

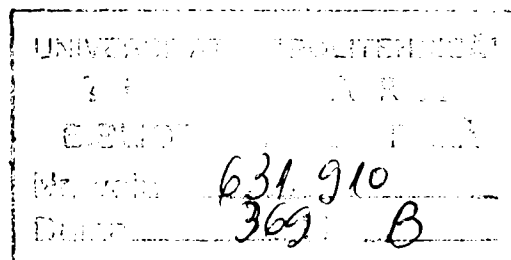
**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ**  
**ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**chim. RADOVEȚ RADU**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL**  
**VALORIFICĂRII ZEOLIȚILOR NATURALI**  
**INDIGENI CU APLICAȚII ÎN INDUSTRIA**  
**ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA



**Conducător științific,**  
**Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA**  
**2001**

## INTRODUCERE

Viața contemporană este frământată de aprinse controverse, încercări de coordonare, eșecuri dar și realizări remarcabile în domeniul exploatării resurselor naturale. Toate acestea reflectă faptul că biosfera devine un rezervor de bunuri din ce în ce mai limitat față de nevoile omenirii. Prin urmare, raționalizarea și respectarea proceselor naturale de regenerare a resurselor mediului se impune ca principiu vital.

Apa este elementul fundamental și esențial pentru existența umană. Tezaurul de apă al globului pământesc va fi considerat ca o resursă comună a întregii omeniri, care se va utiliza în circuit închis.

Problema majoră care se impune este evitarea poluării mediului și limitarea efectelor ei. Acțiunile de prevenire a poluării apelor și de combatere a efectelor poluării se impun a fi coordonate în toate țările, pe baza unei legislații menită să protejeze resursele de apă ale țărilor respective.

Apele de suprafață constituie principala sursă pentru obținerea apei potabile, dar în ele sunt deversate majoritatea apelor reziduale. Apa de suprafață nu trebuie să conțină poluanți care dăunează sănătății și care nu pot fi eliminați în stațiile de potabilizare a apei.

În apele de suprafață, îndeosebi în ultimele decenii, ca urmare a dezvoltării industriei și a diversificării gamei de produse, sunt prezenți numeroși poluanți, dintre care metalele grele ocupă un rol semnificativ. Metalele grele prezintă acțiune toxică asupra organismelor acvatice și de inhibare a procesului de autoepurare a apelor. Introducerea apelor reziduale cu metale grele în instalațiile biologice de purificare poate compromite randamentul acestora datorită distrugerii microorganismelor.

Una din principalele surse de ape reziduale cu conținut de metale grele o constituie secțiile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață ale metalelor feroase și neferoase.

Operațiunile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață sunt precedate de degresare și decapare. Atât după decapare, cât și după acoperiri metalice, piesele sunt spălate.

Gradul de impurificare a apelor uzate provenite de la secțiile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață variază de la o secție la alta, în funcție de tipul tratamentului și îndeosebi de modul de spălare adoptat.

O altă categorie de ape impurificate cu ioni ai metalelor grele sunt apele provenite din procesele de extragere și preparare a minereurilor.

Conținutul impurificatorilor din apele de mină (metale grele, grad ridicat de aciditate sau alcalinitate) este corectat prin tratare chimică, până la capacitatea de autoepurare adusă pentru condițiile locale.

În comparație cu apele de mină, cele provenite din instalațiile de preparare a minereurilor produc într-o măsură mai mare degradarea emisarilor, datorită volumului mai mare, cât și complexității impurificatorilor prezenți (metale grele, substanțe organice, ioni cianură sub formă de cianuri simple sau complexe etc.).

Pentru epurarea apelor reziduale industriale se utilizează procese tehnologice adecvate naturii poluanților și caracteristicilor apelor reziduale. În faza de epurare avansată a apelor reziduale, schimbul ionic s-a impus ca proces tehnologic specific. Pe lângă faptul că schimbul ionic permite epurarea avansată a apelor reziduale, în procesul de regenerare, ionii metalelor grele pot fi reținuți sub forma unor produse utile.

Alături de schimbătorii de ioni sintetici, ce se caracterizează prin valori ridicate ale capacității de schimb ionic și posibilității de regenerare fără alterarea capacității de schimb, în ultimul timp, se acordă o atenție sporită zeoliților naturali, ce prezintă avantajele unei largi răspândiri, fiind în același timp și foarte ieftini. Prin natura structurii cristaline rigide, ei posedă proprietăți de schimb ionic și de adsorbție, ce pot fi ameliorate sensibil prin tehnici de activare chimică.

Utilizarea zeoliților naturali cu capacitate de schimb ionic sensibil îmbunătățită prin activare chimică, în procesele de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele, constituie o metodă eficientă și de perspectivă. Zeoliții epuizați pot fi utilizați în alte scopuri fără a produce poluarea mediului.

Cercetările care fac obiectul prezentei teze de doctorat urmăresc elaborarea unor tehnologii nepoluante, ce rezolvă două probleme majore: utilizarea zeoliților naturali în procese de epurare avansată a apelor și creșterea calității fertilizante a unor îngrășăminte minerale, prin aportul de microelemente, adus odată cu valorificarea zeolitului epuizat.

Având în vedere gravele probleme de poluare cu care ne confruntăm și problemele pe care le ridică deșeurile industriale, ținând cont de abundența zeoliților naturali, cât și de insuficiența lor valorificare, considerăm că cercetările întreprinse se ancorează în sistemele de control prin care societatea are obligația de a interveni în menținerea echilibrului om - mediu: conceptul de dezvoltare durabilă, instrumentele de intervenție asupra fenomenului de poluare industrială, managementul protecției mediului, gestiunea resurselor naturale și rezidurilor.

## **PARTEA I**

# **ZEOLIȚI NATURALI ȘI ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE**

## CAPITOLUL I

### CONSIDERAȚII ASUPRA ZEOLIȚILOR NATURALI

#### 1. Generalități [1, 2]

Zeoliții naturali fac parte din familia aluminosilicaților care se caracterizează prin rigiditatea structurii și prin existența de cavități interioare și de canale, care pot fi ocupate de molecule, cum sunt moleculele de apă, fără modificarea dimensiunilor cristalelor. Apa zeolitică poate fi eliminată progresiv, fără distrugerea rețelei zeolitice.

Zeoliții naturali sunt minerale cristaline, care se găsesc în compoziția rocilor vulcanice și sedimentare, fiind rezultatul unor procese endogene sau exogene.

În geneza zeoliților naturali intervin: activitatea vulcanică cu asigurarea materialului de bază-sticla vulcanică; hidratarea-factor esențial pentru desfășurarea reacțiilor chimice; pH-ul soluției și prezența acidului silicic și a aluminei hidratate; factorii fizici-presiune și temperatură.

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini hidratați ai elementelor din grupa I și II, în special Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, care se caracterizează prin capacitatea de a-și pierde sau câștiga reversibil apa și de a-și schimba cationii constituenți fără modificări majore ale structurii.

În structurile zeolitice, o parte din siliciul tetravalent este substituit de aluminiu trivalent, dând naștere unei deficiențe de sarcină pozitivă, care este echilibrată de prezența cationilor mono - și bivalenți.

Cationii de compensație sunt slab legați și pot fi înlocuiți cu cationi din soluție, conferind zeoliților proprietatea de schimb ionic.

Complexitatea proprietăților zeoliților a determinat exprimarea a numeroase puncte de vedere cu privire la definirea acestora. Astfel, după Smith și Rabo [3], zeolitul

este un aluminosilicat cu un aranjament structural incluzând cavități ocupate de ioni și molecule de apă, cu o considerabilă libertate de mișcare, permițând schimbul ionic și deshidratarea reversibilă.

După Wells zeoliții constau din aranjamente de  $(\text{Si,Al})_n\text{O}_{2n}$ , în care atomii de aluminiu conferă ansamblului o încărcare negativă, compensată prin ioni pozitivi din cavități. Liebau [4] definește zeoliții ca fiind aluminosilicați ce conțin canale sau cavități poliedrice mari, interconectate prin ferestre care permit difuzia ușoară a speciilor poliatomice prin cristal.

Reunirea într-un singur produs a unor remarcabile proprietăți adsorbante și catalitice, la care se adaugă posibilitatea de a controla și modifica aceste proprietăți prin schimb ionic fac din zeoliți produse ce răspund la o gamă largă de utilizări [5].

Din zeoliții naturali descoperiți cea mai largă utilizare o au mordenitul, chabazitul, erionitul, clinoptilolitul.

## 2. Structura zeoliților

Principalele caracteristici structurale și chimice ale zeoliților sunt [6]:

- topologia și compoziția;
- cavități interioare și canale;
- proprietăți de schimb cationic;
- proprietăți fizice (mărimea particulelor);
- stabilitatea structurală în condiții deosebite;
- defecte structurale.

Topologia se referă la structura geometrică spațială a zeoliților. Zeoliții sunt aluminosilicați a căror structură este constituită dintr-o rețea tridimensională de tetraedre de bază  $[\text{TO}_4]$ , unite prin intermediul atomilor de oxigen. Elementul T aflat în centrul tetraedrului, este în principal  $\text{Si}^{4+}$  sau  $\text{Al}^{3+}$ , fiind posibilă și substituția izomorfă cu  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  sau  $\text{Cr}^{3+}$ . Coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T (Si sau Al) este reprezentată în figura 1 [1].

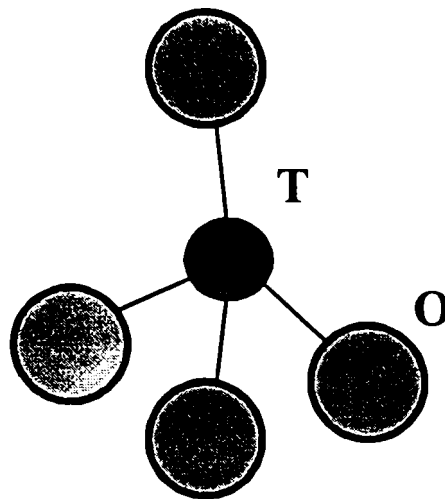
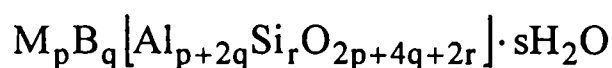


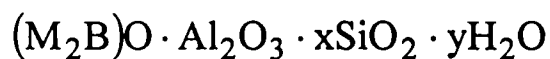
Figura 1. Reprezentarea tetraedrului fundamental din structura zeoliților  $[TO_4]$ .

Ca rezultat al unirii tetraedrelor prin vârfuri, fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine (oxigeni de legătură), cu excepția celor aflați la nivelul suprafeței exterioare a cristalului, care sunt legați de protoni; raportul atomilor  $O/(Si + Al) = 2$ .

Fiecare tetraedru  $[SiO_4]$  este neutru, iar tetraedrul  $[AlO_4]$  conține o sarcină negativă excedentară compensată în mod obișnuit de cationii mono (M) sau bivalenți (B):  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . Formula generală ideală a unui zeolit se poate scrie astfel [1]:



Sau, sub formă oxidică:



în care valorile  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$  reprezintă numărul de ioni corespunzători și de molecule de apă, iar  $x$  și  $y$  reprezintă rapoartele molare față de  $Al_2O_3$ .



Compoziția scheletului zeolitic rezultat din întrepătrunderea tetraedrelor  $[TO_4]$ , determină încărcarea electrică a acestuia și influențează stabilitatea structurală.

Conform regulii empirice Löwenstein nu pot exista două tetraedre  $[AlO_4]$  vecine, asocierea fiind permisă între două tetraedre  $[SiO_4]$  sau între un tetraedru  $[SiO_4]$  și unul  $[AlO_4]$ . Substituția maximă a  $Si^{4+}$  cu  $Al^{3+}$  este de 1 : 1. Zeoliții bogăți în siliciu, cum este mordenitul, sunt mai stabili la temperatură ridicată și în mediu acid.

Cercetarea structurii zeoliților naturali a dus la identificarea mai multor grupe structurale. Apartenența zeoliților la una din aceste grupe este justificată de existența unei unități de structură comună, numită “unitate structurală de construcție”. În fiecare grupă, zeoliții conțin o unitate de structură, constituită dintr-un aranjament special de tetraedre  $[SiO_4]$  și  $[AlO_4]$ , pe care Meier, o denumește unitate structurală de construcție a rețelei.

În aceste unități structurale cationii mici,  $Si^{4+}$  și  $Al^{3+}$ , ocupă centrele tetraedrelor. Se obțin astfel poligoane și poliedre simple, care constituie unitatea secundară de construcție a rețelelor zeolitice.

Prin unirea tridimensională a unităților secundare se formează, la majoritatea zeoliților, cavități poliedrice, având forme și dimensiuni anumite, ocupate în condiții normale de apă și cationi.

Cavitățile zeoliților comunică între ele în una, două sau trei direcții, iar după deshidratare, formează un sistem de canale mono-, bi- și tridimensionale. Ferestrele de acces sunt în mod obișnuit inele de 6, 8, 10 și 12 atomi de oxigen, ce provin de la un număr identic de tetraedre  $[TO_4]$  [1].

Diametrul liber al ferestrelor inelare corespunde distanței interatomice dintre doi atomi de oxigen diametral opuși. Diametrul efectiv al ferestrelor este influențat de temperatură, datorită vibrației termice a atomilor de oxigen. Astfel, diametrul efectiv va crește cu creșterea temperaturii și invers. Odată cu creșterea temperaturii are loc deshidratarea, fenomen însoțit în unele cazuri de o deformare a planului ferestrei, cât și de o modificare a poziției cationilor în rețeaua de aluminosilicat [7]. Creșterea diametrului ferestrelor de acces, ca urmare a creșterii temperaturii, este de circa 0,15 Å.

Volumul cavităților exterioare și al canalelor este determinat în primul rând de geometria zeolitului și în al doilea rând de prezența celorlalte specii din zeolit (apă, cationi etc).

Clinoptilolitul din punct de vedere morfologic face parte din grupa zeoliților laminari, are rețeaua alcătuită din straturi de tetraedre, iar unitatea structurală de construcție o constituie unitatea  $T_{10}O_{20}$ , fiecare tetraedru aparținând uneia din aceste unități cu care formează inele de 4 și 5 atomi de oxigen (figura 2).

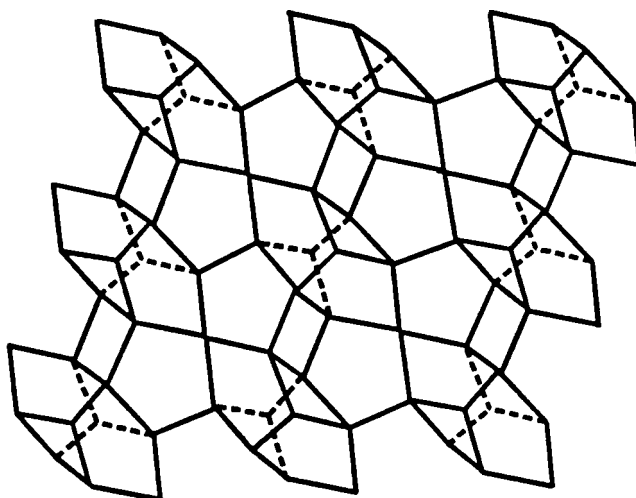


Figura 2. Aranjarea unităților ( $T_{10}O_{20}$ ) în rețeaua clinoptilolitului.

În tabelul 1 [1] sunt prezentate câteva din caracteristicile structurale și chimice ale unor zeoliți naturali.

Proprietățile de schimb cationic, selectivitatea cationică și capacitatea de schimb, sunt controlate de structura zeolitului (compoziție, poziția cationilor în rețea).

Tabelul 1. Tipuri de zeoliți și caracteristicile lor.

Grupa	Zeolitul	Compoziția celulei elementare ideale	Densitatea rețelei, g/cm <sup>3</sup>	Volumul liber, cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Mărimea porului Å
1	Analcim	Na <sub>16</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>32</sub> ]·16H <sub>2</sub> O	1,85	0,18	2,6
2	Erionit	(Ca,Mg,K <sub>2</sub> ,Na <sub>2</sub> ) <sub>4,5</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> ]·27H <sub>2</sub> O	1,51	0,35	3,6x5,2
4	Chabazit	Ca <sub>2</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ]·13H <sub>2</sub> O	1,45	0,47	3,7x4,2
	Gmelinit	Na <sub>8</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,46	0,44	3,7x3,9 7,0
6	Mordenit	Na <sub>8</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,70	0,28	6,7x7,0 2,9x5,7
5	Natrolit	Na <sub>16</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> ]·16H <sub>2</sub> O	1,76	0,23	2,6x3,9
7	Heulandit	Ca <sub>4</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,69	0,39	4,0x5,5 4,0x7,2
	Clinoptilolit	Na <sub>6</sub> [(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> ]·24H <sub>2</sub> O	1,71	0,34	

### 3. Proprietățile zeoliților naturali

#### a. Stabilitatea zeoliților [1]

Utilizarea zeoliților necesită o siguranță în exploatare, în sensul menținerii structurii și proprietăților acestora în timpul exploatării și regenerării. Stabilitatea zeoliților cuprinde mai multe aspecte: stabilitatea în mediu acid, stabilitate mecanică, stabilitate funcțională, stabilitate termică.

##### - Stabilitatea în mediu acid [1]

Una din cele mai importante proprietăți ale zeoliților este stabilitatea în mediu acid. Din punct de vedere al stabilității în mediu acid se deosebesc mai multe tipuri:

- Zeoliți rezistenți în mediu acid, care prin schimbul ionic în soluția acidă se transformă în forma H-zeolit, fără o schimbare esențială a structurii (mordenit, clinoptilolit, erionit, heulandit, ferierit);
- Zeoliți care prezintă o rezistență slabă în mediu acid; pot fi trecuți în forma acidă, printr-o metodă indirectă de schimb ionic, care implică, în cele mai frecvente cazuri, forma  $\text{NH}_4^+$ , prin descompunerea căreia rezultă forma H-zeolit (faujasitul, chabazitul);
- Zeoliți instabili în mediu acid, care trecând în forma H-zeolit nu-și păstrează structura cristalină, degradându-se în contact cu acest mediu.

Cercetările întreprinse au scos în evidență natura complexă a interacțiunilor acid-zeolit, care cuprinde o arie largă ce are ca limite, pe de o parte, obținerea formei acide a zeolitului, iar pe de altă parte, distrugerea rețelei cristaline. Obținerea formei acide a zeolitului este însoțită de un grad mai mare sau mai mic de extracție a aluminiului, fapt ce depinde de o varietate de factori: tipul acidului utilizat, timpul de tratare, temperatura. Extracția aluminiului conduce la micșorarea numărului de locuri cationice, rezultând produși cu proprietăți modificate.

### - Stabilitatea termică [1]

Temperatura influențează structura și proprietățile zeoliților naturali. Creșterea temperaturii peste o anumită limită, determină apariția de noi faze și distrugerea în final, a structurii cristaline.

Prăbușirea termică a structurii cristaline zeolitice reprezintă un proces de degradare termică dependent, nu numai de temperatură, ci și de timp, de viteza de încălzire, de prezența vaporilor de apă, de mărimea particulelor. La temperatura la care are loc prăbușirea rețelei cristaline, suprafața specifică se micșorează.

Există o interdependență bine definită între stabilitatea termică a zeoliților și raportul Si/Al. Stabilitatea termică se mărește cu creșterea conținutului în siliciu.

De asemenea, stabilitatea termică se mărește cu creșterea mărimii cationilor, datorită abilității relative a acestora de a umple golurile din cristal, formate în urma deshidratării, respectiv datorită interacțiunii specifice între cation și zeolit, care conduce la o distorsiune a rețelei cristaline, funcție de gradul de schimb.

Procesul deshidratării poate determina schimbări structurale funcție de tipul de zeolit natural.

### - Stabilitatea mecanică [1]

Stabilitatea mecanică se asociază cu capacitatea particulelor microcristaline de a-și păstra structura cristalină în cursul operațiilor mecanice de măcinare.

Structura particulelor microcristaline zeolitice poate fi prejudiciată printr-un tratament mecanic intens. Particulele cristaline de zeolit pot fi distruse prin operații mecanice de măcinare, în moara cu bile, când datorită localizării căldurii de frecțiune, pulberea microcristalină devine complet amorfă după 10 ore de măcinare.

## – Stabilitatea funcțională [1]

Stabilitatea funcțională se referă la multiplele funcții pe care le au zeoliții în cadrul utilizării clasice: adsorbție selectivă, schimb ionic etc. și depinde de durata utilizării, iar factorii care o determină, adesea interferă.

Proprietățile de adsorbție selectivă sunt dependente de natura și cantitatea de ioni schimbată. Mărimea efectivă a porilor este dependentă de localizarea ionilor în structura internă a zeoliților. Abilitatea selectivă a zeoliților suferă odată cu distrugerea rețelei cristaline, prin depășirea stabilității termice sau printr-un atac acid până la prăbușirea structurii cristaline.

Stabilitatea zeoliților la acțiunea vaporilor de apă, la temperatură și presiune ridicată, se numește stabilitate hidrotermă. Transformările ce au loc în urma acțiunii vaporilor de apă la temperatură și presiune ridicată sunt, în general, dependente de timp și implică, atât transformări structurale, cât și funcționale.

În decursul utilizărilor industriale, în multe cazuri, după activare, prin deshidratare în aer la 350 – 450°C, zeoliții sunt supuși încălzirii până la temperatura de regim. O conducere neadecvată a procesului poate duce la distrugerea cristalinității.

### **b. Capacitatea de adsorbție – desorbție**

Zeoliții deshidratați pot adsorbi molecule, diferite de ale apei, cu condiția ca dimensiunea moleculelor să permită accesul acestora în canale și cavități.

Diametrul porilor, fiind o constantă caracteristică fiecărui tip de zeolit, acesta va permite, dintr-un amestec de gaze sau lichide, trecerea moleculelor a căror diametre sunt comparabile cu diametrul ferestrelor de acces în canale și cavități.

Capacitatea de adsorbție a zeoliților este dependentă de o serie de factori: volumul golurilor, selectivitatea geometrică, selectivitatea energetică etc. Selectivitatea geometrică este dependentă de dimensiunea golurilor, de natura cationilor de compensație, de mărimea și forma moleculelor adsorbite. Selectivitatea energetică

presupune interacțiunea moleculelor adsorbite cu zeolitul; moleculele polare sau puternic polarizabile în câmp electric sunt adsorbite preferențial.

### c. Capacitatea de schimb ionic

Capacitatea de schimb ionic a zeoliților depinde de o serie de factori [1]:

- *natura cationului*: prin dimensiune, sarcină electrică, stare hidratată sau anhidră;
- *structura internă a zeolitului*: prin unitățile structurale secundare, forma și dimensiunile cavităților, precum și prin tipul de canale formate: mono-, di-, sau tridimensionale, închise sau deschise;
- concentrația cationului în soluția de schimb;
- temperatura la care se realizează schimbul;
- natura anionului asociat cationului de schimb;
- pH-ul soluției de schimb;
- selectivitatea;
- natura solventului: soluție apoasă, solvenți organici sau amestecul lor.

În cazul zeoliților, selectivitatea cationilor nu urmează legile convenționale ale schimbului ionic, caracteristice altor schimbători de ioni anorganici sau organici. De aici, necesitatea de a se cunoaște comportarea la schimb ionic a fiecărui zeolit pentru fiecare cation metalic sau organic.

Excesul de sarcină negativă din rețeaua zeolitică este compensat de cationi. În cavitățile și canalele deschise ale zeoliților, conținând molecule de apă, cationii au o mare mobilitate, fiind disponibili schimbului ionic cu alți cationi, aflați în soluție. Capacitatea de schimb ionic este în mod obișnuit dependentă de gradul de substituție al siliciului cu aluminiul, fiind cu atât mai mare, cu cât gradul de substituție este mai ridicat [2]. Cu cât gradul de substituție este mai avansat, cu atât deficiența de sarcină este mai mare, iar numărul de cationi necesari pentru neutralizare crește [8].

Faptul că unele specii cationice pot ocupa poziții structurale parțial sau total inaccesibile sau sunt localizate prin atracție electrostatică, iar altele sunt libere, distribuite la întâmplare în canale și cavități, determină ca schimbul ionic să fie parțial sau total.

Sferele de hidratare ale ionilor cu intensitate mare de câmp, împiedică apropierea acestor ioni de lăcașul cu sarcini din rețea, astfel că ionii cu intensitate mică de câmp sunt reținuți preferențial.

Capacitatea de schimb depinde de temperatură. Pentru unii cationi ea crește cu mărirea temperaturii. Capacitatea de schimb scade odată cu micșorarea pH-ului soluției. Zeoliții prezintă o selectivitate bine definită față de cationi (tabelul 2) [2].

**Tabelul 2.** Serii de selectivitate ionică a unor zeoliți [2].

Tipul zeolitului	Seria de selectivitate ionică
Chabazit	$Cs^+ > K^+ > Ag^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ = Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$
Clinoptilolit	$Ca^{2+} > K^+ > Sr^{2+} = Ba^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Li^+$
Clinoptilolit	$Na^+ > Li^+$ $Cs^+ > NH_4^+ > Na^+$
Clinoptilolit	$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Sn^{2+} > Li^+$ $Pb^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+} \sim Zn^{2+} \sim Cu^{2+} > Na^+$
Clinoptilolit	$Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$
Clinoptilolit	$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ ; $Pb^{2+} \cong Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$

Cationii aflați în fruntea seriei pot înlocui pe cei aflați după ei până la realizarea unui echilibru între cele două faze: rețeaua zeolitului și soluția ionilor dislocați. De exemplu, în cazul clinoptilolitului, cationii de cesiu pot înlocui pe cei de sodiu din rețea, în proporție de 84%, iar mordenitul schimbă 60% din cationii de sodiu cu cei de stronțiu și cesiu din soluție [2].



#### 4. Activarea zeoliților naturali [1, 2]

Activarea zeoliților naturali are în vedere procedeele de modificare a proprietăților fizico-chimice și structurale, îmbunătățirea, respectiv punerea în valoare a unor proprietăți naturale a lor, importante pentru anumite aplicații practice. Pentru majoritatea aplicațiilor care exploatează proprietățile adsorbante ale zeoliților nu este suficientă alegerea unei varietăți adecvate, ci se impune ca materialul brut să fie prelucrat la un sortiment granulometric potrivit scopului, după care se procedează la activarea proprietăților adsorbante, fie prin îndepărtarea apei zeolitice la o anumită temperatură – procedeu termic, fie prin înlocuirea unor cationi cu rază mare cu alți cationi cu rază mai mică și mărirea pe această cale a deschiderilor și spațiilor libere din structura zeolitică – tratamente chimice etc.

Modificarea proprietăților pe cale chimică, cuprinde un grup mare de procedee bazate pe proprietățile chimice ale zeoliților și care, folosite separat sau combinat, conduc la obținerea adsorbanților zeolitici cu proprietăți adsorbitive specializate și bine controlate. Printre aceste procedee se numără: modificarea raportului Si/Al, în cadrul aceluiași tip structural, substituirea izomorfă a Si sau a Al din rețeaua zeolitului, decationizarea, dealuminarea sau desilicierea, modificarea formei cationice prin schimb ionic ireversibil, doparea cu săruri, descompunerea compușilor adsorbiți, etc.

Metoda schimbului ionic ireversibil, utilizată pentru modificarea proprietăților fizico-chimice și structurale este bazată pe faptul că unii cationi polivalenți pot stabiliza structura în următoarea ordine: Z-trivalent (pământuri rare) > Z-divalent (alcalino-pământoase) > Z-monovalent (alcaline) > Z-NH<sub>4</sub> > Z-H.

Doparea cu săruri constă în includerea în structura internă zeolitică a unor specii minerale.

O altă metodă de obținere a zeoliților modificați constă în descompunerea compușilor adsorbiți, când speciile formate rămân incluse în structură.

O interesantă serie de zeoliți modificați se obține prin extracția aluminiului din rețea și prin interacțiunea dintre protoni și structura zeolitică.

Zeoliții de tip faujasit, care nu prezintă rezistență în mediu acid se dealuminează, fie cu ajutorul unor agenți de complexare ai aluminiului, fie prin tratamente speciale, care

necesită, ca prim pas, trecerea zeolitului în forma amoniu, respectiv în forma hidrogen, din care aluminiul este extras prin schimb ionic, fie cu agenți de complexare, fie prin acțiuni modificatoare proton-zeolit.

Pentru îmbunătățirea capacității de schimb cationic deseori tratamentele chimice sunt suficiente. Când se urmărește scoaterea dintr-o soluție a unui anumit cation se impune un tratament chimic de activare adecvat.

### **a. Activarea fizică (termică) [2]**

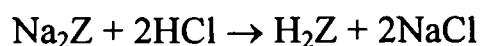
Activarea termică se realizează prin încălzirea granulelor de zeolit, la o temperatură bine definită pentru îndepărtarea apei zeolitice.

Activarea termică mărește porozitatea, respectiv suprafața specifică și este indicată cu precădere pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante.

### **b. Activarea chimică**

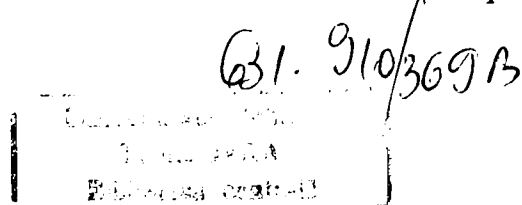
Activarea chimică se realizează prin tratarea zeoliților naturali cu soluții de acizi minerali (activare acidă), cu soluții ale hidroxizilor alcalini, ale sărurilor minerale puternic alcalinizate ( $\text{pH} > 12$ ) (activare alcalină), respectiv cu soluții de acizi într-o primă etapă și apoi cu soluții de bază (activare combinată).

Prin tratarea zeoliților și a aluminosilicaților cu acizi minerali se realizează înlocuirea cationilor de schimb cu protoni.



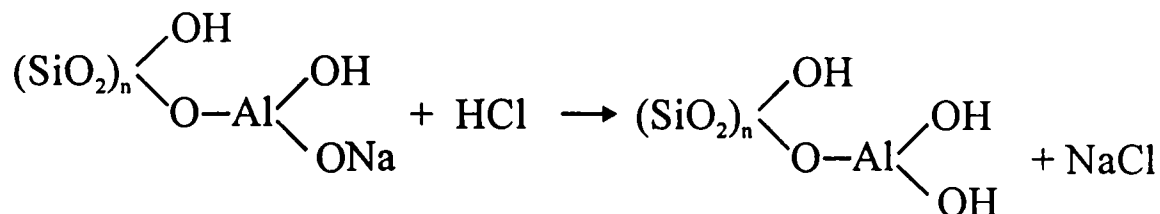
Zeoliții astfel obținuți capătă caracter acid și o capacitate mai mare de schimb cationic; trecerea de la faza  $\text{Na}_2\text{Z}$  la forma  $\text{H}_2\text{Z}$  are loc fără modificări structurale ale rețelei cristaline.

Capacitatea de schimb a aluminosilicaților naturali, activați prin tratare cu acizi minerali, se datorește formării acidului alumino-silicic ai cărui parametri geometrici sunt favorabili, atât schimbului cationic, cât și activității catalitice, în special în procese de cracare a hidrocarburilor. În mediu acid, acidul alumino-silicic format se descompune

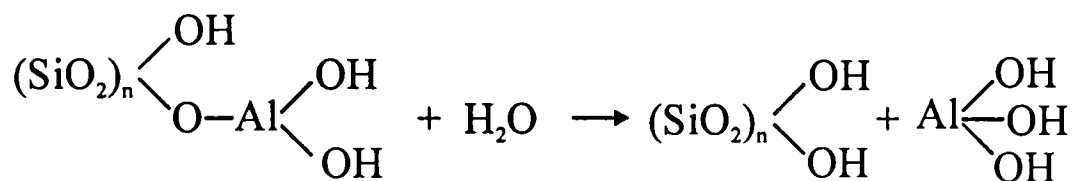


ușor prin hidroliză provocând astfel degradarea mineralului tratat. Degradarea aluminosilicaților, în mediu acid, poate fi reprezentată prin schema [9] :

– formarea acidului alumino-silicic :



– descompunerea acidului alumino-silicic :



Datorită acestui proces de degradare a aluminosilicaților, schimbul cationic scade proporțional cu scăderea pH-ului mediului în care are loc schimbul. Din această cauză, aluminosilicații sunt utilizați ca schimbători de ioni în medii cu  $\text{pH} > 7$  [9].

Cationii  $\text{Na}^+$  din rețeaua cristalină a zeoliților pot fi înlocuiți cu alți cationi ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc) prin spălarea minereului cu soluții apoase, ce conțin cationii respectivi al rețelele izomorfe astfel obținute sunt capabile de schimb cationic [10].

Protonul, având un diametru mai mic, ocupă un volum mic din canale și cavități, măbind astfel capacitatea de adsorbție. O parte a zeoliților naturali nu sunt rezistenți la tratarea acidă. Zeoliții cu conținut mare în  $\text{SiO}_2$  (mordenitul și clinoptilolitul) suferă cu creșterea conținutului de acid în soluție și un fenomen de dealuminare. Gradul de dealuminare depinde de concentrația soluției acide, de durata procesului de activare și de temperatură (tabelul 3) [11].

Concentrația soluției acide, temperatura și durata procesului de tratare a granulelor de zeolit, sunt factorii care influențează caracteristicile produsului obținut [12].

Cu creșterea concentrației acidului și a duratei tratamentului capacitatea de schimb ionic are tendința de a scădea, iar raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  crește în aceleași condiții. Valoarea suprafeței specifice crește cu creșterea temperaturii și cu durata în timp a tratării probei, la temperatura normală. Modificări ale caracteristicilor zeoliților (compoziția

chimică, suprafața specifică, volumul porilor etc.) se pot obține și prin tratarea cu unele soluții de săruri, în anumite condiții [13]. Creșterea suprafeței specifice cu 32% prin tratarea cu KCl și cu 300% în cazul soluției de acid clorhidric se explică prin îndepărtarea ionilor cu volum mare.

**Tabelul 3.** Caracteristicile unor zeoliți naturali, activați acid [11].

Proba	C <sub>HCl</sub>	Temperatura, °C	Durata, ore	Capacitatea de schimb ionic, mechiv/100g				Raportul molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ssp, m <sup>2</sup> /g
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>		
Zeolit netratat	-	-	-	88,78	4,47	42,82	8,82	14,49	39,8
Zeolit tratat	1N	90-100	4	24,3	2,48	36,98	3,2	9,71	113
Zeolit tratat	1N	20-25	4	59,29	6,95	53,7	5,76	10,72	42,3
Zeolit tratat	1N	20-25	7,5	27,18	2,45	55,45	3,2	12,04	83,8
Zeolit tratat	2N	20-25	4	51,03	4,46	46,2	3,52	11,08	45,3
Zeolit tratat	2N	20-25	7,5	17,95	3,48	41,16	1,6	13,27	115

Caracteristicile de schimb față de un anumit ion depind de modul de activare și de lipsa sau de prezența ionilor competitivi.

Capacitatea de schimb cunoaște o creștere semnificativă în cazul activării combinate a zeoliților naturali. De exemplu, în cazul clinoptilolitului activat prin metoda combinată, capacitatea de schimb a ionului NH<sub>4</sub><sup>+</sup> practic se dublează [14].

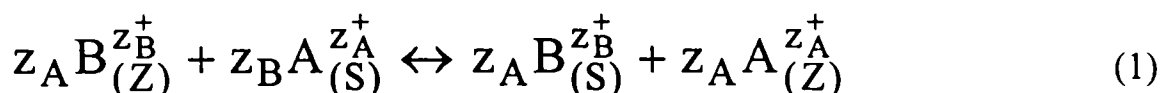
## 5. Teoria schimbului ionic pe zeoliți

### a. Izoterma de schimb ionic [1, 15]

Schimbul ionic este un proces stoechiometric, care menține neutralitatea electrică în fazele participante la proces.

Zeoliții conțin două feluri de cationi: cationi “localizați” sau legați de anumite poziții ale structurii (prin atracție electrostatică) și cationi “liberi”, hidratați distribuiți la întâmplare în cavitățile mari ale zeoliților. Cationii pot fi înlocuiți total sau parțial prin schimb ionic reversibil. Din acest punct de vedere, zeoliții sunt considerați și schimbători de ioni anorganici.

Reacția de schimb ionic într-un zeolit poate fi reprezentată prin ecuația generală [1]:



unde:  $z_A^+$  și  $z_B^+$  sunt sarcinile cationilor de schimb A și B, iar Z și S sunt fazele participante la proces: zeolitul și respectiv soluția.

Fracțiile echivalente ale cationului de schimb în soluții ( $A_s$ ) și în zeolit ( $A_z$ ) sunt date de relațiile:

$$A_s = \frac{z_A \cdot m_S^A}{z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B} \quad (2)$$

$$A_z = \frac{\text{nr. echiv. cationi de schimb A}}{\text{nr. total echiv. cationi in zeolit}} \quad (3)$$

unde:  $z_A$  și  $z_B$  sunt sarcinile cationilor de schimb A și B;

$m_s^A$  și  $m_s^B$  molaritățile ionilor A și B în soluții la echilibru;

$Az + Bz = 1$  și  $As + Bs = 1$ .

Dependența fracției echivalente a cationului de schimb în zeolit  $A_z$ , funcție de fracția echivalentă a acestuia în soluție  $A_s$ , la echilibru și la temperatură constantă, reprezintă izoterma de schimb ionic (figura 3).

În schimbul ionic, conceptul de selectivitate se referă la preferința pe care o manifestă schimbătorul pentru un cation în comparație cu altul, la o compoziție de echilibru dată.

Afinitatea este un concept cu o semnificație termodinamică particulară, exprimată sub formă de potențiale chimice  $\mu$ , pentru fiecare component implicat în proces.

Afinitatea poate fi definită conform relației :

$$A = - \sum_{\substack{\text{din toate} \\ \text{fazele}}} B \left( \frac{1}{z_B} \right) \cdot (\mu_B - \mu_B^{\text{ech}}) \quad (4)$$

unde :  $\mu_B$  este potențialul chimic al componentului B;

$\mu_B^{\text{ech}}$  este potențialul chimic al componentului B, la echilibru.

Conform relației (4) afinitatea definește direcția de schimb ionic. Pentru ca procesul descris de relația 1 să decurgă de la stânga la dreapta, valoarea afinității A, trebuie să fie pozitivă; la echilibru, valoarea lui A este zero. În consecință, legătura între afinitate și energia liberă de schimb este evidentă.

Afinitatea unui zeolit pentru unul din cei doi sau mai mulți cationi, care participă la schimb, se exprimă cantitativ cu ajutorul factorului de separare,  $\alpha_B^A$ , definit prin relația:

$$\alpha_B^A = \frac{\frac{A_Z}{B_S}}{\frac{A_S}{B_Z}} = \frac{A_Z \cdot B_S}{A_S \cdot B_Z} = \frac{A_Z}{1 - A_Z} \cdot \frac{1 - A_S}{A_S} \quad (5)$$

Factorul de separare depinde de concentrația totală a soluției, de temperatură și de durata schimbului. Dacă  $\alpha_B^A = 1$ , schimbul este ideal și se supune legii acțiunii maselor (diagrama din figura 3.) [1].

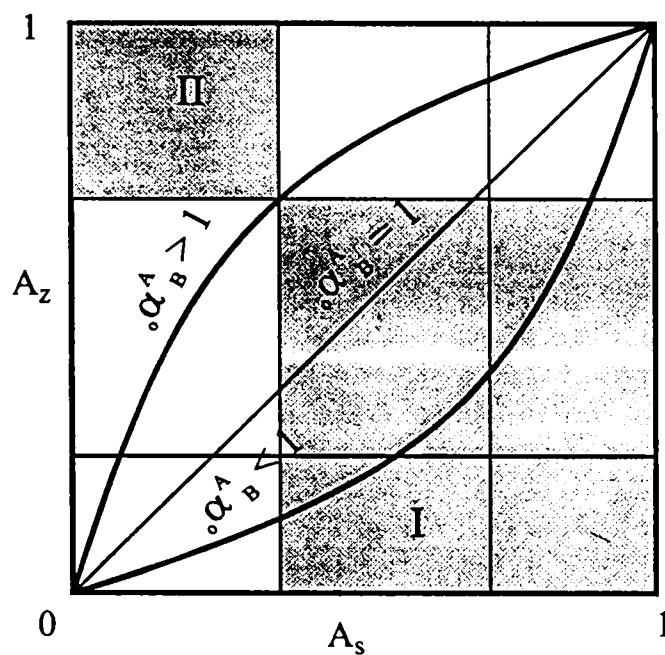


Figura 3. Reprezentarea grafică a unei izoterme de schimb.

Dacă  $\alpha_B^A \neq 1$ , există o anumită preferință:  $\alpha_B^A > 1$  indică preferința zeolitului către cationul A, iar  $\alpha_B^A < 1$ , indică “respingerea” cationului A de către zeolit, cationul rămânând în soluția de schimb. Factorul de separare  $\alpha_B^A$  poate fi determinat din graficul izotermei de schimb, pentru orice punct al ei, făcând raportul ariilor corespunzătoare. Din figura 3 se constată că factorul de separare pentru un anumit punct al izotermei, se calculează cu ajutorul relației (5), făcând raportul ariilor:

$$\alpha_B^A = \frac{A_z \cdot B_s}{B_z \cdot A_s} = \frac{\text{Aria I}}{\text{Aria II}}$$

Spre deosebire de majoritatea schimbătorilor necristalini, în zeoliți unii cationi sunt blocați în interiorul structurii, iar alții nu pot intra datorită dimensiunilor lor și a gradului de hidratare, astfel că, de cele mai multe ori, nu se efectuează un schimb ionic complet.

În aceste cazuri, izoterma de schimb se termină într-un punct în care gradul de schimb ( $x$ ) este mai mic decât 1. În figura 4 sunt reprezentate principalele tipuri de izoterme de schimb ionic caracteristice zeoliților [1].

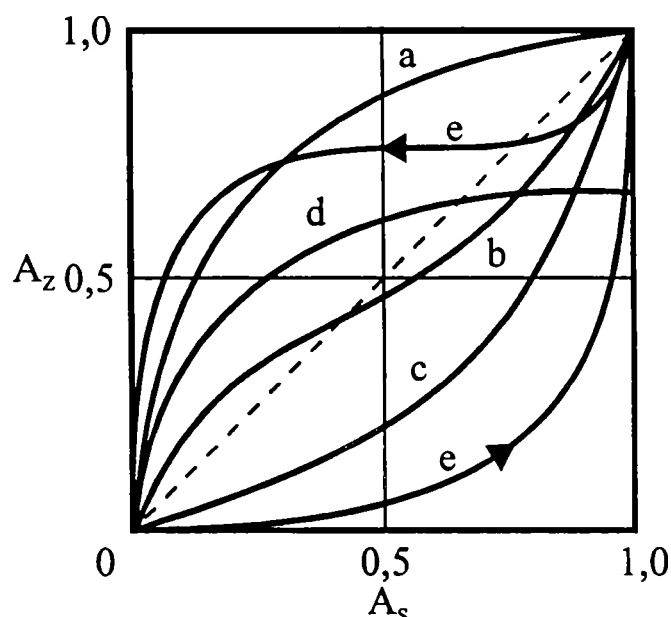


Figura 4. Tipuri de izoterme de schimb ionic în zeoliți: a-  $\alpha_B^A > 1,0$ ; b-  $\alpha_B^A$  variază cu gradul de schimb; c-  $\alpha_B^A < 1,0$ ; d-efect de “sită ionică”; e-efect histerezis al schimbului ionic.

Izotermele de forma curbei a indică preferința cationilor A care intră, de către zeolit ( $\alpha_B^A > 1$ ) și sunt situate totdeauna deasupra diagonalei. Izotermele de forma curbei c indică “respingerea” cationului A care intră, de către zeolit ( $\alpha_B^A < 1$ ) și sunt situate totdeauna sub diagonala echilibrului perfect. Izotermele de forma curbei b,



sigmoidale, arată dependența selectivității de gradul de schimb. Izotermele caracteristice curbei  $d$  indică preferința zeolitului către cationul care intră, dar nu este atins gradul de schimb maxim datorită unui efect de “sită ionică” ( $x_{\max} < 1$ ). Izotermele de forma curbei  $e$  sunt rar întâlnite, ele presupun un efect de histerezis, datorită formării a două faze de zeolit.

### b. Determinarea constantei de echilibru termodinamic [1, 15]

Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului de schimb ionic corespunzător, reacției (1), se obține mărimea coeficientului rațional de selectivitate sau constanta de concentrație,  $K_B^A$ :

$$K_B^A = \frac{A_z^{z_B} \cdot \left(m_S^B\right)^{z_A}}{B_z^{z_A} \cdot \left(m_S^A\right)^{z_B}} \quad (6)$$

unde :  $A_z$  și  $B_z$  reprezintă fracțiile echivalente ale celor doi cationi în zeolit;

$z_A$  și  $z_B$  reprezintă sarcinile celor doi cationi.

Constanta de echilibru termodinamic este redată prin relația :

$$K_a = K_B^A \frac{f_A^{z_B} \cdot \gamma_B^{z_A}}{f_B^{z_A} \cdot \gamma_A^{z_B}} \quad (7)$$

unde:  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  sunt coeficienții de activitate ai ionilor A, B în soluție la echilibru;

$f_A$ ,  $f_B$  sunt coeficienții de activitate ai ionilor A, B în zeolit la echilibru.

Relația (7) ce definește constanta de echilibru termodinamic poate fi scrisă și sub forma [11] :

$$K_a = K_B^A \cdot \Gamma \cdot \phi \quad (8)$$

unde :  $\Gamma$  și  $\phi$  reprezintă corecțiile de activitate pentru soluție și faza solidă.

Coeficientul de selectivitate corectat este definit de relația :

$$K_c = K_B^A \cdot \Gamma \quad (9)$$

Pentru determinarea practică a constantei de echilibru termodinamic, se poate pleca de la relația :

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c \cdot dA_z + \nabla + \Psi \quad (10)$$

Termenii  $\nabla$  și  $\Psi$  sunt neglijabili în comparație cu primii doi termeni ai ecuației (10) și ca urmare :

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c \cdot dA_z \quad (11)$$

Integrala din membrul drept se rezolvă prin metodă grafică. Se trasează dependența  $\ln K_c = f(A_z)$  și se evaluează aria de sub curba obținută. Sarcinile  $z_B$ ,  $z_A$  se cunosc și prin rezolvarea ecuației se obține valoarea constantei de echilibru termodinamic a schimbului ionic,  $K_a$ .

### c. Cinetica schimbului ionic pe zeoliți [1, 15]

Schimbul ionic în zeoliți este un proces de transfer de masă în sistem heterogen, ce are loc în mai multe stadii. În prezent este acceptată teoria potrivit căreia procesele de difuzie determină viteza globală a procesului de schimb ionic.

Viteza procesului de schimb poate fi determinată de difuzia cationilor din filmul limită ce înconjoară particola de zeolit (difuzie externă) sau de difuzia cationilor în interiorul structurii zeolitice (difuzie internă).

Întrucât difuzia prin film nu este determinată de proprietățile zeolitului și deoarece în condițiile intensificării regimului hidrodinamic, efectul ei poate fi anihilat, se consideră că schimbul ionic este controlat de difuzia internă.

În cel mai simplu caz, în interiorul canalelor și cavităților există două tipuri de cationi de schimb, cu dimensiuni ionice diferite (și posibil și sarcini diferite) ce conferă celor două tipuri de cationi mobilități diferite. În prezența gradientilor de concentrație în interiorul rețelei cristaline, diferitele tipuri de cationi se vor deplasa în direcțiile gradientilor negativi de concentrație, cu scopul egalării concentrațiilor în tot sistemul (acest proces este descris de prima lege a lui Fick).

Cationul cu mișcare mai rapidă va tinde să-și egaleze concentrația mai repede decât cationul mai lent. Continuarea acestui proces conduce la separare de sarcină ce determină apariția unui gradient de potențial electric, odată cu deplasarea celor două tipuri de ioni, unul spre celălalt, în interiorul rețelei.

În realitate, separarea de sarcini nu atinge un grad semnificativ, în timp ce gradientul de potențial electric va acționa în sensul încetinirii ionului mai rapid și accelerării ionului mai lent.

Prin urmare, în cinetica schimbului ionic trebuie să se aibă în vedere nu numai eliminarea gradientilor de concentrație prin difuzie, dar și absența gradientului potențialului electric în rețeaua zeolitică.

Prima lege a lui Fick este redată de relația:

$$J_A = -D_A \cdot \text{grad} \cdot C_A \quad (12)$$

unde :

$J_A$  - este fluxul de cationi A;

$D_A$  - este difuzibilitatea cationului A;

$C_A$  - concentrația.

Fluxul de cationi poate fi exprimat și în funcție de gradientul de potențial electric (ecuația Nernst-Planck):

$$J_A = -D_{AB} \cdot \text{grad} \cdot C_A - \left( z_A \cdot C_A \cdot \frac{F}{Rt} \right) \cdot \text{grad} \cdot V \quad (13)$$

unde :

$D_{AB}$  - este coeficient de inter-difuziune;

F - este potențialul Faraday;

V - este potențialul electric.

Coeficientul de inter-difuziune  $D_{AB}$  poate fi exprimat în cazul cineticii de schimb ionic în zeoliți, prin relația:

$$\begin{aligned} D_{AB} = & 1/z_1 \cdot (1+r) \cdot (z_1 C_1 L_{11} r - z_2 C_2 L_{12}) \cdot \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial C_1} \right) + \\ & + (z_1 C_1 L_{12} r - z_2 C_2 L_{22}) \cdot \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial C_1} \right) + \\ & + (z_1 C_1 L_{12} r - z_2 C_2 L_{22}) \cdot \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial C_1} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

unde :

$$r = \frac{z_2 \cdot C_2 \cdot (z_2 \cdot L_{22} + z_1 \cdot L_{12})}{z_1 \cdot C_1 \cdot (z_1 \cdot L_{11} + z_2 \cdot L_{12})} \quad (15)$$

și

$L_{11}$ ,  $L_{22}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{13}$  și  $L_{23}$  - sunt coeficienți fenomenologici;

$L_{11}$  - coeficient pentru ionul 1 de schimb, schimbat cu el însuși;

$L_{12}$  - coeficient contrar al ionului 1 schimbat cu ionul 2;

$L_{13}$  - coeficient contrar pentru ionul 1 schimbat cu apă.

Relația (14) este extrem de complicată deoarece ia în considerare nu numai factorii care influențează mobilitatea fiecărui cation de schimb în legătură cu celălalt, ci și efectul pe care îl au modificările în conținut ale fiecărui ion de schimb asupra apei din rețea.

Dacă se neglijează coeficienții contrari, rezultă:

$$D_{AB} = \frac{D_A \cdot D_B \cdot \left( C_2 \cdot z_2^2 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln C_1} \right) + C_1 \cdot z_1^2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln C_2} \right) \right)}{C_1 \cdot z_1^2 \cdot D_A + C_2 \cdot z_2^2 \cdot D_B} \quad (16)$$

unde :

$D_A$ ,  $D_B$  - reprezintă coeficienții de autodifuziune pentru ionii A și B.

Relația (16) poate fi simplificată, considerând o comportare ideală a schimbătorului pentru orice compoziție. În acest caz termenii  $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} = 1$ , iar relația (16)

devine:

$$D_{AB} = \frac{D_A \cdot D_B \cdot (C_2 \cdot z_2^2 + C_1 \cdot z_1^2)}{C_1 \cdot z_1^2 \cdot D_A + C_2 \cdot z_2^2 \cdot D_B} \quad (17)$$

Datele cinetice obținute cu ajutorul acestui model, prin calcul, diferă mult de datele obținute experimental. Prin urmare, acest model cinetic nu redă fidel procesul real de schimb ionic.

Schimbul ionic este controlat de difuzia ionului mobil în interiorul structurii zeolitice și poate fi interpretat și cu ajutorul relației Boyd-Adamson:

$$U(t) = 1 - \left( \frac{6}{\pi^2} \right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n^2} \right) \cdot e^{(-n^2 \cdot Bt)} \quad (18)$$

unde:

$$B = \frac{\pi^2 \cdot D_1}{R^2} \text{ - frecvența caracteristică;}$$

$D_1$  - coeficient de difuzie în zeolit;

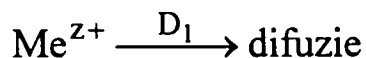
$t$  - timpul de schimb;

$U(t)$  - gradul de atingere a echilibrului la timpul  $t$ ;

$R$  - raza particulei de zeolit;

$n$  - număr întreg.

$U(t)$  reprezintă soluția legii a doua a lui Fick pentru schimbul ionic între ionii mobili, în care difuzia este stadiul determinant de viteză:



Variația concentrației cationilor mobili  $C_1$  în coordonate sferice, este dată de relația:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \cdot \left( \frac{1}{R^2} \right) \frac{\partial}{\partial R} \cdot \left( R^2 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial R} \right) \quad (19)$$

$U(t)$  este definit și de ecuația:

$$U(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (20)$$

unde:

$C_0$  - concentrația ionilor de schimb la timpul zero;

$C_t$  - concentrația ionilor de schimb, la timpul  $t$ ;

$C_e$  - concentrația ionilor de schimb la echilibru.

Pentru particule sferice, gradul de schimb în etapele inițiale, când concentrația ionului nu este constantă urmează relația:

$$U(t) = \frac{Q_t}{Q_e} = \frac{Q_0}{Q_0 - Q_e} \cdot \frac{2S}{V} \cdot \sqrt{\frac{D_1 \cdot t}{n}} = \frac{6}{R} \cdot \sqrt{\frac{D_1 \cdot t}{n}} \quad (21)$$

unde:

$Q_t$  și  $Q_e$  - concentrația de ioni schimbată la timpul  $t$  și respectiv la echilibru;

$Q_0$  - concentrația inițială a ionului de schimb în soluție;

$S$ ,  $V$ ,  $R$  - suprafața, volumul și raza particolei de zeolit.

Respectarea unei dependențe liniare:  $U(t) = K\sqrt{t}$ , confirmă rolul determinant al difuziei în particulă, în cadrul procesului de schimb ionic în zeolit. Pentru determinarea coeficientului de difuzie, se calculează din datele experimentale valorile gradului de schimb  $U(t)$  care se corelează cu valorile  $B \cdot t$ , utilizând tabelele lui Reichenberg.

Reprezentarea grafică  $B \cdot t = f(t)$ , permite evaluarea lui  $B$ , respectiv a coeficientului de difuzie  $D_1$ , din ecuația:  $B = \pi^2 \cdot \frac{D_1}{R^2}$ .

O altă metodă permite determinarea valorii  $D_1$  din panta porțiunii inițiale a curbei,  $U = f(\sqrt{t})$ .

Coeficientul de difuzie variază cu temperatura conform ecuației lui Arrhenius:

$$D_1 = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (22)$$

Reprezentarea grafică în coordonatele  $\ln D_1 - T^{-1}$ , permite calculul energiei de activare  $E_a$ , a procesului.

Zeoliții pentru care raportul dintre raza cationului și diametrul ferestrelor de acces în canale nu este prea mic, respectă legea  $U(t) = K\sqrt{t}$  și schimbul ionic este un proces simplu de difuzie. În cazul zeoliților cu dimensiuni mici a ferestrelor de acces sau în cazul cationilor voluminoși, factorul steric este preponderent. Energia de activare crește rapid cu raza ionică. Când factorul steric este neglijabil, energia de activare depinde de sarcina cationului și de starea de hidratare a zeolitului. Valorile mai mici ale energiei de activare în cazul în care zeolitul se află în stare hidratată, indică rolul apei de hidratare în mobilitatea cationilor.



## 6. Utilizarea zeoliților naturali

### a. Tratarea apei în scop potabil și industrial

Zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat pentru tratarea în scop potabil a apelor cu conținut de ioni amoniu, fier și mangan [16-20].

Un procedeu de demanganizare foarte eficient folosește zeoliții în forma Z-Na tratați cu  $MnCl_2$ , pentru a realiza trecerea în forma Z-Mn. Zeolitul în forma ionică Z-Mn este activat apoi prin tratare cu  $KMnO_4$ , astfel ca manganul din substrat să fie adus la un grad de oxidare maxim, care să asigure oxidarea fierului și manganului din apă și trecerea lor sub formă de hidroxizi hidratați, ușor separabili [19, 21, 22].

În procedeele moderne de deferizare și demanganizare zeoliții activați special, pot funcționa simultan ca mediu de oxidare și filtrare [18, 19, 22].

Zeolitul clinoptilolitic prezintă capacitate ridicată pentru unii micropoluanți organici, fapt care îl recomandă în procesul de tratare a apelor de suprafață în scopul potabilizării acestora.

Tufurile vulcanice zeolitice pot fi utilizate ca adjuvant de coagulare în tratarea apelor potabile [23]. De asemenea, tufurile vulcanice zeolitice pot fi folosite ca material filtrant în procesul de potabilizare a apei prezentând o eficiență ridicată privind reținerea încărcării organice din ape comparativ cu filtrele rapide cu nisip [20, 24].

Procedeu de dedurizare cu zeoliți, asemeni celui cu nisip de glauconit, prezintă avantajul că la regenerarea schimbătorilor de ioni se folosește o soluție de clorură de sodiu al cărei preț de cost este scăzut. Procedeu este foarte eficace în cazul apelor cu o duritate temporară mare în raport cu duritatea permanentă [9].

### b. Epurarea apelor reziduale

Zeoliții naturali se utilizează în procesul epurării apelor reziduale din industria chimică, farmaceutică, alimentară, metalurgică, precum și la epurarea apelor uzate orășenești .

Apele reziduale de proveniență diferită și cu grad de impurificare diferite, conțin poluanți de natură organică și săruri anorganice, cu cationi interschimbabili :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  etc .

Problema îndepărtării sau reducerii concentrației amoniacului din apele reziduale este strâns legată de menținerea echilibrului ecologic. Selectivitatea deosebită a unor zeoliți naturali pentru ionul amoniu, a permis utilizarea lor în procesul epurării apelor reziduale cu conținut de amoniac [25].

În numeroase țări s-a trecut la experimentarea tufurilor vulcanice zeolitice pentru reținerea cationilor metalelor grele din soluții.

Clinoptilolitul este recomandat pentru tratamentul apelor reziduale în vederea reținerii cationilor de plumb, cupru, cadmiu, zinc, mangan și fier [26 – 30].

Clinoptilolitul se utilizează la tratarea apelor reziduale orășenești pentru îndepărtarea substanțelor organice și a fosfaților. Încercările efectuate pe o instalație pilot, au indicat o îndepărtare a fosfaților de circa 80 % și încărcării organice de circa 22 % [31].

Utilizarea simultană a clinoptilolitului și  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ca adjuvant de coagulare a apelor orășenești cu conținut de fosfați, determină îndepărtarea într-o măsură avansată a fosfaților [32].

Mordenitul și clinoptilolitul pot fi folosiți la tratarea apelor reziduale ce conțin compuși organici clorurați. Aceștia se pot reține în proporție de 73 % [31].

Clinoptilolitul și mordenitul modificat cu metilamină se utilizează la purificarea apelor reziduale ce conțin compuși organici clorurați toxici (dicloretilena, tricloretilena, cloroform, dicloretan etc.). Materialul modificat are o capacitate de reținere a compușilor organici clorurați cu 35 - 40 % mai mare ca a zeoliților nemodificați [33].

Zeoliții modificați cu hexadeciltrimetil amoniu (HDTMA) prezintă capacitate ridicată de adsorbție a compușilor clorurați nepolari din soluții apoase, precum și a benzenului, toluenului, xilenului din apele contaminate [34].

Modificarea suprafeței externe a zeolitului cu amine cuaternare cu masă moleculară mare permite și reținerea oxianionilor ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) din soluții apoase [35, 36].

### c. Decontaminarea apelor radioactive

Dezvoltarea cercetărilor nucleare și multiplele aplicații ale izotopilor radioactivi au pus o serie de probleme în sectorul epurării apelor reziduale cu conținut de substanțe radioactive.

Zeoliții naturali, cu precădere clinoptilolitul a căpătat o largă utilizare în domeniul epurării apelor reziduale cu conținut de izotopi radioactivi:  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  [20, 37 - 41]. O dată saturat cu cesiu, clinoptilolitul poate fi stocat timp îndelungat în condiții optime din punct de vedere a radioactivității. Cesiul din astfel de stocuri poate fi recuperat chimic, caz în care clinoptilolitul poate fi considerat ca re folosibil [42].

Prin cercetări susținute și experiențe repetate s-a demonstrat că prin adăugarea tufului cu clinoptilolit la soluțiile contaminate cu izotopul radioactiv al stronțului ( $^{90}\text{Sr}$ ), se reduce simțitor gradul de poluare și preluarea acestui element nociv de către plante. În acest fel clinoptilolitul poate constitui și devine un important factor în limitarea și combaterea efectelor poluante ale “poluării radioactive” asupra recoltelor sau a pășunilor [43].

Capacitatea de reținere a radionuclizilor sau decontaminarea radioactivă folosind tufurile vulcanice zeolitice, este rezultanta proprietăților intrinsece ale acestora dintre care cele mai pregnante sunt : capacitatea de adsorbție a radionuclizilor din soluții, capacitatea de schimb ionic, caracterul selectiv al acestui schimb și rezistența la degradare prin iradiere [44].

### d. Purificarea gazelor

Afinitatea deosebită a zeoliților cu modul silicic scăzut ( $\text{Si}/\text{Al} < 10$ ) pentru moleculele de apă le conferă acestora proprietăți adsorbante cu mult superioare altor adsorbanți și permite folosirea lor la uscarea avansată a gazelor și a solvenților organici. Cele mai importante aplicații în acest domeniu sunt [45]: uscarea aerului, uscarea gazului metan, uscarea gazelor de sinteză și a olefinelor inferioare, uscarea agenților frigorifici, uscarea solvenților organici, uscarea dioxidului de carbon.

Pe baza proprietăților de sită moleculară și adsorbție selectivă, funcție de formă, mărime și polaritatea moleculelor, zeoliții se pot folosi la separarea gazelor [45]: separarea hidrocarburilor alifactice (n-alcani - izoalcani), separarea alcanilor inferiori de olefinele inferioare cu același număr de atomi de carbon, separarea hidrocarburilor aromatice (în special xileni), obținerea aerului îmbogățit în oxigen sau chiar separarea pe componenți ( $O_2$ ,  $N_2$ ), obținerea Ar de puritate avansată, adsorbția unor poluanți din aer ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_x$ ), îndepărtarea  $CO_2$  și  $H_2S$  din gazele naturale sau din gazele de sinteză, reținerea apei și  $CO_2$  din biogaz, separări cromatografice etc.

### **e. Utilizarea zeoliților în agricultură**

Zeoliții pot fi utilizați la fertilizarea și recondiționarea solurilor, jucând un rol multiplu [45 - 47]:

- prin caracterul lor bazic neutralizează aciditatea excesivă a unor soluri;
- prin caracterul hidrofil, rețin cu ușurință apa în perioadele umede și o eliberează treptat în perioada secetoasă;
- prin proprietățile de schimb ionic, stochează elemente active (macro și microelemente:  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  etc.) pe care le eliberează lent în sol;
- prin proprietatea de adsorbție, stochează diverși compuși activi (insecticide, pesticide, feromoni etc.) pe care-i eliberează controlat.

Zeoliții naturali, adăugați în hrana animalelor (păsări, porci, vite, etc.), în cantități de până la 10 % (în mod excepțional până la 30 %), aduc un suport important de creștere. Acest tip de aplicații se justifică prin proprietățile intrinsece ale zeoliților: absența toxicității, proprietățile structurale și mecanice, compoziția mineralogică și chimică, capacitatea de adsorbție și schimb ionic [2, 45].

În domeniul optimizării calității surselor de apă destinate acvaculturii tufurile vulcanice zeolitice contribuie nu numai la reținerea azotului amoniacal, ci și la dedurizarea și deferizarea lor, scăderea încărcării organice și a concentrației unor cationi metalici toxici [48, 49].

Stimularea productivității naturale în bălțile, bazinele piscicole se poate realiza cu tufurile vulcanice zeolitice pe mai multe căi: folosiți ca agenți protectori față de factorii toxici, nocivi, sau pentru diminuarea intensității unor factori eutrofizanți [50].

Tuful vulcanic este un degresant-fondant care furnizează o glazură compatibilă cu fondanții utilizați curent în ceramica fină, pentru construcții.

Realizarea de mase ceramice cu tufuri poate deschide perspective noi de valorificare a acestora ca materii prime în industria de profil, cu aport la creșterea eficienței economice în tehnologia de fabricație [50].

#### **f. Perspectivele utilizării zeoliților naturali**

Cercetările efectuate până în prezent atestă ideea că zeoliții naturali vor avea un rol important în dezvoltarea și perfecționarea securității în domeniul industriei nucleare, cu atât mai mult cu cât aceste produse naturale, prezente în abundență în multe țări sunt mai ieftine și mai ușor de procurat, în comparație cu rășinile organice folosite în aceste scopuri [2].

Un domeniu de interes recent îl constituie obținerea materialelor composite de tip clinoptilolit - polizaharide, sub formă de granule, care au acțiune inhibitorie asupra microorganismelor de tip *Sarcina lutea*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, etc. [51].

Tufurile zeolitice pot juca un rol de tampon, reducând dozele care ajung la om și la plantele de cultură, din apele reziduale sau gazele contaminate, iar pe de altă parte, pot servi la recuperarea unor cationi radioactivi și re folosirea sau stocarea lor în condiții de securitate.

Tufurile vulcanice zeolitice sunt deja utilizate la purificarea combustibililor gazoși și lichizi, asigurând ridicarea valorii lor energetice.

Spre deosebire de rășinile sintetice, tufurile vulcanice zeolitice după mai multe cicluri de folosire în unele domenii, nu numai că nu devin un material poluant, ci pot fi folosite în alte scopuri, iar prețul lor de livrare să scadă simțitor [2].

O analiză atentă a scos la iveală faptul că din cele 38 specii de zeoliți naturali, menționați în utilizările industriale cunoscute, nu sunt folosiți decât patru zeoliți naturali mordenitul, chabazitul, erionitul și clinoptilolitul.

Pentru o folosire optimă a zeoliților în diverse domenii, trebuie să se cunoască nu numai calitățile lor, ci și limitele acestora.

## CAPITOLUL II

# ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE DE BAZĂ CU MICROELEMENTE

### 1. Îngrășăminte solide cu microelemente

#### a. Nitrofosfați cu microelemente [52-55]

S-a constatat că eficiența îngrășămintelor complexe solide cu microelemente este mai mare decât în cazul celorlalte îngrășăminte cu microelemente și generează un salt cantitativ și calitativ al producției, comparativ cu îngrășămintele complexe fără microelemente.

Încorporarea microelementelor în îngrășămintele solide granulate se poate realiza prin următoarele procedee:

- amestecarea uscată cu îngrășămintele granulate sau amestecarea în vrac;
- acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu îngrășăminte primare ce conțin microelemente;
- încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului de fabricare a îngrășămintelor complexe de bază.

Îngrășămintele complexe - nitrofosfați cu microelemente - se pot obține prin încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor NP sau NPK (în faza de atac nitric a rocilor fosfatice, în faza de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP, în clorura de potasiu sau în topitură, înainte de granulare).

Prin introducerea în topitura NP (23-23-0), înainte de granulare, a sulfatului de magneziu, de cupru și a boraxului, se pot obține nitrofosfați NP cu bor (0,02-0,03% B) sau cu bor și cupru (0,03% B, 0,1-0,3% Cu), respectiv îngrășăminte complexe NPK (13-13-21) cu 0,2% B.

Prin încorporarea de acid boric sau deșeuri cu conținut de bor (5% B) în topitură, înainte de granulare, se obțin îngrășăminte complexe NP și NPK cu 0,3% B [56]. În aceste îngrășăminte borul se află legat sub formă de metaborat de amoniu și metaborat de calciu ușor asimilabile de către plante, ceea ce asigură plantelor borul necesar pe o perioadă de 4-5 ani [57, 58].

Borul are o acțiune stabilizatoare asupra îngrășământului complex, mărind temperatura de descompunere a acestuia.

Prin încorporarea sulfatului de zinc sau a șlamului de mină în topitură, înainte de granulare, se obțin îngrășăminte NP și NPK cu 0,5% Zn. În cazul utilizării șlamului de mină, îngrășămintele NP și NPK, pe lângă elementul Zn, mai conțin și microelementele Mn, Fe și Cu. Prin încorporarea unei surse de zinc în îngrășămintele complexe nu se modifică compoziția de bază a îngrășământului, zincul legându-se doar într-o anumită proporție sub formă de ortofosfat de zinc - amoniu, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante. Un conținut mai mare de 0,5% Zn în produsul finit determină perturbații în procesul tehnologic, ce duc la pierderi de amoniac din sistem. Un procent de Zn de 0,5 asigură plantelor zincul necesar pe o perioadă de 5-6 ani [59, 60].

Nitrofosfați cu zinc și molibden se obțin prin încorporarea în masa de reacție, înainte de granulare, a soluțiilor ce conțin zinc și molibden (~ 40%).

Îngrășăminte NPK cu Zn se obțin prin adausul de sulfat de zinc, oxid de zinc sau chelați în topitura NPK, înainte de granulare.

Un îngrășământ complex N:P:K=16:16:16 cu 0,2% Zn se obține prin încorporarea în topitură a catalizatorului epuizat, ce conține cca 8% Zn.

Prin încorporarea în topitura NP sau NPK, înainte de granulare, a zgurii de turnătorie (9-11% Mn), rezultă îngrășăminte complexe cu mangan (0,1-0,3% Mn), care mai conțin și microelementele Fe, Zn și Cu. Introducerea în topitură a zgurii de turnătorie și a molibdatului de amoniu permite obținerea de îngrășăminte NP și NPK cu mangan



(0,1-0,3% Mn) și molibden (0,005% Mo), care mai conțin și Fe, Zn, Cu [61, 62]. În aceste îngrășăminte manganul se leagă parțial în formă de  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante.

Prin descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic, în prezența fosfatului de amoniu și adăugarea de clorură de potasiu și microelemente (B, Mn, Cu, Fe, Zn, Mo, Co), se obțin îngrășăminte NPK cu microelemente.

Prin descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic și acid sulfuric, cu adaos de sulfat de zinc sau sulfat de cupru și neutralizarea masei de reacție până la  $\text{pH} = 4$ , urmată de uscarea produsului, se obțin nitrofosfați cu zinc sau cupru, ce prezintă proprietăți agrochimice bune.

Masa de reacție obținută la descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic și sulfuric, neutralizată cu amoniac ( $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,2-1,4$ ), se amestecă cu o soluție acidă ce conține molibden, obținută în procesul de fabricare a becurilor electrice. Rezultă nitrofosfați cu molibden.

Îngrășăminte NP și NPK cu zinc se obțin prin acoperirea îngrășămintelor complexe de bază cu un amestec de oxid și sulfat de zinc.

### **b. Fosfați de amoniu cu microelemente [52-54]**

Introducerea microelementelor Mn, Zn, Cu sub formă de sulfati și azotați în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac permite obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente. Microelementele trec parțial în fosfați de metal - amoniu.

Introducerea zgurii, obținute la retopirea zgurii de cupru, în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, permite obținerea fosfaților de amoniu cu cupru, cu proprietăți agrochimice bune.

Folosirea reziduurilor neutralizate de la fabricarea acidului sulfuric, în proporție de 2 - 4 %, în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, determină obținerea fosfaților de amoniu cu 0,4 % Zn, 0,25 % Mn, 0,3 % Cu, produși cu proprietăți agrochimice îmbunătățite.

Prin adaosul de deșeuri (catalizatori pe bază de zinc de la conversia oxidului de carbon) în procesul de obținere a fosfaților de amoniu rezultă fosfați de amoniu cu microelementele Zn și Cu.

Adaosul de azotat de cobalt, sulfat de cupru sau sulfat de cobalt în procesul de obținere a fosfaților de amoniu permite obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente, produși cu proprietăți agrochimice îmbunătățite.

Fosfați de amoniu cu conținut de cupru se pot obține prin adaosul naftenatului de cupru (0,01 - 0,75 % față de fosfatul uscat) în faza de granulare.

În acidul fosforic se adaugă un reziduu ce conține zinc de la fabricarea mătăsii artificiale, se amonizează până la  $\text{pH} = 5$  și se usucă la  $90^{\circ}\text{C}$ , când rezultă un îngrășământ NP cu 1 % Zn.

Sărurile microelementelor se dizolvă în acidul fosforic, care se neutralizează cu amoniac ( $\text{pH} = 0,5 - 3,0$ ). Masa de reacție obținută se introduce în pulpa de fosfați de amoniu. Amestecul obținut se usucă la  $150^{\circ}\text{C}$  și se obțin fosfați de amoniu cu microelemente.

Prin neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de microelemente (Mn, Zn, Cu în formă de sulfați și azotați), până la  $\text{pH} \approx 4$ , se poate obține un îngrășământ 13 - 51 - 0 cu cca. 0,42 % microelemente în formă hidrosolubilă. La  $\text{pH} > 4$  solubilitatea microelementelor în apă se reduce. La  $\text{pH} = 6$  solubilitatea este 10-20 %. La  $\text{pH} > 6$  microelementele trec în formă de fosfați de metal - amoniu ( $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Prelucrarea zgurii de oțelărie cu fosfat monoamoniacal permite obținerea îngrășămintelor complexe N - P cu microelementele fier și mangan, iar prin adaos de săruri, se obțin îngrășăminte cu fier, mangan, molibden, bor și zinc.

Granulele de fosfați de amoniu se prelucrează cu soluții ce conțin microelemente (Zn, Cu, Mn, Co) într-un granulator tambur.

Prin stropirea amofosului, înainte de granulare, cu o soluție de azotat de mangan se pot obține îngrășăminte complexe cu 0,14-0,30% Mn.

### c. Ortofosfați de metal - amoniu

#### – Ortofosfatul de zinc-amoniu [52-54, 63-66]

Fosfatul de zinc-amoniu se prezintă în formă anhidră  $ZnNH_4PO_4$ . Cristalele de fosfat de zinc-amoniu sunt anizotrope, de formă rombică. Produsul este stabil până la  $200^\circ C$  [16]. La temperaturi mai mari începe să piardă amoniac.

În intervalul  $320-450^\circ C$  se elimină tot amoniacul și începe procesul de transformare a fosfatului în pirofosfat. La  $600^\circ C$  se definitivează procesul de formare a pirofosfatului de zinc [66-70].

Fosfatul de zinc-amoniu poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar cu microelementul zinc, ca fosfat tehnic sau la obținerea îngrășămintelor solide de bază cu zinc. El conține zincul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante [52, 54, 63].

Fosfatul de zinc - amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției:



În industria metalurgică precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric rezultă soluții reziduale concentrate de clorură de zinc, din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc - amoniu. Unele soluții reziduale conțin și clorură de fier.

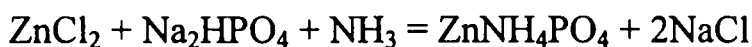
Procesul de obținere a fosfatului de zinc - amoniu se desfășoară în două faze. În prima fază soluția de clorură de zinc se tratează cu fosfat diamoniacal (solid sau soluție saturată), iar în faza a doua masa de reacție obținută se neutralizează suplimentar cu amoniac [66].

Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a zincului ( $\alpha = 99,9\%$ ), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, sunt: raportul molar  $NH_3 : (Zn^{2+} + Fe^{3+}) = 1,025 : 1$ ,  $pH = 5 - 7$ , temperatura  $55^\circ C$  și durata procesului 45 - 60 minute.

Produsele obținute din precipitatul nespălat conțin, în proporție relativ mare, clorură de amoniu, ceea ce nu deranjează în cazul utilizării lor ca și îngrășăminte.

Fierul din soluțiile reziduale de clorură de zinc se regăsește în totalitate sub formă de fosfat de fier-amoniu  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Fosfatul de zinc - amoniu poate fi obținut și prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de fosfat disodic, în mediu slab amoniacal și în prezența sărurilor de amoniu:



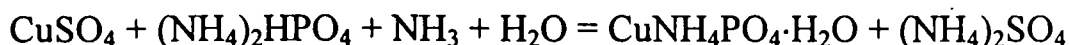
O altă metodă de obținere a fosfatului de zinc - amoniu o constituie tratarea soluțiilor de amoniacați de zinc cu acid fosforic.

– **Ortofosfatul de cupru-amoniu** [52-54, 63-66]

Fosfatul de cupru-amoniu se prezintă în formă de monohidrat  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cristalele de fosfat de cupru-amoniu sunt anizotrope, de formă cubică [58]. Produsul este stabil până la 205°C [71]. În intervalul de temperatură 205-340°C produsul pierde apa de cristalizare. Până la temperatura de 420°C se elimină amoniacul. De la 420°C la 480°C are loc transformarea fosfatului în pirofosfat prin pierderea apei de constituție [66, 71].

Fosfatul de cupru - amoniu poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar cu microelementul cupru, ca fosfat tehnic sau la obținerea îngrășămintelor solide de bază cu cupru. El conține cuprul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante.

Fosfatul de cupru - amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției [66]:



Soluțiile reziduale de sulfat de cupru, rezultate în diferite ramuri industriale, se prelucrează pentru obținerea fosfatului de cupru - amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului ( $\alpha = 100\%$ ), respectiv formarea unui precipitat cristalin ce se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+} = 1,02 : 1$ , pH-ul masei de reacție  $\approx 6$ , temperatura  $35^\circ\text{C}$ , durata procesului 45 minute.

Procesul de obținere a fosfatului de cupru-amoniu este similar cu cel al fosfatului de zinc - amoniu.

În condiții optime se realizează un grad de separare a cuprului de aprox. 100 %, respectiv un conținut rezidual de cupru în soluție sub 10 mg/l.

Fosfatul de cupru - amoniu poate fi obținut din oxid de cupru, acid fosforic și amoniac gazos.

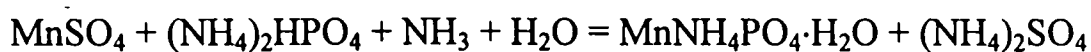
Din soluțiile puternic amoniacale ale oxidului de cupru, în exces de acid fosforic, precipită fosfatul complex  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , iar prin prelucrarea lui cu apă, la  $35^\circ\text{C}$ , se formează fosfatul amoniaco-cupric  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### - **Ortofosfatul de mangan-amoniu** [52-54, 63-66, 70]

Fosfatul de mangan-amoniu se prezintă sub formă de monohidrat  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cristalele de fosfat de mangan-amoniu sunt izotrope, de forma tabletelor prismatice. Produsul este stabil până la  $210^\circ\text{C}$  [72]. În intervalul de temperatură  $210-340^\circ\text{C}$ , produsul pierde apa de cristalizare și cea mai mare parte a amoniacului. Restul de amoniac se elimină până la  $400^\circ\text{C}$ . De la  $400^\circ\text{C}$  la  $500^\circ\text{C}$  are loc transformarea fosfatului în pirofosfat prin pierderea apei de constituție [66, 72].

Fosfatul de mangan-amoniu poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar cu microelementul mangan, ca fosfat tehnic sau la obținerea îngrășămintelor solide de bază cu mangan.

Fosfatul de mangan - amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției [66]:



Soluțiile reziduale de sulfat de mangan, rezultate la obținerea bioxidului de mangan depolarizant și la prelucrarea deșeurilor industriale cu mangan, se utilizează la obținerea fosfatului de mangan-amoniu .

Procesul de obținere a fosfatului de mangan-amoniu este similar cu cel al fosfatului de zinc - amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluției de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a manganului ( $\alpha = 100\%$ ), respectiv formarea unui precipitat cristalin ce se decantează, se filtrează și se spală ușor sunt: raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$ , pH = 6,5, temperatura de 60°C și durata procesului 60 minute.

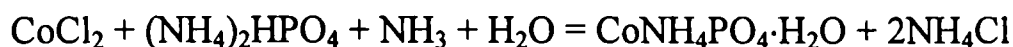
În condiții optime se realizează un grad de separare a manganului de aprox. 100%, respectiv un conținut rezidual de mangan sub 1 mg/l.

Fosfatul de mangan - amoniu poate fi obținut prin tratarea soluțiilor de acid fosforic cu sulfat de mangan și neutralizare cu amoniac.

#### – **Ortofosfatul de cobalt-amoniu** [52, 53, 67, 73, 74,75]

Fosfatul de cobalt-amoniu se prezintă în formă de mono și hexahidrat:  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Fosfatul de cobalt-amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de clorură de cobalt cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției [66]:



Procesul de obținere a fosfatului de cobalt - amoniu se desfășoară în două faze. În prima fază soluția de clorură de cobalt se tratează cu fosfat diamoniacal, iar în faza a doua masa de reacție obținută se neutralizează cu amoniac.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluției de clorură de cobalt cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cobaltului ( $\alpha = 100\%$ ), respectiv formarea unui precipitat cristalin ce se decantează, se filtrează și se spală foarte ușor sunt: raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Co}^{2+} = 1,05:1$ ,  $\text{pH} = 6,8$ , temperatura de  $60^\circ\text{C}$  și durata procesului 80 minute. În aceste condiții se realizează o concentrație reziduală a cobaltului în soluția reziduală sub 10 mg/l.

Fosfatul de cobalt-amoniu hexahidrat  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se obține prin adaosul soluției de clorură de cobalt la soluția de fosfat diamoniacal, la temperatură obișnuită.

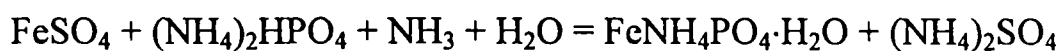
- **Ortofosfații de fier-amoniu [52-54, 63-65]**

Ortofosfații de fier-amoniu se utilizează ca îngrășăminte complexe greu solubile, cu acțiune îndelungată, conținând trei elemente nutritive (N,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Fe) [58].

- **Ortofosfatul amoniaco-feros [52, 54]**

Fosfatul amoniaco-feros se prezintă în formă de monohidrat  $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

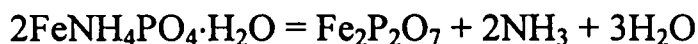
Se obține dintr-o sare feroasă, fosfat diamoniacal și amoniac:



La introducerea soluției de fosfat diamoniacal în soluția de sulfat feros, datorită excesului mare de ioni feroși în comparație cu ionii de fosfat, se formează  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , care se transformă greu în  $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Prin urmare, în cazul procedurii discontinuu, este necesar să se introducă soluția de sulfat feros în soluția de fosfat diamoniacal și să se asigure o agitare intensă, pentru a evita concentrații locale mari de sulfat feros. Este indicat să se lucreze cu un exces de fosfat diamoniacal.

Procesul continuu de obținere a fosfatului amoniaco-feros poate avea loc într-un stadiu, la  $\text{pH} = 8,2 - 8,6$ , sau în două stadii, când în primul reactor neutralizarea se face până la  $\text{pH} = 5,6$ , iar în al doilea până la  $\text{pH} = 8,2 - 8,6$ .

Uscarea produsului trebuie făcută la temperaturi joase, cu gaze de ardere, cu conținut redus de oxigen, pentru a evita oxidarea ionului feros la feric. Încălzirea fosfatului amoniaco-feros, la 200 - 220°C, duce la oxidarea ionului feros, formându-se fosfatul amoniaco-feric, cu conținut mic de amoniac (4 - 5%). Acest amoniac se degajă din produs la temperaturi mai mari de 460°C. În cazul obținerii fosfatului amoniaco-feros, uscarea se realizează cu aer cald, păstrându-se condiții riguroase de lucru, deoarece poate avea loc în măsură mai mare sau mai mică și descompunerea acestuia:



Ceea ce duce la micșorarea conținutului de amoniac în produs. Această reacție este favorizată de ridicarea temperaturii și micșorarea conținutului de oxigen în gazele de ardere.

#### - Ortofosfații amoniaco-ferici [52, 54]

Studiul sistemului  $\text{NH}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  [70] a arătat că la 80°C, în funcție de compoziția fazei lichide, în faza solidă se pot separa fosfații amoniaco-ferici de compoziție bine definită (tabelul 4).

Acțiunea cea mai bună asupra plantelor o au fosfații amoniaco-ferici obținuți la  $\text{pH} = 8$ .

**Tabelul 4.** Compoziția fosfaților amono - ferici [52].

Compusul	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	
	Total	Asimilabil
NH <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	52,4	49,2
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Fe(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	46,9	13,2
NH <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	30,5	2,1
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	58,9	53,8



#### **d. Polifosfați de amoniu [52, 53]**

Prin reacția acidului polifosforic cu compuși ai zincului și neutralizare cu amoniac, rezultă îngrășăminte granulate NP cu zinc, cu proprietăți agrochimice îmbunătățite.

Prin amestecarea topituri de polifosfați de amoniu cu o soluție de săruri de zinc și granulare în strat fluidizat se obține un polifosfat de amoniu cu 1,8 % Zn.

Prin adăugarea de oxizi metalici (deșeuri) la topitura de polifosfați de amoniu se obțin îngrășăminte NP cu microelemente, solubile în apă. Conținutul microelementelor în îngrășăminte poate fi de 0,05 - 0,9 %.

Prin granulara polifosfaților de amoniu cu praf de zinc - deșeu de la fabricarea zincului - se obțin îngrășăminte complexe cu zinc.

Prin neutralizarea cu amoniac gazos a acidului polifosforic (75 %  $P_2O_5$ ), ce conține sulfat de cobalt, rezultă un îngrășământ complex (15 - 61 - 0) cu 0,2 % Co, cu proprietăți agrochimice foarte bune.

#### **e. Îngrășăminte mixte cu microelemente [52-54]**

Îngrășământul PK cu bor se obține prin amestecarea superfosfatului simplu sau concentrat cu clorură de potasiu, cu combinații ale borului și fosfat de calciu (neutralizat).

Prin amestecarea fosfatului monoamoniacal, azotatului de potasiu și ureei cu microelemente se obține un îngrășământ ce conține ZnO 0,02%; Mn 0,1%; Cu 0,04%; B 0,05%; (Mo+Co) 0,05%.

Îngrășăminte mixte cu polimicroelemente se obțin prin amestecarea sulfatului de magneziu, sulfatului de potasiu, fosfatului diamoniacal, clorurii de potasiu, azotatului de amoniu, boraxului și microelementelor.

Un îngrășământ mixt cu acțiune lentă se poate obține prin amestecarea fosfaților de magneziu-amoniu și de potasiu-magneziu, la care se adaugă microelemente (Mn, Co, Cu, Zn) sub formă de fosfați dubli [63].

Un îngrășământ mixt cu fier se obține prin amestecarea sulfatului de amoniu, clorurii de potasiu, fosfatului de calciu, carbonatului de calciu și a sulfatului de fier.

Prin amestecarea ureei cu clorură de potasiu, fosfat diamoniacal, azotat de amoniu, turbă, polietilenă și săruri de Cu, Zn, Mn, Co ale acidului  $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metiltiobutiric, în proporție de 0,01-3%, se obțin îngrășăminte mixte cu polimicroelemente.

Îngrășământul mixt format din uree și oxamidă, cu un conținut de Cu 0,2% și Co 0,2%, prezintă în formă granulată proprietăți agrochimice superioare.

Topitura de fosfat de amoniu, azotat de amoniu și clorură de potasiu se amestecă cu acid boric sau datomit, iar prin granulare se obține îngrășământul mixt cu bor.

Prin neutralizarea unui amestec de acid sulfuric, acid azotic și acid molibdenic cu amoniac se obține un îngrășământ mixt cu Mo 0,03% .

Amestecul format din fosfat de amoniu, uree, clorură sau sulfat de potasiu și microelemente (B, Cu, Mo, Co, Mn), prin granulare la 90-105°C, pe granulator taler, formează îngrășăminte mixte ce conțin 53,3-56,2% substanță activă, respectiv microelemente: 0,5% B + 0,02% Mo + 0,01% Co; 0,3% Cu + 0,05% B; 0,3% Cu + 0,05% B + 0,2% Mn.

Prin amestecarea superfosfatului simplu și concentrat cu azotat de amoniu, la care se adaugă borax, sulfat de zinc, sulfat de mangan, azotat de cobalt, în proporție de 1-3%, rezultă îngrășăminte mixte cu microelemente.

Îngrășăminte mixte cu microelemente se pot obține prin brichetarea unui amestec format din îngrășăminte de bază, un plastificator (melasă sau mătase sulfat -8%) și un întăritor (silicați, ciment, rășină ureo-fosfoaldehidică -2%), la care se adaugă combinații cu microelemente (B, Cu, Mo, Zn, Co și Mn).

Prin granulare prin presare a amestecului de amofos, uree, clorură de potasiu și acid boric rezultă un îngrășământ cu 0,45% B, iar prin adaos de microelemente se obține un îngrășământ cu 0,5% (B, Mo, Co, Cu, Zn) [58].

Amestecul format din amofos, uree, sulfat de potasiu și acid boric, prin granulare prin presare formează un îngrășământ cu 0,5%B, iar prin adaos de microelemente formează un îngrășământ cu 0,5% (B, Co).

Îngrășăminte mixte cu zinc se obțin din uree, îngrășăminte solubile cu fosfor, superfosfat concentrat și stearat de zinc, la care se adaugă plastifianți.

Câteva sorturi de îngrășăminte mixte cu microelemente sunt prezentate în tabelul 5.

**Tabelul 5.** Îngrășăminte mixte cu microelemente [52].

Sortiment				Microelemente
N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	
14	10	14	1	0,15% Mn + 0,05% B + 0,05% Cu
8	14	18	1	0,15% Mn + 0,05% B + 0,05% Cu
4	20	32	2	0,1% Mn + 0,06% B + 0,02%
8	12	16	2	Cu + 0,01% Zn
18	6	12	-	Fe + B + Mn + Cu + Mo
10	5	20	6	B + Cu + Mn + Zn
18	6	18	-	B + Cu + Mo
12	12	20	-	B + Cu + Mo
18	18	18	-	B + Mn + Cu + Zn + Mo
18	18	18	-	0,45% B
17	17	17	-	0,5% (B + Mo + Co + Cu + Zn)
17	17	17	-	0,5% B
				0,5 (B + Co)

## 2. Îngrășăminte lichide cu microelemente [52-54]

### a. Îngrășăminte complexe lichide cu microelemente [52-54]

Îngrășămintele lichide complexe cu microelemente prezintă interes datorită simplității procesului de obținere și posibilității aplicării finale.

Materiile prime folosite la obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente sunt: amoniacul, azotatul de amoniu, ureea, amoniacați, sărurile de potasiu și compușii solubili cu microelemente (chelați organici sau anorganici).

Procesul de fabricare a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente constă în obținerea soluției de macroelemente (NPK) în care se introduc complecși ai microelementelor și/sau compuși solubili de B sau Mo. În general soluția de microelemente se obține prin dizolvarea în apă a sărurilor corespunzătoare [76].

Ca sursă de azot se utilizează: azotat de amoniu, fosfați de amoniu, sulfat de amoniu, azotat de potasiu, uree. Pe lângă fosfații de amoniu, drept sursă de fosfor se mai folosesc fosfații de potasiu. Ca sursă de potasiu pe lângă azotatul de potasiu și fosfații de potasiu se mai utilizează: clorura de potasiu, sulfatul de potasiu, acetatul de potasiu [76].

Soluția de macroelemente se poate obține și prin neutralizarea acidului fosforic urmată de introducerea în sistem a unor săruri solubile ce conțin azot și/sau potasiu până la obținerea compoziției dorite. Pentru neutralizarea acidului fosforic se utilizează: amoniac gazos sau hidroxid de amoniu, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu.

Soluția de macroelemente NPK se poate obține și prin neutralizarea cu carbonat sau hidroxid de potasiu a soluției NP industriale, urmată de introducerea în sistem a ureei [77].

Acidul fosforic poate fi înlocuit cu fosfați de amoniu sau cu soluție NP, rezultată în urma procesului de descompunere a fosfaților naturali cu acid azotic și separarea totală a calciului din sistem [78]. Soluția NP se neutralizează cu carbonat de potasiu și amoniac obținându-se o soluție NPK [69], care se folosește la obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

Sărurile solubile de cupru, zinc, mangan, cobalt și fier reacționează cu fosfații de amoniu din sistem formând fosfați de metal-amoniu greu solubili. Pentru evitarea acestui lucru și a asigurării conținutului corespunzător în îngrășământul lichid complex microelementele se introduc sub formă de chelați.

La soluția PK obținută prin neutralizarea acidului fosforic cu carbonat de potasiu se adaugă azotat de amoniu, uree și soluție de chelați ai microelementelor când se obține îngrășământul complex lichid (12-6-8) cu microelemente [79].

La soluția PK se adaugă azotat de potasiu, uree, se neutralizează cu hidroxid de potasiu sau amoniac ( $\text{pH} = 6,5 - 7,5$ ) și se amestecă cu o soluție de chelați ai microelementelor, obținându-se îngrășămintele lichide complexe cu microelemente [80].

Îngrășămintele lichide complexe cu microelemente se pot obține plecând de la acid fosforic, hidroxid de potasiu și uree, la care se adaugă microelementele: cobalt, cupru, mangan și zinc în formă de chelați, iar borul și molibdenul sub formă de săruri [81].

### **b. Îngrășăminte lichide complexe concentrate cu microelemente [52-54]**

Obținerea îngrășămintelor lichide complexe concentrate cu microelemente folosește ca materie primă acidul superfosforic prin neutralizarea căruia se obțin soluții de bază 10-34-0 și 11-37-0 [82]. Prezența polifosfaților de amoniu în soluțiile de bază asigură chelatarea microelementelor (cobalt, cupru, mangan, fier și zinc) și deci obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, cu temperatură de cristalizare scăzută și stabilitate mare în timp.

Îngrășămintele lichide complexe concentrate se pot obține prin amestecarea soluției de bază cu apă, sărurile corespunzătoare cu azot, potasiu și microelemente.

Prin adăugarea de săruri de amoniu, uree, săruri de potasiu și oxizi ai microelementelor în acid fosforic sau hidroxid de potasiu, azotați sau sulfați ai microelementelor se obțin îngrășămintele lichide complexe cu microelemente [83]. Îngrășăminte lichide concentrate se mai pot obține plecând de la acid fosforic, hidroxid de potasiu și uree la care se adaugă microelementele cupru, zinc, cobalt, mangan sub formă de chelați și molibden și bor sub formă de săruri. De asemenea, îngrășămintele lichide complexe concentrate se pot obține prin adăugarea la acidul polifosforic a soluției de hidroxid de potasiu și soluții de azotați sau sulfați de fier, cupru, mangan și alte microelemente.

Îngrășămintele lichide complexe concentrate se pot obține prin adaosul la soluția 10-43-0 a sărurilor microelementelor, uree și clorură de potasiu. Conținutul de microelemente în astfel de soluții ajunge până la 1,5 %.

### **c. Îngrășăminte lichide în suspensie cu microelemente [52-54]**

Aceste îngrășăminte se caracterizează prin faptul că în soluția saturată o anumită cantitate de elemente nutritive este menținută în suspensie omogenă, sub formă microcristalină sau coloidală, folosind în acest scop un agent de suspendare ca argila, bentonita [63]. Aceste îngrășăminte permit introducerea microelementelor și obținerea sorturilor corespunzătoare.

Ele se pot obține prin adaosul sărurilor microelementelor la îngrășămintele lichide complexe în suspensie. Prin amestecarea acidului fosforic cu oxid de mangan, oxid de bor și oxid de magneziu rezultă îngrășăminte lichide în suspensie [84].

Pe bază de îngrășământ lichid 10-34-0, uree și clorură de potasiu, folosind ca agenți de suspendare oxid de calciu, carbonat de calciu, gips sau superfosfat concentrat, prin adaos de microelemente ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) se pot obține diferite sorturi de îngrășăminte lichide în suspensie (15-15-15, 9-18-18, 10-30-10, 9-27-18) cu microelemente (0,5 Zn; 0,5 Cu; 1,5 Mo; 0,4 B - kg/60 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Prin adaosul de îngrășămintă primare cu microelemente și apă la îngrășământul lichid în suspensie 15-15-15 se pot obține câteva sorturi de îngrășămintă cu microelemente: 13-13-13 cu 0,2% B (tetraborat de sodiu), 2% Cu (sulfat de cupru), 0,1% Mn (ca sulfat de mangan), 1% Zn (ca sulfat de zinc) și 14-14-14-2,5 Zn (sulfat de zinc) [85].

## **PARTEA II**

# **CERCETĂRI EXPERIMENTALE**

## CAPITOLUL III

# STUDII ASUPRA PROCESULUI DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A CAPACITĂȚII DE SCHIMB IONIC PRIN ACTIVARE CHIMICĂ

Cercetările ce fac obiectul acestui capitol se referă la principalele caracteristici mineralogice și chimice ale tufului vulcanic utilizat în experimentări, la caracterizarea structurală a tufului vulcanic natural și activat chimic, în vederea îmbunătățirii capacității de schimb ionic, respectiv la studiul cinetic al procesului de schimb al microelementelor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Scopul final al acestor cercetări a fost stabilirea condițiilor optime de obținere a tufului vulcanic cu microelemente, care să fie utilizat în procesul fabricării fosfaților de amoniu cu microelemente.

### 1. Studii privind caracterizarea tufurilor vulcanice zeolitice

Tuful vulcanic zeolitic utilizat în cercetările experimentale a provenit din depozitul de la Mirșid, județul Sălaj. Caracteristicile mineralogice ale tufului vulcanic zeolitic sunt redate în tabelul 6 [86].

Compoziția chimică (% de masă) determinată în conformitate cu metoda descrisă în literatura de specialitate [87, 88], este:  $\text{SiO}_2$  - 70,06 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 11,77 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,67 %,  $\text{CaO}$  - 3,36 %,  $\text{MgO}$  - 0,55 %,  $\text{K}_2\text{O}$  - 2,20 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,40%,  $\text{TiO}_2$  - 0,18%, P.C. - 10,61%.

Pentru caracterizarea mai complexă a tufului vulcanic, s-au determinat cele mai importante proprietăți fizico-chimice a acestuia [89]. Conținutul în clinolitolit gradul de cristalinitate s-a determinat prin metoda difracției de raze X. Raportul molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  s-a determinat pe baza datelor referitoare la compoziția chimică. Capacitatea de schimb cationic s-a determinat utilizând metoda lui Ming și Dixon [90]. Suprafața specifică a



tufului natural s-a estimat, utilizând metoda BET, cu un aparat Carlo Erba Sorbtomat [91]. Proprietățile fizico-chimice determinate ale tufului vulcanic sunt redate în tabelul 7.

**Tabelul 6.** Compoziția mineralogică a tufului vulcanic de la Mirșid.

Nr. crt.	Compoziții mineralogici	%
1	Clinoptilolit	20 - 80
2	Calcedonie	64 - 10
3	Cuarț	5 - 2
4	Feldspați	4 - 2
	- ortoclazi	
	- plagioclazi	2 - 1
5	Biotit	3 - 2
6	Limonit, geothit	0,5
7	Seladonit	1 - 2
8	Calcită	Urme
9	Montmorilonit	Urme
10	Pirită	0,5
11	Rulit, ilmenit, opatit	Urme

**Tabelul 7.** Proprietățile fizico - chimice ale tufului vulcanic zeolitic de Mirșid [88].

Proprietăți	Valoare
Gradul de cristalinitate, %	65
Suprafața specifică (BET), m <sup>2</sup> /g	33,8
Raport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mol/mol	9,27
Capacitatea de schimb cationic, mval/100 g	30,8

## 2. Studii asupra tufului vulcanic activat

### a. Modul de lucru

În vederea îmbunătățirii proprietăților de schimb ionic, tuful vulcanic a fost supus unui proces de activare chimică. Activarea chimică s-a realizat în două etape, după metoda cunoscută [13, 92].

Tuful vulcanic a fost contactat sub agitare puternică, cu o soluție de HCl 2 M, la un raport solid : lichid de 1 : 5, timp de 2 ore. După separarea fazei lichide, tuful vulcanic a fost spălat cu apă distilată. Ulterior, materialul zeolitic a fost supus unui proces de activare alcalină. Acesta a constat în tratarea cu o soluție de NaCl 2 M, adusă cu soluție de NaOH 20 % la pH = 12, timp de 2 ore, sub agitare și la un raport solid : lichid de 1 : 5. După separarea fazei lichide, tuful vulcanic a fost spălat cu apă distilată până la un

pH = 7 a apei de spălare, filtrat, uscat în etuvă, la temperatura de 105° C, timp de 18 ore și păstrat în flacon închis.

Tuful vulcanic activat chimic a fost supus unei analize structurale, ce a constat în analiză röntgenografică și prin spectroscopie în IR.

Studiile röntgenografice s-au realizat cu un aparat TUR M-62, echipat cu un difractometru MZG-3. S-a folosit radiația Co K $\alpha$ .

Spectrele IR au fost înregistrate în domeniul 400 - 1400 cm $^{-1}$ , cu un spectrometru tip SPECORD 75 IR, folosind metoda pastilării în KBr.

### b. Studii röntgenografice

În figura 5, sunt prezentate comparativ difractogramele probelor de tuf neactivat și activat chimic.

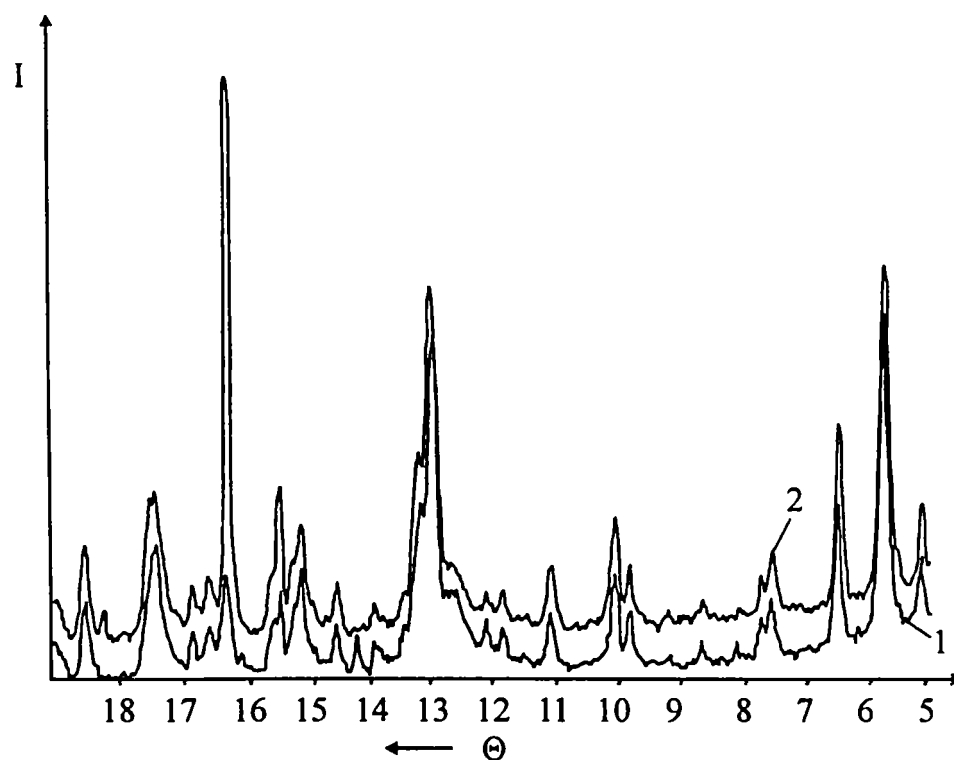


Figura 5. Difractogramele probelor de tuf vulcanic  
1 - tuf natural; 2 - tuf activat chimic.

Pe baza datelor existente în literatură [93 - 95] și prin măsurarea poziției și intensității liniilor prezente în spectrele de difracție de raze X, a fost identificat clinoptilolitul natural ca fază majoritară a tufului vulcanic. De asemenea, au fost identificate în cantitate mai mică albitul și  $\alpha$  - cuarțul.

În tabelul 8 sunt sintetizate datele cu privire la unghiul de difracție  $\theta$ , distanța interplanară  $d$  și intensitățile relative ale maximelor de difracție.

**Tabelul 8.** Valorile unghiului de difracție  $\theta$ , a distanței interplanare  $d$ , a intensităților relative și a indicilor Miller.

Interval, $\theta$	Proba 1		Proba 2		Atribuiri	
	D, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	hkl	material
5,06-5,14	10,14	20	10,00	27		
5,72-5,78	8,97	95	8,90	95	020	Clinoptilolit
6,47-6,52	7,94	43	7,90	51	200	Clinoptilolit
7,58-7,63	6,78	17	6,75	18	201	Clinoptilolit
7,72-7,79	6,66	12	6,61	12	001	Clinoptilolit
8,12	6,63	7	-	-	020	Albit
8,69-8,73	5,92	8	5,89	6	220	Clinoptilolit
9,29	-	-	5,54	5	130	Clinoptilolit*
9,84-9,89	5,23	17	5,20	17	311	Clinoptilolit
10,07-10,13	5,12	29	5,09	32	111	Clinoptilolit
11,09-11,15	4,64	18	4,63	18	131	Clinoptilolit
11,88-11,94	4,34	13	4,32	12	401	Clinoptilolit
12,14-12,17	4,25	16	4,24	11	100	$\alpha$ - cuarț
12,73-12,75	4,06	26	4,05	20	111	Albit
13,04-13,09	3,96	100	3,95	100	400	Clinoptilolit
13,21-13,29	3,91	33	3,89	53	421	Clinoptilolit
13,50-13,55	3,83	14	3,83	13	221	Clinoptilolit
13,97-14,04	3,70	10	3,70	9	202	Clinoptilolit*
14,26	3,63	14	-	-	131, 030	Clinoptilolit
14,59-14,63	3,55	15	3,54	17	321	Clinoptilolit
14,95-15,02	3,47	10	3,45	11	511	Clinoptilolit*
15,19-15,21	3,41	33	3,41	33	222	Clinoptilolit
15,30-15,37	3,39	22	3,37	23	311	Clinoptilolit
15,50-15,57	3,35	25	3,33	50	101	$\alpha$ - cuarț
15,63-15,69	3,32	17	3,31	18	002	Clinoptilolit*
16,63	3,22	7	-	-	202	Albit
16,41-16,47	3,16	32	3,16	> 100	422, 040, 220	Clinoptilolit + Albit
16,64-16,66	3,12	16	3,10	20	411, 220	Clinoptilolit + Albit
16,91-17,00	3,07	14	3,06	17	132	Clinoptilolit
17,50-17,63	2,97	42	2,96	44	151	Clinoptilolit
18,83	-	-	2,83	11	530	Clinoptilolit
18,66-18,75	2,79	26	2,78	29	621	Clinoptilolit
19,17-19,21	2,72	13	2,72	15	602	Clinoptilolit

Observație: Proba 1 - proba de tuf vulcanic natural

Proba 2 - proba de tuf vulcanic activat

Clinoptilolit [93]; clinoptilolit\* [94];  $\alpha$  - cuarț [95, b]; albit [95, a].

Intensitățile relative au fost calculate raportând valoarea măsurată pentru fiecare maxim la intensitatea maximului de difracție, corespunzătoare planului de indici Miller 400, considerată de referință.

Pe baza difractogramelor obținute s-a întocmit diagrama de raze X (figura 6).

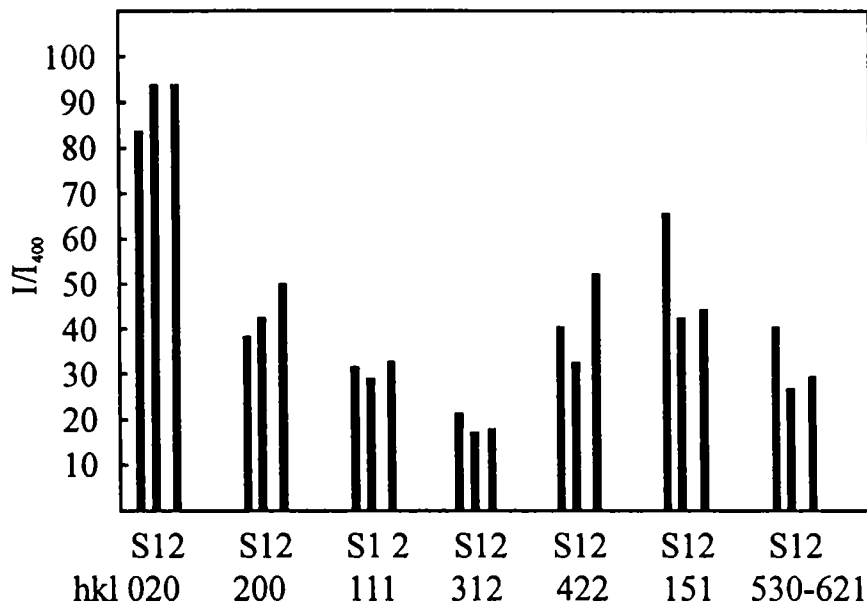


Figura 6. Diagrama de raze X.

S - proba standard [95, c]; 1 - proba de tuf vulcanic natural;

2 - proba de tuf vulcanic activat.

Se observă că în urma activării chimice nu s-au produs modificări structurale esențiale, ci doar o anumită variație a intensității liniilor din spectrele de raze X, ce poate fi explicată prin variația distribuției cationilor compensatori de sarcină [96, 97]. Activarea chimică a tufului vulcanic zeolitic, conduce la o creștere a gradului de cristalinitate, ilustrat de creșterea intensității liniilor caracteristice clinoptilolitolului. Creșterea gradului de cristalinitate se explică prin reducerea fazei amorfe și conferă tufului vulcanic proprietăți de schimb îmbunătățite.

Creșterea remarcabilă a maximului de la 3,16 Å (tabelul 8) conform datelor existente [98] poate fi interpretată ca o consecință a dizolvării albitului cu formare de  $\alpha$  - cuarț.

### c. Studii IR

În figura 7 sunt redată spectrele IR ale probelor studiate, iar maximele absorbantei sunt prezentate în tabelul 9.

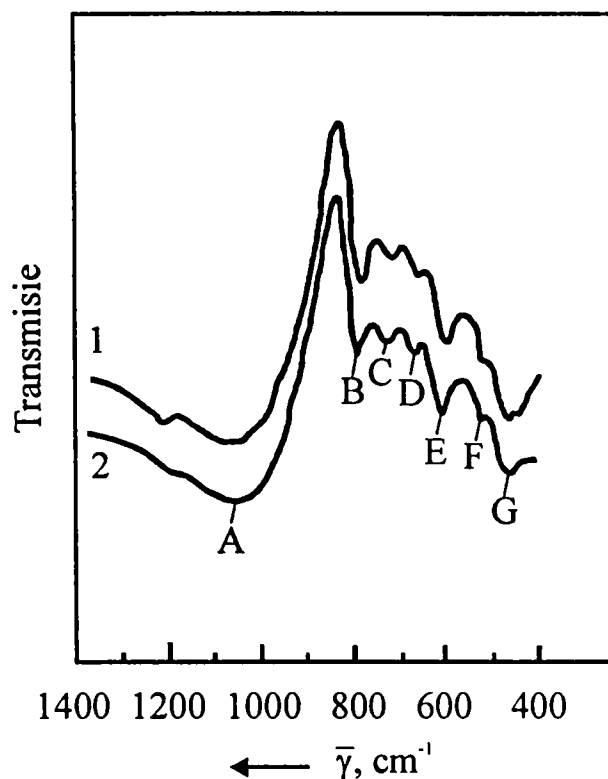


Figura 7. Spectrele IR ale probelor de tuf vulcanic  
1 - tuf vulcanic natural; 2 - tuf vulcanic activat.

Tabelul 9. Pozițiile maximelor absorbantei ( $\text{cm}^{-1}$ ) din spectrele IR.

Nr. pr.	Maxime						
	A	B	C	D	E	F	G
1	1050	780	716	663	597	506	405
2	1066	793	726	673	600	520	467

Datele prezentate în tabelul 9 indică deplasări ale maximelor absorbantei spre numere de undă mai mari, ca urmare a procesului de dealuminare a rețelei zeolitice, ce a avut loc în prima etapă a tratării chimice.

Întocmirea pe baza spectrelor, a diagramei spectrelor IR (figura 8), permite sesizarea variațiilor în intensitate ale maximelor absorbantei.

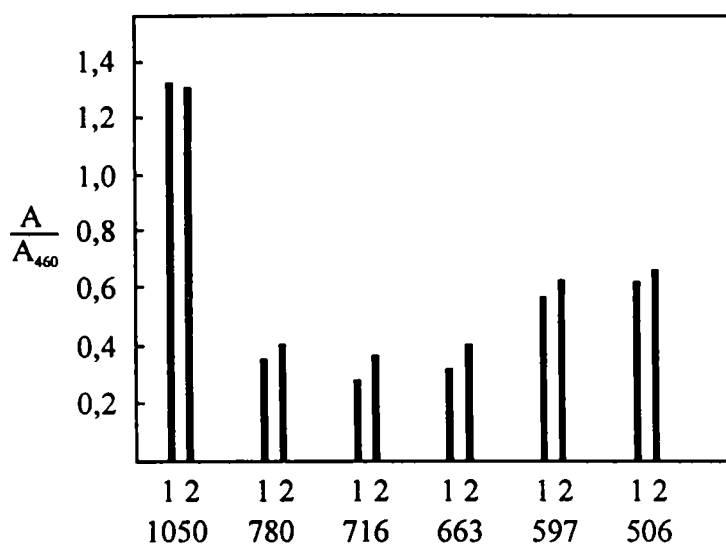


Figura 8. Diagrama spectrelor IR

1 - tuf vulcanic natural; 2 - tuf vulcanic activat.

A - reprezintă intensitățile maximelor obținute la diferite lungimi de undă;

$A_{460}$  - intensitatea maximului probelor la  $460\text{ cm}^{-1}$  (maxim caracteristic).

În diagramă sunt reprezentate intensitățile maximelor raportate la intensitatea maximului de la  $460\text{ cm}^{-1}$ , aparținând îndoirii legăturii T-O, maxim la care contribuie atât materialul silicic amorf, cât și cel cristalin [99].

Creșterea intensității relative a maximelor absorbantei pentru proba activată indică obținerea unui material cu cristalinitate mai mare, ceea ce concordă și cu concluziile analizei röntgenografice.

Studiile röntgenografice efectuate asupra tufului vulcanic natural au condus la identificarea clinoptilolitului ca fază mineralogică principală. De asemenea, aceste studii au scos în evidență că tratamentul chimic nu determină modificări structurale esențiale în rețeaua zeolitică și conduce la o creștere a gradului de cristalinitate a rețelei, explicabilă prin reducerea masei amorse din materialul inițial.

Creșterea intensității relative a maximelor sesizată în spectrul IR al probei de tuf vulcanic activat este în concordanță cu rezultatul analizei röntgenografice.

Datele obținute privitor la proprietățile tufului vulcanic activat sunt în concordanță cu unele date din literatură [13, 46, 92, 100 - 102].

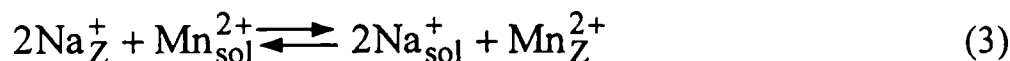
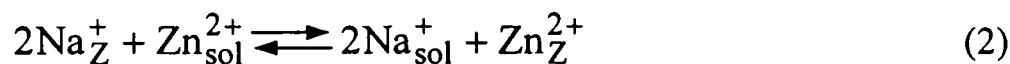
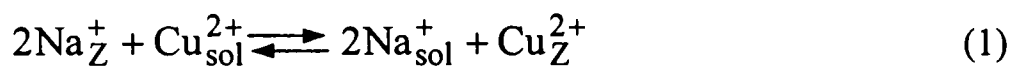
## CAPITOLUL IV

# STUDII CINETICE ASUPRA PROCESULUI DE SCHIMB IONIC

### 1. Modul de lucru

În cercetările efectuate s-a utilizat tuf vulcanic clinoptilolitic micronizat cu dimensiuni ale particulelor sub 63  $\mu\text{m}$  activat chimic.

A fost studiată cinetica următoarelor procese de schimb ionic:



Cinetica procesului de schimb s-a studiat la diferite valori ale pH-ului soluției inițiale. Probe de câte 50 ml soluție conținând cationii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , respectiv  $\text{Mn}^{2+}$  (concentrații bine definite) au fost contactate cu câte 1 g tuf vulcanic activat și menținute sub agitare, într-un termostat tip SHAKER BATH, la temperatura de 25°C. La durate de timp bine definite, tuful zeolitic s-a separat prin centrifugare, iar în supernatant s-a determinat concentrația ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . pH-ul inițial al soluțiilor s-a determinat cu un pH-metru de tip Merrom E 5000. Conținutul ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  în supernatant s-a determinat prin spectroscopie de absorbție atomică, utilizând un aparat tip Varian SpectrAA 110.

Cunoscând concentrația inițială a ionului metalic și concentrația reziduală, s-au determinat capacitatea de reținere și gradul de schimb, la un timp dat și pentru o valoare bine definită a pH-ului.

## 2. Influența pH-ului [103, 104]

Datele experimentale și de calcul privind influența pH-ului asupra cineticii schimbului ionic pentru procesele studiate sunt prezentate în tabelele 10 - 12, respectiv în figurile 9 - 14.

**Tabelul 10.** Dependența concentrației reziduale, a capacității de reținere și a gradului de schimb a ionului  $\text{Cu}^{2+}$  în funcție de timp, la diferite valori ale pH-ului, la concentrație inițială  $C_0 = 405 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{l}$ , la temperatura de  $= 25^\circ\text{C}$ .

Nr.pro-bei	Timpul, min	C reziduală, mg/l	Capacitatea de reținere, mval/g	Gadul de schimb, U(t)
pH = 3,0				
1	10	341	0,10	0,32
2	20	290	0,18	0,58
3	30	277	0,20	0,65
4	40	271	0,21	0,68
5	50	264	0,22	0,71
6	60	251	0,24	0,77
7	90	239	0,26	0,84
8	120	226	0,28	0,90
9	160	226	0,28	0,90
10	210	207	0,31	1,00
11	240	207	0,31	1,00
pH = 4,0				
1	10	290	0,18	0,56
2	20	277	0,20	0,63
3	30	258	0,23	0,72
4	40	245	0,25	0,78
5	50	239	0,26	0,81
6	60	232	0,27	0,84
7	90	226	0,28	0,88
8	120	213	0,30	0,94
9	160	213	0,30	0,94
10	210	200	0,32	1,00
11	240	200	0,32	1,00
pH = 5,0				
1	10	271	0,210	0,63
2	20	251	0,240	0,72
3	30	245	0,250	0,75
4	40	239	0,260	0,78
5	50	232	0,270	0,81
6	60	226	0,280	0,84
7	90	223	0,285	0,85
8	120	219	0,290	0,87
9	160	194	0,330	0,99
10	210	191	0,335	1,00
11	240	191	0,335	1,00



**Tabelul 11.** Dependența concentrației reziduale, a capacității de reținere și a gradului de schimb a ionului  $Zn^{2+}$  în funcție de timp, la diferite valori ale pH-ului, la concentrație inițială  $C_0 = 525 \text{ mg } Zn^{2+}/l$ , la temperatura de  $= 25^\circ C$ .

Nr.pro- bei	Timpul, min	C reziduală, mg/l	Capacitatea de reținere, mval/g	Gadul de schimb, U(t)
pH = 3,0				
1	10	462	0,097	0,32
2	20	447	0,120	0,40
3	30	428	0,150	0,50
4	40	408	0,180	0,60
5	50	395	0,200	0,67
6	60	382	0,220	0,73
7	90	363	0,250	0,83
8	120	356	0,260	0,87
9	150	343	0,280	0,93
10	180	330	0,300	1,00
11	210	330	0,300	1,00
12	240	330	0,300	1,00
pH = 4,0				
1	10	409	0,178	0,570
2	30	399	0,194	0,620
3	40	370	0,238	0,758
4	50	369	0,240	0,764
5	60	342	0,282	0,900
6	90	339	0,286	0,910
7	120	326	0,306	0,970
8	150	325	0,308	0,980
9	180	321	0,314	1,000
10	210	321	0,314	1,000
11	240	321	0,314	1,000
pH = 5,0				
1	10	383	0,218	0,597
2	20	379	0,225	0,620
3	30	364	0,248	0,680
4	40	360	0,254	0,700
5	50	353	0,265	0,730
6	60	343	0,280	0,770
7	90	332	0,297	0,810
8	120	317	0,320	0,880
9	150	304	0,340	0,930
10	180	294	0,355	0,970
11	210	289	0,365	1,000
12	240	289	0,365	1,000

**Tabelul 12.** Dependența concentrației reziduale, a capacității de reținere și a gradului de schimb a ionului  $Mn^{2+}$  în funcție de timp, la diferite valori ale pH-ului, la concentrație inițială  $C_0 = 445 \text{ mg } Mn^{2+}/l$ , la temperatura de  $= 25^\circ C$ .

Nr.pro-bei	Timpul, min	C reziduală, mg/l	Capacitatea de reținere, mval/g	Gadul de schimb, U(t)
pH = 3,0				
1	10	355	0,164	0,64
2	20	352	0,169	0,66
3	30	335	0,200	0,78
4	40	331	0,207	0,81
5	50	325	0,218	0,85
6	60	321	0,225	0,88
7	90	312	0,242	0,95
8	120	308	0,249	0,98
9	150	306	0,253	0,99
10	180	305	0,255	1,00
11	210	305	0,255	1,00
12	240	305	0,255	1,00
pH = 5,0				
1	10	351	0,171	0,65
2	20	343	0,186	0,71
3	30	339	0,193	0,74
4	40	330	0,210	0,80
5	50	325	0,218	0,83
6	60	323	0,222	0,85
7	90	317	0,232	0,89
8	120	306	0,253	0,96
9	150	304	0,256	0,98
10	180	301	0,262	1,00
11	210	301	0,262	1,00
12	240	301	0,262	1,00
pH = 6,0				
1	10	347	0,178	0,64
2	20	336	0,198	0,71
3	30	330	0,209	0,75
4	40	327	0,215	0,77
5	50	318	0,231	0,825
6	60	315	0,236	0,84
7	90	305	0,255	0,91
8	120	303	0,258	0,92
9	150	291	0,280	1,00
10	180	291	0,280	1,00
11	210	291	0,280	1,00
12	240	291	0,280	1,00

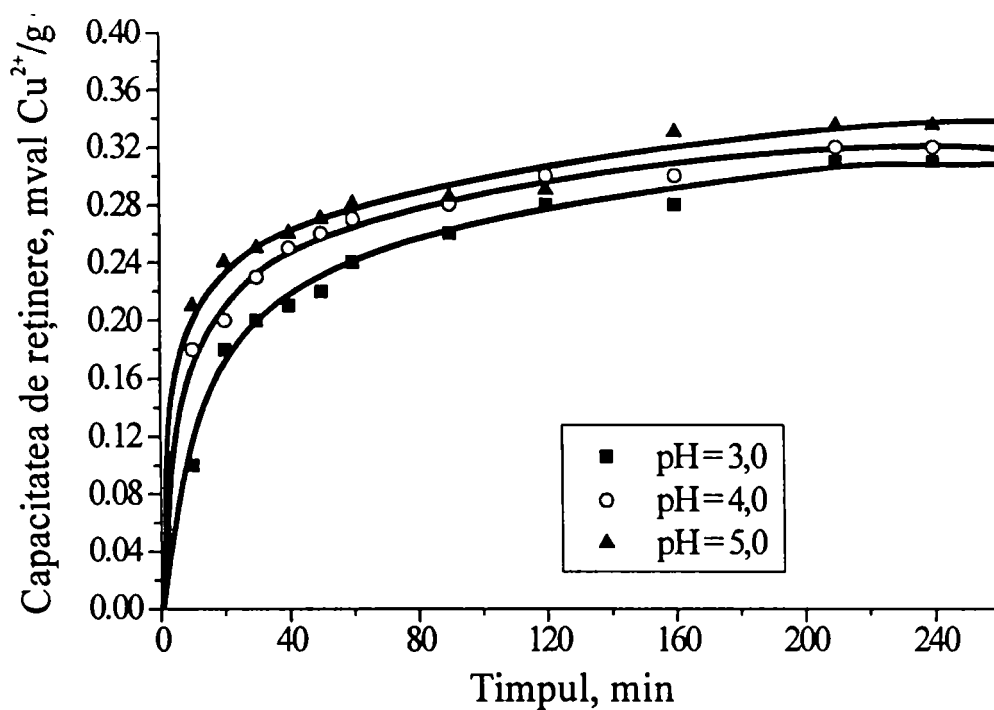


Figura 9. Dependența de timp a capacității de reținere a ionului  $\text{Cu}^{2+}$  pe tuf vulcanic activat, la diferite valori ale pH-ului.

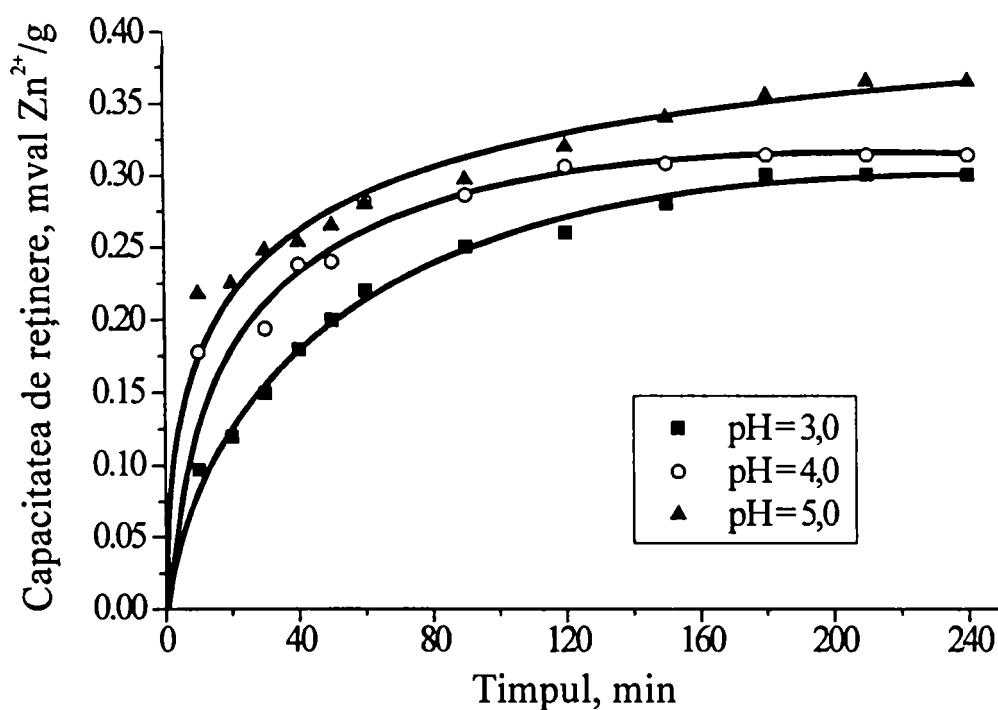


Figura 10. Dependența de timp a capacității de reținere a ionului  $\text{Zn}^{2+}$  pe tuf vulcanic activat, la diferite valori ale pH-ului.

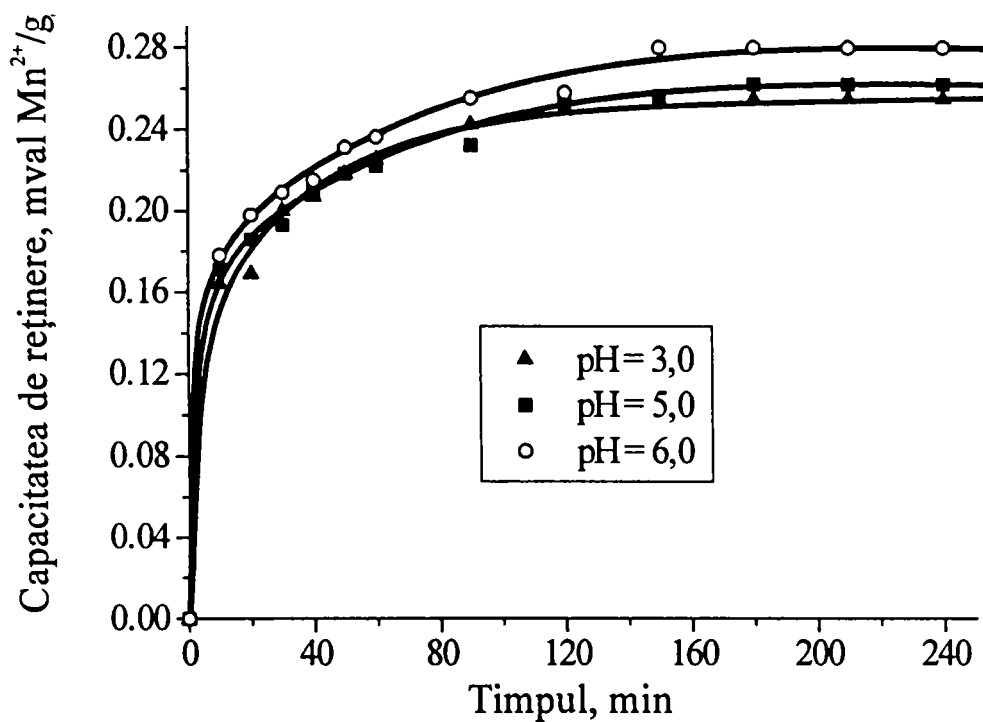


Figura 11. Dependența de timp a capacității de reținere a ionului  $Mn^{2+}$  pe tuf vulcanic activat, la diferite valori ale pH-ului.

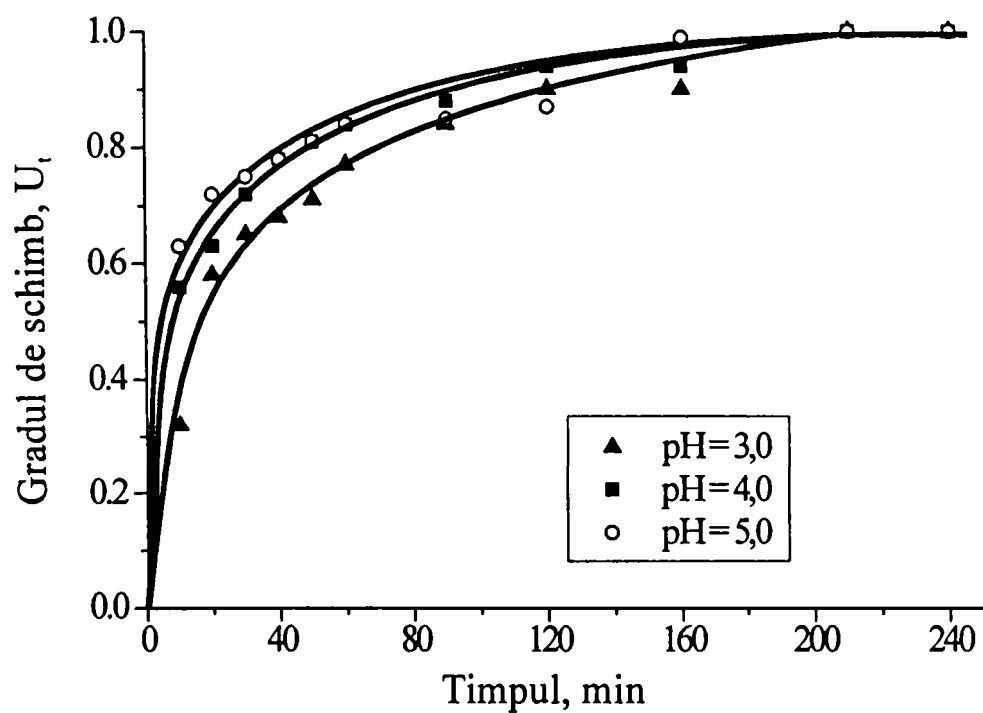


Figura 12. Dependența de timp a gradului de schimb a ionului  $Cu^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

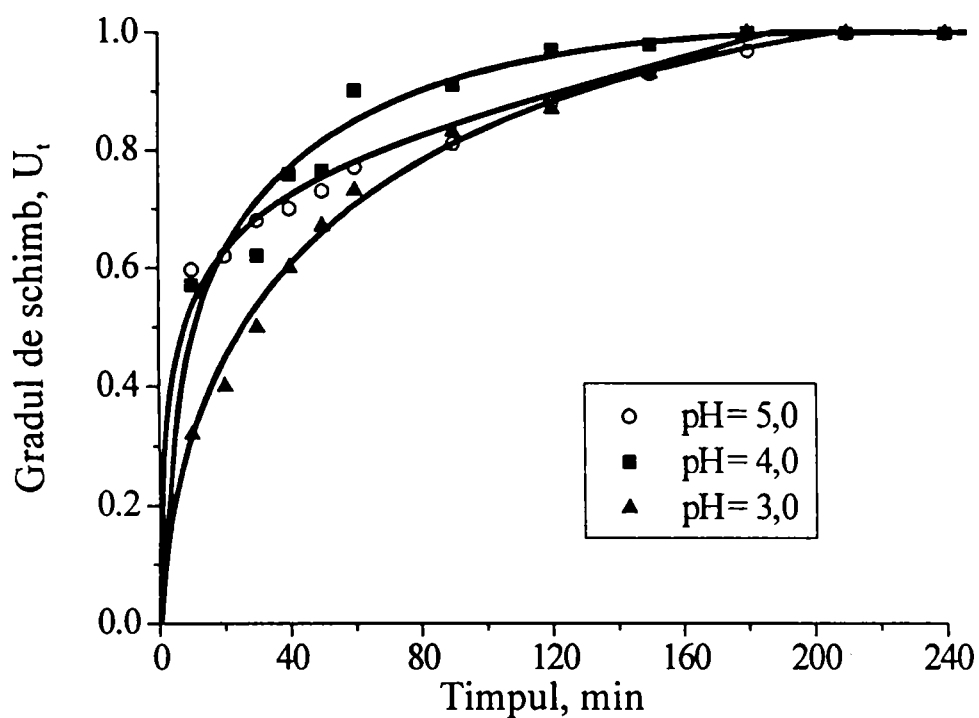


Figura 13. Dependența de timp a gradului de schimb a ionului  $Zn^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

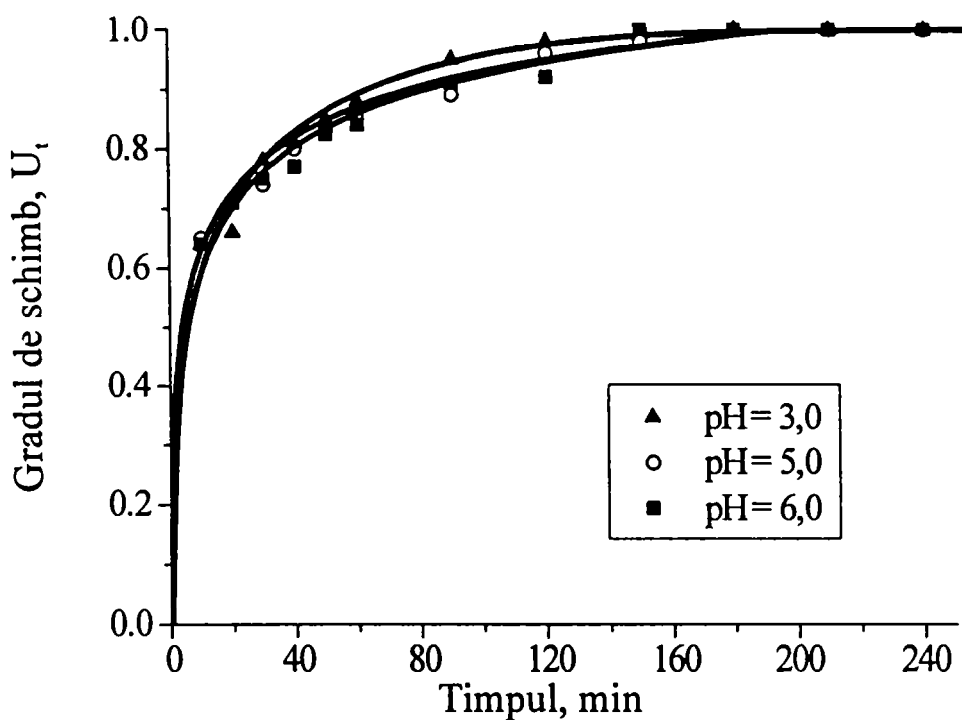


Figura 14. Dependența de timp a gradului de schimb a ionului  $Mn^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

Datele obținute indică influența pozitivă a creșterii pH-ului inițial al soluțiilor asupra capacității de reținere, în timp, a celor trei cationi, respectiv asupra gradului de schimb. În toate cazurile, se observă și creșterea capacității de reținere, la echilibru, cu creșterea pH-ului inițial al soluțiilor. Durata atingerii echilibrului de schimb nu depinde de pH-ul inițial al soluției.

Capacitatea de reținere la echilibru a ionilor metalici depinde de natura cationului. Pentru aceeași valoare a pH-ului se obțin capacități de schimb apropiate ca valoare pentru ionii  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  și mai mici în cazul ionului  $\text{Mn}^{2+}$ .

Aceasta se explică prin valorile apropiate ale razelor ionilor hidratați  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  (4,19 Å pentru  $\text{Cu}^{2+}$  și 4,30 Å pentru  $\text{Zn}^{2+}$ ) [105], comparabile cu mărimea canalelor de acces în rețeaua clinoptilolitului, respectiv prin capacitatea de hidratare a ionului  $\text{Mn}^{2+}$  mai mare decât a ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  [98].

Prin urmare, tuful vulcanic activat chimic prezintă o selectivitate mai mare pentru ionii  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$ , față de ionul  $\text{Mn}^{2+}$ .

### 3. Determinarea coeficientului de difuzie

Coeficientul de difuzie este o mărime fizică importantă ce caracterizează cinetica procesului de schimb ionic pe zeoliți.

Pe baza datelor experimentale, coeficientul de difuzie a fost determinat prin două metode:

- Metoda ce se bazează pe relația Boyd-Adamson;
- Metoda simulării numerice.

**a. Determinarea coeficientului de difuzie, pe baza relației Boyd - Adamson [1]**

Calculul coeficientului de difuzie pornind de la relația Boyd-Adamson are la bază premisa potrivit căreia, în cazul schimbului ionic pe zeoliți, cinetica procesului de schimb este controlată de difuzia ionilor în interiorul particulei (relația 18, 21 capitolul I).

Se calculează gradul de schimb,  $U(t)$ , în prima etapă a procesului, în funcție de timp, pentru fiecare sistem în parte, la diferite valori ale pH-ului.

Având valorile gradului de schimb, din tabelele lui Reichenberg [106], se determină valoarea  $B \cdot t$ , unde:

$B$  - este frecvența caracteristică,  $s^{-1}$ ;

$t$  - timpul de schimb, s.

Se reprezintă grafic  $B \cdot t = f(t)$ , iar din panta dreptelor obținute pentru fiecare sistem la diferite valori ale pH-ului, se calculează frecvența caracteristică,  $B$ . Având valoarea lui  $B$ , se calculează coeficientul de difuzie cu relația:

$$D_1 = \frac{B \cdot R^2}{\pi^2}$$

unde:  $R$  - este raza particulei de zeolit ( $15 \cdot 10^{-4}$  cm).

Datele obținute privind gradul de schimb  $U(t)$ , valorile  $B \cdot t$  în funcție de timp la diferite valori ale pH-ului, pentru sistemele studiate, sunt redată în tabelele 13 - 15.

**Tabelul 13.** Dependența de timp a gradului de schimb și a produsului B·t, la diferite valori ale pH-ului, pentru procesul  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ .

Nr.crt.	Timpul, s	U(t)	B·t
pH = 3,0			
1	300	0,24	0,057
2	600	0,39	0,167
3	720	0,42	0,199
4	900	0,47	0,259
5	1200	0,55	0,382
pH = 4,0			
1	300	0,3	0,093
2	600	0,44	0,222
3	900	0,53	0,348
4	1200	0,62	0,522
pH = 5,0			
1	300	0,39	0,167
2	600	0,54	0,365
3	900	0,61	0,500
4	1200	0,67	0,647

**Tabelul 14.** Valorile gradului de schimb în funcție de timp, la diferite valori ale pH-ului, pentru procesul  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ .

Nr.crt.	Timpul, s	U(t)	B·t
pH = 3,0			
1	300	0,166	0,0274
2	600	0,230	0,0520
3	900	0,316	0,1070
4	1200	0,380	0,1577
pH = 4,0			
1	300	0,22	0,047
2	600	0,37	0,1485
3	900	0,48	0,273
4	1200	0,56	0,400
pH = 5,0			
1	300	0,397	0,177
2	480	0,47	0,259
3	900	0,51	0,316



Tabelul 15. Valorile gradului de schimb în funcție de timp, la diferite valori ale pH-ului, pentru procesul  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ .

Nr.crt.	Timpul, s	U(t)	B·t
pH = 3,0			
1	300	0,41	0,188
2	600	0,55	0,382
3	900	0,63	0,545
4	1200	0,69	0,703
pH = 4,0			
1	300	0,42	0,199
2	600	0,54	0,365
3	900	0,63	0,545
4	1200	0,70	0,734
pH = 5,0			
1	300	0,53	0,348
2	600	0,64	0,569
3	900	0,66	0,620
4	1200	0,70	0,734

Dependența de timp a produsului B·t pentru procesul de schimb, la diferite valori ale pH-ului este prezentat în figurile 15 - 17.

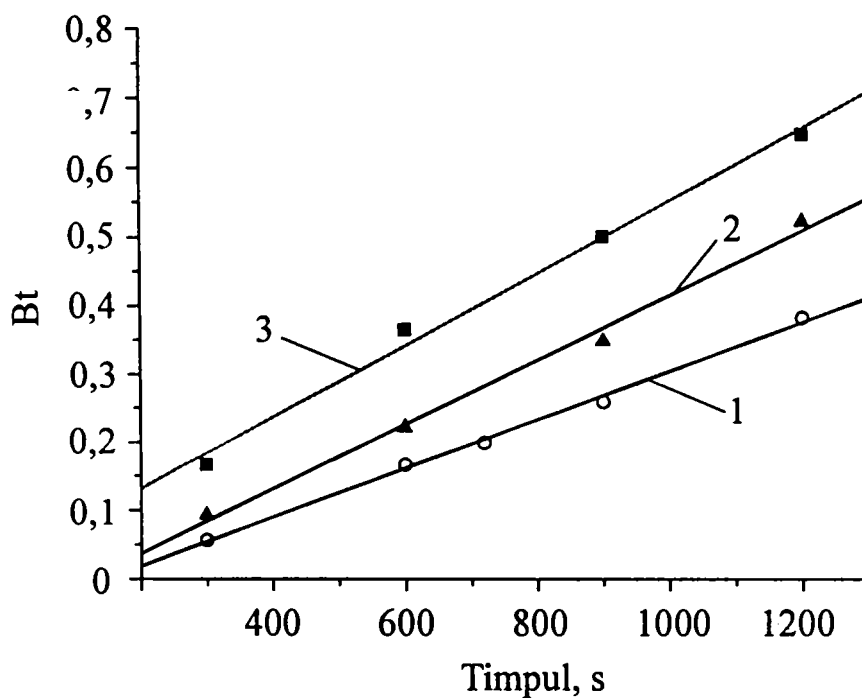


Figura 15. Dependența B·t funcție de timp, pentru procesul  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ .

1 - pH = 3; 2 - pH = 4; 3 - pH = 5.

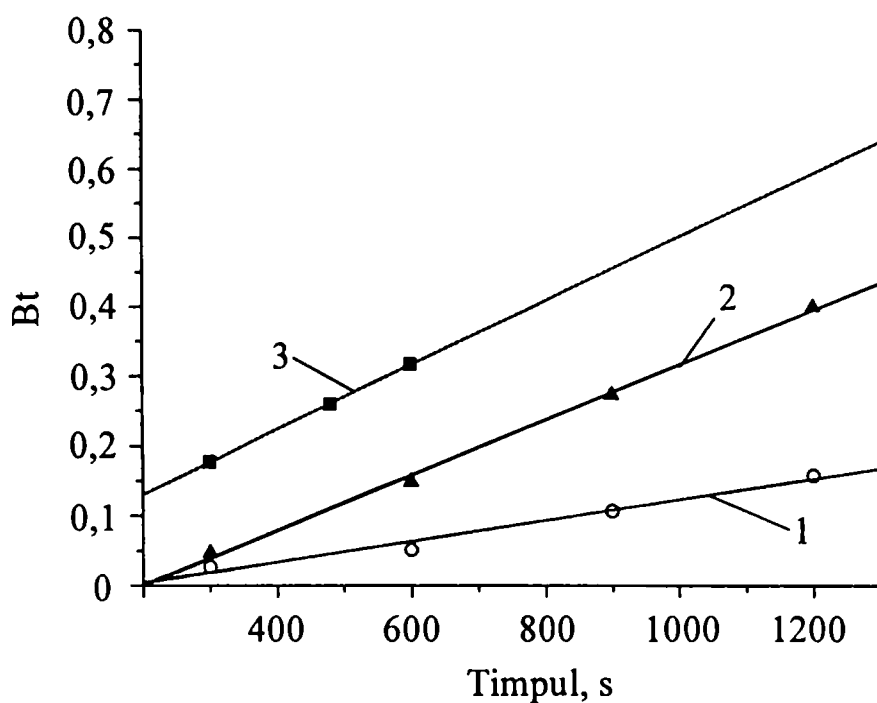


Figura 16. Dependenta  $B \cdot t$  funcție de timp, pentru procesul  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ .

1 - pH = 3; 2 - pH = 4; 3 - pH = 5.

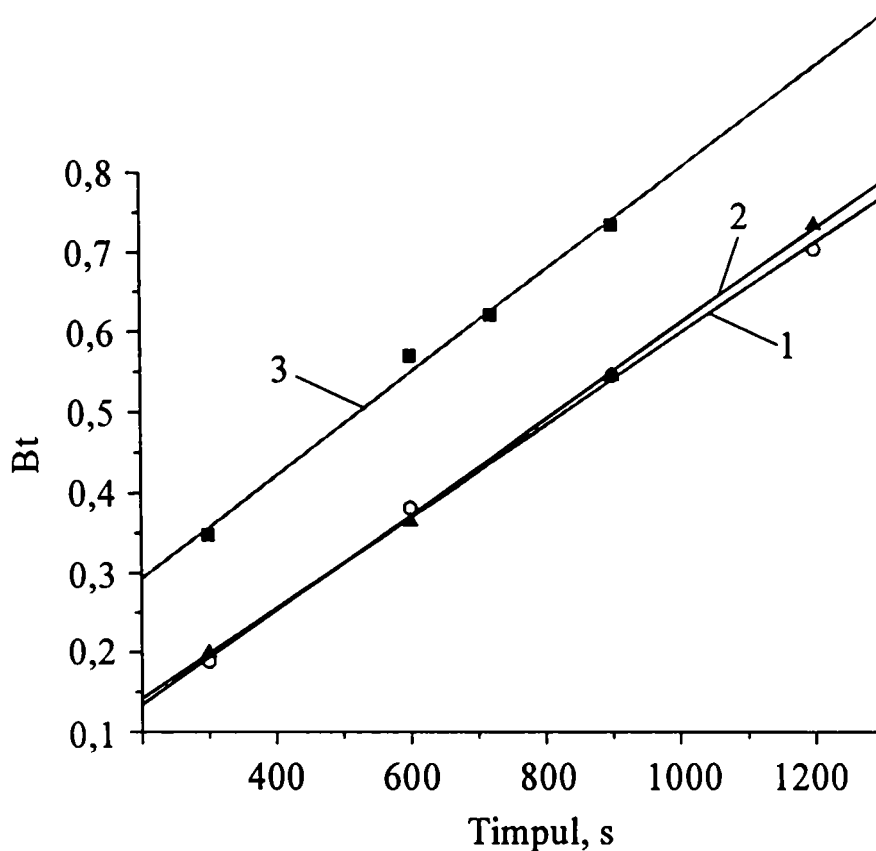


Figura 17. Dependenta  $B \cdot t$  funcție de timp, pentru procesul  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ .

1 - pH = 3; 2 - pH = 5; 3 - pH = 6.

Valorile frecvenței caracteristice  $B$  și ale coeficientului de difuzie  $D_1$ , pentru procesele de schimb studiate, funcție de pH-ul soluțiilor, sunt prezentate în tabelul 16.

**Tabelul 16.** Valorile frecvenței caracteristice  $B$  și ale coeficientului de difuzie  $D_1$ , pentru procesele de schimb ionic.

Procesul de schimb	pH	$B \cdot 10^{-4}, s^{-1}$	abat med.	$D_1, cm^2/s$
$2Na^+ \Leftrightarrow Cu^{2+}$	3	3,6	0,99828	$0,82 \cdot 10^{-10}$
	4	4,7	0,99683	$1,07 \cdot 10^{-10}$
	5	5,3	0,99627	$1,21 \cdot 10^{-10}$
$2Na^+ \Leftrightarrow Zn^{2+}$	3	1,5	0,98860	$0,34 \cdot 10^{-10}$
	4	3,9	0,99866	$0,89 \cdot 10^{-10}$
	5	4,6	0,99993	$1,05 \cdot 10^{-10}$
$2Na^+ \Leftrightarrow Mn^{2+}$	3	5,7	0,99878	$1,30 \cdot 10^{-10}$
	5	6,0	0,99958	$1,37 \cdot 10^{-10}$
	6	6,4	0,99642	$1,46 \cdot 10^{-10}$

Aceste date indică pentru toate procesele studiate, mărirea coeficientului de difuzie odată cu creșterea pH-ului inițial al soluțiilor și sunt în concordanță cu valorile capacităților de reținere a cationilor studiați. Valorile coeficientului de difuzie sunt în deplină concordanță cu cele semnalate în literatura de specialitate [25, 27, 28, 101, 107].

## b. Determinarea coeficientului de difuzie, prin simulare numerică

### - Modelul matematic

Majoritatea autorilor care au publicat lucrari în domeniul adsorbției speciilor ionice în zeoliți sunt de acord că faza limitativă de viteză este deplasarea speciei adsorbite în golurile din cristalul de zeolit [108].

Ca atare se consideră că faza limitativă a adsorbției este difuzia în matricea solidă a zeolitului.

Fluxul molar al unei specii ionice A, care trece prin suprafața sferică la distanța  $r$  (figura 15), este:

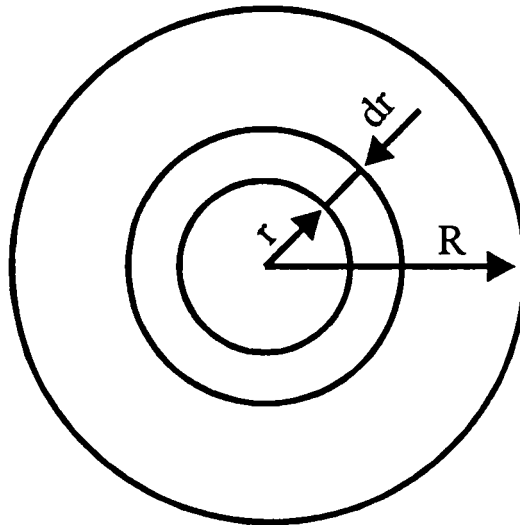


Figura 15. Inelul sferic de grosime  $dr$ .

$$F_r = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar}$$

unde:

$F_{Ar}$  este fluxul pe  $m^2$  de suprafață;

$r$  – raza curentă, cm.

La distanța  $r+dr$ , acest flux devine:

$$F_{r+dr} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar} + \frac{\partial}{\partial r}(4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar}) \cdot dr$$

Bilanțul de masă în regim dinamic pentru specia ionică A, în cazul unui inel sferic de grosime infinitezimală  $dr$  și de raza  $r$ , este :

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \frac{\partial c_{Az}}{\partial t} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar} - [4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar} + \frac{\partial}{\partial r}(4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot F_{Ar}) \cdot dr] \quad (1)$$

După gruparea termenilor și împărțire cu  $4 \cdot \pi \cdot dr$  se obține:

$$r^2 \cdot \frac{\partial c_{Az}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \cdot F_{Ar}) \quad (2)$$

Dacă prin adsorbția unui echivalent gram din specia A se eliberează un echivalent gram din specia B, avem difuzie equimolară la concentrație totală constantă și deci:

$$F_{Ar} = -D_e \cdot \frac{\partial c_{Az}}{\partial r} \quad (3)$$

unde:

$D_e$  – coeficientul de difuzie în matricea solidă a zeolitului,  $\text{cm}^2/\text{s}$  ;

Înlocuind în (2), se obține:

$$r^2 \cdot \frac{\partial c_{Az}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e \cdot r^2 \cdot \frac{\partial c_{Az}}{\partial r} \right) \quad (4)$$

unde:

$c_{Az}$  - concentrația cationilor în zeolit la echilibru,  $\text{mval/g}$ .

și deci:

$$\frac{\partial c_{AZ}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_e \cdot r^2 \cdot \frac{\partial c_{AZ}}{\partial r} \right) \quad (5)$$

sau, altfel :

$$\frac{\partial c_{AZ}}{\partial t} = D_e \cdot \left( \frac{\partial^2 c_{AZ}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_{AZ}}{\partial r} \right) \quad (6)$$

unde:

$c_{AZ}$  – concentrația ionului  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  în zeolit, mval/g;

Datele de literatură indică faptul [1, 108, 109] că faza limitativă a procesului de reținere este difuzia ionilor  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  în matricea solidă a zeolitului, ecuația care descrie modificarea concentrației ionilor  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  în zeolit, în lungul razei și în timp, este dată de relația (6).

Pentru procesul de schimb pe zeoliți, datele de literatură [108] recomandă utilizarea izotermei de tip Langmuir, a cărei ecuație este de forma:

$$c_{AZ} = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot c_A}{1 + K \cdot c_A} \quad (7)$$

unde:

$c_A$  - concentrația cationului în soluție, la echilibru, mval/cm<sup>3</sup>;

$q_{\max}$  - constantă;

$K$  - constantă.

În ceea ce privește condițiile la limită, acestea sunt :

- la suprafața particulei ( $r = r_p$ ), concentrația în zeolit (în primul inel de discretizare) este în echilibru cu cea din soluția care înconjoară particula (pe baza izotermei lui Langmuir – vezi ecuația (7));
- în miezul granulei ( $r = 0$ ), gradientul de concentrație este nul :

$$\left( \frac{\partial c_{Az}}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

În ceea ce privește evoluția concentrației cationilor în lichidul care înconjoară particola de zeolit, ea este dată de relația :

$$V_L \frac{dc_{AL}}{dt} = -D_e \cdot \rho \cdot 4\pi r_p^2 \left( \frac{\partial c_{AZ}}{\partial r} \right)_{r=r_p} \quad (8)$$

unde:

$V_L$  - volumul lichidului aferent unei particole de zeolit;

$c_{AL}$  - concentrația cationului în lichidul aferent unei particole de zeolit;

$r_p$  - raza exterioară a particolei de zeolit.

Pentru soluționarea modelului este necesar să se cunoască mărimile caracteristice ale zeolitului, concentrația cationilor la echilibru în zeolit și în soluție, respectiv să se determine izotermele de schimb ionic.

#### - Mărimi caracteristice ale zeoliților

În vederea realizării programului de simulare numerică au fost utilizate următoarele date referitoare la caracteristicile zeolitului activat chimic și ale soluțiilor conținând ionii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  respectiv  $\text{Mn}^{2+}$ :

Masa specifică:  $1,66 \text{ g/cm}^3$ ;

Volumul unui gram de zeolit:  $0,60241 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;

Rază particolei de zeolit:  $r = 15 \text{ }\mu\text{m} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ;

Volumul unei particole de zeolit:  $V_{\text{part.}} = 1,41372 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ;

Numărul de particole dintr-un gram de zeolit:  $N_{\text{part.}} = 4,26117 \cdot 10^7 \text{ particole/g}$ .

Deoarece în cadrul experimentelor de determinare a coeficientului de difuzie s-au utilizat 50 ml soluție la un gram de zeolit, volumul de lichid aferent unei particule a fost:

$$V_{l(\text{ptr. o part.})} = \frac{V_{\text{solutie}} (\text{cm}^3)}{N_{\text{part.}}} = 1,1734 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$$

#### - Izotermele de schimb ionic

- Modul de lucru

În vederea trasării izotermelor de schimb ionic s-au efectuat studii la echilibru, pentru cei trei cationi studiați, la diferite concentrații inițiale și la diferite valori ale pH-ului.

În acest scop, probe de câte 50 ml soluție conținând cationii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  respectiv  $\text{Mn}^{2+}$ , au fost contactate cu câte un gram de zeolit și menținute la temperatură constantă ( $25^\circ \text{ C}$ ), într-un termostat tip SHAKER BATH, până la atingerea echilibrului timp de 240 minute. Faza solidă s-a separat prin centrifugare, în soluția rezultată a fost determinat conținutul ionilor metalici, prin metode prezentate anterior și s-a calculat cantitatea de ioni reținută pe zeolit.

- Date experimentale [110 - 112]

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 20.



Tabelul 20. Date cu privire la echilibrul proceselor de schimb al ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

Nr.pro- bei	Concentrația inițială, mg/l	Concentrația la echilibru, mg/l	Cantitatea reținută, mval/g
1	2	3	4
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$			
pH = 3,0			
1	56	3,6	0,082
2	145	17,3	0,200
3	240	66,5	0,271
4	405	198	0,310
5	420	215,2	0,320
pH = 4,0			
1	56	2,0	0,084
2	145	14,9	0,203
3	240	59,5	0,282
4	405	205	0,320
5	420	209,8	0,328
pH = 5,0			
1	56	0,8	0,086
2	145	10,6	0,210
3	240	48	0,300
4	405	214	0,335
5	420	199,8	0,344
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$			
pH = 3,0			
1	108	18,0	0,138
2	202	71,8	0,200
3	328	145,9	0,280
4	499	310,5	0,290
5	525	195	0,300
pH = 4,0			
1	108	13,1	0,146
2	202	59,5	0,219
3	328	176,5	0,233
4	499	304	0,300
5	525	204	0,314
pH = 5,0			
1	108	9,7	0,151
2	202	34,6	0,258
3	328	156,2	0,264
4	499	267,0	0,357
5	525	236	0,365

Continuare Tabelul 20.

1	2	3	4
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$			
pH = 3,0			
1	86	8,4	0,141
2	172	63,3	0,198
3	445	140	0,255
pH = 5,0			
1	86	5,7	0,146
2	172	54,8	0,213
3	269	137,9	0,238
pH = 6,0			
1	86	5,2	0,147
2	172	51,9	0,218
3	269	130,9	0,251
4	445	144	0,262

- **Determinarea parametrilor  $q_{\max}$  și  $K$**

Pe baza datelor experimentale (tabelul 20) se trasează izotermele Langmuir. Determinarea parametrilor din ecuația lui Langmuir s-a realizat prin minimizarea sumei abaterilor patratice ale valorilor experimentale, față de cele prezise de model. Modul în care izoterma de tip Langmuir aproximează valorile experimentale reiese din figurile 16-18.

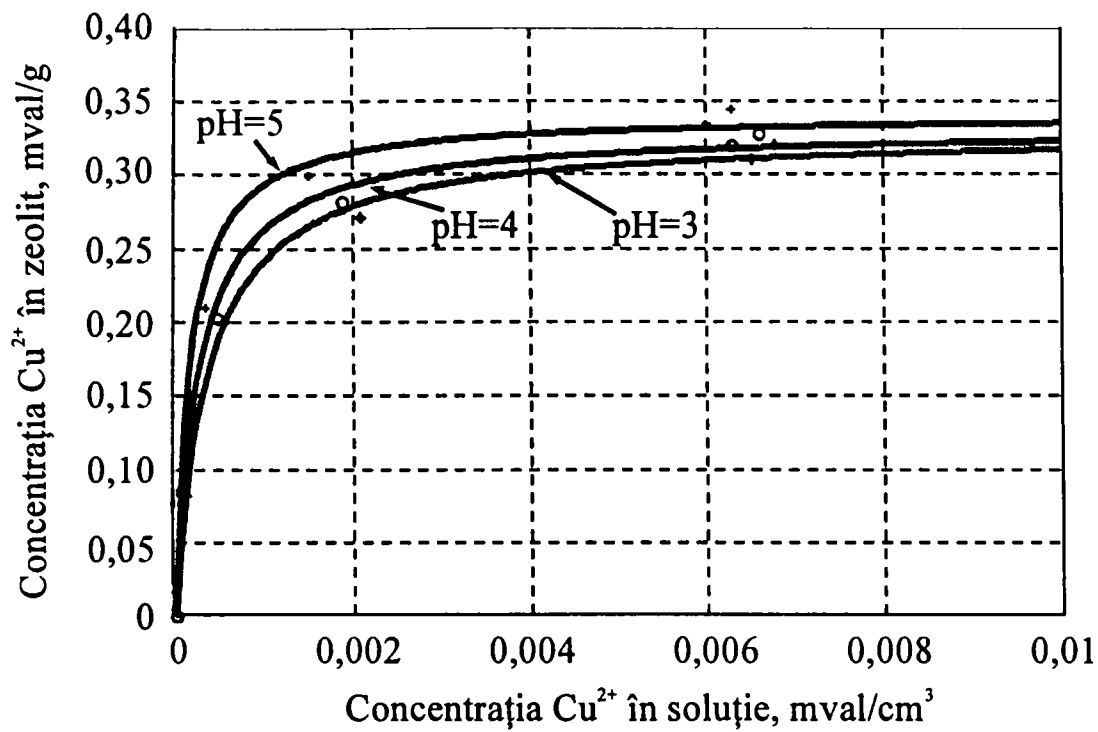


Figura 16. Izoterma Langmuir caracteristică procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

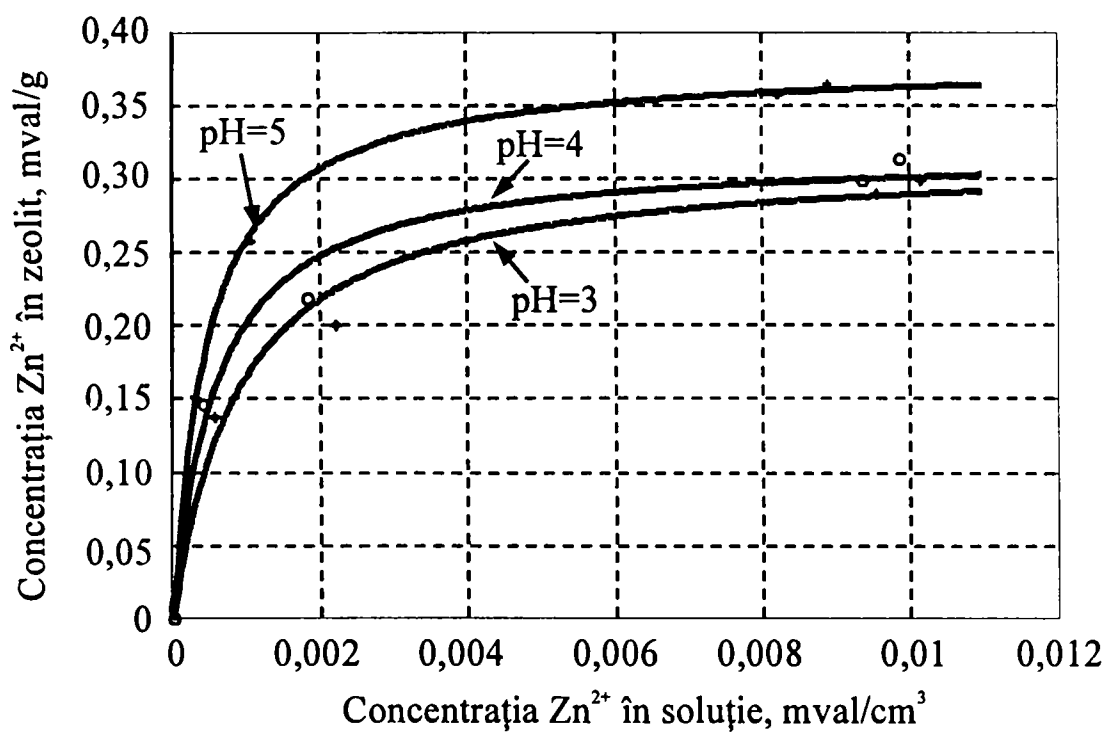


Figura 17. Izoterma Langmuir caracteristică procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

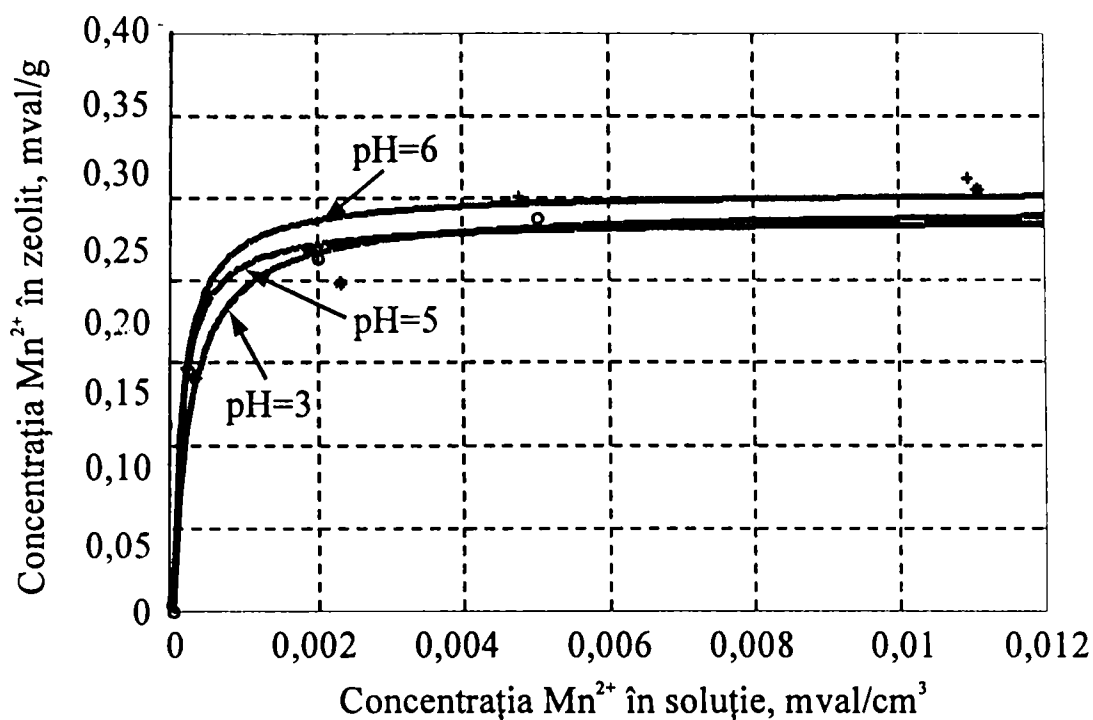


Figura 18. Izoterma Langmuir caracteristică procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ , la diferite valori ale pH-ului.

Pe baza izotermei Langmuir s-au determinat parametrii:  $q_{\max}$ ,  $K$  pentru ionii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  la diverse valori ale pH-ului. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 21.

Tabelul 21. Valorile coeficienților  $q_{\max}$  și  $K$ .

Procesul de schimb	pH	$q_{\max}$	$K$
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$	3	0,3282	2813
	4	0,3310	3891
	5	0,3410	6215
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	3	0,3156	1113
	4	0,3190	1727
	5	0,3800	2111
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	3	0,2440	4039
	5	0,2364	7603
	6	0,2550	6790

- Soluționare numerică.

Pentru a mări precizia soluționării numerice, discretizarea ecuației cu derivate parțiale 6 s-a realizat utilizând un increment variabil al razei, păstrând însă constant raportul a două secțiuni consecutive. Ecuația care descrie modificarea concentrației ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  în lichidul din inelul "n" în timp este :

$$\frac{dc_{Az,n}}{dt} = D_e \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_n^2 \cdot \frac{(c_{Az,n+1} - c_{Az,n})}{0.5(dr_{n+1} + dr_n)} - D_e \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{n-1}^2 \cdot \frac{(c_{Az,n} - c_{Az,n-1})}{0.5(dr_n + dr_{n-1})} \quad (9)$$

*Programul de simulare numerică folosește un număr de 20 de secțiuni pentru divizarea în lungul razei a particulei de zeolit și a fost realizat sub MATLAB [113].*

Pentru calcularea valorii coeficientului de difuzie, s-au comparat valorile rezultate prin simulare pentru mai multe valori ale acestui coeficient, cu valorile obținute experimental. S-a ales ca cea mai probabila valoare a coeficientului, valoarea pentru care suma abaterilor patratice ale valorilor experimentale fata de cele prezise de model este minima.

În figurile 19 - 27 sunt prezentate comparativ seturile de date cinetice experimentale cu cele obținute prin simulare numerică pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, corespunzător proceselor de schimb studiate.

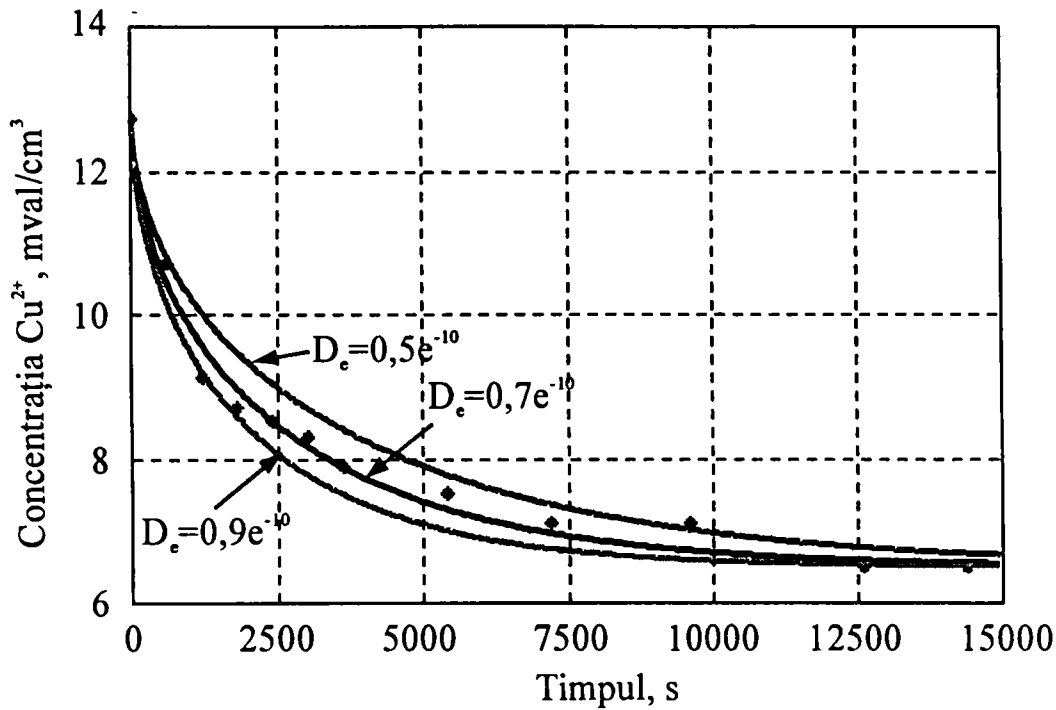


Figura 19. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  la  $\text{pH} = 3$ .

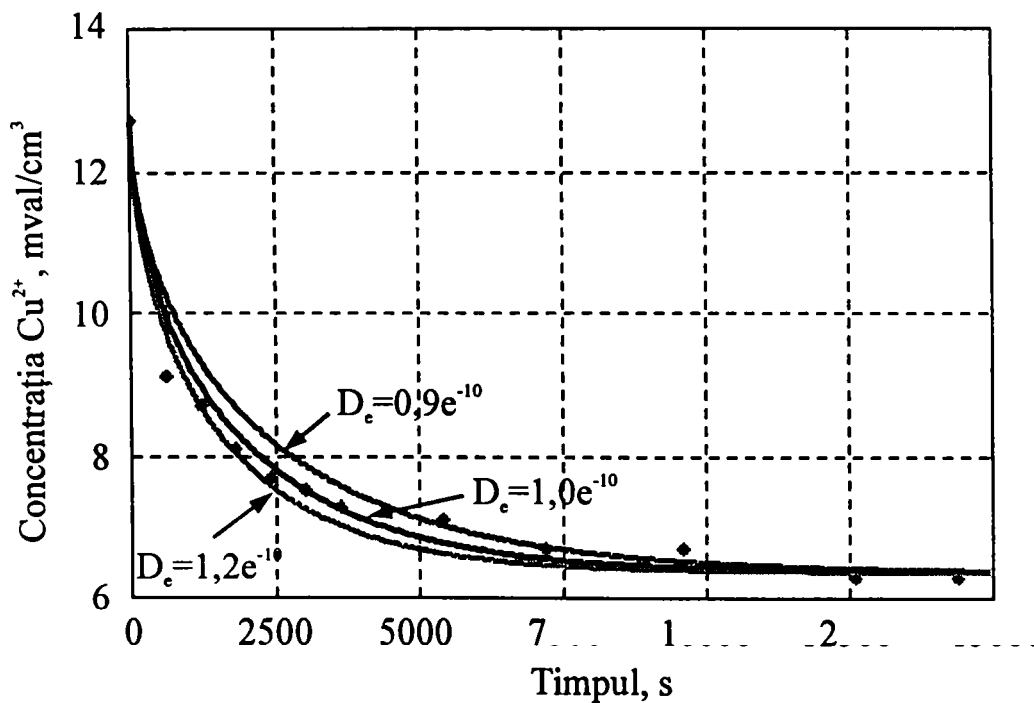


Figura 20. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  la  $\text{pH} = 4$ .

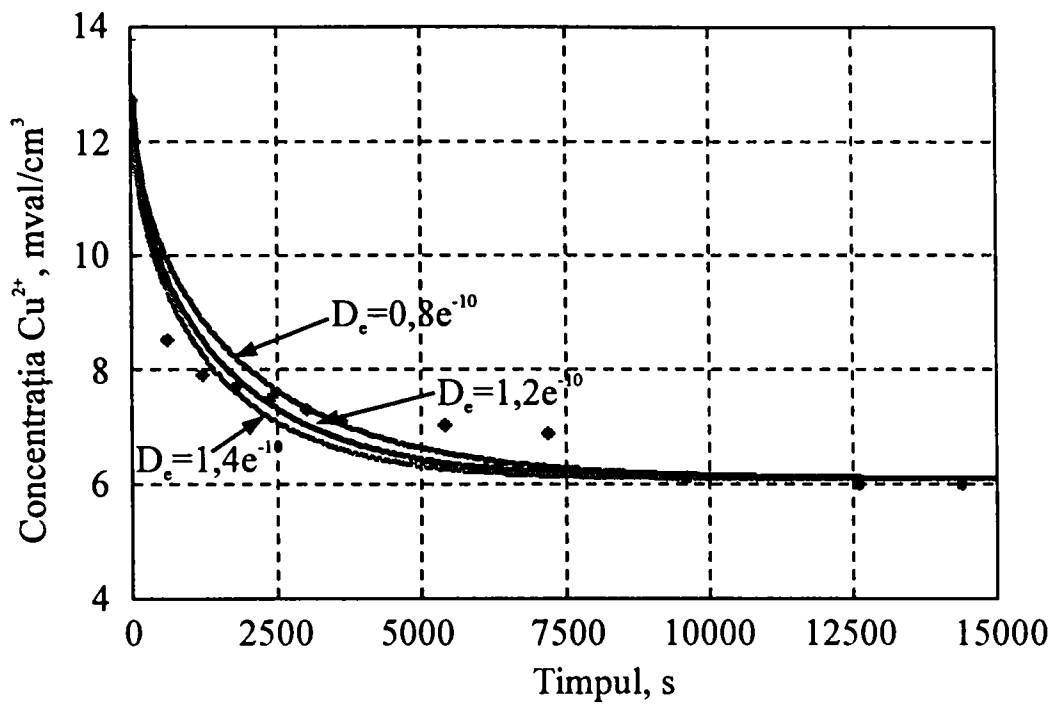


Figura 21. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  la  $\text{pH} = 5$ .

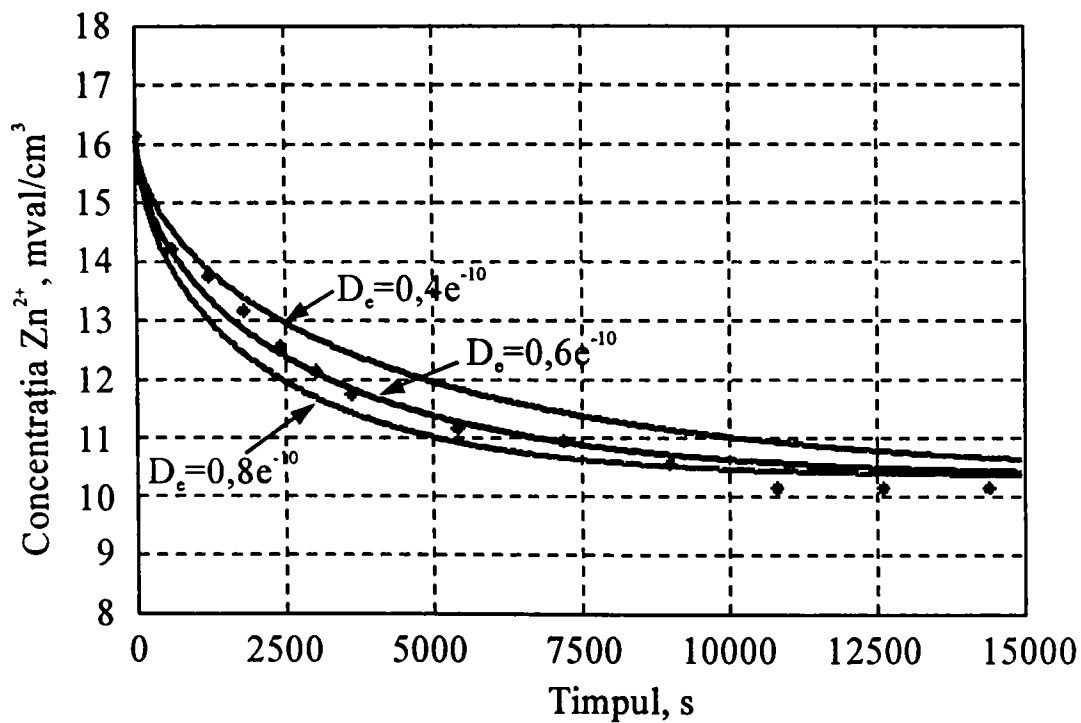


Figura 22. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$  la  $\text{pH} = 3$ .

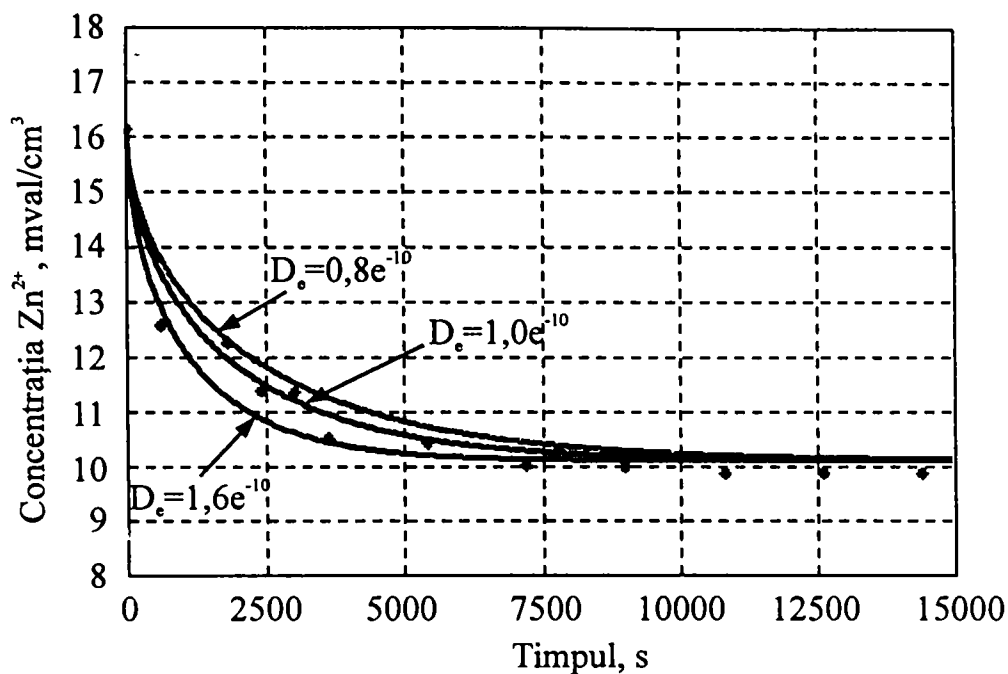


Figura 23. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb  $2Na^+ \leftrightarrow Zn^{2+}$  la  $pH = 4$ .

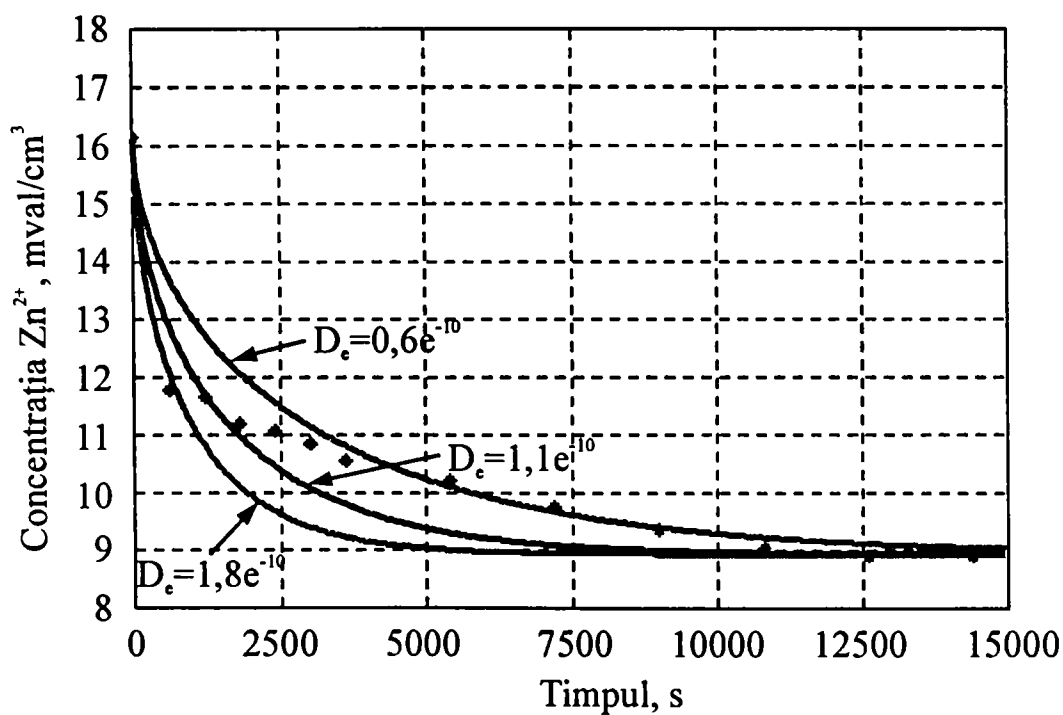


Figura 24. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb  $2Na^+ \leftrightarrow Zn^{2+}$  la  $pH = 5$ .



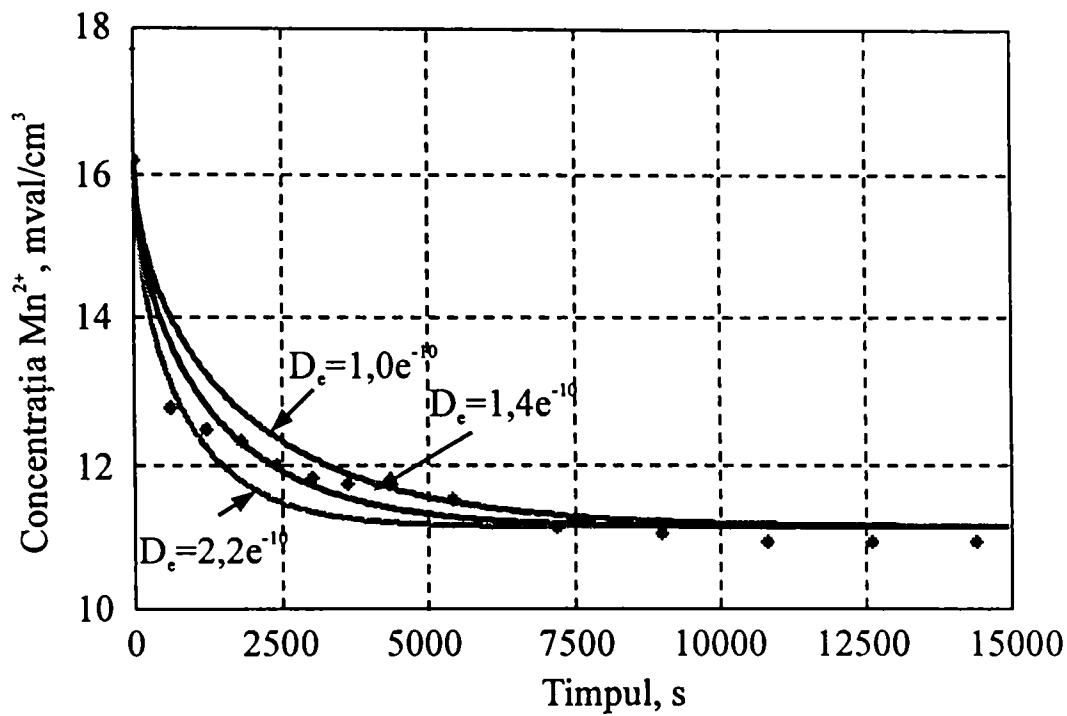


Figura 25. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb la  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$  pH = 3.

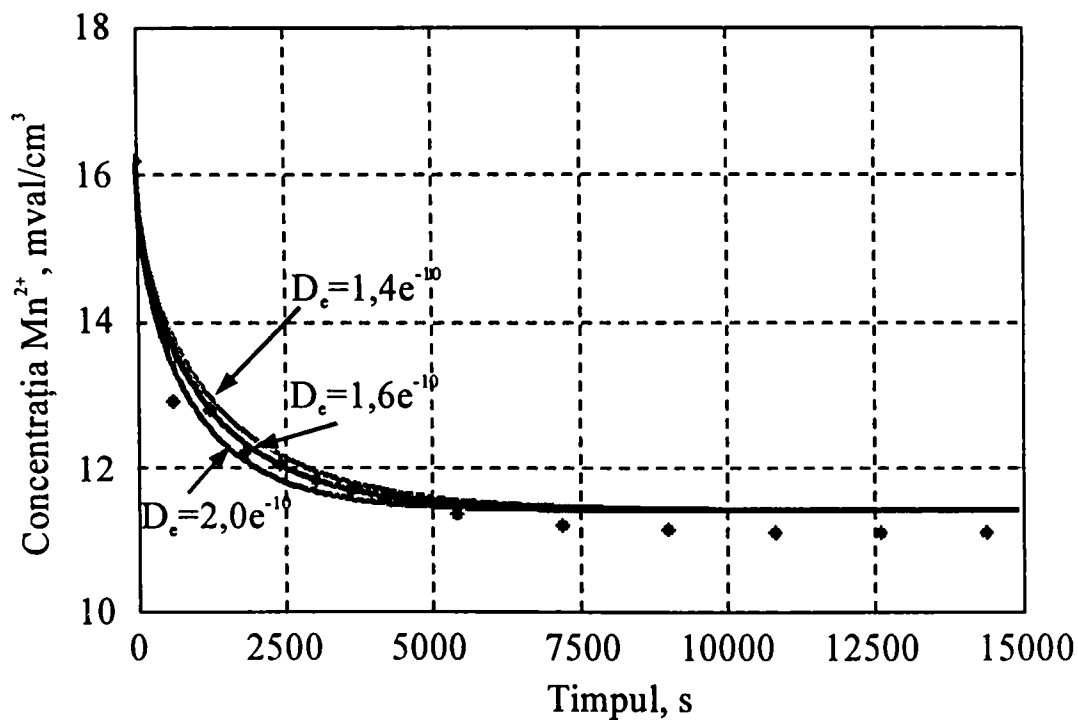


Figura 26. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb la  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$  pH = 5.

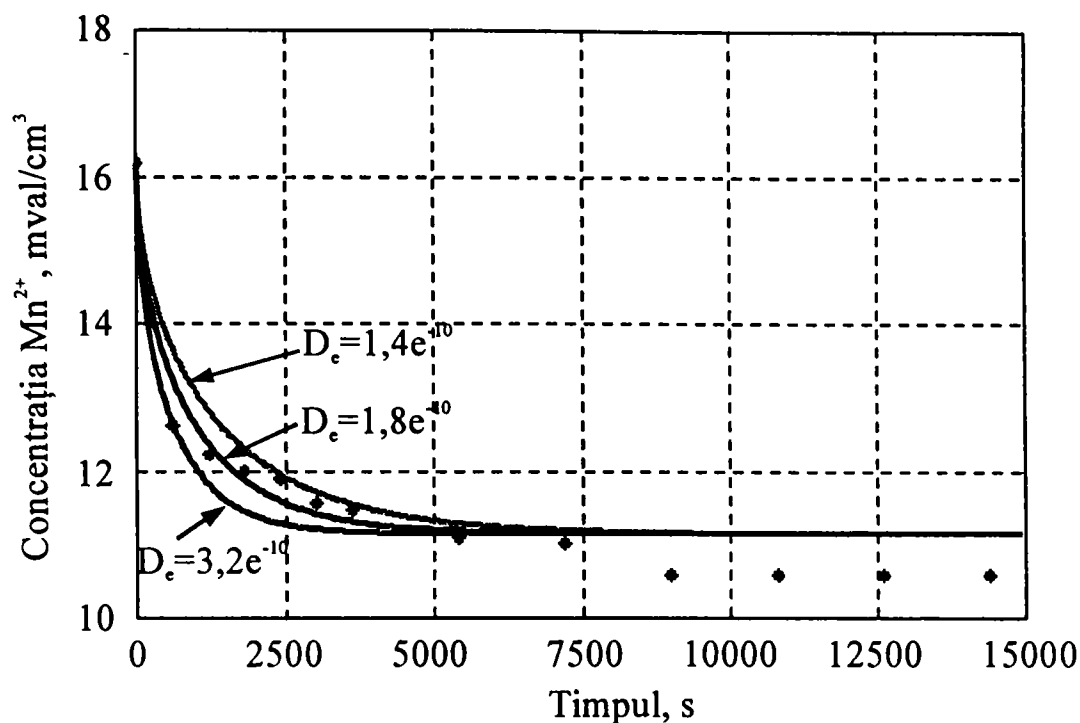


Figura 27. Comparație între datele experimentale și cele obținute prin simulare pentru diferite valori ale coeficientului de difuzie, în cazul procesului de schimb la  $2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$  pH = 6.

Din figurile 19 - 27, rezultă că există o corelare corespunzătoare a datelor experimentale cu cele estimate prin simulare numerică.

În tabelul 22 sunt prezentate sintetic valorile coeficientului de difuzie, estimate prin simulare numerică și cele acceptate ca reale, în urma comparației cu datele experimentale, pentru toate procesele de schimb studiate, la diferite valori ale pH-ului.

Tabelul 22. Valori ale coeficientului de difuzie.

Procesul de schimb	pH	Valorile coeficientului de difuzie estimate, $\text{cm}^2/\text{s}$			Valorile reale ale coeficientului de difuzie, $\text{cm}^2/\text{s}$
		$0,5 \cdot 10^{-10}$	$0,7 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{-10}$	
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$	3	$0,5 \cdot 10^{-10}$	$0,7 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{-10}$	$0,7 \cdot 10^{-10}$
	4	$0,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	5	$0,81 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	3	$0,4 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-10}$	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-10}$
	4	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	5	$0,6 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	3	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
	5	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
	6	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$

Valorile coeficienților de difuzie obținute prin simulare numerică sunt apropiate de valorile coeficientului de difuzie determinate prin metoda ce are ca punct de plecare ecuația Boyd - Adamson (tabelul 23).

**Tabelul 23.** Valori ale coeficientului de difuzie determinate prin cele două metode.

Procesul de schimb	pH	Valorile reale ale coeficientului de difuzie, $\text{cm}^2/\text{s}$	Valorile coeficientului de difuzie (Boyd - Adamson), $\text{cm}^2/\text{s}$
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$	3	$0,7 \cdot 10^{-10}$	$0,82 \cdot 10^{-10}$
	4	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-10}$
	5	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,21 \cdot 10^{-10}$
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	3	$0,6 \cdot 10^{-10}$	$0,34 \cdot 10^{-10}$
	4	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$0,89 \cdot 10^{-10}$
	5	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
$2\text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	3	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,30 \cdot 10^{-10}$
	5	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$
	6	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,46 \cdot 10^{-10}$

Prin urmare, pentru determinarea coeficientului de difuzie, se poate folosi oricare din cele două metode studiate, întrucât duc practic la aceleași valori, pentru condiții similare. Cea mai indicată este metoda simulării numerice.

Metoda Boyd - Adamson folosește doar porțiunea inițială a curbelor cinetice. Simularea numerică oferă posibilitatea de a urmări pe tot parcursul determinării cinetice concordanta dintre rezultatele experimentale și cele obținute prin simulare numerică. Simularea numerică ne permite de asemenea să estimăm parametrii cinetici și în condițiile în care erapa limitativă a vitezei este alta și nu difuzia. Metoda simulării numerice este mai simplă și mai precisă.

## CAPITOLUL V

# STUDIUL ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE AMONIU CU MICROELEMENTE

[114]

### 1. Modul de lucru

Utilizarea îngrășămintelor chimice în cultura plantelor, în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ, constituie în prezent un mijloc indispensabil pentru asigurarea necesarului de hrană.

În creșterea și dezvoltarea plantelor, un rol deosebit de important îl au microelementele. La alegerea surselor de microelemente, un factor important îl constituie disponibilitatea și costul materialelor cu conținut de microelemente.

În prezent, este agreată ideea valorificării unor deșeuri industriale (solide, soluții și ape reziduale) ca surse de microelemente pentru diferite tipuri de îngrășăminte [52, 53].

Spre exemplu, în procesul de epurare avansată a unor ape reziduale industriale ce conțin ioni ai metalelor grele ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  etc.) rezultă tuf vulcanic zeolitic cu conținut bine definit din aceste microelemente. Utilizarea acestuia în procesul obținerii fosfaților de amoniu cu microelemente asigură, atât valorificarea tufului vulcanic epuizat, cât și realizarea unei tehnologii de epurare avansată, fără deșeuri [26, 115].

În prezenta lucrare se redau studiile privind procesul de obținere a fosfaților de amoniu cu microelemente, folosind ca sursă tuful vulcanic epuizat cu conținut de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$ .

Procesul de obținere a fosfaților de amoniu cu microelementele  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  constă în înglobarea în fosfatul de amoniu a zeolitului natural cu conținut bine determinat în microelemente.

Fosfatul de amoniu a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac (263 g/l) a acidului fosforic de extracție (980 g/l  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), până la  $\text{pH} = 7$  al masei de reacție. Masa de reacție obținută a fost supusă procesului de uscare în etuvă la temperatura de  $60^\circ \text{C}$ .

Produsul obținut a fost uscat în continuare în etuvă. S-au obținut fosfați de amoniu granulați cu microelemente.

Îngrășămintele obținute au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză termogravimetrică, evaluare a punctului higroscopic.

Conținutul de azot amoniacal a fost determinat prin metoda Keldjal [116].

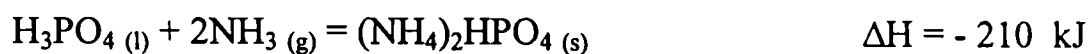
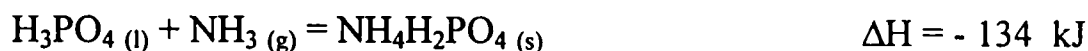
Conținutul de microelemente s-a determinat prin metoda absorbției atomice [117], folosind un aparat tip Varian SpectrAA 110. Conținutul de  $\text{P}_2\text{O}_5$  în produs s-a determinat prin metoda spectrofotometrică, folosind ca reactiv vanadomolibdat de amoniu [118] și utilizând un aparat tip Jasco UV-VIS V - 530.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială [119] s-a efectuat cu un aparat tip MOM Budapesta 1500 D.

Evaluarea punctului higroscopic s-a realizat conform metodicii descrise în literatura de specialitate [120].

## 2. Obținerea fosfatului de amoniu. pH-ul masei de reacție

Procesul de obținere a fosfaților de amoniu are la bază următoarele reacții principale [53]:



În cazul utilizării acidului fosforic de extracție, datorită impurităților conținute ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  etc.), au loc o serie de reacții secundare [53]. Compușii rezultați impurifică produsul de bază, dar nu influențează calitatea acestuia ca îngrășământ.

Exotermicitatea reacțiilor determină o creștere a temperaturii masei de reacție, dar aceasta nu trebuie să depășească  $80^\circ\text{C}$ , pentru evitarea pierderilor de amoniac.

În procesul de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de acid fosforic, are loc o variație a pH-ului masei de reacție. Ca atare, pH-ul este un parametru important de control al gradului de neutralizare. Prin urmare în cercetările realizate s-a urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ . Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 23 și figura 22.

**Tabelul 23.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul masic și molar  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ , pentru acidul fosforic de concentrația 980 g/l, la 25°C.

Nr. crt.	pH	Raport $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$	
		Masic	Molar
1	1,0	0,000	0,000
2	1,3	0,016	0,090
3	1,4	0,031	0,180
4	1,4	0,047	0,270
5	1,6	0,062	0,360
6	1,6	0,078	0,449
7	1,8	0,094	0,540
8	1,9	0,109	0,630
9	1,9	0,125	0,720
10	2,1	0,140	0,809
11	2,4	0,156	0,899
12	2,9	0,172	0,990
13	3,2	0,187	1,079
14	3,7	0,203	1,169
15	4,6	0,218	1,259
16	5,4	0,234	1,349
17	5,9	0,250	1,439
18	6,2	0,265	1,529
19	6,3	0,281	1,619
20	6,7	0,296	1,709
21	7,0	0,312	1,799
22	7,3	0,328	1,889
23	7,6	0,343	1,979
24	7,9	0,359	2,069
25	8,1	0,374	2,159
26	8,4	0,390	2,249
27	8,8	0,406	2,338
28	9,3	0,421	2,429

Cunoașterea dependenței pH-ului masei de reacție și raportul  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ , pentru o anumită concentrație dată a acidului fosforic permite să se stabilească condițiile optime pentru obținerea unui produs cu un raport  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  bine definit, cu pierderi minime de amoniac. Prin adaosul de zeolit epuizat cu microelemente ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) într-o anumită proporție la masa de fosfați de amoniu (tabelul 24), au fost obținute îngrășăminte solide NP cu microelemente.

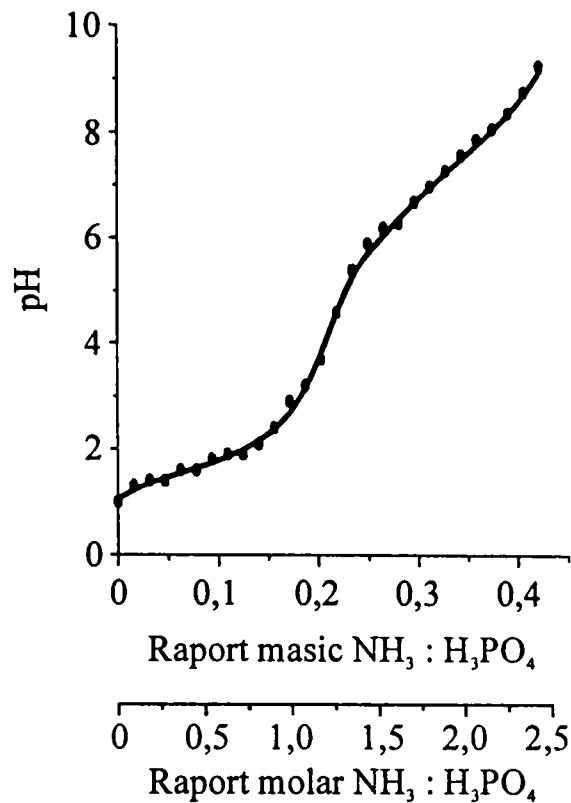


Figura 22. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul (masic și molar)  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  pentru o concentrație a acidului fosforic de extracție de 980 g/l, la 25°C.

Tabelul 24. Compoziția produselor obținute.

Produsul	Compoziția, %
F <sub>1</sub>	Fosfat de amoniu
F <sub>2</sub>	Fosfat de amoniu cu 5% Z-Cu
F <sub>3</sub>	Fosfat de amoniu cu 5% Z-Zn
F <sub>4</sub>	Fosfat de amoniu cu 5% Z-Mn
F <sub>5</sub>	Fosfat de amoniu cu 10% Z-Cu
F <sub>6</sub>	Fosfat de amoniu cu 10% Z-Zn
F <sub>7</sub>	Fosfat de amoniu cu 10% Z-Mn
F <sub>8</sub>	Fosfat de amoniu cu 15% Z -Cu
F <sub>9</sub>	Fosfat de amoniu cu 15% Z-Zn
F <sub>10</sub>	Fosfat de amoniu cu 15% Z-Mn
F <sub>11</sub>	Fosfat de amoniu cu 7,5% Z-Cu + 7,5% Z-Zn
F <sub>12</sub>	Fosfat de amoniu cu 7,5% Z-Cu + 7,5% Z-Mn
F <sub>13</sub>	Fosfat de amoniu cu 7,5% Z-Mn + 7,5% Z-Zn
F <sub>14</sub>	Fosfat de amoniu cu 5% Z-Cu + 5% Z- Zn + 5% Z-Mn

\*Z - zeolit



### 3. Caracterizarea fosfatului de amoniu cu microelemente

#### a. Studii asupra compoziției chimice

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor obținute sunt prezentate în tabelul 25.

**Tabelul 25.** Conținutul în macro și microelemente a îngrășămintelor.

Proba	Conținutul în macroelemente, %		N : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> masic	Conținutul în microelemente, 10 <sup>2</sup> %		
	N total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total		Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
F <sub>1</sub>	12,0	56,79	0,21	-	-	-
F <sub>2</sub>	11,4	53,40	0,21	3,33	-	-
F <sub>3</sub>	11,4	53,40	0,21	-	3,06	-
F <sub>4</sub>	11,4	53,40	0,21	-	-	3,30
F <sub>5</sub>	10,8	50,40	0,21	6,67	-	-
F <sub>6</sub>	10,8	50,40	0,21	-	6,13	-
F <sub>7</sub>	10,8	50,40	0,21	-	-	6,60
F <sub>8</sub>	10,6	49,43	0,21	7,50	-	-
F <sub>9</sub>	10,1	48,77	0,21	-	19,9	-
F <sub>10</sub>	9,9	48,31	0,21	-	-	10,40
F <sub>11</sub>	10,2	47,60	0,21	5,00	4,60	-
F <sub>12</sub>	10,2	47,60	0,21	5,00	-	4,95
F <sub>13</sub>	10,2	47,60	0,21	-	4,60	4,95
F <sub>14</sub>	10,2	47,60	0,21	3,33	3,10	3,30

Din aceste date rezultă că adaosul de zeolit cu microelemente nu modifică raportul N : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> din produse. Creșterea conținutului de zeolit în îngrășământ determină pe de o parte, creșterea conținutului în microelemente, iar pe de altă parte, reducerea în mod proporțional a conținutului în macroelementele azot și fosfor.

În funcție de necesitățile de microelemente pentru culturi, se pot obține produse cu un raport bine definit între macroelemente și o concentrație dată în microelementele corespunzătoare.

## b. Studii privind higroscopicitatea produselor obținute

Pentru studiul higroscopicității fosfaților de amoniu cu microelemente s-a utilizat metoda descrisă în literatura de specialitate [120].

Dinamica absorbției apei este caracterizată de relația:

$$Q = K \cdot (h_a - h)$$

în care:

Q - cantitatea de apă absorbită pe unitatea de suprafață a substanței în unitatea de timp ( $\text{g}/100 \text{ cm}^2 \cdot 3 \text{ ore}$ );

$h_a$  - umiditatea relativă a aerului;

h - punctul higroscopic al substanței solide;

K - coeficientul vitezei de absorbție a apei, ce depinde de temperatură, de caracteristicile suprafeței, de solubilitatea substanței, de grosimea stratului aerului stabil deasupra substanței.

Deoarece constanta de viteză depinde de o serie de factori greu de evaluat teoretic, viteza de absorbție determinată este numai aparent proporțională cu suprafața specifică și forțele motrice de absorbție.

Pentru determinarea punctului higroscopic al produselor obținute, acestea se introduc într-o atmosferă cu umiditate relativă determinată și se determină viteza de absorbție a apei. Umiditatea necesară se asigură într-un exicator, deasupra unui strat de soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de concentrație cunoscută.

Presiunea de saturație a apei deasupra soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  este mai mică decât deasupra apei. Din această cauză, aerul ce se află deasupra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în exicatorul închis, are o umiditate relativă sub 100 %. Practic, pentru determinarea punctului higroscopic sunt necesare două exicatoare de aceeași mărime. Concentrația soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în cele două exicatoare trebuie astfel aleasă încât umiditatea relativă corespunzătoare a aerului să difere cu 6-12 % și umiditatea relativă a aerului deasupra celui mai concentrat acid să

depășească presupusa valoarea a punctului higroscopic al substanței studiate. În fiecare exicator se introduc câte două fiole identice ce conțin substanță solidă, reprezentând probele paralele.

Nivelul acidului sulfuric trebuie să depășească cu 2 - 3 mm placa perforată și distanța de la suprafața plăcii la suprafața probei, trebuie să fie aceeași în toate determinările. De asemenea, distanța dintre fiole trebuie să fie egală cu distanța dintre fiole și pereții exicatorului. Exicatorul închis se introduce timp de 3 ore într-un termostat cu aer, pentru încălzire la  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Substanța solidă cu dimensiunile cuprinse între 1 - 3 mm, se introduce în patru fiole uscate, prevăzute cu capac.

După cântărire la balanța analitică se iau capacele și fiolele se introduc rapid în exicatoare. Exicatoarele se lasă în termostat timp de trei ore. După expirarea timpului, fiolele se scot repede, li se pun capacele și se cântăresc. Cantitatea de apă absorbită reprezintă diferența între masa finală și masa inițială a fiolei.

Cantitatea de apă absorbită  $Q$  se determină din relația:

$$Q = \frac{a \cdot 180 \cdot 100}{\tau \cdot S}$$

în care:

$a$  - diferența între masa finală și masa inițială a fiolei, în g;

$\tau$  - timpul de staționare a probei, în min;

$S$  - suprafața secțiunii fiolei, în  $\text{cm}^2$ .

Diferența între rezultatele a două probe paralele nu trebuie să depășească 7%. Din valorile medii  $Q_I$  și  $Q_{II}$  corespunzătoare umidităților  $h_{aI} = 59\%$  și  $h_{aII} = 74\%$  din cele două exicatoare se calculează punctul higroscopic  $h$ :

$$h = \frac{Q_{II} \cdot h_{aI} - Q_I \cdot h_{aII}}{Q_{II} - Q_I}$$

unde:

$Q_I$  - valoarea medie a probelor paralele  $Q_{I1}$  și  $Q_{I2}$  din exicatorul I;

$Q_{II}$  - valoarea medie a probelor paralele  $Q_{II1}$  și  $Q_{II2}$  din exicatorul II.

Datele experimentale și de calcul sunt redată în tabelul 26.

**Tabelul 26.** Datele experimentale și de calcul privind punctul higroscopic.

Produ sul	$Q_{I1}$	$Q_{I2}$	$Q_I$	$Q_{II1}$	$Q_{II2}$	$Q_{II}$	Punctul higrosco pic, %
F <sub>1</sub>	0,5789	0,6121	0,5955	0,8654	0,8862	0,8758	27,13
F <sub>2</sub>	1,04172	1,18631	1,1401	1,72324	1,605414	1,6643	28,63
F <sub>3</sub>	0,7898	0,79777	0,7938	1,17866	1,2054	1,19203	29,10
F <sub>4</sub>	0,93248	0,9621	0,9473	1,53789	1,3758	1,4568	31,11
F <sub>5</sub>	0,4555	0,5095	0,4825	0,7536	0,7942	0,7739	34,16
F <sub>6</sub>	0,9573	0,8605	0,9089	1,4666	1,4347	1,45065	33,83
F <sub>7</sub>	0,88376	0,77134	0,82755	1,4172	1,3172	1,3672	36,00
F <sub>8</sub>	0,735	0,78025	0,7576	1,4076	1,3382	1,3729	40,53
F <sub>9</sub>	0,785	0,643	0,7140	1,19236	1,37675	1,2845	40,23
F <sub>10</sub>	0,5818	0,6013	0,5916	1,0764	1,11688	1,09665	41,43

Din aceste date rezultă că punctul higroscopic al produselor crește cu mărirea conținutului de zeolit din îngrășământ. Pentru același conținut de zeolit, punctul higroscopic practic nu depinde de natura microelementului.

Prin urmare, înglobarea zeolitului cu microelementele ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) îmbunătățește calitatea produselor obținute, din punctul de vedere al higroscopicității. Se obțin produse cu proprietăți fizice mai bune, mai puțin higroscopice.

### c. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

Produsele obținute cu un conținut de 15 % zeolit epuizat cu microelementele  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , respectiv fosfatul fără zeolit, au fost supuse unui studiu derivatografic.

Derivatogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele analizate (figurile 23 - 27).

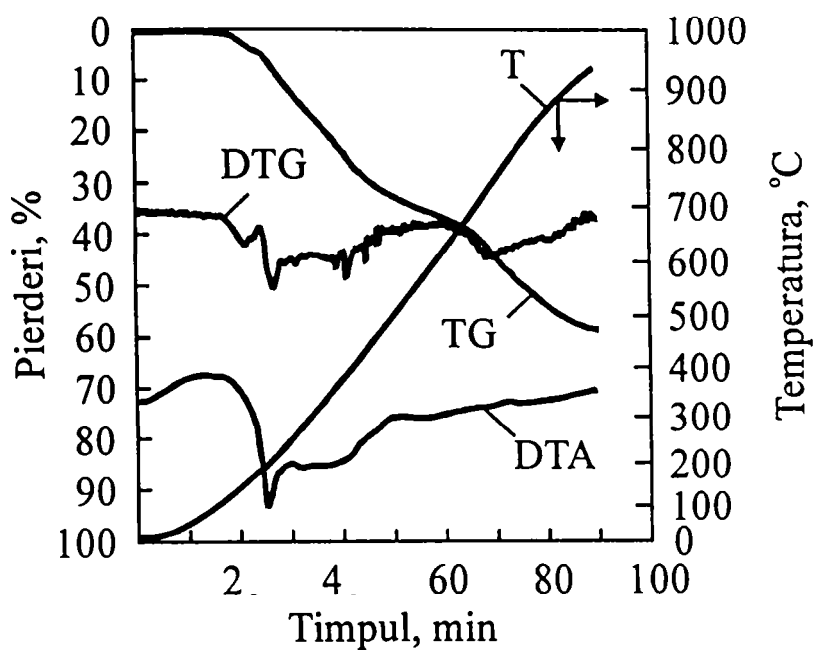


Figura 23. Derivatograma pentru fosfatul de amoniu.

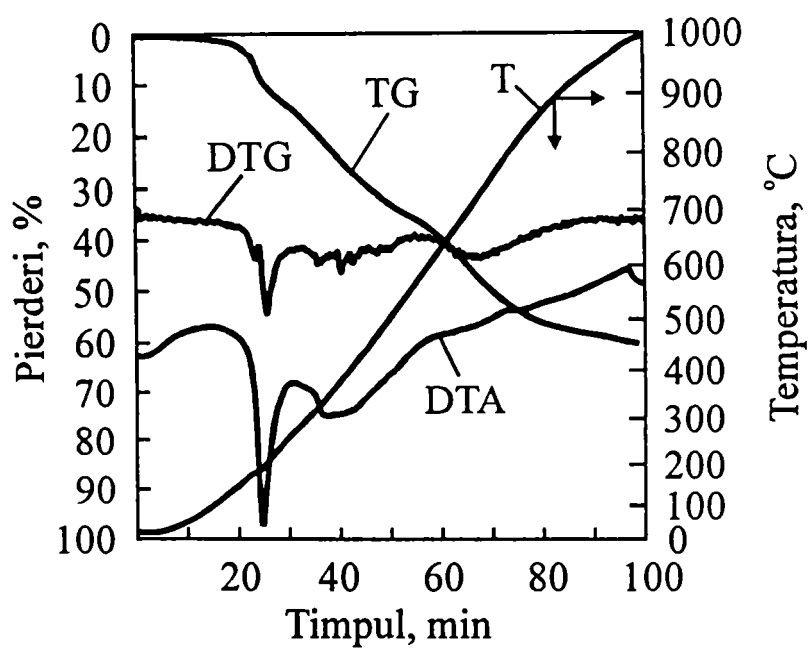


Figura 24. Derivatograma pentru fosfatul de amoniu cu 15 % Zeolit-Cu.

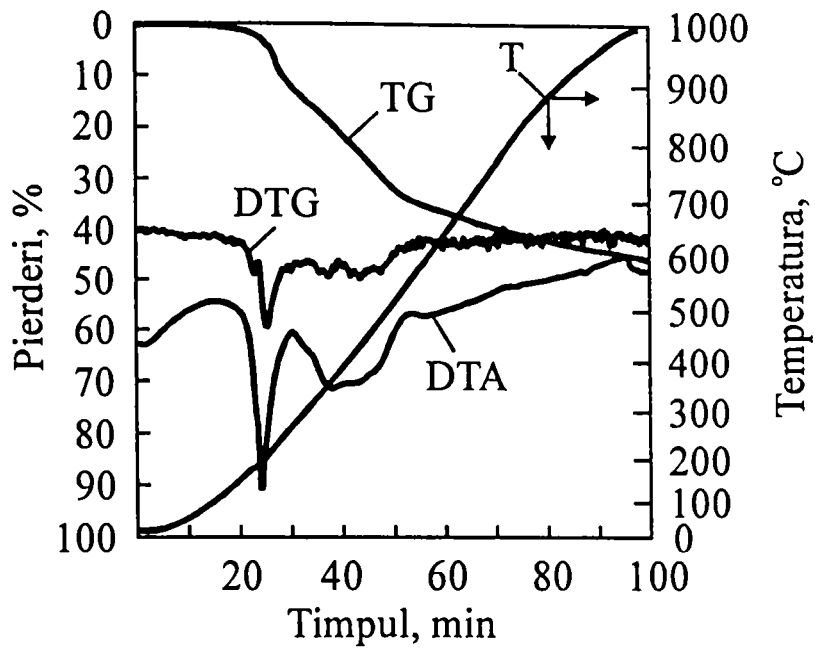


Figura 25. Derivatograma pentru fosfatul de amoniu cu 15 % Zeolit-Zn.

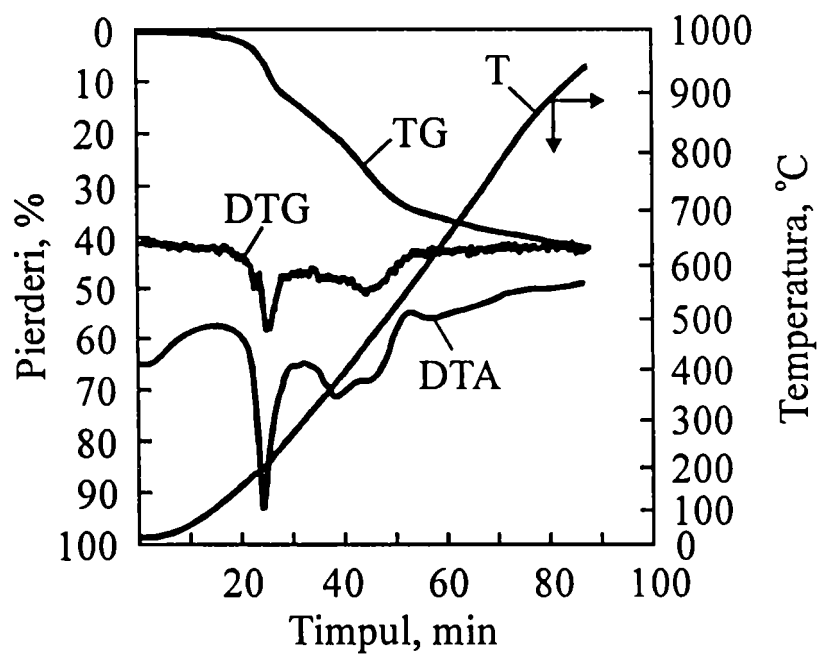


Figura 26. Derivatograma pentru fosfatul de amoniu cu 15 % Zeolit-Mn.

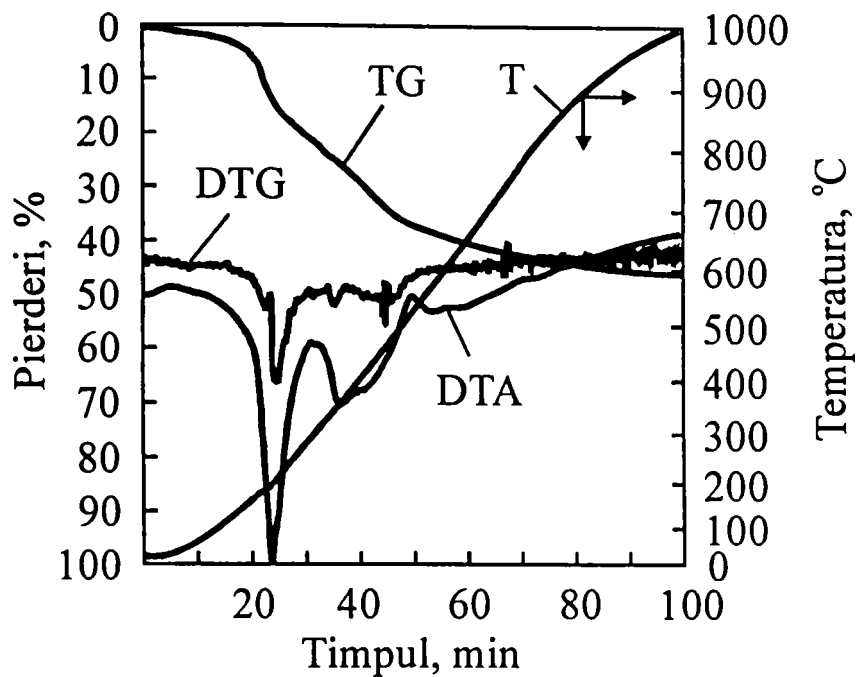


Figura 27. Derivatograma pentru fosfatul de amoniu cu 5 % Zeolit-Cu + 5 % Zeolit-Zn + 5 % Zeolit- Mn.

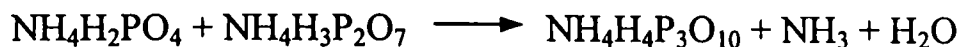
Toate produsele prezintă o stabilitate termică până la  $\approx 135^{\circ}\text{C}$  ce corespunde stabilității componentului de bază a îngrășămintelor, fosfatul de amoniu [53]. Din evoluția curbelor termice, rezultă că temperatura de topire a produșilor este  $\approx 190^{\circ}\text{C}$  indiferent de compoziția acestora, ceea ce indică că până la temperatura de topire nu au loc modificări esențiale în compoziția chimică a produselor. Pierderi mici de masă se înregistrează până la  $\approx 200^{\circ}\text{C}$ , datorate apei înglobate fizic, precum și procesului de descompunere a fosfatului diamoniacal existent în produs (circa 4%).



Concomitent cu procesul de topire începe procesul de descompunere treptată a fosfatului monoamoniacal:



Descompunerea produselor are loc în proporție mare în intervalul de temperatură 275 - 500° C, când au loc reacțiile de bază:



În cazul fosfatului de amoniu și a fosfatului de amoniu cu 15 % Zeolit-Cu, la temperaturi mai mari de 500° C, procesul de descompunere are loc similar, atingând la temperatura de 800° C, o pierdere de masă de circa 50 %. În cazul fosfaților de amoniu cu conținut de 15 % Zeolit-Zn și 15 % Z-Mn, respectiv cu 5 % Zeolit-Cu + 5 % Zeolit-Mn + 5 % Zeolit-Zn, la temperaturi mai mari de 500° C, procesul de descompunere este mai lent, realizându-se la 800° C o pierdere de circa 40 %. În acest interval de temperatură, compoziția produselor tinde spre metafosfat [52, 53, 121].

Din aceste date, rezultă că zeoliții epuizați cu zinc, cupru, mangan, pot fi utilizați la obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente. Ei pot fi introduși direct în masa de reacție supusă procesului de granulare, fără să înrăutățească condițiile procesului tehnologic de granulare și fără să provoace pierderi de amoniac.



## CAPITOLUL VI

### PROCESE TEHNOLOGICE

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit procesele tehnologice de obținere a zeolitului natural activat, de purificare a apelor reziduale de ioni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Mn}^{2+}$  și de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente, folosind ca sursă de microelemente zeolitul epuizat.

#### **1. Proces tehnologic de obținere a zeolitului natural activat (Figura 28)**

Procesul tehnologic de obținere a zeolitului natural activat constă în două etape. În prima etapă, zeolitul natural este tratat sub continuă agitare, cu soluție de acid clorhidric (2M) și apoi spălat cu apă distilată. Soluția acidă rezultată după separarea zeolitului, conținând ioni activi (Al, Fe, Si) poate fi utilizată ca agent de coagulare în tratarea apelor reziduale [122, 123].

În etapa următoare, zeolitul activat în forma acidă este supus unui proces de activare alcalină, ce constă în tratarea cu soluție de clorură de sodiu (2M) adusă la  $\text{pH} = 12$  cu soluție 20 % NaOH. După separare de soluția alcalină, zeolitul activat este spălat cu apă distilată până la îndepărtarea alcalinității reziduale. Apele reziduale sunt în totalitate revalorificate prin reciclare în proces, fiind utilizate pentru diluarea soluției alcaline și acide.

Zeolitul activat se usucă cu aer cald și se ambalează, constituind produsul finit, ce urmează a fi utilizat.

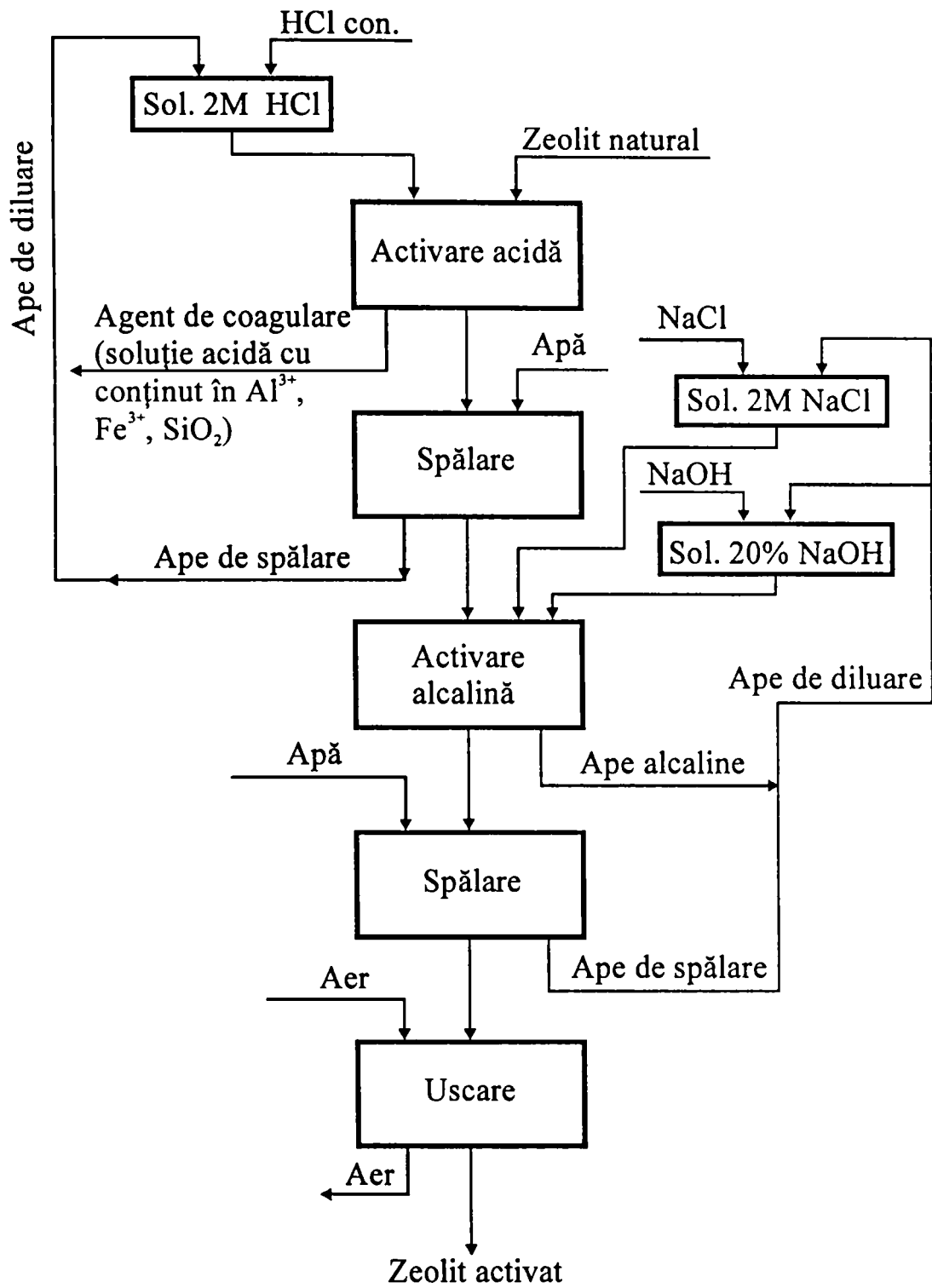


Figura 28. Schema fluxului tehnologic a procesului de obținere a zeolitului natural activat.

## 2. Proces tehnologic de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente (Figura 29)

Zeolitul activat chimic este utilizat în procesul de tratare avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). Efluenții tratați, funcție de necesități, pot fi reutilizate în procesul tehnologic din care provin sau pot fi deversate în emisar [124].

Zeolitul epuizat, ce conține cationii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Mn}^{2+}$ , este supus unui proces suplimentar de reducere a umidității prin filtrare. Filtratul se amestecă cu apele tratate. Zeolitul epuizat este supus unui proces de uscare cu aer și constituie produsul finit, care poate fi valorificat.

Prin neutralizarea acidului fosforic (54 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) cu amoniac, rezultă o masă de reacție cu un raport bine definit N :  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Masa de reacție, împreună cu zeolitul epuizat, se supune procesului de granulare. Zeolitul epuizat este introdus într-o anumită proporție în faza de granulare. Rezultă fosfatul de amoniu cu microelemente ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Mn}^{2+}$ ) cu o compoziție bine determinată. Produsul obținut este uscat cu gaze de ardere și apoi sortat. Frațiunea de 1 - 4 mm constituie produsul finit (îngrășământul NP cu microelemente). Frațiunea mai mare de 4 mm, după măcinare, se recirculă la sortare, iar frațiunea sub 1 mm se recirculă în faza de granulare.



Procesele tehnologice propuse asigură tratarea avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele și, în același timp, permite valorificarea zeolitului epuizat în procesul de obținere a îngrășămintelor NP cu microelemente, cu proprietăți agrochimice îmbunătățite. Aceste procese se încadrează în categoria proceselor tehnologice nepoluante cu valorificare a subproduselor.

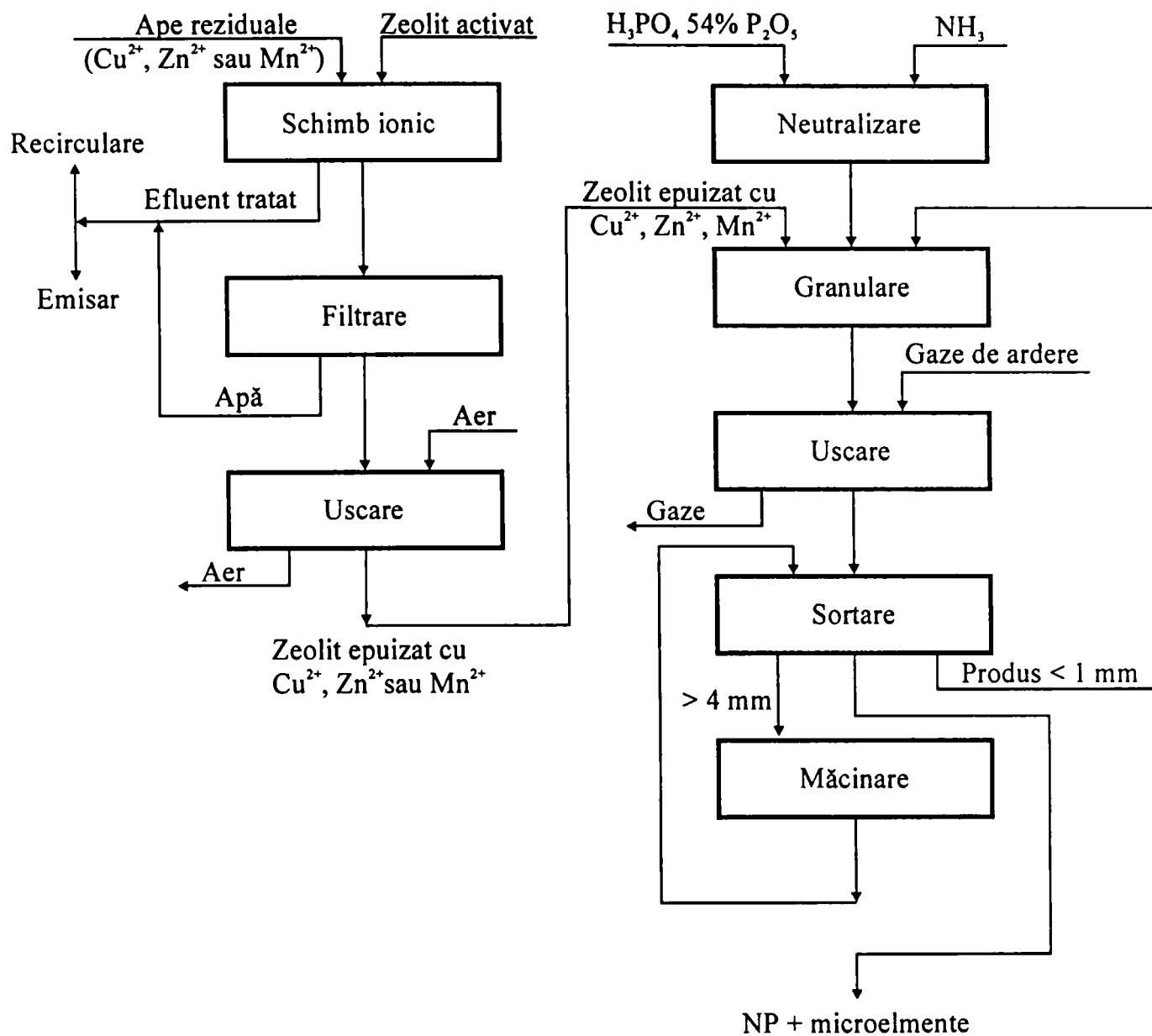


Figura 29. Schema fluxului tehnologic al procesului de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente.

## CAPITOLUL VII

### CONCLUZII

Cercetările întreprinse pe parcursul elaborării tezei de doctorat au avut ca premiză necesitatea elaborării unor tehnologii nepoluante, a căror obiective constau, pe de o parte, în protecția mediului, în scopul păstrării echilibrului ecologic, iar, pe de altă parte, în valorificarea deșeurilor în procesul obținerii unor produși utili, de calitate superioară.

Schimbul ionic s-a impus ca proces tehnologic specific în etapa de epurare avansată a apelor reziduale. Alături de schimbătorii de ioni sintetici, în prezent, se recomandă utilizarea zeoliților naturali pentru eliminarea cationilor din ape, întrucât ei posedă proprietăți native de schimbători de ioni.

Cercetările efectuate au urmărit rezolvarea a două probleme mari: utilizarea zeolitului natural indigen în procesul eliminării ionilor metalelor grele (microelemente) din unele ape reziduale și creșterea calității fertilizante a unor îngrășăminte minerale, prin aportul de microelemente, adus odată cu valorificarea zeolitului epuizat, în procesul tehnologic de obținere a acestora.

Teza de doctorat este structurată în două părți. Prima parte, consacrată studiului teoretic, include două capitole.

Capitolul I cuprinde aspecte legate de definirea și structura zeoliților naturali, precum și principalele proprietăți ale acestora: stabilitatea în mediu acid, stabilitatea termică, stabilitatea mecanică, stabilitatea funcțională, capacitatea de schimb ionic, capacitatea de adsorbție - desorbție. O atenție sporită este acordată metodelor de activare ale zeoliților naturali, metode ce conduc la îmbunătățirea proprietăților de schimb ionic.

În continuare se prezintă teoria schimbului ionic pe zeoliți și, în final, sunt redate succint principalele utilizări a zeoliților.

Capitolul II este consacrat îngrășămintelor complexe de bază cu microelemente. Sunt prezentate tipurile de îngrășămintele solide și lichide cu microelemente, cât și posibilitățile de obținere a acestora.

Partea a II-a a tezei de doctorat este consacrată cercetărilor experimentale.

Capitolul III cuprinde studii privind caracterizarea complexă structurală a tufului vulcanic zeolitic utilizat în experimentări. Sunt prezentate principalele caracteristici mineralogice și chimice ale tufului vulcanic cu conținut de clinoptilolit, provenit din depozitul de la Mirșid (Sălaj). Influența metodei de activare prin tratament chimic combinat, asupra structurii și capacității de schimb ionic a clinoptilolitului natural, este evidențiată prin studii comparative de analiză röntgenografică și spectroscopie IR.

În capitolul IV sunt redată studiile cinetice asupra procesului de schimb al ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  pe zeolit clinoptilolitic, activat prin tratament combinat.

Studiile cinetice au fost efectuate pe soluții cu pH-uri inițiale diferite, urmărindu-se influența acestuia asupra capacității de schimb.

Pentru determinarea coeficientului de difuzie au fost utilizate două metode: metoda bazată pe ecuația Boyd - Adamson și metoda simulării numerice.

Capitolul V al tezei de doctorat cuprinde studii asupra procesului de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente și caracterizarea produsele obținute (analiză chimică, analiză termogravimetrică și termodiferențială, studii asupra higroscopicității).

Pe baza rezultatelor obținute, în capitolul VI se propune: procesul tehnologic pentru activarea chimică a zeolitului natural, procesul tehnologic de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente utilizând ca sursă de microelemente zeolitul clinoptilolitic epuizat.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 9 lucrări publicate (6 lucrări publicate și 3 lucrări în curs de publicare), unele fiind prezentate în cadrul unor conferințe și simpozioane naționale.

Cercetările prezentate în această teză evidențiază următoarele contribuții de natură teoretică și aplicativă:

1. Studiile röntgenografice efectuate asupra zeolitului natural utilizat în cercetări a permis identificarea clinoptilolitului ca fază majoritară, alături de care s-au identificat albitul și  $\alpha$ -cuarțul.

2. Determinarea gradului de cristalinitate a zeolitului natural, a suprafeții specifice, a raportului  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , precum și a capacității de schimb cationic a întregit caracterizarea complexă a zeolitului utilizat în cercetări.

3. Creșterea capacității de schimb ionic a zeolitului clinoptilolitic s-a realizat printr-un tratament combinat de activare chimică. Studiile röntgenografice și IR, efectuate comparativ pe probe de zeolit natural și activat chimic, au arătat că metoda de activare utilizată conduce la o creștere a gradului de cristalinitate a rețelei, datorită reducerii fazei amorfe din materialul inițial. Acest fapt este evidențiat prin creșterea intensității liniilor din spectrele de raze X, precum și a intensității relative a maximilor absorbantei din spectrele IR.

4. Studiile cinetice au arătat că, odată cu mărirea pH-ului inițial al soluțiilor, capacitatea de reținere a cationilor  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , respectiv gradul de schimb, crește atât în timp, cât și la echilibru.

5. Capacitățile de reținere, respectiv gradul de schimb, la echilibru, depinde de natura cationului. Pentru aceleași valori ale pH-ului inițial al soluțiilor, se obțin capacități de schimb apropiate pentru ionii  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$ , respectiv mai mici în cazul ionului  $\text{Mn}^{2+}$ . Aceasta se explică prin valorile apropiate ale razelor ionilor hidratați de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  (4,19 Å pentru  $\text{Cu}^{2+}$  și 4,30 Å pentru  $\text{Zn}^{2+}$ ), comparabile cu mărimea canalelor de acces în rețeaua clinoptilolitului, respectiv prin capacitatea de hidratare mai mare a ionului de  $\text{Mn}^{2+}$ , decât a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$ .

6. Coeficientul de difuzie este mărimea fizică importantă ce caracterizează cinetica schimbului ionic pe zeoliți. Plecând de la faptul că cinetica procesului de schimb pe zeoliți este controlată de difuzia ionilor în interiorul particolei, pentru determinarea coeficientului de difuzie, pentru toate procesele de schimb studiate, s-au utilizat două metode: metoda clasică, ce se bazează pe ecuația lui Boyd-Adamson și metoda simulării numerice (originală și nouă).

7. S-a stabilit că valoarea coeficientului de difuzie se mărește cu creșterea pH-ului soluției inițiale, în toate cazurile.

8. Pentru studiul procesului de schimb ionic pe zeolit s-a utilizat izoterma de tip Langmuir. Pe baza datelor experimentale s-au trasat izotermele Langmuir, iar prin minimizarea sumei abaterilor pătratice ale valorilor experimentale, față de cele prezise de model, s-au determinat parametrii  $q_{\max}$  și  $K$  din ecuația Langmuir.

9. Pentru calcularea valorii coeficientului de difuzie, s-au comparat valorile rezultate prin simulare pentru mai multe valori ale acestui coeficient, cu valorile obținute experimental. S-a ales ca cea mai probabilă valoare a coeficientului, valoarea pentru care suma abaterilor patratice ale valorilor experimentale față de cele prezise de model este minima.

10. Ambele metode au condus la obținerea unor valori apropiate ale coeficientului de difuzie în toate cazurile studiate. Prin urmare, pentru determinarea coeficientului de difuzie se poate folosi oricare din cele două metode. Cea mai indicată este însă metoda simulării numerice. Metoda Boyd - Adamson folosește doar porțiunea inițială a curbelor cinetice. Simularea numerică oferă posibilitatea de a urmări pe tot parcursul determinării cinetice concordanța dintre rezultatele experimentale și cele obținute prin simulare numerică. Simularea numerică ne permite de asemenea să estimăm parametrii cinetici și în condițiile în care etapa limitativă a vitezei este alta și nu difuzia.

11. S-a stabilit că zeolitul epuizat cu conținut de cupru, zinc sau mangan poate fi folosit la obținerea fosfatului de amoniu cu microelemente, prin introducerea acestuia direct în faza de granulare. Se pot obține îngrășăminte complexe NP cu microelemente, cu raport bine definit N : P și cu conținut determinat în microelemente.

12. Studiul termogravimetric și termodiferențial efectuat a arătat că înglobarea zeolitului cu microelemente nu influențează stabilitatea termică a produselor obținute, comparativ cu produsul de bază. Zeolitul cu conținut de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Mn}^{2+}$  poate fi introdus în procesul de granulare, fără să înrăutățească condițiile procesului tehnologic și fără să producă pierderi de amoniac.



13. S-a stabilit că odată cu creșterea conținutului de zeolit în îngrășământ are loc o mărire a punctului higroscopic a acestuia, respectiv se obțin produse cu proprietăți fizice mai bune, mai puțin higroscopice.

14. Pe baza datelor experimentale s-au stabilit procesele tehnologice de obținere a zeolitului natural activat, de purificare a apelor reziduale de ioni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Mn}^{2+}$  și de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente, folosind ca sursă de microelemente zeolitul epuizat. Procesele tehnologice propuse asigură tratarea avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele și, în același timp, permite valorificarea zeolitului epuizat în procesul de obținere a îngrășămintelor NP cu microelemente, cu proprietăți agrochimice îmbunătățite. Aceste procese se încadrează în categoria proceselor tehnologice nepoluante cu valorificare a subproduselor.

**BIBLIOGRAFIE**

1. Cruceanu M., Popovici E., Bâlbă N., Naum N., Vlădescu L., Russu R., Vasile A., Site moleculare zeolitice, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
2. Bărbat A., Marton A., Tufurile vulcanice zeolitice, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1989.
3. Simth J. V., Zeolites, 4, 1984, 309.
4. Liebau F., Zeolites, 3, 1983, 191.
5. Moscou L., Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1991.
6. Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.
7. Mortier W. J., Van den Bossche E., Uytterhoeven J. B., Zeolites, 4, 1984, 41.
8. Strâmbeanu N., Rus V., Ursoiu I., Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă, vol I, Editura Eurostampa, Timișoara, 1999.
9. Ionescu T., Schimbători de ioni, Editura Tehnică, București, 1964.
10. Catană G., Frunză L., Pode R., Burtică G., Analele Științ. ale Univ. Al. Cuza Iași, Tom. I, seria Chimie, 1993, 181.
11. Roman I., Zeoliții în tehnologia modernă, Simpozion, Iași, 1983, 477.
12. Herman S., Burtică G., Pode R., Iovi A., Zilele Academice Timișene, 1997, 313.
13. Burtică G., Pode R., Chiriac A., Analele Universității de Vest Timișoara, Seria Chimie, 1991, 1.
14. Pode R., Iovi A., Burtică G., Sava M., Analele Științ. ale Univ. Al. Cuza Iași, Tom. III, Seria Chimie, Supliment 57, 1995.
15. Van Bekkum F. L., Flanigen E. M., Jonsen J. C., Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1991.
16. Burtică G., Pode R., Pode V., Iovi A., Rev. Chim., 44, nr. 1-2, 1992, 1.

17. Burtică G., Pode R., Herman S., Jitea V., *Analele Universității de Vest Timișoara, Săria Chimie*, nr. 2, 1994, 1.
18. Burtică G., Pode R., Herman S., Jitea V., *Analele Universității de Vest Timișoara, Seria Chimie*, nr. 3, 1994, 1.
19. Polyakov V. E, Polyakova I. G., Tarasevich Y. I., *Ocistca artezianscoi vodî ot ionov marganța i jeleza s ispolizovaniem modifițirovannogo clinoptilolita, Himiya i tehnologhiya vodî*, Vol. 19, nr. 5, 1997, 493.
20. Tarasevich Y. I., *Fizico-himiceschie osnovî i tehnologhii primeneniya prirodniîh i modifețirovaniîh sorbentov v proțessah ocistchi vodî, Himiya i tehnologhiya vodî*, Vol. 20, nr. 1, 1998, 42.
21. Rus V., Strâmbeanu N., *Schimbul ionic, principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*, vol II, Editura Eurostampa, Timișoara, 1999.
22. Burtică G., Herman S., Pode R., Iovi A., Vlaicu L., *Interntional Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Extended Abstract, Sendai, Japonia, 2000*, 192.
23. Ostapenko V. T., Tarasevich Y. I., Kulișenko A. E., Kravcenko T. B., *Primenenie clinoptilolita v tehnologhii coagulyaționnoi ocistchi prirodniîh vodî, Himiya i tehnologhiya vodî*, Vol. 22, nr. 2, 2000, 169.
24. Burtică G., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, Vol. 41 (55), 1996, 177.
25. Iovi A., Pode R., Burtică G., *Chem. Bull. Univ. Tehnică Timișoara*, 39 (53), 1994, 106.
26. Pode R., Burtică G., Iovi A., Pode V., Mihalache T., *Rev. Chim.* 46, nr. 6, 1995, 530.
27. Pode R., Iovi A., Burtică G., *Zilele Academice Timișene*, 1995, 77.
28. Pode R., Iovi A., Burtică G., *Conferința de chimie și Inginerie Chimică, București*, vol. I, Partea I, 1995, 191.
29. Burtică G., Herman S., Pode R., *Intellectus*, 2, Chișinău 1999, 67.
30. Pode R., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 41 (55), 1996, 190.
31. Kalló D., Sherry H.S., (Editors), *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, Akadémiai Kiadó, Budapesta 1988.

32. Kalló D., Papp J., Porous Material in Environmentally Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, Ed. Elsevier, Vol. 125, 1999, 699.
33. Rustamov S. M., Bashirova Z. Z., Nasiry F. M., Yagubov A. I., Bayramov A. M., Natural Zeolites, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Bulgarian-Soviet, Symposium on Natural Zeolites, Burgas, Sofia, 1986, 269.
34. Bowman R. S., Haggerty G. M., Huddleston D. N., Flynn M. M., ACS Symposium Series 594, Washington, Dc 1995, 54.
35. Pode R., Science and Technology of Environmental Protection, Vol. 3, nr. 2, 1996, 85.
36. Haggerty G. M., Bowman R. S., Environmental Science and Tehnology, Vol. 28, 1994, 452.
37. Misaelides P., Godelitsos A., Filippidis A., Charistor D., Anousis I., The Science of the Total Environment, 173/174, 1995, 237.
38. Andreeva N. R., Cherngavskaya N. B., Radiohimia, 24 (1), 1982, 9.
39. Grodev G. D., Milonov M. V., Chernova , Natural Zeolites, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Bulgarian-Soviet, Symposium on Natural Zeolites, Burgas, Sofia, 1986, 121.
40. Nicașina V. A., Turina Grodev G. D., Stefanova I. G., Avramova A. G., Natural Zeolites, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Bulgarian-Soviet, Symposium on Natural Zeolites, Burgas, Sofia, 1986, 129.
41. Holman W. F., Hopping W. D., Journal WPCF, 12, 1980, 2887.
42. Godelitsas A., Misaelides P., Filippidis A., Charistos D., Anousis I., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 208, nr. 2, 1996, 393.
43. Bedeleian I., Stoica S., Zeoliți, Editura Tehnică, București, 1984.
44. \*\*\* Patent U. S. 3.017.242, 1962.
45. Untea I., Pincovschi E., Site moleculare zeolitice: obținerea și caracterizarea, Ed. ARS Docendi, București, 2000.
46. Pode R., Burtică G., Pode V., Iovi A., Popovici E., Porous Material in Environmentally Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, Ed. Elsevier, Vol. 125, 1999, 769.

47. Pode R., Pode V., Iovi A., Herman S., Science and Technology of Environmental Protection, 5, nr. 2, 1998, 68.
48. Burtică G., Micu D., Pode R., Radoveț R., Negrea A., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, 43 (57), 2, 1998, 405.
49. Burtică G., Pode R., Bura M., Grozea A., Pode V., 3<sup>rd</sup> International Symposium Interdisciplinary Regional Research (Hungary, Romania, Yugoslavia), Novi - Sad, Part II, 1998, 889.
50. Bedelean I., Ghergari L., Mârza I., (Editors), The Volcanic Tuffs from the Transylvania Basin Romania, Cluj-Napoca, 1991.
51. Popovici E., Jica S. C., Popovici F. R., Pode R., Negrea P., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara, Vol. 43 (57), 3, 1998, 416.
52. Iovi A., Iovi C., Negrea P., Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente. Tehnologii ecologice., Ed. POLITEHNICA Timișoara, 2000.
53. Iovi A., Iovi C., Negrea P., "Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe", Ed. Politehnica, Timișoara, 1999.
54. Iovi A., "Îngrășămintele cu microelemente", Lit. I.P.Timișoara, 1982.
55. Iovi A., Chem. Bull."Politehnica" Univ. Timișoara, 41 (55), 1996, 149.
56. Palgrave D.A., "Fluid Fertilizer. Science and Technology", Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
57. Nimară A., Iovi A., Mateescu C., Princz E., Martony L., Rev. Chim., 44, nr.8, 1993, 738.
58. Nimară A., Drăgan I., Iovi A., Urdea V. ș.a., Rev. Chim., 38, nr.1, 1987, 30.
59. Iovi A., Nimară A., Urdea V. ș.a., Rev. Chim., 35, nr.1, 1984, 39.
60. Iovi A., Nimară A., Urdea V., Haiduc C., Bul. Științ. și Tehn. al I. P. Timișoara, Seria Chimie, 33 (47), nr.1, 1988, 23.
61. Iovi A., Haiduc C., Pârlea Gh., Pârlea M., Nimară A., Bul. Științ. și Tehn. al I.P.Timișoara, Seria Chimie, 25 (39), nr.2, 1980, 17.
62. Iovi A., Nimară A., Urdea V., Haiduc C., Bul. Științ. și Tehn. al I. P. Timișoara, Seria Chimie, 31 (45), nr.1, 1986, 19.

63. Iovi A., Tehnologia îngrășămintelor minerale, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
64. Iovi A., Tehnologia fosfaților tehnici, Lit. I. P. Timișoara, 1986.
65. Iovi A., Tehnologia acidului fosforic și fosfaților tehnici, Lit. I. P. Timișoara, 1975.
66. Iovi C., “Studii asupra proceselor de obținere a îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu”, Rezumatul tezei de doctorat, Lit.Univ.”Politehnica”Timișoara, 1995.
67. Iovi A., Iovi C., Negrea P., Zilele Academice Timișene, Ed.a-V-a, 1997, Centrul de multiplicare Univ.” Politehnica” Timișoara, 1997, 255.
68. Iovi A., Nimară A., Urdea V., Iovi C., Chem. Bull. Techn. Univ. Timișoara, 36 (50), nr.1, 1991, 159.
69. Iovi A., Iovi C., Rev. Chim., 44, nr.7, 1993, 648.
70. Iovi A., Nimară A., Negrea P., Iovi C., Chem. Bull. Techn. Univ. Timișoara, 37 (51), 1992, 10.
71. Iovi C., Iovi A., Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara, 39 (53), 1994, 97.
72. Iovi A., Iovi C., Negrea P., Chem. Bull. Techn. Univ. Timișoara, 38 (52), 1993, 13.
73. Iovi A., Iovi C., Negrea P., Chem. Bull. ”Politehnica” Univ. Timișoara, 42 (56), 1997, 51.
74. Negrea P., Iovi C., Iovi A., Zilele Academice Timișene, Ed.a-V-a, 1997, Centrul de multiplicare Univ.”Politehnica” Timișoara, 1997, 269.
75. Negrea P., Iovi A., Iovi C., Radoveț R. Chem. Bull. ”Politehnica” Univ. Timișoara, 45 (59), nr. 1, 2000, 51.
76. Mateescu C., “Contribuții la studiul proceselor de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente”, Teză de doctorat, Timișoara, 1997.
77. Mateescu C., Iovi A., Nimară A., Volum publicat la “The 2-nd Conference of Agrofood Chemistry and Technology”, Timișoara, 1996.
78. Mateescu C., A. Iovi A. Nimară, Zille Academice Timișene, Vol. I, Ed. Mirton, Timișoara, 1995, 47.

79. Mateescu C., Princz E., Nimară A., Martony L., Pat. România, nr. 93426, 25.06.1987.
80. Almassy G., Peiş J., Kerteszeti E., Pat. R. P.U., nr. 186496, 06.12.1987.
81. \* \* \* Pat. Ceh. nr. 699574, 15.08.1980.
82. Cocetcov V. N., Proizvodstvo jidchih complexnîh udobrenii, Izd. Himia, Mascva, 1978.
83. \* \* \* Pat. Japonia, nr. 4798647, 05.10.1977.
84. \* \* \* Pat. Japonia, nr. 5018638, 22.09.1980.
85. Benari S., Îngrășăminte lichide, Centrul de Documentare al Industriei Chimice, București, 1972.
86. Bărbat A., Rev. Chim., 35, nr. 1, 1984, 33.
87. Kirov G., Filizova L., Petrov O., Natural Zeolites - Sofia' 95, Ed. Pentsoft, Sofia-Moscow, 1997.
88. Minato H., in Natural Zeolites - Sofia' 95 (G. Kirov, L. Filizova, O. Petrov Editors), Pensosft Publishers Sofia - Moscow, 1997, 282-292.
89. Popovici E., Burtică G., Pode R., Radoveț R., 3<sup>rd</sup> Interntional Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novi-Sad, vol II, 1998, 943.
90. Ming D. W., Dixon J. B., Clay and Clay Miner., 35, 1987, 463.
91. Vasant E. F., Uytterhoeven I. B., Clay and Clay Miner., 20, 1972, 47.
92. Pode R., Burtică G., Pode V., Iovi A., Rev. Chim., 42, nr. 10-12, 1991, 521.
93. ASTM cards: a) 19-1184; b) 33-1161.
94. Von Ballmos R., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Butterworth, Guildford, 1984, 50.
95. ASTM cards: a) 24-319; b) 21-131; c) 25-1349.
96. Koyama K., Z. Kristall, 145, 1987, 216.
97. Araya A., J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1981, 589.
98. Pode R., Teză de doctorat, Univ. Tehnică Timișoara, 1995.
99. Jansen J. C., F. J. van der Gaag, H. van Bekkum, Zeolites, 4, 1984, 369.
100. Catană G., Frunză L., Crișan D., Pode R., Burtică G., Analele Științifice ale Universității "Al. I. Cuza" Iași, Tom I, Seria Chimie, 1992, 200.

101. Pode R., Iovi A., Burtică G., Sava M. I., *Analele Științifice ale Universității "Al. I. Cûza" Iași, Tom III, Seria Chimie*, 1995, 85.
102. Pode R., *ECO - Conference'99: Vol I*, 1999, 129.
103. Radoveț R., Iovi A., Pode R., Burtica G., Negrea P., *Analile Universității "Aurel Vlaicu" din Arad, Seria Chimie, Chimia și protecția mediului*, 2000, 238.
104. Radoveț R., Pode R., Iovi A., Burtica G., Negrea P., Iovi C., *Chem. Bul. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 45 (59), nr. 1, 2000, 60.
105. Renaud C., Le Cloirec P., Blanchard G., Martin G., *T.S.M. - L'eau*, 6, 1980, 259.
106. Reichenberg D., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, 597.
107. Popovici E., Burtică G., Pode R., Bedeleanu I., Câlbu I., in *"Natural Microporous in Environmental Technology"* (P. Misaelides et al. Editors), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999, 345.
- \* 108. Perry R. H., Creen D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Mcraw-Hill Edition*, 1997.
109. Armenante P. M., Kirwan D. J., *Chemical Engineering Science*, 44 (12), 1989, 2781-2797.
110. Radovet R., Todinca T., Pode R., Iovi A., *Chem. Bul. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 2001, (în curs de publicare)..
111. Radovet R., Todinca T., Pode R., Iovi A., *Revue Roumaine de Chimie*, (în curs de publicare).
112. Pode R., Todinca T., Iovi A., Radovet R., Burtică G., 2<sup>nd</sup> FEZA Conference, "Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium", Giardim Naxos, Italy, 2002, (în curs de publicare).
113. Todinca T., Geantă M., *Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în matlab*. Ed. "Politehnica", Timișoara, 1999.
114. Radoveț R., Iovi A., Ștefănescu M., Pode R., Negrea P., Iovi C., *Chem. Bul. "Politehnica" Univ. Timișoara*, 45 (59), nr. 1, 2000, 66.
115. Pode R., Iovi A., Burtică G., *Rev. Chim.*, 1997, 48, 208.



116. Jeffery P. G., Metode chimice de analiză a rocilor, Editura tehnică, București, 1983.
117. Cordoș E., Frențiu T., Ponta M., Rusu A., Fodor A., Analiza prin spectrometrie atomică, Institutul Național de Optoelectronică, București, 1998.
118. Lupu I., Grigoreacu F., Lupu L., Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini, Editura Tehnică, București, 1986.
119. Brown M. E., Introduction to Thermal Analysis, London, Chapman and Hall, New York, 1988.
120. Pozin M. E., Rukovotstvo k prakticeskim zaniatiam po tehnologii neorganiceskih veșestv, Himia, Leningrad, 1980.
121. Todor D. N., Analiza termică a mineralelor, Editura Tehnică, București, 1972.
122. Burtică G., Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara, 41 (55), 1996, 183.
123. \* \* \* Cocheci V., Martin A., Burtică G., RO-93473, 1987.
124. Burtică G., Vlaicu I., Negrea A., Pode R., Pode V., Micu D., Tehnologii de tratarea a efluenților reziduali, Editura Politehnica, Timșoara, 2000.

## CUPRINS

Introducere .....	1
Partea I. Zeoliți naturali și îngrășăminte cu microelemente .....	4
Capitolul I. Considerații asupra zeoliților naturali.....	5
1. Generalități .....	5
2. Structura zeoliților .....	6
3. Proprietățile zeoliților naturali.....	11
a. Stabilitatea zeoliților.....	11
– Stabilitatea în mediu acid .....	11
– Stabilitatea termică .....	12
– Stabilitatea mecanică.....	12
– Stabilitatea funcțională.....	13
b. Capacitatea de adsorbție–desorbție .....	13
c. Capacitatea de schimb ionic .....	14
4. Activarea zeoliților naturali .....	16
a. Activarea fizică (termică).....	17
b. Activarea chimică.....	17
5. Teoria schimbului ionic pe zeoliți .....	20
a. Izoterma de schimb ionic.....	20
b. Determinarea constantei de echilibru termodinamic.....	24
c. Cinetica schimbului ionic pe zeoliți .....	26
6. Utilizarea zeoliților naturali.....	32
a. Tratarea apei în scop potabil și industrial.....	32
b. Epurarea apelor reziduale.....	32
c. Decontaminarea apelor radioactive .....	34
d. Purificarea gazelor.....	34

e. Utilizarea zeoliților în agricultură .....	35
f. Perspectivele utilizării zeoliților naturali .....	36
Capitolul II. Îngrășăminte complexe de bază cu microelemente .....	38
1. Îngrășăminte solide cu microelemente .....	38
a. Nitrofosfați cu microelemente .....	38
b. Fosfați de amoniu cu microelemente .....	40
c. Ortofosfați de metal - amoniu .....	42
- Ortofosfatul de zinc-amoniu .....	42
- Ortofosfatul de cupru-amoniu .....	43
- Ortofosfatul de mangan-amoniu .....	44
- Ortofosfatul de cobalt-amoniu .....	45
- Ortofosfații de fier-amoniu .....	46
- Ortofosfatul amoniaco-feros .....	46
- Ortofosfații amoniaco-ferici .....	47
d. Polifosfați de amoniu .....	48
e. Îngrășăminte mixte cu microelemente .....	48
2. Îngrășăminte lichide cu microelemente .....	50
a. Îngrășăminte complexe lichide cu microelemente .....	50
b. Îngrășăminte lichide complexe concentrate cu microelemente .....	52
c. Îngrășăminte lichide în suspensie cu microelemente .....	52
Partea II. Cercetări experimentale .....	54
Capitolul III. Studii asupra procesului de îmbunătățire a capacității de schimb ionic prin activare chimică .....	55
1. Studii privind caracterizarea tufurilor vulcanice zeolitice .....	55
2. Studii asupra tufului vulcanic activat .....	56
a. Modul de lucru .....	56
b. Studii röntgenografice .....	57
c. Studii IR .....	60
Capitolul IV. Studii cinetice asupra procesului de schimb ionic .....	62
1. Modul de lucru .....	62

2. Influența pH-ului .....	63
3. Determinarea coeficientului de difuzie.....	69
a. Determinarea coeficientului de difuzie, pe baza relației Boyd-Adamson .....	70
b. Determinarea coeficientului de difuzie, prin simulare numerică .....	75
– Modelul matematic.....	75
– Mărimi caracteristice ale zeoliților.....	78
– Izotermele de schimb ionic .....	79
• Modul de lucru.....	79
• Date experimentale .....	79
• Determinarea parametrilor $q_{\max}$ și $K$ .....	81
– Soluționare numerică.....	84
Capitolul V. Studiul asupra procesului de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente .....	91
1. Modul de lucru.....	91
2. Obținerea fosfatului de amoniu. pH-ul masei de reacție .....	93
3. Caracterizarea fosfatului de amoniu cu microelemente .....	96
a. Studii asupra compoziției chimice .....	96
b. Studii privind higroscopicitatea produselor obținute .....	97
c. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	99
Capitolul VI. Procese tehnologice .....	104
1. Proces tehnologic de obținere a zeolitului natural activat .....	104
2. Proces tehnologic de obținere a fosfatului de amoniu cu microelemente.....	106
Capitolul VII. Concluzii.....	108
Bibliografie .....	113