aproape o identitate a lor pentru acidul liber și în prezența ionilor Al^{3+} . Oxidarea ionilor SO_4^{2-} (picul de la potențial negativ, aprox. $-0,28\text{V}$, din porțiunea ascendentă) nu este influențată de prezența ionilor Al^{3+} (curba 2). Potențialul de reducere a SO_3^{2-} , $-0,2\text{V}$ (curba 1), este deplasat atât în prezența Cu^{2+} cât și a Al^{3+} (curbele 2 și 3). Pe curba 3, este pusă în evidență atât oxidarea Cu la Cu^{2+} (picul de la $0,33\text{V}$ de pe curba ascendentă) cât și reducerea Cu^{2+} la Cu (picul de la $-0,3\text{V}$ de pe curba descendentă). În prezența ionilor Cu^{2+} și Al^{3+} , potențialul de degajare a oxigenului (extremitatea din dreapta a curbei ascendente) este deplasat spre valori mai mici. Nu s-a putut pune în evidență reducerea Al^{3+} , deoarece pe electrozii utilizați (Pt/Pt) este pusă în evidență degajarea hidrogenului la potențial negativ (aprox. $-0,5\text{V}$), iar reducerea Al^{3+} are loc la potențiale mult mai negative (aprox. $-1,7\text{V}$).

Din analiza acestor grafice, se poate pune în evidență prezența ionilor de Cu^{2+} (voltametric și pH-metric) și Al^{3+} (pH-metric) în soluțiile acide, chiar fără analiza lor chimică. Prezența Al^{3+} poate fi pusă în evidență și voltametric, prin deplasarea spre potențiale pozitive mai mici a degajării oxigenului în prezența ionilor Al^{3+} .

Datele experimentale de la titrarea soluțiilor acide obținute la tratarea termică cu acid sulfuric 22 % a 4g de catalizator de dimensiuni diferite, la temperatură $> 60^\circ\text{C}$, timp de 10 minute, sortate prin sitare, sunt prezentate în figura II.12. Voltamogramele trasate pentru aceste soluții sunt cele din figura II.13.

În tabelul II.8 sunt prezentate sintetic, dimensiunile granulelor catalizatorilor utilizați în atacul acid, rezultatele testării soluțiilor acide cu NH_4OH (culoarea și aspectul soluției), după atacul acid asupra catalizatorului.

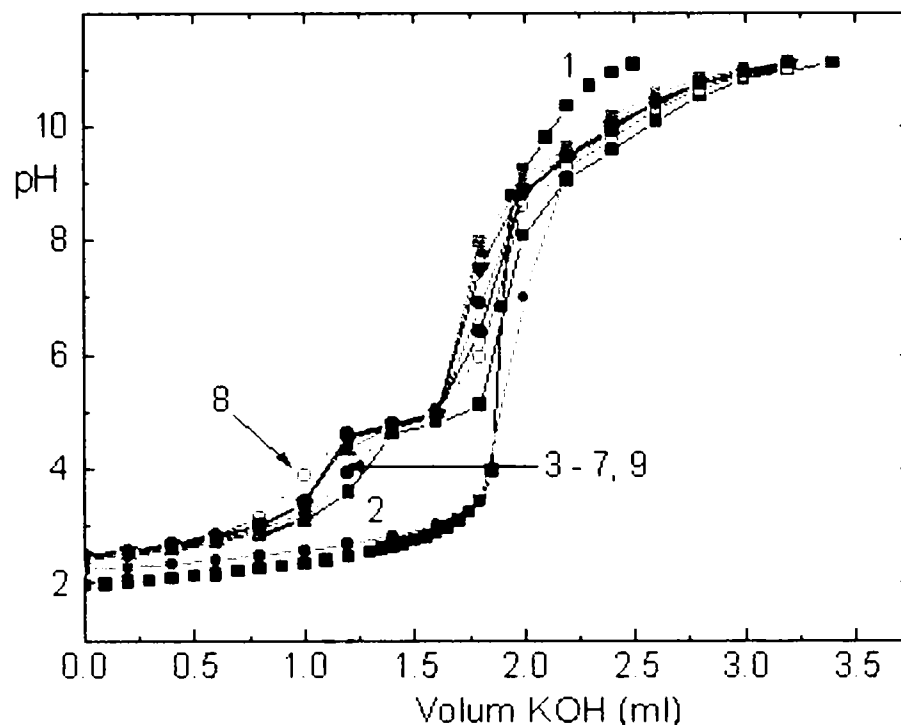


Figura II.12 – Curbe pH-metrice (tabelul II.8).

Tabelul II.8 – Date referitoare la dimensiunea granulelor de catalizator tratate acid, analiza calitativă de la testarea cu amoniac a soluțiilor acide.

Nr. ordine din fig.II.12	Diametru granule (mm)	Aspectul soluției obținute la testare cu amoniac
1	H ₂ SO ₄	–
2	Corpuri dure	Limpede, incoloră
3	> 2	Opalescentă, precipitat fin, alb
4	1,25 – 2	Opalescentă, precipitat fin, alb
5	0,5 – 1,25	Opalescentă, precipitat fin, alb
6	0,3 – 0,5	Opalescentă, precipitat fin, alb
7	0,063 – 0,3	Opalescentă, precipitat fin, alb
8	< 0,063	Albastră, precipitat fin
9	< 2	Opalescentă, precipitat fin, alb

Soluțiile acide obținute după tratarea termică cu H₂SO₄ 22% a diferitelor sortimente de catalizator, sunt limpezi, având o colorație brun – deschis. Se observă din figura II.12, că tratarea cu acid a corpurilor dure, nu contribuie la modificarea alurei curbei pH-metrice (curba 2) față de cea corespunzătoare titrării H₂SO₄ (curba 1). Aceasta sugerează o

inerție chimică a corpurilor dure față de acidul sulfuric. Aceleași constatări s-au obținut și după înlocuirea acidului sulfuric cu acid clorhidric sau azotic. Pe suprafața corpurilor dure se află depus un strat subțire de cupru. Microscopic (figura II.6), s-au observat pe suprafața inițială a corpurilor dure, mici aglomerări formate din microcristale albe sau transparente, precum și cristale mici cu nuanță maronie. Probabil că aglomerările aflate pe suprafața corpurilor dure conțin cupru. Acesta a cementat pe suprafața corpurilor dure.

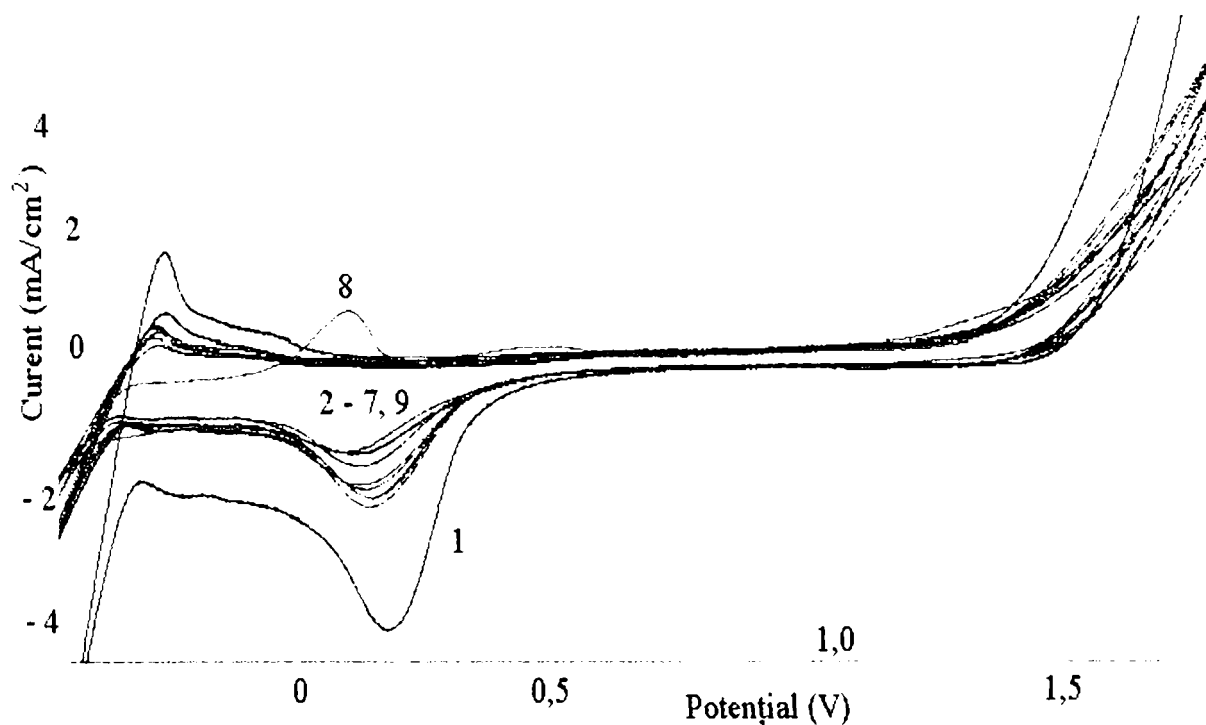


Figura II.13 – Voltamogramele soluțiilor acide. Viteză de polarizare 200 mV/s pe electrozi platină/platină (tabelul II.8)

Atât alura curbelor de titrare pH-metrică, cât și voltamogramele ce corespund fracțiunilor separate din catalizator, având dimensiuni ce depășesc 0,063 mm (curbele 2 – 7), precum și cele ce corespund fracțiunilor sub 2 mm, când sitarea catalizatorului s-a realizat doar prin sita de 2 mm (curba 9) sunt fiecare asemănătoare, punând în evidență existența în soluție a ionilor de aluminiu. Prezența ionilor de aluminiu a determinat formarea unui precipitat fin, alb, la testul cu amoniac. Prin alura diferită a curbei 8 din figurile II.12 și II.13, coroborat cu figurile II.8 și II.9, pentru fracțiunea cu dimensiuni sub 0,063 mm, s-a putut pune în evidență existența cuprului. Existența în soluție a ionilor de cupru, s-a dovedit și la testul cu amoniac, prin formarea complexului albastru cupro-amoniacal.

Pentru toate curbele pH-metrice (curbele 3 – 9), saltul de pH ce apare după neutralizarea acidului sulfuric, apare mult mai devreme decât pentru acidul liber (curba 1) și pentru acid + corpuri dure (curba 2). Întrucât pentru toate soluțiile de la tratamentul acid al catalizatorului, cantitatea inițială de acid (dinaintea introducerii catalizatorului) era aceeași, saltul de pH ce apare înaintea saltului de pH de la neutralizarea acidului liber, pune în evidență că în atacul acid al catalizatorului, se consumă acid sulfuric pentru aducerea ionilor de aluminiu în soluție.

Ca un element comun, la toate experimentele de tratare acidă a fracțiunilor de catalizator, pe pahar s-a constatat depunerea unui strat de culoare neagră, de consistență organică, care în condițiile unui reactor de capacitate mare, poate ridica probleme de curățire.

Analiza calitativă a granulelor separate după tratamentul acid arată că sunt granule de culoare brun-închisă, având dimensiuni ce corespund fracțiunilor de catalizator din care provin. De asemenea, sunt vizibile particule de culoare închisă.

Pe baza datelor prezentate, se poate afirma că:

1. Mărunțirea catalizatorului la dimensiuni sub 0,063 mm, prin prezența ionilor de cupru, afectează calitatea soluției acide obținute.
2. Se recomandă o sitare a catalizatorului pentru separarea corpurilor dure, a căror reactivitate chimică nu se manifestă față de acizii minerali obișnuiți.
3. În funcție de calitatea, compoziția și reactivitatea granulelor de cupru, se poate recomanda gradul de mărunțire optim.
4. Tratarea acidă a catalizatorului sitat, dar în starea primită de la beneficiar, conduce la obținerea unor soluții acide de culoare brun deschisă, datorită probabil fazei organice adsorbite pe catalizator în cursul ciclului lui de viață. Prezența fazei organice va afecta calitatea sulfatului de aluminiu ce se va obține din aceste soluții.
5. Tratarea acidă a catalizatorului sitat poate ridica probleme legate de curățirea reactorului în care va avea loc tratamentul acid.
6. Ultimele două constatări, sugerează că pentru a îmbunătăți aspectul granulelor de cupru, pentru a elimina prezența fazei organice din soluția acidă, precum și pentru a evita problemele legate de curățirea reactorului în care va avea loc atacul acid, este necesar un tratament termic al catalizatorului, imediat după faza de sitare.

1.3. Studii termogravimetrice asupra catalizatorului uzat

Spectrul IR al catalizatorului a reliefat existența unor vibrații caracteristice compușilor organici adsorbiți în matricea lui. Adsorbția acestor compuși a avut loc în perioada de timp în care catalizatorul s-a aflat în reactorul de reducere a nitrobenzenului la anilină. Temperatura și presiunea ridicată la care are loc acest proces, favorizează adsorbția unor produși de reacție, identificarea lor în matricea catalizatorului uzat fiind, dacă nu imposibilă, cel puțin extrem de greoaie.

Introducerea catalizatorului în faza de atac acid doar după o procesare minimă ce implică o sitare și/sau măcinare, determină un curs nefavorabil desfășurării ulterioare a procesului tehnologic, deoarece:

1. Soluția acidă rezultată este impurificată cu produși organici adsorbiți pe catalizator;
2. În granulele solide separate se observă existența unor particule închise la culoare, diferite de granulele de cupru obținute;
3. Pe pereții vasului de reacție se depune un strat de culoare închisă, cu aspect nămolos, care va crea probleme la spălarea lui.

Pe aceste considerente, s-a considerat utilă tratarea termică a catalizatorului uzat. Prima etapă a studiului a constat în tratarea termică a unor probe de câte 50 g din catalizatorul sitat doar prin sita cu ochiuri de $\Phi = 2$ mm. Din acest sortiment de catalizator, o parte s-a mojarat și sitat prin sita cu ochiuri de 0,3 mm. Și din acest sort de catalizator s-au tratat termic probe de câte 50 g. Ele au fost supuse unui tratament termic de 3 ore, la temperaturi diferite, într-o etuvă cu recirculare. Temperaturile alese aparțin domeniului 80 – 200°C. Prin diferența dintre masa inițială și finală a catalizatorului, s-a calculat pierderea masică suferită în cursul tratamentului termic. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul II.9.

În acest tabel, precum și în comentariile ulterioare, prin catalizator nemojarat se înțelege catalizatorul cu particule ce au trecut prin sita cu ochiuri de 2 mm. Prin catalizator mojarat se înțelege sortimentul de catalizator obținut prin mojararea sortului anterior și a căror particule au trecut prin sita cu ochiuri de 0,3 mm.

Datele prezentate în tabel, pun în evidență influența mojarării asupra eficientizării procesului de uscare.

După răcirea probelor, s-au înregistrat spectrele IR atât pentru particulele cu $d < 2$ mm (înainte de uscare), cât și pentru particulele cu $d < 0,3$ mm.

Tabelul II.9 – Influența temperaturii asupra pierderii la uscare a catalizatorului, $\tau_{\text{uscare}} = 3$ ore,

Temperatura (°C)	Pierdere la uscare (%)	
	Catalizator cu $d < 2$ mm	Catalizator cu $d < 0,3$ mm
80	2,4	2,9
100	2,7	4,0
120	3,8	4,0
150	3,9	4,5
200	10,2	10,9

Se observă că indiferent de temperatura de uscare și dimensiunea particulelor catalizatorului, spectrele IR sunt aproape identice. În spectre se identifică aceleași benzi de vibrație ca și pentru catalizatorul nesupus tratamentului termic. Aceste spectre suprapuse sunt prezentate în figura II.14.

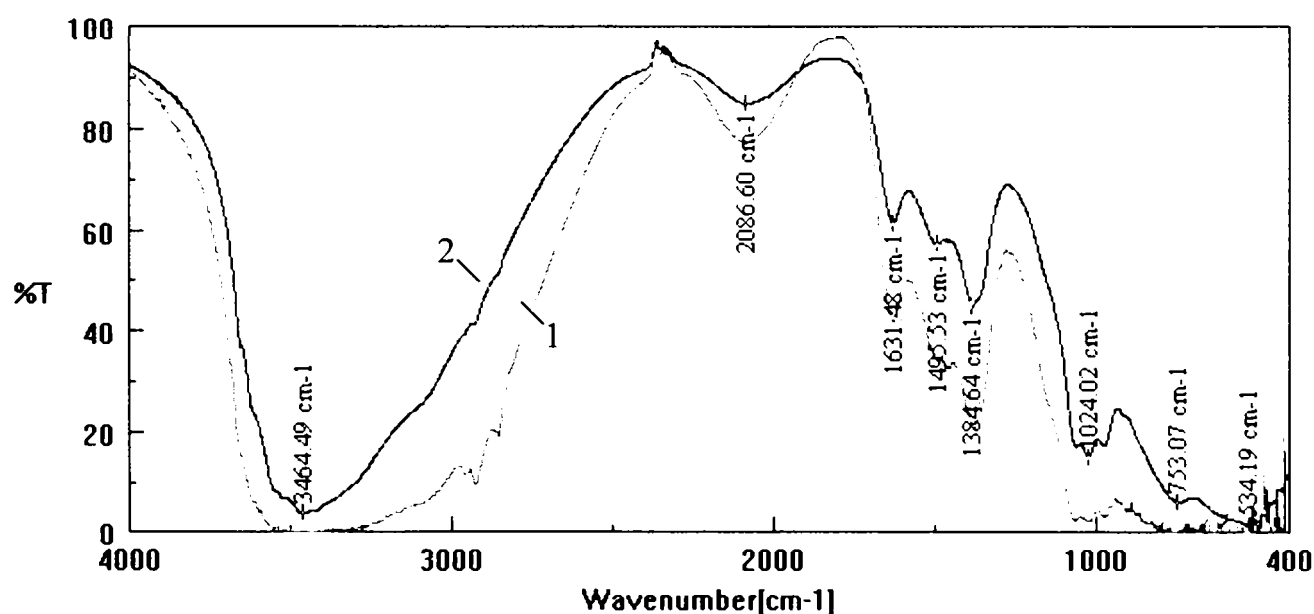


Figura II.14 Spectrele IR ale catalizatorului uzat

1- catalizator uzat

2- catalizator uzat uscat la 200°C

În concluzie, temperatura de 200°C nu este suficientă pentru îndepărtarea componentelor organice din matricea catalizatorului.

Pentru a determina temperatura la care componenta organică este îndepărtată, s-au înregistrat derivatograme pentru aceleași sortimente ale catalizatorului și anume, catalizator $d < 0,3$ mm și catalizator $d < 2$ mm.

Derivatogramele s-au realizat pe un derivatograf MOM Budapest.

Condițiile de înregistrare au fost:

- material inert de referință: Al_2O_3
- atmosfera: aer
- cuptor: 1200
- domeniul de temperatură: 0 – 800°C
- încălzire liniară
- viteza de încălzire: 20°C/minut

Derivatogramele prezentate în figurile II.15 (pentru catalizatorul cu $d < 2$ mm) și figura II.16 (pentru catalizatorul $d < 0,3$ mm) s-au obținut prin prelucrarea grafică a datelor furnizate, date referitoare la variația pierderii de masă (curba TG) și a efectelor termice (curba DTA) în raport cu creșterea temperaturii.

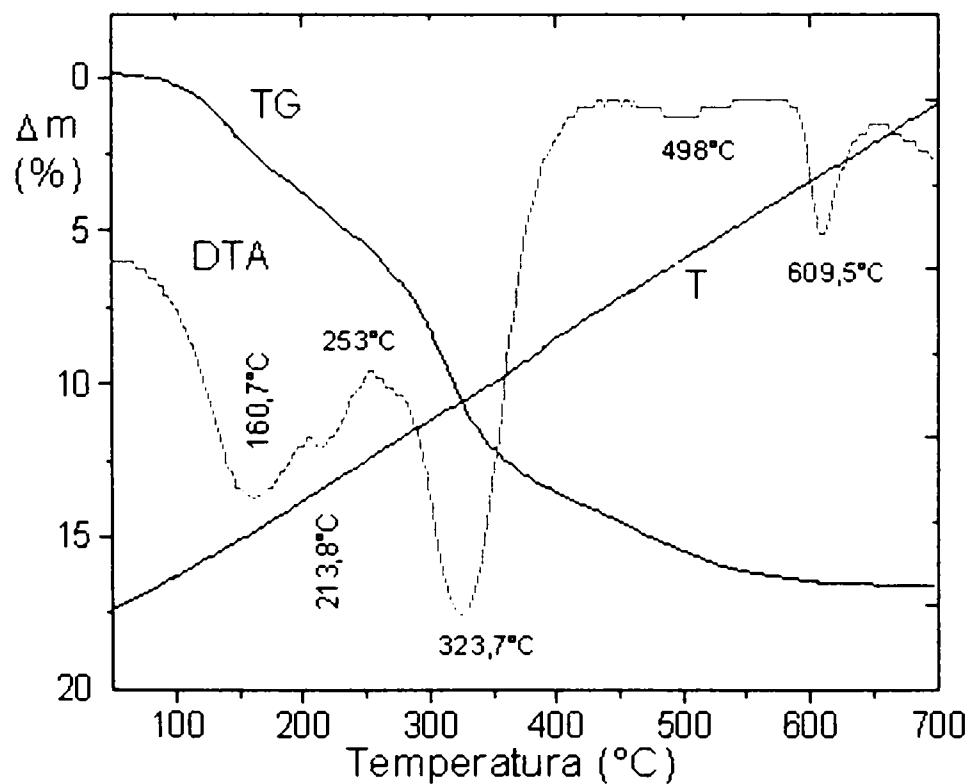


Figura II.15 – Derivatograma pentru catalizatorul cu $d < 2$ mm

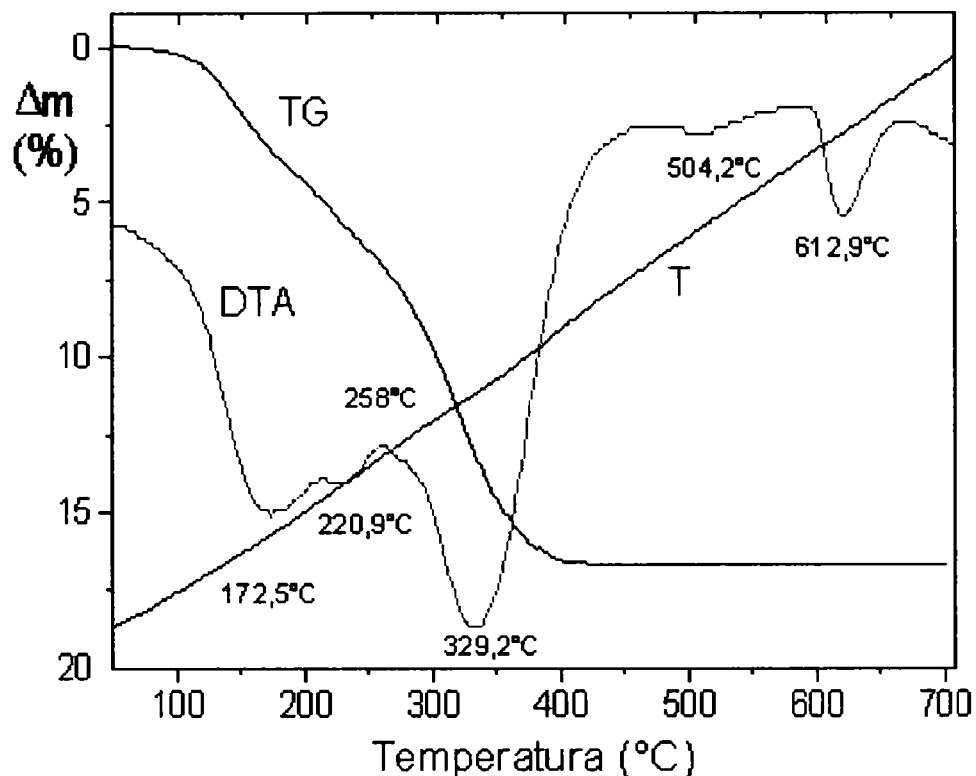


Figura II.16 – Derivatograma pentru catalizatorul cu $d < 0,3$ mm.

Graficele s-au obținut prin prelucrarea grafică a acestor date cu ajutorul programului ORIGIN 5.0.

Analiza derivatogramelor arată că cele două sortimente de catalizator se comportă aproape la fel în timpul încălzirii, pierderea totală de masă fiind aproape similară și anume 16,6% pentru catalizatorul nemojarat, respectiv 17,1% pentru catalizatorul mojarat. În cazul catalizatorului mojarat, pierderea de masă nu mai are loc la temperaturi ce depășesc 396°C, iar la catalizatorul nemojarat fenomenul nu se mai manifestă la peste 601°C. Prin urmare, temperatura de calcinare pentru catalizatorul mojarat la dimensiuni sub 0,3 mm este de 400°C, la o viteză de încălzire de 20°C/minut. La aceeași viteză de încălzire, pentru catalizatorul nemojarat temperatura de calcinare este de 600°C. Prin urmare, pentru a reduce consumul energetic necesar îndepărtării compușilor organici adsorbiți în matricea catalizatorului se recomandă mojararea lui la dimensiuni sub 0,3 mm. Măcinarea excesivă (sub 0,063 mm) nu este recomandabilă, deoarece în soluția acidă din care se va recupera aluminiul se vor afla ioni de cupru, fiind necesară îndepărtarea lor electrochimică, adică se introduce un consum suplimentar de energie.

Această diferență între cele două temperaturi scoate în evidență structura foarte poroasă a particulelor catalizatorului. În perioada când catalizatorul este activ, este posibilă înfundarea porilor cu produși

rezultați în reacție, care nu mai permite astfel accesul reactanților în microcanalele din interiorul granulelor de catalizator, micșorându-se astfel activitatea lui. Acești produși fiind de natură organică, la încălzire se descompun și părăsesc interiorul granulelor. Cu cât granulele sunt mai mari, este posibilă stabilirea unui gradient de temperatură între exteriorul și interiorul granulelor, astfel că pentru descompunerea termică a compușilor este necesară o temperatură mai mare în exteriorul granulelor.

Prin mojarare, reducându-se dimensiunea granulelor, gradientii de temperatură sunt mai mici, deci procesul de descompunere termică are loc la temperaturi mai scăzute în exteriorul granulei, decât în cazul catalizatorului nemojarat.

Procesul de descompunere termică, deci de pierdere de masă, este însoțit de efecte termice, temperatura, natura efectului și procesele cărora le sunt atribuite fiind prezentate în tabelul II. 10.

Tabelul II.10 – Temperatura și natura efectelor termice care însoțesc pierderea de masă de la încălzirea celor două sortimente de catalizator.

Tipul de catalizator	Temperatura (°C)	Natura efect termic	Atribuire
d < 2mm	160,7	Endoterm	Pierdere apă (umiditate)
	213,8	Endoterm	Pierdere apă legată
	253,0	Exoterm	Descompunere produși organici
	323,7	Endoterm	Descompunere produși organici
	609,5	Endoterm	Tranziție de fază
d < 0,3mm	172,5	Endoterm	Pierdere apă (umiditate)
	220,9	Endoterm	Pierdere apă legată
	258,0	Exoterm	Descompunere produși organici
	329,2	Endoterm	Descompunere produși organici
	612,9	Endoterm	Tranziție de fază

Pentru a urmări efectul calcinării asupra desfășurării fazei de atac acid și a calității granulelor de cupru obținute, s-au calcinat sortimente de catalizator de diferite dimensiuni, obținute prin sitare.

Calcinarea s-a realizat 3 ore, la temperatura de 400 – 450°C.

Comparând imaginile microscopice ale granulelor de catalizator uzat necalcinate cu cele calcinate, se observă că produsele tratate termic sunt mai închise la culoare, iar numărul particulelor deschise la culoare este mai redus. Imaginea granulei de catalizator uzat cu $d < 0,3$ mm este prezentată în figura II.17.

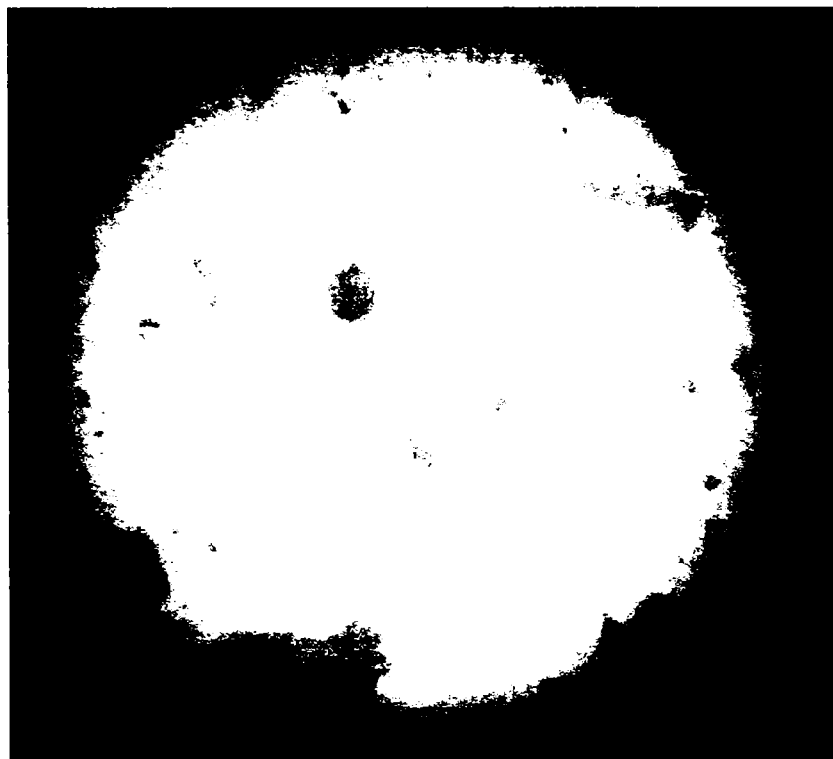


Figura II.17. Imaginea granulei de catalizator calcinat

Pierderile suferite de sortimentele de catalizator calcinate sunt cele din tabelul II.11. Cu două excepții, corpurile dure și sortimentul cu dimensiune sub 0,063 mm, restul sortimentelor au suferit pierderi cuprinse între 12,2 – 15,2%. Dacă era de așteptat o pierdere de masă redusă pentru corpurile dure, este surprinzător de mare pierderea suferită de particulele fine. La încercări de calcinare realizate pe flacără, s-a observat că în cursul calcinării, la un moment dat degajarea de produși gazoși este așa de intensă, încât masa de particule fine se comportă ca un strat fluidizat, putând fi asemănată cu un lichid ce fierbe. Este posibil ca în această fază, odată cu produșii gazoși să fie antrenate și particule fine solide. În acest mod se poate explica pierderea de masă mai mare suferită de acest sortiment de catalizator.

Tabelul II.11 – Pierderi de masă suferite la calcinare de sortimentele sortate din catalizatorul uzat

Diametru particulă (mm)	Pierdere la calcinare (%)
> 2	14,89
1,25 – 2	12,21
0,5 – 1,25	13,42
0,3 – 0,5	13,67
0,063 – 0,3	14,65
< 0,063	27,78
Corpuri dure	1,37
Amestec sitat cu $\Phi < 2$	15,24

Produselor calcinate li s-a măsurat picnometric, densitatea particulelor. O comparație între densitățile particulelor produselor calcinate și necalcinate, separate pe dimensiuni, este prezentată în tabelul II.12, iar o comparație între densitățile particulelor necalcinate și calcinate este trasată grafic în figura II.18. Se observă că în urma calcinării, masa particulelor crește, în funcție de dimensiuni, cu 11 – 23%. Această creștere se poate explica prin plecarea componentei organice, mai ușoară, precum și prin eliberarea porilor la descompunerea substanțelor organice.

Tabelul II. 12 – Comparație între densitatea particulelor necalcinate și calcinate

Diametru particulă (mm)	Densitate particulă (g/cm ³)		Creștere (%)
	Necalcinat	Calcinate	
1,25 – 2	2,9374	3,4121	16,16
0,5 – 1,25	2,7443	3,3530	22,18
0,3 – 0,5	2,7519	3,1434	14,23
0,063 – 0,3	2,5827	3,1683	22,67
< 0,063	2,2283	2,4682	10,77

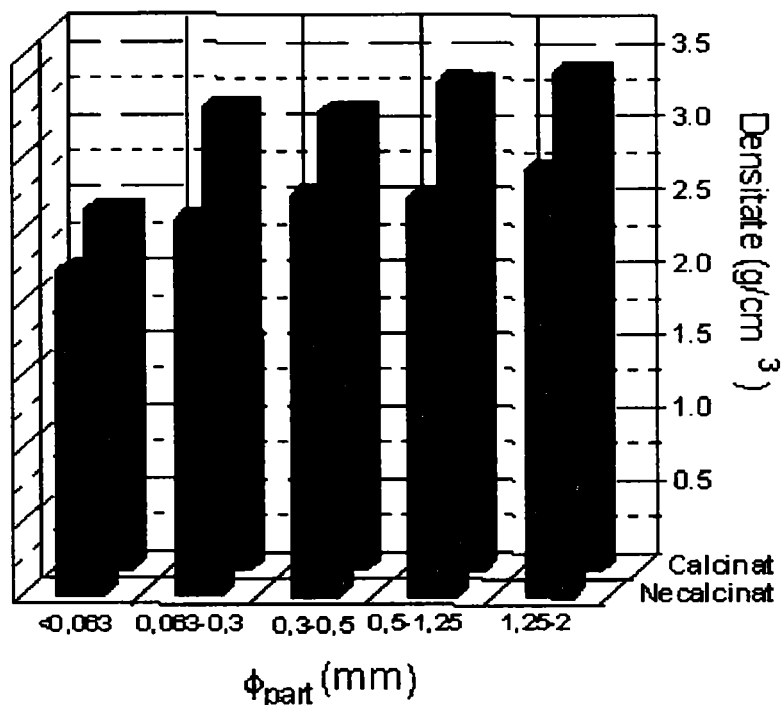


Figura II.18 - Influența calcinării asupra densității particulelor de diferite dimensiuni ale catalizatorului uzat

Pentru catalizatorul uzat cu $d < 2$ mm și $d < 0,3$ mm s-au înregistrat spectrele IR. În spectrul IR al catalizatorului uzat, calcinat la $400 - 450^\circ\text{C}$, cu dimensiuni ale particulelor sub 2 mm, se mai observă benzile de vibrație, mai atenuate, atribuite unor produși organici. La catalizatorul măcinat cu dimensiuni sub 0,3 mm, nu se mai observă aceste benzi (figura II.19).

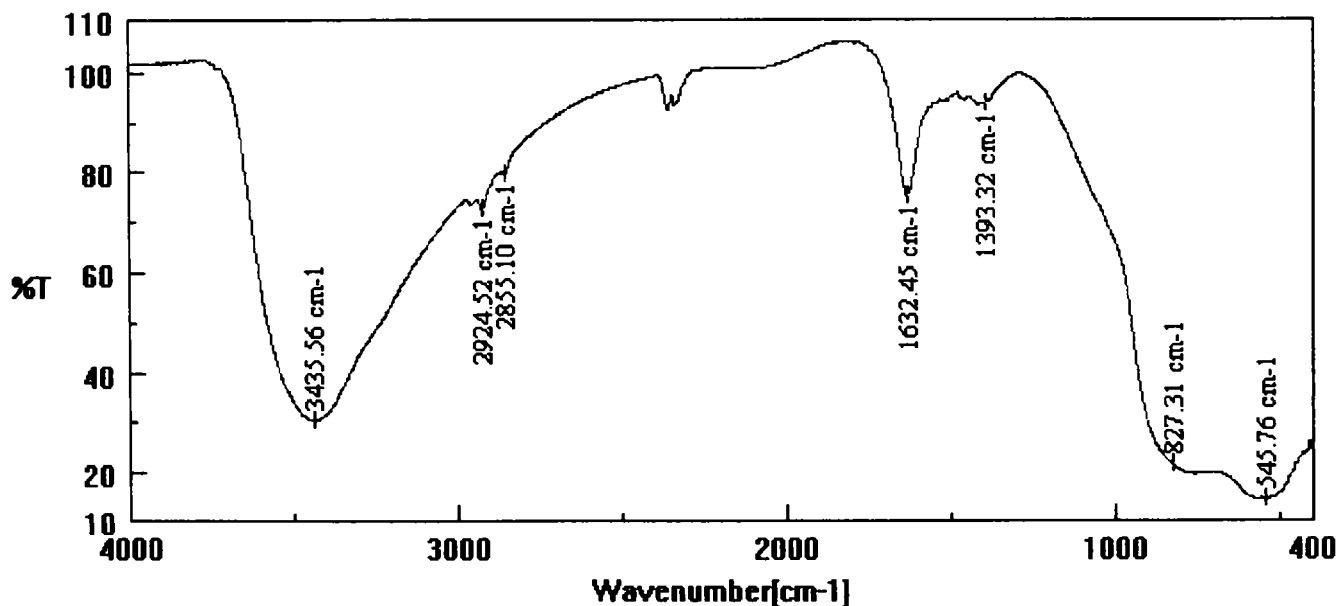


Figura II.19 Spectru IR al catalizatorului calcinat cu $d < 0,3$ mm

În figura II.20 sunt prezentate spectrele IR ale catalizatorului calcinat cu $d < 2$ mm și cel cu $d < 0,3$ mm.

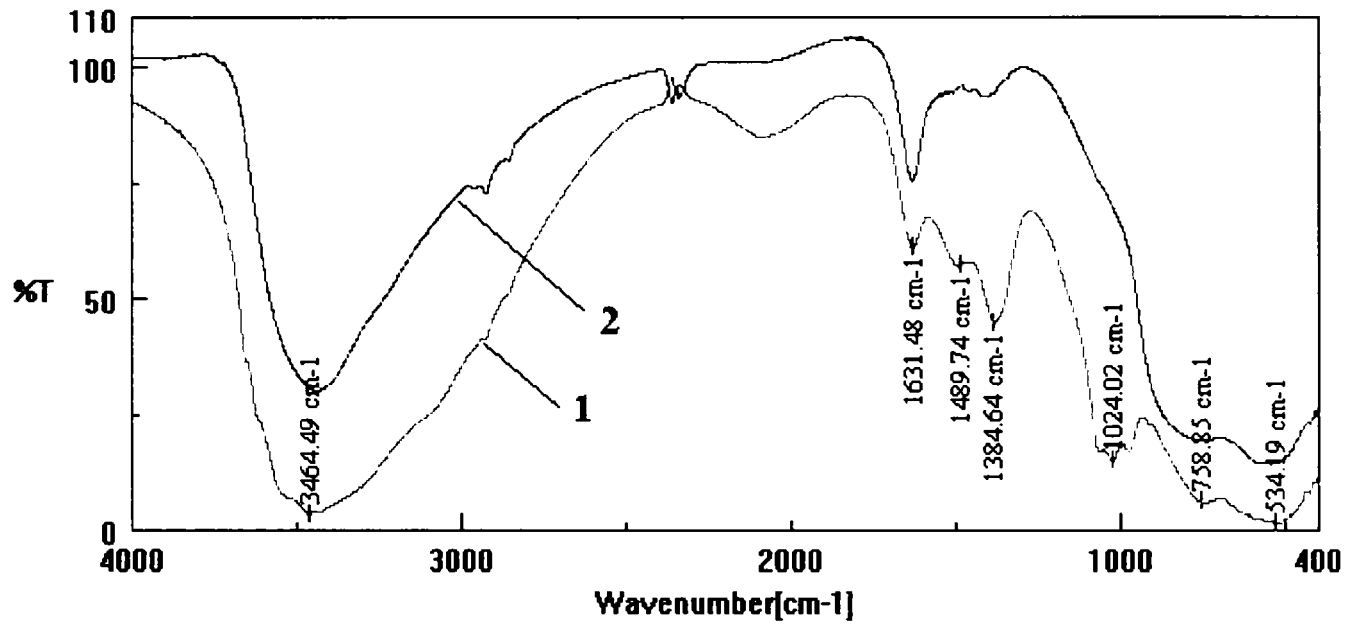


Figura II.20 Spectre IR ale catalizatorului calcinat
1- $d < 2$ mm; 2 - $d < 0,3$ mm.

În figura II.21 sunt prezentate spectrele IR ale catalizatorului uzat necalcinat cu $d < 0,3$ mm și cel al catalizatorului uzat calcinat cu $d < 0,3$ mm.

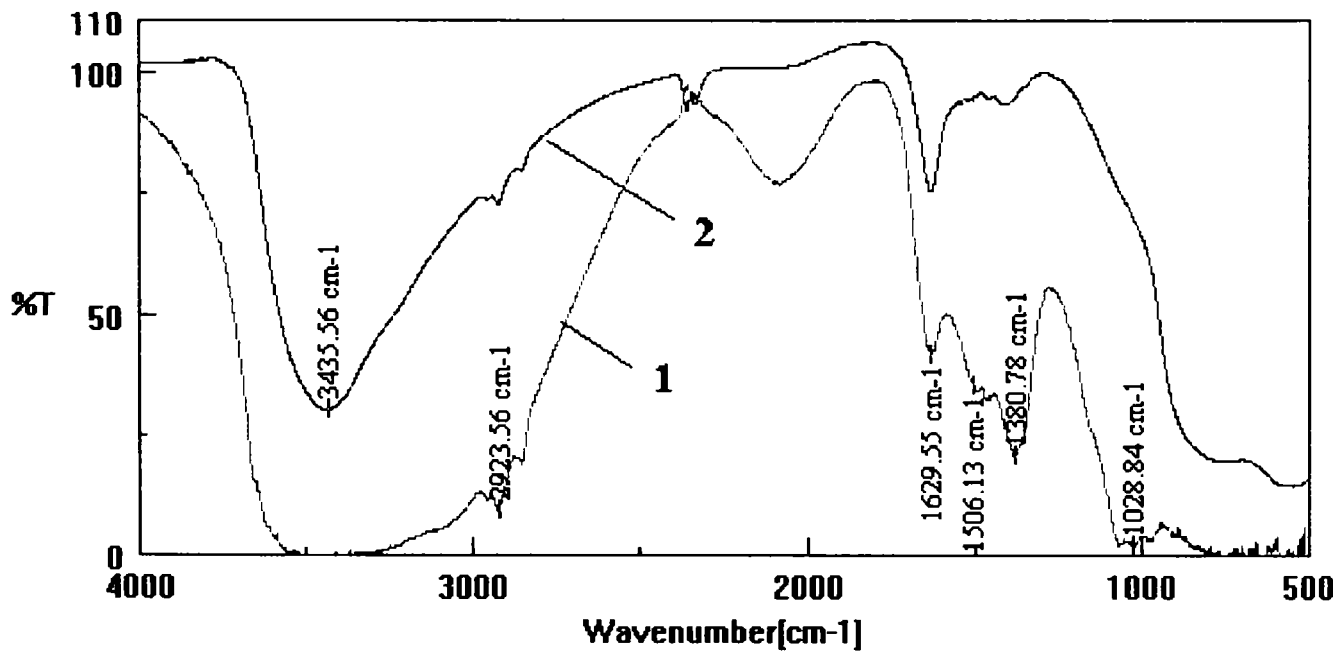


Figura II.21 Spectre IR ale catalizatorului uzat cu $d < 0,3$ mm.
1- necalcinat; 2 - calcinat

În concluzie pentru calcinare, catalizatorul trebuie mărunțit la dimensiuni sub 0,3 mm.

Sortimentele de catalizator calcinate, au fost supuse atacului acid în aceleași condiții ca și sortimentele de catalizator necalcat. Atacului acid s-a supus și un amestec 3 : 1 format din catalizator cu dimensiuni 0,063 – 0,3 și catalizator cu dimensiuni sub 0,063 mm. Pentru soluțiile acide s-au realizat titrări pH-metrice cu KOH și s-au înregistrat voltamograme. Condițiile experimentale sunt identice cu cele utilizate la catalizatorul necalcat. Datele experimentale ale titrărilor pH-metrice sunt prezentate în figura II.22, iar voltamogramele în figura II.23.

În tabelul II.13 sunt prezentate sintetic, dimensiunile granulelor catalizatorilor utilizați în atacul acid, rezultatele testării soluțiilor acide cu NH_4OH (culoarea și aspectul soluției), după atacul acid asupra catalizatorului.

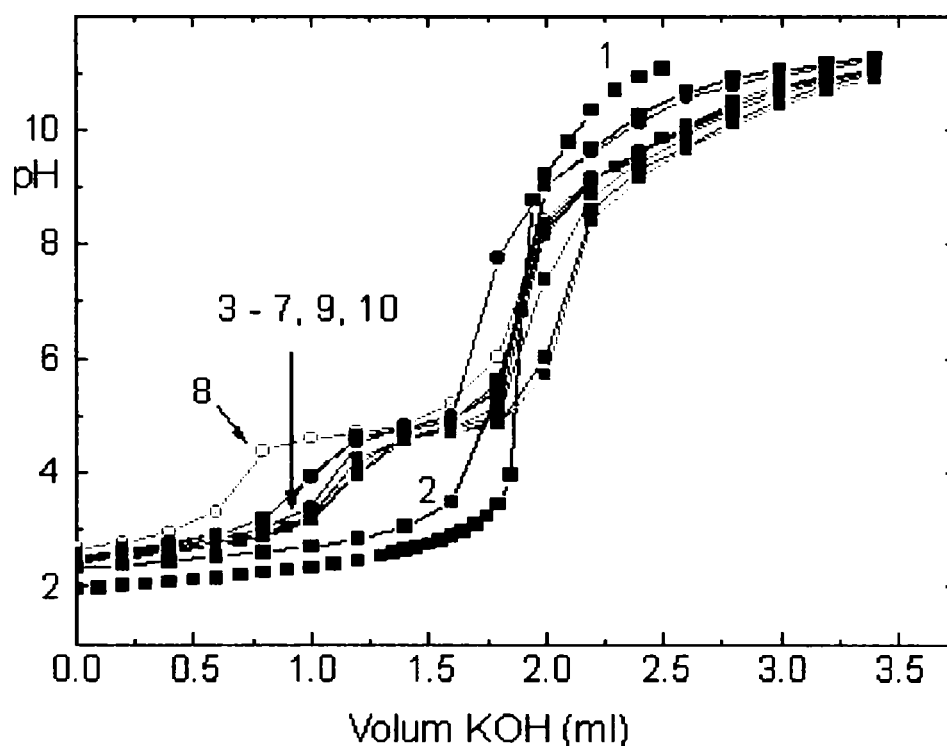
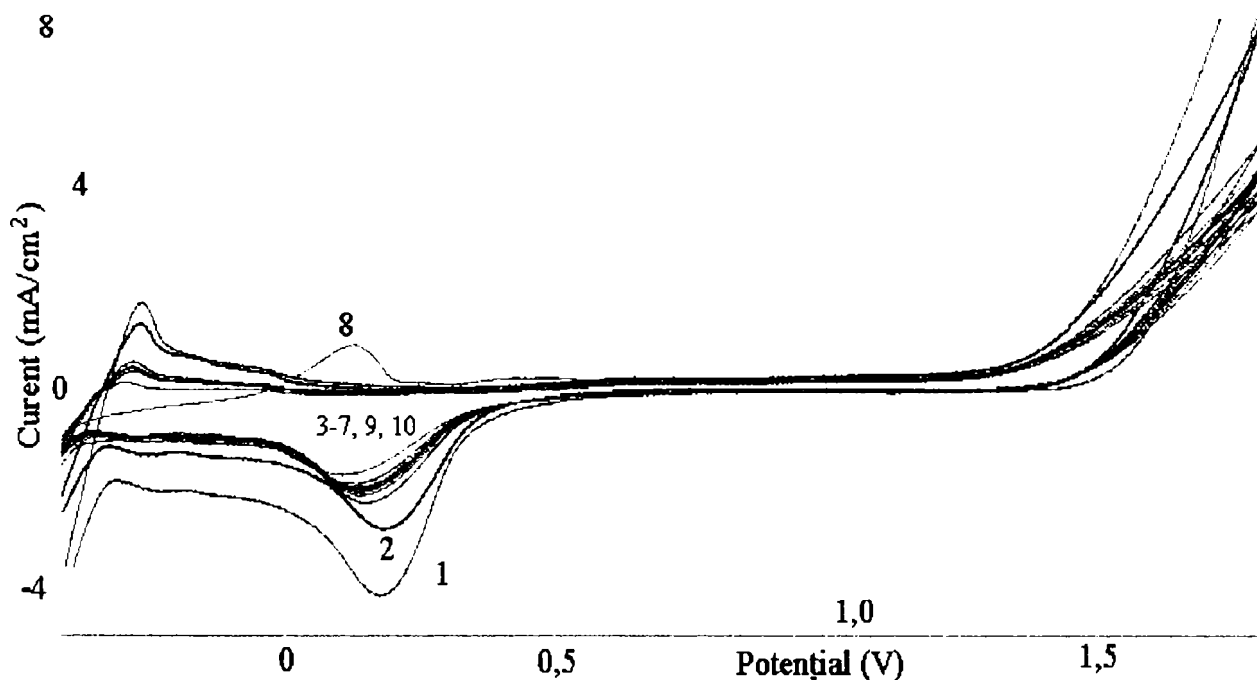


Figura II.22 – Curbele pH-metrice (tabelul II.13)

Și în acest caz, soluția obținută din tratarea acidă a catalizatorului cu dimensiunile particulelor sub 0,063 mm, are o nuanță verde – albastră, sugerând prezența ionilor de cupru.

Tabelul II.13 – Aspectul soluțiilor funcție de granulația catalizatorului.

Nr. ordine fig. II.22 și II.23	Diametru granule (mm)	Observații vizuale de la testare cu amoniac
1	H ₂ SO ₄	–
2	Corpuri dure	Limpede, incoloră
3	> 2	Opalescentă, precipitat fin, alb
4	1,25 – 2	Opalescentă, precipitat fin, alb
5	0,5 – 1,25	Opalescentă, precipitat fin, alb
6	0,3 – 0,5	Opalescentă, precipitat fin, alb
7	0,063 – 0,3	Opalescentă, precipitat fin, alb
8	< 0,063	Albastră, precipitat fin
9	< 2	Opalescentă, precipitat fin, alb
10	Amestec 7+8	Opalescentă, precipitat fin, alb

**Figura II.23** – Voltamogramele soluțiilor acide (tabelul II.13)

Prezența ionilor de cupru în soluția acidă nu este de dorit, deoarece impurifică sulfatul de aluminiu. Separarea lor prin procedee chimice sau electrochimice este costisitoare, mărind prețul de cost al produșilor finiți ce se urmăresc a se obține prin procedeul de recuperare aplicat catalizatorului uzat.

Curbele pH-metrice din figura II.22 și voltamogramele din figura

II.23, pun în evidență existența ionilor de cupru în această soluție acidă (curbele 8).

Reactivitatea corpurilor dure nu a crescut în urma calcinării, întrucât se constată o identitate a curbei 2 (soluția acidă de la atacul acid al corpurilor dure) cu curba de neutralizare a acidului sulfuric (curba 1). Soluțiile acide obținute de la tratarea acidă a restului sortimentelor, au o comportare similară în cursul titrării și trasării voltamogramelor, observându-se în ambele figuri o similitudine între aceste curbe (3 – 7, 9, 10).

Granulele separate în urma atacului acid, sunt mai deschise la culoare decât corespondentele lor de la tratarea acidă a catalizatorului necalcinat. Se pare că o măcinare a catalizatorului (înaintea calcinării) la dimensiuni sub 0,3 mm este cea mai indicată la obținerea unor granule uniforme și cu puritate ridicată. În funcție de calitate, compoziția și reactivitatea granulelor de cupru, se va recomanda gradul de mărunțire optim.

În figurile II.24 – II.32 sunt prezentate comparativ curbele de titrare ale soluțiilor acide obținute prin tratarea acidă a aceluiași sortiment de catalizator, înainte și după calcinare.

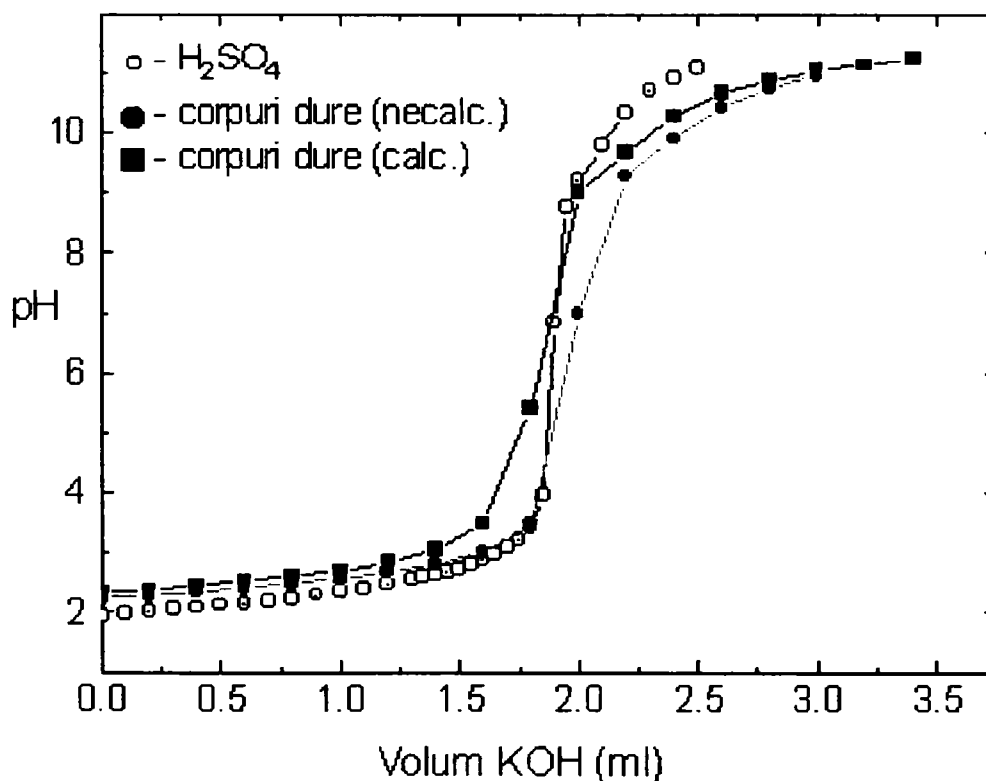


Figura II.24 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide.

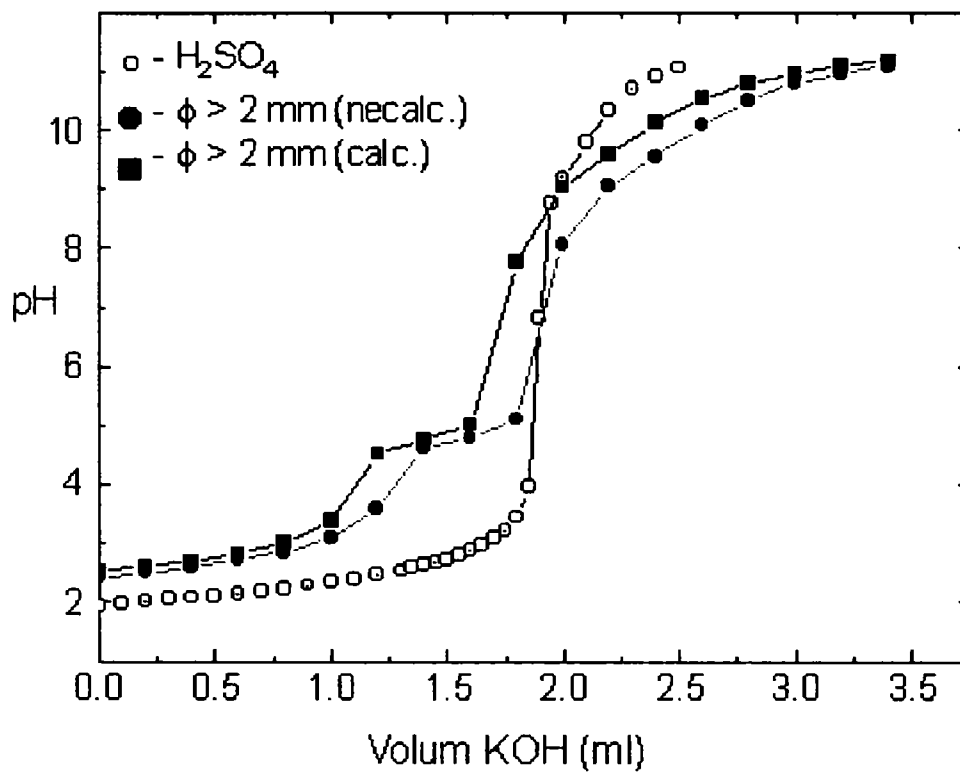


Figura II.25 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide.

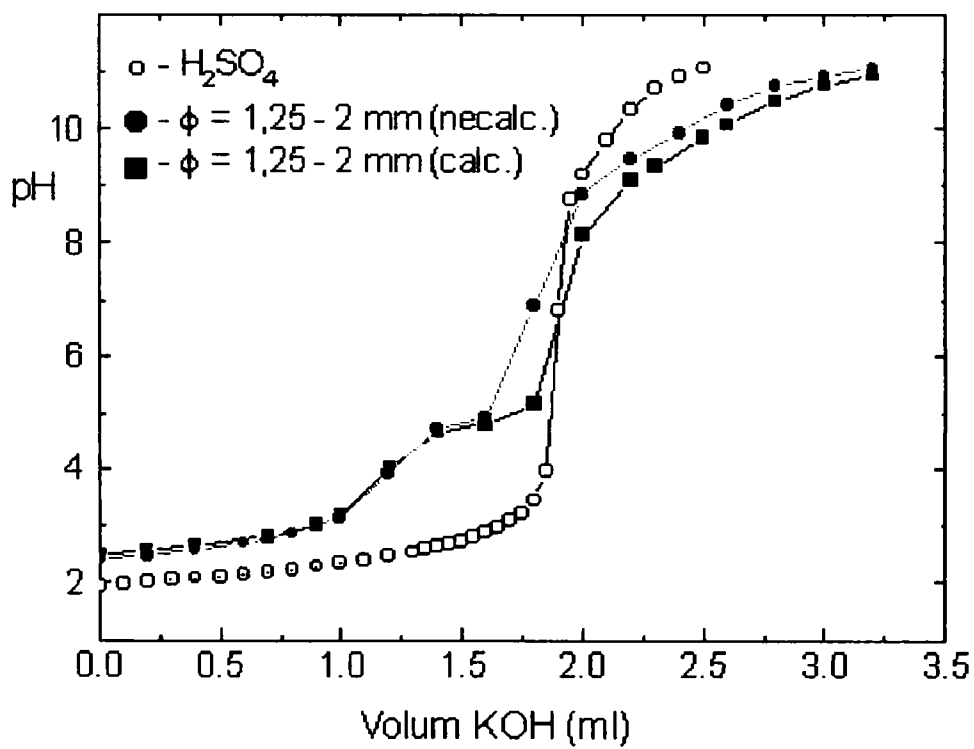


Figura II.26 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide

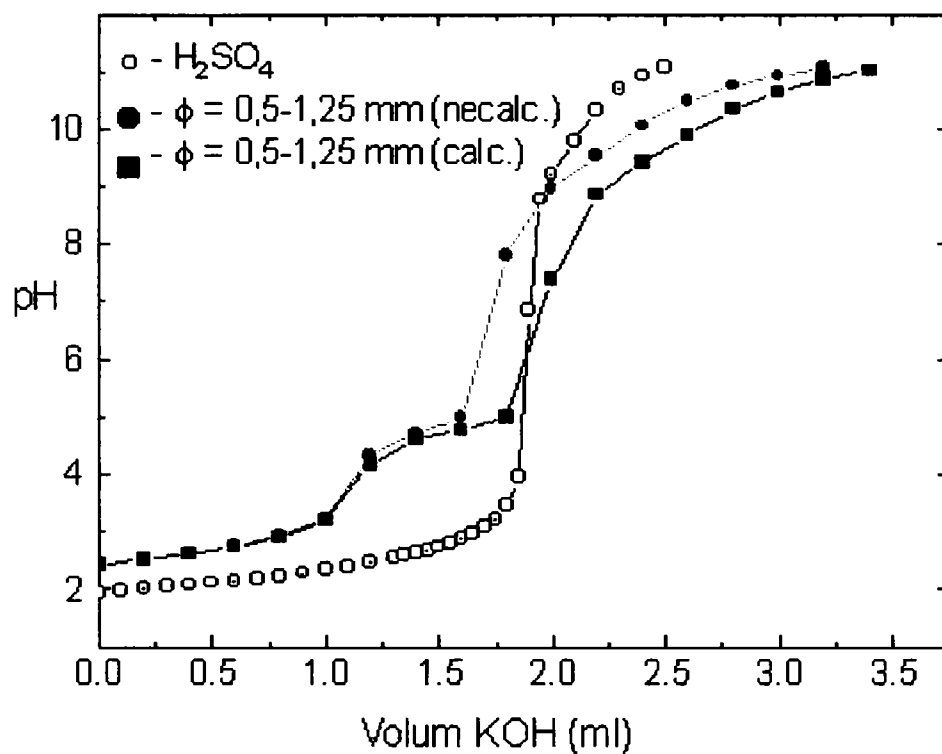


Figura II.27 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide.

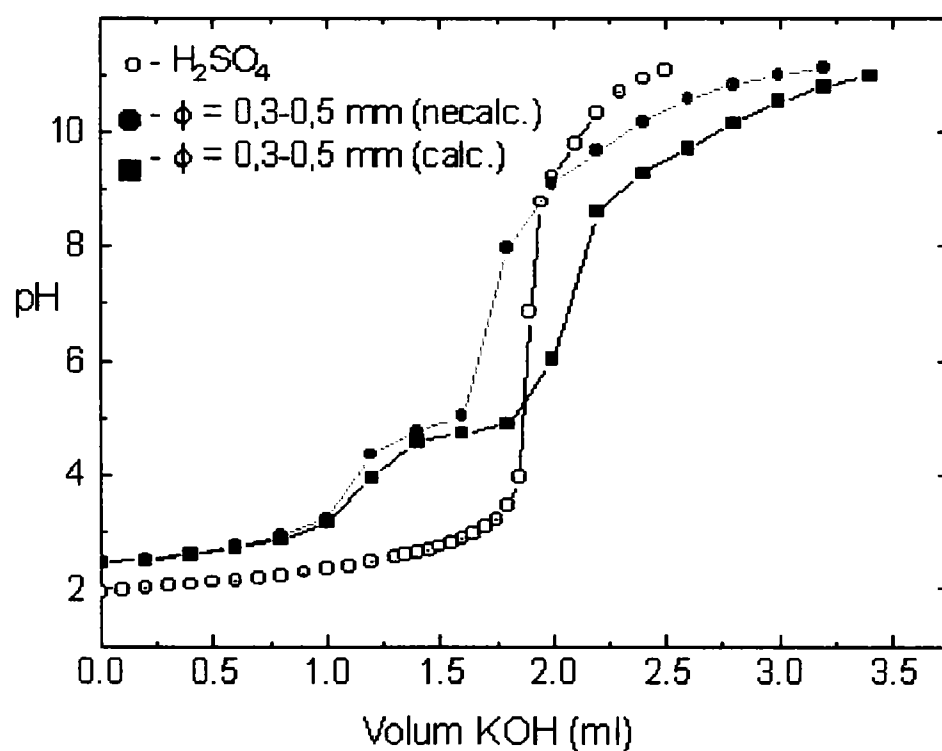


Figura II.28 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide

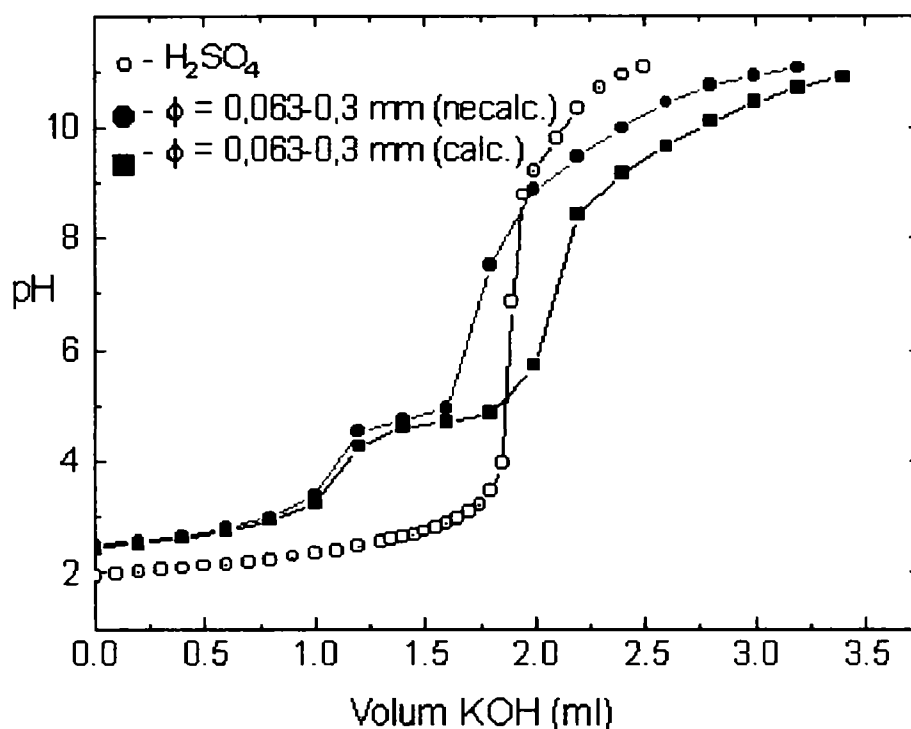


Figura II.29 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide.

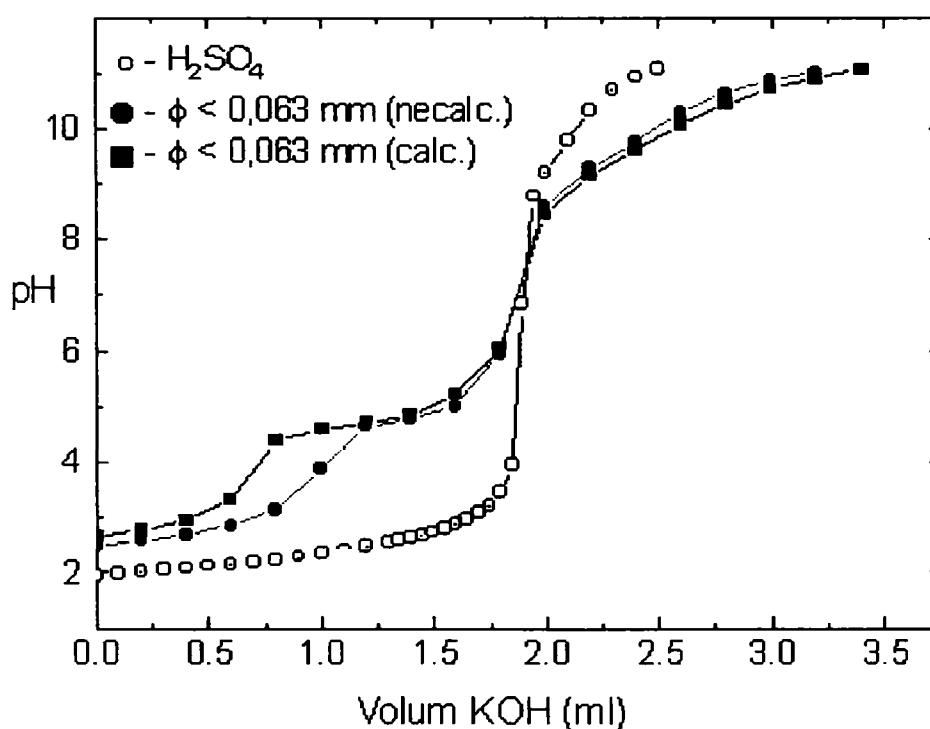


Figura II.30 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide.

La curbele de titrare din figurile II.24 - II.30, se observă că procesul de calcinare induce o reactivitate mai mare a particulelor catalizatorului față de acidul sulfuric. Dar trebuie să ținem cont și de faptul că după calcinare, în 4 g produs se află mai mult catalizator uzat, decât în produsul necalcat, care pe lângă apă mai conține și compuși organici.

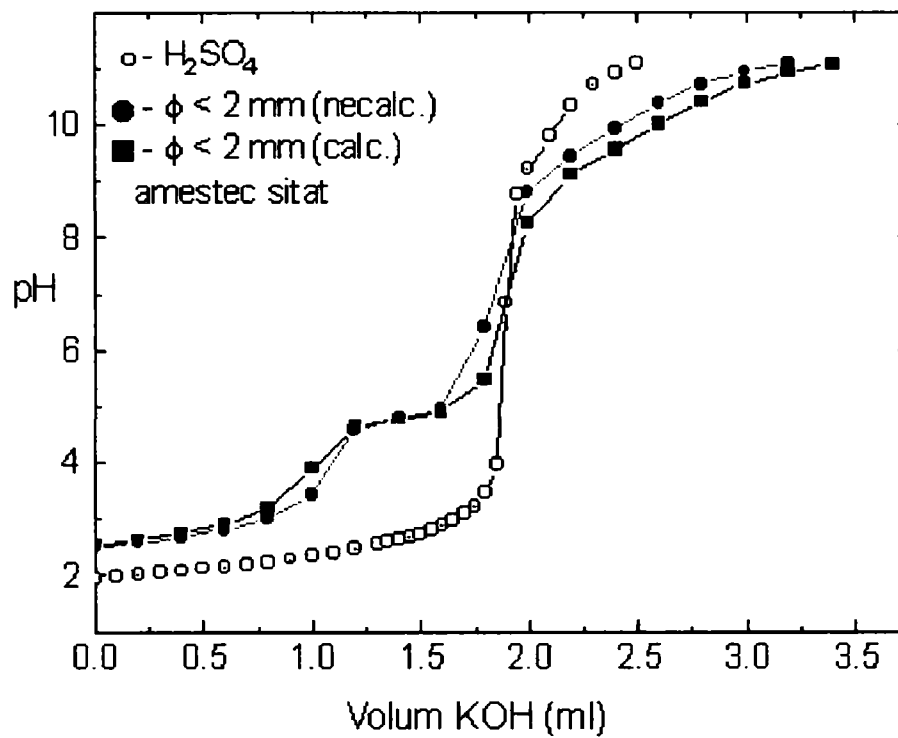


Figura II.31 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide

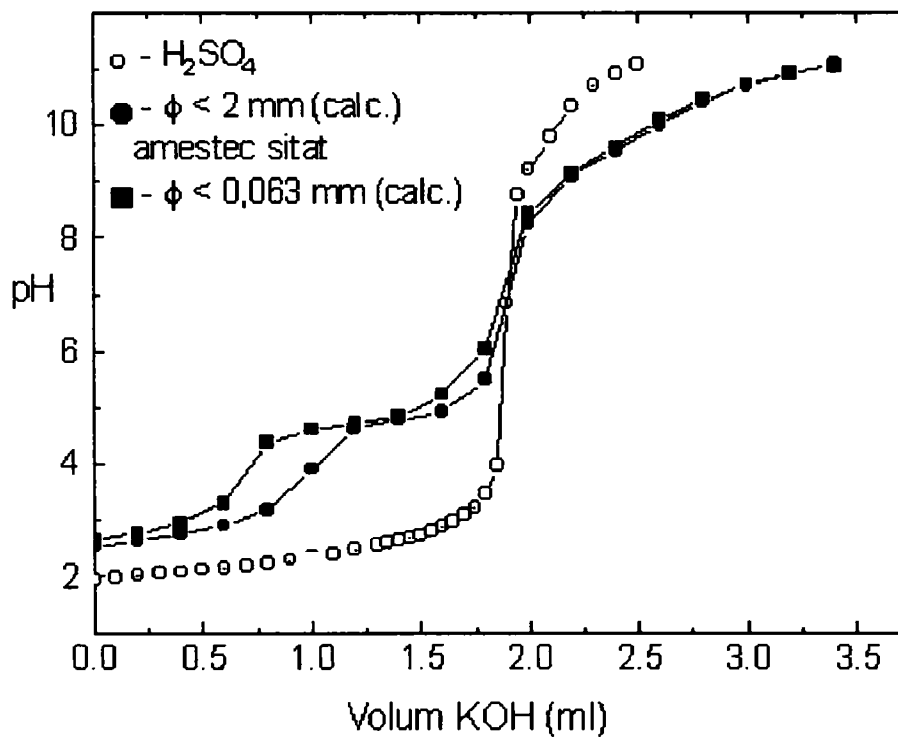


Figura II.32 – Curbe pH-metrice ale soluțiilor acide.

Comparând curbele de titrare din figura II.32, se observă, prin alura curbei, prezența ionilor de cupru în soluția acidă obținută prin atacul acid asupra catalizatorului cu dimensiuni sub 0,063 mm.

2. STUDIUL PROCESULUI DE TRATARE ACIDĂ A CATALIZATORULUI EPUIZAT [94]

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de tratare acidă a catalizatorului epuizat, se studiază influența diferiților parametri asupra gradului de separare a cuprului în stare solidă, respectiv de trecere în soluție a aluminiului: concentrația acidului sulfuric, temperatura, raportul masic acid sulfuric:catalizator solid, durata procesului, granulația catalizatorului epuizat.

Se studiază influența concentrației acidului sulfuric asupra unor proprietăți a soluțiilor folosite și rezultate (densitate, indice de refracție, conductivitate, aciditate liberă, conținutul aluminiului în soluțiile obținute din catalizatorul epuizat de diferite granulații; respectiv se stabilesc relații de dependență a acestora.

2.1. Influența concentrației acidului sulfuric

Pentru studiul influenței concentrației acidului sulfuric la atacul acid asupra catalizatorului, ne-am oprit la următoarele concentrații: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%. Pentru prepararea soluțiilor s-a utilizat acid sulfuric p.a. cu densitate $d = 1,83 \text{ g/cm}^3$ și apă distilată.

2.1.1 Proprietățile soluțiilor de acid sulfuric

Dependența de concentrație a unor proprietăți fizice ale acidului sulfuric sunt prezentate în figurile II.33 – II.36.

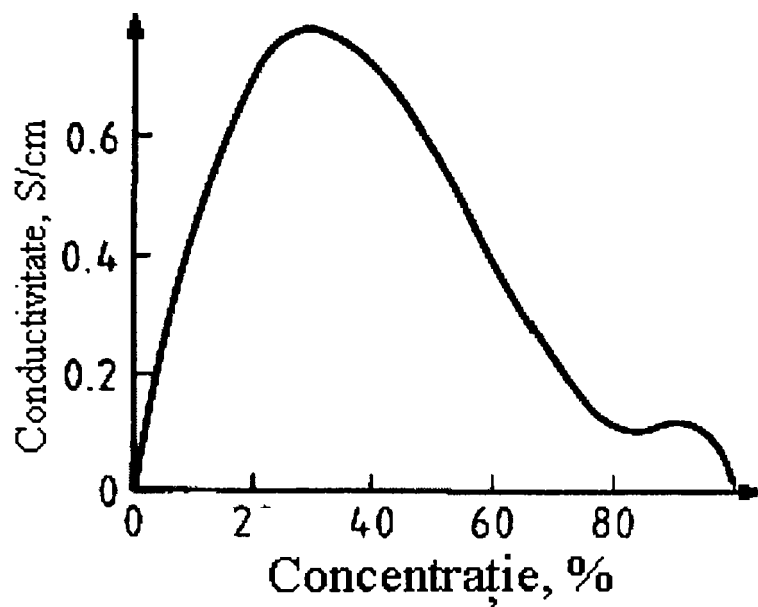


Figura II.33 – Dependența conductivității acidului sulfuric de concentrația sa procentuală

Forma curbei din figura II.33 se datorează diferitelor stări de disociație ionică prezentă în sistemul $H_2O - H_2SO_4$ la diferite concentrații. Măsurătorile de conductivitate pot fi utilizate ca o metodă pentru determinarea concentrației acidului sulfuric.[95, 96]

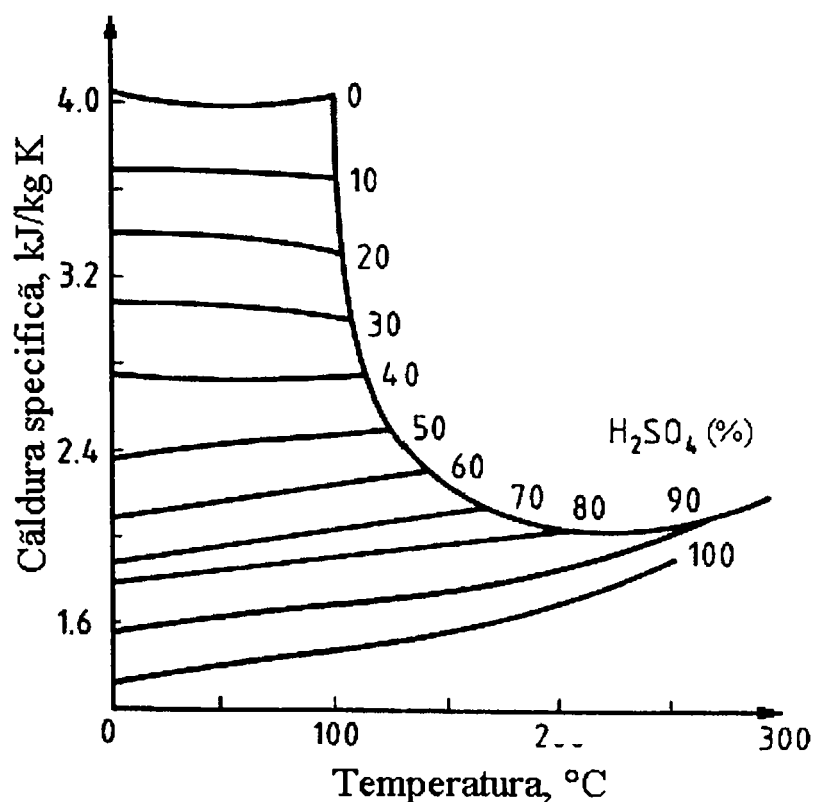


Figura II.34 – Dependența de temperatură a căldurii specifice a acidului sulfuric de diferite concentrații

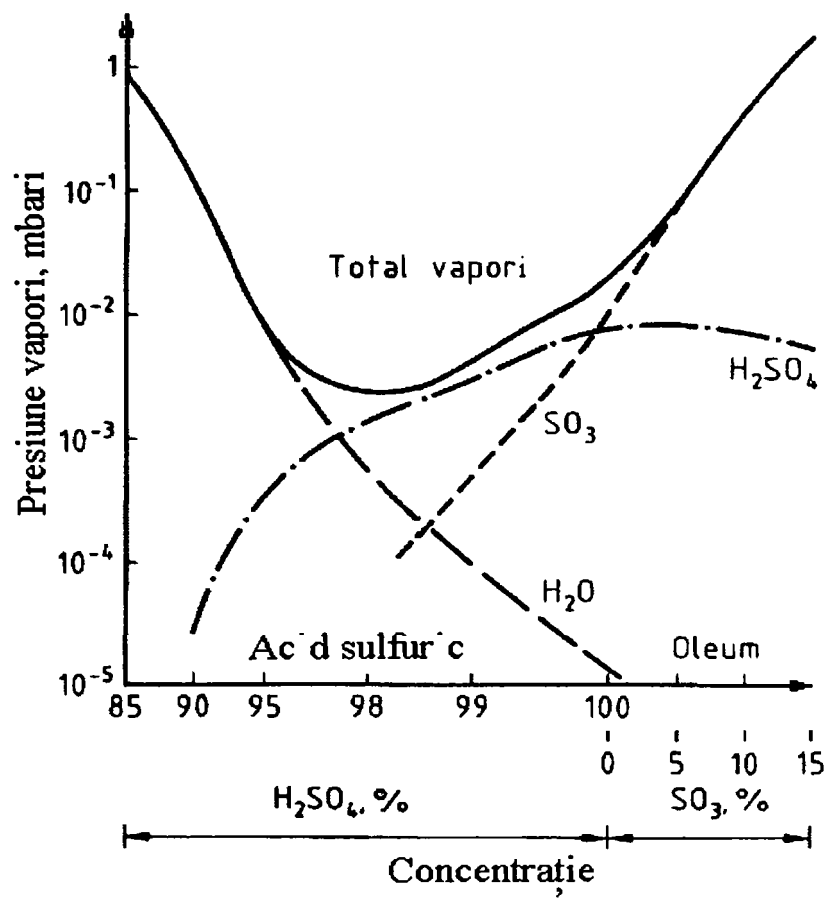


Figura II.35 – Dependența presiunii de vapori de concentrația acidului sulfuric

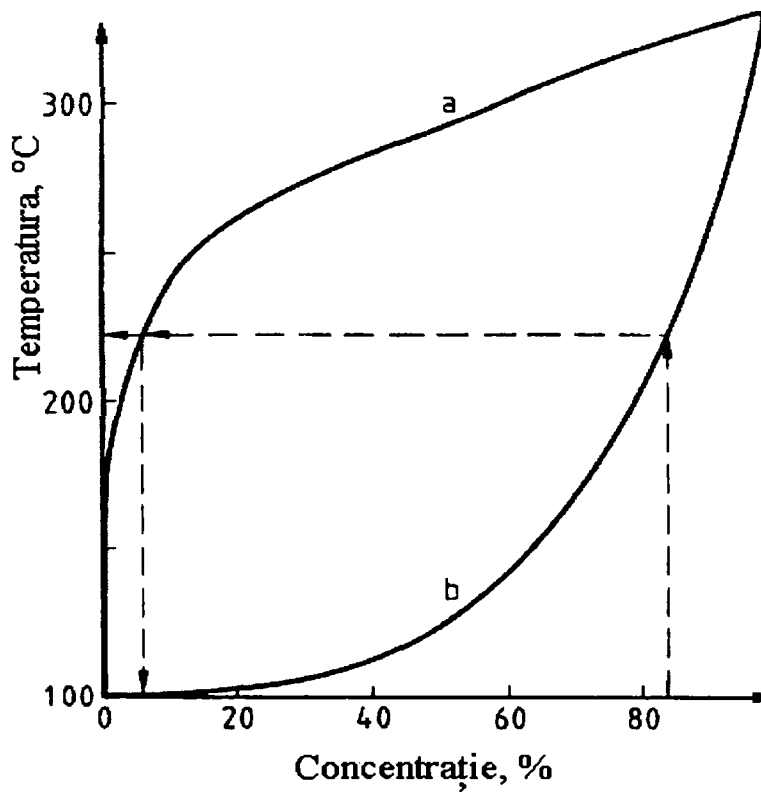


Figura II.36 – Dependența temperaturii de fierbere de concentrația acidului sulfuric

a – vapori; b – lichid

După cum era de așteptat (apa fiind lichidul cu cea mai mare căldură specifică), căldura specifică a acidului sulfuric scade cu creșterea concentrației acidului sulfuric (figura II.34). Din figura II.35 reiese că deasupra unei soluții de concentrație sub 85%, presiunea de vapori a acidului sulfuric este extrem de mică în comparație cu cea a apei.[97]

De fapt, la temperatura de fierbere, deasupra unei soluții de acid sulfuric predomină vaporii de apă, prin urmare prin fierbere în sistem deschis, care să permită migrarea vaporilor de apă, soluția de acid sulfuric se concentrează.

Modul de lucru

Pentru soluțiile de acid sulfuric preparate s-a măsurat experimental densitatea (picnometric), indicele de refracție (cu un refractometru Pulfrich, la lungimea de undă a radiației verzi dată de o lampă cu vapori de mercur, 546,1 nm) și conținutul de acid sulfuric (prin titrare cu o soluție de KOH cu titru cunoscut).

Date experimentale

Datele obținute sunt prezentate în tabelul II.13 și figurile II.37 și II.38. Din figura II.37 se observă o liniarizare aproape ideală a dependenței densității soluțiilor de acid sulfuric de concentrație $\rho = f(c)$. Deasemenea din figura II.38 se observă o liniarizare perfectă a dependenței indicelui de refracție a soluțiilor de acid sulfuric de concentrația acestora $n = f(c)$. Prin urmare, măsurarea densității sau a indicelui de refracție a soluțiilor de acid sulfuric pot fi utilizate la determinarea concentrației acidului în domeniul de concentrații 0 – 30%.

Tabelul II.13 – Dependența densității și a indicelui de refracție de concentrația acidului sulfuric

Concentrația (%)	Densitate (g/cm ³)	Indice de refracție
5	1,0338	1,34046
10	1,0679	1,34575
15	1,1056	1,35128
20	1,1398	1,35670
25	1,1761	1,36218
30	1,2147	1,36777

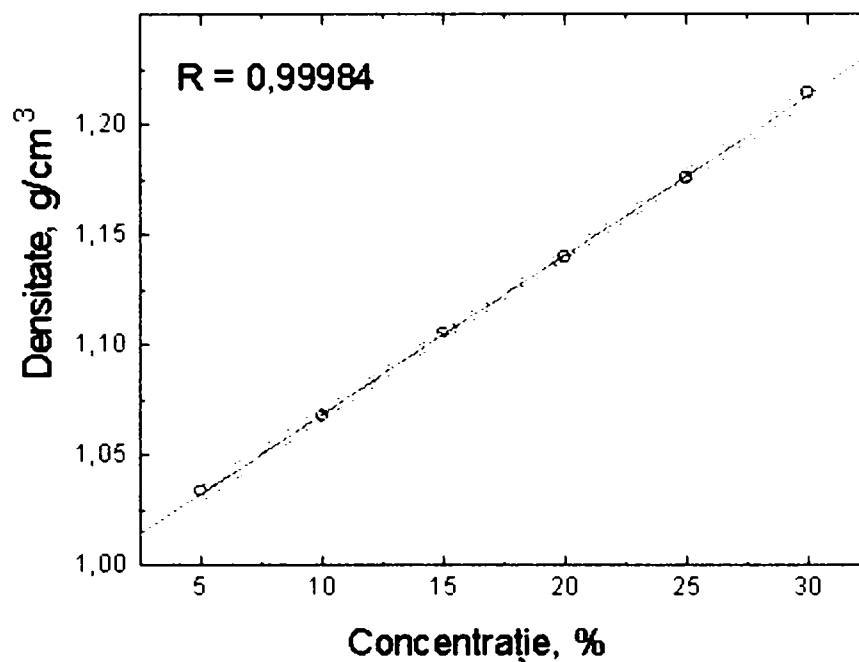


Figura II.37 – Dependența densității soluțiilor de acid sulfuric, de concentrație, la 22°C

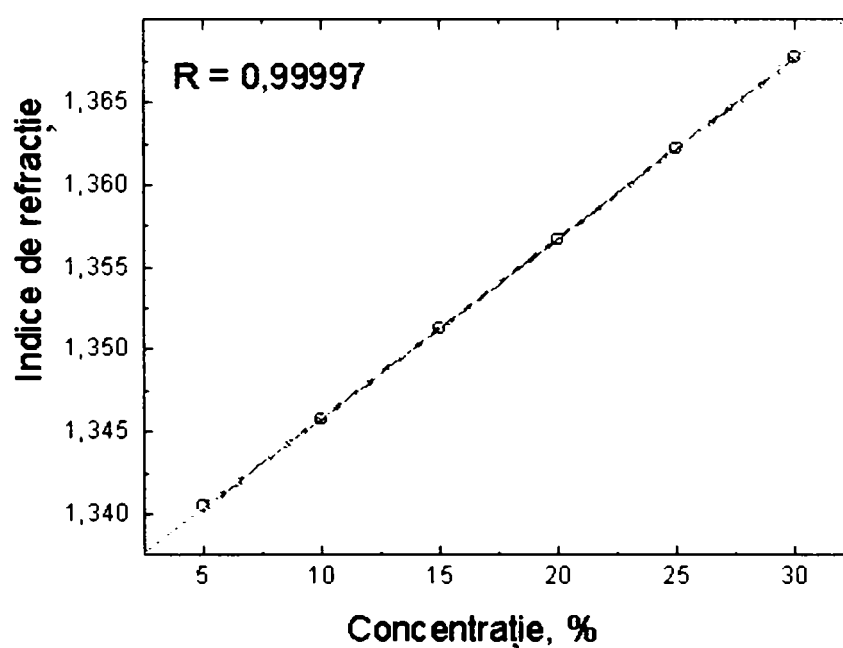


Figura II.38 – Dependența indicelui de refracție de concentrația acidului sulfuric

Dreptele din cele două figuri se pot constitui în curbe etalon pentru determinarea unor concentrații necunoscute. Ecuațiile celor două drepte sunt:

$$\rho = (0,996651 \pm 0,00128) + (0,0072 \pm 0,0001) \cdot c \text{ pentru dreapta din figura II.37}$$

$$n = (1,3349 \pm 0,00008) + (0,00109 \pm 0,0) \cdot c \text{ pentru dreapta din figura II.38.}$$

2.1.2. Studii experimentale referitoare la atacul acid asupra catalizatorului

Modul de lucru

Cantități cunoscute de 40 g de catalizator uzat, calcinat, s-au introdus într-un balon în care se găsește acid sulfuric de concentrații variabile, în raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator = 2,85 : 1. Temperatura inițială a acidului sulfuric a fost temperatura camerei. Amestecul acid - catalizator s-a încălzit la temperatura de fierbere timp de 10 minute măsurate din momentul inițierii procesului de fierbere. S-a măsurat temperatura de fierbere a amestecului catalizator – acid. Pentru a nu avea pierderi de apă și a evita astfel concentrarea acidului sulfuric, balonul este prevăzut cu refrigerent vertical pentru refluxare. După scurgerea celor 10 minute, amestecul este lăsat să se răcească, apoi prin decantare soluția este separată și filtrată, iar granulele nedizolvate sunt spălate cu apă distilată și uscate.

După uscare, granulele, de culoare brun-roșcată, separate din soluția acidă s-au cântărit și s-a măsurat picnometric densitatea lor. De asemenea, s-a determinat conținutul de cupru al granulelor. Pentru aceasta, o cantitate cunoscută de granule s-a tratat la fierbere cu HNO_3 2N, până la dizolvare. Soluția s-a adus la balon cotat cu apă distilată, iar dintr-o cotă parte s-a determinat complexometric conținutul de cupru.

S-a constatat că la introducerea catalizatorului în soluția de acid, soluția începe să se coloreze în verde-albastru. În cursul încălzirii culoarea se intensifică, iar din sistem se degajă bule de gaz. Degajarea se intensifică cu creșterea temperaturii, atingând un maxim în primele două minute de fierbere, după care intensitatea fierberii devine normală. Probabil că în primele două minute există pericolul deversării unei cote din soluție. În cele două minute de la începutul fierberii, nuanța albastră a soluției slăbește, dispărând cu totul după ce fierberea devine normală. În timpul răcirii soluțiilor acide, soluțiile obținute din acizi cu concentrațiile 25% și 30% s-au transformat într-o masă solidă compactă, datorită solidificării cristalohidratului $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Date experimentale

La soluție s-au măsurat următoarele: densitatea, conductivitatea, aciditatea liberă, conținutul de aluminiu, conținutul de cupru. Determinările s-au făcut după metodele prezentate anterior.

Datele experimentale obținute pentru soluțiile acide și granulele separate pentru cele trei sortimente de catalizatori cu dimensiuni diferite, sunt prezentate în tabelele II.14 – II.16, iar reprezentarea grafică a unor dependențe în figurile II.39 – II.40.

Tabelul II.14 – Influența concentrației acidului sulfuric asupra unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, obținute din catalizatorul cu dimensiuni sub 2 mm

Conc acid, %	Soluție acidă						Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	T _f °C	Dens. g/cm ³	Cu %
5	38,1	2,40	N	1,0435	74,8	100,5	5,793	76,8
10	67,1	7,12	N	1,0830	91,8	101,5	5,261	79,3
15	108,8	10,10	N	1,1278	104,5	102	5,714	77,7
20	153,2	13,50	N	1,1640	110,4	103	5,717	73,1
25	178,8	20,89	N	1,2246	116,3	105	5,832	72,0
30	264,4	18,04	N	1,2716	125,3	106	5,451	80,4

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Tabelul II.15 – Influența concentrației acidului sulfuric asupra unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, obținute din catalizatorul cu dimensiuni între 0,063 – 2 mm

Conc. acid, %	Soluție acidă						Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	T _f °C	Dens. g/cm ³	Cu %
5	33,1	3,34	N	1,0423	81,1	100,5	4,714	64,4
10	68,6	6,80	N	1,0852	100,5	101	5,010	68,9
15	102,3	11,41	N	1,1309	116,5	102	5,241	71,2
20	140,4	15,86	N	1,1801	118,7	103	5,754	72,7
25	136,0	20,21	N	1,2169	121,0	105	5,617	72,4
30	216,8	26,70	N	1,2714	130,2	106	5,704	78,7

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Tabelul II.16 – Influența concentrației acidului sulfuric asupra unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, obținute din catalizatorul cu dimensiuni sub 0,3 mm

Conc. acid, %	Soluție acidă						Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	T _f °C	Dens. g/cm ³	Cu %
5	34,2	3,12	N	1,0441	93,5	100,5	5,817	81,3
10	67,2	7,10	N	1,0847	103,8	101	5,922	82,6
15	103,1	11,35	N	1,1312	115,7	102	5,886	82,7
20	133,6	17,12	N	1,1788	117,2	103	6,014	84,6
25	176,6	21,44	N	1,2203	120,9	105	5,973	83,2
30	213,4	26,83	N	1,2724	128,1	106	6,122	85,1

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Din tabelele II.14 – II.16 reiese o influență a concentrației soluțiilor inițiale de acid sulfuric asupra conținutului de aluminiu, densității, conductivității și temperaturii de fierbere a soluțiilor acide obținute. În schimb, aciditatea liberă și conținutul de cupru al soluțiilor, precum și caracteristicile determinate pentru granulele separate, nu sunt influențate de concentrația inițială a soluțiilor utilizate. Din tabele se observă o influență a granulației (dimensiunii) catalizatorului utilizat asupra conductivității soluțiilor, soluțiile acide obținute din catalizatori cu dimensiuni sub 0,3 mm având conductivitatea cea mai ridicată. De asemenea, granulația catalizatorului influențează masa granulelor separate și conținutul lor de cupru. O granulație a catalizatorului sub 0,3 mm permite obținerea unor granule cu conținut mai ridicat de cupru (tabelul II.16). Măcinarea fină a catalizatorului (sub 0,063 mm) nu permite obținerea unor soluții acide cu conținut redus de cupru, de aceea o granulație fină a catalizatorului nu este indicată.

Densitatea soluțiilor acide obținute este dependentă de concentrația inițială a acidului sulfuric, constatându-se o creștere liniară (tabelele II.14 – II.16). În figura II.39 este reprezentată dependența densității de concentrația procentuală a soluțiilor inițiale de acid sulfuric.

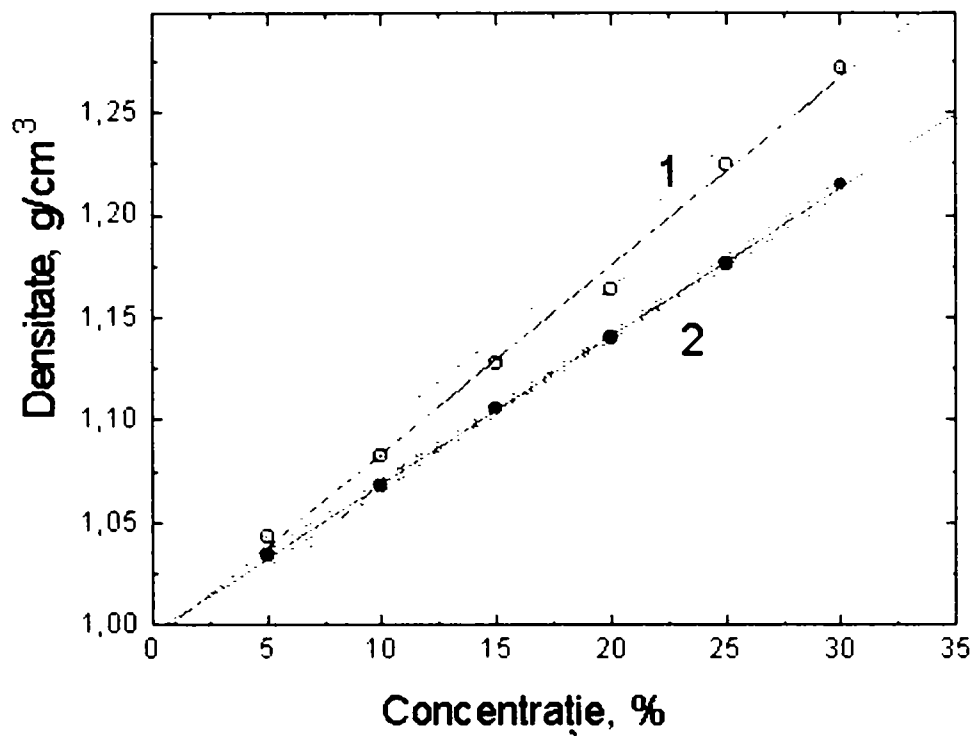


Figura II.39 – Dependența densității soluțiilor acide, (catalizator cu dimensiuni sub 0,3 mm) de concentrația soluțiilor inițiale de acid sulfuric (tabelul II.17)

- 1 – soluții acide cu conținut de aluminiu;
- 2 – soluții inițiale

Panta **b** a dreptei de corelare $\rho = f(c)$

$$\rho = a + b \cdot c$$

pentru soluțiile obținute din cele trei tipodimensiunii ale catalizatorului, este datorită conținutului lor de aluminiu, cu aprox. 25% mai mare în raport cu panta aceleași dependențe liniare obținută în cazul acidului inițial (tabelul II.17). Granulația catalizatorului nu influențează densitatea soluțiilor acide obținute după atacul acid.

Tabelul II.17 – Parametrii **a** și **b** ai dreptelor de corelare $\rho = f(c)$ obținute prin regresie liniară, aplicată dependenței experimentale obținută între densitate și concentrația soluțiilor acide obținute din cele trei granulații ale catalizatorului

Sursa soluției acide	a	b
Acid inițial	0,99665±0,00128	0,00722±0,00007
Catalizator cu diametrul sub 2 mm	0,99227±0,00650	0,00915±0,00034
Catalizator cu diametrul între 0,063 – 2 mm	0,99549±0,00350	0,00908±0,00018
Catalizator cu diametrul sub 0,3 mm	0,99566±0,00279	0,00912±0,00014

Creșterea densității soluțiilor acide, crește cu creșterea concentrației acidului inițial utilizat și se poate explica prin aceea că pentru a păstra raportul masic inițial acid (100%) : catalizator = 2,85, volumul de acid utilizat s-a micșorat corespunzător cu creșterea concentrației lui inițiale.

Cu o singură excepție, concentrația în aluminiu a soluțiilor acide crește aproape liniar cu concentrația acidului sulfuric utilizat (figura II.40), în acest caz granulația catalizatorului neavând o influență hotărâtoare asupra procesului de extracție a aluminiului. Aceasta confirmă porozitatea deosebită a granulelor catalizatorului uzat, porozitate care mărește suprafața de contact solid – lichid.

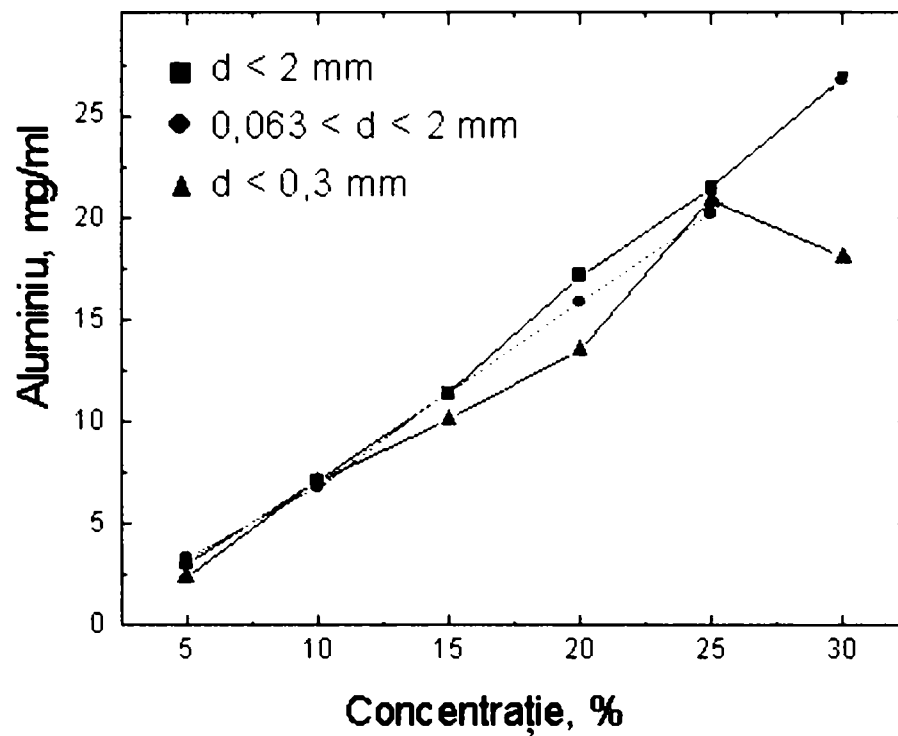


Figura II.40 – Dependența conținutului de aluminiu de concentrația acidului sulfuric pentru soluțiile rezultate din sorturi diferite de catalizator uzat

Între densitatea (ρ) și conținutul de aluminiu (C_{Al}) s-a putut stabili o corelație liniară de forma (figura II.41):

$$C_{Al} \text{ (mg/ml)} = m + n \cdot d \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

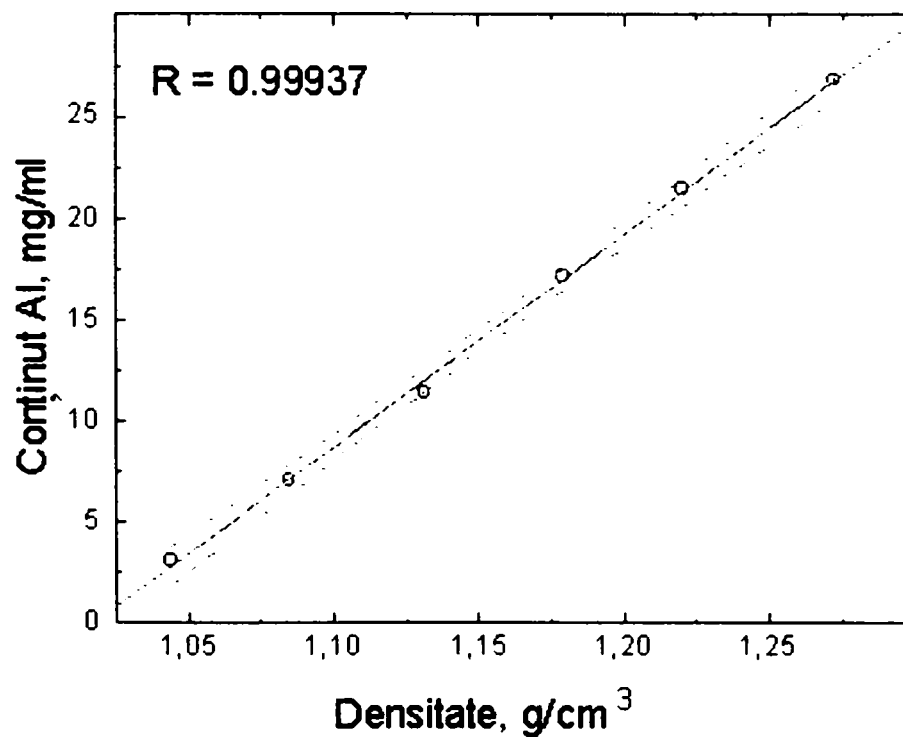


Figura II.41 – Dependența conținutului de aluminiu de densitatea soluțiilor rezultate la atacul acid al catalizatorului cu dimensiuni sub 0,3 mm

Pentru soluția obținută din catalizatorul cu dimensiuni sub 0,3 mm, parametrii dreptei de corelare, obținuți prin regresie liniară, sunt:

$$m = -106,68 \pm 2,16; \quad n = 104,90 \pm 1,87; \quad R = 0,99937$$

iar pentru soluția obținută din catalizatorul cu dimensiuni între 0,063 - 2 mm, parametrii dreptei de corelare, obținuți prin regresie liniară, sunt:

$$m = -103,29 \pm 4,12; \quad n = 101,65 \pm 3,56; \quad R = 0,99756$$

Pentru soluția obținută din catalizatorul cu dimensiuni sub 0,2 mm, dependența liniară este mai scăzută, din cauza inversiunii valorilor obținute pentru conținutul de aluminiu la soluțiile cu concentrație inițială 25% și 30%. În acest caz, factorul de corelare este $R = 0,95035$.

Conținutul de cupru al soluțiilor este nedetectabil cu metoda utilizată de analiză (volumetrică), iar reacția de culoare cu amoniac, arată un conținut sub 0,003 mg/ml.

Aciditatea liberă a soluțiilor acide (A_l) crește aproape liniar cu concentrația inițială a acidului (figura II.42). Micșorarea acidității în raport cu cea inițială poate fi explicată prin consumul acidului sulfuric în procesul de extracție a aluminiului din catalizator. Între aciditatea liberă și conținutul de aluminiu (C_{Al}) al soluțiilor acide s-au stabilit corelații liniare de forma:

$$A_l \text{ (mg/ml)} = a + b \cdot C_{Al} \text{ (mg/ml)}$$

parametrii dreptelor și factorii de corelare fiind cei din tabelul II.18.

Tabelul II.18 – Parametrii dependenței $A_l = f(C_{Al})$ pentru soluțiile acide obținute cu acizi de concentrații diferite și catalizatori cu diferite granulații

Sursa soluției acide	a	b	R
Catalizator cu diametrul sub 2 mm	12,96	7,48	0,99780
Catalizator cu diametrul între 0,063 – 2 mm	14,76	7,22	0,97773
Catalizator cu diametrul sub 0,3 mm	10,58	8,05	0,88736

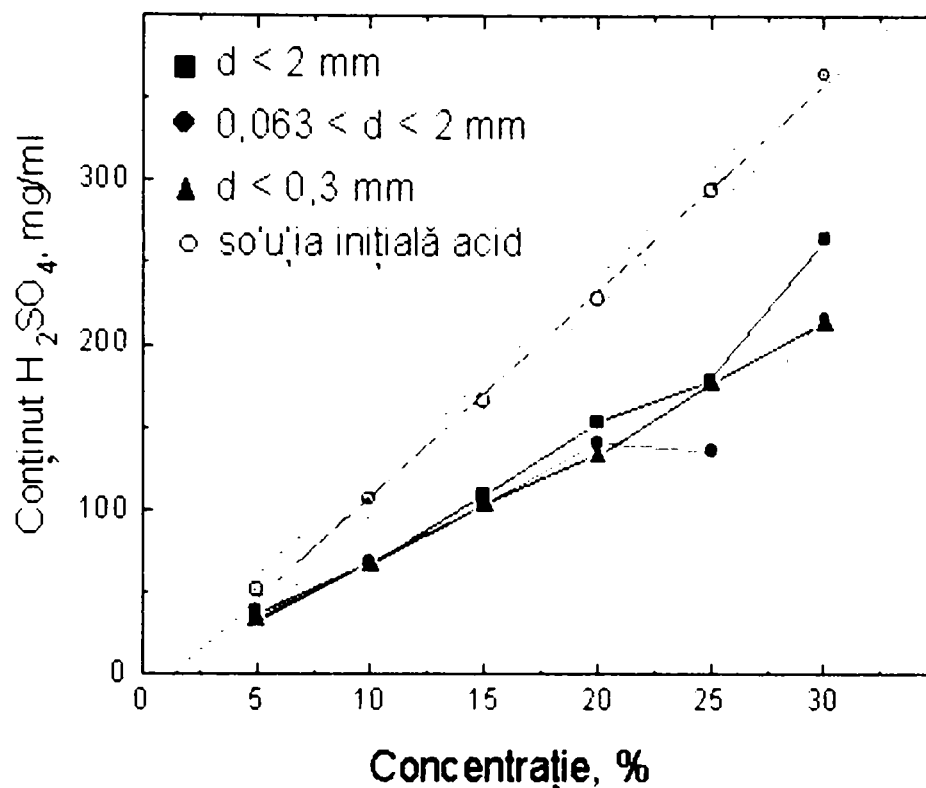


Figura II.42 – Dependența acidității libere a soluțiilor de concentrația acidului sulfuric pentru sorturi diferite de catalizator uzat

Conductivitatea soluțiilor crește cu concentrația soluțiilor inițiale (figura II.43). Această creștere poate fi asociată cu creșterea atât a acidității libere cât și a conținutului de aluminiu al soluțiilor. Există o corelare liniară relativ bună între conductivitatea soluțiilor (σ) și suma concentrațiilor ionilor de aluminiu și a acidului sulfuric liber (tabelul II.19).

Tabelul II.19 – Factorul de corelare liniară între conductivitate și suma concentrațiilor ionilor de aluminiu și a acidului sulfuric liber din soluțiile acide obținute după atacul acid

Sursa soluției acide	R
Catalizator cu diametrul sub 2 mm	0,99914
Catalizator cu diametrul între 0,063 – 2 mm	0,97383
Catalizator cu diametrul sub 0,3 mm	0,98960

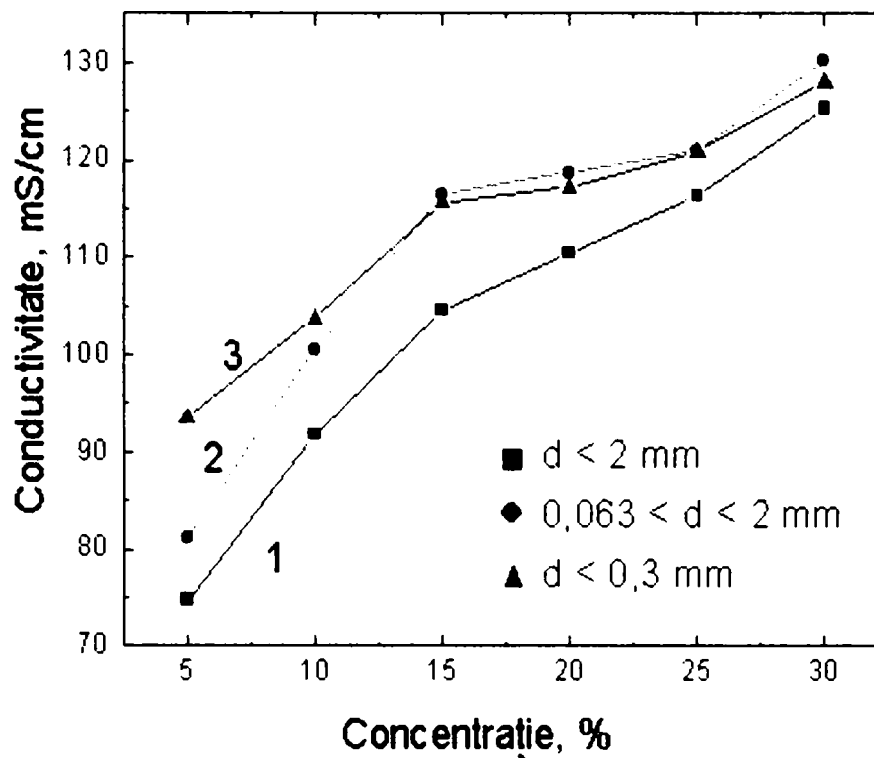


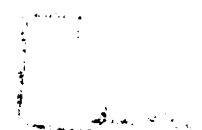
Figura II.43 – Dependența conductivității soluțiilor de concentrația acidului sulfuric pentru sorturi diferite de catalizator uzat

Deoarece în timpul răcirii soluțiilor acide, soluțiile obținute din acizii cu concentrațiile inițiale 25% și 30%, s-au transformat într-o masă solidă compactă, datorită solidificării cristalohidratului $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, concentrația soluției inițiale de acid sulfuric nu trebuie să depășească 20%. De aceea se recomandă utilizarea unei soluții de 20% acid sulfuric.

În masa catalizatorului există particule ce nu sunt atacate de acidul sulfuric, dar nici de acidul azotic (în timpul determinării conținutului de cupru al granulelor). Se pare că ele sunt impurități mecanice, resturi din corpuri ceramice, suspensii fine. În timpul procesului de răcire, aceste particule decantează împreună cu granulele de cupru și evident impurifică granulele separate. Pe acest considerent, recomandăm ca separarea granulelor de cupru să se facă la cald, imediat după terminarea fazei de atac acid.

Temperatura de fierbere a acestor soluții crește cu concentrația inițială a acidului utilizat (figura II.36).

Despre conținutul de cupru al granulelor separate după atacul acid, nu se poate spune că există o dependență a lui cu concentrația inițială a acidului sulfuric. În schimb, compoziția granulometrică a catalizatorului influențează conținutul de cupru.



Astfel, cel mai mic conținut de cupru s-au obținut din granulele de catalizator cu $0,063 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$ (64,4 – 78,6% Cu), iar cel mai mare din granulele cu $d < 0,3 \text{ mm}$ (81,3 – 85,1%).

Probabil, creșterea suprafeței de atac prin micșorarea dimensiunilor particulelor de catalizator, permite o mai bună extracție a aluminiului și deci, pentru granule, un conținut mai ridicat de cupru. Se observă o creștere a densității granulelor cu creșterea conținutului lor de cupru.

2.2. Influența temperaturii [94]

Pentru a studia influența temperaturii asupra fazei de atac acid, s-a făcut atacul la diferite temperaturi, precum și la temperatura de fierbere (103°C).

Modul de lucru

S-a respectat modul de lucru prezentat anterior.

Indiferent de temperatură, la introducerea catalizatorului în soluția de acid aflată la temperaturi din domeniul 22 – 80°C, începe degajarea unor bule de gaze, iar la suprafața soluției se formează o spumă. Culoarea soluției devine verde închis, dar în timp, spre sfârșitul duratei atacului acid, culoarea se deschide, primind o nuanță albăstruie. La proba obținută la temperatura de fierbere, după 2 – 3 minute de la începerea fierberii, dispare colorația verde-albăstruie.

Date experimentale

Rezultatele caracteristicilor măsurate, pentru soluțiile acide și granulele separate pentru cele trei sortimente de catalizatori cu dimensiuni diferite, sunt prezentate în tabelele II.20 – II.22, iar reprezentarea grafică a unor dependențe în figurile II.44 – II.49.

Tabelul II.20 – Dependența caracteristicilor soluțiilor acide și granulelor obținute de temperatura atacului acid asupra catalizatorului cu dimensiuni sub 2 mm

Temp °C	Soluție acidă					Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
22	184,8	5,18	3,38	1,163 2	158,0	3,158	21,0
40	173,6	7,56	7,80	1,159 9	153,6	3,261	24,9
60	172,4	7,80	6,56	1,144 0	143,1	3,305	32,3
80	163,0	10,64	3,84	1,160 1	133,0	3,744	48,4
103	148,8	13,50	N	1,164 0	104,5	5,717	73,1

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Tabelul II.21 – Dependența caracteristicilor soluțiilor acide și a granulelor obținute de temperatura atacului acid asupra catalizatorului cu dimensiuni între 0,063 – 2 mm

Temp °C	Soluție acidă					Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
22	190,6	4,00	3,08	1,1643	158,8	3,144	26,6
40	177,8	6,36	7,34	1,1692	148,3	3,235	28,8
60	175,8	7,08	6,54	1,1616	135,0	3,323	33,8
80	161,8	10,40	2,92	1,1584	134,0	3,863	46,1
103	140,4	15,86	N	1,1801	116,5	5,754	72,7

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Densitatea soluțiilor acide obținute nu poate fi corelată nici cu temperatura la care se desfășoară atacul acid și nici cu vreun alt parametru al soluției. Ea variază în general între 1,160 – 1,170 g/cm³ pentru soluțiile obținute la temperaturi din domeniul 22 – 80°C, depășind valoarea de 1,170 g/cm³ pentru soluțiile obținute la temperatura de fierbere a amestecului acid – catalizator.

Conținutul de aluminiu al soluțiilor crește cu temperatura (figura II.44), dar între 40 – 60°C creșterea este mai lentă decât pentru restul

intervalele de temperatură. Creșterea concentrației (C_{Al}) este aproximativ liniară în raport cu temperatura (t), factorul de corelare al dependenței liniare $C_{Al} = f(t)$ având valorile $R = 0,964 - 0,977$, care depind de sortimentul de granule de catalizator utilizate. Aceste valori ale factorului de corelare nu face posibilă utilizarea acestor curbe pentru determinarea grafică a conținutului de cupru al acestor soluții. Analiza acestor curbe arată că o granulație mai mică ($d < 0,3$ mm) favorizează o extracție mai bună a aluminiului.

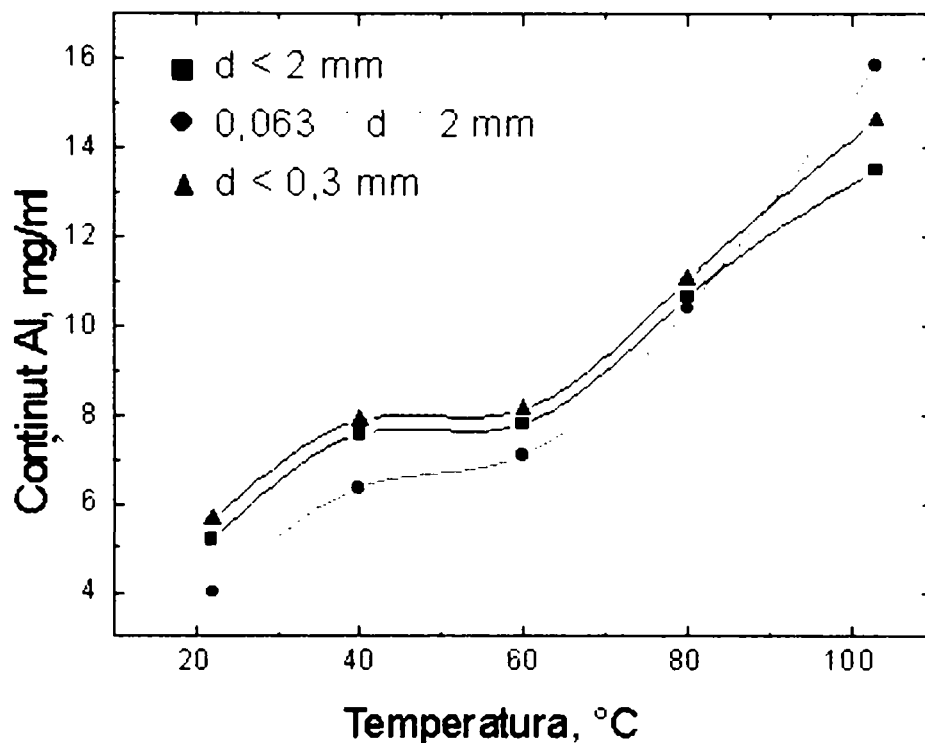


Figura II.44 –Dependența conținutului de aluminiu al soluțiilor acide de temperatură pentru sorturi diferite de catalizator uzat

Tabelul II.22 — Dependența caracteristicilor soluțiilor acide și a granulelor obținute de temperatura atacului acid asupra catalizatorului cu dimensiuni sub 0,3 mm

Temp °C	Soluție acidă					Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
22	182,0	5,64	2,96	1,1672	144,2	3,316	31,2
40	170,2	7,86	7,12	1,1688	139,0	3,420	38,4
60	169,2	8,12	6,38	1,1677	137,3	3,785	47,0
80	158,4	11,03	3,41	1,1681	128,6	4,108	55,3
103	145,0	14,62	N	1,1773	111,2	6,227	82,5

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Conținutul de cupru al soluțiilor atinge un maxim când atacul acid are loc la 40°C, după care el scade rapid cu creșterea temperaturii, atingând valori nedetectabile la soluțiile obținute la temperatura de fierbere. Reacția de culoare cu amoniac arată un conținut de cupru sub 0,003 mg/ml. În momentul de față, nu se poate da o explicație plauzibilă a scăderii conținutului de cupru a soluțiilor cu creșterea temperaturii atacului acid, dar mai ales micșorarea accentuată a conținutului în timpul fierberii. Astfel are loc o cementare a cuprului pe granule.. Dacă dimensiunea granulelor de catalizator este sub 0,063 mm, fenomenul nu mai este observat, constatându-se ioni de cupru în soluția acidă, indiferent de durata atacului acid și temperatura la care are loc.

Deoarece la temperatura de fierbere conținutul de cupru atinge valori extrem de reduse, această temperatură este temperatura optimă la care are loc o separare avansată a cuprului de aluminiu.

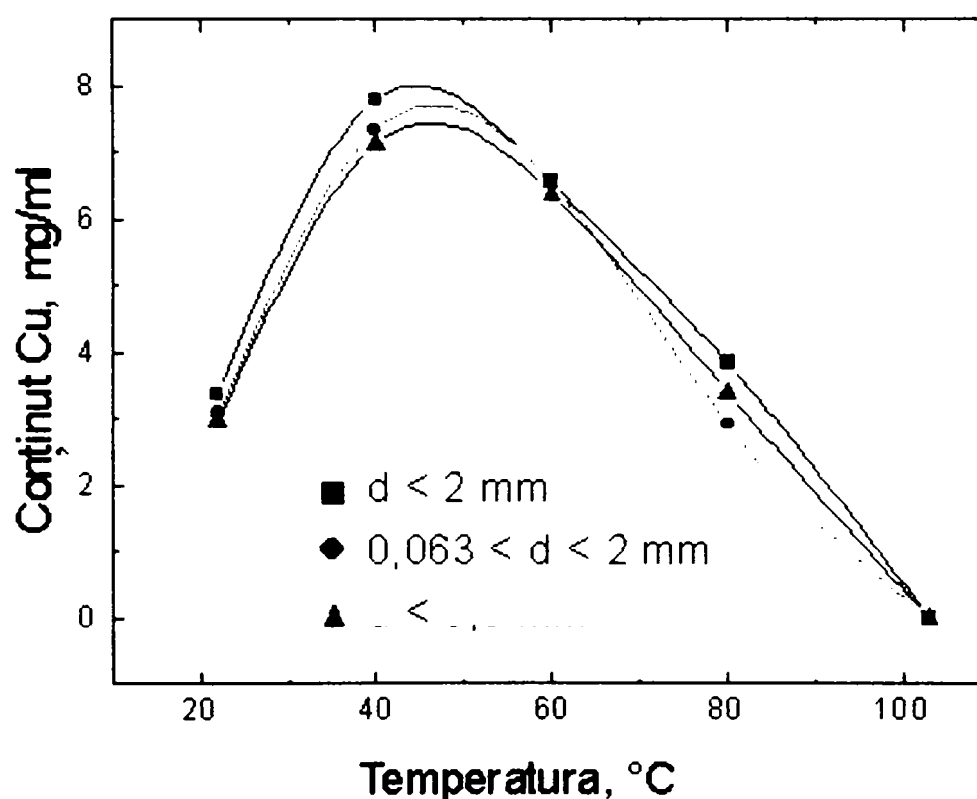


Figura II.45—Dependența conținutului de cupru din soluțiile acide de temperatură pentru diferite sorturi de catalizator

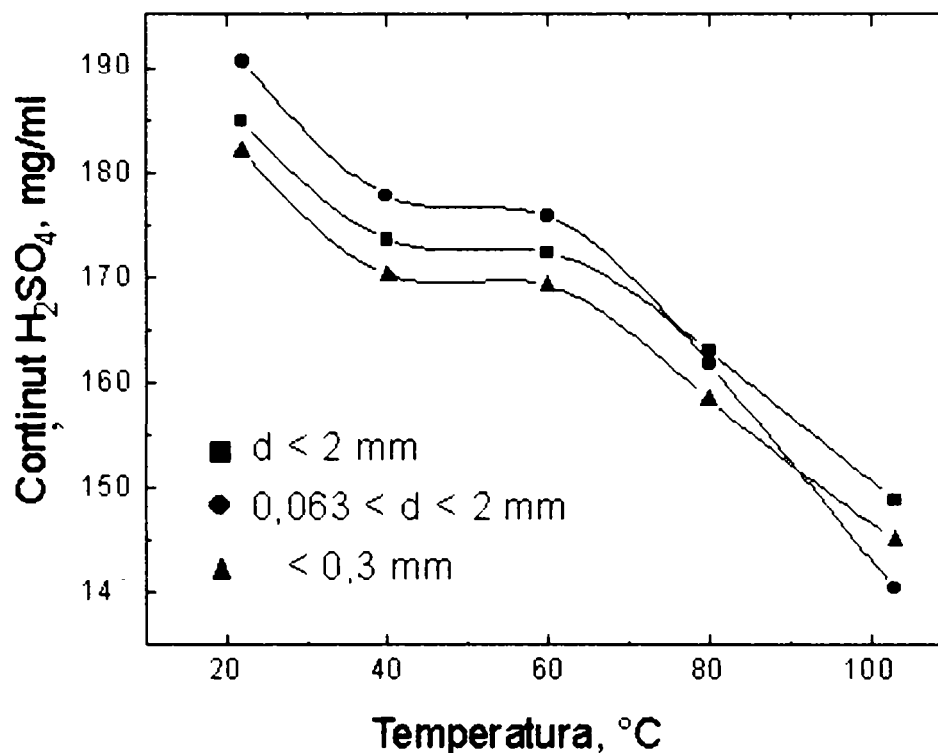


Figura II.46 - Dependența acidității libere a soluțiilor acide de temperatură pentru diferite sorturi de catalizator

Aciditatea liberă a soluțiilor acide scade cu creșterea temperaturii, procesul fiind mai lent între 40 – 60°C (figura II.46). Modul de micșorare a acidității libere poate fi asociat cu variația în raport cu temperatura a conținutului de aluminiu și de cupru a soluțiilor acide. O granulație mai mică a catalizatorului uzat ($d < 0,3$ mm) permite obținerea unor soluții cu aciditate liberă mai mică.

Conductivitatea soluțiilor scade neliniar cu creșterea temperaturii la care are loc atacul acid (figura II.47). Variația conductivității poate fi asociată cu aciditatea liberă a soluțiilor, coeficientul de corelare liniară a dependenței conductivitate – aciditate liberă având valori cuprinse între $R = 0,95057 - 0,97620$. Aceste valori ale coeficientului de corelare liniară, nu permit utilizarea acestei dependențe pentru estimarea acidității libere din măsurători ale conductivității.

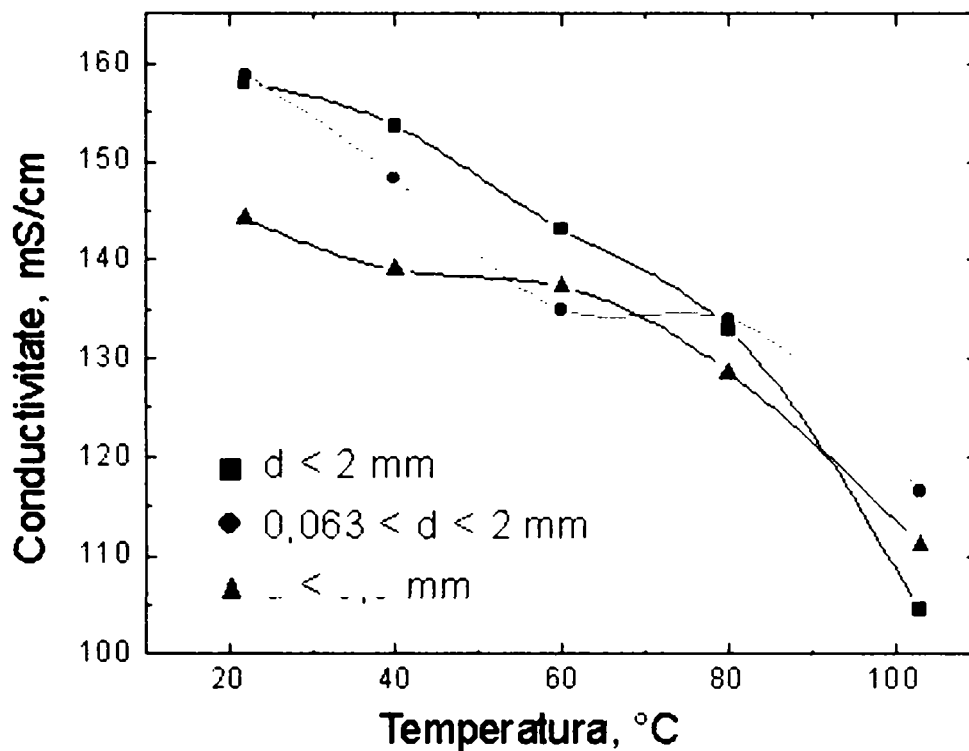


Figura II.47 - Dependența conductivității soluțiilor acide de temperatură pentru diferite sorturi de catalizator

Conținutul de cupru (figura II.48) și densitatea granulelor de cupru (figura II.49) separate din soluțiile acide imediat după terminarea atacului acid este influențat de temperatura la care are loc atacul. Creșterea conținutului de cupru este neliniară cu ridicarea temperaturii la care se desfășoară procesul, fiind mai mare la temperaturi mai ridicate. Granulația catalizatorului introdus în această fază are importanță, deoarece o granulație mai mică (sub 0,3 mm) favorizează atacul acid, deci o extracție avansată a aluminiului, existând astfel posibilitatea obținerii unor granule cu conținut mai ridicat de cupru.

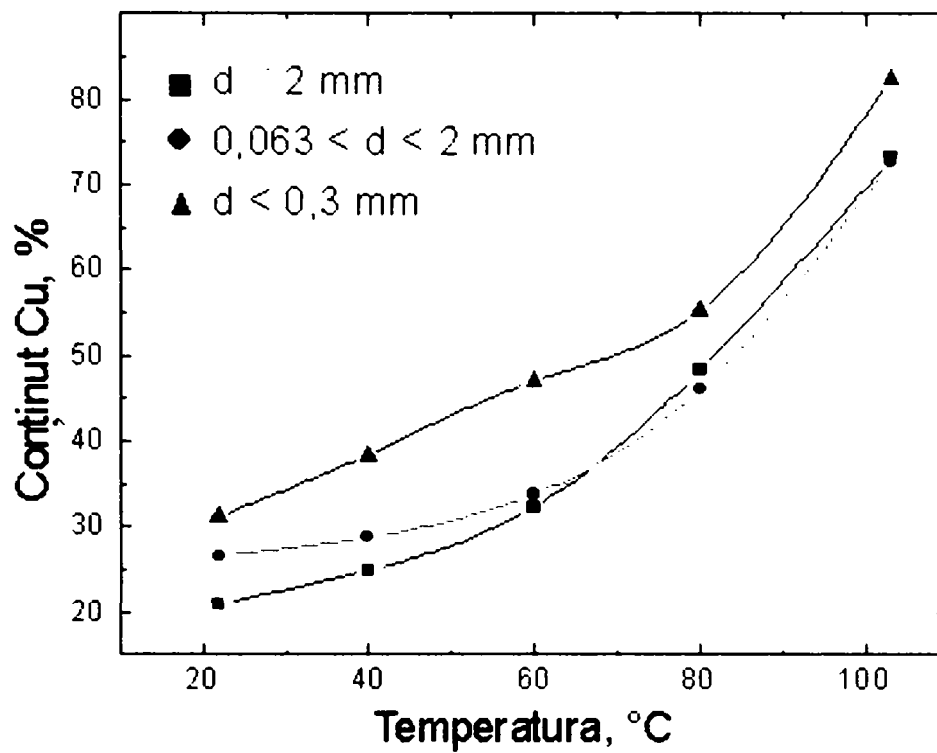


Figura II.48- Dependența conținutului de cupru al granulelor de temperatură pentru sorturi diferite de catalizator

Densitatea granulelor crește și ea cu temperatura, dar pentru această caracteristică creșterea este foarte lentă la temperaturi mici, devenind foarte ridicată la temperaturi ridicate. Se poate observa o creștere a densității cu creșterea conținutului de cupru. Cu toate acestea factorul de corelare liniară a dependenței $\rho = f(C_{Cu})$ este mic ($R = 0,95189 - 0,98761$) în scopul utilizării acestor dependențe la calculul densității granulelor din determinări ale conținutului de cupru.

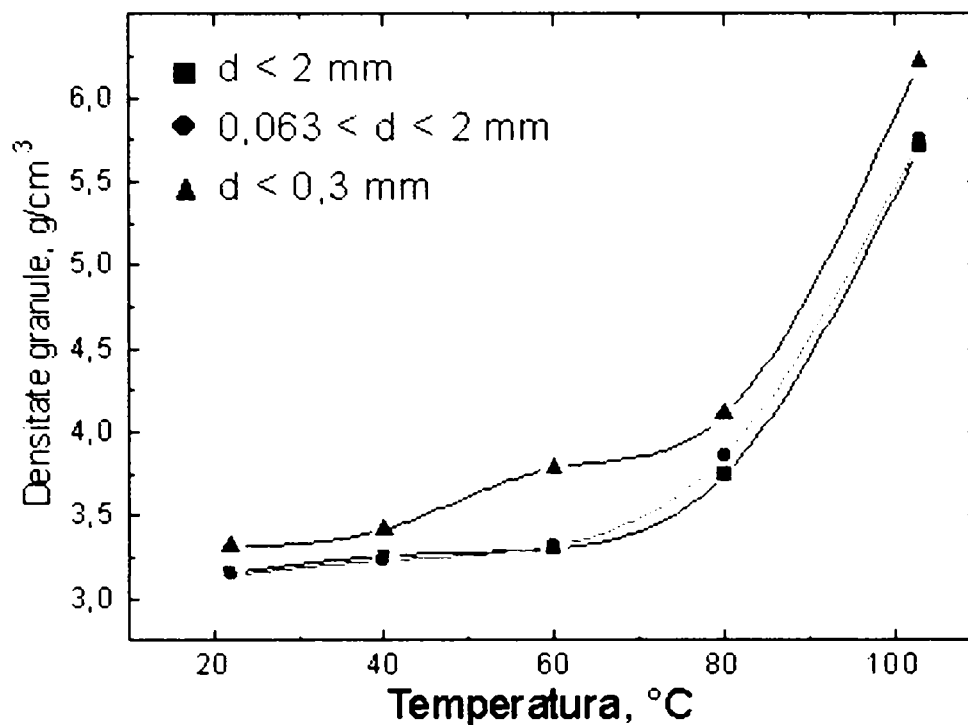


Figura II.49 Dependența densității granulelor de cupru de temperatură pentru diferite sorturi de catalizator

Se observă din tabelele II.20 –II.22 și figurile II.44 –II.49, că temperatura la care are loc atacul acid are influență asupra conținutului de cupru și aluminiu, a acidității libere și conductivității soluțiilor acide obținute după atacul acid. De asemenea, temperatura procesului are influență și asupra densității și conținutului de cupru al granulelor separate din soluția acidă (figurile II.48 și II.49). Acest parametru nu poate fi corelat cu densitatea soluțiilor și masa de granule separate. Granulația catalizatorului uzat influențează conținutul de cupru al granulelor separate.

2.3. Influența raportului masic acid sulfuric 100% : catalizator solid [94]

Modul de lucru

Cantități cunoscute (4 g) de catalizator uzat, calcinat, s-au introdus într-un balon în care se afla soluția de acid sulfuric de concentrație 20%. Raportul masic de mai sus exprimat ca raport volum acid sulfuric 20% : masa catalizator are valorile: 6,25; 10; 12,5; 18,75; 25. Amestecul acid – catalizator s-a încălzit la temperatura de fierbere, timp de 10 minute.

Pentru a evita pierderile de lichid (în special apă) prin vaporizare, încălzirea s-a făcut sub reflux. După cele 10 minute de fierbere soluția a fost lăsată să se răcească până la temperatura camerei. Apoi soluția s-a separat prin decantare după care s-a filtrat, iar granulele nedizolvate s-au spălat cu apă distilată și s-au uscat.

La soluție s-au măsurat următoarele caracteristici: densitatea, conductivitatea, aciditatea liberă, conținutul de aluminiu, conținutul de cupru, determinate după metodele prezentate anterior.

La introducerea catalizatorului în soluția de acid aflată la temperatura camerei, începe degajarea unor bule de gaze, iar la suprafața soluției se formează o spumă. Culoarea soluției devine verde închis, dar în timpul încălzirii la temperatura de fierbere culoarea devine verde-albăstrui. Spumarea este intensă timpul încălzirii, iar la începutul fierberii viteza de spumare devine foarte intensă. După 2 – 3 minute spumarea dispare, înregistrându-se doar fenomenul de fierbere, concomitent cu decolorarea soluției. După răcire, pe fundul vaselor în care se află amestecurile cu raportul masic 1,425, respectiv 2,28, se depun cristale albe – incolore, datorită cristalizării $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Granulele separate după decantarea soluției acide, spălare și uscare, au o culoare brun – roșcată.

Date experimentale

Rezultatele obținute pentru soluțiile acide și granulele separate pentru cele trei sortimente de catalizatori cu dimensiuni diferite, sunt prezentate în tabelele II.23 –II.25, iar reprezentarea grafică a unor dependențe în figurile II.50 – II. 54.

Tabelul II.23 – Dependența unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, rezultate din catalizatorul cu dimensiuni sub 2 mm de raportul masic H_2SO_4 100% : catalizator

Raport masic acid : solid	Soluție acidă						Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Al total mg	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
1,425	84,6	25,84	646,0	N	1,1801	37,3	5,870	79,6
2,280	125,8	16,87	674,8	N	1,1725	77,3	5,834	80,0
2,840	143,6	14,66	733,0	N	1,1640	104,5	5,717	78,1
4,275	169,5	10,57	792,8	N	1,1543	150,2	5,732	79,8
5,680	190,6	8,74	874,0	N	1,1396	171,2	5,754	82,9

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Tabelul II.24 – Dependența unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, rezultate din catalizatorul cu dimensiuni între 0,063 – 2 mm de raportul masic H₂SO₄ 100% : catalizator

Raport masic acid : solid	Soluție acidă						Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Al total mg	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
1,425	87,4	25,36	634	N	1,1900	54,9	5,445	76,2
2,280	115,2	17,1	687	N	1,1853	101,6	5,632	77,0
2,840	140,4	14,86	743	N	1,1801	116,5	5,754	72,7
4,275	169,2	10,57	792	N	1,1600	157,9	5,697	74,8
5,680	180,1	8,68	868,0	N	1,1472	174,5	5,470	73,1

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Tabelul II.25 – Dependența unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, rezultate din catalizatorul cu dimensiuni sub 0,3 mm de raportul masic H₂SO₄ 100% : catalizator

Raport masic acid : solid	Soluție acidă						Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Al total mg	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
1,425	84,6	26,12	653	N	1,1926	55,6	6,118	85,3
2,280	108,2	17,40	696	N	1,1861	93,8	6,007	83,8
2,840	142,3	15,12	756	N	1,1788	117,2	6,213	84,6
4,275	166,4	11,27	845	N	1,1631	146,7	6,472	86,7
5,680	180,7	8,83	883	N	1,1455	172,3	6,418	85,8

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Din analiza datelor experimentale se observă că raportul masic acid: catalizator influențează densitatea și conductivitatea soluțiilor, concentrația în aluminiu (mg/ml) a soluțiilor, conținutul total de aluminiu al soluțiilor acide decantate, precum și aciditatea liberă a acestor soluții. Granulația catalizatorului are influență doar asupra densității și cantității totale de aluminiu extras. Pentru granulele solide, raportul masic acid : catalizator nu are influență, în schimb granulația catalizatorului are efect asupra conținutului de cupru al granulelor separate.

Se observă (figura II.50) o scădere liniară a densității soluțiilor (ρ) la creșterea raportului masic (r), scădere exprimată matematic printr-o funcție de gradul I:

$$\rho = a - b \cdot r$$

Micșorarea valorii densității se poate explica prin creșterea volumului de acid adăugat la aceeași cantitate de catalizator. Prin regresie liniară s-au determinat parametrii a și b ai drepte de regresie și factorul de corelare R (tabelul II.26).

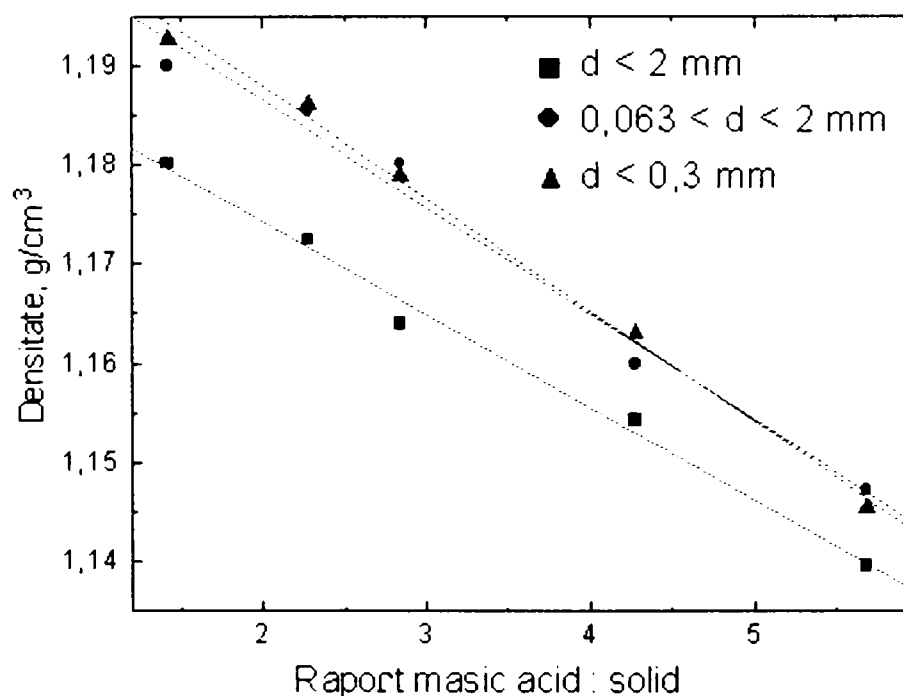


Figura II.50 – Dependența densității soluțiilor acide de raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator

Tabelul II.26 – Parametrii corelației liniare $\rho = f(r)$ pentru soluțiile acide obținute cu acizi de concentrații diferite și catalizatori cu diferite granulații

Sursa soluției acide	a	b	R
Catalizator cu diametrul sub 2 mm	1,19194±0,00181	- 0,00935±0,0005	0,99574
Catalizator cu diametrul între 0,063 – 2 mm	1,20782±0,00289	- 0,01070±0,0008	0,99181
Catalizator cu diametrul sub 0,3 mm	1,21030±0,00161	- 0,01123±0,0004	0,99768

Conținutul de aluminiu al soluțiilor acide scade neliniar cu creșterea raportului masic acid : catalizator (figura II.51), dar nu este influențat de granulația catalizatorului. Micșorarea conținutului de aluminiu poate fi explicată prin creșterea volumului de acid sulfuric 20% necesar atacului acid al aceleași cantități de catalizator, în scopul atingerii valorii impuse a raportului masic acid sulfuric 100% : catalizator. Scăderea neliniară a concentrației aluminiului poate fi un indiciu că procesul de extracție al aluminiului este influențat de raportul masic acid : catalizator. Aceasta se poate observa mai bine în figura II.52, când cu creșterea raportului masic acid : catalizator se înregistrează o creștere aproximativ liniară a cantității de aluminiu (M_{Al}) extrase din catalizator.

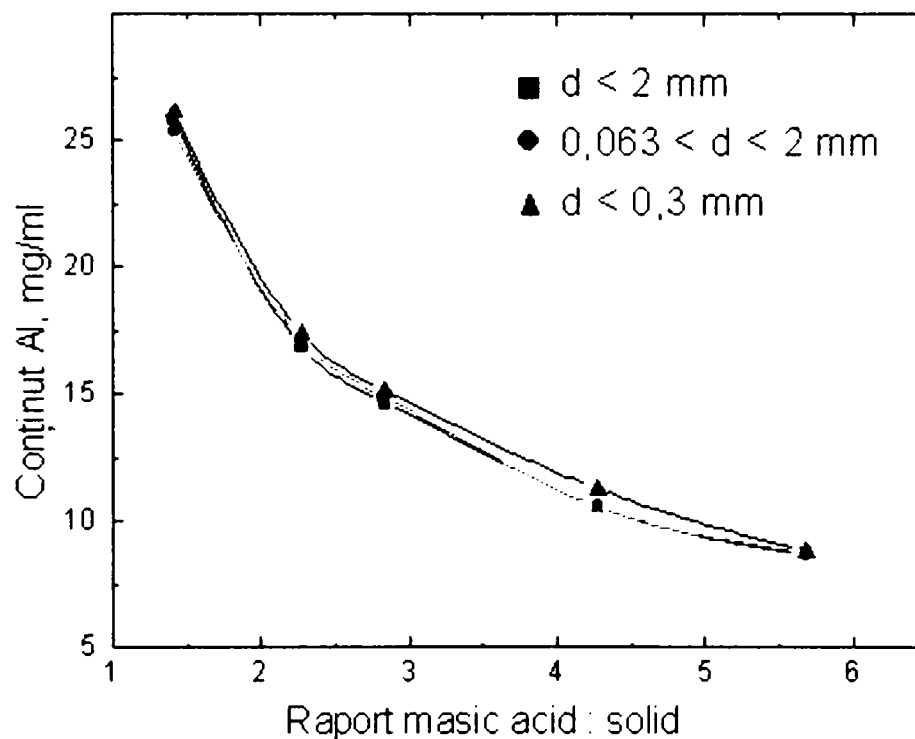


Figura II.51 – Dependența conținutului de aluminiu al soluțiilor acide de raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator

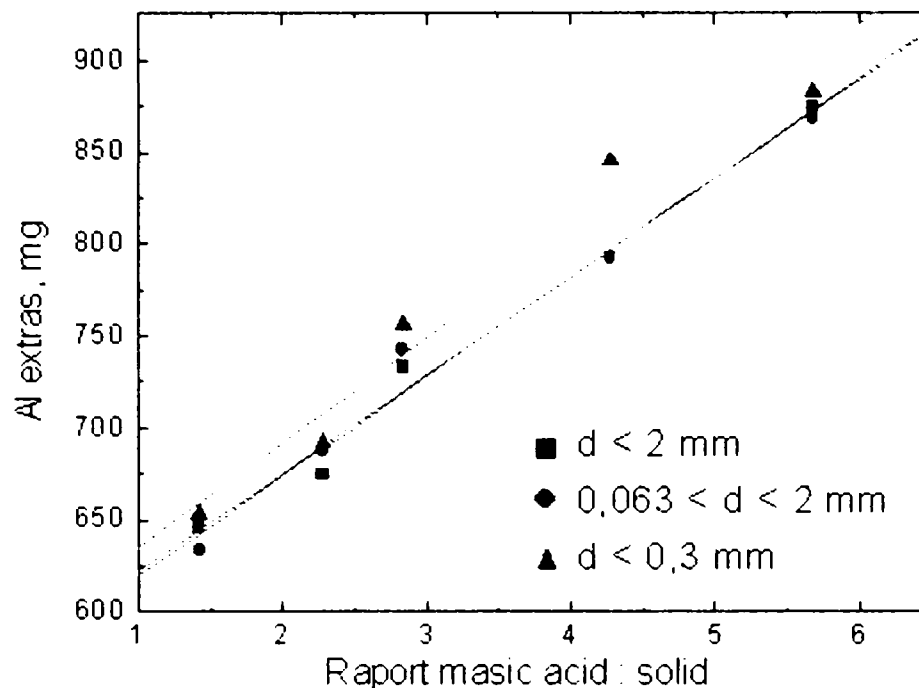


Figura II.52– Dependența cantității totale de aluminiu din soluțiile acide de raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator

Prin regresie liniară s-au obținut (tabelul II.27) parametrii funcției $M_{Al} = f(r)$:

$$M_{Al} = m + n \cdot r$$

Se observă (figura II.52) că o granulație mai mică a catalizatorului ($d < 0,3$ mm) influențează pozitiv procesul de extracție acidă a aluminiului din catalizator, prin creșterea suprafeței de contact solid – lichid rezultată în urma mărunțirii particulelor catalizatorului.

Tabelul II.27 – Parametrii corelației liniare $M_{Al} = f(r)$ pentru soluțiile acide obținute cu acizi de concentrații diferite și catalizatori cu diferite granulații

Sursa soluției acide	m	n	R
Catalizator cu diametrul sub 2 mm	565,4±12,7	54,15±3,50	0,99379
Catalizator cu diametrul între 0,063 – 2 mm	568,9±16,2	53,31±4,69	0,98962
Catalizator cu diametrul sub 0,3 mm	578,2±23,7	56,88±6,52	0,98085

Conținutul de cupru al soluțiilor este nedetectabil cu metoda utilizată de analiză (volumetrică), iar reacția de culoare cu amoniac, arată un conținut sub 0,003 mg/ml.

Aciditatea liberă a soluțiilor acide crește neliniar cu raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator (figura II.53), dar nu este influențată de granulația catalizatorului. Creșterea acidității poate fi explicată prin creșterea volumului de acid adăugat la aceeași cantitate de catalizator pentru a asigura raportul masic impus. Creșterea nefiind liniară înseamnă că procesul de atac acid asupra catalizatorului este influențat de raportul masic acid : catalizator.

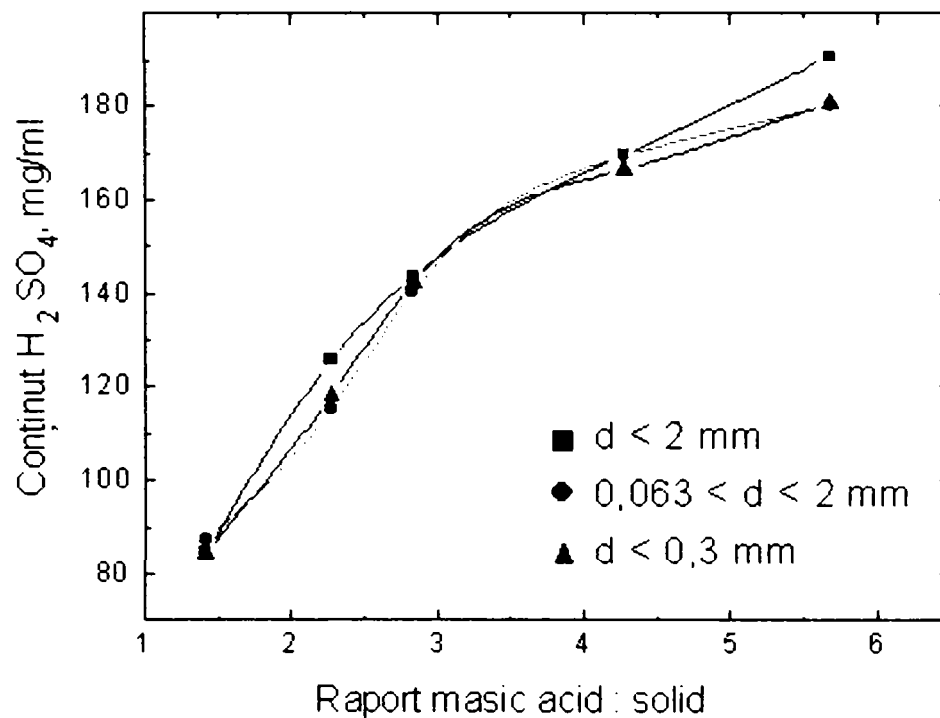


Figura II.53 – Dependența acidității libere a soluțiilor acide de raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator

Conductivitatea soluțiilor acide (figura II.54) crește neliniar cu raportul masic acid : catalizator, creșterea putând fi asociată cu aciditatea liberă. Acest parametru este slab influențat de granulația catalizatorului. Corelarea liniară a conductivității (σ) cu aciditatea liberă (A) este foarte bună, coeficientul de corelare liniară depășind valoarea de 0,99 (tabelul II.28).

Tabelul II.28 – Coeficientul de regresie liniară a dependenței $\sigma = f(A)$ pentru soluțiile acide obținute cu acizi de concentrații diferite și catalizatori cu diferite granulații

Sursa soluției acide	R
Catalizator cu diametrul sub 2 mm	0,99252
Catalizator cu diametrul între 0,063 – 2 mm	0,99167
Catalizator cu diametrul sub 0,3 mm	0,99610

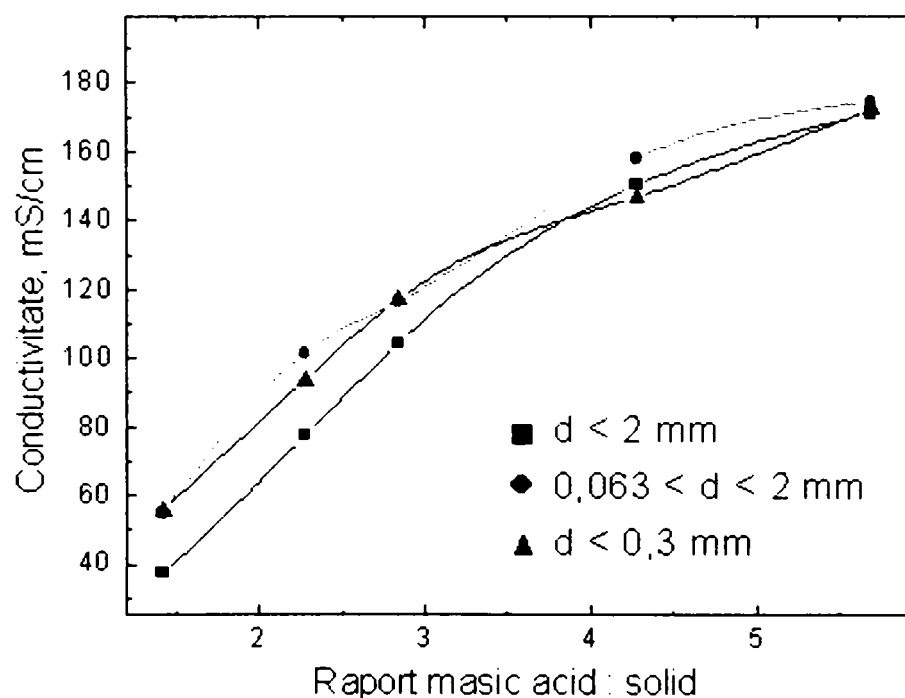


Figura II.54 – Dependența conductivității soluțiilor acide de raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator

S-a constatat că după răcirea soluțiilor, pe fundul vaselor în care se află amestecurile cu raportul masic 1,425, respectiv 2,28, se depun cristale albe – incolore, datorită depunerii cristalohidratului $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Aceste cristale pot împiedeca buna circulație a soluțiilor de aceea, pentru faza de atac acid se recomandă ca raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator să depășească valoarea $r = 2,28$.

Se observă din tabelele II.23– II.25 că raportul masic acid : catalizator nu influențează nici conținutul de cupru al granulelor separate

din soluția acidă și nici densitatea lor. Granulația catalizatorului influențează conținutul de cupru al granulelor, o granulație mai fină a catalizatorului ($d < 0,3$ mm) permițând obținerea unor granule cu conținut mai ridicat de cupru. Conținutul de cupru al granulelor poate fi asociat cu densitatea lor.

2.4. Influența duratei procesului asupra caracteristicilor soluțiilor acide [94]

Pentru studiul influenței duratei atacului acid al catalizatorului uzat s-au ales diferite valori ale acestei durate.

Modul de lucru

Modul de lucru este similar cu cel prezentat în capitolul 2.1.2.

Date experimentale

Caracteristicile determinate ale soluțiilor acide și granulelor separate, rezultate în urma atacului acid la diferite sorturi de catalizator sunt prezentate în tabelele II.29–II.31, iar reprezentarea grafică a dependenței duratei atacului acid de conținutul de cupru al granulelor separate este prezentată în figura II.55.

Analiza tabelor arată că durata procesului de atac acid nu are influență asupra caracteristicilor măsurate pentru soluțiile acide. Și în acest caz, conținutul de cupru al soluțiilor este nedetectabil cu metoda volumetrică utilizată. Prin reacția de culoare cu amoniac soluție 25% s-a stabilit un conținut în cupru sub 0,003 mg/ml pentru soluțiile acide.

Tabelul II.29 – Dependența unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, rezultate din catalizatorul cu dimensiuni sub 2 mm, de durata atacului acid

Durată (min.)	Soluție acidă					Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
5	145,8	15,16	N	1,1751	115,7	5,099	76,6
10	151,0	14,20	N	1,1640	104,5	5,717	78,1
15	139,6	16,32	N	1,1842	113,8	5,772	81,3
30	130,4	18,00	N	1,1932	111,3	6,204	85,9
60	126,6	18,70	N	1,1942	111,6	7,258	86,7
90	135,0	17,16	N	1,1772	101,4	6,520	87,7

N – nedetectabil la testul cu amoniac

Tabelul II.30 – Dependența unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, rezultate din catalizatorul cu dimensiuni între 0,063 – 2 mm, de durata atacului acid

Durată (min.)	Soluție acidă					Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
5	161,4	12,30	N	1,1817	121,8	5,138	70,2
10	152,4	15,86	N	1,1801	116,5	5,754	72,7
15	151,0	14,20	N	1,1825	115,5	5,702	76,6
30	148,4	14,68	N	1,1891	117,4	5,528	83,6
60	139,4	16,34	N	1,1801	111,5	6,155	84,4
90	148,4	14,68	N	1,1677	101,7	6,404	86,5

N – nedetectabil la testul cu amoniac

În schimb, durata procesului influențează compoziția granulelor separate, conținutul de cupru al granulelor crescând cu durata procesului de atac acid. Se observă din figura II.55 că o durată a atacului acid de 30 minute este suficientă pentru a obține granule cu conținut ridicat de cupru. O depășire a acestei durate nu aduce îmbunătățiri substanțiale acestui parametru.

Conținutul de cupru al granulelor separate din soluțiile acide este influențat de granulația catalizatorului, o granulație mai mică, sub 0,3 mm

favorizând, prin creșterea suprafeței de contact solid – lichid, obținerea unor granule cu conținut mai ridicat de cupru.

Tabelul II.31 – Dependența unor caracteristici ale soluțiilor acide și granulelor, rezultate din catalizatorul cu dimensiuni sub 0,3 mm, de durata atacului acid

Durată (min.)	Soluție acidă					Granule	
	Acid. liberă mg/ml	Al mg/ml	Cu mg/ml	Dens. g/cm ³	Cond. mS/cm	Dens. g/cm ³	Cu %
5	136,3	16,77	N	1,1871	111,3	5,971	82,8
10	142,3	17,12	N	1,1788	117,2	6,213	84,6
15	135,1	16,95	N	1,1852	115,5	6,315	86,5
30	133,8	17,23	N	1,1868	114,8	6,272	89,3
60	127,1	18,45	N	1,1851	112,6	6,546	90,2
90	127,7	18,22	N	1,1773	111,0	6,470	91,6

N – nedetectabil la testul cu amoniac

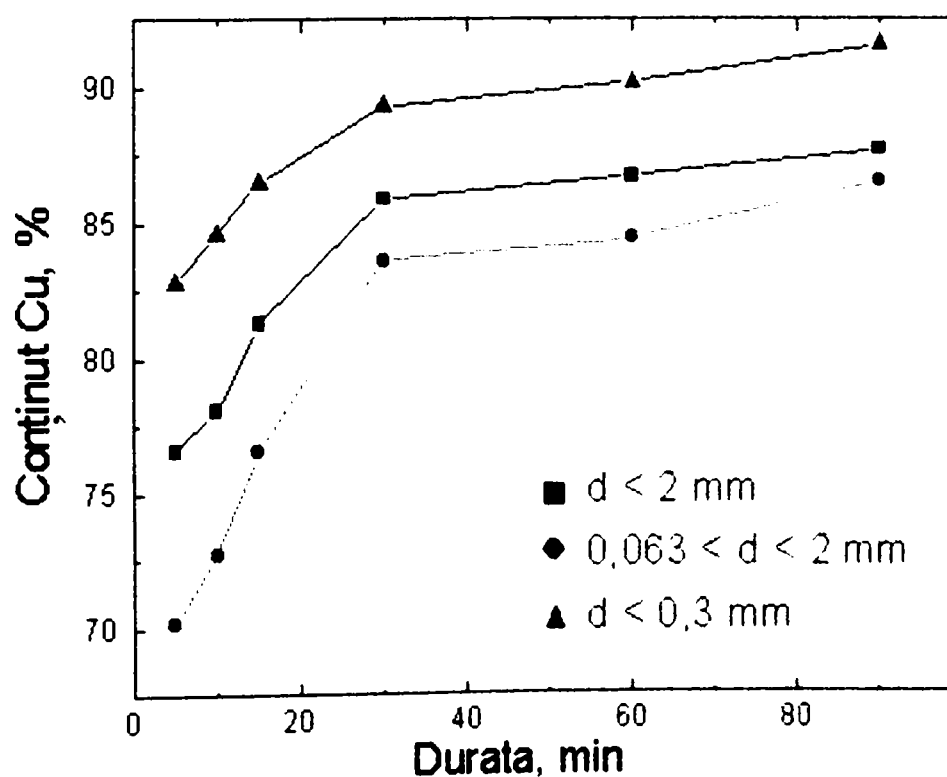


Figura II.55 – Dependența conținutului de cupru al granulelor de durata procesului pentru diferite sorturi de catalizator uzat

3. STUDIUL PROCESULUI DE RECUPERARE DIN CATALIZATORUL UZAT A CUPRULUI SUB FORMĂ DE GRANULE

3.1. Studiul separării granulelor de cupru din soluția acidă [94]

Separarea granulelor de cupru din soluția acidă s-a realizat prin decantare. În catalizatorul uzat există o serie de impurități de natură mecanică, care prin sitare nu se pot separa. Aceste impurități nu sunt atacate de mediul acid în care are loc atacul acid, prin urmare ele se vor regăsi în soluțiile acide obținute. În cursul răcirii ele decantează împreună cu granulele de cupru, pe care le impurifică. Pentru a evita aceasta, s-a studiat separarea granulelor de cupru, din soluțiile fierbinți, imediat după terminarea atacului acid.

Modul de lucru

Modul de lucru este similar cu cele prezentate în capitolele anterioare, dar în faza de atac acid se folosește doar catalizatorul cu granulația sub 0,3 mm. Granulele de cupru separate prin decantare imediat după terminarea fazei de atac acid, au fost spălate și uscate și s-a determinat conținutul de cupru după metodologia prezentată anterior.

Date experimentale

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul II.32. Se observă o îmbunătățire a calității granulelor datorită creșterii conținutului lor de cupru cu $1 \div 3$ % dacă separarea se face la o temperatură mai mare de 85°C.

Tabelul II.32 – Dependența conținutului în cupru a granulelor separate la $t=20^{\circ}\text{C}$ și la $t>85^{\circ}\text{C}$ studiată la diferite concentrații ale acidului, temperaturi, rapoarte masice acid sulfuric 100% : catalizator și durate ale procesului

Influența studiată	Mărime parametru	Conținut cupru granule (%)	
		Separare la $t=20^{\circ}\text{C}$	Separare la $t> 85^{\circ}\text{C}$
Influența concentrație acid (%)	5	81,3	82,4
	10	82,6	84,5
	15	82,7	83,8
	20	84,6	86,1
Influența temperatură ($^{\circ}\text{C}$)	22	31,2	31,8
	40	38,4	38,8
	60	47,0	47,9
	80	55,3	56,8
	103	82,5	85,1
Raport masic acid sulfuric 100% : catalizator	2,840	84,6	86,8
	4,275	86,7	89,2
	5,680	85,8	88,3
Durata atac acid (minute)	5	82,8	84,7
	10	84,6	87,2
	15	86,5	89,3
	30	89,3	91,2
	60	90,2	92,4
	90	91,6	93,1

Densitatea granulelor fiind de ordinul $4000 - 6000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, acestea datorită gravitației se vor depune rapid pe fundul vasului, existând posibilitatea separării lor de soluție prin decantare. Prin această operație, se separă soluția acidă - cu conținut majoritar de ioni de aluminiu și ioni sulfat, de granulele de catalizator - cu conținut ridicat de cupru, după faza de atac acid. Pe lângă granulele de cupru, pe fundul vasului sunt depuse și o serie de impurități mecanice, inerte față de acidul sulfuric. S-au cântărit soluțiile decantate și granulele de catalizator rămase în vas după decantare. Aceste granule sunt umede, pentru că se găsesc împreună cu o parte din soluția acidă. Datele obținute sunt prezentate în tabelul II.33.

Tabelul II.33 – Caracteristici masice ale operației de decantare a soluției acide

Nr. Șarjă	Masa finală amestec reacție (g)	Soluție acidă decantată		Volum soluție acidă decantată (ml)	Granule umede decantate	
		(g)	%		(g)	%
1	527,8	490,2	92,87	420	37,6	7,13
2	538,6	495,6	92,02	414	43,0	7,92
3	534,0	493,3	92,38	418	40,7	7,62
4	406,3	369,8	91,02	315	36,5	8,98
5	405,6	370,2	91,27	313	35,4	8,73
6	267,0	244,1	91,42	208	22,9	8,58
7	269,2	242,6	90,12	205	26,6	9,88
8	133,3	120,7	90,55	102	12,6	9,45

Se observă din acest tabel, că soluția acidă separată prin decantare reprezintă 90 – 93% din masa finală a amestecului de reacție, iar granulele umede (de fapt granule umede la care se adaugă o parte din soluția acidă ce nu s-a putut decanta) reprezintă 7 – 10%.

3.2. Spălarea granulelor de cupru [94]

În urma atacului acid, granulele de catalizator suportă o serie de modificări, după cum urmează:

- cea mai mare parte a conținutului de Al_2O_3 reacționează cu acidul sulfuric, astfel încât, în general, conținutul de aluminiu se regăsește în soluție sub forma ionilor Al^{3+} ;
- ionii de cupru formați în urma atacului acid, în marea lor majoritate, cimentează pe suprafața cuprului metalic din particula de catalizator;
- conținutul de cupru al granulei de catalizator, crește semnificativ în urma atacului acid, în general din cauza solubilizării Al_2O_3 și în mai mică măsură din cauza cimentării ionilor de cupru;
- culoarea granulelor se modifică de la gri la brun-roșcat;
- densitatea granulelor crește, datorită solubilizării acide a Al_2O_3 , de la $2 - 3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, la $5 - 6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

După decantarea soluției acide, granulele de cupru separate rămân în vasul de reacție alături de:

- impuritățile mecanice inerte atacului acid;
- o parte din soluția acidă care nu a putut fi decantată;
- o parte din soluția acidă ce se găsește în interiorul porilor granulei de cupru.

Apare necesară spălarea granulelor de cupru, în vederea îndepărtării soluției acide și a impurităților mecanice.

Modul de lucru

Spălarea granulelor s-a realizat cu apă, iar separarea apei de spălare de acestea s-a efectuat prin decantare. Granulele de cupru s-au spălat consecutiv, cu mai multe ape de spălare, păstrând aceeași cantitate de apă de spălare. Pentru spălare s-au folosit granulele rezultate în urma atacului acid de la șarjele 1 și 2 (tabelul II.33), utilizând pentru spălare cantități diferite de apă.

Spălarea s-a realizat în vasul de reacție, după decantarea soluției acide, cu agitare mecanică. Apa de spălare s-a separat de granulele de cupru prin decantare. S-au cântărit, în vasul de reacție, granulele înainte și după spălare, precum și apa inițială folosită la spălare. Separat, s-a cântărit și apa de spălare decantată.

Date experimentale

Rezultatele obținute referitoare la cantitățile implicate în operația de spălare a granulelor de cupru sunt prezentate în tabelele II.34 și II.35.

Tabelul II.34 – Cantitățile implicate în operația de spălare a granulelor de cupru rezultate în șarja 1, după faza de decantare a soluției acide; masa inițială de granule intrată la operația de spălare – 37,6 g

Nr. ordine al spălării	Masa apă folosită la spălare (g)	Masa granule umede după spălare (g)	Masa apă decantată după spălare (g)
1	98,2	34,60	101,2
2	98,4	34,23	98,8
3	98,2	34,06	98,3
4	99,6	32,90	100,7
5	97,3	30,70	99,4

Comparând valorile finale ale masei granulelor umede, după spălare, cu masa acestora înainte de spălare, se observă că prin spălare, masa scade cu 18 – 27 %, nu datorită pierderii granulelor, ci datorită îndepărtării soluției acide din masa acestora, precum și a unei părți importante a impurităților mecanice.

Se observă din aceste tabele o creștere a masei apei de spălare după realizarea acestei operații. Creșterea masei poate fi explicată prin preluarea de către apă a soluției acide aflată în exteriorul și interiorul granulelor de cupru după decantarea soluției acide, precum și a unei părți importante din impuritățile mecanice inerte față de acidul sulfuric.

Tabelul II.35 – Cantitățile implicate în operația de spălare a granulelor de cupru rezultate în șarja 2, după faza de decantare a soluției acide; masa inițială de granule intrată la operația de spălare – 43,0 g

Nr. ordine al spălării	Masa apă folosită la spălare (g)	Masa granule umede după spălare (g)	Masa apă decantată după spălare (g)
1	49,2	37,36	54,8
2	49,6	35,87	51,1
3	50,2	35,15	50,9
4	49,5	34,96	49,7
5	50,4	34,15	51,2
6	49,4	33,50	50,1
7	49,7	32,76	50,4
8	50,1	32,27	50,6
9	49,4	31,37	50,3

Spălarea granulelor de cupru este o operație importantă în vederea creșterii calității lor. Pentru a nu fi deversate ca atare, s-au pentru a nu fi supuse unui proces de epurare, aceste ape pot fi reintroduse în circuitul tehnologic, în fazele care necesită apă: prepararea soluțiilor de acid sulfuric, respectiv spălarea granulelor de cupru după atacul acid. Pentru aceasta, la apele de spălare s-a măsurat pH-ul și conductivitatea și s-a determinat concentrația în aluminiu și aciditatea liberă prin metodele și cu aparatura folosită în capitolele anterioare.

Rezultatele obținute sunt reprezentate grafic, sub forma unor dependențe de numărul de spălări, în figurile II.56, II.58, II.59 și II.60 pentru apele de spălare din tabelul II.34, respectiv în figurile II.57, II.61, II.62 și II.63 pentru apele de spălare din tabelul II.35.

Din figurile II.56 și II.57 se observă că pH-ul apelor de spălare crește exponențial cu numărul spălărilor după următoarea ecuație

$$y = y_0 + A \cdot \exp\left(\frac{n-a}{b}\right) \quad (3.1)$$

în care $y = -\log [H_3O^+] = \text{pH}$, iar n este numărul de spălări.

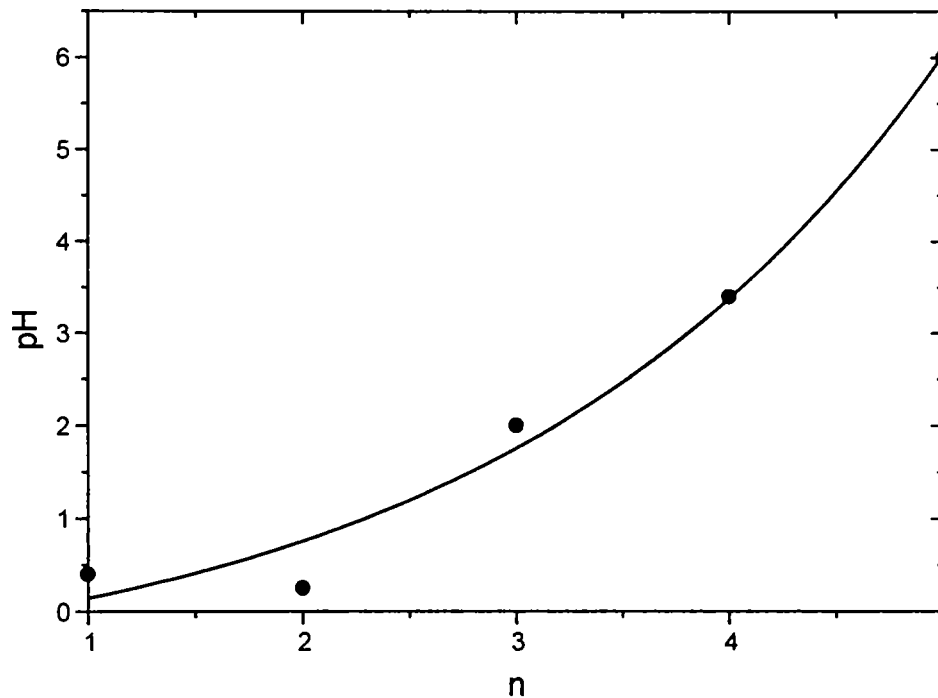


Figura II.56 – Dependența pH-lui apei de spălare de numărul de ordine al spălării, (tabelul II.34).

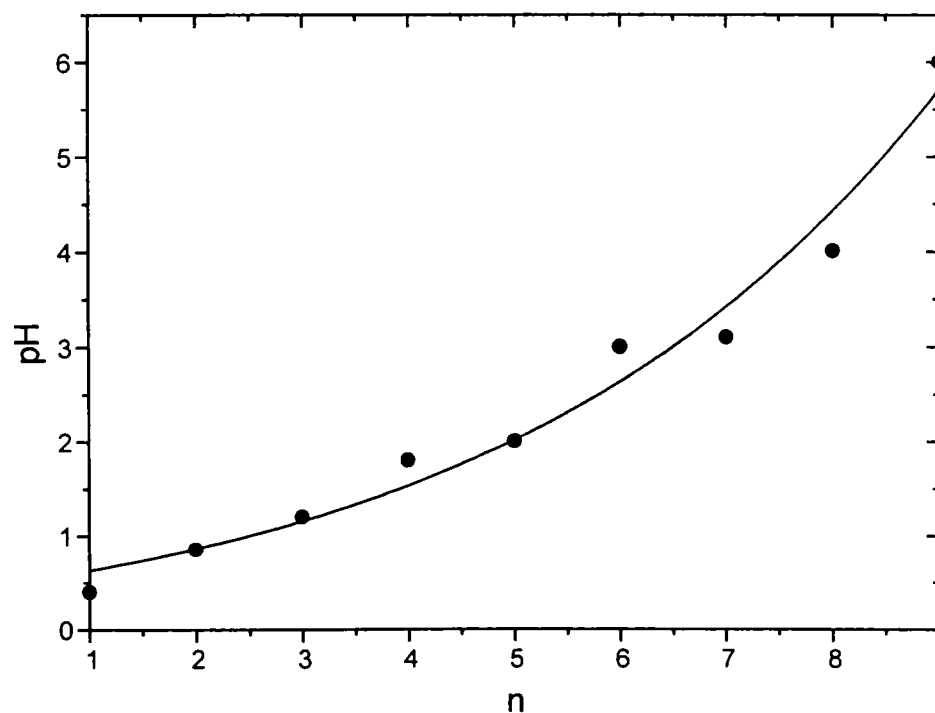


Figura II.57 – Dependența pH-lui apei de spălare de numărul de ordine al spălării, (tabelul II.35).

Parametrii y_0 , A , a și b ai acestei dependențe neliniare, stabiliți prin regresie neliniară sunt prezentați în tabelul II.39.

Tabelul II.36 – Valorile parametrilor y_0 , A , a și b ai relației 3.1

Număr maxim spălări	y_0	a	A	b
5	- 0,832	0,845	0,902	2,047
9	- 0,204	-1,472	0,453	4,076

Se observă că se vehiculează volume aproximativ egale de ape de spălare și din această cauză este mai rentabilă spălarea cu un volum mai mare de apă, dar cu un număr mai mic de spălări. Un raport masic apă spălare : granule umede catalizator = 3, poate asigura, după 4 – 5 spălări, o calitate bună a granulelor de cupru.

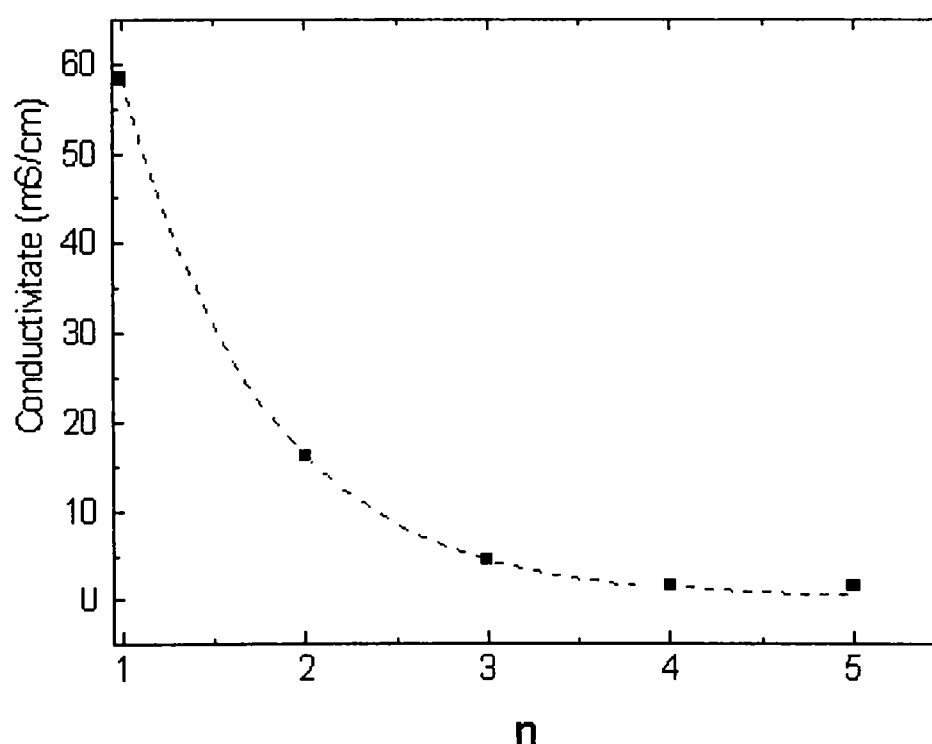


Figura II.58 – Dependența conductivității apei de spălare de numărul de ordine al spălării (tabelul II.34).

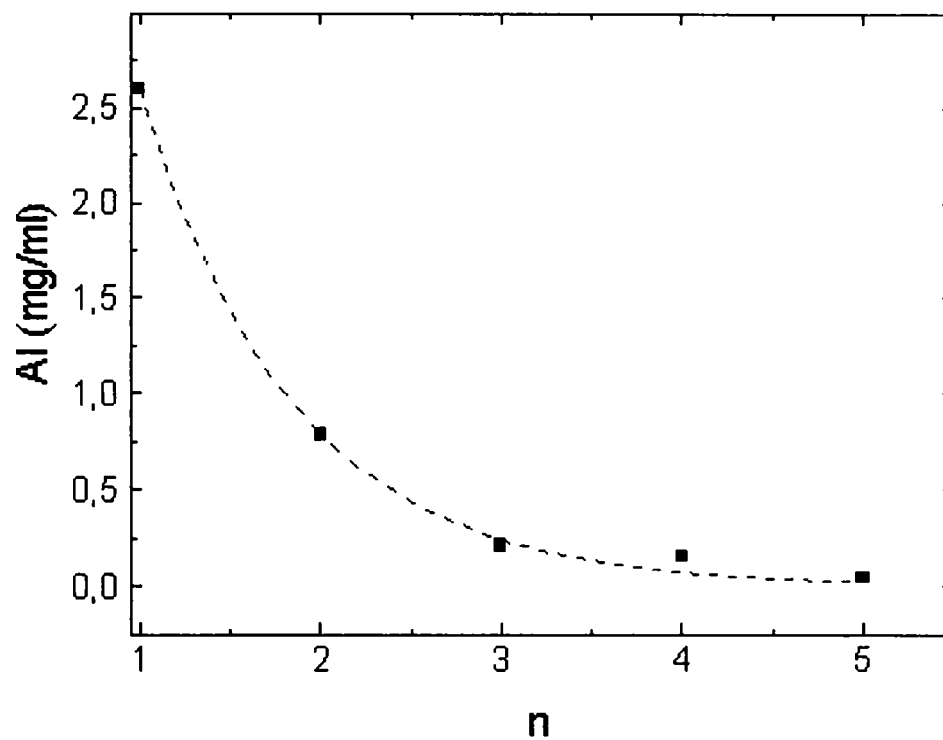


Figura II.59 – Dependența concentrației aluminului din apa de spălare de numărul de ordine al spălării (tabelul II.34).

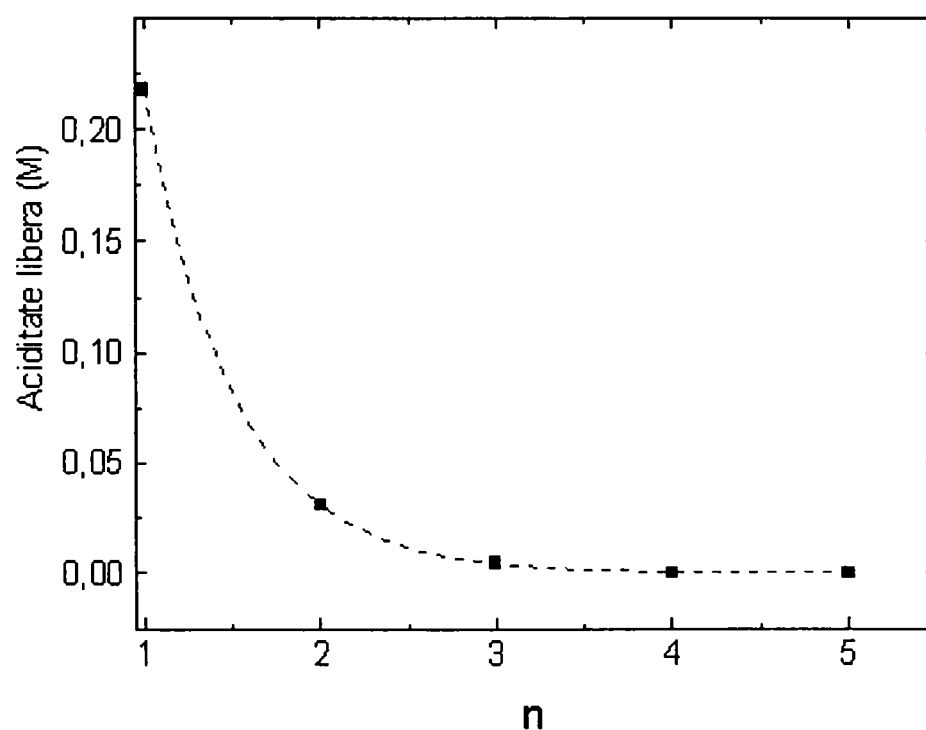


Figura II.60 – Dependența acidității libere a apei de spălare de numărul de ordine al spălării (tabelul II.34).

Pentru ceilalți parametri ai apelor de spălare, conductivitate, concentrația aluminiului și aciditatea liberă, se poate observa o scădere exponențială a valorii lor cu numărul de spălări. Suprapunerea datelor experimentale peste mai multe tipuri de exponențiale, au stabilit o dependență neliniară de forma:

$$y = y_0 + A \cdot \exp\left(-\frac{n-a}{b}\right) \quad (3.2)$$

Valorile pentru y_0 , A , a și b s-au obținut prin regresie neliniară. Ele depind de natura mărimii măsurate. Valorile lor sunt prezentate în tabelul II.37, cu excepția lui y_0 care a fost pentru toate dependențele, zero.

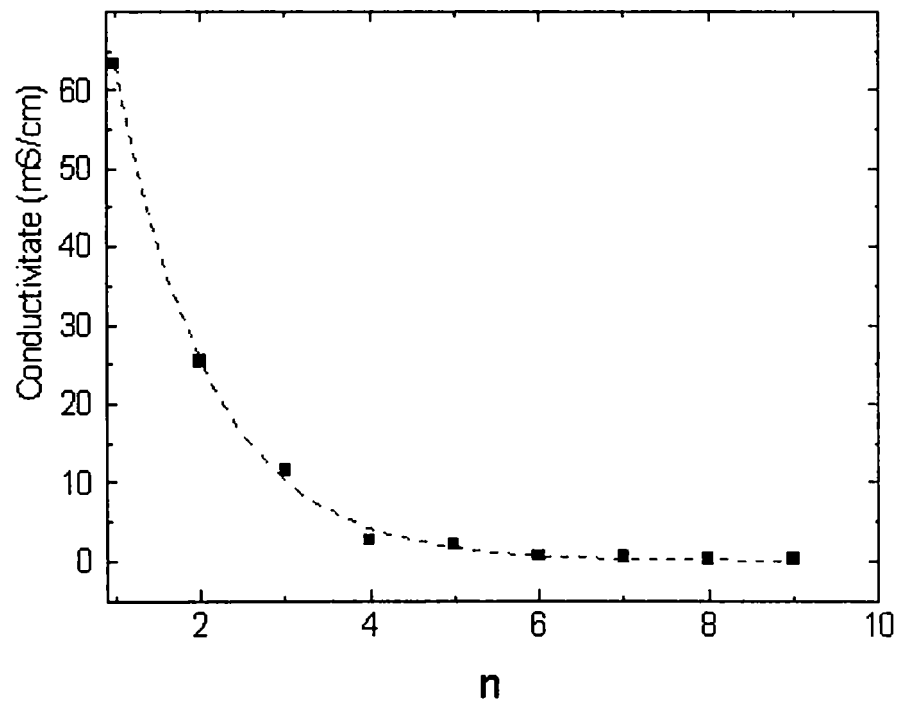


Figura II.61 – Dependența conductivității apei de spălare de numărul de ordine al spălării (tabelul II.35).

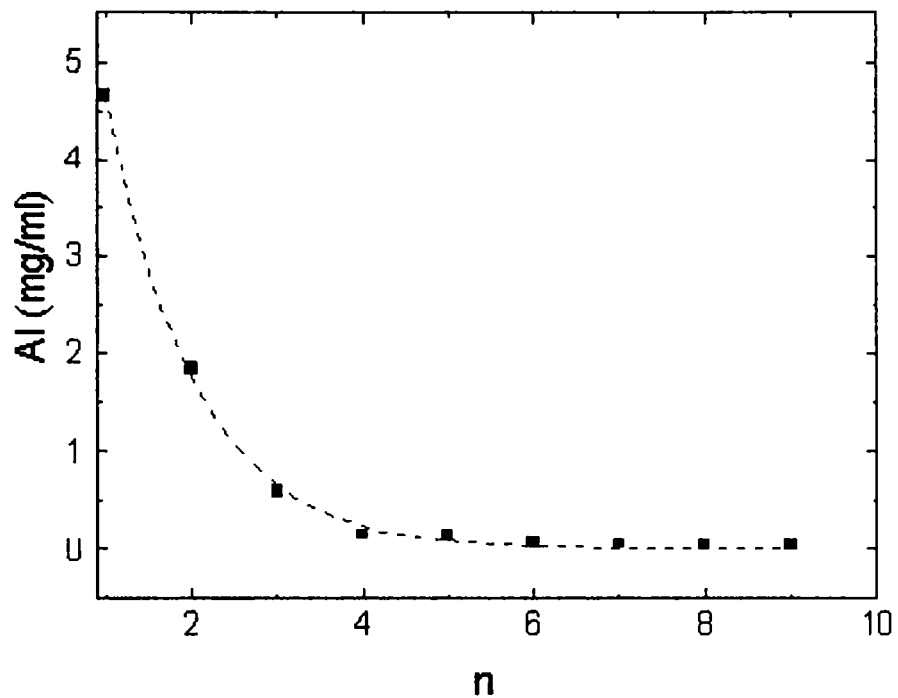


Figura II.62 – Dependența concentrației aluminiului din apa de spălare de numărul de ordine al spălării (tabelul II.35).

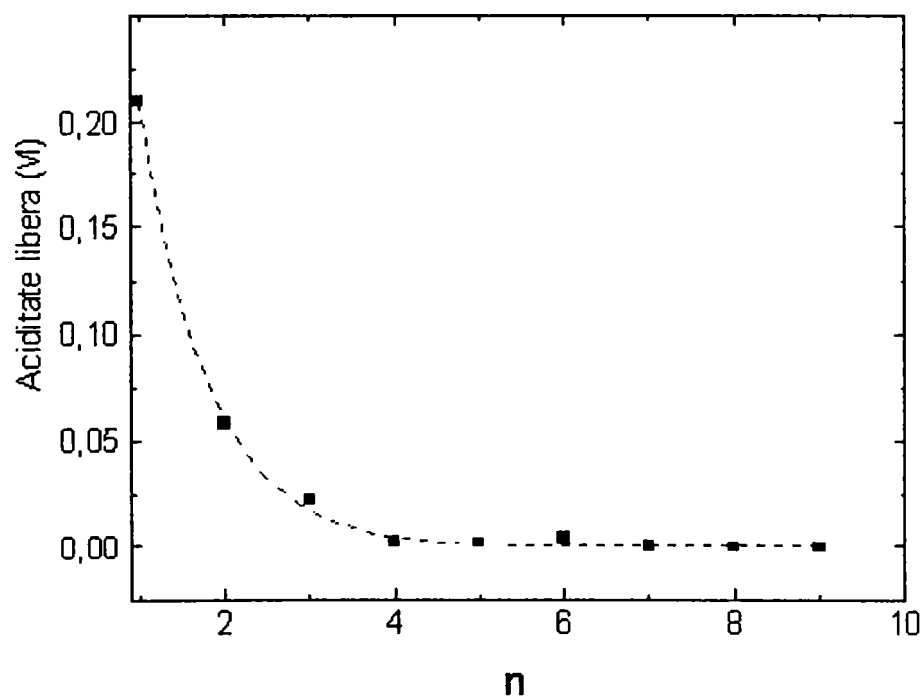


Figura II.63 – Dependența acidității libere a apei de spălare de numărul de ordine al spălării (tabelul II.35).

Ținând cont că $y_0 = 0$, expresia 3.2 va avea forma:

$$y = A \cdot \exp\left(-\frac{n-a}{b}\right) \quad (3.3)$$

Când numărul de spălări $n = a$, valoarea termenului exponențial este egală cu unitatea, și în consecință $y = A$. Prin urmare, A reprezintă valoarea mărimii y (conductivitate, concentrație aluminiu, aciditate liberă) după un număr de spălări $n = a$.

Dacă $n = a + b$, exponentul devine egal cu unitatea. În acest caz

$$y = \frac{A}{e} = \frac{A}{2.72} = 0.368 \cdot A \quad (3.4)$$

Deci atunci când numărul de spălări reprezintă suma valorilor lui a și b , valoarea y reprezintă 36,8% din valoarea mărimii A . Se observă din tabelul II.37, că în general $a \cong 1$, iar $a + b \cong 2$, aceasta înseamnă că după a doua spălare, mărimea y reprezintă aproximativ 30% din valoarea ei după prima spălare. Toate aceste dependențe s-au stabilit exclusiv pentru apele de spălare. Cunoașterea acestor dependențe, permite estimarea prin calcul, după un anumit număr de spălări, a valorilor acestor mărimi caracteristice apelor de spălare.

Tabelul II.37 – Valorile parametrilor A , a și b , stabiliți prin suprapunerea datelor experimentale peste expresia generalizată 3.2

Număr maxim spălări	Caracteristica apă spălare	A	a	b
5	Conductivitate (mS/cm)	49,92	1,130	0,782
	Concentrație aluminiu (mg/ml)	2,261	1,117	0,843
	Aciditate liberă (M H ₂ SO ₄)	0,168	1,134	0,515
9	Conductivitate (mS/cm)	62,08	1,021	1,107
	Concentrație aluminiu (mg/ml)	4,611	1,012	1,027
	Aciditate liberă (M H ₂ SO ₄)	0,205	1,020	0,809

Analiza valorilor caracteristicilor măsurate ale apelor de spălare, au stabilit că atât aciditatea liberă, cât și concentrația aluminiului scad exponențial cu creșterea pH-ului, după o relație asemănătoare cu 3.3:

$$y = A \cdot \exp\left(-\frac{\text{pH}-a}{b}\right) \quad (3.5)$$

Forma acestei dependențe s-a stabilit tot prin suprapunerea datelor experimentale ale dependențelor acidității libere $A_c = f(\text{pH})$ (figurile II.64 și II.66) și concentrației aluminiului $c_{Al} = f(\text{pH})$ (figurile II.65 și II.67) peste diferite tipuri de exponențiale. În această expresie, A reprezintă valoarea acidității libere, respectiv a concentrației aluminiului, la un $\text{pH} = a$ al apelor de spălare.

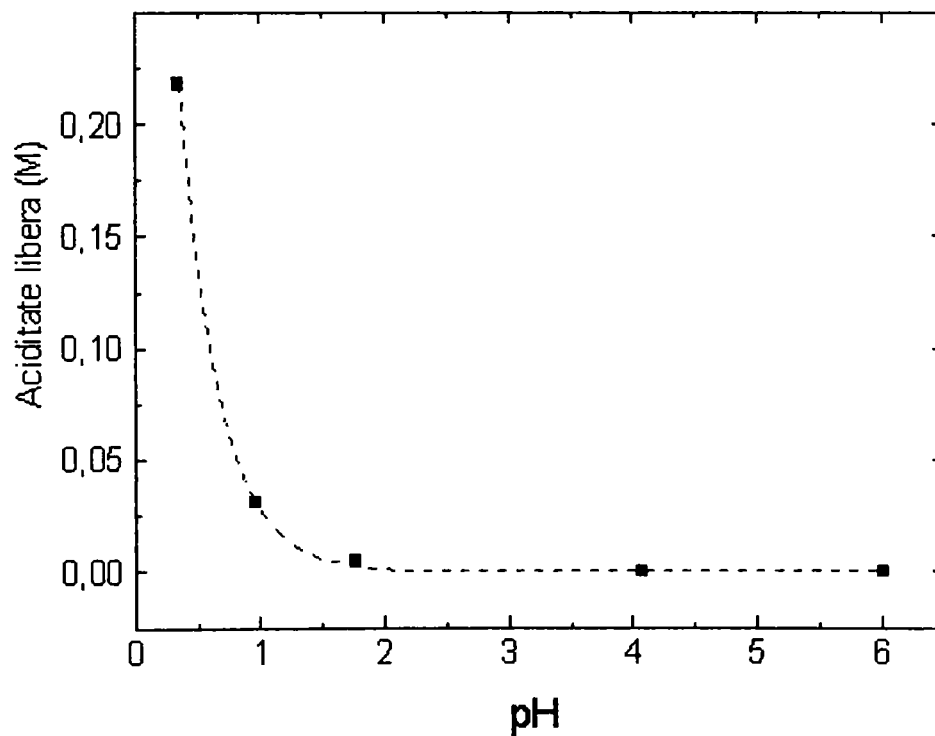


Figura II.64 – Dependența acidității libere de pH-ul apelor de spălare obținute pentru un număr de 5 spălări

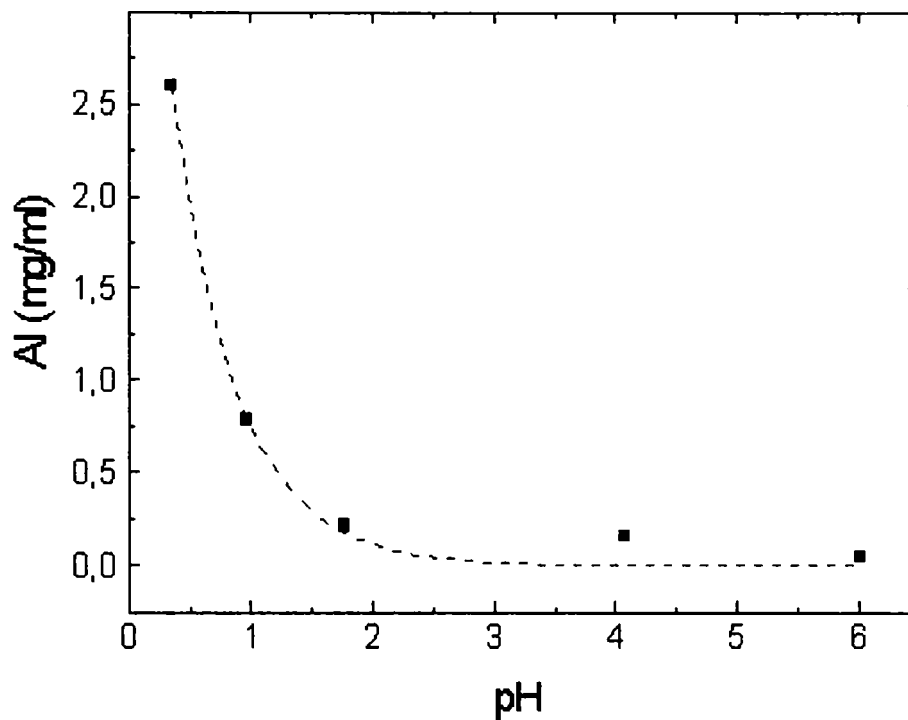


Figura II.65 – Dependența concentrației aluminiului de pH-ul apelor de spălare obținute pentru un număr de 5 spălări

Dacă valoarea pH-ului este $\text{pH} = a + b$, valoarea y a acidității libere, respectiv a concentrației aluminiului, reprezintă 36,8% din valoarea la $\text{pH} = a$. Valorile constantelor A , a și b , obținute prin suprapunerea datelor experimentale peste expresia 3.5, sunt cele din tabelul II.38.

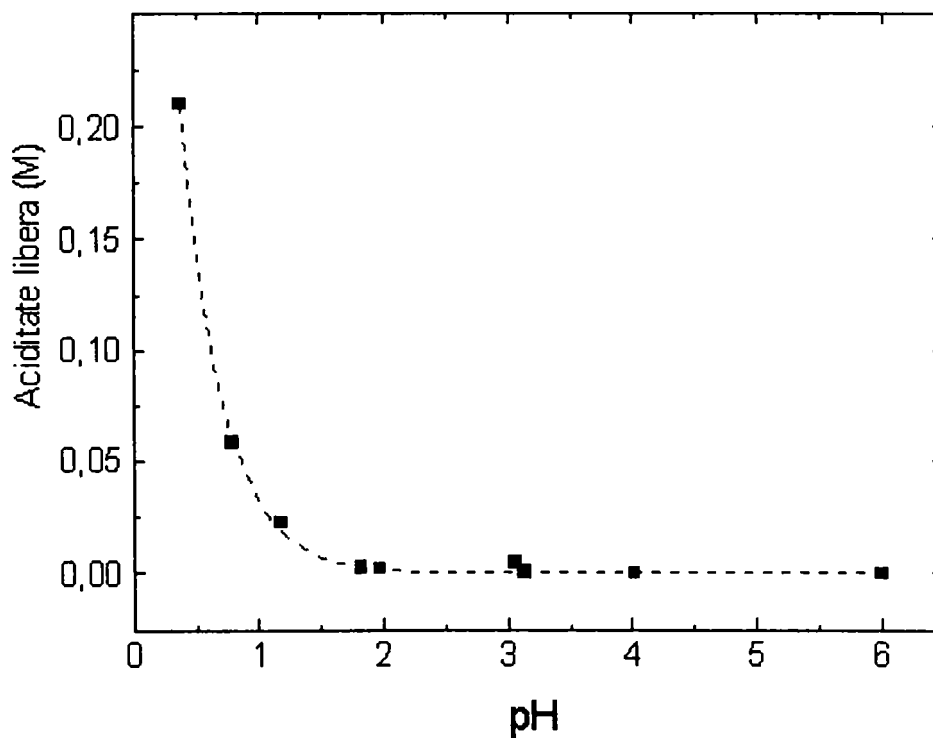


Figura II.66 – Dependența acidității libere de pH-ul apelor de spălare obținute pentru un număr de 9 spălări

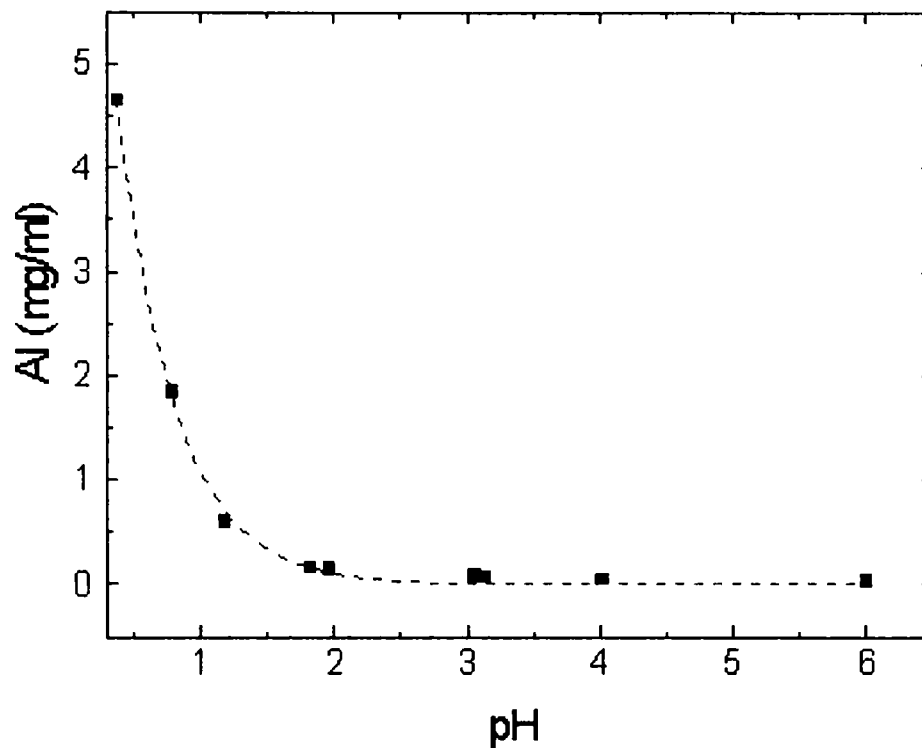


Figura II.67 – Dependența concentrației aluminiului de pH-ul apelor de spălare obținute pentru un număr de 9 spălări

Cunoașterea formei dependențelor $A_c = f(\text{pH})$ și $c_{Al} = f(\text{pH})$, permite estimarea acidității libere și a concentrației aluminiului din apele de spălare, prin măsurarea valorii pH-lui acestor ape.

Tabelul II.38 – Valorile parametrilor A, a și b, stabiliți prin suprapunerea datelor experimentale peste expresia generalizată 3.5

Număr maxim spălări	Caracteristica apă spălare	A	a	b
5	Aciditate liberă (M H ₂ SO ₄)	0,218	0,351	0,317
	Concentrație aluminiu (mg/ml)	2,184	0,441	0,525
9	Aciditate liberă (M H ₂ SO ₄)	0,176	0,439	0,332
	Concentrație aluminiu (mg/ml)	4,853	0,363	0,423

Analiza datelor experimentale a permis punerea în evidență și a unei dependențe liniare între concentrația ionilor de aluminiu și conductivitatea apelor de spălare (figurile II.68, II.69) :

$$C_{Al} = a + b \cdot \gamma \quad (3.6)$$

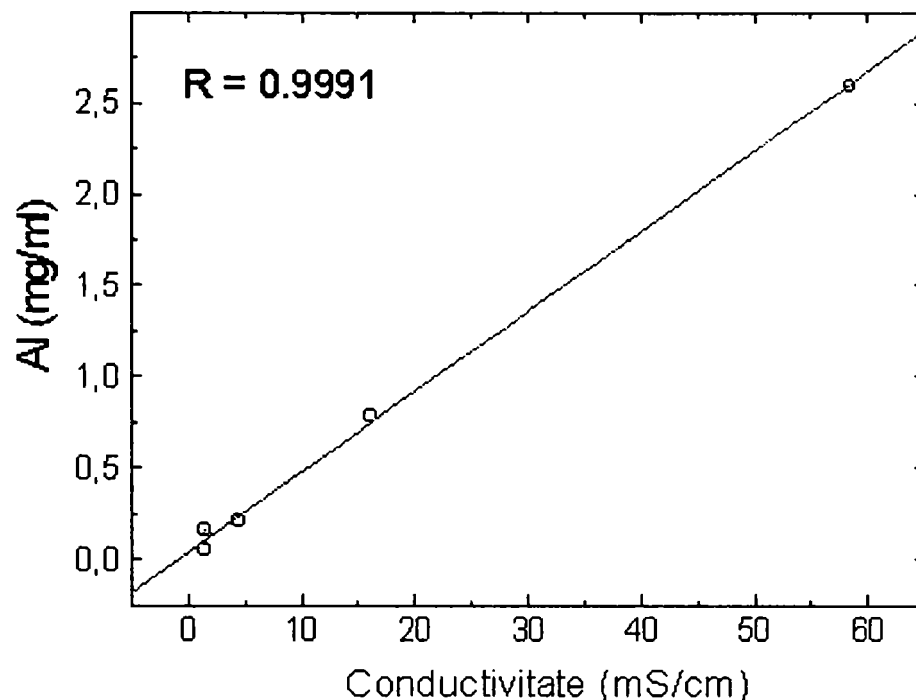


Figura II.68 – Dependența liniară concentrație aluminiu – conductivitatea apelor de spălare obținute pentru un număr de 5 spălări

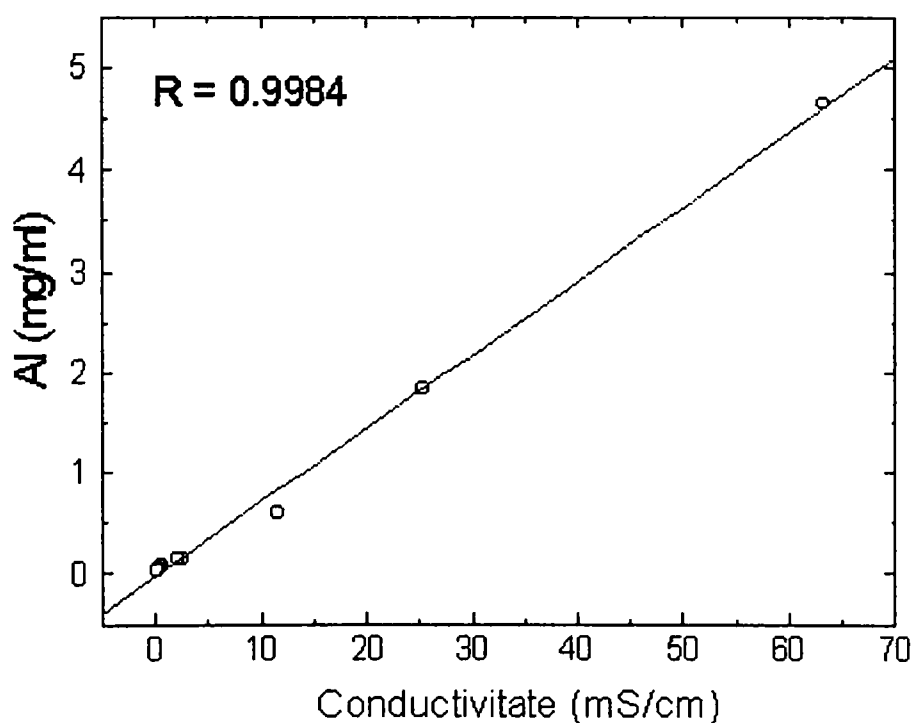


Figura II.69 – Dependența liniară concentrație aluminiu – conductivitatea apelor de spălare obținute pentru un număr de 9 spălări

În tabelul II.39 sunt prezentate valorile calculate pentru a și b ai dependenței liniare 3.6, obținuți prin regresie liniară. Cunoașterea constantelor din expresia 3.6, permite estimarea concentrației aluminiului din apele de spălate, prin măsurarea conductivității acestor ape.

Tabelul II.39 – Valorile parametrilor a și b ai relației 3.6, stabiliți prin regresie liniară

Număr maxim spălări	a	b	R
5	0,039	0,0440	0,9991
9	- 0,023	0,0732	0,9984

Deoarece apele de spălare conțin ioni de aluminiu, odată cu aceste ape, sunt scoși o parte din ionii de aluminiu din soluțiile acide. În tabelul II.40 sunt calculate cantitățile de aluminiu din fiecare apă de spălare a granulelor de catalizator separate din șarja 1 (5 spălări), respectiv șarja 2 (9 spălări). Calculele s-au făcut ținând cont de datele din tabelele II.34, II.35. De asemenea s-a calculat și cantitatea totală de aluminiu din apele de spălare.

Tabelul II.40 – Conținutul de aluminiu din apele de spălare a granulelor de catalizator separate din șarja 1, respectiv șarja 2

Număr ordine al spălării	Granule catalizator obținute în șarja:					
	1 ($c_{Al} = 20,7$), $V_{sol. decantată} = 420$ ml conținut aluminiu = 8694 mg			2 ($c_{Al} = 23,9$), $V_{sol. decantată} = 414$ ml conținut aluminiu = 9894,6 mg		
	c_{Al} (mg/ml)	Volum apă spălare (ml)	Cantitate aluminiu (mg)	c_{Al} (mg/ml)	Volum apă spălare (ml)	Cantitate aluminiu (mg)
1	2,60	101,2	263,1	4,65	54,8	254,8
2	0,786	98,8	77,7	1,836	51,1	93,8
3	0,212	98,3	20,8	0,597	50,9	30,4
4	0,157	100,7	15,8	0,1537	49,7	7,6
5	0,046	99,4	4,6	0,1434	51,2	7,3
6				0,074	50,1	3,7
7				0,069	50,4	3,5
8				0,0458	50,6	2,3
9				0,041	50,3	2,1
TOTAL (mg):		382,0		405,5		

Rezultă din acest tabel că în apele de spălare se află 4,1 – 4,4 % din aluminiul extras din granule în urma atacului acid, iar în soluțiile decantate se află 95,6 – 95,9 %.

Datele obținute la spălarea cu apă a granulelor de catalizator, au scos în evidență următoarele:

- cantitatea de apă folosită la spălare este aceeași, indiferent de numărul de spălări;
- nu este necesară spălarea cu cantități mici de apă, dar număr mai mare de spălări;
- spălarea se poate considera terminată când pH-ul apei de spălare atinge valoarea aprox. 6;
- apele de spălare, cu conținut mai ridicat de aluminiu și $\text{pH} < 1$, pot fi recirculate la faza de preparare a soluției de acid sulfuric 20% din acid sulfuric concentrat;
- celelalte ape de spălare, cu conținut mai redus de aluminiu și $\text{pH} > 1$, pot fi reintroduse la primele spălări ale unei noi șarje de granule de catalizator separate prin decantare;
- dacă primele ape de spălare conțin impurități mecanice, prin decantare, soluția poate fi separată de impurități.

3.3. Caracterizarea granulelor de cupru recuperat [90]

După etapa de spălare a granulelor de cupru, pentru caracterizarea lor, au fost în prealabil supuse uscării.

Modul de lucru

Uscarea lor s-a realizat în etuvă cu recircularea aerului, la $105 \pm 2^\circ\text{C}$, până la masă constantă. La granulele uscate de catalizator s-a determinat conținutul de cupru. Pentru aceasta, o cantitate cunoscută de granule, cântărite cu precizie de $\pm 0,0001$ g, s-a tratat la fierbere cu HNO_3 2N, până la dizolvare. Soluția s-a adus la balon cotat cu apă distilată, iar dintr-o cotă parte s-a determinat complexometric conținutul de cupru.

Determinarea cuprului s-a efectuat conform metodelor de analiză prezentate anterior și cu aparatura din dotare.

Date experimentale

În tabelul II.41 este prezentat conținutul de cupru al granulelor uscate, precum și rezultate preliminare ale procesului de uscare granulelor supuse spălării.

Tabelul II.41 – Conținutul de cupru al granulelor uscate

Nr. Șarjă	Masa granule umede (g)			Masa granule uscate (g)	Cu (%)
	După decantare	După spălare	Supusă uscării		
1	37,6	30,7	29,0	12,8	93,2
2	43,0	31,4	27,3	14,7	91,4
3	40,7	34,6	32,2	14,1	93,5
4	36,5	27,7	25,6	9,7	89,8
5	35,4	28,0	26,4	10,2	92,6
6	22,9	17,2	16,1	6,9	94,1
7	26,6	20,5	18,8	7,4	92,4
8	12,6	10,2	9,4	3,5	93,8

Diferența care există între masa granulelor umede după spălare și masa granulelor umede puse la uscat, se datorează transvazării granulelor în fiolele în care a avut loc uscarea.

Pe baza datelor din tabelele II.33, II.41, s-a calculat umiditatea granulelor de catalizator cu conținut ridicat de cupru, înainte de uscarea lor, procentul din catalizator ce revine Al_2O_3 corespunzător aluminiului din soluția acidă decantată, procentul din catalizator ce revine granulelor uscate și procentul din catalizator ce revine cuprului conținut în granulele uscate de catalizator (tabelul II.42).

Tabelul II.42 – Umiditatea granulelor înainte de uscare, precum și cota parte din catalizator ce corespunde aluminiului și cuprului recuperat

Nr. șarjă	Umiditate granule (%)	Procente din catalizator regăsite sub formă de:		
		Al_2O_3 din soluția acidă decantată	Granule uscate	Cupru din granule uscate
1	56,0	41,1	32,0	29,8
2	47,2	46,7	36,8	33,6
3	56,0	41,8	35,3	33,0
4	62,1	40,7	32,3	29,1
5	61,4	44,5	34,0	31,8
6	57,1	36,9	34,5	32,5
7	60,4	43,4	37,0	34,2
8	62,8	41,8	35,0	32,8

4. STUDIUL PROCESULUI DE RECUPERARE A ALUMINIULUI DIN SOLUȚIILE ACIDE SUB FORMĂ DE SULFAT DE ALUMINIU

4.1. Caracterizarea soluțiilor rezultate în faza de atac acid

În etapele anterioare s-au stabilit condițiile în care atacul acid asupra granulelor de catalizator permite o separare avansată a cuprului (care rămâne în granula de catalizator) de aluminiu (care trece în soluție sub forma ionului de aluminiu). Aceste condiții sunt:

- dimensiunea granulelor catalizatorului calcinat - $< 0,3$ mm;
- concentrația acidului sulfuric – 20 %;
- raport masic acid sulfuric 100 % : catalizator = 2,85
- temperatura atacului acid - 103°C ;
- durata atacului acid - 30 minute.

În aceste condiții, prin atacul acid asupra granulelor de catalizator are loc o separare avansată a cuprului de aluminiu, deoarece:

- se obțin granule de catalizator cu conținut ridicat de cupru;
- se obțin soluții acide cu conținut de aluminiu, iar conținutul de cupru este atât de redus încât nu poate fi detectat la testul cu amoniac.

Datorită faptului că în prima fază a atacului acid a rezultat o soluție cu aciditate liberă mare (133,6 mg/ml), ea poate fi folosită pentru extragerea parțială a aluminiului în altă treaptă de atac. Soluția cu aciditate liberă mică, se trimite la prelucrare, iar catalizatorul parțial atacat se tratează cu acid sulfuric proaspăt.

Date experimentale

După răcirea soluției rezultată în urma atacului acid aceasta a fost separată prin decantare și caracterizată fizico – chimic, prin metodele prezentate anterior.

Caracteristicile fizico – chimice ale soluțiilor acide sunt prezentate în tabelul II.43.

Tabelul II.43 – Caracteristici fizico – chimice ale soluțiilor acide decantate

Nr. Șarjă	Densitate (kg · m ⁻³)	Aluminiu (mg/ml)	Cupru	pH	Aciditate liberă M
1	1167	20,7	N	0,22	1,23
2	1191	23,9	N	0,31	0,86
3	1180	21,2	N	0,26	1,25
4	1165	20,5	N	0,21	1,12
5	1183	22,6	N	0,27	0,96
6	1174	18,8	N	0,18	1,19
7	1183	22,4	N	0,29	0,90
8	1183	21,7	N	0,25	1,04

N – nedetectabil, M- molar

Se observă din acest tabel, că soluțiile acide obținute în urma atacului acid asupra catalizatorului uzat au un pH = 0,18 – 0,31, aciditate liberă datorată acidului sulfuric 0,86 – 1,25 M, o concentrație a ionilor de aluminiu de 18,8 – 23,9 mg/ml, ionii de cupru sunt nedetectabili la testul cu amoniac, iar densitatea soluțiilor este 1165 – 1197 kg · m⁻³.

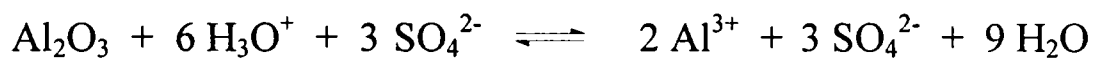
S-a încercat limpezirea acestor soluții sub acțiunea câmpului gravitațional. După 24 – 48 ore, soluțiile păstrate la temperatura camerei au păstrat același aspect ușor tulbure, datorită unei suspensii foarte fine. Probabil, suspensia fină este constituită din particule de CaSO₄, precipitate formate în urma atacului acid și asupra carbonatului de calciu din liant. Greutatea acestor particule foarte fine ce alcătuiesc suspensia, nu poate învinge efectele datorate agitației termice, astfel că soluția nu se limpezește în timp. Filtrarea acestei soluții pe hârtie de filtru fină este greoaie, iar operația de filtrare nu contribuie la limpezirea soluției acide.

În cursul atacului acid, s-au observat următoarele modificări suferite de amestecul reactant:

- imediat după introducerea catalizatorului în soluția de acid, soluția începe să se închidă la culoare, căpătând o nuanță verde – albăstruie, iar de pe suprafața granulelor începe să se degajeze, foarte slab, bule de gaz;
- în timpul încălzirii se păstrează intensitatea și nuanța culorii, iar procesul de degajare de bule de gaz se intensifică;
- de la 95°C, intensitatea culorii începe să scadă;
- în momentul atingerii temperaturii de 103°C, colorația verde – albăstruie a dispărut;

- în timpul atacului acid la această temperatură, bulele de vapori ce se degajă datorită fierberii, antrenează granulele de catalizator. Culoarea granulelor (inițial gri) devine brun roșcată.
- în timpul răcirii până la 80 – 85°C, granulele de catalizator se depun pe fundul vasului, soluția acidă de deasupra fiind incoloră și ușor tulbure.

În cursul atacului acid, au loc reacții ale Al₂O₃, CuO (care probabil că se formează în timp pe suprafața peliculei de cupru din interiorul granulei), precum și ale carbonatului de calciu (din compoziția liantului) cu acidul sulfuric:



În momentele de timp premergătoare fierberii și în primele minute de fierbere, are loc cementarea ionilor de cupru pe granulele de cupru. Numai în acest mod se poate explica micșorarea conținutului de cupru al soluției cu creșterea temperaturii. De fapt, reducerea conținutului de cupru începe de la temperaturi ce depășesc 40 – 45°C.

În soluția ce se obține după încetarea atacului acid se află ioni de aluminiu și sulfat, ioni de calciu (datorită solubilității reduse a sulfatului de calciu), sulfat de calciu și alte impurități inerte chimic față de acidul sulfuric. Cantitatea de sulfat de calciu este redusă, el fiind cel care dă nuanța tulbure a soluției acide.

4.2. Posibilități de recirculare a soluțiilor acide [95]

Procesul tehnologic trebuie condus astfel încât conținutul de cupru al granulelor de catalizator să se regăsească în granule cu conținut ridicat de cupru, iar conținutul de Al₂O₃ să se regăsească, în cea mai mare parte, în soluția acidă rezultată în urma atacului acid. Este necesar ca această soluție să aibă conținut extrem de redus de cupru. Prin urmare, atacul acid trebuie condus în așa manieră încât să se asigure o separare avansată a cuprului de aluminiu încă din această fază.

Atacul acid poate fi realizat în două moduri, fiecare cu avantajele și dezavantajele ei:

- a. exces de catalizator în raport cu acidul sulfuric;
- b. exces de acid sulfuric în raport cu catalizatorul.

Din cauza neomogenității catalizatorului, este mai puțin probabil să se atingă raportul stoichiometric acid : catalizator.

În condițiile unui exces de catalizator, soluția ce se obține nu are aciditate liberă, dat granulele de catalizator rezultate nu mai au un conținut ridicat de cupru, deoarece Al_2O_3 nu a reacționat în cea mai mare parte cu acidul sulfuric.

Dacă atacul acid se conduce cu exces de acid sulfuric, se obțin granule de catalizator cu conținut ridicat de cupru și o soluție acidă fără ioni de cupru, dar în care se regăsește cea mai mare parte din Al_2O_3 conținut în granulele inițiale de catalizator. Cristalizarea sulfatului de aluminiu dintr-o astfel de soluție este posibilă, dar cristalele vor îngloba o parte din acidul sulfuric liber, astfel încât “bazicitatea” – o condiție de calitate a sulfatului de aluminiu – nu poate fi asigurată.

Din cele două modalități de abordare a atacului acid, am ales varianta cu acid sulfuric în exces, pentru a asigura un grad ridicat de separare a aluminiului de cupru. Rezultă că soluțiile acide pot avea o aciditate liberă, exprimată ca acid sulfuric liber, de 0,86 – 1,25 M. În aceste condiții este necesară neutralizarea acidității libere a soluțiilor acide. Recircularea acestor soluții la atacul acid al unei noi cantități de catalizator calcinat face posibilă neutralizarea acidității libere.

Pentru a stabili condițiile în care se poate desfășura recircularea soluțiilor acide, s-au utilizat soluțiile decantate din șarjele 1 – 3. Cote părți din catalizatorul uzat s-au atacat, cu câte 80 cm^3 din aceste soluții. Condițiile de atac au fost:

- temperatura = temperatura de fierbere;
- durata atacului = 30 minute din momentul atingerii temperaturii de fierbere;
- raport volum soluție : masă catalizator = 26,7; 16; 13,3; 10.

Pentru a evita pierderile prin vaporizare s-a lucrat sub reflux. După expirarea timpului de atac, soluția s-a decantat de granulele de catalizator. Soluția s-a analizat pentru a stabili concentrația aluminiului și cuprului, aciditatea liberă, pH-ul și densitatea. Granulele s-au spălat și uscat, iar după uscare s-a analizat conținutul lor de cupru. În tabelul II.46 sunt prezentate datele obținute.

În timpul atacului s-a constatat o spumare a soluțiilor, mai intensă decât în cazul utilizării acidului sulfuric 20%. Inițial, la introducerea granulelor de catalizator, soluția începe să se coloreze în verde – albastrui. Cu creșterea temperaturii, nuanța se închide. Din momentul inițierii fierberii, intensitatea culorii începe să scadă, iar pentru soluțiile în care raportul volum soluție : masă catalizator este peste 13, colorația dispăre. În final, soluțiile sunt incolore, ușor tulburi. Soluțiile obținute la valoarea cea mai mică a raportului (10), au o colorație verde – albastru.

Granulele de catalizator obținute la primele două rapoarte au o culoare brun închisă. Granulele obținute la cea mai mică valoare a raportului au colorația gri a granulelor inițiale.

Se observă o creștere a pH-ului soluțiilor obținute cu micșorarea valorii raportului volum soluție : masă catalizator. De la o valoare a raportului $\leq 16,6$ aciditatea liberă nu s-a mai putut detecta. În general, concentrația aluminiului în soluțiile obținute și densitatea acestor soluții, crește cu micșorarea valorii raportului. La cea mai mică valoare a raportului s-a constatat prezența ionilor de cupru în soluție (soluțiile au o colorație verde – albastră).

În cazul granulelor, conținutul de cupru scade cu micșorarea valorii raportului volum soluție : masă catalizator.

Tabelul II.44 – Analiza soluțiilor și granulelor de catalizator obținute prin recircularea soluțiilor acide

Șarja	Raport soluție: catalizator	Caracteristici soluție					Granule Cu (%)
		Al (mg/ml)	Cu (mg/ml)	pH	Aciditate liberă	Densitate (kg m^{-3})	
1	26,7	30,7	N	0,45	0,464	1177	87,72
	16,0	32,7	N	2,51	-	1181	80,54
	13,3	35,1	N	2,53	-	1218	79,21
	10,0	34,4	1,6	2,71	-	1196	53,27
2	26,7	31,2	N	0,62	0,402	1206	86,12
	16,0	33,4	N	2,55	-	1235	81,33
	13,3	34,7	N	2,58	-	1248	77,54
	10,0	35,2	1,2	2,70	-	1242	56,83
3	26,7	29,8	N	0,53	0,426	1193	89,03
	16,0	33,0	N	2,52	-	1210	80,68
	13,3	35,2	N	2,53	-	1238	81,17
	10,0	33,4	1,2	2,72	-	1242	60,94

Rezultă că soluțiile acide pot fi recirculate în faza de atac acid a unor alte cantități de catalizator, în scopul obținerii unor soluții fără aciditate liberă datorată acidului sulfuric. Cu datele care ne stau la dispoziție, valoarea raportului optim volum soluție acidă : masă catalizator este 13,3 – 16,0. Granulele de catalizator obținute trebuie reintroduse la un nou atac cu acid sulfuric, în scopul creșterii conținutului lor de cupru.

4.3. Studiul procesului de neutralizare a soluțiilor acide

În soluțiile apoase acide rezultate în urma atacului acid asupra catalizatorului uzat se găsesc următorii ioni majoritari: Al^{3+} , SO_4^{2-} , H_3O^+ . O parte din ionii Al^{3+} și SO_4^{2-} se găsesc sub forma ionilor complecși AlSO_4^+ și $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ [99]. În cursul neutralizării acidității libere datorată acidului sulfuric, o parte din ionii de aluminiu se pot lega în hidroxocomplecși cu anionul OH^- . Ținând cont de aceste observații, am considerat necesar un studiu al speciației acestor tipuri de complecși, pentru a putea avea informații asupra speciilor dominante în diferitele stări ale sistemelor ce conțin acești complecși.

4.3.1. Hidroxocomplecșii aluminiului [98]

Din cauza hidrolizei ionului de aluminiu, soluțiile obținute din sulfat de aluminiu, reactiv chimic, au un pH acid. Seria de hidroliză a aluminiului poate fi descrisă de echilibrul [35]:



În această serie $n \in [1, 4]$. Constantele globale de formare a hidroxocomplecșilor se definește:

$$\beta_n = \prod_{n=1}^{n=4} K_n = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{3-n}][\text{H}_3\text{O}^+]^n}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \quad (4.2)$$

În acest sistem speciația, sau distribuția speciilor în raport cu pH-ul, se calculează ținând cont de toate hidroxocomplecșii aluminiului. Concentrația totală a aluminiului în sistemul $\text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ se poate scrie ca

suma tuturor concentrațiilor hidroxo-speciilor aluminiului, la care se adaugă concentrația ionilor liberi de aluminiu:

$$C_{Al} = \left[Al(H_2O)_6^{3+} \right] + \sum_{n=1}^{n=4} \left[Al(OH)_n (H_2O)_{6-n}^{3-n} \right] \quad (4.3)$$

De fapt, ionii de aluminiu nu sunt liberi, ei fiind hexacoordinați cu 6 molecule de apă. Ionii complecși care participă la suma 4.3 au o configurație octaedrică, atomul de aluminiu fiind în centrul octaedrului, iar în cele 6 vârfuri se află cei $n = 1 - 4$ ioni OH^- , hexacoordinarea aluminiului fiind completată de $6 - n$ molecule de apă. Înlocuind, cu ajutorul expresiei 4.2 concentrația hidroxo-complecșilor aluminiului, concentrația totală a aluminiului poate fi exprimată cu ajutorul constantelor globale de formare: [100]

$$C_{Al} = \left[Al(H_2O)_6^{3+} \right] \cdot \left(1 + \sum_{n=1}^{n=4} \beta_n \cdot [H_3O^+]^{-n} \right) \quad (4.4)$$

În expresiile 4.2, 4.3 și 4.4 concentrația protonilor reprezintă:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (4.5)$$

Deoarece distribuția unei specii este:

$$\alpha_{specie} = \frac{[specie]}{C_{Al}} \quad (4.6)$$

cu ajutorul funcțiilor reprezentate de 4.6 se poate calcula distribuția speciilor prezente în sistemul $Al^{3+} - H_2O$.

Reprezentarea grafică a acestor funcții (figura II.70) s-a realizat cu ajutorul programului ORIGIN. Pentru calculul speciației, s-au luat următoarele valori ale constantelor globale de formare a hidroxocomplecșilor aluminiului [101]:

- pentru formarea hidroxocomplexului cu $n = 1$, $\log \beta_1 = - 5,33$
- pentru formarea hidroxocomplexului cu $n = 2$, $\log \beta_2 = - 10,95$
- pentru formarea hidroxocomplexului cu $n = 3$, $\log \beta_3 = - 16,92$
- pentru formarea hidroxocomplexului cu $n = 4$, $\log \beta_4 = - 23,22$

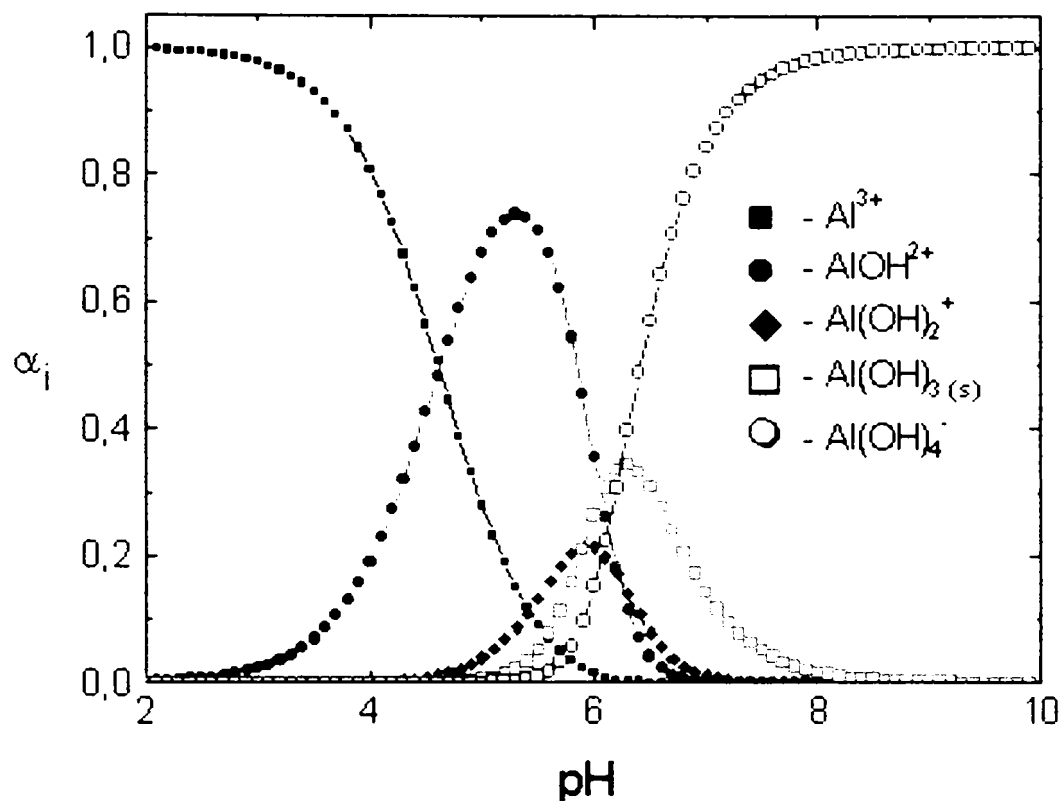


Figura II.70 – Hidroxocomplecși aluminului

(■ - $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, ● - $\text{AlOH(H}_2\text{O)}_5^{2+}$, ◆ - $\text{Al(OH)}_2(\text{H}_2\text{O)}_4^+$, □ - $\text{Al(OH)}_3(\text{H}_2\text{O)}_3(s)$, ○ - $\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O)}_2^+$)

Din această reprezentare grafică sunt puse în evidență domeniile de pH în care există diferiți hidroxocomplecși. Se observă că la $\text{pH} < 3,5$ în soluție predomină specia complexă $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$. La $\text{pH} = 3,5 - 4,5$ în soluție se află diferite proporții din speciile $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ și $\text{AlOH(H}_2\text{O)}_5^{2+}$. În domeniul de $\text{pH} = 4,5 - 7$, se găsesc în diferite rapoarte hidroxocomplecșii $\text{Al(OH)}_n(\text{H}_2\text{O)}_{6-n}^{3-n}$, unde $n = 1, 2, 3, 4$. La pH peste 7, în soluție se află hidroxocomplexul cu $n = 4$: $\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O)}_2^-$. [102]

La pH-ul la care în soluția recirculată nu mai este aciditate liberă, $\text{pH} = 2,5 - 2,7$, ionii de aluminiu se găsesc sub forma unei specii complexe unice și anume ionul de aluminiu hexahidratat $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$. În aceste condiții, din soluție se poate separa un sulfat de aluminiu cristalohidrat. Dacă neutralizarea soluției se face la $\text{pH} > 3$, este posibilă cristalizarea unor sulfați bazici de aluminiu alături de sulfatul de aluminiu.

4.3.2. Complecșii aluminiului cu anionul sulfat [98]

O parte din ionii de aluminiu și sulfat formează ioni complecși în soluțiile apoase rezultate în urma atacului acid asupra catalizatorului uzat. Formarea acestor specii complexe este descrisă de echilibrele:



În aceste echilibre $n = 1$, respectiv $n = 2$.

Constanta globală de formare a complecșilor cu anionul sulfat se definește:

$$\beta_n = \prod_{n=1}^{n=2} K_n = \frac{[\text{Al}(\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}^{3-2n}]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}]^n} \quad (4.8)$$

Pentru calculul speciației se ia în considerare că în sistemul $\text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$ există cei doi ioni complecși ce conțin ionul sulfat, precum și ionul liber de aluminiu:

$$C_{\text{Al}} = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] + \sum_{n=1}^{n=2} [\text{Al}(\text{SO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}^{3-2n}] \quad (4.9)$$

Cu ajutorul constantelor globale de formare 4.8, concentrația totală a aluminiului are forma:

$$C_{\text{Al}} = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] \cdot \left(1 + \sum_{n=1}^{n=2} \beta_n \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^n \right) \quad (4.10)$$

Întrucât distribuția unei specii este dată de funcția 4.6, cu ajutorul funcțiilor reprezentate de 4.6, 4.8 și 4.10, se poate calcula distribuția speciilor prezente în sistemul $\text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$. Reprezentarea grafică a funcțiilor de speciație 4.6, prezentată în figura II.71, s-a realizat cu programul ORIGIN. Pentru calcul s-au luat următoarele valori [96]:

- pentru complexul cu $n = 1$, $\text{AlSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\log \beta_1 = 3,7$;
- pentru complexul cu $n = 2$, $\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\log \beta_2 = 9,3$

Calculule și reprezentarea grafică a funcțiilor de distribuție s-a făcut în funcție de: $pSO_4 = -\log [SO_4^{2-}]$.

Din figura II.71 reiese că în soluții concentrate în ionul sulfat, specia predominantă este $Al(SO_4)_2(H_2O)_2^-$. În soluții cu concentrații foarte reduse a ionilor sulfat, specia predominantă este ionul de aluminiu hexahidratat $Al(H_2O)_6^{3+}$. Cationul complex $AlSO_4(H_2O)_4^+$ se formează în procentaj extrem de redus.

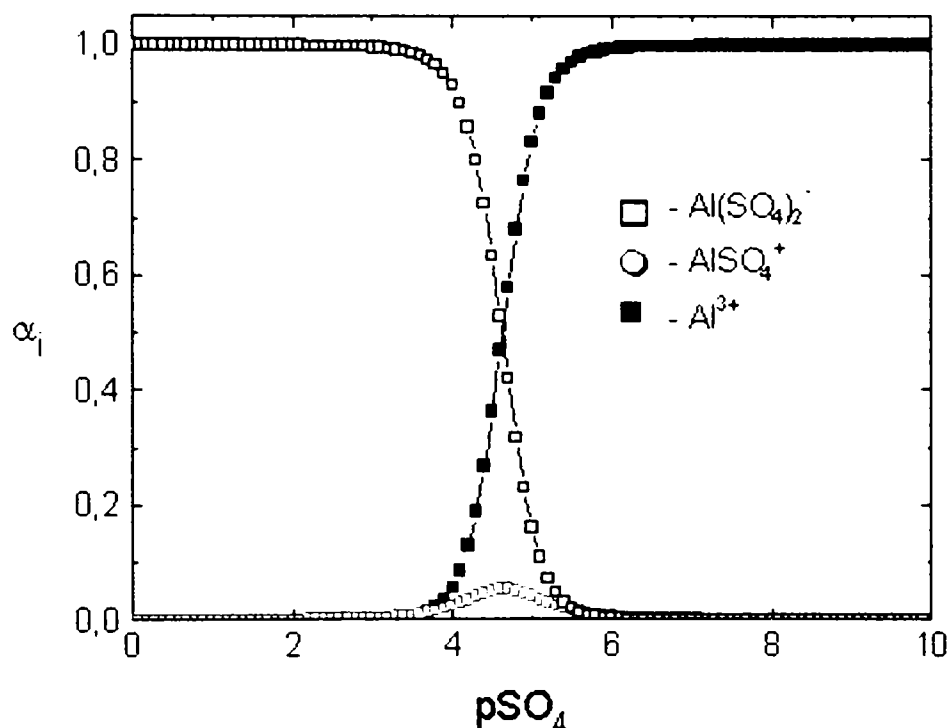


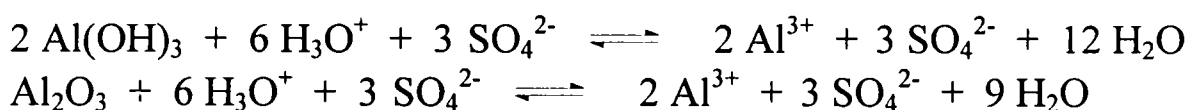
Figura II.71 – Complecșii aluminiului cu anionul sulfat

(\square - $Al(SO_4)_2(H_2O)_2^-$, \circ - $AlSO_4(H_2O)_4^+$, \blacksquare - $Al(H_2O)_6^{3+}$)

4.3.3. Neutralizarea soluțiilor acide prin recirculare [98]

Aciditatea liberă a soluțiilor acide obținute după atacul acid se datorează acidului sulfuric aflat în exces față de conținutul de Al_2O_3 al catalizatorului uzat. Valoarea ei, exprimată sub forma concentrației molare a acidului sulfuric liber, este 0,86 – 1,25 M (tabelul II.43). Cristalizarea sulfatului de aluminiu dintr-o astfel de soluție este posibilă, dar cristalele vor îngloba o parte din acidul sulfuric liber, astfel încât “bazicitatea” – o condiție de calitate a sulfatului de aluminiu – nu poate fi asigurată.

Teoretic, aciditatea liberă a unei astfel de soluții poate fi neutralizată fie cu $\text{Al}(\text{OH})_3$, fie cu Al_2O_3 :



Fiind necesară achiziționarea unor astfel de produse, utilizarea lor ar mări prețul de cost al produselor obținute. Existența în granulele de catalizator uzat a trioxidului de aluminiu ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$), face posibilă neutralizarea acidității libere a acestor soluții, cu însăși catalizatorul uzat. Pentru neutralizare este suficientă recircularea acestor soluții în faza de atac a unor noi cantități de catalizator.

Condițiile optime în care are loc neutralizarea acestor soluții sunt:

- temperatura – temperatura de fierbere;
- durata – 30 minute, sub reflux;
- catalizator uzat calcinat, granule cu dimensiuni sub 0,3 mm;
- raport volum soluție acidă : masă catalizator = 13,3 – 16,0.

După terminarea procesului de neutralizare a acidității libere, soluțiile fără aciditate liberă se separă la 80 – 85°C, prin decantare, eventual se filtrează, urmând a fi utilizate pentru cristalizarea sulfatului de aluminiu. Granulele de catalizator se reintroduc la un nou atac cu acid sulfuric, în scopul creșterii conținutului lor de cupru.

4.4. Studiul procesului de cristalizare a sulfatului de aluminiu [98]

Solubilitatea sulfatului de aluminiu, exprimată în tabelul II.45 (primul șir al solubilităților) în dependență de temperatură, este reprezentată grafic în figura II. 72. Reiese din acest grafic o variație neliniară a solubilității în raport cu temperatura. Prin regresie neliniară, s-a stabilit cu o corelare foarte bună ($R = 0,99928$) expresia matematică a acestei dependențe:

$$S = 30,36 + 0,2703 \cdot t + 3,246 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 \quad (5.1)$$

unde: S – solubilitatea sulfatului de aluminiu (g sare anhidră / 100 g apă)

t – temperatura (°C)

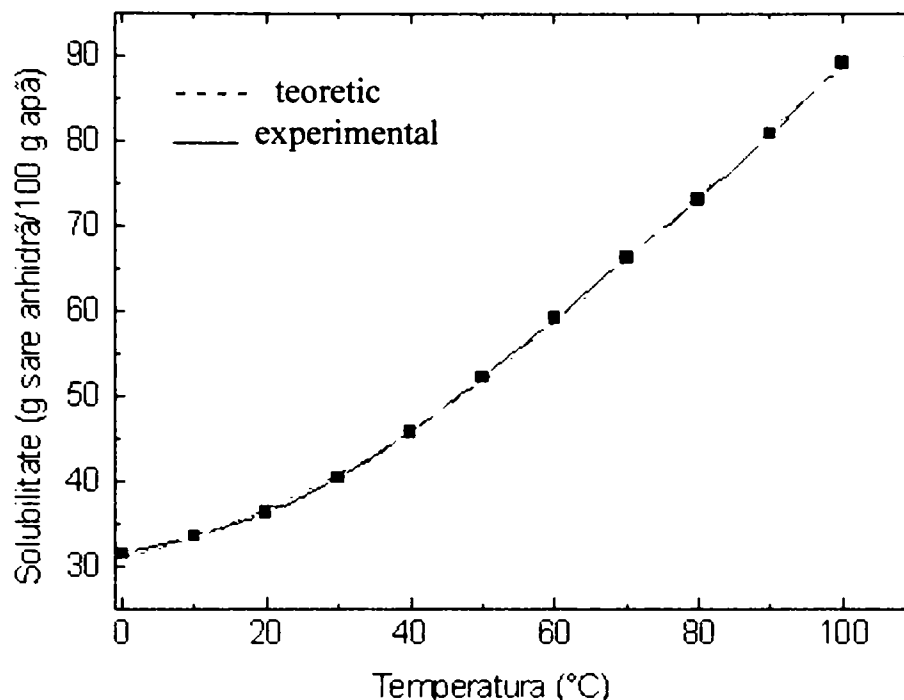


Figura II.72 – Dependența solubilității sulfatului de aluminiu de temperatură

Solubilitățile prezentate grafic în figura II.72, au fost prelucrate matematic, obținându-se dependențele de temperatură din tabelul II.45. În metoda Giulini, este și posibilitatea de obținere a unor soluții cu un conținut de 8 % Al_2O_3 . Aceste soluții pot fi transportate, fără pericolul cristalizării sulfatului de aluminiu în cursul transportului. Reiese că apare pericolul cristalizării la 0°C din soluții cu un conținut de 8,54 % Al_2O_3 , sau de 448,0 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ / ml.

Tabelul II.45 – Dependența solubilității sulfatului de aluminiu și a densității soluțiilor saturate ($P - Al_2(SO_4)_3$) de temperatură

Temperatura (°C)	g produs / 100 g apă		Densitate (kg · m ⁻³)	P · 18 H ₂ O (mg/ml)	Al ₂ O ₃ (%)
	P anhidru	P · 18 H ₂ O			
0	31,3	61,0	1360	448,0	8,54
10	33,5	65,2	1386	470,7	9,08
20	36,15	70,4	1417	497,0	9,73
30	40,36	78,6	1465	536,5	10,74
40	45,73	89,1	1527	583,2	12,00
50	52,13	101,5	1601	634,2	13,46
60	59,10	115,1	1681	684,6	14,99
70	66,23	129,0	1763	731,5	16,49
80	73,14	142,4	1843	772,9	17,91
90	80,83	157,4	1931	815,0	19,42
100	89,11	173,5	2027	856,2	21,00

În figura II.73 este prezentată dependența de temperatură a solubilității exprimate ca mg $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ / ml soluție. Prin regresie neliniară, s-a stabilit cu un factor de corelare $R = 0,9980$, o dependență de ordinul doi între mărimile reprezentate grafic:

$$S = 435,0 + 3,554 \cdot t + 7,525 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 \quad (5.2)$$

unde: S – solubilitatea sulfatului de aluminiu (mg $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ / ml)
t – temperatura (°C)

S-a stabilit că prin recircularea soluțiilor acide în faza de atac acid a unor noi cantități de catalizator, în condițiile unui raport volum soluție : masă catalizator = 13,3 – 16,0, se obțin soluții fără aciditate liberă și fără conținut de ioni de cupru detectabili prin testul cu amoniac. Din tabelul II.45, unde sunt prezentate caracteristicile unor astfel de soluții, am preluat datele referitoare la conținutul de aluminiu al soluțiilor obținute cu rapoartele de mai sus. Datele au fost prelucrate matematic și sunt prezentate în tabelul II.46, iar în tabelul II.47 sunt calculate cantitățile de apă ce trebuie evaporate, calculate pentru 100 ml soluție, pentru ca produsul solid care se obține să corespundă cristalohidratului cu 18 molecule de apă.

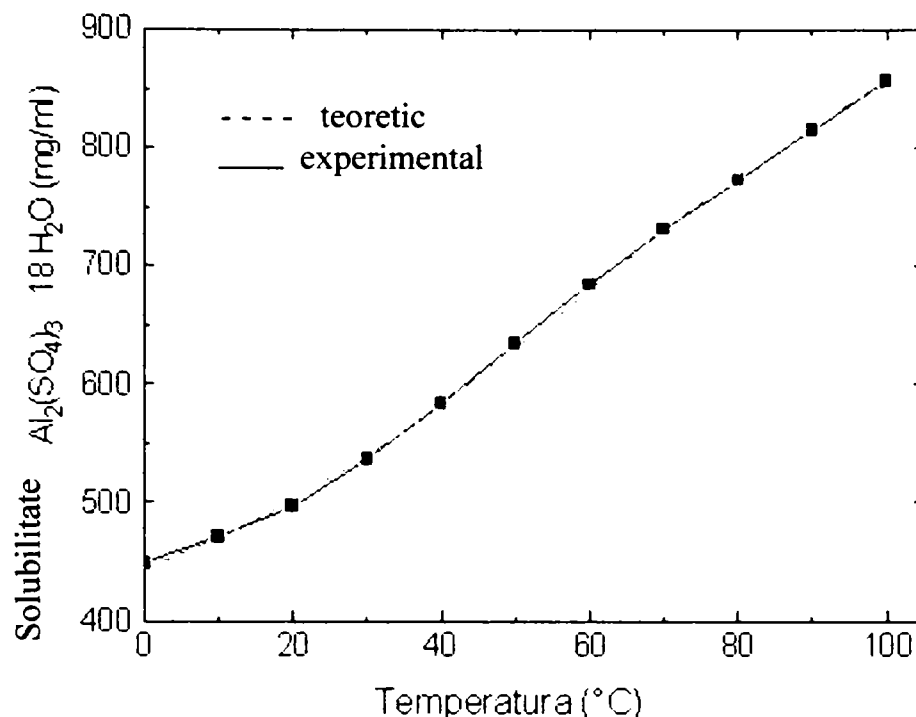


Figura II.73 – Dependența solubilității sulfatului de aluminiu (mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ / ml soluție) de temperatură

Se poate observa din compararea datelor din tabelul II.46 cu cele din tabelul II.45, că soluțiile obținute prin recircularea soluțiilor acide sunt soluții nesaturate în sulfat de aluminiu și chiar prin răcire la 0°C nu se separă cristale de sulfat de aluminiu. Doar reducând cu aproximativ 66 % volumul soluției, prin vaporizarea apei, se obține cristalohidratul cu 18 molecule de apă (tabelul II.47). În aceste condiții, procesul de tratare acidă a unor noi cantități de catalizator cu soluțiile acide recirculate, nu trebuie să se facă sub reflux.

Tabelul II.46 – Conținutul soluțiilor fără aciditate liberă, obținute prin recircularea soluțiilor acide (P – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Șarja	Raport soluție : catalizator	Caracteristici soluție			
		Al (mg/ml)	P anhidru (mg/ml)	P · 18 H ₂ O (mg/ml)	Al ₂ O ₃ (%)
1	13,3	32,7	194,4	403,3	5,23
	16,0	35,1	222,3	432,9	5,44
2	13,3	33,4	211,5	411,9	5,11
	16,0	34,7	219,8	428,0	5,25
3	13,3	33,0	209,0	407,0	5,15
	16,0	35,2	222,9	434,1	5,37

Tabelul II.47 – Cantitățile de apă ce trebuie evaporate din soluțiile fără aciditate liberă (100 ml) pentru a se obține cristalohidratul cu 18 molecule de apă

Șarja	Raport soluție : catalizator	Caracteristici soluție		Apa evaporată	
		Masa (g)	P · 18 H ₂ O (g)	(g)	(%)
1	13,3	118,1	40,3	77,8	65,9
	16,0	121,8	43,3	78,5	64,5
2	13,3	123,5	41,2	82,3	66,5
	16,0	124,8	42,8	82,0	65,7
3	13,3	121,0	40,7	80,3	66,4
	16,0	123,8	43,4	80,4	64,9

Cercetările efectuate asupra catalizatorului uzat, rezultat din procesul de obținere al anilinei, au dus la posibilitatea întocmirii fluxului tehnologic, figura II.74 de valorificare a acestui deșeu, sub formă de produși utili: soluție de sulfat de aluminiu, sulfat de aluminiu cristalizat și cupru metalic.

Catalizatorul epuizat este separat printr-o simplă operație de sitare, în 30 - 37% corpuri dure și inele ceramice (inerte la atacul acid), iar restul cu dimensiunea sub 2 mm sunt componente utile procesului de recuperare a cuprului și aluminiului.

Măcinarea catalizatorului se realizează până la dimensiuni sub 0,3 mm.

Următoarea etapă a fluxului tehnologic este calcinarea. Aceasta se efectuează cu scopul de a înlătura compușii organici cu care catalizatorul a fost otrăvit. Pierderile de la calcinare sunt de aproximativ 15%.

Gazele rezultate de la calcinare sunt trimise la purificare.

Produsul calcinat se supune atacului acid, cu acid sulfuric de 20% la temperatura de fierbere 103°C. Rezultă o masă de reacție ce se supune procesului de decantare la o temperatură mai mare de 85°C, în vederea separării granulelor de cupru de o puritate cât mai mare.

Soluția de sulfat de aluminiu, poate constitui parțial produs finit, parțial se recirculă în faza de atac acid în vederea neutralizării acidității libere, iar restul se supune procesului de cristalizare când rezultă ca produs finit sulfatul de aluminiu cristalizat.

Granulele de cupru, separate la decantare, se spală cu apă. Soluția rezultată cu un $\text{pH} < 1$ se recirculă la obținerea acidului sulfuric, iar restul cu $\text{pH} > 1$ se folosește la o nouă spălare. Spălarea se consideră terminată când pH -ul apei de spălare este aproximativ 6.

Granulele de cupru, după uscare, constituie produs finit care se recirculă în proces.

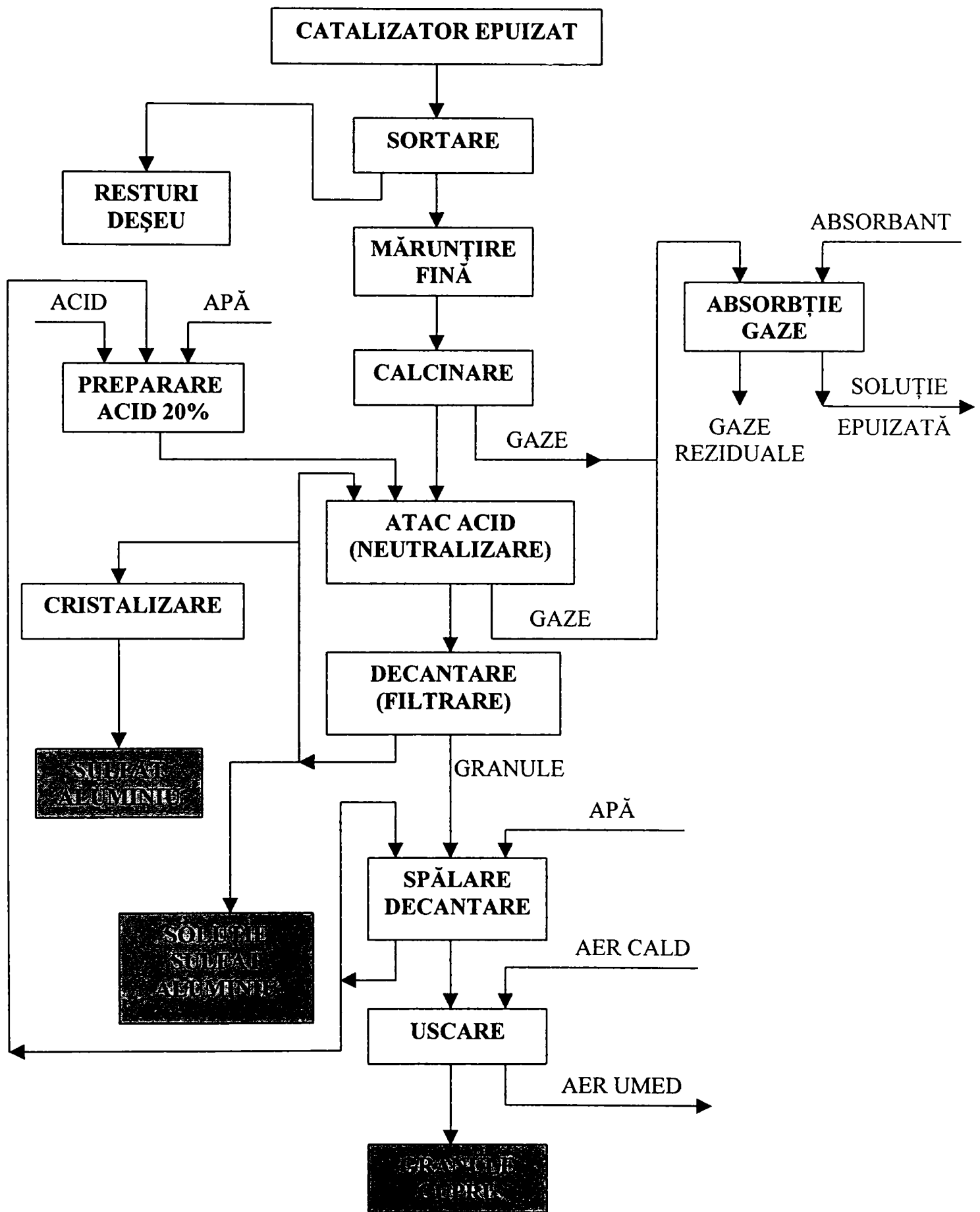


Figura II. 74 a – Fluxul tehnologic al procesului de recuperare a cuprului și aluminului din catalizatorul uzat

6. CONCLUZII

1. Din datele prezentate în prima parte, reiese că în procesul de reducere a nitrobenzenului la anilină catalizatorii utilizați sunt pe bază de cupru depus pe Al_2O_3 (alumină). Pentru a avea o suprafață specifică mare, acești catalizatori au o structură foarte poroasă.
2. Cercetările experimentale efectuate în partea a doua încep prin caracterizarea acestor catalizatori fiind realizată distribuția granulometrică. Aceasta arată că 30-37 % din catalizator este format din particule cu dimensiuni de peste 2 mm, formate în cea mai mare parte din corpuri dure (inerte la atacul acid) și inele ceramice.
3. O simplă sitare permite separarea acestor componente, inutile procesului de recuperare a cuprului și aluminiului.
4. Analiza granulometrică a pus în evidență că 26 – 28% din catalizator este format din particule cu dimensiuni din domeniul 0,063 – 0,3 mm.
5. Pentru sortimentele sortate prin sitare, diferența mare ce există între densitatea în vrac și densitatea particulelor sugerează o structură foarte poroasă.
6. Analiza microscopică a particulelor de catalizator arată o formă neregulată, porozitate mare, luciu metalic al suprafeței particulelor, aglomerări cristaline de culoare albă sau albastruie existente pe suprafața granulelor, precum și existența printre particule a unor aglomerări de culoare formate din microcristale de culoare albă.
7. În spectrul IR înregistrat pentru catalizatorul supus doar operațiunii de sitare s-au pus în evidență benzi de vibrație caracteristice produșilor organici. Acești produși adsorbiți pe particulele catalizatorului provin din reactorul de reducere a nitrobenzenului la anilină.
8. Pentru a putea stabili influența dimensiunii granulelor catalizatorului asupra atacului acid și a calității granulelor separate, s-a relizat atacul acid asupra diferitelor sortimente prezentând considerentele care au stat la baza alegerii acidului sulfuric pentru extracția acidă a cuprului și aluminiului.
9. Atacul acid al catalizatorului cu particule de diferite dimensiuni arată că mărunțirea catalizatorului la dimensiuni sub 0,063 mm, prin prezența ionilor de cupru în soluție, afectează calitatea soluției acide obținute.

Pentru restul dimensiunilor, în soluțiile acide ionii de cupru nu sunt prezenți.

10. Tratarea acidă a catalizatorului sitat, conduce la obținerea unor soluții acide de culoare brun deschisă, datorită fazei organice adsorbite pe catalizator în cursul ciclului lui de viață. Prezența fazei organice va afecta calitatea sulfatului de aluminiu ce se va obține din aceste soluții și poate ridica probleme legate de curățirea reactorului în care va avea loc tratamentul acid.
11. Din cele de mai sus rezultă că pentru a îmbunătăți aspectul granulelor de cupru, pentru a elimina prezența fazei organice în soluția acidă, precum și pentru a evita problemele legate de curățirea reactorului în care va avea loc atacul acid, este necesar un tratament termic al catalizatorului, imediat după faza de sitare.
12. În vederea stabilirii temperaturii procesului de tratare termică a catalizatorului uzat au fost înregistrate spectrele IR, precum și derivatogramele deferitelor sorturi.
13. La tratamentul termic până la 200°C, mojararea catalizatorului la dimensiuni sub 0,3 mm, îmbunătățește foarte puțin viteza de uscare.
14. Spectrele IR ale probelor tratate termic până la 200°C sunt identice cu spectrul IR al catalizatorului nesupus acestui tratament termic. Deci temperatura de 200°C este insuficientă îndepărtării componentelor organice din matricea catalizatorului.
15. Din derivatograma catalizatorului mărunțit cu $d < 0,3$ mm s-a obținut temperatura de calcinare, ca fiind de 400°C, la o viteză de încălzire de 20°C/minut.
16. Pentru catalizatorul uzat cu $d < 2$ mm, temperatura de calcinare este de 600°C, la aceeași viteză de încălzire.
17. Prin urmare, pentru a reduce consumul energetic necesar îndepărtării compușilor organici adsorbiți în matricea catalizatorului se recomandă mojararea lui la dimensiuni sub 0,3 mm.
18. Calcinarea este însoțită de trei procese endoterme și un proces exoterm, iar la peste 600°C are loc o tranziție de fază, fără pierdere de masă.
19. Prin calcinare, densitatea particulelor crește, în funcție de dimensiunea lor cu 11 – 23 %. Pierderea de masă nu este aceeași pentru toate dimensiunile particulelor catalizatorului.

20. În spectrul IR al catalizatorului uzat, cu dimensiuni ale particulelor sub 2 mm, calcinat la 400 – 450°C, deși s-au diminuat, totuși se mai observă benzile de vibrație atribuite unor produși organici. În catalizatorul cu $d < 0,3$ mm, nu se mai observă aceste benzi. DECI PENTRU CALCINARE, CATALIZATORUL TREBUIE MĂCINAT LA DIMENSIUNI SUB 0,3 mm.
21. Mărunțirea catalizatorului sub 0,063 mm, nu este indicată, deoarece în urma atacului acid, soluția acidă conține ioni de cupru, ce impurifică soluția de sulfat de aluminiu.
22. Procesul de calcinare induce o reactivitate mai mare a particulelor catalizatorului față de acidul sulfuric, soluțiile obținute după atacul acid sunt limpezi, iar pe pereții vasului de reacție nu s-a mai semnalat prezența produșilor nămolosi de culoare neagră.
23. Analiza granulelor de cupru obținute după atacul acid asupra catalizatorului calcinat, arată că o măcinare a catalizatorului sub 0,3 mm este cea mai potrivită pentru a obține un produs uniform.
24. După calcinarea catalizatorului, următoarea etapă este tratarea acidă. Atacul acid este influențat de concentrația acidului sulfuric, de temperatură și de raportul masic acid sulfuric: catalizator și durata acestuia.
25. Deoarece în timpul răcirii soluțiilor acide, soluțiile obținute din acizii cu concentrațiile inițiale 25% și 30%, s-au transformat într-o masă solidă compactă, datorită solidificării cristalohidratului $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, concentrația soluției inițiale de acid sulfuric nu trebuie să depășească 20%. Concentrația optimă este a unei soluții de 20% acid sulfuric.
26. Pentru a nu impurifica granulele de cupru separate din soluțiile acide, cu impurități de natură mecanică sau ceramice, se recomandă ca separarea granulelor din soluțiile acide să se facă imediat după terminarea fazei de atac acid.
27. Densitatea soluțiilor acide obținute este dependentă de concentrația inițială a acidului sulfuric, constatându-se o foarte bună creștere liniară a densității cu concentrația procentuală a soluțiilor inițiale de acid sulfuric.
28. Concentrația în aluminiu a soluțiilor acide crește aproape liniar cu concentrația acidului sulfuric utilizat, granulația catalizatorului neavând o influență hotărâtoare asupra procesului de extracție a aluminiului.
29. S-a stabilit existența unei corelații liniare între densitatea și conținutul de aluminiu al soluțiilor acide.

30. Conținutul de cupru al soluției acide este foarte redus (sub 0,003 mg/ml) și nu depinde de concentrația acidului sulfuric utilizat.
31. Aciditatea liberă a soluțiilor acide crește aproape liniar cu concentrația inițială a acidului, fiind mai mică în raport cu aciditatea inițială datorită consumului acidului sulfuric în procesul de extracție a aluminiului din catalizator.
32. Conductivitatea soluțiilor crește cu concentrația soluțiilor inițiale, creșterea putând fi asociată cu creșterea acidității libere și a conținutului de aluminiu al soluțiilor, stabilindu-se o corelare liniară relativ bună între conductivitatea soluțiilor și suma concentrațiilor ionilor de aluminiu și a acidului sulfuric liber.
33. Densitatea soluțiilor acide obținute nu poate fi corelată cu temperatura la care se desfășoară atacul acid
34. Conținutul de aluminiu al soluțiilor acide crește cu temperatura, dar între 40 – 60°C creșterea este mai lentă decât pentru restul intervalelor de temperatură. Factorul de corelare liniară al dependenței $C_{Al} = f(t)$ având valorile $R = 0,964 - 0,977$, nu face posibilă utilizarea acestor curbe pentru determinarea grafică a conținutului de cupru al acestor soluții.
35. Sub temperatura de fierbere o granulație mai mică ($d < 0,3$ mm) favorizează o extracție mai bună a aluminiului.
36. Conținutul de cupru al soluțiilor acide atinge un maxim atunci când atacul acid are loc la 40°C
37. După inițierea procesului de fierbere, conținutul de cupru al soluțiilor scade rapid în timp, până la valori nedetectabile la reacția de culoare cu amoniac.
38. Deoarece la temperatura de fierbere conținutul de cupru atinge valori extrem de reduse, această temperatură este temperatura optimă la care are loc o separare avansată a cuprului de aluminiu.
39. Aciditatea liberă a soluțiilor acide scade cu creșterea temperaturii, procesul fiind mai lent între 40 – 60°C.
40. Conținutul de cupru și densitatea granulelor de cupru separate din soluțiile acide imediat după terminarea atacului acid crește neliniar cu temperatura la care are loc atacul. O granulație a catalizatorului sub 0,3 mm favorizează obținerea unor granule cu conținut ridicat de cupru.
41. Densitatea soluțiilor acide scade liniar cu creșterea raportului masic acid sulfuric 100% : catalizator, stabilindu-se prin regresie liniară parametrii

dependenței liniare $\rho = f(r)$. Coeficientul de corelare liniară este $R > 0,99$ indiferent de granulația catalizatorului.

42. Conținutul de aluminiu al soluțiilor acide scade neliniar cu creșterea raportului masic acid sulfuric 100% : catalizator, datorită creșterii volumului de acid sulfuric 20% necesar atacului acid al aceleași cantități de catalizator, pentru a atinge valoarea impusă a raportului masic. Cu creșterea raportului masic acid : catalizator se înregistrează o creștere aproximativ liniară a cantității de aluminiu (M_{Al}) extrase din catalizator. Coeficientul de corelare liniară pentru dependența $M_{Al} = f(r)$ este $R > 0,98$.
43. Conținutul de cupru al soluției acide este foarte redus (sub 0,003 mg/ml) și nu depinde de raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator.
44. Aciditatea liberă a soluțiilor acide crește neliniar cu raportul masic acid sulfuric 100% : catalizator, dar nu este influențată de granulația catalizatorului.
45. Conductivitatea soluțiilor acide crește neliniar cu raportul masic acid : catalizator, creșterea putând fi asociată cu aciditatea liberă. Corelarea liniară a conductivității cu aciditatea liberă este foarte bună, coeficientul de corelare liniară depășind valoarea de 0,99 indiferent de granulația catalizatorului.
46. S-a stabilit că raportul masic acid sulfuric:catalizator trebuie să fie mai mare de 2,28, întrucât la răcirea soluțiilor cu raport mai mic, cristalizează sulfatul de aluminiu ceea ce deranjează procesul.
47. Raportul masic acid : catalizator nu influențează nici conținutul de cupru al granulelor separate din soluția acidă și nici densitatea lor. Granulația catalizatorului influențează conținutul de cupru al granulelor, o granulație mai fină a catalizatorului ($d < 0,3$ mm) permițând obținerea unor granule cu conținut mai ridicat de cupru.
48. Durata procesului de atac acid nu are influență asupra caracteristicilor măsurate pentru soluțiile acide: densitate, conductivitate, conținut de aluminiu, conținut de cupru, aciditate liberă.
49. Durata procesului influențează conținutul de cupru al granulelor separate, el crescând cu durata procesului de atac acid. O durată a atacului acid de 30 minute este suficientă pentru a obține granule cu conținut ridicat de cupru.

50. Deoarece prin separarea la cald ($t > 85^{\circ} \text{C}$) se elimină o mare parte a suspensiilor mai greu decantabile, iar conținutul de cupru al granulelor se îmbunătățește cu 1 – 3 %, faza de separare a granulelor de cupru, trebuie să se facă imediat după terminarea atacului acid.
51. În vederea recuperării cuprului din catalizatorii uzați, după etapa de calcinare și atac acid are loc separarea și spălarea granulelor de cupru, în mai multe trepte, iar cantitatea de apă utilizată la o spălare este față de cantitatea inițială de catalizator în raportul $1,25 : 1 \div 3 : 1$. Numărul spălărilor crește cu micșorarea valorii raportului.
52. pH-ul apelor de spălare a granulelor de cupru, separate după decantarea soluției acide crește neliniar cu numărul spălărilor.
53. Conductivitatea, concentrația aluminiului și aciditatea liberă a apelor de spălare scade exponențial cu numărul de spălări.
54. Aciditatea liberă și concentrația aluminiului din apele de spălare, scad exponențial cu creșterea pH-ului.
55. S-a pus în evidență o dependență liniară între concentrația ionilor de aluminiu și conductivitatea apelor de spălare.
56. S-au caracterizat matematic dependențele exponențiale de mai sus, calculându-se valorile constantelor ce caracterizează aceste dependențe.
57. Un raport masic apă spălare : granule umede de cupru = 3, poate asigura, după 4 – 5 spălări, o calitate bună a acestora.
58. În apele de spălare se află 4,1 – 4,4 % din aluminiul extras din granule în urma atacului acid, iar în soluțiile acide decantate se află 95,6 – 95,9 %.
59. Spălarea se poate considera terminată când pH-ul apei de spălare atinge valoarea aprox. 6.
60. Apele de spălare, cu conținut mai ridicat de aluminiu și $\text{pH} < 1$, pot fi recirculate la faza de preparare a soluției de acid sulfuric 20% din acid concentrat.
61. Apele de spălare, cu conținut mai redus de aluminiu și $\text{pH} > 1$, pot fi reintroduse la primele spălări ale unei noi șarje de granule de cupru, separate prin decantare.
62. Dacă primele ape de spălare conțin impurități mecanice, prin decantare, soluția poate fi separată de impurități.
63. Prin spălarea granulelor umede, rezultate după decantare, datorită îndepărtării soluției acide, precum și a unei părți importante a impurităților mecanice, masa granulelor umede scade cu 18 – 27 %.
64. După spălare, conținutul de apă al granulelor de cupru este 47– 63 %.
65. Conținutul de cupru al granulelor uscate este 90 – 94 %.

66. Soluția acidă separată prin decantare reprezintă 90 – 93% masa finală a amestecului de reacție, iar granulele umede (de fapt granule umede la care se adaugă o parte din soluția acidă ce nu s-a putut decanta) reprezintă 7 – 10%.
67. Soluțiile acide separate prin decantare au un $\text{pH} = 0,18 - 0,31$, aciditate liberă datorată acidului sulfuric 0,86 – 1,25 M, o concentrație a ionilor de aluminiu de 18,8 – 23,9 mg/ml, ionii de cupru sunt nedetectabili la testul cu amoniac, iar densitatea lor este 1165 – 1197 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
68. Echivalentul în Al_2O_3 din soluțiile acide decantate reprezintă 37 – 47 % din masa catalizatorului din care s-au extras, iar masa granulelor uscate reprezintă 32 – 37 %.
69. Recircularea soluțiilor acide la faza de atac acid a unei noi cantități de catalizator calcinat permite neutralizarea acidității libere. Valoarea raportului optim volum soluție acidă : masă catalizator este 13,3 – 16,0. Granulele de cupru obținute în acest mod trebuie reintroduse la un nou atac cu acid sulfuric, în scopul creșterii conținutului lor de cupru.
70. S-a calculat și reprezentat grafic speciile în sistemul $\text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$, stabilindu-se domeniile de existență a diferitelor specii ale hidroxocomplecșilor aluminiului. La pH -ul soluțiilor la care aciditatea liberă s-a neutralizat prin recircularea soluțiilor acide, $\text{pH} = 2,5 - 2,7$, specia prezentă este $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.
71. S-a calculat și reprezentat grafic speciația în sistemul $\text{Al}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$, stabilindu-se domeniile de existență a diferitelor specii ale complecșilor aluminiului cu anionul sulfat. La concentrații mari ale anionului sulfat, specia complexă prezentă este $\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$.
72. Pentru a se obține produsul solid $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, două treimi din soluțiile obținute după neutralizare prin recirculare a soluțiilor acide, trebuie vaporizate. În aceste condiții, faza de neutralizare nu mai trebuie să se facă sub reflux.
73. Soluțiile obținute după al doilea ciclu de atac acid, au un conținut de 28 – 35 mg Al/ml, pentru un raport de masă catalizator uzat :volum soluție acidă recirculată de 5/100 – 6/100 și nu au aciditate liberă. Aceste soluții separate la cald (80 - 85°C) prin decantare, la răcire (0 °C) pot duce la obținerea unor cristale de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
74. Pe baza datelor experimentale s-a propus tehnologia de valorificare a catalizatorului uzat de la fabricarea anilinei sub forma unor produși utili: soluție de sulfat de aluminiu, sulfat de aluminiu cristalizat și cupru metalic.

75. Procesul tehnologic propus este cu ciclu închis – ecologic ce asigură pe de o parte valorificarea unui deșeu solid în produși utili, iar pe de altă parte asigură protecția mediului înconjurător.

7. BIBLIOGRAFIE

- [1] Malle, K.G., *Acta hydrochim. hydrobiol.* 20,4, (1992).
- [2] Strzelbicki, J; Schlosser, S, *Hydrometallurgy*, 23, 67, (1989).
- [3] Haias, L., Valorificarea metalelor din nămolurile rezultate la fabricile de acid sulfuric din sectorul metalurgic, I.A.M.N.-U.C.P.M.N., Baia Mare, (1983).
- [4] Haias, L., Cîndea, A, ș.a., Stabilirea tehnologiei de valorificare a nămolurilor stațiilor de epurare a apelor din industria galvanotehnică, I.A.M.N.-U.C.P.M.N., Baia Mare, (1983).
- [5] Coheci, V., Haias, L., Martin, Adriana, Cercetări privind valorificarea elementelor utile din soluții de electrolit epuizat și din apele de spălare de la electroliza cuprului. Simpozionul "Probleme actuale de protecție, tratării și epuizării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4-6 oct., vol III, 1984, p.129.
- [6] Haias, L., Faur, Gh., Valorificarea metalelor utile din soluțiile reziduale a secției de rafinare electrolitică a cuprului, I.A.M.N.-U.C.P.M.N., Baia Mare, (1983).
- [7] Culp, G., Wesner, G., Williams, R., Hughes, M.V.Jr., *Wastewater Reuse and Recycling Technology*, Noyes Data Corp, Park Ridge, N.J., 1, (1980).
- [8] Funke, J.W., *Water*, S.A., 1,31, (1975).
- [9] Englande, A.J., Reimers, R.S., *Water Reuse*, Middle brooks, E.J. Ed. Ann Arbor Science, 1982, p.783.
- [10] ****Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth edition, 1998, Electronic Release, p.186.
- [11] Reddy, GK., Rao, KSR., Rao, PK., *Catal. Lett.*, 59(2-4), 157, (1999).
- [12] Lamy-Pitara, E., N'Zemba, B., Barbier, J., Barbot, F., Miginiac, L., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 142(1), 39, (1999).
- [13] Brands, D.S., Poels, E.K., Blick, A., *Appl. Catal. A-Gen.*, 184(2), 279, (1999).
- [14] Kuroda, Y., Mori, T., Yoshikawa, Y., Kittaka, S., Kumashiro, R., Nagao, M., *PCCP Phys.Chem.*, 1(16), 3807, (1999).

- [15] Coheci, V., Haias, L., Martin, Adriana, Epurarea recuperativă și avansată a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, Simpozionul “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.”, Timișoara, 4-6 oct., vol IV. 1984, p.253.
- [16] Coheci, V., Haias, L., Martin, Adriana, Scarlat, V., Epurarea recuperativă a apelor reziduale din metalurgia neferoasă prin precipitare cu polisulfură de calciu., Bul. șt. și teh. al I.P. Timișoara, 28 (42), 1, (1983).
- [17] Brown, M.J., and Lester, J.N., Water res., 13, 817, (1979)
- [18] Coheci, V., Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicații la epurarea apelor reziduale industriale. Teză de doctorat, Timișoara, 1971.
- [19] Coheci, V., Martin, Adriana, Haias, L., Procedeu recuperativ de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, Simpozionul “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.”, Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, p.113.
- [20] Coheci, V., Haias, L., Martin, Adriana., Procedeu și instalație de preepurare recuperativă a apelor reziduale concentrate în cupru din metalurgia neferoasă., Simpozionul “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.”, Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, p.157.
- [21] Coheci, V., Haias, L., Martin, Adriana, Obținerea și caracterizarea coagulanților anorganici complecși din subprodusele deșeu a extracției, preparării și valorificării minereurilor neferoase și nemetalice, Simpozionul “Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R”., Timișoara, 4-6 oct., vol II, 1984, p.89.
- [22] Coheci, V., Haias, L., Iozsa, P., Varga, Alex., Comunicări tehnico-științifice, minereuri metalurgice, I.C.P.M.N., Baia Mare, vol XVIII, 1980, p.159.
- [23] Tashiro, A., Shigelz, Z., Hitoshi, M., Takee, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 52 (1), p.218, (1979).
- [24] Ripan, Raluca, Ceteanu, I., Chimia metalelor, Ed. did. și ped., București, vol.I, 1967, p. 223.
- [25] *** Brevet RFG, nr.1149173/1964.
- [26] Coheci, V., Ursoiu, I., Ursulescu, G., Anal. Univ., Timișoara, ser. chim 1, 85, (1992).
- [27] T.D., Ionescu, Gh., Tudorache, Al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, București, vol.I, 1970, 39.

- [28] Belsen, E., "Simpozion PUROLITE/VIROLITE", Victoria 1-2 iulie, 1998, p.21.
- [29] Ferreira, L.M., J.M.R. De Carvalho, Environ.Tech., 18(4), 433, (1997).
- [30] E.R.Els, L.Lorenzen, Aldrich, C., Minerals Eng., 10(10), 1177, (1997).
- [31] Roghavan, R., Bhatt, C.V., Hydrometallurgy, 50(2), 169, (1998).
- [32] Tau, H.K.S., Sep.Sci.& Techn., 33(8), 1089, (1998).
- [33] Ferreira, L.M., Loureiro, J.M., Rodriques, A.E., Sep.Sci.& Techn., 33(11), 1581, (1998).
- [34] Kabay, N., ş.a., Solvent Extraction & Ion Exchange, 16 (1), 75, (1998).
- [35] Denizli, A., Salih, B., Piskin, E., Reactive&Functional Polymer, 29(1), 11, (1996).
- [36] Coheci, V., L. Haias, Asupra unor aspecte ale aplicării filtrării apelor reziduale din metalurgia neferoasă., Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, p 165.
- [37] Coheci, V., Martin, Adriana, Haias, L., Procedeu recuperativ de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, p.113.
- [38] Țăranu, I., **Balcu, I.**, Mirică, N., Mirica, M.C., Ștefănuț, Mariana, Cojocariu, Loreley, Degradarea fenolului din ape reziduale prin oxidare electrochimică, Al IV-lea Simpozion Internațional Cercetarea Multidisciplinară Regională, Timișoara, 16- 18 nov., 2000, p.1261.
- [39] Ștefănuț, Mariana, **Balcu, I.**, Bronț, Nadia, Bordean, Luci, Posibilități neconvenționale de degradare a fenolilor din ape uzate, A XXVII- a Conferință Națională de Chimie, Călimănești - Căciulata 23-25 oct. 2002, p. 263.
- [40] Ștefănuț, Mariana, Țăranu, I., Coman, I., Cojocariu, Loreley **Balcu, I.**, Eliminarea unor poluanți organici din ape uzate prin metode combinate: membrane lichide și procedee electrochimice Al XXVI-lea Simpozion Național de Chimie, Călimănești – Căciulata , 4-6 oct. 2000, p .462.

- [41] Coman, I., Șora, I., Nicoară, D., Diaconescu, Iris, **Balcu, I.**, Andrei, Adriana, Mirica, M., Utilizarea câmpului ultrasonic la epurarea recuperativă a soluțiilor diluate și uzate. Anal. Univ. din Oradea, ISSN 1224–7626, 133, (2000).
- [42] Coman, I., Coman, Carmen, **Balcu, I.** Diaconescu, Iris, Mirica, N., Obținerea granulometrică a pulberilor metalice în câmp ultrasonic, A XXII-a Ses. Naț. de Com. Șt., Căciulata - Vâlcea 8 –10 oct., 1996, p. 43.
- [43] Mirica, N., Șora, I., Coman, I., **Balcu, I.**, Nicoară, D., Influența vibrației asupra electrodepunerii cuprului din soluții diluate, A XXII-a Sesiune Națională de Comunicări Științifice, Căciulata - Vâlcea 8 -10 octombrie, 1996, p. 48.
- [44] Ionescu, T.D., Schimbul ionic în chimia și tehnologia alimentară, Ed.Tehnică, București, 1966, p.51.
- [45] Oniciu, L, Jitaru, M, Bocea, G., "Elecrocataliza", Ed. Științifică, București, 1991, p. 64.
- [46] Nenițescu, D.C., Ioan, V.; "Manualul Inginerului Chimist", vol.I, Ed. Tehnică, București, 1952, p.85.
- [47] Milazzo, G., Caroli, S., Tables of standard electrode potentials, John Wiley & Sons, 1978, p.108.
- [48] Lurie, Z.Z., Îndreptar de chimie analitică, Editura Tehnică, București, 1970, p.65.
- [49] Smith, N. O., Walsh, P. N., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2054, (1954).
- [50] Henry, J. L., King, G. B., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1282, (1950).
- [51] Gmelin, System No. 35 "Aluminium", part. B, (1973).
- [52] Lange, N.A., Handbook of Chemistry, 10th edition, McGraw Hill, New York, 1961, p.38.
- [53] Siedell, A., Link, W.F., Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th edition, vol. 1, Van Nostrand, Princeton, N.J. 1958, p.28.
- [54] D'Ans-Lax, Taschenbuch fur Chemiker und Phzsiker, 3rd edition, , Sprenger Verlag, Berlin, vol. 1, 1967.
- [55] Barret, P., Thiard, R., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 260, 2823, (1965).
- [56] Papazian, H. A., Pizzolato, P. J., Orrell, R. R., *Thermochim. Acta*, 4, 97, (1972).

- [57] Kretschmar, H., Aluminium (Düsseldorf), 39 (1963) 624; US 2951743, (1957).
- [58] Gee, E. A., Cunningham, W. K., Heindl, R. A., Ind. Eng. Chem. 39,1178, (1967).
- [59] *** Jui-Hsiung Tsai, US 3574537, (1977).
- [60] Campbell, I. R., Cass, J. S., Cholak, J., Kehoe, R. A., Aluminum in the Environment of Man, Arch. Ind. Hlth. 15, 359, (1957).
- [61] Sorenson, J. R. J., Campbell, I. R., Tepper, L. B., Lingg, R. D., "Aluminum in the Environment and Human Health," Environ. Health Perspect. 8, 3, (1974).
- [62] Krueger, G. L., Morris, T. K., Suskind, R. R., Widner, E. M., "The Health Effects of Aluminum Compounds in Mammals," CRC Critical Reviews in Toxicology, 15, (1984).
- [63] *** Hygienic Guide "Aluminum and Aluminum Oxide," Amer. Ind. Hyg. Ass. revised (1978).
- [64] Huepke, W., "Die Spurenstoffe," Muench. Med. Wochenschr. 92 351, (1950).
- [65] "Report of the Task Group on Reference Man", International Commission on Radiation Protection, ICRP Publication No. 23, Pergamon Press, Oxford, 1975, p.18.
- [66] Kopeloff, L., Barrera, S., Kopeloff, N., "Recurrent Convulsive Seizures in Animals Produced by Immunologic and Chemical Means," Am. J. Psych. 98, 881, (1942).
- [67] Wisniewski, H. M., Terry, R. D., Pena, C., Streicher, E., Experimental Production of Neurofibrillary Degeneration, J. Neuropath. Exp. Neurol, 24, 1965, p.139.
- [68] Klatzo, I., Wisniewski, H. M., Streicher, E., Experimental Production of Neurofibrillary Degeneration: 1. Light Microscopic Observations, J. Neuropath. Exp. Neurol. 24, p.187, (1965).
- [69] Crapper, D. R., Dalton, A. J., Alterations in Short-Term Retention, Conditioned Avoidance Response Acquisition and Motivation Following Aluminum Induced Neurofibrillary Degeneration, Physiol. and Behav. 10, 925, (1973).

- [70] Crapper, D. R., Krishnan, S. S., Quittkat, S., Aluminum, Neurofibrillary Degeneration and Alzheimer's Disease, *Brain*, 99, 67, (1976).
- [71] Trapp, G. A., Miner, G. D., Zimmerman, R. L., Mastri, A. R., Aluminum Levels in Brain in Alzheimer's Disease, *Biol. Psych*, 13, 709, (1978).
- [72] Markesbery, W. R., Ehmann, W. D., Hossain, T. I. M, Alauddin, M., Instrumental Neutron Activation Analysis of Brain Aluminum in Alzheimer Disease and Aging, *Ann. Neurol.* 10, 511, (1981) .
- [73] Cooper, G. P., Krueger, G. L., Widner, E. M., Neurotoxicity of Aluminum, University of Cincinnati, Cincinnati, 1981, p. 27.
- [74] Alfrey, A.C., *Life Chem. Rep.*, 11, 197, (1994).
- [75] Alfrey, A.C., LeGendre, G.R., Kaehn, W.D., *Engl. J. Med.*, 296, 184, (1976).
- [76] Drucke, T.B., *Life Chem. Rep.*, 11, 231, (1994).
- [77] Bonucci, E., Ballanti, P., Berni, S., Della Roca, C., *Life Chem. Rep.*, 11, 225, (1994).
- [78] Kiss, T., Yatta, P., Corain, B., *Coord. Chem. Rev.*, 149, 329, (1996).
- [79] Liteanu, C., și Hopârtean, E., *Chimie analitică cantitativă - Volumetria*, Ed. Did. și Ped. București, 1972, p.86.
- [80] Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta.*, 47(7), 1801, (1964).
- [81] Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw Hill Book Comp., 1985, p.97.
- [82] Baetale, L., Bengsch, E., *J. Chromatogr.*, 8, 265, (1962).
- [83] Amsheeva, A.A., *Zh. Anal. Khim.*, 33(6), 1054, (1978).
- [84] Kornev, V. I., Astahov, K. V., și Rîbina, V.I., *Zh.Fiz.Khim*, 44(5), 1311, (1970).
- [85] Shapnik, M.S., Gilmanova, A.N., Petrova, T.P. și Gubaidullin, F.F., *Zh. Neorg. Khim*, 20(8), 2148, (1975).
- [86] Karadakov, B., Nenova, P., și Ivanova, Kh., *God Vissh. Khim. Tekhnol. Inst. Sofia*, 25(4), 115, (1978).

- [87] Salnikov, I.Y. , și Boos, G.A., Zh. Neorg. Khim, 31(9), 2471, (1986).
- [88] Sawyer, D.T., și Tackett, J.E., J.Amer. Chem.Soc., 85(16), 2390, (1963).
- [89] Anderegg, G., Helv. Chim. Acta, 47(7), 1801, (1964).
- [90] **Balcu, I.**, Mateescu, C., Stefanuț, Mariana, Bronț, Nadia
Caracterizarea catalizatorului epuizat rezultat la reducerea nitro-benzenului la anilină, New Trends in Chemistry Reseach; ISBN 973 – 9 9452 –9 –5, Edit.Aprileprint, 14-15 nov. 2002, p. 226.
- [91] Medeleanu, M., Milea, M., Metode spectroscopice în chimia organică, Univ.Politehnica Timișoara, 1998, p.73.
- [92] Silverstein, R.M., Clayton Bassler, G., Morrell, Terence C., Spectrometrie Identification of Organic Compounds, 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc. 1995, p. 56.
- [93] Avram, Margareta, Mateescu, Gh. D., Spectroscopia în infraroșu- Aplicație în Chimia Organică, Ed.Tehnică, București, 1966, p.78.
- [94] **Balcu, I.**, Mateescu, C., Cojocariu, Loreley, Studiul procesului de recuperare a cuprului și aluminiului din catalizatori uzați Al IV-lea Simpozion Internațional al Asociației pt.Cercetare Multidisciplinară din Zona de Vest a României, Timișoara, 2002, p 21.(sub tipar)
- [95] Pavlov, K. F, .ș.a., Procese și aparate în ingineria chimică, Ed. Tehn., București, 1981, p.116.
- [96] Pincovschi, E., Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. Tehn., București, 1967, p.86.
- [97] Calistru, C., Leonte, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Did. și Ped., București,1972, p.135.
- [98] **Balcu, I.**, Gropșian, Z., Mateescu, C., Pandurescu, Carmen Cercetări privind recuperarea aluminiului din soluții acide, rezultate în urma atacului acid a catalizatorilor uzați, Al IV-lea Simpozion Internațional al Asociației pt. Cercetare Multidisciplinară din Zona de Vest a României, Timișoara, 2002, p21. .(sub tipar)
- [99] Ridley, M.K., Wesolowski, D.J., Palmer, D.A., Ketler, R.M., Geochim. Cosmochim. Acta, ,63(3-4), 459, (1999).
- [100] Pribil, R., Complexonii în chimia analitică, Ed.Tehn., București,1961, p. 62.

- [101] Nordin, J., Persson, P., Nordin, A., Sjoberg, S., Langmuir, 14(13), 3655, (1998).
- [102] Jorgensen, C.K., Inorganic Complexes, Acad. Press. London, NY, 1963, p.47.
- [103] **Balcu, I.**, Mateescu, C., Cojocariu, Loreley, Mirică, M., Bronț, Nadia, Recuperarea cuprului și aluminiului din catalizatori uzați, A XXVII-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești – Căciulata, 23-25 oct.2002, pag. 147. (sub tipar)