

596.948
108 F

UNIVERSITATEA TEHNICA TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

ing. PODE RODICA

STUDII ASUPRA VALORIFICARII TUFULUI VULCANIC INDIGEN
CU APLICATII IN TEHNOLOGIA INGRASAMINTELOR MINERALE

TEZA DE DOCTORAT

Conducător științific:
prof.dr.ing. AUREL IOVI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

TIMISOARA

1995

PARTEA I-a

INTRODUCERE

Protecția mediului înconjurător constituie o problemă de interes major, în scopul păstrării echilibrului ecologic, menținerii și îmbunătățirii calității factorilor naturali și asigurării unor condiții de viață și de muncă corespunzătoare pentru generațiile actuale și viitoare.

Influențele nocive ale principalilor impurificatori din ape în complexitatea lor, asupra sănătății oamenilor și animalelor, asupra faunei și florei acvatice, asupra microorganismelor din stațiile de epurare și asupra calității emisarilor constituie un sever semnal de alarmă, privind urmările grave ce pot surveni la deversarea apelor reziduale în emisari, fără o prealabilă epurare.

Metalele grele au acțiune toxică asupra organismelor acvatice și de inhibare a proceselor de autoepurare a apelor [1]. Introducerea unor ape reziduale cu conținut de metale grele în instalațiile biologice de epurare 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 [2].

Operațiile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață sunt precedate de operațiile de degresare și decapare a obiectelor. Soluțiile din băile de decapare au o durată mare de utilizare și se regenerează periodic.

Atât după decapare, cât și după acoperirile metalice, piesele sunt spălate. Caracterul și concentrația apelor uzate de la secțiile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață variază de la o uzină la alta, depinzând de felul tratamentului și mai ales de modul de spălare. Efluentul total poate fi alcalin sau acid (tabelul 1) [2].

În tabelul 2 sunt prezentate caracteristicile medii ale apelor care provin de la decaparea pieselor de alamă. Caracteristicile acestor ape variază funcție de metalul supus decapării, de felul tratamentului.

Tabelul 1 Caracteristici medii ale apelor uzate în procesul de acoperiri metalice, a metalelor neferoase.

Uzina	pH	Conținutul ionilor, mg/l						
		Cu ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Crom		CN ⁻
						Cr(VI)	Total	
1	3,2	1,6	11,0	-	-	-	1,0	6,0
1	10,4	19,0	3,0	-	-	-	0,5	14,0
2	4,1	58,0	1,2	-	-	204,0	246,0	0,2
3	2,8	11,0	-	0,2	-	3,0	7,0	1,2
4	2,0	300,0	10,0	-	82,0	-	-	0,7
5	2,4	35,0	8,0	-	-	555,0	612,0	1,2
5	11,7	14,0	4,0	19,0	-	32,0	39,0	2,0
6	10,5	6,0	2,0	25,0	39,0	-	-	10,0
7	11,3	18,0	18,0	26,0	-	36,0	-	15,0
7	11,9	23,0	21,0	32,0	-	95,0	-	13,0

Tabelul 2 Caracteristicile apelor uzate de la decaparea pieselor de alamă, mg/l. [2]

Indicatorul	Soluții uzate de la decapare	Ape de spălare
Acid sulfuric liber	59,7 - 163,5	5,6 - 85,8
Cupru	4,0 - 22,6	6,9 - 44,0
Zinc	4,3 - 41,4	0,2 - 37,0
Crom (VI)	-	4,3 - 19,1
Crom (total)	0 - 0,56	13,5 - 47,7
Fier	0,1 - 0,21	0,03 - 0,36

Apele rezultate din procesele de extracție și preparare a minereurilor sunt de asemenea impurificate cu metale grele [2].

Conținutul substanțelor nocive dizolvate în apele de mină (metale grele, grad mare de aciditate sau alcalinitate) este corectat prin epurare chimică, până la capacitatea de autoepurare admisă pentru condițiile locale.

Evacuarea apelor uzate din instalațiile de preparare a minereurilor în emisarii învecinați, produce într-o măsură mai mare degradarea emisarului, comparativ cu apele de mină. Aceasta se datorește pe de-o parte, volumului mult mai mare al apelor uzate, iar pe de altă parte, cantităților de suspensii mult sporite și a impurificatorilor deosebit de nocivi (metale grele, fenoli, xantați, ioni CN⁻ sub formă de cianuri simple sau complexe, etc.).

Amoniacul constituie principalul impurificator din apele reziduale de la fabricarea îngrășămintelor. El se găsește ca amoniac liber, ionul amoniu fiind inofensiv pentru organismele acvatice până la concentrații de cca. 100 mg/l. Peste această

concentrație, azotul amoniacal are efecte vătămătoare asupra faunei și florei din emisar [2]. Proportia din amoniacul total conținut în apa emisarului, care apare sub formă liberă, depinde de pH-ul apei și de temperatură.

Apele de condens și de spălare de la fabricarea azotatului de amoniu și a ureei sunt impurificate cu amoniac liber și cu săruri de amoniu.

Volumul apelor impurificate și gradul de impurificare este variabil de la o fabrică la alta, funcție de condițiile procesului tehnologic. De exemplu, la fabricarea azotatului de amoniu, condensul rezultat din aburul secundar format în faza de neutralizare poate conține 200-250 mg $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{l}$ și 10-20 mg NH_3/l . Deversarea în ape stătătoare a apelor uzate de la fabricile de îngrășăminte, prin aportul de amoniac și de azotați, determină o dezvoltare excesivă a vegetației acvatică, cu efecte negative asupra calității apei (formarea de depozite putrescibile, apariția de mirosuri neplăcute etc.).

Pentru epurarea apelor reziduale industriale se folosesc procese tehnologice specifice, care depind de natura impurificatorilor și de caracteristicile apelor reziduale.

Pentru eliminarea ionilor din apele reziduale, ca proces tehnologic specific s-a impus schimbul ionic. Aceasta asigură pe de-o parte epurarea avansată a apelor reziduale, iar pe de altă parte, în procesul de regenerare, permite recuperarea ionilor, sub forma unor produși utili.

Alături de utilizarea în aceste procese a schimbătorilor de ioni sintetici, în prezent se acordă o mare atenție utilizării zeoliților naturali ce posedă proprietăți de schimb ionic, pentru reținerea cationilor din apele reziduale.

România este bogată în zeoliți naturali răspândiți în rocile magmatice și în rocile sedimentare din bazinele intramontane. Zeolitul clinoptilolitic este unul din speciile reprezentative ale tufurilor vulcanice din țara noastră.

Valorificarea și utilizarea acestor zeoliți, ce posedă proprietăți de schimbători de ioni, prezintă o deosebită importanță.

În acest scop, în lucrarea de față se redau cercetările experimentale asupra caracteristicilor zeolitului natural indigen, asupra creșterii capacității de schimb ionic (prin activare chimică) și utilizării lui în procesele de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de cationi (NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}), precum și folosirea zeolitului epuizat la obținerea îngrășămintelor cu microelemente.

Studiile au vizat elaborarea unei tehnologii nepoluante, care să asigure pe de-o parte protecția mediului, iar pe de altă parte să contribuie la valorificarea deșeurilor în procesul de obținere a unor produși utili, de calitate superioară.

Elaborarea prezentei lucrări s-a desfășurat sub conducerea și îndrumarea nemijlocită a domnului profesor dr. ing. Aurel Iovi. Pentru grija și înțelegerea deosebită pe care am simțit-o în acești ani, îi aduc cele mai sincere mulțumiri și profundă mea recunoștință.

Mulțumesc sincer colegilor din catedra de Tehnologie Chimică Anorganică și Protecția Mediului și tuturor celor care într-un fel sau altul m-au sprijinit în elaborarea tezei.

CAPITOLUL I

CONSIDERATII ASUPRA ZEOLITILOR NATURALI

1. Generalități

Istoria zeoliților naturali începe cu anul 1756, când mineralogul suedez Crönstedt, descoperă într-o mină de cupru cristale de un nou tip. El constată că acestea au proprietatea de a pierde apa de constituție prin încălzire, fenomenul fiind asemănător fierberii [3], fapt ce l-a determinat să adopte pentru această clasă de minerale denumirea de zeoliți (lithos = piatră; zein = fierbere).

Timp de aproape 200 de ani, au fost identificate cca. 40 de structuri diferite, trezind din păcate doar interesul geologilor și mineralogilor și îmbogățind colecțiile muzeelor de profil.

Alături de argile, zeoliții fac parte din familia aluminosilicaților naturali, dar se diferențiază de acestea, 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, în timp ce argilele gonflează la adsorbția apei. 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.

Zeoliții naturali sunt roci magmatice prin natura mineralogică și sedimentare prin modul de formare. Ei sunt rodul depunerilor din soluții hidrotermale și al reacțiilor chimice ale sticlei vulcanice cu elementele apei, sub influența unor factori ca: temperatură, pH, raport masic solid-lichid [4]. În geneza zeoliților naturali intervin: activitatea vulcanică cu asigurarea materialului de bază - sticlă vulcanică; hidratarea - factor esențial pentru desfășurarea reacțiilor chimice; pH-ul soluției și prezența acidului silicic și a aluminei hidratate; factorii fizici - presiune și temperatură.

Multitudinea mediilor sedimentare în care a fost transportată cenușa vulcanică, explică și marea diversitate a depozitelor zeolitice, cele mai frecvente fiind [5,6]:

- Depozite formate în lacuri saline - alcaline, în sistem închis. Alcalinitatea crescută a mediilor lacustre (pH=9-9,5 accelerează dizolvarea siliciului și influențează viteza de alterare a tufurilor vulcanice. Cei mai comuni zeoliți întâlniți în astfel de medii sunt filipsitul, clinoptilolitul și erionitul.

- Depozite formate în sistem deschis de apă meteorică,

zeolitice astfel formate pot conține până la 50% clinoptilolit.

- Depozite formate în medii marine, conținând cel mai frecvent clinoptilolit, filipsit și analcim, asociate cu minerale de alt tip.

- Depozite hidrotermale, care sunt rezultatul acțiunii izvoarelor calde asupra rocilor magmatice.

- Depozite de suprafață caracteristice zonelor semiaride, cu medii lagunare.

- Depozite formate prin metamorfozarea sedimentelor groase, la temperaturi și presiuni mai ridicate decât cele corespunzătoare diagenesei, cu conținut de clinoptilolit și heulandit, asociate și cu alte minerale.

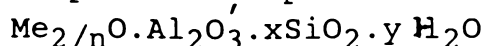
În țara noastră, se întâlnesc zăcămintele de zeoliți în județele: Cluj, Sălaj, Bistrița-Năsăud, Bihor, Vrancea, Brașov, Prahova. Zăcămintele din județele Sălaj și Cluj sunt bogate în clinoptilolit.

Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini hidratați ai elementelor din grupele 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 constituienți fără modificări majore ale structurii [7].

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 cationii din soluție, conferind zeoliților proprietatea de schimb ionic.

Zeoliții pot fi reprezentați prin formula:



în care: Me - este cationul metalic cu valența n;

x - este raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;

y - este raportul $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

În unii zeoliți cationii de aluminiu pot fi substituiți prin ioni de galiu, iar ioni de siliciu prin ioni de germaniu sau fosfor. Pentru a fi utilizați ca site moleculare, scheletul zeoliților după deshidratarea completă, trebuie să rămână intact.

Complexitatea proprietăților zeoliților a determinat exprimarea a numeroase puncte de vedere cu privire la definirea acestora. Astfel, după Smith și Rabo [7], 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 aranjamentele de $(\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{2n}$, în care atomii de aluminiu conferă ansamblului o încărcare negativă, compensată prin ioni pozitivi din cavități. Liebau [8] 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 face din zeoliți produse ce răspund la o gamă largă de utilizări [9].

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

2. Caracterizarea zeoliților

Principalele caracteristici structurale și chimice ale zeoliților sunt [10]:

- 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 rețeaua geometrică spațială tridimensională a unităților structurale de bază $[TO_4]$, unite prin intermediul atomilor de oxigen. Elementul T este în principal Si^{4+} sau Al^{3+} , fiind posibilă și substituția izomorfă cu Ga^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} , Fe^{3+} sau Cr^{3+} . În figura 1 este prezentată coordinarea tetraedrică a oxigenului cu atomii T [11].

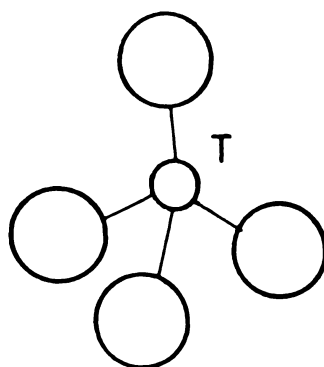


Fig.1. Reprezentarea tetraedrului fundamental din structura zeoliților.

Fiecare atom de oxigen aparține în egală măsură la două tetraedre vecine, iar cei aflați la nivelul suprafeței exterioare a cristalului, sunt legați de protoni. Fiecare tetraedru $[SiO_4]$

este neutru, iar tetraedru $[AlO_4]$ conține o sarcină negativă excedentară compensată în mod obișnuit de cationii mono sau bivalenți.

Compoziția scheletului zeolitic rezultat din întrepătrunderea tetraedrelor $[TO_4]$, determină încărcarea electrică a acestuia și influențează stabilitatea structurală. Zeoliții bogăți în siliciu, cum este mordenitul, sunt mai stabili la temperatură ridicată și în mediu acid.

Cercetarea structurii zeoliților naturali și sintetici a condus la identificarea a 7 grupe structurale. Apartenența zeoliților la una din aceste grupe este justificată de existența unei unități de structură comună, numită "unitate secundară de construcție". Unirea tridimensională a unităților secundare de construcție, conduce la formarea cavităților poliedrice, cu forme și dimensiuni anumite. Cavitățile zeoliților comunică între ele în una, două sau trei direcții, iar după deshidratare formează un sistem de canale mono, bi și tridimensional.

Ferestrele de acces în cavități și canale sunt în mod obișnuit inele de 6, 8, 10 și 12 atomi de oxigen, ce provin de la un număr identic de tetraedre $[TO_4]$. (figura 2)

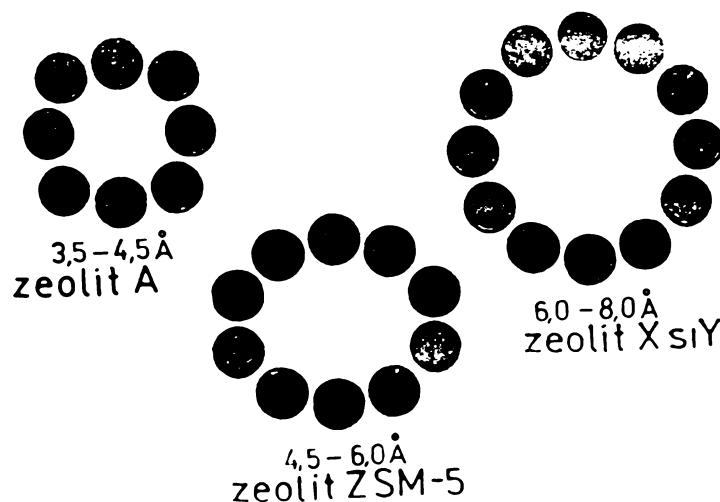


Figura 2. Mărimi ale ferestrelor de acces pentru zeoliții de tip A, X, Y și ZSM-5

Diametrul liber al ferestrelor inelare corespunde distanței interatomice dintre doi atomi de oxigen diametrali opuși. Diametrul efectiv al ferestrelor este influențat de temperatură. Ridicarea temperaturii determină deshidratarea, fenomen însoțit și de o deformare a planului ferestrei și uneori, de o modificare a poziției cationilor în rețea [12]. Creșterea diametrului feres-

trezor de acces, ca urmare a creșterii temperaturii, este de cca. 0,15 Å.

Clasificarea zeoliților după diametrul efectiv al ferestrelor de acces este redată în tabelul 3 [11].

Tabelul 3. Clasificarea zeoliților naturali.

Grupa I, cu deschidere mică: 3-5 Å	Grupa a II-a, cu deschidere medie: 5-8 Å	Grupa a III-a, cu deschidere mare: 8-10 Å
mordenit, chabazit, erionit, ofretit, filipsit, clinoptilolit, levinit.	ferrierit, dachiardit	

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

În tabelul 4 [13] sunt prezentate câteva din caracteristicile structurale și chimice ale unor zeoliți naturali.

Tabelul 4. Caracteristici ale unor zeoliți naturali.

Tipul zeolitului	Deschiderea porilor (forma hidratată)	Raportul molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Capacitatea maximă de schimb cationic (raportată la forma Na ⁺ , anhidră), mehv./g
Analcim	2,6Å	4	4,9
Chabazit	3,7x4,2Å și 2,6Å	4	4,9
Clinoptilolit	4,0x5,5Å și 4,4x7,2Å și 4,1x4,7Å	10	2,6
Erionit	3,6x5,2Å	6	3,8
Ferrierit	4,3x5,5Å și 3,4x4,8Å	11	2,4
Mordenit*	6,7x7,0Å și 2,9x5,7Å	10	2,6
Filipsit	4,2x4,4Å și 2,8x4,8Å și 3,3Å	4,4	4,7

* În mordenitul natural, porii mari sunt parțial blocați.

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

Defectele de structură ce determină comportamentul zeoliților într-o serie de aplicații (în deosebi în cataliză) sunt [10]:

- grupele hidroxilice de suprafață, ce apar la suprafața cristalului zeolitic, ca urmare a hidrolizei cationilor de la suprafață;

- defectele de dispunere, ce apar ca urmare a ordonării diferitelor segmente ale scheletului zeolitic în aranjamente deosebite de aranjamentul de bază, ce pot obstrucționa canalele intracristaline;

- cationii metalici slab coordinați, dezlocuiți ca urmare a deshidratării ce însoțește tratamentele termice;

- grupele hidroxilice ce înlocuiesc cationii din rețea ca rezultat al deamonizării sau hidrolizei parțiale a cationilor polivalenți;

- atomii T omiși din componența tetraedrelor, prin tratamente chimice sau hidrotermice, lăsând în structură "vacante".

3. Proprietăți ale zeoliților naturali.

a. Stabilitatea în mediu acid.

Păstrarea structurii și proprietăților zeoliților naturali în procesul exploatării și regenerării constituie expresia stabilității acestora.

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

- Zeoliți rezistenți în mediu acid, care prin schimbul ionic în soluție acidă se convertesc în forma H, fără o schimbare esențială a structurii (mordenit, clinoptilolit, erionit, ferrierit);

- Zeoliți care prezintă o rezistență slabă în mediu acid. Convertirea lor în forma H se realizează printr-un proces indirect de schimb ionic. Acesta implică în prima etapă obținerea formei $-NH_4^+$, iar în a doua etapă, prin descompunere termică, rezultă forma -H (faujasitul, chabazitul).

- Zeoliți instabili în mediu acid, a căror structură cristalină se degradează în contact cu acest mediu.

b. *Stabilitatea termică.*

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

În cazul stilbitului, în funcție de temperatură au loc o serie de transformări [4]:

	260°C	350°C	
Stilbit monoclinic	----->	stilbit + metastilbit	----->
470°C			
metastilbit	----->	fază amorfă + SiO ₂ + wollastonit,	
1000°C			
nefelin	----->	SiO ₂ + wollastonit + nefelin + H ₂ O.	

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 [11].

Procesul deshidratării poate determina schimbări structurale (natrolit, scolecit, mezolit) sau nu (chabazit) [11].

c. *Stabilitatea mecanică.*

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

d. *Proprietăți electrice.*

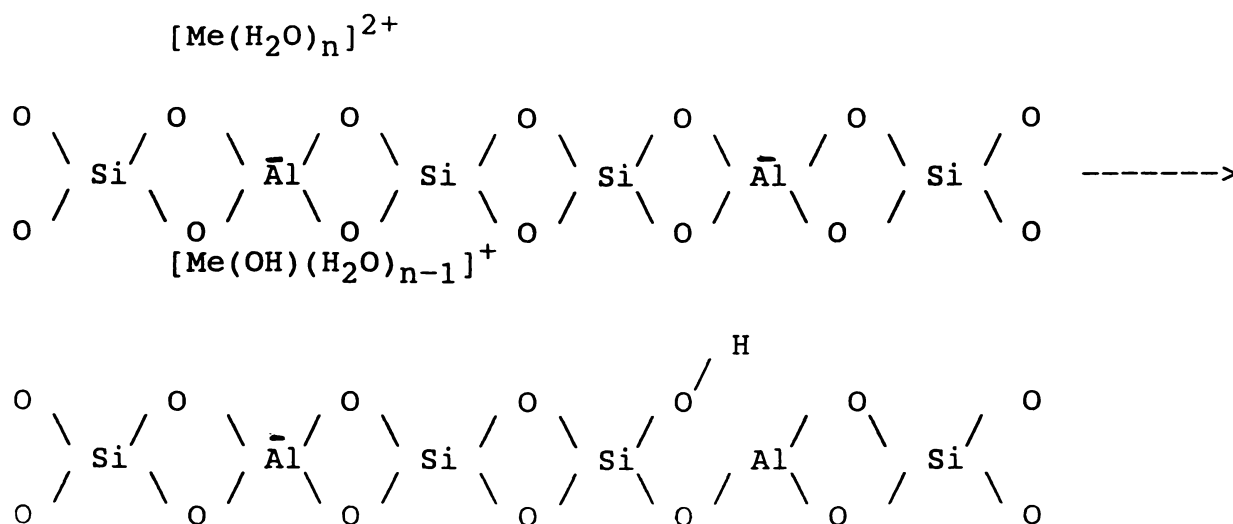
Majoritatea proprietăților electrice specifice zeoliților rezultă din existența în canalele și cavitățile lor a câmpurilor electrostatice. Apariția câmpurilor electrostatice se datorează atracțiilor electrostatice manifestate între rețeaua anionică și cationii de compensație.

Proprietățile catalitice și de adsorbție ale zeoliților sunt influențate de natura și numărul cationilor prezenți, prin puterea lor de polarizare.

Câmpul electrostatic din cavități și limita de mărime a moleculelor ce pătrund în aceste cavități determină o selectivitate pentru reacțiile chimice. Ca atare, zeoliții naturali se folosesc drept catalizatori.

Introducerea în zeoliți a cationilor polivalenți conduce la modificări importante ale concentrației și tăriei centrilor acizi, ca efect al transformării hidrogenului unei grupe OH existentă la un atom adiacent rețelei sau a moleculei de apă de

hidratare a însuși cationului respectiv, în proton disponibil pentru diferite reacții chimice (centru acid Brönsted), conform următoarei scheme:



Concentrația locurilor acide Brönsted crește cu creșterea tăriei câmpului electrostatic și scăderea razei cationului de compensație. Apa și cationii de compensație se pot mișca în interiorul structurii, permițând deshidratarea și schimbul ionic reversibil. Se disting molecule de apă strâns legate de cationi (apa de hidratare - apa de constituție) și molecule de apă libere (apa zeolitică), cu proprietăți fizice identice apei în stare lichidă. Valoarea conductivității electrice a unui zeolit depinde de temperatură, de natura zeolitului, de mărimea cationilor și de sarcina lor, de mărimea canalelor etc. Conductibilitatea specifică ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) scade cu creșterea temperaturii și crește cu creșterea densității cationice, respectiv cu scăderea raportului Si/Al.

e. Capacitatea de adsorbție-desorbție [5].

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 utilizată în procese de uscare (hidrocarburi gazoase și lichide) sau în procese de separare a amestecurilor gazoase.

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 electrostatic fiind adsorbite preferențial.

f. Capacitatea de schimb ionic (CSI)

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 mare [5].

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.

Capacitatea de schimb ionic poate fi influențată și de valoarea pH-ului, temperatură, natura și concentrația cationilor, natura solventului. Spre exemplificare, sferele de hidratare ale ionilor cu intensitate mare de câmp, împiedică apropierea acestor ioni de locașul cu sarcini din rețea, așa încât ionii cu intensitate mică de câmp sunt reținuți preferențial.

Aplicațiile zeoliților naturali bazate pe capacitatea de schimb ionic sunt multiple: purificarea apelor reziduale industriale și orășenești, dedurizarea apelor industriale, epurarea apelor reziduale radioactive, a apelor de condens etc.

În tabelul 5, sunt prezentate seriile de selectivitate ionică a unor zeoliți naturali.

4. Activarea zeoliților naturali

Proprietățile adsorbante și de schimb ionic ale zeoliților naturali depind de natura zeolitelui, de prelucrarea granulometrică, de activarea termică sau chimică.

a. Activarea termică.

Activarea termică constă în încălzirea probelor de zeolit, la o temperatură inferioară celei de sinterizare, pentru a evita reducerea suprafeței specifice și a asigura o capacitate de adsorbție și de schimb corespunzătoare. Activarea termică determină îndepărtarea apei zeolitice, mărește porozitatea, respectiv

suprafața specifică și este indicată cu precădere pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante [5].

Tabelul 5. Serii de selectivitate a unor zeoliți, după diverși autori.

Tipul zeolitului	Seria de selectivitate
Analcim	K<Li<Na<Ag [15]
Chabazit	Li<Ca<Sr<Ba=Na<Pb<NH ₄ ⁺ <Ag<K<Tl [10, 16] Li<Na<K<Cs [17] Li<Na<K<Rb<Cs [18] Mg<Ca<Sr<Ba [19] Li<Na<K<Cs
Clinoptilolit	[(CH ₃) ₄ N ⁺] și CH ₃ CH(NH ₃)CH ₂ CH ₃ ⁺ -excluși șchimbului nC ₄ H ₉ NH ₃ ⁺ <nC ₃ H ₇ NH ₃ ⁺ <NH ₄ ⁺ <C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺ [20] Li<Na<Rb<K<Cs [18] Li<Ca<Sr<Ba<Na<K<Rb [21] Na<K<Cs [22] Na<NH ₄ ⁺ <Cs [23] Cu<Zn<Cd<<Pb<Ba [24] Zn<Cu<Cd<<Pb [25] Mg<Ca<Na<NH ₄ ⁺ <K [13] Li<Ca<Na<NH ₄ ⁺ <K<Rb<Cs [26] Mg<Ca<Sr<Ba [26] Na<Ag<Pb [27] Na<Cu<Zn<Cd<Ag<Pb [27]
Heulandit	Ca<Ba<Sr<Li<Na<Rb<K [21] Ca<Sr [28]
Erionit	Li<Na<Rb<Cs<K [18] Li<Na<K<Cs [19] Mg<Ca<Sr<Ba [19] Na<K<Cs [29]
Mordenit	Mg<Ca<Sr<Ba [30] Li<Na<H<K<Ag<Cs [31] Ni<Zn=Co<Cu<Mn [28] Ca<Sr [18] Li<Na<Rb=K<Cs [18] Li<Na<K<Cs [19] Mg<Ca<Sr<Ba [19]
Filipsit	Li<Na<K<Rb<Cs [32] Ca<Sr<Na<Ba [13] Ca<Na<NH ₄ ⁺ <K [29] Na<K<Cs [29]
Stilbit	Na<K<Cs

Activarea termică a clinoptilolitului nu influențează în mod deosebit capacitatea de reținere a ionului NH₄⁺. Această crește însă în prezența altor ioni competitivi [34].

b. Activarea chimică.

Activarea chimică se realizează prin tratarea zeolitelor naturali cu soluții de acizi minerali (activare acidă), cu

soluții ale hidroxizilor alcalini, respectiv ale sărurilor minerale puternic alcalinizate ($\text{pH} > 12$) (activare alcalină), respectiv cu soluții de acizi într-o primă etapă și apoi cu soluții de baze (activare combinată).

Tratarea cu acizi minerali are ca efect decationizarea zeoliților naturali, cu trecerea în forma H. Protonul, având diametrul mai mic, ocupă un volum mic din canale și cavități, mărind astfel capacitatea de adsorbție. O parte a zeoliților naturali nu sunt rezistenți la tratarea acidă. Zeoliții cu conținut mare de SiO_2 (mordenitul și clinoptilolitul) suferă cu creșterea concentrației acidului în soluție și un fenomen de dealuminare. Gradul de dealuminare depinde de concentrația soluției acide, de durata procesului de activare și de temperatură (tabelul 6) [35].

Tabelul 6. Caracteristicile unor zeoliți naturali, activați acid.

Nr. crt.	Felul probei	Concentrația soluției	Temperatura, °C	Durata, ore	CSI [mechiv/100g]				Raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Suprafața specifică, m^2/g
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+		
1	zeolit natural	--	--	--	38,78	4,47	42,82	8,32	14,49	39,8
2	zeolit tratat	1N	90-100	4	24,30	2,48	36,98	3,20	9,71	113,0
3	zeolit tratat	1N	20-25	4	59,29	6,95	53,70	5,76	16,72	42,3
4	zeolit tratat	1N	20-25	75	27,18	2,45	55,45	3,20	12,04	83,8
5	zeolit tratat	2N	20-25	4	51,03	4,46	46,20	3,52	11,08	45,3
6	zeolit tratat	2N	20-25	75	17,95	3,48	41,16	1,60	13,27	115,0

Valoarea suprafeței specifice crește cu mărirea temperaturii și a duratei activării.

Capacitatea de schimb față de un anumit ion depinde de modul de activare (tabelul 7) și de lipsa (tabelul 8) sau de prezența ionilor competitivi (tabelul 9) [34].

Tabelul 7. Modul de activare a unor zeoliți naturali.

Proba	Tratare cu NaCl 1N	Spălare cu apă deioniz.	Tratare cu HNO_3 1N	Tratare cu NaOH 1N	Tratare termică, 600°C
Clinoptilolit 1	x	x			
Clinoptilolit 2	x	x	x		
Clinoptilolit 3	x	x			x
Clinoptilolit 4	x	x			x
Clinoptilolit 5	x	x		x	
Filipsit	x	x			
Mordenit	x	x			
Erionit	x	x			

Tabelul 8 Valori ale capacității de schimb pentru ionul NH_4^+
(probele din tabelul 7; C inițială = 100 mg NH_4^+ /l)

Proba	Capacitate de schimb ionic (mechiv. NH_4^+ /g)
Clinoptilolit 1	1,63
Clinoptilolit 2	1,64
Clinoptilolit 3	1,57
Clinoptilolit 5	1,77
Filipsit	2,64
Mordenit	1,80
Erionit	0,30

Mordenitul are o capacitate de schimb a ionului NH_4^+ similară cu a clinoptilolitului, iar a filipsitului este superioară.

Tabelul 9. Valori ale capacității de schimb pentru ionul NH_4^+ , în prezența unor ioni competitivi (14 mg NH_4^+ /l, 58 mg Na^+ /l, 12 mg K^+ /l, 8 mg Mg^{2+} /l, 34 mg Ca^{2+} /l).

Proba	Capacitate de schimb ionic (mechiv. NH_4^+ /g)
Clinoptilolit 1	0,500
Clinoptilolit 2	0,523
Clinoptilolit 3	0,592
Clinoptilolit 5	0,507
Filipsit	1,001
Mordenit	0,442

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_4^+ crește cu peste 20% față de cel neactivat [36].

Capacitatea de schimb a zeoliților crește dacă aceștia se activează chimic și termic [5]. De exemplu, zeolitul clinoptilolitic tratat cu NH_3 , calcinat și apoi tratat cu acid este un bun adsorbant pentru oxizii de azot.

5. Regenerarea zeoliților naturali.

Regenerarea are ca scop refacerea parțială sau totală a capacității de adsorbție sau de schimb ionic a zeoliților folosiți în procese de adsorbție sau de schimb ionic.

Regenerarea zeoliților naturali epuizați se poate efectua termic (regenerare termică) sau chimic (regenerare chimică).

a. Regenerare termică [36].

Regenerarea termică se aplică în cazul zeoliților naturali utilizați ca schimbători de ioni pentru reținerea ionului amoniu sau ca adsorbanti în cazul unor gaze.

Temperatura de regenerare nu trebuie să depășească 600°C , pentru a evita modificările structurale ale zeolitului, respectiv suprafața lui specifică.

b. Regenerarea chimică.

Regenerarea chimică urmărește refacerea capacității de schimb ionic a zeolitului natural epuizat.

Pentru regenerare, funcție de cationul reținut, se pot utiliza soluții de acizi, baze, săruri sau amestecul unora din acestea.

În cazul regenerărilor acide, poate să aibă loc și o dealuminare, iar în cazul regenerării alcaline, o micșorare a conținutului în siliciu. Prin urmare, paralel cu regenerarea, poate să aibă loc și o degradare structurală a zeolitului natural.

Regenerarea cu soluții alcaline sau acide în prezența unor săruri (NaCl) determină o eficiență ridicată a procesului, refăcându-se capacitatea de schimb, fără degradarea structurală a rețelei zeolitice [37].

6. Clinoptilolitul.

a. Caracteristici structurale

Clinoptilolitul este unul din componentii de bază ai zăcămintelor de zeoliți indigeni.

În clinoptilolit, raportul Si/Al este de 4-5,3. Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} sunt cationii compensatori de sarcină, K^{+} fiind ionul predominant.

Caracteristica structurală de bază constă dintr-o rețea densă de inele de 4 și 5 tetraedre interconectate, situate în plane paralele, ceea ce determină și caracteristica de clivaj a mineralului (figura 3).

Între straturi se deschid canale de 8 și 10 tetraedre, cu ferestre de acces a căror diametre libere sunt de $7,9 \times 3,5 \text{Å}$ și respectiv $4,4 \times 3 \text{Å}$.

Forma potasică a clinoptilolitului se caracterizează printr-o stabilitate termică ridicată.

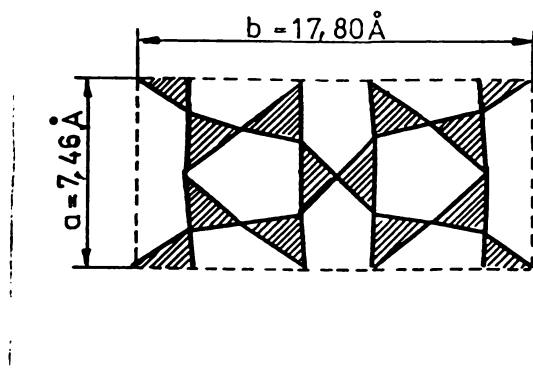


Figura 3. Structura aluminosilicatică a clinoptilolitului.

b. Capacitatea de adsorbție și de schimb ionic.

Prin activare acidă, crește capacitatea de adsorbție a clinoptilolitului. În funcție de concentrația acidului în soluția folosită în procesul de activare, suprafața specifică crește (de la 40 m²/g la 115m²/g) [5].

Clinoptilolitul poate fi folosit ca adsorbant pentru benzen, izopentan, pentru separarea acetonei de tetraclorură de carbon etc.[5]

Clinoptilolitul prezintă o capacitate de schimb ionic selectivă. S-a stabilit următoarea ordine a selectivității: Cs>K>Sr=Ba>Ca>Na>Li [37].

Clinoptilolitul prezintă rezistență la degradare prin iradiere. Această proprietate stă la baza utilizării lui pentru epurarea apelor reziduale cu conținut de ioni radioactivi.

Clinoptilolitul prezintă capacitate de schimb pentru ionii metalelor grele, tranziționale (Pb, Cd, Co, Zn, Cu), proprietate ce stă la baza utilizării lui în procesul epurării avansate a apelor reziduale cu conținut de metale grele.

Clinoptilolitul poate realiza un schimb ionic selectiv. Ionii a căror volum depășește volumul liber al canalelor sunt excluși din procesul de schimb, proces limitat de stereochemia sistemului adsorbant-adsorbat,[13].

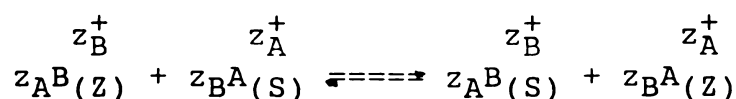
7. Teoria schimbului ionic pe zeoliți.

a. Izoterma de schimb ionic.

Procesul de schimb ionic presupune schimbul cationic în interiorul canalelor și cavităților ce constituie structura microporoasă a zeolitului cristalin.

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

Reacția de schimb ionic într-un zeolit poate fi reprezentată prin ecuația [11]:



în care: z_A, z_B sunt sarcinile cationilor de schimb: A și B;
Z și S sunt fazele participante la proces: zeolitul, respectiv soluția.

Fracțiile echivalente ale cationului de schimb în soluție (A_S) și în zeolit (A_Z) sunt date de relațiile:

$$A_S = \frac{z_A \cdot m_S^A}{z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B} \quad (1)$$

$$A_Z = \frac{\text{nr. echiv. cationi de schimb A}}{\text{nr. total echiv. cationi în zeolit}} \quad (2)$$

unde:

A_S și A_Z sunt fracțiile echivalente ale cationului de schimb în soluție, respectiv în zeolit;

m_S^A și m_S^B reprezintă molalitatea ionilor A și B în soluție, la echilibru.

Dependența fracției echivalente a cationului de schimb în zeolit, funcție de fracția echivalentă a acestuia în soluție, la o concentrație totală dată a soluției, la echilibru, și la o temperatură constantă, reprezintă izoterma de schimb ionic (figura 4).

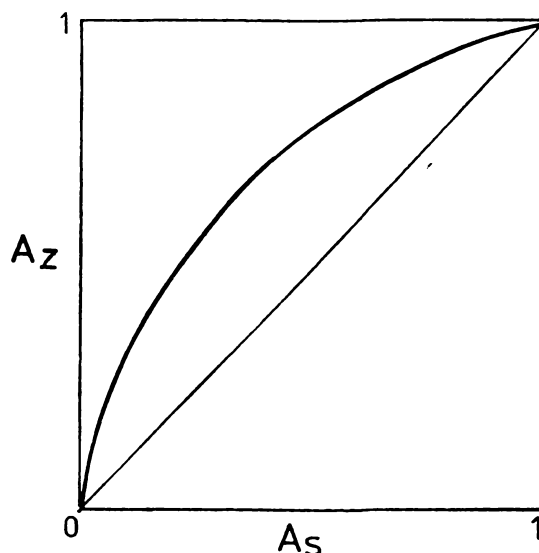


Figura 4. Dependența fracției echivalente a cationului de schimb în zeolit de fracția în soluție (izoterma de schimb ionic).

b. Determinarea constantei de echilibru termodinamic [13,38]

În conformitate cu legea acțiunii maselor aplicată reacției de echilibru (1), constanta de concentrație sau coeficientul de selectivitate a schimbului ionic se definește prin relația:

$$(K_m)_B^A = \frac{A_Z^{z_B} \cdot (m_S^B)^{z_A}}{B_Z^{z_A} \cdot (m_S^A)^{z_B}} \quad (3)$$

în care:

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 ecuația:

$$K_a = (K_m)_B^A \frac{f_A^{z_B} \cdot \gamma_B^{z_A}}{f_B^{z_A} \cdot \gamma_A^{z_B}} \quad (4)$$

în care:

γ_A, γ_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 (4) ce definește constanta de echilibru termodinamic poate fi scrisă și sub forma [38]:

$$K_a = (K_m)_B^A \cdot \Gamma \cdot \phi \quad (5)$$

în care:

Γ și ϕ reprezintă corecțiile de activitate pentru soluție și faza solidă.

Coefficientul de selectivitate corectat se definește conform relației:

$$K_C = (K_m)_B^A \cdot \Gamma \quad (6)$$

Pentru determinarea practică a constantei de echilibru termodinamic, se poate pleca de la relația [38]:

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z + \nabla + \Psi \quad (7)$$

Termenii ∇ și Ψ sunt neglijabili în comparație cu primii doi termeni ai ecuației (7) și ca urmare:

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z \quad (8)$$

Integrala din membrul drept se rezolvă prin metoda 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. Selectivitate și afinitate. [13,38]

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 u , pentru fiecare component implicat în proces.

Afinitatea poate fi definită conform relației:

$$A = - \sum_B (1/z_B) (u_B - u_B^{ech}) \quad (9)$$

din toate fazele

în care:

u_B este potențialul chimic al componentului B;

u_B^{ech} este potențialul chimic al componentului B, la echilibru.

Conform relației (9) afinitatea definește direcția de schimb ionic. Pentru ca procesul descris de reacția 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.

Pentru evaluarea schimbărilor cantitative apărute în alura și poziția izotermelor de schimb ionic la variația normalității totale a soluției în contact cu zeolitul, constanta de echilibru termodinamic se exprimă în funcție de fracțiile echivalente A_S și B_S :

$$A_S = \frac{z_A \cdot m_S^A}{z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B} ; \quad B_S = \frac{z_B \cdot m_S^B}{z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B} \quad (10)$$

Exprimarea valorilor m_S^A și m_S^B din relațiile (10) și înlocuirea lor în relația (4), determină următoarea expresie a constantei de echilibru termodinamic:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{A_Z^{z_B} \left[\frac{B_S (z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B)}{z_B} \right]^{z_A} \cdot f_A^{z_B} \cdot \gamma_B^{z_A}}{B_Z^{z_A} \left[\frac{A_S (z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B)}{z_A} \right]^{z_B} \cdot f_B^{z_A} \cdot \gamma_A^{z_B}} = \\ &= \frac{A_Z^{z_B} \cdot B_S^{z_A}}{B_Z^{z_A} \cdot A_S^{z_B}} \cdot \frac{z_A^{z_B}}{z_B^{z_A}} (z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B)^{z_A - z_B} \cdot \frac{f_A^{z_B} \cdot \gamma_B^{z_A}}{f_B^{z_A} \cdot \gamma_A^{z_B}} = \\ &= \frac{A_Z^{z_B} \cdot B_S^{z_A}}{B_Z^{z_A} \cdot A_S^{z_B}} \cdot \frac{1}{Q} \cdot \frac{f_A^{z_B} \cdot \gamma_B^{z_A}}{f_B^{z_A} \cdot \gamma_A^{z_B}} \end{aligned} \quad (11)$$

unde:

$$Q = \frac{z_B^{z_A}}{z_A^{z_B} \cdot (z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B)^{z_A - z_B}} = \frac{z_B^{z_A}}{z_A^{z_B} (TN)^{z_A - z_B}} \quad (12)$$

-TN fiind normalitatea totală a soluției:

$$TN = z_A \cdot m_S^A + z_B \cdot m_S^B$$

Prin urmare mărimea Q depinde de valoarea sarcinilor cationilor (mărimi constante) și de normalitatea soluțiilor

Tabelul 10. Valori ale parametrului Q pentru valori diferite ale sarcinilor cationice.

z_A	z_B	Q
1	1	1
2	1	$1/2 \cdot TN$
2	2	1
3	1	$1/3 \cdot (TN)^2$
3	2	$8/9 \cdot TN$
3	3	1

În funcție de normalitatea totală a soluției, fracția echivalentă A_Z prezintă aceeași valoare pentru diferite valori ale coeficienților de activitate a celor doi ioni în faza solidă.

Pentru o valoare A_Z dată, raportul coeficienților de activitate în faza solidă este independent de concentrația fazei lichide, după cum reiese și din relația [13]:

$$\frac{(m_S^B)^{z_A} \cdot \Gamma}{B_S^{z_A} \cdot \frac{(TN)^{z_A}}{z_B^{z_A}} \cdot \Gamma} = \frac{B_S^{z_A} \cdot \Gamma}{(K_C)_B^A \cdot B_Z^{z_A}} = \frac{K_a \cdot B_Z^{z_A} \cdot f_B^{z_A}}{A_Z^{z_B} \cdot f_A^{z_B}} = ct$$

$$\frac{(m_S^A)^{z_B}}{A_S^{z_B} \cdot \frac{(TN)^{z_B}}{z_A^{z_B}}} = \frac{A_S^{z_B} \cdot Q}{A_Z^{z_B}} = \frac{A_Z^{z_B} \cdot f_A^{z_B}}{A_Z^{z_B} \cdot f_A^{z_B}}$$

Cantitativ, selectivitatea se exprimă prin intermediul factorului de separare α [13]:

$$\alpha = \frac{A_Z \cdot m_S^B}{B_Z \cdot m_S^A} \quad (14)$$

Înlocuind în relația (14) expresia lui B_Z :

$$B_Z = \left[\frac{A_Z^{z_B} \cdot (m_S^B)^{z_A}}{(K_m)_B^A \cdot (m_S^A)^{z_B}} \right]^{1/z_A}$$

dedusă din relația (3), rezultă:

$$\alpha = [(K_m)_B^A]^{1/z_A} \cdot \left[\frac{A_Z}{m_S^A} \right]^{(z_A - z_B)/z_A} \quad (15)$$

Dacă $z_A = z_B$, se obține:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{A_Z^{Z_B} \cdot (m_S^B)^{z_A}}{B_Z^{Z_A} \cdot (m_S^A)^{z_B}} \right)^{1/z_A}}{\left(\frac{B_Z^{Z_A} \cdot (m_S^A)^{z_B}}{A_Z^{Z_B} \cdot (m_S^B)^{z_A}} \right)^{1/z_A}} = \frac{\left(\frac{A_Z^{Z_B} \cdot B_S^{z_A} \cdot (TN)^{z_A}}{z_B^{z_A}} \right)^{1/z_A}}{\left(\frac{B_Z^{Z_A} \cdot A_S^{z_B} \cdot (TN)^{z_B}}{z_A^{z_B}} \right)^{1/z_A}} = \frac{A_Z \cdot B_S}{B_Z \cdot A_S} \quad (16)$$

Tinând seama că:

$$A_Z + B_Z = 1$$

după înlocuirea:

$$B_Z = 1 - A_Z$$

$$B_S = 1 - A_S$$

in relația (16), rezultă expresia:

$$\alpha = \frac{A_Z}{1-A_Z} \cdot \frac{1-A_S}{A_S} \quad (17)$$

Din figura 5, rezultă:

$$\alpha = \frac{\text{ARIA I}}{\text{ARIA II}} \quad (18)$$

Pentru $z_A = z_B$, Q în relația (13) este unitar, iar raportul $A_S^{z_B}/B_S^{z_A}$ la o valoare A_Z dată, poate varia cu variația

concentrației numai dacă variază valoarea $\Gamma = \gamma_B^{z_A}/\gamma_A^{z_B}$.

Pentru soluții diluate, Γ poate fi considerat aproximativ unitar, ca urmare pentru o valoare A_Z dată, nu vor apărea modificări în forma și poziția izotermelor caracteristice unui proces anumit.

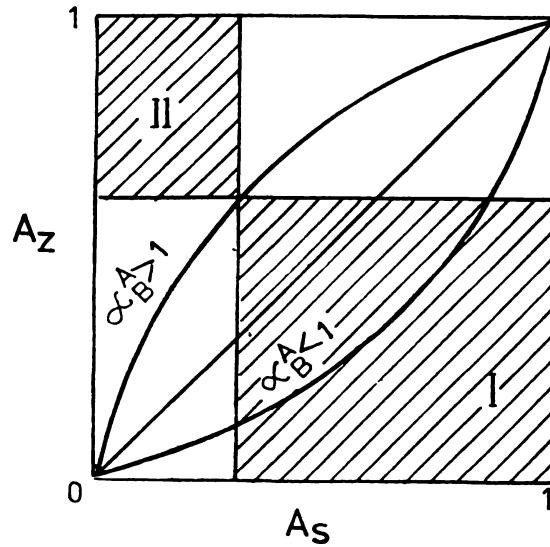


Figura 5. Izoterma de schimb ionic.

Dacă $z_A \neq z_B$, la o valoare dată A_Z și valori diferite ale normalităților totale, TN_1 și TN_2 , din relația (13) rezultă relația (19), în care AS_1 , Q_1 și Γ_1 se referă la soluția caracterizată prin normalitatea totală TN_1 , iar AS_2 , Q_2 și Γ_2 se referă la soluția cu normalitatea totală TN_2 .

$$\frac{A_{S1}^{z_B} \cdot Q_1}{(1-A_{S1})^{z_A} \cdot \Gamma_1} = \frac{A_{S2}^{z_B} \cdot Q_2}{(1-A_{S2})^{z_A} \cdot \Gamma_2} = \text{constant} \quad (19)$$

Modificarea normalității totale a soluției, și deci a parametrului Q , presupune modificarea corespunzătoare a raportului $A_S/(1-A_S)$, deci modificarea lui A_S .

Prin urmare, când $z_A \neq z_B$, izotermele de schimb ionic sunt dependente de normalitatea totală a soluției. Așa cum se poate observa din figura 6, micșorarea concentrației soluției, favorizează schimbul ionilor cu valență superioară, fapt exprimat și prin valoarea factorului de separare α (relația 15). Efectul este cunoscut sub denumirea de "efect concentrație-valență".

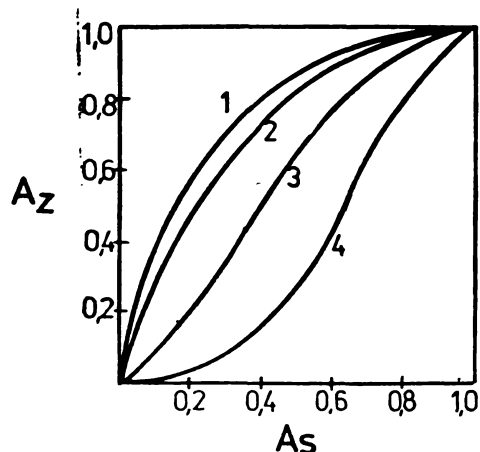
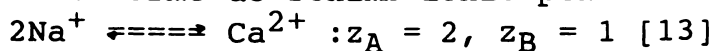


Figura 6. Izoterme de schimb ionic pentru sistemul:



1-soluție 0,001 N; 2-soluție 0,01 N;

3-soluție 0,05 N; 4-soluție 0,1 N.

d. Cinetica schimbului ionic în zeoliți [38].

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 prin filmul limită ce înconjoară particula de zeolit (difuzie externă) sau de difuzia cationilor în interiorul structurii zeolitice (difuzie internă).

Intrucât 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 egalizării concentrațiilor în tot sistemul (acest proces este descris de prima lege a lui Fick).

Cationul cu mișcare mai rapidă va tinde să se egalizeze concentrația mai repede decât cationul mai lent. Continuarea acestui proces conduce la o separare de sarcină ce determină

aparitia unui gradient de potențial electric, odată cu deplasarea celor două tipuri de ioni, unul spre celălalt, în interiorul rețelei.

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

Prin urmare, în cinetica schimbului ionic trebuie avut 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:

$$J_A = - D_A \text{ grad} C_A \quad (20)$$

în care:

- 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):

$$J_A = - D_{AB} \text{ grad} C_A - (z_A \cdot C_A \cdot F / R t) \text{ grad} V \quad (21)$$

în care:

- D_{AB} - este coeficientul de inter-difuziune;
- F - este potențialul Faraday;
- V - este potențialul electric.

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

$$D_{AB} = 1 / (z_1(1+r) \{ z_1 C_1 L_{11} r - z_2 C_2 L_{12} \} (d \ln a_1 / d C_1) + (z_1 C_1 L_{12} r - z_2 C_2 L_{22}) (d \ln a_2 / d C_1) + (z_1 C_1 L_{13} r - z_2 C_2 L_{23}) (d \ln a_3 / d C_1)) \quad (22)$$

unde:

$$r = z_2 C_2 (z_2 L_{22} + z_1 L_{12}) / z_1 C_1 (z_1 L_{11} + z_2 L_{12}) \quad (23)$$

- 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 (22) este extrem de complicată deoarece în ea se consideră 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:

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^* \{C_2 z_2^2 (\partial \ln a_1 / \partial \ln C_1) + C_1 z_1^2 (\partial \ln a_2 / \partial \ln C_2)\}}{C_1 z_1^2 D_A^* + C_2 z_2^2 D_B^*} \quad (24)$$

în care:

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

Relația (24) poate fi încă simplificată, considerând o comportare ideală a schimbătorului pentru orice compoziție. În acest caz, termenii $\ln a_i / \ln C_i = 1$, iar relația (24) devine:

$$D_{AB} = \frac{D_A^* D_B^* (C_2 z_2^2 + C_1 z_1^2)}{C_1 z_1^2 D_A^* + C_2 z_2^2 D_B^*} \quad (25)$$

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 [11]:

$$U_t = 1 - (6/n^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp.(-n^2 \cdot Bt) \quad (26)$$

unde:

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

D_1 - coeficient aparent de difuzie în zeolit;

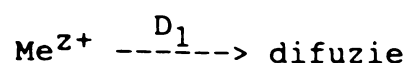
R - raza particulei sferice de zeolit;

t - timpul de schimb;

n - numărul de particule;

U_t - gradul de atingere a echilibrului la timpul t .

U_t reprezintă soluția legii a doua a lui Fick pentru schimbul ionic între ioni mobili, în care difuzia este stadiul determinant de viteză:



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

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{1}{R^2} \right) \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial R} \right) \quad (27)$$

U este definit și de ecuația:

$$U(t) = [C_0 - C_t] / [C_0 - C_e] \quad (28)$$

unde:

C_0 - concentrația ionilor din schimbător la timpul zero;

C_t - concentrația ionilor din schimbător, la timpul t ;

C_e - concentrația ionilor din schimbător la echilibru.

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

$$U(t) = \frac{Q_t}{Q_e} = \frac{Q_0}{Q_0 - Q_e} \cdot \frac{2S}{V} \cdot \sqrt{\frac{D_1 t}{n}} = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_1 t}{n}} \quad (29)$$

unde:

Q_t și Q_e - concentrația de ion schimbată la timpul t și la echilibru;

Q_0 - concentrația inițială a ionului de schimb în soluție;

S, V, R - suprafața, volumul și raza particulei 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 zeoliti. 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: $B = n^2 D_1 / R^2$.

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

Coeficientul aparent de difuzie variază cu temperatura conform ecuației lui Arrhenius:

$$D_1 = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (30)$$

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

Zeoliții pentru care raportul dintre raza cationului și diametrul ferestrei 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 ale 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.

8. Utilizările zeoliților naturali.

a. Utilizările zeoliților naturali în procese de schimb ionic.

Zeoliții naturali se utilizează în procesul epurării apelor reziduale din industria chimică, farmaceutică, alimentară, metalurgică, precum și la epurarea apelor uzate orășenești [39-42].

Apele reziduale de proveniențe diferite și cu grade de impurificare diferite, conțin cantități însemnate de poluanți de natură organică și săruri anorganice, cu cationi interschimbabili: NH_4^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , etc.

Zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat pentru tratarea în scop potabil a apelor cu conținut de ioni amoniu și fier [43-45]. 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 acestora în procesul epurării apelor cu conținut de amoniac [46-48].

Zeoliții naturali au căpătat o largă utilizare în domeniul epurării izotopilor radioactivi din apele reziduale: Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} [37,49].

b. Utilizările zeoliților naturali în procese de adsorbție.

Zeolitul clinoptilolitic prezintă capacitate ridicată de adsorbție pentru unii micropoluanți organici (acizii humici), fapt care îl recomandă în procesul de tratare a apelor de suprafață în scopul potabilizării acestora [50].

Zeoliții naturali se utilizează în separarea componentelor amestecurilor gazoase în scopul eliminării impurităților din gazele industriale și pentru uscarea avansată a acestora.

Zeoliții indigeni, atât în formă naturală cât și în formă K, respectiv H, se utilizează pentru adsorbția unor poluanți din aer (CO_2 , SO_2 , NH_3 , NO_x) cât și pentru purificarea metanului, prin reținerea H_2S [51].

Clinoptilolitul poate fi utilizat la separarea H_2 din amestecurile $\text{H}_2\text{-N}_2$, prin adsorbție selectivă [52]. Zeoliții activați se folosesc la deshidratarea alcoolilor și la separarea metanolului de benzen [5]. Este posibilă utilizarea zeoliților naturali în reținerea selectivă a unor specii gazoase poluante din gazul de sinteză [53].

Biogazul rezultat din dejecțiile animaliere constituie o alternativă în obținerea unei surse de energie, cât și din punctul de vedere al reducerii poluării mediului. O modalitate necon-

vențională de purificare a biogazului utilizează zeoliți naturali [5].

Selectivitatea chabazitului pentru O_2 și N_2 face posibilă utilizarea lui în procesele de separare a O_2 și N_2 din amestecurile cu H_2 , Ne și Ar.

c. Utilizări în alte domenii.

Tratarea zeolitului clinoptilolitic cu acizi minerali, permite obținerea unui coagulant anorganic complex denumit FERALSITUF după simbolul principalelor elemente chimice pe care le conține și a materiei prime [54]. Acesta prezintă o largă aplicabilitate în tratarea și epurarea apelor, prin extinderea pH-ului optim de hidroliză de la 5-11,5 [55].

Proprietățile de schimbător de ioni și de adsorbant ale zeolitului clinoptilolitic fac posibilă utilizarea acestuia ca material filtrant în procesul de potabilizare al apei [56].

Zeoliții naturali pot constitui ingredientii în procesul de obținere a hârtiei. Pot fi folosiți în industria materialelor ceramice, ca materiale de construcții și ca adaos la hrana animalelor [9].

Zeoliții naturali micro-nizați pot fi utilizați la condiționarea unor îngrășăminte, în scopul prevenirii aglomerării [5].

CAPITOLUL II

INGRASAMINTE DE BAZĂ CU MICROELEMENTE

1. Importanța îngrășămintelor cu microelemente

Pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor sunt esențiale 17 elemente. Carbonul, hidrogenul, oxigenul și o parte din azot provin din aer și din apă. Restul azotului, precum și fosforul, potasiul, calciul, sulful, magneziul, zincul, manganul, cuprul, fierul, molibdenul și clorul provin din sol și din îngrășăminte.

Elementele nutritive minerale se clasifică astfel [57]:

-macroelemente primare: N, P, K

-macroelemente secundare: Ca, Mg, S

-microelemente: Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl.

Volumul fizic al microelementelor este mai redus ca al îngrășămintelor convenționale. Astfel dacă dozele de îngrășăminte chimice cu azot se situează în jur de 200 kg/ha, cele pe bază de zinc sunt de 450-1000 g/ha, iar a îngrășămintelor pe bază de molibden în jur de 20 g/ha, deci de 10000 de ori mai mici decât în cazul îngrășămintelor cu azot.

La nivelul anului 1990, piața micronutrienților din Europa atingea 35 mii t Zn, 40 mii t B, 25 mii t Fe, 13 mii t Cu și 5 mii t Mo. Firma SCPA din Franța produce cca. 25 sortimente îngrășăminte pe bază de Cu, B, Fe, Mo, Zn, în formă lichidă, pulbere și granulată [58].

Având în vedere faptul că microelementele îmbunătățesc condițiile de asimilare a îngrășămintelor chimice, asigurând plantelor elementele de bază, îngrășămintele cu microelemente constituie premisa de bază pentru obținerea unor producții mari și de calitate.

În cele ce urmează, va fi prezentat succint rolul microelementelor în creșterea și dezvoltarea plantelor.

ZINCUL

Zincul, microelement deficitar pe plan mondial este important ca hormon de creștere în dezvoltarea semintelor și formarea grăunțelor. Unele soluri sunt lipsite total de zinc, ca de exemplu solurile calcaroase ($\text{pH} \geq 7$), nisipurile amestecate cu pietriș, solurile sărace în substanțe organice, ca și solurile cu conținut înalt în substanțe organice. Excesul de fosfor poate determina deficiența zincului. Aplicarea fosfaților concentrați și în exces, zincului (într-un compus cu același solubilitate, formând fosfatul de zinc, greu solubil).

Fierul și manganul în exces sau deficit, pot fi factori care

contribuie la deficiența zincului. Zincul este important în stadiul de maturizare a plantei și în sinteza proteinelor [59]. Zincul este component al unor enzime cu rol în respirație și în același timp activează enzime cu rol în transportul, izolarea și transformarea substanțelor.

MANGANUL

Manganul este metalul predominant în metabolismul acizilor organici, activând reducerea azotatului și a hidroxilaminei la amoniac. Servește drept activator pentru o mare varietate de reacții enzimatică, cum ar fi oxidarea, reducerea, hidroliza.

Manganul îmbunătățește asimilarea cuprului și a magneziului, mărește conținutul în acid ascorbic. Deficiența de mangan, cu efecte negative asupra creșterii, se întâlnește în solurile nisipoase și cu turbă, în soluri alcaline ($\text{pH} > 6,5$), soluri cu conținut scăzut de substanțe organice. Culturile susceptibile la deficiența manganului sunt: fasolea, soia, grânele, pomii fructiferi, sfecla de zahăr [58].

FIERUL

Fierul provoacă formarea clorofilei, care acționează în fotosinteză sau în producerea amidonului. Influențează mecanismul enzimei care acționează sistemul respirator din celula vie și are influență asupra diviziunii și creșterii celulei.

Fierul nu este ușor dislocat de la frunzele mature la cele noi, astfel că este necesară o sursă constantă de fier în timpul întregului sezon de creștere. pH-ul înalt al solului și prezența carbonatului de calciu liber produce cloroza frunzelor și chiar sub nivel înalt de fier, acesta poate fi prezentă în plantă.

Deficiența de fier afectează creșterea plantei. Temperatura scăzută a solului poate să încetinească ritmul de creștere al sistemului de rădăcini al plantei, care mai departe împiedică absorbția fierului din sol.

În general deficiența de fier tinde să se micșoreze cu creșterea temperaturii și umidității solului.

Îmbunătățirea aerării încurajează mult activitatea microbiologică, având ca rezultat creșterea rădăcinilor și disponibilitatea mărită la fierul din sol [59].

Îngrășămintele cu fier se aplică direct în sol, în cantitate de 4-5 Kg/ha [57].

CUPRUL

pot fi înlocuite cu ale nici unui alt element.

Rolul cuprului se reflectă în metabolismul plantelor, în procesele de oxido-reducere, în sinteza clorofilei și în fructificare. Cuprul este activator al unor enzime și constituie un component al unor enzime cu rol în respirație și în fotosinteză. În interacțiune cu Mo, Fe, Co, cuprul participă la procese biochimice de fixare a azotului atmosferic de către microorganisme. Împreună cu alte microelemente (Zn și Mn), mărește rezistența plantelor la ger [59].

Prezența cuprului intensifică mirosul, capacitatea de depozitare și calitatea pentru expediție a fructelor și legumelor și mărește conținutul de zahăr a acestora.

Ingrășămintele cu cupru se aplică fie în sol (o dată la 3-5 ani în cantitate de 15-20 Kg Cu/ha), fie prin stropirea părților aeriene cu zeama bordelează 0,1%, fie prin injectarea pomilor cu o soluție 0,025% sulfat de cupru [57].

MOLIBDENUL

Funcția de bază a molibdenului constă în convertirea azotului din plantă în proteină. Circa 90% din azotul folosit este extras ca azotat, chiar dacă este aplicat inițial ca amoniac anhidru sau uree.

Transformarea azotului în proteină are loc numai dacă proteina este necesară plantei. În caz contrar azotul rămâne sub formă de azotat, existând pericolul creșterii rapide, cu subțierea peretilor celulei.

Molibdenul este singurul element nutritiv care prezintă probleme de deficiență mai mult în solurile acide decât în cele alcaline [59].

Ingrășămintele cu molibden se pot aplica în sol sau prin stropirea părților aeriene. De asemenea semințele pot fi tratate cu o soluție 0,03-0,1% molibdat de amoniu [57].

BORUL

Borul influențează procesul de formare a organelor de reproducere a plantelor, micșorează toxicitatea unor elemente din sol, stimulează activitatea diferitelor enzime. Borul contribuie la o mai bună utilizare a calciului. Calciul favorizează rețea zahărului și a amidonului în frunză, iar borul determină migrarea acestora de la frunză la fruct [59].

Borul participă la metabolismul hidraților de carbon, la asimilarea bioxidului de carbon. Lipsa borului sau insuficiența lui provoacă cloroza frunzelor, îngălbenirea organelor vegetative, scade rezistența plantelor la boli. Eficiența borului crește când este aplicat în cantitate mică. Borul în exces,

devine toxic, conduce la scăderea pronunțată a recoltei de semințe și de fructe.

COBALTUL

Cobaltul este activator al unor enzime (anoloza și ribonucleoza), intensifică fotosinteza și este component al vitaminei B₁₂. Cobaltul este necesar în special pentru anumite culturi: cartofi, mazăre, spanac, sfeclă, fragi, căpsuni. Insuficiența cobaltului se combate prin aplicarea foliară a îngrășămintelor cu cobalt [57].

2. Proprietățile îngrășămintelor

a. Conținutul în elemente nutritive

Cea mai importantă caracteristică a îngrășămintelor este conținutul în elemente nutritive sau substanță activă, exprimat convențional ca N, P₂O₅, K₂O.

b. Higroscopicitatea [60,61]

O caracteristică importantă a îngrășămintelor este higroscopicitatea, adică capacitatea îngrășămintelor de a absorbi apa din atmosferă.

Punctul higroscopic "h" se definește conform relației:

$$h = \frac{p_{H_2O}^S}{p_{H_2O}^*} \cdot 100 \quad (31)$$

în care: $p_{H_2O}^S$ - presiunea vaporilor de apă deasupra soluției saturate, la o anumită temperatură;

$p_{H_2O}^*$ - presiunea vaporilor saturați de apă, la aceeași temperatură.

Un îngrășămint absoarbe apa din aerul atmosferic atunci când umiditatea relativă a aerului (h_a) este mai mare decât punctul higroscopic ($h_a > h$). Deoarece la $h_a = h$, viteza de absorbție a apei este nulă, punctul higroscopic poate fi definit prin umiditatea critică relativă a aerului. Punctul higroscopic reprezintă valoarea maximă a umidității aerului la temperatură constantă, la care îngrășămintul nu absoarbe apă.

Îngrășămintele cu punct higroscopic ridicat pot fi manipulate în condiții atmosferice defavorabile fără pericolul aglomerării. Punctul higroscopic nu este o măsură absolută a higroscopicității. Modul în care apa absorbită afectează aglom-

erabilitatea îngrășământului, capacitatea de curgere, nu poate fi intuit din valoarea punctului higroscopic. Punctul higroscopic oferă informații asupra faptului că în anumite condiții de depozitare, îngrășământul absoarbe sau nu apa din atmosferă. Totuși, variația în anumite limite a punctului higroscopic cu temperatura, oferă informații calitative asupra posibilității de modificare a proprietăților fizice ale granulelor în urmă dizolvărilor și recristalizărilor succesive, datorate fluctuațiilor obișnuite de temperatură în timpul depozitării îngrășământului.

c. Capacitatea de aglomerare. [60]

Ingrășămintele minerale prezintă dezavantajul de a se aglomera în timpul depozitării și transportului, formând blocuri sau agregate intergranulare rigide, ce împiedică curgerea liberă a îngrășământului și îi reduce capacitatea de încorporare în sol.

Capacitatea de aglomerare variază între lipirea ușoară a granulelor într-o masă friabilă și cimentarea acestora într-un bloc rezistent la șocurile mecanice provocate în cursul operațiilor de manipulare.

Aglomerabilitatea îngrășămintelor minerale depinde de o multitudine de factori care acționează în strânsă interdependență. Influența fiecărui factor în parte este dificil de exprimat cantitativ, deoarece în condițiile reale de depozitare, este sesizată acțiunea însumată a tuturor factorilor.

Aglomerabilitatea îngrășămintelor granulate este asociată cu variația densității în vrac. Creșterea lentă sau rapidă a densității în vrac în cursul depozitării, are următoarele cauze: fragmentarea granulelor, compactizarea materialului, deformarea plastică și curgerea vâscoelastică.

Unul din principalii indici calitativi ai îngrășămintelor cu microelemente granulate este capacitatea de curgere liberă sub influența forțelor gravitaționale sau a altor forțe externe aplicate în procesul de transport și încorporare în sol.

Proprietățile de curgere sunt dependente de natura și suprafața contactelor dintre particule precum și de rezistența mecanică a fiecărui tip de contact individual. Din punct de vedere al naturii contactelor se deosebesc:

- contacte de tip coeziv ;
- contacte prin punți cristaline ;
- contacte de tip coagulant .

Capacitatea de aglomerare este o caracteristică relativă fiecărui tip de îngrășământ. Fiind o proprietate statistică datele obținute pentru un anumit lot nu pot fi generalizate nici măcar pentru sortimentele fabricate în flux staționar, după o tehnologie standard. Fluctuații minore ale compoziției chimice,

umidității, temperaturii, condițiilor de depozitare, inducând variații imprevizibile ale capacității de aglomerare. Acest fapt impune verificarea fiecărui lot în parte pentru caracterizarea calitativă a tuturor sortimentelor de îngrășăminte granulate.

3. Posibilități de obținere a îngrășămintelor cu microelemente.

Introducerea microelementelor în îngrășămintele de bază trebuie să aibă în vedere:

- necesitatea încorporării uniforme a unor cantități mici de microelemente în îngrășământul de bază;
- prevenirea segregării după amestecare;
- compatibilitatea microelement-îngrășământ de bază;

Incorporarea microelementelor în îngrășămintele solide granulate se poate realiza prin mai multe procedee:

a. amestecarea uscată cu îngrășămintele granulate-amestecare în vrac.

Diferența între dimensiunile particulelor componentelor determină separarea particulelor și deci o neomogenitate a produsului obținut. Această neomogenitate poate determina concentrații ale microelementelor în sol care să depășească limita lor de toxicitate.

b. acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu materiale ce conțin microelemente.

Acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu microelemente în formă fin divizate împiedică procesul de segregare menționat anterior. Liantul utilizat în procesul acoperirii poate fi: apa, ulei mineral sau de motoare, amestec de parafină sau rășini, sulf topit, soluții apoase (70% NH_4NO_3 , 2,8% polifosfat de amoniu).

c. încorporarea microelementelor pe parcursul procesului de fabricare a îngrășămintelor de bază.

Incorporarea microelementelor se poate face în diferitele faze de procesului de fabricare a îngrășămintelor. Astfel în cazul îngrășămintelor complexe solide, încorporarea se poate efectua înaintea amonizării, după amonizare, prin amestecare cu sarea potasică (îngrășămintele NPK), înainte de granulare (îngrășămintele N-P).

Incorporarea microelementelor înaintea granulării este cel mai simplu proces.

Avantajele îngrășămintelor de bază cu unul sau mai multe microelemente constau în:

- aplicarea într-o singură operație atât a macroelementelor cât și a microelementelor;
- evitarea fenomenelor de retrogradare a microelementelor în sol, când acestea sunt folosite separat;
- păstrarea raporturilor adecvate între macro și micro-

oelemente, evitându-se limita de toxicitate pentru culturile sensibile la acestea;

-instalații relativ simple de obținere.

4. Tipuri de îngrășăminte de bază cu microelemente

a. AZOTATUL DE AMONIU

Azotatul de amoniu cu microelemente (0,05% Mn și Zn, 0,2% B, 0,005% Mo, 3% S) se poate obține prin adaos de microelemente sub formă de îngrășăminte primare în diferite faze ale obținerii acestuia: la neutralizarea cu NH_3 lichid a HNO_3 54-55% sau în topitura de azotat de amoniu [62].

Un alt procedeu indică obținerea azotatului de amoniu cu microelemente, prin neutralizarea cu amoniac a apelor reziduale cu conținut de NO_3^- , provenite din industria sărurilor. Astfel de ape, pot rezulta la obținerea sărurilor de Co și Mn, constituind totodată și sursa de microelemente [63].

Similar, în procesul de prelucrare hidrometalurgică a concentratelor de molibden și cobalt, rezultă ape reziduale cu conținut de Mo, Co și Cu care prin neutralizare cu amoniac conduc la formarea azotatului de amoniu cu microelemente [57].

Azotatul de amoniu cu conținut de bor (3-5% B_2O_3) se poate obține prin neutralizarea amestecului de acid azotic și acid boric cu amoniac, sau prin neutralizarea cu amoniac a soluțiilor obținute la descompunerea boratilor cu acid azotic [57].

Adaosul boratului de cupru, ca aditiv cu conținut de bor în topitura de azotat de amoniu, asigură creșterea rezistenței și a stabilității termice a granulelor ca și creșterea eficienței agrochimice a produsului [64].

Zgurile rezultate la topirea alamei conțin 48,6% Zn și 7,3% Cu. Prin adaosul acestor zguri în topitura de azotat de amoniu, are loc o solubilizare a zincului în proporție de 38-82% și a cuprului, în proporție de 21-62%, cu formarea de săruri duble: $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Produsul granulat se caracterizează prin valori ridicate ale rezistenței mecanice și termice [65].

O sursă de microelemente o constituie praful colectat de la filtrul de aer din procesul de obținere al alamei, praf care conține 3-10% Zn și Cu, 3-4% Fe, sub 1% K, Ca, Ti, Li și sub 10^{-2} % Pb și Cd, în mare parte sub formă de oxizi. Acesta se poate valorifica ca atare prin adaos la topitura de azotat de amoniu [66, 67].

Apele reziduale de la fabricarea pulberilor feromagnetice cu grad mare de dispersie, conținând 17,6-19,0 g/l FeCl_2 și 0,9-1,2 g/l CoCl_2 , tratate cu NaOH sau KOH, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2HPO_4 , duc la obținerea hidroxizilor sau fosfaților

corespunzători ce pot fi utilizați ca aditivi în pudrarea azotatului de amoniu.

Zeoliții sintetici, obținuți prin sinteza hidrotermală a unor minereuri (piatră poncē) sūnt utilizați la pudrarea unor îngrășăminte de tip NH_4NO_3 și NPK. Ei constituie sursă de microelemente (Fe^{2+}) ce provin din minereul folosit în procesul zeolitizării și în plus prezintă capacitate de reținere pentru ionii nutritivi principali (K^+ , NH_4^+) din îngrășământ [69]. Azotatul de amoniu a fost amestecat în diferite proporții (60-90%) cu zeolit natural obținându-se compuși cu calități agrochimice superioare azotatului de amoniu pentru anumite culturi [70].

În scopul stabilirii efectului microelementelor asupra stabilității termice a azotatului de amoniu la 200° și 220°C acesta a fost amestecat cu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, H_3BO_3 , ZnSO_4 , MnSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 și MnSO_4 , în proporție de 0,5-1%. S-a constatat că FeSO_4 și CuSO_4 catalizează descompunerea, cel mai bun stabilizator fiind MgSO_4 . CoSO_4 introdus în proporție de 0,5% în compoziția azotatului de amoniu accelerează descompunerea acestuia, iar în proporție de 1,0% are efect inhibitor asupra procesului de descompunere [71].

b. UREEA

Soluțiile apoase de uree, reacționează cu montmorilonita cu formarea unui organomineral cu hidrofilitate scăzută în comparație cu a mineralului de bază. În contact cu soluții apoase conținând cationi metalici în concentrație de 0,03-0,4 mol/dm³, sistemul uree-montmorilonită adsorbe Co^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} , capacitatea maximă de adsorbție fiind de 30 mmol/100 g [72].

Adăosul soluțiilor de sulfat de aluminiu și sulfat de zinc în topitura de uree, înainte de granulării (240 ppm Al și 360 ppm Zn), contribuie la creșterea rezistenței mecanice a grănelor cu 60% [73].

Ureea reacționează cu azotatul de fier, reacția având loc în sistem; lichid-lichid, lichid-solid sau solid-solid, între $0-70^\circ\text{C}$ și la pH=1,2-1,8. Produsul rezultat [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] se concentrează prin evaporare și se separă sub forma unor cristale albastre-verzui, prin răcire [74].

Ureea formând combinații complexe cu sărurile anorganice face posibilă introducerea microelementelor în sol într-o formă ușor asimilabilă de către plante.

Astfel sulfatul de cupru se poate introduce în procesul de obținere a ureei, înainte de concentrarea acesteia. În proces sulfatul de cupru se transformă în sulfat bazic $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [67].

Datele obținute din studiul reacțiilor ureei [57-13-6] cu sulfatați ai microelementelor, în sistemul:

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-MeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Me fiind: Cu, Zn, Co la diferite temperaturi (60° , 70° și 80°C) a efectului microelementelor asupra densității și a vâscozității topiturii de uree, ca și a cineticii descompunerii ureei, au permis stabilirea unui proces tehnologic pentru fabricarea ureei cu conținut de microelemente [75].

Furnizori de microelemente pot fi și oxizii metalici: oxid de zinc 95-99%, ce poate conține și 0,1-0,5% C, oxizii de fier magneziu și calciu. Utilizați ca pudranți, oxizii metalici îmbunătățesc proprietățile stratului acoperitor [57]. Ca pudrant, poate fi folosit și șlamul rezultat la îmbogățirea minereurilor de mangan.

Înglobarea microelementelor în compoziția ureei se poate face și prin adaosul, înainte de concentrare sau înainte de granulare, în proporție de 1-5% din masa ureei, a unui complex pe bază de azot (guanidină, hexametilentetramină), în compoziția căruia să intre microelemente și acid succinic sau oxalic. Prezența microelementelor încorporate prin intermediul complexului, previne descompunerea ureei și contribuie la obținerea unui îngrășământ cu solubilitate ridicată a microelementelor. [76]

Granularea prin atomizare în ciclohexan a topiturii de uree cu 2% magnezită și 0,2% Fe_2O_3 a dus la obținerea unor granule, complet lipsite de fisuri. Acoperirea acestor granule cu 1,4% polietilenă a condus la obținerea unui îngrășământ cu solubilizare controlată (timp de înjumătățire de 12,5 zile) [77].

Clinoptilolitul utilizat într-o primă etapă în epurarea apelor reziduale conținând cationi metalici (de proveniență minieră, metalurgică, etc.) este recomandat a fi utilizat pentru obținerea îngrășămintelor minerale organice. Adausul zeolitului natural în componența ureei determină creșterea stabilității termice și inhibă descompunerea ureei [78].

Adausul $\text{CuCO}_3\text{.Cu}(\text{OH})_2\text{.H}_2\text{O}$ în procesul de granulare a ureei, conduce la obținerea ureei cu conținut de cupru (44,59% N și 1,45% Cu) [79].

c. SUPERFOSFATUL SIMPLU

Prin descompunerea acidă a rocilor fosfatice, urmată de adaus de microelemente, neutralizare și granulare se poate obține superfosfat cu conținut de microelemente [80].

Superfosfatul simplu cu conținut de bor se poate obține prin descompunerea cu acid sulfuric a amestecului de fosfat și datolit sau prin amestecarea superfosfatului cu îngrășământ primar cu bor, rezultat prin prelucrarea datolitului.

Soluțiile reziduale acide, provenite din procesele de decapare din industria lămpilor electrice, ce conțin 20% H_2SO_4 , 25% HNO_3 , 30% H_2MoO_4 și 25% H_2O pot fi utilizate în procesul dezagregării datolitului [81,82]. Soluția rezultată din descompunerea

datolitului se adaugă superfosfatului, înainte de granulării.

Apele de sondă conținând 0,25-0,35 g/l B se tratează cu H_2SO_4 , la cald și se utilizează la descompunerea apatitei [83].

Introducerea borului în îngrășămintele cu fosfor se poate realiza și prin adausul unui mineral cu conținut de bor la produsul rezultat prin descompunerea acidă a rocii fosfatice, urmat de neutralizare, granulare și uscare [84].

Superfosfatul cu conținut de mangan se poate obține prin descompunerea acidă a fosfaților, urmată de adaus de oxizi ai manganului și ai siliciului, granulare și uscare [85].

Tratarea preliminară a șlamurilor industriale cu conținut de oxizi ai manganului cu H_2SO_4 pentru extracția manganului și utilizarea fazei lichide pentru îmbogățirea superfosfatului, măresc nivelul de solubilizare a manganului în apă, în produsul final, până la 1,36-2% [86].

Reziduurile rezultate la fabricarea siliciu-manganului constituie de asemenea sursă de microelemente în obținerea superfosfatului cu mangan.

Soluțiile cu conținut de săruri ale zincului rezultate în industria farmaceutică și $Zn(OH)_2$, produs secundar în procesul obținerii ditionitului de sodiu, sunt surse pentru obținerea superfosfatului cu conținut de zinc [87,88].

Apele reziduale rezultate în procesul prelucrării minereurilor de cupru, conțin Cu , Zn , Mn și alte elemente în urme. Aceste ape, se amestecă cu apatita în faza de descompunere a acesteia cu H_2SO_4 [89].

Superfosfat cu conținut ridicat de fosfor solubil în apă și rezistență îmbunătățită a granulelor poate fi obținut prin descompunerea acidă a rocii fosfatice, maturarea produsului rezultat, adaus de aditivi cu conținut de mangan, granulare și uscare [90].

Molibdenul conținut în soluțiile reziduale rezultate din procesele de decapare (4-6% Mo , 20-30% HNO_3 , 20-28% H_2SO_4), poate fi precipitat sub forma unui complex cu urotropină și utilizat la obținerea superfosfatului cu molibden [91].

Superfosfat cu conținut de molibden se poate obține și prin descompunerea rocii fosfatice cu H_2SO_4 în prezența unei soluții ce conține molibden [92].

Conținutul de molibden asimilabil este mărit prin descompunerea rocii fosfatice în prezența unei soluții care provine din descompunerea serpentinitei cu H_3PO_4 40-50% la 50-55°C.

d. SUPERFOSFATUL CONCENTRAT

Studiul comportării sulfatilor microelementelor în soluții de H_3PO_4 și $Ca(H_2PO_4)_2$ la 30°C și la 80°C a permis stabilirea unui proces tehnologic pentru fabricarea superfosfatului dublu

amoniacal, cu conținut de microelemente [93].

Sulfatii microelementelor se introduc în H_3PO_4 utilizat pentru descompunerea fosforitelor.

Folosirea apelor reziduale acide, cu conținut de săruri ale cuprului ca sursă de microelemente, accelerează descompunerea fosforitei și reduce necesarul de H_3PO_4 cu cca 10%. Dizolvarea microelementelor în NH_4OH conținând NH_3 în exces, formează complecși apoși ai amoniacului, care permit producerea superfosfatului dublu amoniacal cu conținut de microelemente, ușor asimilabil.

Hidroxidul de zinc și oxidul de zinc rezultați ca subproduse la fabricarea hidrosulfidului de sodiu și din alte surse, se pot utiliza la obținerea superfosfatului simplu și concentrat, cu conținut de zinc [94].

Oxizii de mangan, de zinc și de fier pot fi amestecați în proporție de 13% cu superfosfat granulat, într-un tambur rotativ, în prezența unei soluții apoase de 2,8% polifosfat de amoniu [57].

e. NITROFOSFATI

Obținerea nitrofosfaților cu conținut de microelemente se realizează prin înglobarea îngrășămintelor primare cu microelemente în diferite faze ale procesului de obținere a îngrășămintelor N-P și N-P-K: faza de atac nitric a rocilor fosfatică, faza de neutralizare cu amoniac a soluțiilor N-P, în clorura de potasiu sau în faza de granulare.

Introducerea materialelor cu microelemente în topitură, înainte de granulare este cel mai economic procedeu de fabricație a îngrășămintelor cu microelemente, întrucât nu necesită modificarea instalației existente de obținere a îngrășămintelor N-P și N-P-K și prin urmare cheltuielile de investiții sunt minime.

Îngrășămintele complexe cu conținut variabil de zinc (max. 0,5% Zn în procedeul finit) se pot obține prin utilizarea $ZnSO_4$ sau a șlamului de mină. În cazul utilizării șlamului de mină îngrășămintele obținute conțin în plus microelementele mangan, fier și cupru. Zincul din îngrășămintele se află într-o formă total solubilă în citrat de amoniu [95, 96].

Prin introducerea în componența nitrofosfaților de amoniu a 0,78% $Co(NO_3)_2$ sau 0,85% $CuSO_4$, are loc o creștere a diametrului maxim al granulelor de la 3,2 la 3,6 mm și respectiv 3,7 mm și totodată uniformizarea granulelor. Conținutul limită de umiditate sub care granulele îngrășământului netratat nu se aglomerează, a fost de 0,33%. Adaosul îngrășămintelor primare cu microelemente la nitrofosfatul de amoniu poate crește limita corespunzătoare a umidității, după cum urmează: 0,9% pentru adaos de 0,85% $CuSO_4$, 0,90% pentru adaos de 0,90% $CuCl_2$; 0,74% pentru adaos de 0,78%

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ și 0,72% pentru adaos de 0,8% CoSO_4 . Inglobarea aceluiași îngrășămintă primară cu microelemente determină micșorarea capacității de aglomerare și creșterea rezistenței mecanice a granulelor de la 3,1 la 11 (CuSO_4); 7,5 (CuCl_2); 6,3 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) și respectiv 6 MPa(CoSO_4) [97].

Nitrofosfații cu molibden și zinc se obțin prin încorporarea soluțiilor cu conținut de Mo și Zn (38-40%) în masa de reacție, înainte de granulare, asigurându-se atât necesarul de microelemente în îngrășămintă cât și distribuția lor omogenă [98].

Fenomenul de prăfuire în timpul granularii îngrășămintelor poate fi prevenit prin adaosul la îngrășămintele complexe a sărurilor sau oxizilor metalici, în proporție de 0,001-3%. Astfel, adaosul de MnSO_4 în proporție de 0,5% la masa de reacție a unui îngrășămintă NPK, neutralizată și parțial concentrată (la 70°-90°C), determină o mărire a rezistenței granulelor cu 50-70% [99].

Ingrășămintele N-P-K cu microelemente se pot obține și prin încorporarea zgurilor de turnătorie (9-11% Mn) în îngrășămintă 22-11-11, înainte de granulare [100,101]. Produsele rezultate conțin Mn, Fe și mici cantități de Zn, Cu, Al și Mg și se caracterizează printr-o valoare a solubilității în citrat de amoniu de cca 20% pentru Mn și 60% pentru Fe.

Ingrășămintele complexe cu conținut de zinc, se pot obține și prin acoperirea granulelor cu amestec de ZnO sau ZnSO_4 și zgură cu conținut de zinc utilizând ca liant soluție de polifosfat de amoniu [57].

Prin încorporarea unei surse de bor: acid boric, deșuri cu conținut de bor (5% B; 42,3% Si; 15,6% Ca; 5,8% MgO; 17% Al) în topitură de N-P sau N-P-K se obțin îngrășămintă complexe cu bor (0,3% B), în care borul se află legat sub formă de metaborat de amoniu și metaborat de calciu, ușor asimilabil de către plante. Borul are acțiuni stabilizatoare asupra îngrășămintăului, măbind temperatura de descompunere a acestuia [102].

f. FOSFATII DE AMONIU

Drept surse pentru obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de cupru pot servi compuși ai cuprului (săruri, oxizi), zgurile rezultate din diferite procese tehnologice, cenușile de proveniență metalurgică [103, 104, 105].

La fel, utilizarea ca și aditiv cu conținut de cupru a zgurii rezultate la topirea răsăturii de cupru în proporție de 3-6%, conduce la obținerea unor granule cu porozitate crescută, în condițiile păstrării unei bune rezistențe mecanice și a unor proprietăți de stabilizare remarcabile [103].

Cuprul conținut în cenușile rezultate în industria metalurgică poate fi recuperat utilizând acid fosforic de extracție

(20,7% P_2O_5). Acesta este neutralizat cu NH_3 (g) la $pH = 4,5$. Fosfatul de amoniu cu conținut de cupru rezultat este uscat la $95-100^\circ C$ [106].

Fosfat de amoniu cu conținut de cupru se poate obține prin adaosul naftenatului de cupru, după faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac. Adaosul naftenatului de cupru contribuie la creșterea rezistenței granulelor și la îmbunătățirea proprietăților fertilizatoare ale produsului. Proportia adaosului raportat la fosfatul de amoniu uscat este de 0,01-0,75% [107].

Prin adaosul sulfatului de cupru la acidul pirofosforic (raportul $Cu:P_2O_5 = 1:1$) și neutralizarea amestecului cu NH_3 (g) la $200-250^\circ C$, se formează un compus care conține: 22,93% Cu, 6,20% NH_3 și 52,78% P_2O_5 . Compusul se poate identifica ca fiind $Cu(NH_4)HP_2O_7$ și utilizarea lui ca îngrășământ complex s-a dovedit a fi foarte eficace [108].

Neutralizarea reziduurilor rezultate la fabricarea H_2SO_4 cu $Ca(OH)_2$, conduce la formarea unui precipitat cu o compoziție deosebit de complexă: 8,2-10,6% Zn; 1,2-3,8% Cu; 0,3-0,5% Mn; 0,1-3,7% Fe; 1,6-3,1% Mg; 11-22% Ca; 29,3-39,7% SO_4 , conținutul de As și F^- situându-se sub limita toxicității. Adaosul acestui precipitat, în proporție de 2-4% după faza de neutralizare a H_3PO_4 de extracție cu NH_3 , conduce la obținerea unui produs cu 0,4-1,4% Zn, 0,26-0,34% Mg, 0,05-0,3% Cu, 0,04-0,06% Mn. Produsul se caracterizează de asemenea prin capacitate antihigroscopică și antiaglomerantă mărită [109].

Prin tratarea cu acid fosforic a zgurilor de oțelărie se produce extracția fierului și manganului. Neutralizarea ulterioară a soluției cu amoniac, conduce la obținerea fosfaților de metalamoniu: $MnNH_4PO_4$ și $FeNH_4PO_4$, ce pot fi utilizați ca atare sau împreună cu îngrășămintele de bază [57].

Fosfatul de amoniu cu conținut de zinc, obținut prin amestecarea $(NH_4)_2HPO_4$ cu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ în proporție de 3-7:5-7, este un îngrășământ utilizat cu precădere pentru culturile de cereale, determinând creșterea conținutului de materie uscată [110].

Ingrășăminte complexe se pot obține și prin tratarea H_3PO_4 cu NH_3 (g) și introducerea în produsul de reacție a deșeurilor hidrometalurgice de la fabricarea molibdenului, care conțin 360-420 g/l NH_4NO_3 , 140-180 g/l $(NH_4)_2SO_4$ și 0,5-2 g/l microelemente [111].

Un îngrășământ din clasa fosfaților tehnici este fosfatul de zinc, obținut din soluția de $ZnCl_2$, fosfat diamoniacal și hidroxid de amoniu. Condițiile optime de obținere a produsului sunt: raport $(NH_4)_2HPO_4/ZnCl_2 = 1,025/1$, $pH=6,4-7,3$, temperatura $65^\circ C$ și durata: 45-60 min [112].

Reacția polifosfaților cu compusul al zincului urmată de neutralizare cu NH_3 (g) și granulare, determină obținerea unor polifosfați de zinc amoniu, cu rezistență mecanică ridicată a

granulelor și stabilitate ridicată [113].

g. TERMOFOSFATI SINTERIZATI CU MICROELEMENTE

Termofosfații sinterizați cu microelemente se obțin prin amestecarea unor compuși fosfatici (H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4) cu compuși care reglează solubilitatea îngrășământului ($NaNO_3$, K_2CO_3 , KCl , $NaOH$, KOH , $CaCO_3$, K_2MnO_4 , $Ca(OH)_2$), raportul de amestecare fiind de 1:(0,42-0,66). În amestecul topit la 550-880°C se înglobează compuși cu microelemente (oxizi de Cu , Mo , Mn , Zn , molibdat de cobalt, manganat de potasiu, în raport 1:(0,1-0,55)). După 30-60 minute, topitura se granulează [114,115].

h. INGRASAMINTE MIXTE CU MICROELEMENTE

Îngrășămintele mixte cu microelemente se pot obține prin amestecarea îngrășămintelor de bază cu îngrășămintele primare cu microelemente.

Astfel un amestec de uree, $(NH_4)_2SO_4$, KCl , fosfat de calciu, $CaCO_3$ și oxid de fier se încălzește până la punctul de topire al ureei. Amestecul rezultat se granulează prin pulverizare, la dimensiunile dorite [116].

Trei complecși ai ureei cu săruri anorganice: $6CO(NH_2)_2 \cdot Al(NO_3)_3$, $6CO(NH_2)_2 \cdot Fe(NO_3)_3$ și $4CO(NH_2)_2 \cdot MnCl_2$, s-au coganulat după compactare cu fosfat monocalcic ($MCP \cdot H_2O$) sau cu superfosfat triplu (TSP), la un raport MCP:uree = 1:2 [117].

Un îngrășământ granulat conținând uree și fosfat, îmbogățit cu microelemente se poate obține prin adausul unui reziduu obținut din industria fosfaților la o soluție apoasă de uree. Microelementele sunt introduse în soluția de uree, în proporție de 0,1-5% în produsul final [118,119].

Îngrășămintele mixte se pot obține prin amestecarea unui îngrășământ de bază (uree, fosfat diamoniacal, nitrofosfat de amoniu), cu compuși polimerici (de tipul polietilenei de înaltă sau joasă presiune, a poliprolilenei), săruri de Cu , Zn , Mn , Co , ale acidului α amino- γ metil tiobutiric (0,01-3%) și material de umplutură [120].

Un îngrășământ mixt cu conținut ridicat de bor solubil în apă, se poate obține prin adausul unui compus al borului (H_3BO_3 , datolul) la acidul fosforic înaintea amonizării acestuia [121].

Un îngrășământ mixt cu conținut de molibden se poate obține prin neutralizarea unui amestec ce conține 30% H_2SO_4 , 13% HNO_3 și 4,05% acid molibdenic, cu NH_3 , până la $pH=4,5$. Îngrășământul rezultat conține 0,05% Mo [122].

S-a studiat și influența adausurilor de microelemente asupra caracteristicilor îngrășămintelor granulate, obținute pe baza

unor amestecuri de carbamidă și oxamidă între 5 și 20%. Adaosurile de microelemente (0,2% Cu și 0,2% Co), măresc rezistența mecanică a granulelor și permit obținerea unor produse care nu se aglomerează prin stocare [69,70].

i. ALTE INGRĂSAMINTE CU MICROELEMENTE

Din reacția stoechiometrică a H_3PO_4 87% cu un amestec de hidroxicarbonat de magneziu cu hidroxi carbonați ai microelementelor, se obțin fosfați dubli de tipul: $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, ($x=0-1$), care conțin: 0,1-15,7% MgO; 0,1-24,2% MnO; 0,1-27% ZnO și 0,1-26% CoO. Calcinarea la 205-280°C conduce la formarea unor fosfați condensați liniar, conținând lanțuri de 40 atomi fosfor.

Prin neutralizarea amestecului soluțiilor de hidroxi carbonați cu H_3PO_4 55%, la pH=2,8-3,2, se obțin fosfați dubli: $Mg_{1-x}Mn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($x=0-1$; 0-0,1 și 0-0,2) solubili în citrat [123].

Utilizarea zeolitelor naturali în componența îngrășămintelor determină creșterea cu 10% a randamentelor culturilor și micșorarea pierderilor de substanțe nutritive prin spălare [124]. Un asemenea produs se obține prin amestecarea unor îngrășăminte de bază cu săruri ale microelementelor și cu zeolit fin măcinat și poate conține: 80% zeolit, 2,8% N, 1,6% P_2O_5 , 2,4% K_2O , 0,04% Mn, 0,02% Zn, 0,01% Cu și 0,02% B.

Un îngrășământ pe bază de potasiu, asimilabil în timp, s-a obținut prin tratarea clorurii de potasiu cu un liant pe bază de rășină ureo-formaldehidică ce conține $CuSO_4$ în proporție de 0,1-1% din masa KCl [125].

Pentru diferite culturi se pot utiliza ca substanțe fertilizatoare compuși de tipul sticlei fosfatice [126,127,128].

Se recomandă de asemenea utilizarea unor compuși anorganici pe bază de sticlă boratică, oxizi ai microelementelor și aditivi cu proprietăți fertilizatoare. Acești compuși se caracterizează prin preț de cost scăzut, simplitate în obținere și siguranță în utilizare. Compoziția lor variază între: B_2O_3 13-32%, SiO_2 22-40%, Al_2O_3 2-8%, K_2O și Na_2O 5-11%, MgO și CaO 4-12%, oxizi ai microelementelor 0-36% [129].

Amestecul ligninei cu o proteină activată la pH neutru și la temperatura camerei conduce la obținerea unui îngrășământ complex, ce poate fi îmbogățit în microelemente, prin adaos de $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ [130].

Reacția borogipsului cu rezidii cu conținut de fosfați, rezultate în procesele industriale de prelucrare a rocilor fosfatice conduce la obținerea fosfatului dicalcic cu conținut de borat [131].

Amestecul a 50-66% reziduu obținut la fabricarea TiO_2 prin

procedeul sulfat cu 5-10% carbonați ai metalelor alcalino-pământoase și 10-45% material organic conduce la obținerea unui îngrășământ granulat ce conține 3,5-6% MgO, 12-19% Fe(II), 1-1,5% Mn și 0,2-0,3% Zn [132,133].

Prin adaosul unei soluții cu conținut de $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $Zn(NO_3)_2$ și $Cu(NO_3)_2$ la o soluție conținând $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl , H_3BO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ și $(NH_4)_2SO_4$ se obține o soluție care prin tratare cu $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ formează un compus cu o compoziție corespunzătoare apatitei, cu conținut de microelemente [134].

Un amestec de $CuSO_4$, uree și zeolit, granulat sub presiune și încălzire (20 MPa, 90°C), conduce la formarea unui îngrășământ cu 10% Cu, 4,5% N și 9,0% Mg [135].

PARTEA a II-a

CERCETARI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL III

STUDII ASUPRA ZEOLITULUI CLINOPTILOLITIC INDIGEN

În acest capitol se redau cercetările experimentale ce au vizat utilizarea zeolitului clinoptilolitic indigen în procesul de reținere prin schimb ionic a unor cationi din ape de diferite proveniențe.

Cercetările se referă la modalitățile de creștere a capacității de schimb ionic a zeolitului natural indigen prin activare chimică, la caracteristicile zeolitului, respectiv la studiul procesului de schimb ionic a unor cationi (NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}).

1. Studii asupra procesului de îmbunătățire a capacității de schimb ionic.

a. Activarea chimică.

În cercetările efectuate s-a folosit zeolit natural din zona Mirșid (Sălaj).

Principalele caracteristici mineralogice și chimice sunt redată în tabelele 11 și 12 [136].

Tabelul 11. Compoziția mineralogică a zeolitului de Mirșid

Nr. crt.	Componenti mineralogici	%
1.	Clinoptilolit	20-80
2.	Calcedonie	64-10
3.	Cuart	5- 2
4.	Feldspati,	
	- ortoclazi	4- 2
	- plagioclazi	2- 1
5.	Biotit	3- 2
6.	Limonit geothit	0,5
7.	Seladonit	1- 2
8.	Calcită	urme
9.	Montmorillonit	urme
10.	Pirită	0,5
11.	Rutil, ilmenit, opatit	urme

Tabelul 12. Compoziția chimică a zăcământului de zeolit de Mirșid

Nr. crt.	Componenti	%
1.	SiO ₂	70,06
2.	Al ₂ O ₃	11,77
3.	Fe ₂ O ₃	0,67
4.	CaO	3,36
5.	MgO	0,55
6.	K ₂ O	2,20
7.	Na ₂ O	0,40
8.	TiO ₂	0,18
9.	P.C.	10,61

Îmbunătățirea proprietăților de schimb ionic ale clinoptilolitului conținut în zeolitul natural de Mirșid, a necesitat activarea chimică a acestuia.

Activarea chimică s-a realizat prin tratament acid, tratament alcalin, tratament acido-alcalin și tratament cu săruri [137,138].

- Tratament acid

Zeolitul a fost tratat cu o soluție de HCl 2M, la temperatura de 20°C, sub agitare, timp de 60 minute.

După separarea din soluția acidă, zeolitul a fost spălat cu apă distilată.

-Tratament alcalin

Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaOH 2M la temperatura de 20°C, sub agitare, timp de 60 minute. După separare din soluția alcalină, zeolitul a fost spălat cu apă distilată.

-Tratament combinat (acido-alcalin)

Constă în tratarea zeolitului într-o primă etapă cu o soluție de HCl 2M, timp de 60 minute, sub agitare și spălare cu apă distilată; în etapa următoare, zeolitul activat acid se tratează cu soluție de NaCl 1M și de NaOH 1M, celelalte condiții fiind identice.

-Tratament cu săruri

Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaCl 1M, respectiv cu o soluție de CaCl₂ 1M, la 20°C, sub agitare, timp de 120 minute.

După separarea din soluție, zeolitul a fost spălat cu apă distilată.

Zeolitul activat a fost uscat în etuvă, timp de 18 ore, la

temperatura de 105°C și păstrat în flacoane închise.

b. Influența metodelor de activare chimică asupra capacității de schimb a zeolitului [138-140].

Influența metodelor de activare chimică asupra capacității de schimb a zeolitului s-a evidențiat prin determinarea capacității de schimb ionic în condiții statice, pentru ionii NH_4^+ și Mn^{2+} .

În acest scop, probe identice de zeolit activate în diferite variante, au fost menținute în contact cu volume identice de soluție conținând ionul NH_4^+ , respectiv ionul Mn^{2+} , până la atingerea echilibrului.

După separarea fazei solide, s-a determinat concentrația la echilibru a ionului NH_4^+ , respectiv Mn^{2+} .

În tabelul 13 sunt prezentate rezultatele privind capacitatea de schimb față de ionul NH_4^+ , pentru zeolitul natural neactivat și activat chimic.

Tabelul 13. Valori ale capacității de schimb pentru ionul NH_4^+
($C_{\text{inițială}} = 1,0 \text{ g NH}_4^+/1$;
cantitate de zeolit = 3,2 g/l;
granulația zeolitului: 200-250 μm).

Nr. probei	Tipul zeolitului	Capacitatea de schimb [mvali NH_4^+ /g]
1.	Zeolit neactivat	0,80
2.	Zeolit activat cu soluție de CaCl_2 1M	0,94
3.	Zeolit activat cu soluție de NaCl 1M	1,01
4.	Zeolit activat cu soluție de HCl 2M	1,32
5.	Zeolit activat cu soluție de NaOH 2M	1,52
6.	Zeolit activat combinat (acido-alcalin)	1,70

Comparativ cu proba de zeolit neactivat, toate probele de zeolit activat au prezentat valori superioare ale capacității de schimb.

Valori ale capacității de schimb sensibil ridicate s-au obținut pentru probele activate alcalin și mai ales combinat.

Rezultatele privind capacitatea de schimb față de ionul Mn^{2+} , pentru zeolitul activat prin tratamentul acid și combinat sunt prezentate în tabelul 14.

Tabelul 14. Valori ale capacității de schimb pentru ionul Mn^{2+}
 ($C_{inițială} = 90 \text{ mg } Mn^{2+}/l$;
 granulația particulelor $< 63 \text{ } \mu\text{m}$;
 cantitate de zeolit: $7,5 \text{ g/l}$)

Nr. probei	Tipul zeolitului	Capacitate de schimb [mvali Mn^{2+}/g]
1.	Zeolit activat combinat	0,14
2.	Zeolit activat acid	0,09

Si în acest caz, se obține o valoare mai ridicată a capacității de schimb în cazul probei activată combinat (de circa 1,6 ori mai mare decât valoarea obținută pentru proba activată acid).

Prin urmare, se constată că procesul de activare conduce la sporirea capacității de schimb, evidențiindu-se în mod deosebit tratamentul combinat. Datorită acestui fapt, în cercetările privind procesul de schimb cu diferiți cationi, s-a utilizat zeolitul activat combinat.

c. Caracterizarea structurală [141, 142]

Probele de zeolit activate chimic au fost analizate structural prin analiză röntgenografică și prin spectroscopie în IR.

- Studii röntgenografice.

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

Difractogramele probelor activate chimic și a probei neactivate sunt redată în figura 7.

Măsurarea cu precizie a poziției și intensității liniilor apărute în spectrele de difracție de raze X, a permis identificarea pe baza datelor existente în literatură [143-145] a clinoptilolitului natural ca fază majoritară și în cantitate mai mică a albitului și α -cuartului.

În tabelul 15 sunt sintetizate datele privitoare la unghiul de difracție θ , distanța interplanară d , și intensitățile relative ale maximelor de difracție, calculate raportând valoarea măsurată pentru fiecare maxim la intensitatea maximului de difracție corespunzătoare planului de indici Miller 400, considerată de referință.

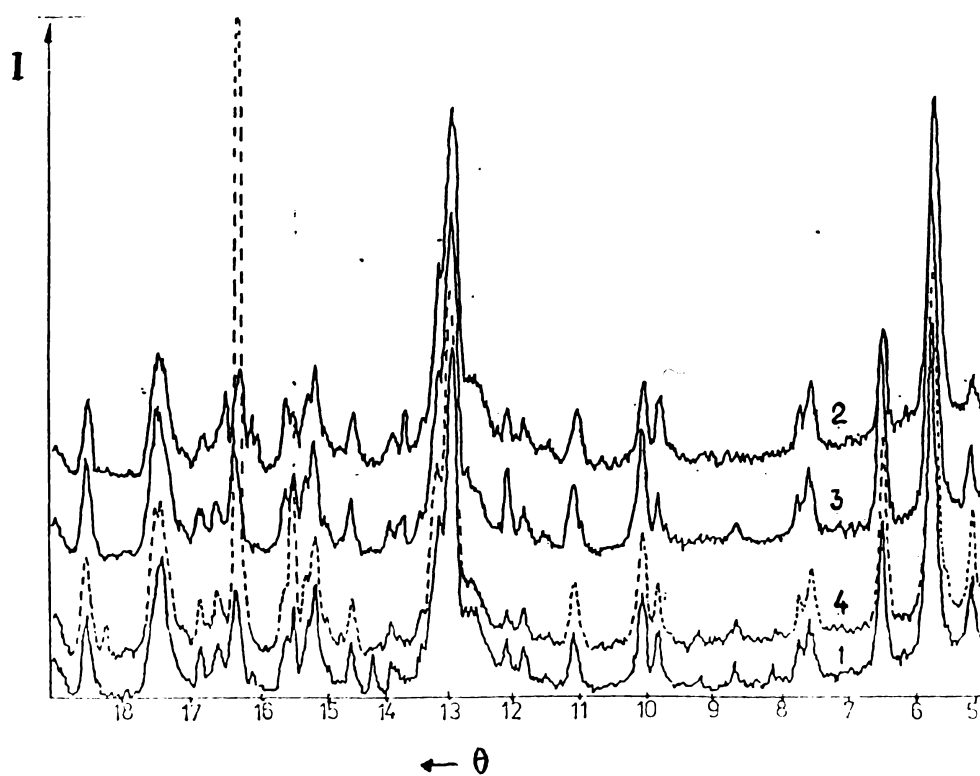


Figura 7. Difractogramele probelor.

1.-proba neactivată; 2-proba tratată acid;
3.-proba tratată alcalin; 4-proba tratată
combinat (acido-alcalin).

Tabelul 15

Valorile unghiului de difracție θ , a distanței interplanare d , a intensităților relative și a indicilor Miller.

Interval θ	Proba 1		Proba 2		Proba 3		Proba 4		Atribuiri	
	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	hkl	Material
5,06-5,14	10,14	20	10,00	8	9,98	16	10,00	27		
5,72-5,78	8,97	95	8,94	90	8,88	92	8,90	95	020	clinopt.
6,47-6,52	7,94	43	7,90	29	7,88	55	7,90	51	200	clinopt.
7,58-7,63	6,78	17	6,75	20	6,74	20	6,75	18	201	clinopt.
7,72-7,79	6,66	12	6,62	13	6,60	13	6,61	12	001	clinopt.
8,12	6,63	7							020	albit
8,69-8,73	5,92	8			5,89	7	5,89	6	220	clinopt.
9,29							5,54	5	130	clinopt.*
9,84-9,89	5,23	17	5,23	20	5,21	17	5,20	17	311	clinopt.
10,07-10,13	5,12	29	5,11	24	5,09	35	5,09	32	111	clinopt.
11,09-11,15	4,64	18	4,65	17	4,62	19	4,63	18	131	clinopt.
11,88-11,94	4,34	13	4,32	13	4,33	14	4,32	12	401	clinopt.
12,14-12,17	4,25	16	4,25	16	4,24	25	4,24	11	100	a-cuart
12,73-12,75	4,06	26	4,05	25	4,03	25	4,05	20	111	albit
13,04-13,09	3,96	100	3,95	100	3,95	100	3,95	100	400	clinopt.
13,21-13,29	3,91	33	3,89	58	3,90	55	3,89	53	421	clinopt.
13,50-13,55	3,83	14	3,83	15	3,82	14	3,83	13	221	clinopt.
13,82			3,74	15	3,74	13			241	clinopt.*
13,97-14,04	3,70	10	3,70	8	3,69	11	3,70	9	202	clinopt.*
14,26	3,63	14							131,030	clinopt.
14,59-14,63	3,55	15	3,55	15	3,54	17	3,54	17	312	clinopt.*
14,95-15,02	3,47	10			3,45	12	3,45	11	511	clinopt.
15,19-15,21	3,41	33	3,41	28	3,41	34	3,41	33	222	clinopt.
15,30-15,37	3,39	22	3,38	20	3,38	29	3,37	23	311	clinopt.
15,50-15,57	3,35	25	3,33	15	3,34	24	3,33	50	101	a-cuart
15,63-15,69	3,32	17	3,31	19	3,31	20	3,31	18	002	clinopt.*
16,63	3,22	7							202	albit
16,22			3,20	16					002	albit
16,41-16,47	3,16	32	3,16	28	3,15	33	3,16	>100	422	clinopt.+
16,64-16,66	3,12	16	3,12	22	3,11	17	3,10	20	040,220	albit
									411	clinopt.+
									220	albit
16,91-17,00	3,07	14	3,07	12	3,06	15	3,06	17	132	clinopt.
17,50-17,63	2,97	42	2,96	35	2,95	45	2,96	44	151	clinopt.
18,43							2,83	11	530	clinopt.
18,66-18,75	2,79	26	2,79	22	2,78	31	2,78	29	621	clinopt.
19,17-19,21	2,72	13	2,72	9	2,72	13	2,72	15	602	clinopt.

Observație:

Proba 1 - proba inițială

Proba 2 - proba activată acid

Proba 3 - proba activată alcalin

Proba 4 - proba activată combinat

Clinoptilolit [143]; clinoptilolit* [144]; α -cuarț [145,b];
albit [145, a].Pe baza difractogramelor obținute s-a întocmit diagrama de
raze X (figura 8).

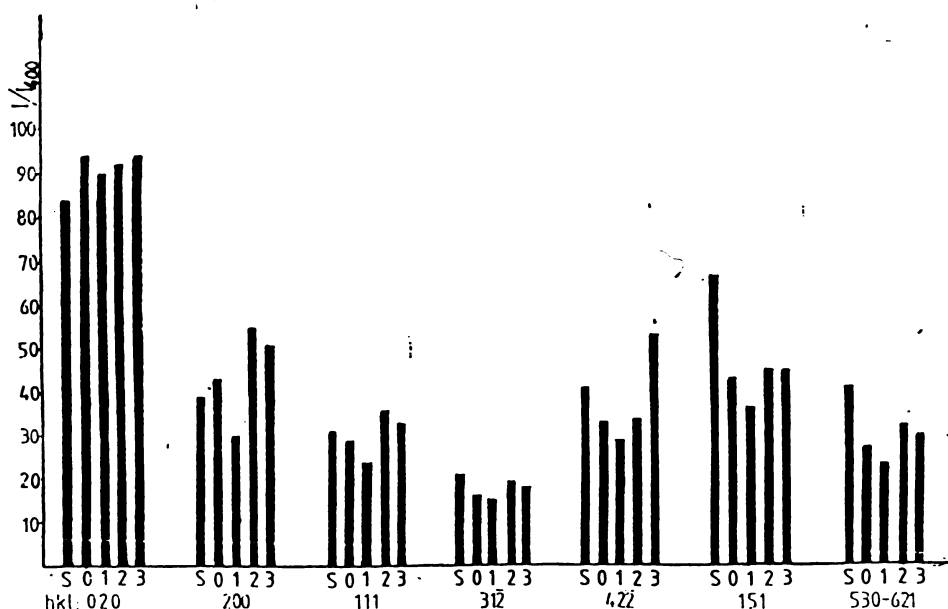


Figura 8. Diagrama de raze X

S-proba standard [143,c]; O-proba neactivată;
 1-proba tratată acid; 2-proba tratată alcalin;
 3-proba tratată combinat (acido-alcalin).

După cum se observă, în urma tratamentelor chimice nu intervin modificări structurale esențiale, ci doar o anumită variație a intensității liniilor din spectrele de raze X, pe care o explicăm prin variația distribuției cationilor compensatori de sarcină [146-148]. Astfel, la proba tratată acid, micșorarea intensității liniilor caracteristice clinoptilolitului este cauzată de procesul de decationizare și de dealuminare parțială a rețelei, procese ce depind de concentrația acidului, de temperatură și de timpul de contact [149].

Tratamentul alcalin și cel combinat al probelor, conduce la o creștere a gradului de cristalinitate, ilustrat de creșterea intensității liniilor caracteristice clinoptilolitului (figura 8). Creșterea gradului de cristalinitate se explică prin reducerea fazei amorphe din masa zeolitului.

Acest proces de mărire a cristalinității zeolitului, conferă produsului proprietăți de schimb mai bune.

În proba tratată combinat, este posibilă dizolvarea albitului cu formare de α -cuart, ceea ce ar putea explica creșterea remarcabilă a maximului de la 3,16 Å (tabelul 15).

Se remarcă de asemenea apariția sau dispariția unor maxime. Astfel, liniile albitului având indicii Miller 020, 131, 030, 202 prezente în spectrul probei neactivate, dispar în urma tratamentelor.

În difractogramele probelor activate, se observă unele linii ale clinoptilolitului de intensitate mică, care nu se observau în

proba inițială din cauza superpoziției (130, 241, 511).⁴

- Studii IR [141,142]

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

Spectrele IR ale probelor sunt redată în figura 9, iar maximele absorbantei sunt redată în tabelul 16.

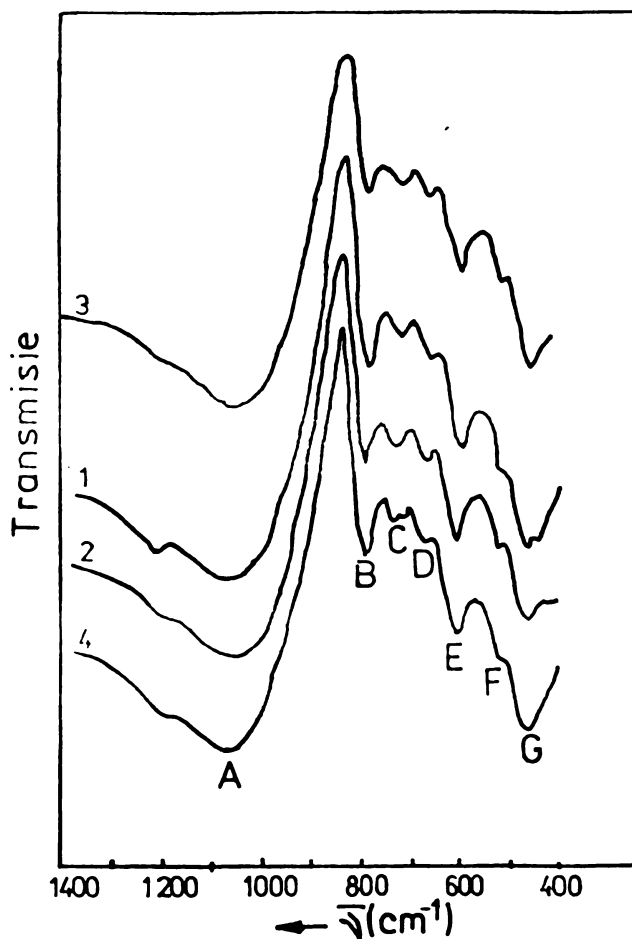


Figura 9. Spectre IR

1-proba neactivată; 2-proba tratată combinat;
3-proba tratată alcalin; 4-proba tratată acid.

Tabelul 16. Pozițiile maximelor absorbantei (cm^{-1}) din spectrele IR (figura 9).

Nr. probei	Maxim	A	B	C	D	E	F	G
1		1050	780	716	663	597	506	455
2		1066	793	726	673	600	520	467
3		1066	783	720	667	600	517	463
4		1066	793	726	673	606	520	460

Se constată că în urma tratamentelor chimice au avut loc deplasări ale maximelor spre numere de undă mai mari, ceea ce indică scăderea așteptată a conținutului în Al al rețelei.

Pentru a urmări mai ușor variațiile în intensitate ale maximelor de absorbție, s-a întocmit pe baza spectrelor, diagrama spectrelor IR, prezentată în figura 10.

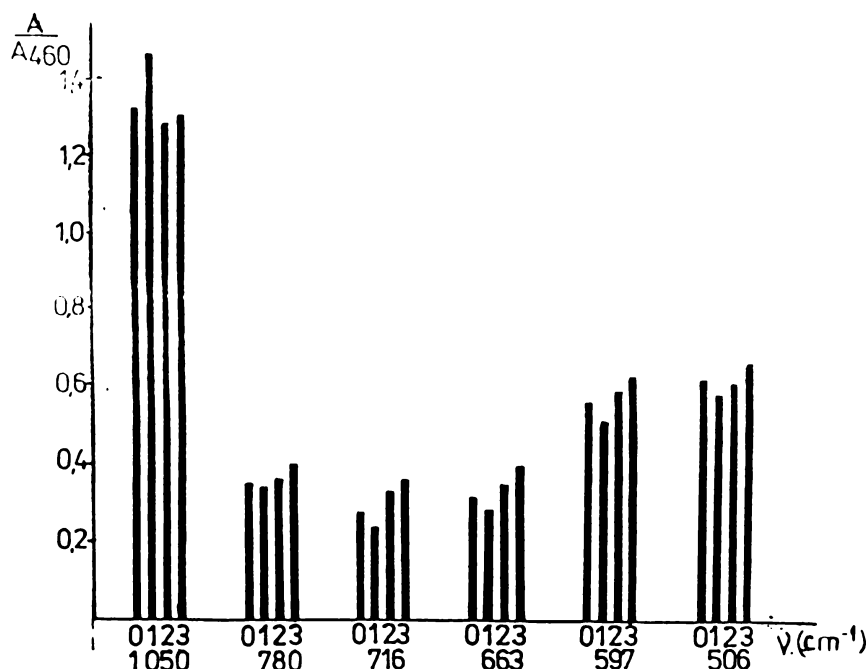


Figura 10. Diagrama spectrelor IR.

0-proba neactivată; 1-proba tratată acid;

2-proba tratată alcalin; 3-proba tratată combinat

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

1, 2, 3 - variațiile maximelor obținute la diferite lungimi de undă.

În diagramă sunt reprezentate intensitățile maximelor raportate la intensitatea maximului de la 460 cm^{-1} , aparținând îndoirii legăturii T-O, maxim la care contribuie atât materialul silicic amorf, cât și cel cristalin [150].

Tratamentul acid nu conduce în general la o creștere a intensității maximelor, prin îndepărtarea materialului amorf. Mai degrabă, tratamentul acid determină o ușoară scădere a intensității relative a maximelor analizate, după cum rezultă din compararea lor pentru probele 0 și 1 (figura 10), ca urmare a dealuminării parțiale a rețelei și a decationizării [151].

Creșterea intensității relative a maximelor pentru probele activate alcalin și mai ales combinat arată că tratarea corespunzătoare determină obținerea unor probe cu cristalinitate mai mare, ceea ce confirmă și concluziile reieșite din analiza röntgenografică.

-Proprietățile acide ale suprafeței

Pentru testarea proprietăților acide ale suprafeței, s-a utilizat adsorbția piridinei. Adsorbția piridinei s-a efectuat pe pastile self-súportate obținute prin presarea materialului fin mojarat.

Piridina a fost adsorbită la $p = p_s^{25^\circ}$ pe proba aflată la 150°C , timp de 1/2 oră. Desorbția excesului de piridină a fost efectuată la aceeași temperatură.

Spectrul speciilor de Py rămase adsorbite la suprafață a fost înregistrat (fără ca proba să mai vină în contact cu atmosfera), între $1400\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. Concentrația superficială a acestor specii a fost apreciată din înălțimea maximelor caracteristice, calculându-se mai întâi absorbția corespunzătoare și apoi folosind coeficienții de extincție din literatură [152]. Datele experimentale obținute sunt redată în figura 11.

Intensitatea maximelor este destul de mică, ceea ce dovedește o slabă reținere a piridinei, datorită dimensiunilor moleculelor de piridină, mai mari decât dimensiunile canalelor zeolitului.

Pe bază de calcul s-a stabilit că concentrația centrilor Brönsted este de 0.42×10^{20} centri/gram, ceea ce este în concordanță cu datele existente în literatură [153].

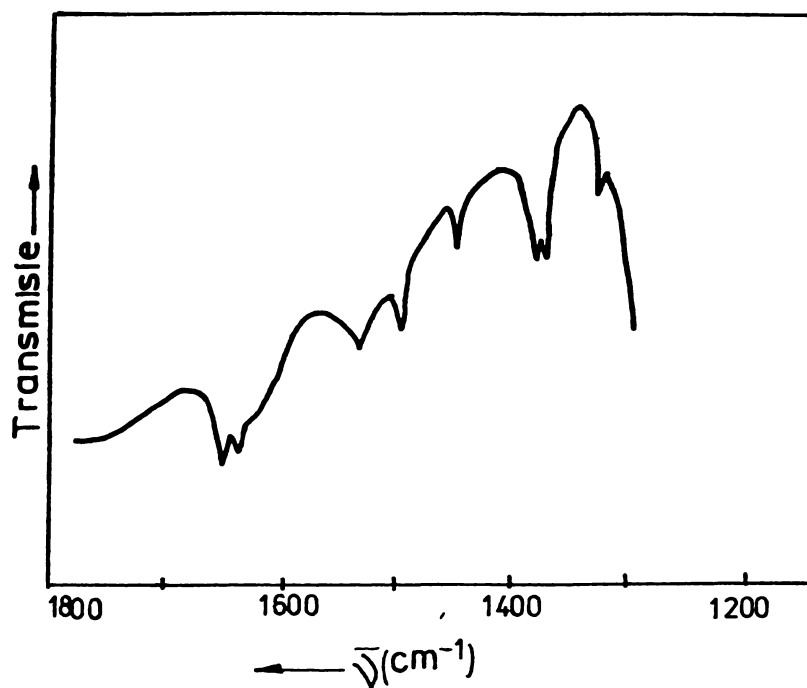


Figura 11. Spectrul IR al piridinei adsorbite pentru proba tratată combinat (acido-alcalin).

d. Concluzii

În general se constată că procesul de activare chimică conduce la sporirea capacității de schimb ionic și se evidențiază tratamentul combinat, prin care se obțin cele mai ridicate valori ale capacității de schimb.

Studiile röntgeno-structurale efectuate asupra zeolitului natural neactivat au permis identificarea clinoptilolitului ca fază majoritară.

Studiile röntgenografice arată că tratamentele chimice nu induc modificări structurale esențiale în rețeaua zeolitică.

Fenomenele de decationizare și de dealuminare parțială a rețelei, ilustrate prin micșorarea intensității liniilor caracteristice clinoptilolitului în difractograma probei tratată acid sunt confirmate și de datele din literatură. De altfel, ușoara scădere a intensității relative a maximelor din spectrul IR al probei activată acid, confirmă rezultatul analizei röntgenografice.

Pentru probele de zeolit activate alcalin și combinat, s-a constatat o creștere a gradului de cristalinitate al rețelei, ilustrat de creșterea intensității liniilor în spectrele de raze X și care se poate explica prin reducerea fazei amorfe din materialul inițial.

Creșterea intensității relative a maximelor sesizată în spec-

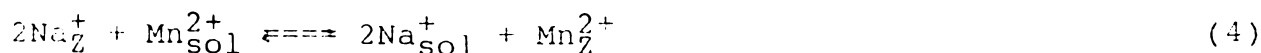
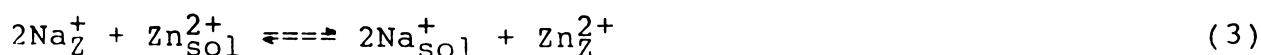
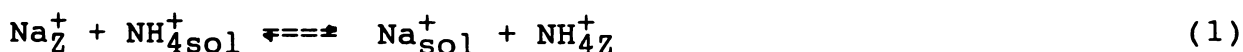
trele IR ale probelor activate alcalin și mai ales combinat, este în concordanță cu rezultatul analizei röntgenografice.

Testarea proprietăților acide ale suprafeței zeolitice a probei activată prin tratamentul combinat, a evidențiat existența centrilor acizi Brönsted.

2. Studii asupra procesului de schimb ionic.

a. Generalități.

Utilizarea zeolitului clinoptilolitic în procesele de epurare avansată a unor ape reziduale conținând diferiți cationi, a impus elucidarea aspectelor legate de termodinamică și cinetica următoarelor procese de schimb ionic:



- Modul de lucru

În determinările experimentale s-a utilizat clinoptilolit natural activat chimic prin tratamentul combinat, caracterizat printr-un diametru mediu al particulelor de 30 μm.

Echilibrul și cinetica proceselor de schimb ionic s-au studiat la diferite temperaturi. Pentru determinarea izotermelor de schimb, probe de câte 25 ml ape sintetice, conținând cationii luați în studiu, la care s-au adăugat cantități variabile de zeolit, au fost menținute la temperatură constantă, sub agitare, până la atingerea echilibrului.

Zeolitul s-a separat prin centrifugare, iar supernatantul a fost analizat, pentru determinarea concentrației la echilibru.

Pentru studiul cinetic al proceselor de schimb, probe de câte 25 ml apă sintetică, conținând cationul participant la schimb, la care s-a adăugat câte 1,0 g zeolit, au fost menținute sub agitare, durate de timp diferite. După un timp determinat, zeolitul s-a separat prin centrifugare, iar supernatantul a fost analizat.

Metode de analiză.

Metodele de analiză utilizate sunt redate în tabelul 17.

Tabelul 17. Metode de analiză.

Nr.crt.	Cationul analizat	Metoda de analiză	Observatii
1.	NH_4^+	spectrofotometric, STAS 8683 - 70	SPEKOL EK-5
2.	Cu^{2+}	complexonometric	[154]
3.	Zn^{2+}	complexonometric	[154]
4.	Mn^{2+}	spectrofotometric, STAS 8662-70	SPEKOL EK-5

- Relații de calcul

Pentru studiul procesului de schimb ionic exprimat prin ecuația:



s-au utilizat relațiile de calcul existente în literatură [155-157].

Calculul fracțiilor echivalente ale ionilor Me^{2+} în soluție (Me_S^{2+}) și în fază solidă (Me_Z^{2+}) s-a efectuat pe baza relațiilor [40]:

$$\text{Me}_S^{2+} = \frac{C_{\text{ech}}}{C_0} \quad (32)$$

în care: C_{ech} -concentrația cationului (Me^{2+}) la echilibru, mvali/l

C_0 -concentrația inițială a soluției, mvali/l.

$$\text{Me}_Z^{2+} = \frac{\text{nr. echiv. cationi de schimb (mvali } \text{Me}^{2+}/\text{g zeolit)}}{\text{CTS}} \quad (33)$$

în care: CTS-reprezintă capacitatea maximă de schimb a zeolitu-
lui, mvali/g zeolit.

Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului de schimb reprezentat prin reacția (5), pentru determinarea coeficientului rațional de selectivitate:

$K_{\text{Na}}^{\text{Me}^{2+}}$, respectiv a coeficientului de selectivitate corectat:

$K \cdot K_{\text{Na}}^{\text{Me}^{2+}}$, rezultă relațiile:

$$K_{\text{Na}}^{\text{Me}^{2+}} = \frac{(\text{Na}_S^+)^2 \cdot \text{Me}_Z^{2+}}{(\text{Na}_Z^+)^2 \cdot \text{Me}^{2+}} \quad (34)$$

$$K \cdot K_{\text{Na}}^{\text{Me}^{2+}} = K_{\text{Na}}^{\text{Me}^{2+}} \cdot \frac{\gamma_{\text{NaCl}}^4}{\gamma} \quad (35)$$

în care: Na_S^+ , Na_Z^+ - fracțiile echivalente ale cationului Na^+ , în soluție respectiv în faza solidă
 γ_{NaCl} , γ_{MeCl_2} - coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție, la echilibru.

Coeficienții de activitate ai sărurilor în soluție, s-au determinat cu relația:

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,505 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{u} \quad (36)$$

în care:

z_+ , z_- - sunt sarcinile ionilor;
 u - reprezintă tăria ionică a sării, calculată cu relația:

$$u = 1/2 \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 \quad (37)$$

în care: C_i - concentrația componentului i , mol/l.

Pentru calculul constantei termodinamice de echilibru K_a , se utilizează relația:

$$\ln K_a = (z_{\text{Na}} - z_{\text{Me}}) + \int_0^1 \ln K \cdot \frac{\text{Me}^{2+}}{\text{Na}^{2+}} \cdot d\text{Me}_Z^{2+} \quad (38)$$

iar valoarea integralei din membrul drept al relației (38) se determină grafic.

Pentru studiul cinetic al proceselor de schimb, se pleacă de la relația:

$$U(t) = 1 - (6/n^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \cdot \exp(-n^2 \cdot Bt) \quad (39)$$

Semnificațiile termenilor au fost prezentate la pagina 28.

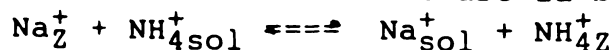
Grafic ($Bt=f(t)$) se determină frecvența caracteristică, B . Se calculează apoi coeficientul aparent de difuzie (D_1), care depinde de temperatură:

$$D_1 = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (40)$$

Grafic ($\ln D_1=f(1/T)$) se deduce energia de activare a procesului.

b. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului amoniu.

Procesul de schimb ionic are la bază ecuația:



-Studii termodinamice [158]

În studiile efectuate asupra echilibrului în sistemul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ s-a utilizat o soluție de NH_4Cl , cu concentrația $C_0 = 500 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 18.

Tabelul 18. Datele experimentale și de calcul privind echilibrul în sistemul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, la diferite temperaturi.

Nr. crt.	Cantitate de zeolit, g/l	Concentrația de echilibru, mg NH_4^+/l	Cantitate reținută, mval NH_4^+/g
25°C			
1.	1,000	467,60	1,80*
2.	4,154	373,53	1,69
3.	9,054	265,25	1,44
4.	17,448	160,90	1,09
5.	29,748	92,82	0,76
6.	48,702	60,00	0,50
7.	59,786	46,76	0,42
35°C			
1.	4,000	383,82	1,61
2.	9,534	261,76	1,39
3.	18,774	158,82	1,01
4.	37,576	78,15	0,62
5.	48,627	63,24	0,49
6.	60,792	49,71	0,41
50°C			
1.	4,106	385,29	1,55
2.	10,675	264,71	1,22
3.	22,028	164,71	0,85
4.	36,364	103,53	0,61
5.	50,179	70,29	0,48
6.	67,791	57,65	0,36

Capacitatea maximă de schimb a zeolitului determinată experimental și admisă în calcul este de 1,80 mval/g zeolit (*).

Pe baza datelor din tabelul 18, cu ajutorul relațiilor 32-33, s-au calculat fracțiile echivalente ale ionului amoniu în soluție și în zeolit și valorile sunt redate în tabelul 19. În același tabel sunt redate și valorile Na_S^+ și Na_Z^+ , calculate pe baza relațiilor:

$$\text{NH}_{4Z}^+ + \text{Na}_Z^+ = 1$$

$$\text{NH}_{4S}^+ + \text{Na}_S^+ = 1$$

(41)

Tabelul 19. Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor
participanți la procesul de schimb $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$.

Nr. probă	NH_4^+Z	NH_4^+S	Na^+Z	Na^+S
25°C				
2.	0,94	0,75	0,06	0,25
3.	0,80	0,53	0,20	0,47
4.	0,61	0,32	0,39	0,68
5.	0,42	0,19	0,58	0,81
6.	0,28	0,12	0,72	0,88
7.	0,23	0,09	0,77	0,91
35°C				
1.	0,90	0,77	0,10	0,23
2.	0,77	0,52	0,23	0,48
3.	0,56	0,32	0,44	0,68
4.	0,35	0,16	0,65	0,84
5.	0,28	0,13	0,72	0,87
6.	0,23	0,10	0,77	0,90
50°C				
1.	0,86	0,77	0,14	0,23
2.	0,68	0,53	0,32	0,47
3.	0,47	0,33	0,53	0,67
4.	0,34	0,21	0,66	0,79
5.	0,26	0,14	0,74	0,86
6.	0,20	0,12	0,80	0,88

Pe baza datelor din tabelul 19, s-au construit izotermele de schimb (figura 12).

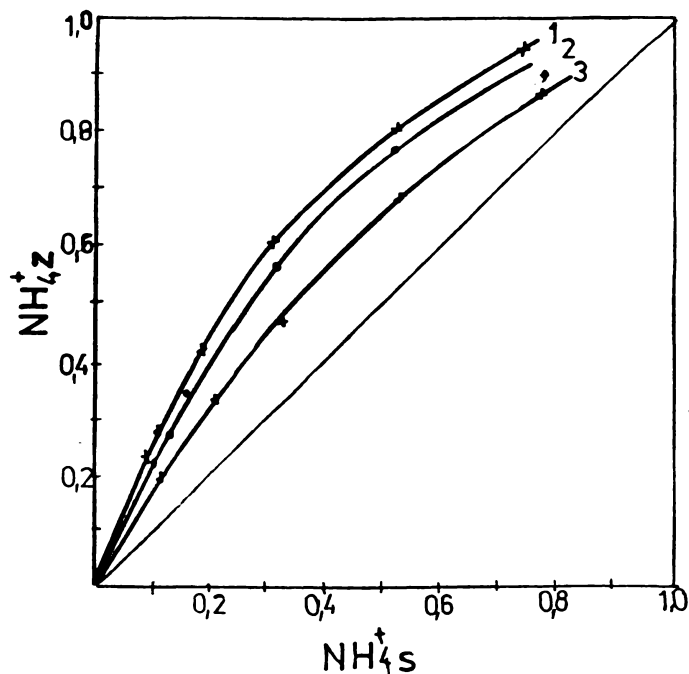


Figura 12. Izotermele de schimb pentru procesul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$,
la diferite temperaturi.
1-25°C; 2-35°C; 3-50°C.

Calculul coeficientului rațional de selectivitate

$K_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$, respectiv a coeficientului de selectivitate corectat

$K'_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$, s-a făcut conform relațiilor 34-35, modificate pentru ionul NH_4^+ :

$$K_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{NH}_4^+_{\text{Z}} \cdot \text{Na}^+_{\text{S}}}{\text{NH}_4^+_{\text{S}} \cdot \text{Na}^+_{\text{Z}}} \quad (42)$$

$$K'_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = K_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{\gamma_{\text{NaCl}}^2}{\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}^2} \quad (43)$$

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 20.

Tabelul 20. Valorile parametrilor calculați.

Nr. probă	$K_{Na^+}^{NH_4^+}$	γ_{NaCl}^2	$\gamma_{NH_4Cl}^2$	$K_{Na^+}^{NH_4^+}$	$\ln K_{Na^+}^{NH_4^+}$
25°C					
2.	5,4087	0,8228	0,7153	6,2215	1,8280
3.	3,5713	0,7663	0,7544	3,6276	1,2886
4.	3,2756	0,7267	0,8026	2,9663	1,0873
5.	3,2181	0,7048	0,8462	2,6804	0,9860
6.	2,8420	0,6951	0,8744	2,2592	0,8150
7.	3,0940	0,6914	0,8882	2,4084	0,8790
35°C					
1.	2,6568	0,8295	0,7121	3,0948	1,1297
2.	3,0890	0,7652	0,7555	3,1288	1,1407
3.	2,7535	0,7259	0,8038	2,4870	0,9111
4.	2,8684	0,7004	0,8580	2,3418	0,8509
5.	2,6535	0,6961	0,8713	2,1199	0,7513
6.	2,6911	0,6922	0,8850	2,1049	0,7443
50°C					
1.	1,8832	0,8304	0,7116	2,1975	0,7873
2.	1,9003	0,7668	0,7542	1,9319	0,6585
3.	1,8090	0,7280	0,8005	1,6451	0,4978
4.	1,9461	0,7081	0,8383	1,6438	0,4970
5.	2,2004	0,6982	0,8647	1,7767	0,5748
6.	1,9387	0,6945	0,8767	1,5357	0,4290

Pe baza datelor din tabelele 19 și 20, s-a determinat grafic (figura 13) valoarea integralei și s-a calculat constanta de echilibru.

Datele obținute sunt redate în tabelul 21.

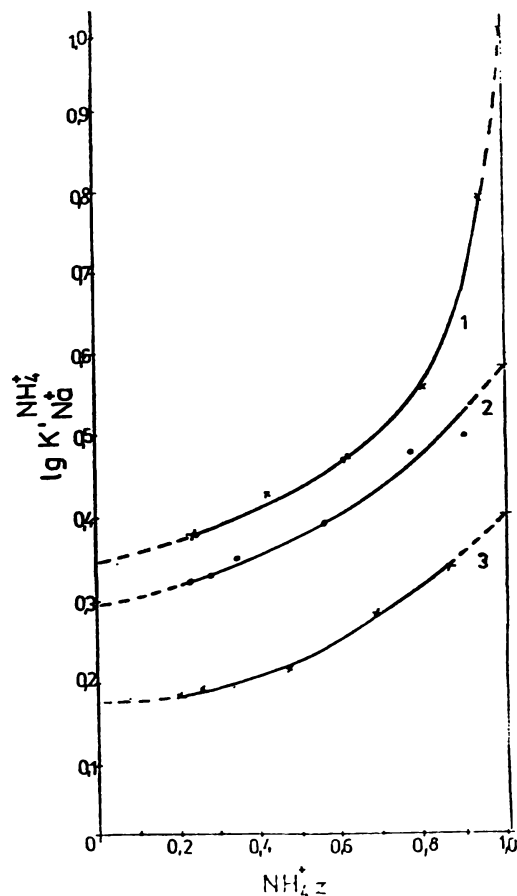


Figura 13. Dependența $\lg K'_{Na^+ NH_4^+}$ de fracția echivalentă $NH_4^+ z$ la diferite temperaturi: 1-25°C; 2-35°C; 3-50°C.

Tabelul 21. Valorile $\ln K_a$ la diferite temperaturi, pentru procesul de schimb $Na^+ \rightleftharpoons NH_4^+$.

Temperatura, °K	298	308	323
$\ln K_a$	1,1166	0,9137	0,5738

Pe baza datelor din tabelul 21, cu ajutorul relației termodinamice cunoscute:

$$\Delta G_T^0 = - \frac{RT}{z_{Na^+} \cdot z_{NH_4^+}} \cdot \ln K_a \quad (44)$$

s-a calculat entalpia liberă a procesului. Datele obținute sunt redate în tabelul 22.

Tabelul 22. Valorile entalpiei libere la diferite temperaturi pentru sistemul $Na^+ \rightleftharpoons NH_4^+$.

Temperatura, °K	298	308	323
ΔG_T^0 , J/mol	-2766,6	-2339,7	-1541,0

Pe baza datelor din tabelul 21, grafic (figura 16), s-a

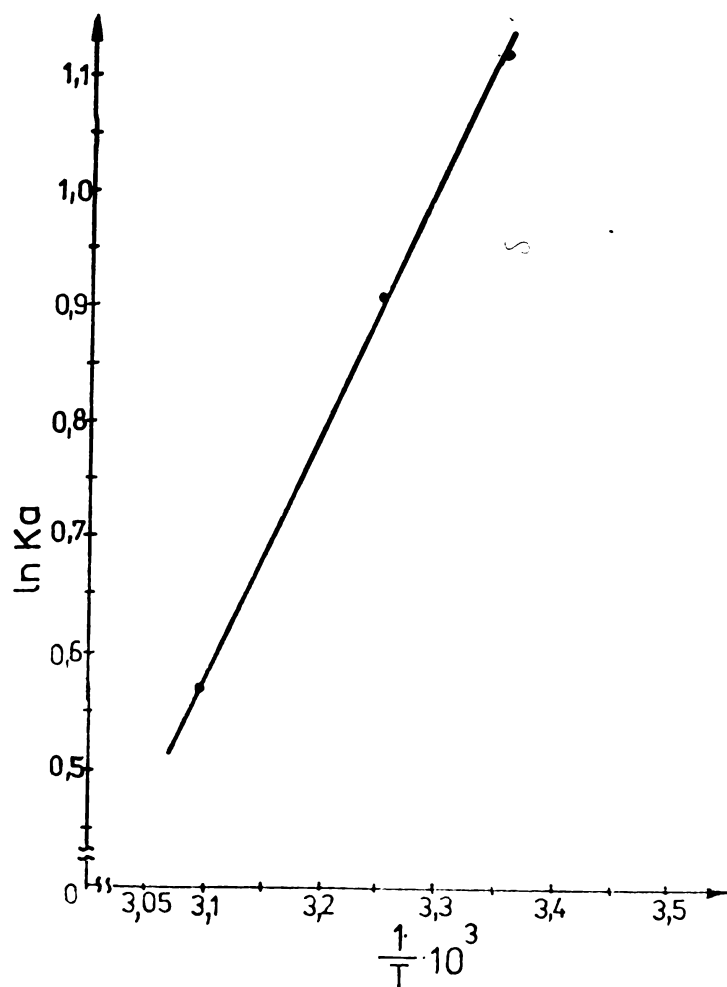


Figura 14. Dependența $\ln K_a$ de $1/T$.

Valoarea entalpiei este $\Delta H^0 = -18,37$ KJ/mol.

În continuare, pe baza izotermelor de schimb (figura 12), pentru o valoare bine definită a fracției echivalente ($NH_4^+ S = 0,5$), s-a determinat factorul de separare cu relația:

$$\alpha_{Na^+}^{NH_4^+} = \frac{NH_4^+ Z \cdot Na^+ S}{NH_4^+ S \cdot Na^+ Z} \quad (45)$$

Valorile obținute sunt redată în tabelul 23.

Tabelul 23. Valorile factorului de separare $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$, pentru $\text{NH}_4\text{S}^+ = 0,5$, la diferite temperaturi.

Temperatura, °K	298	308	323
Factorul de separare, $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$	3,55	2,85	1,86

Poziția izotermelor de schimb deasupra diagonalei (figura 12), precum și valorile supraunitare ale factorului de separare (tabelul 23) indică selectivitatea deosebită a zeolitu-
lui clinoptilolitic pentru ionul NH_4^+ .

Valorile negative ale entalpiei libere standard confirmă afinitatea zeolitului clinoptilolitic pentru ionul NH_4^+ . Valoarea entalpiei arată că procesul de schimb este exoterm, ceea ce se confirmă și prin micșorarea factorului de separare cu creșterea temperaturii.

Prin urmare zeolitul clinoptilolitic poate fi utilizat în procesele de epurare avansată a unor ape reziduale cu conținut redus în ionul amoniu.

-Studii cinetice [158]

În cercetările de laborator s-a utilizat o soluție de NH_4Cl cu concentrația $C_0 = 500 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ și o cantitate de zeolit de 40 g/l.

S-a urmărit dependența capacității de reținere a zeolitului față de ionul NH_4^+ , în timp, la diferite temperaturi.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 24 și în figura 15.

Tabelul 24. Datele experimentale și de calcul.

Temperatura, °C	Timpul, [min]	Concentrația finală, [mg/l]	Capacitate de reținere, [mvali/g]
25	5	92,98	0,565
	15	87,08	0,573
	30	84,70	0,576
	60	81,18	0,582
	120	81,18	0,582
35	5	94,14	0,564
	15	89,24	0,570
	30	87,15	0,573
	60	82,97	0,579
	120	82,97	0,579
50	5	97,09	0,560
	15	93,27	0,565
	30	89,60	0,570
	60	85,50	0,576
	120	85,50	0,576

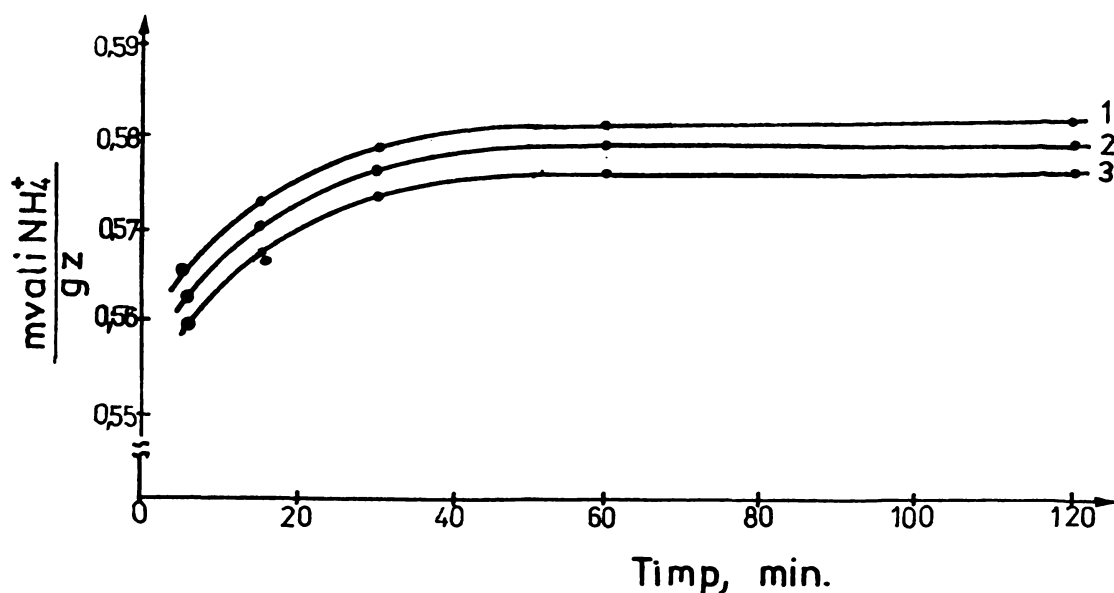


Figura 15. Dependența capacității de schimb de timpul procesului pentru sistemul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, la diferite temperaturi. 1 - 25°C; 2 - 35°C; 3 - 50°C

Din datele experimentale se calculează gradul de schimb $U(t)$, cu relația:

$$U(t) = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (46)$$

unde: Q_t și Q_∞ reprezintă cantitatea de ioni schimbată la timpul t și la echilibru.

Datele obținute sunt redată în tabelul 25.

Tabelul 25. Valorile gradului de schimb în funcție de timp, la diferite temperaturi.

Temperatură, °C	25			35			50		
Timp, min	4	10	22	5	12	25	4	12	26
$U(t)$	0,97	0,98	0,99	0,97	0,98	0,99	0,97	0,98	0,99

Din tabelele lui Reichenberg [159], s-au determinat valorile parametrului Bt (tabelul 26).

Tabelul 26. Valorile parametrului Bt funcție de $U(t)$.

$U(t)$	0,97	0,98	0,99
Bt	3,01	3,41	4,11

Se reprezintă grafic parametrul Bt funcție de timp pentru diferite temperaturi (figura 16).

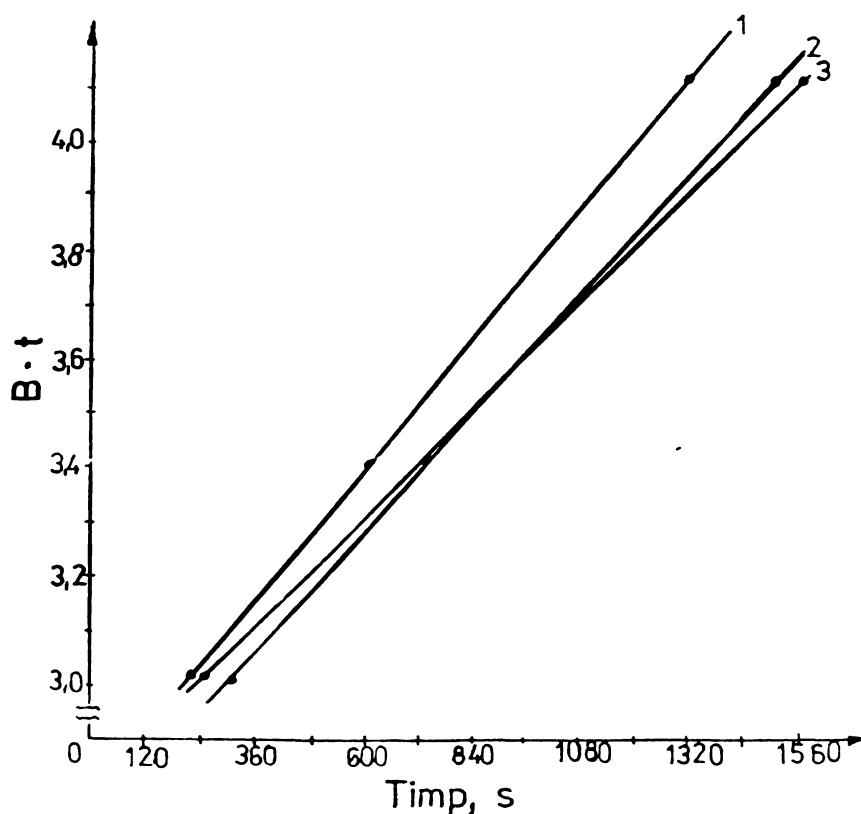


Figura 16. Dependența parametrului Bt de timp, la diferite temperaturi. 1-25°C; 2-35°C; 3-50°C.

Din grafic se determină valorile frecvenței caracteristice B . Datele obținute sunt redată în tabelul 27.

Tabelul 27. Valorile frecvenței caracteristice în funcție de temperatură.

Temperatura	25	35	50
$B \cdot 10^3, \text{ sec}^{-1}$	1,0	0,925	0,833

Pe baza valorilor coeficientului B , se calculează coeficientul aparent de difuzie D_1 cu relația:

$$D_1 = \frac{B \cdot R^2}{n^2} \quad (47)$$

unde: R -raza particulelor de zeolit, cm.
Valorile obținute sunt redată în tabelul 28.

Tabelul 28:Dependența coeficientului aparent de difuzie de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	323
$D_1 \cdot 10^{10}$, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2,28	2,11	1,90

Având valorile coeficientului aparent de difuzie la diferite temperaturi și folosind relația (40), prin metoda grafică (figura 17) se determină energia de activare a procesului de schimb, care are valoarea $E_a = 5,8 \text{ KJ/mol}$.

Valoarea mică a energiei de activare arată că procesul decurge cu viteză mare.

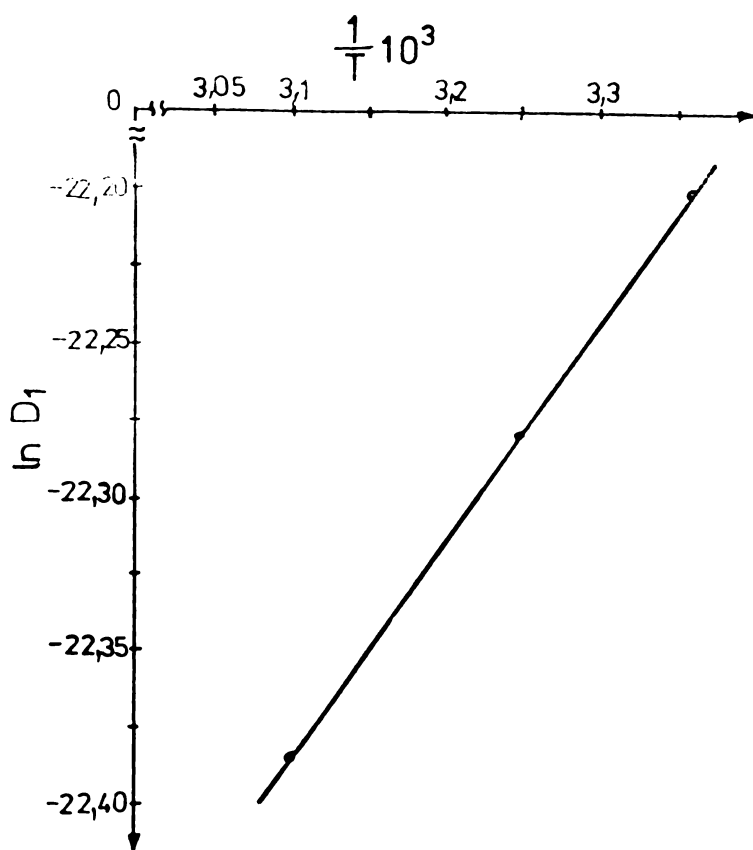
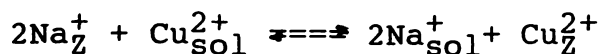


Figura 17. Dependența $\ln D_1$ de $1/T$.

c. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului cupru

Procesul global de schimb al ionului cupru are la bază ecuația:



-Studii termodinamice [142,160]

În studiile efectuate asupra echilibrului în sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, s-a utilizat o soluție cu concentrația $C_0 = 512 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{l}$.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 29.

Tabelul 29. Datele experimentale și de calcul privind echilibrul în sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, la diferite temperaturi.

Nr. crt.	Cantitate de zeolit, g/l	Concentrația de echilibru, mg Cu^{2+}/l	Cantitate reținută, mval Cu^{2+}/g
25°C			
1.	9,748	312,32	0,64
2.	15,780	204,80	0,61
3.	22,648	122,88	0,54
4.	31,280	81,92	0,43
5.	46,680	30,72	0,30
35°C			
1.	9,56	248,32	0,91
2.	12,192	204,80	0,79
3.	20,996	115,20	0,59
4.	30,748	71,68	0,45
5.	47,176	25,60	0,31
55°C			
1.	7,640	271,36	0,98
2.	11,412	204,80	0,84
3.	21,536	104,96	0,59
4.	30,784	58,88	0,46
5.	44,940	23,04	0,33

Pe baza datelor din tabelul 29, s-au calculat cu ajutorul relațiilor 32-33 fracțiile echivalente ale ionului Cu^{2+} în soluție și în zeolit. Valorile obținute sunt redată în tabelul 30. În același tabel sunt redată și valorile fracțiilor echivalente ale ionului Na^+ , în soluție și în zeolit.

Tabelul 30. Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor participanți la procesul de schimb, în soluție și în zeolită.

Nr. probă	Cu_Z	Cu_S	Na_Z	Na_S
25°C				
1.	0,36	0,61	0,64	0,39
2.	0,34	0,40	0,66	0,60
3.	0,30	0,24	0,70	0,76
4.	0,24	0,16	0,76	0,84
5.	0,18	0,09	0,82	0,91
35°C				
1.	0,51	0,49	0,49	0,51
2.	0,44	0,40	0,56	0,60
3.	0,33	0,23	0,67	0,77
4.	0,25	0,14	0,75	0,86
5.	0,18	0,07	0,82	0,93
55°C				
1.	0,55	0,53	0,45	0,47
2.	0,47	0,40	0,53	0,60
3.	0,33	0,21	0,67	0,79
4.	0,26	0,12	0,74	0,88
5.	0,19	0,07	0,81	0,93

Pe baza datelor din tabelul 30, s-au construit izotermele de schimb (figura 18).

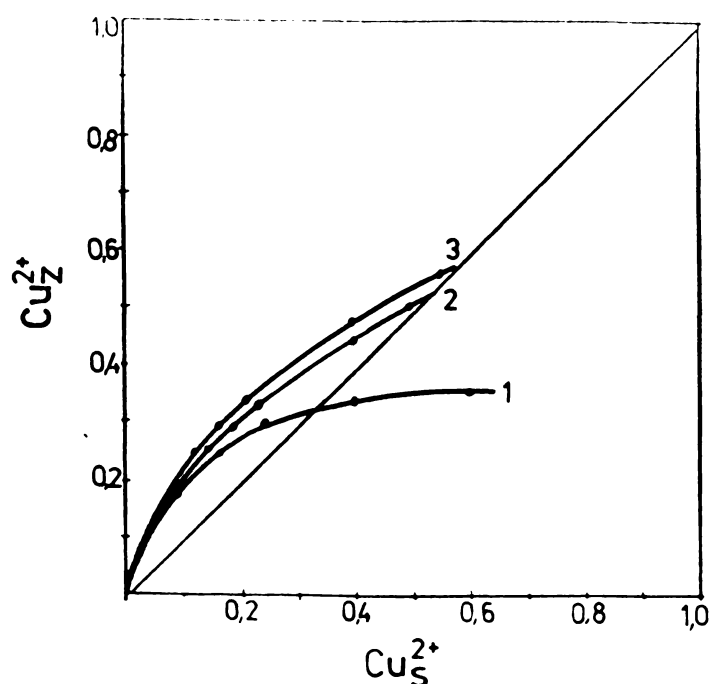


Figura 18. Izotermele de schimb pentru procesul $2 Na^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$, la diferite temperaturi. 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Calculul coeficientului rațional de selectivitate $K_{Cu^{2+}/Na^{+}}$ și a coeficientului de selectivitate corectat $K'_{Cu^{2+}/Na^{+}}$, s-a făcut conform relațiilor 34-35, având la bază datele din tabelul 30. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 31.

Tabelul 31. Valorile parametrilor calculați.

Nr. probă	$K_{Cu^{2+}/Na^{+}}$	$\gamma_{+Na_2SO_4}$	γ_{+CuSO_4}	$K'_{Cu^{2+}/Na^{+}}$	$\ln K'_{Cu^{2+}/Na^{+}}$
25°C					
1.	0,2217	0,7986	0,5221	0,4094	-0,904
2.	0,7025	0,7565	0,5909	0,8709	-0,138
3.	1,4735	0,7312	0,6625	1,3123	0,271
4.	1,8324	0,7188	0,7169	1,3243	0,281
5.	2,4631	0,7091	0,7791	1,4470	0,369
35°C					
1.	1,0621	0,7752	0,5552	1,6058	0,474
2.	1,2627	0,7565	0,5909	1,5654	0,448
3.	1,8950	0,7290	0,6709	1,6307	0,489
4.	2,6185	0,7145	0,7408	1,7404	0,550
5.	3,3076	0,7065	0,8024	1,8116	0,594
55°C					
1.	1,1320	0,7811	0,5457	1,8117	0,594
2.	1,5059	0,7565	0,5909	1,8668	0,624
3.	2,1847	0,7260	0,6830	1,7920	0,583
4.	3,0640	0,7132	0,7496	1,9778	0,682
5.	3,5781	0,7065	0,8024	1,9597	0,673

Pe baza datelor din tabele 30 și 31, s-a determinat grafic (figura 19) valoarea integralei și s-a calculat constanta de echilibru, K_a .

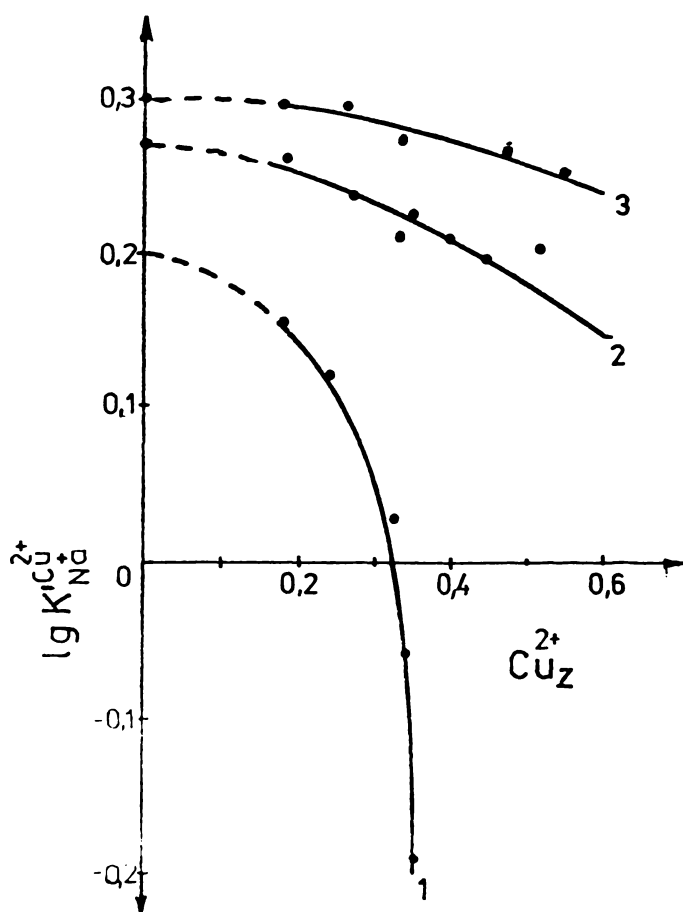


Figura 19. Dependența $\lg K'$ funcție de fracția echivalentă Cu^{2+} la diferite temperaturi.
1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Datele obținute sunt redată în tabelul 32.

Tabelul 32. Valorile $\ln K_a$ la diferite temperaturi, pentru procesul de schimb $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$; ($\text{Cu}_S^{2+} = 0,5$).

Temperatura, °K	298	308	323
$\ln K_a$	-0,9451	-0,7269	-0,6455

Pe baza datelor din tabelul 32 cu ajutorul relației termodinamice:

$$\Delta G_T^0 = - \frac{RT}{z_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Cu}^{2+}}} \cdot \ln K_a \quad (47')$$

s-a calculat entalpia liberă standard a procesului. Datele obținute sunt redată în tabelul 33.

Tabelul 33 .Valorile entalpiei libere standard la diferite temperaturi, pentru sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$.

Temperatura, °K	298	308	323
ΔG_T^0	1170,8	930,7	880,1

Pe baza datelor din tabelul 32, grafic (figura 20) s-a determinat entalpia procesului de schimb.

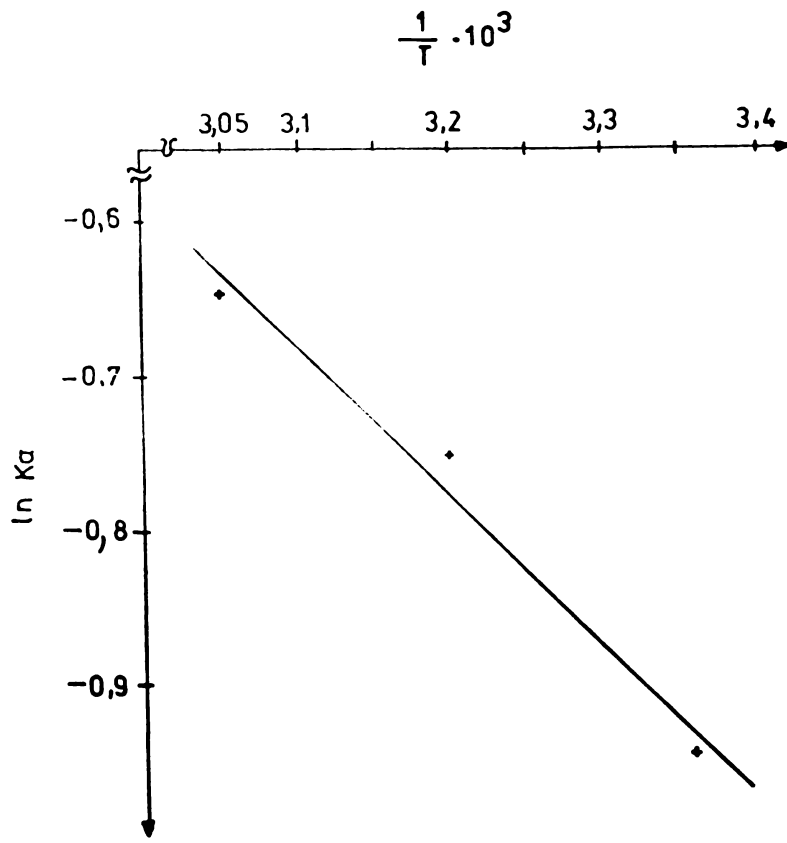


Figura 20. Dependența $\ln K_a$ de $1/T$.

Valoarea entalpiei este $\Delta H^0 = 3,9$ KJ/mol.

În continuare, pe baza izotermelor de schimb (figura 18) pentru o valoare bine definită a fracției echivalente ($\text{Cu}_S^{2+} = 0,5$) s-a determinat factorul de separare cu relația:

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\text{Cu}_Z^{2+} \cdot \text{Na}_S^+}{\text{Cu}_S^{2+} \cdot \text{Na}_Z^+} \quad (48)$$

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 34.

Tabelul 34. Valorile factorului de separare $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Cu}^{2+}}$ la $\text{Cu}_S^{2+} = 0,5$ și la diferite temperaturi.

Temperatura, °K	298	308	328
Factorul de separare, $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Cu}^{2+}}$	0,54	1,04	1,17

Poziția izotermelor de schimb (figura 18) indică preferința zeolitului pentru ionul Cu^{2+} cât și imposibilitatea atingerii gradului maxim de schimb datorită efectului de sită ionică.

Pentru $\text{Cu}_S^{2+} = 0,5$, factorul de separare este subunitar la 25°C. La temperaturi mai ridicate, valorile factorului de separare sunt supraunitare, ca urmare a faptului că echilibrul de schimb devine favorabil cationului divalent.

Valorile pozitive ale entalpiei libere standard indică afinitatea slabă a zeolitului clinoptilolitic pentru ionul Cu^{2+} . Valoarea entalpiei indică că procesul de schimb este favorizat de creșterea temperaturii, aspect ce este confirmat și de creșterea factorului de separare la creșterea temperaturii.

-Studii cinetice

În cercetările de laborator s-a utilizat o soluție de CuSO_4 cu concentrația $C_0 = 512 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{l}$ și o cantitate de zeolit de 40,0 g/l. S-a urmărit dependența capacității de reținere a zeolitului față de ionul Cu^{2+} în timp, la diferite temperaturi. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 35 și în figura 21.

Tabelul 35. Datele experimentale și de calcul.

Temperatura, °C	Timpul, [min]	Concentrația finală, [mg/l]	Capacitate de reținere, [mvali/g]
25	10	211,28	0,235
	20	182,48	0,258
	40	155,60	0,278
	60	138,88	0,292
	90	128,88	0,299
	120	118,0	0,308
	180	106,8	0,317
	240	96,0	0,325
	300	96,0	0,325
35	10	191,2	0,251
	20	168,4	0,268
	40	140,8	0,290
	60	122,0	0,305
	90	106,8	0,317
	120	91,6	0,328
	180	78,8	0,338
	240	71,6	0,341
	300	71,6	0,341
55	10	174,8	0,263
	20	147,2	0,285
	40	122,8	0,304
	60	102,0	0,320
	90	82,4	0,336
	120	74,8	0,342
	180	71,2	0,344
	240	66,0	0,348
	300	66,0	0,348

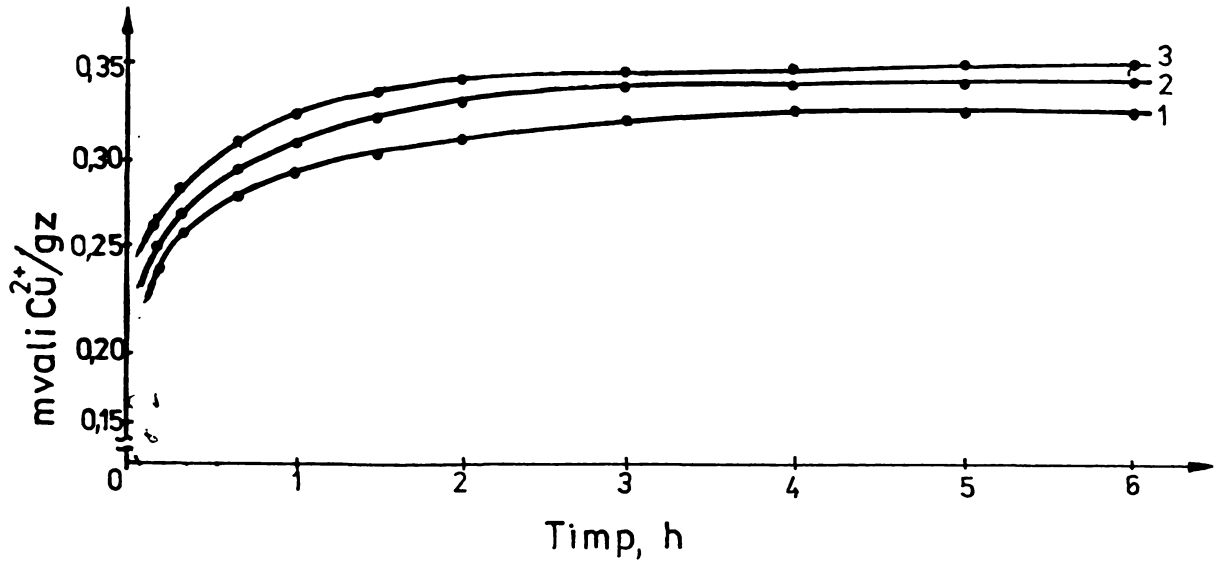


Figura 21. Dependența capacității de schimb de timpul procesului, pentru sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, la diferite temperaturi. 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Din datele experimentale se calculează gradul de schimb $U(t)$ la diferite temperaturi, cu relația 46.

Datele obținute sunt prezentate în tabelul 36.

Tabelul 36. Valorile gradului de schimb, în funcție de timp, la diferite temperaturi.

Temperatură, °K	298				308			328		
Timp, min	10	12	15	20	7	10	12	6	10	12
$U(t)$	0,72	0,74	0,76	0,79	0,72	0,74	0,76	0,74	0,77	0,79

Din tabelele lui Reichenberg [159], s-au determinat valorile parametrului Bt (tabelul 37).

Tabelul 37. Valorile parametrului Bt funcție de $U(t)$.

$U(t)$	0,72	0,74	0,76	0,77	0,79
Bt	0,798	0,868	0,944	0,985	1,073

Se reprezintă grafic parametrul Bt funcție de timp, pentru diferite temperaturi. (figura 22).

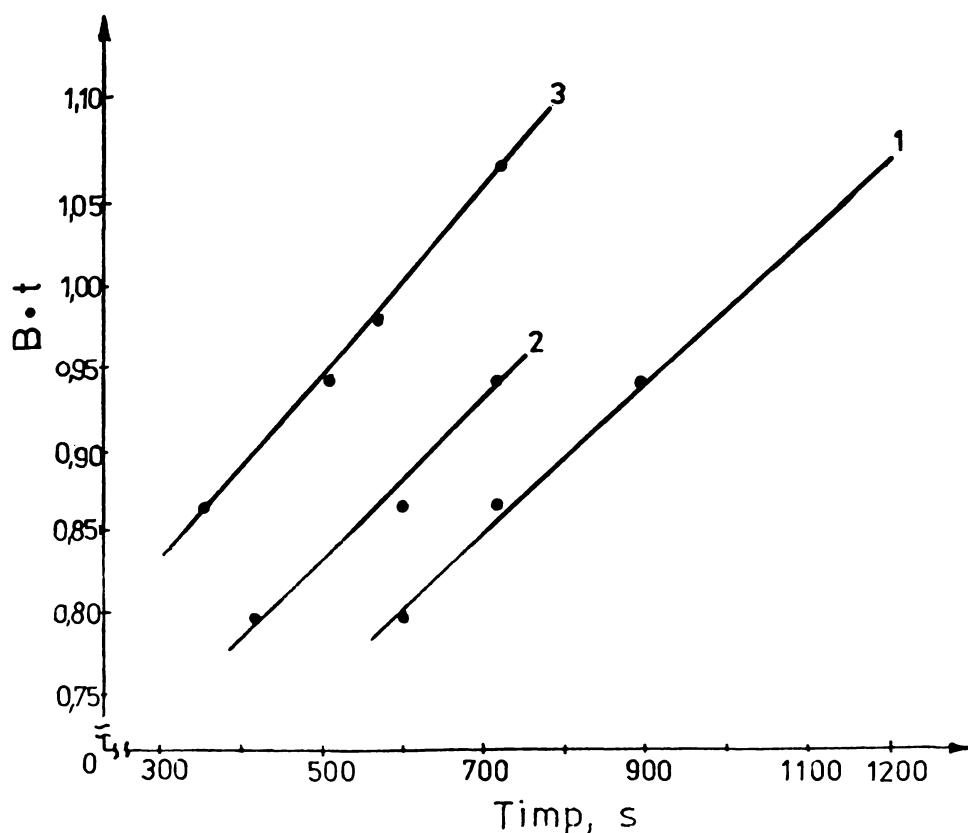


Figura 22. Dependența parametrului Bt de timp, la diferite temperaturi. 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Din grafic, se determină valorile frecvenței caracteristice B pentru diferite temperaturi. Datele obținute sunt redată în tabelul 38.

Tabelul 38. Valorile frecvenței caracteristice în funcție de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	328
$B \cdot 10^4, \text{sec}^{-1}$	4,66	5,0	5,85

Pe baza valorilor coeficientului B , se calculează coeficientul aparent de difuzie D_1 , cu relația (47).

Valorile obținute pentru coeficientul aparent de difuzie la diferite temperaturi, sunt redată în tabelul 39.

Tabelul 39. Dependența coeficientului aparent de difuzie de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	328
$D_1 \cdot 10^{10}$, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,06	1,14	1,33

Având valorile coeficientului aparent de difuzie la diferite temperaturi și folosind relația 40, prin metoda grafică (figura 23) se determină energia de activare a procesului de schimb, care are valoarea $E_a = 6,4 \text{ kJ/mol}$.

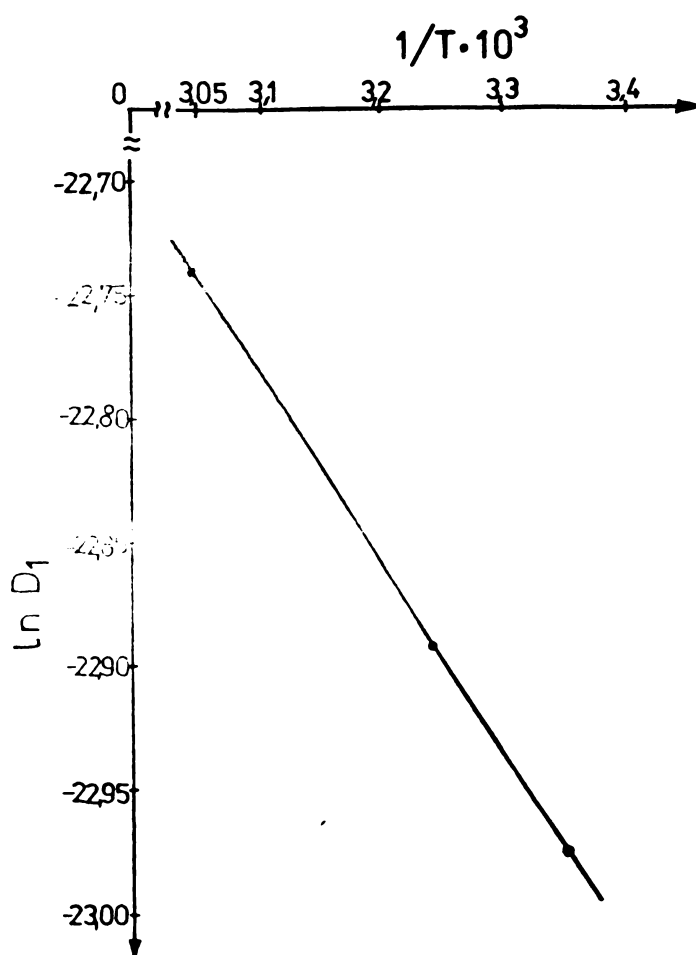
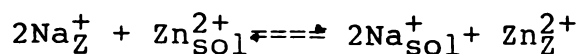


Figura 23. Dependența $\ln D_1$ de $1/T$.

Valoarea mică a energiei de activare indică că procesul de schimb decurge cu viteză mare.

d. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului zinc.

Procesul global de schimb al ionului zinc are la bază ecuația:



-Studii termodinamice [142, 160]

În studiile efectuate asupra echilibrului în sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, s-a utilizat o soluție de ZnCl_2 cu concentrația $C_0 = 490 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{l}$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 40.

Tabelul 40. Datele experimentale și de calcul privind echilibrul în sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, la diferite temperaturi.

Nr. crt.	Cantitate de zeolit, g/l	Concentrația de echilibru, mg Zn^{2+}/l	Cantitate reținută, mval Zn^{2+}/g
25°C			
1.	2,302	448,5	0,55
2.	7,068	362,6	0,55
3.	15,880	240,5	0,48
4.	23,642	146,25	0,45
5.	35,132	81,25	0,36
35°C			
1.	2,318	432,0	0,77
2.	6,764	340,5	0,68
3.	15,964	165,0	0,62
4.	23,144	113,0	0,50
5.	34,024	54,8	0,39
55°C			
1.	2,285	431,5	0,79
2.	6,813	327,5	0,74
3.	15,831	158,5	0,64
4.	22,728	106,6	0,52
5.	51,432	41,5	0,27

Pe baza datelor din tabelul 40, s-au calculat cu ajutorul relațiilor 32-33, fracțiile echivalente ale ionului Zn^{2+} în soluție și în zeolit, și respectiv fracțiile echivalente ale ionului Na^+ . Valorile obținute sunt redată în tabelul 41.

Tabelul 41. Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor participanți la schimb, în soluție și în zeolit.

Nr. probă	Zn_Z^{2+}	Zn_S^{2+}	Na_Z^+	Na_S^+
25°C				
1.	0,31	0,91	0,69	0,09
2.	0,31	0,74	0,69	0,26
3.	0,27	0,49	0,73	0,51
4.	0,25	0,30	0,75	0,70
5.	0,20	0,16	0,80	0,84
35°C				
1.	0,43	0,88	0,57	0,12
2.	0,38	0,69	0,62	0,31
3.	0,35	0,34	0,65	0,66
4.	0,28	0,26	0,72	0,74
5.	0,22	0,17	0,78	0,83
55°C				
1.	0,44	0,88	0,56	0,12
2.	0,41	0,67	0,59	0,33
3.	0,36	0,32	0,64	0,68
4.	0,29	0,22	0,71	0,78
5.	0,15	0,08	0,85	0,92

Pe baza datelor din tabelul 41, s-au construit izotermele de schimb (figura 24).

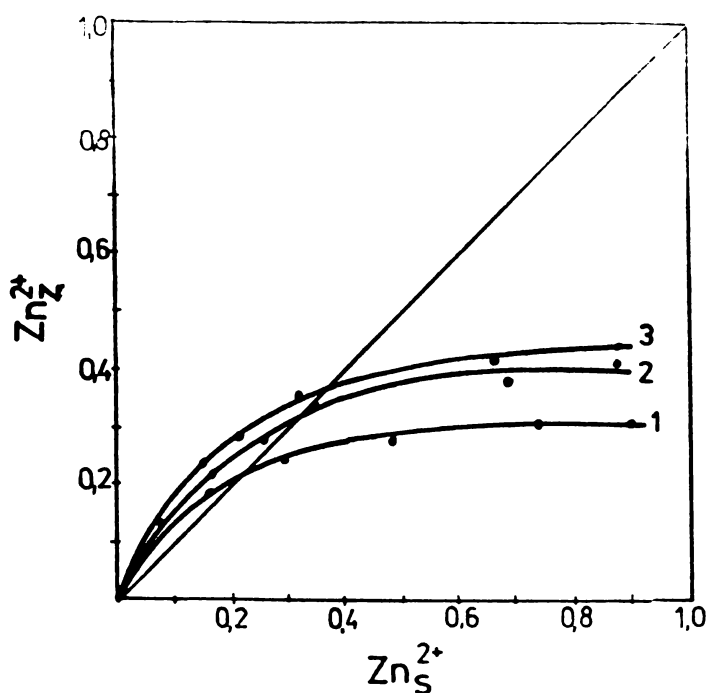


Figura 24. Izotermele de schimb pentru procesul $2 Na^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}$, la diferite temperaturi. 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Calculul coeficientului rațional de selectivitate $K'_{Zn^{2+}/Na^{2+}}$, și a coeficientului de selectivitate corectat $K'_{Na^{2+}/Zn^{2+}}$ s-a efectuat pe baza relațiilor 34-35, având la bază datele din tabelul 41. Valorile obținute sunt redată în tabelul 42.

Tabelul 42. Valorile parametrilor calculați.

Nr. probă	$K'_{Na^{2+}/Zn^{2+}}$	γ_{NaCl}	γ_{ZnCl_2}	$K'_{Zn^{2+}/Na^{2+}}$	$\ln K'_{Na^{2+}/Zn^{2+}}$
25°C					
1.	0,0922	0,9198	0,7416	0,16208	-1,82
2.	0,4302	0,8926	0,7930	0,54758	-0,60
3.	0,7259	0,8836	0,8198	0,80314	-0,22
4.	1,2664	0,8739	0,8611	1,15668	0,145
5.	1,4950	0,8697	0,8869	1,22604	0,20
6.	1,5254	0,8670	0,9084	1,1497	0,14
35°C					
1.	0,1348	0,9221	0,7384	0,24190	-1,42
2.	0,7033	0,8926	0,7928	0,89585	-0,11
3.	1,1335	0,8820	0,8254	1,21980	0,198
4.	1,3208	0,8767	0,8470	1,2841	0,25
5.	1,4395	0,8728	0,8673	1,2804	0,247
6.	2,0045	0,8660	0,9182	1,4563	0,37
55°C					
1.	0,1605	0,9221	0,7384	0,2882	-1,24
2.	1,1269	0,8859	0,8120	1,2963	0,26
3.	1,5783	0,8782	0,8404	1,5817	0,458
4.	1,8010	0,8738	0,8611	1,6442	0,497
5.	1,9103	0,8683	0,8969	1,5049	0,41
6.	2,6604	0,8637	0,9498	1,7279	0,55

Evaluarea integralei (relația 7) s-a realizat grafic, din dependența:

$\ln K'_{Na^{2+}/Zn^{2+}}$

de fracția echivalentă Zn^{2+} (figura 25) și s-a calculat constanta de echilibru.

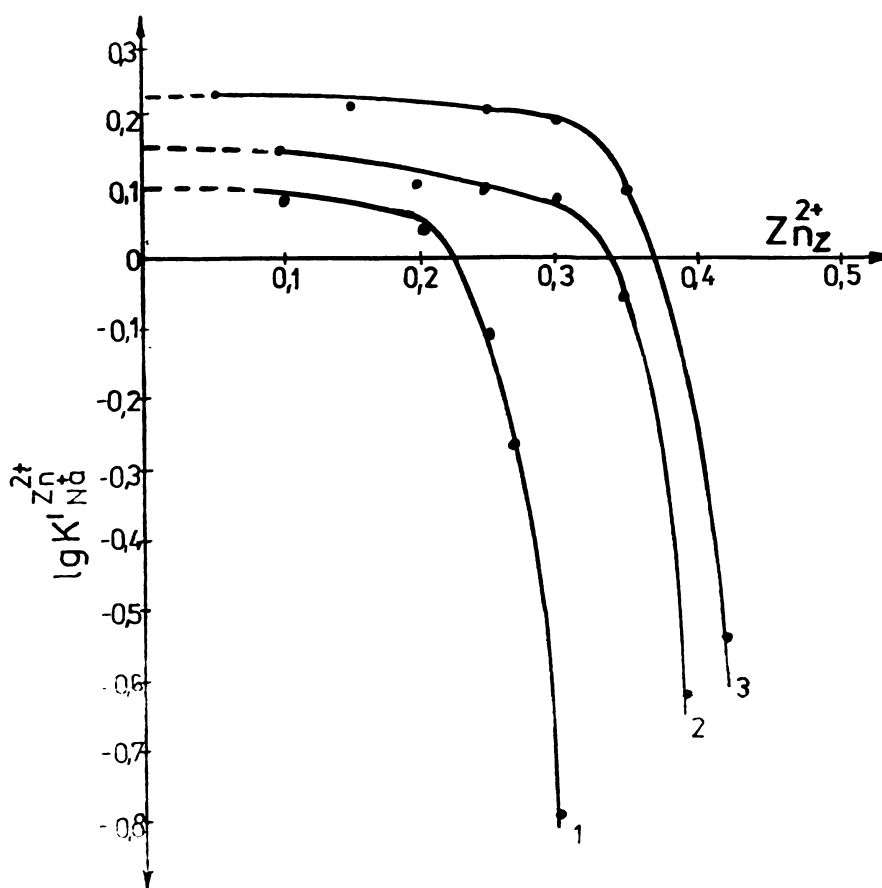


Figura 25. Dependența $\lg K'_{Na^+ Zn^{2+}}$ de fracția echivalentă $Z_{Na^+}^{2+}$, la diferite temperaturi. 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Datele obținute sunt redată în tabelul 43.

Tabelul 43. Valorile $\ln K_a$ la diferite temperaturi, pentru sistemul $2Na^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}$; ($Z_{Na^+}^{2+} = 0,5$).

Temperatura, °K	298	308	328
$\ln K_a$	-1,0311	-0,9677	-0,9034

Pe baza datelor din tabelul 43 cu ajutorul relației

$$\Delta G_T^0 = - \frac{RT}{z_{Na^+} \cdot z_{Zn^{2+}}} \cdot \ln K_a \quad (49)$$

s-a calculat entalpia liberă standard a procesului. Datele obținute sunt redată în tabelul 44.

Tabelul 44 .Valorile entalpiei libere standard la diferite temperaturi, pentru sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$.

Temperatura, °K	298	308	328
ΔG_T^0 , J/mol	1277,3	1239,0	1231,8

Pe baza datelor din tabelul 43, grafic $(\ln K_a - 1/T)$ s-a determinat entalpia procesului de schimb (figura 26).

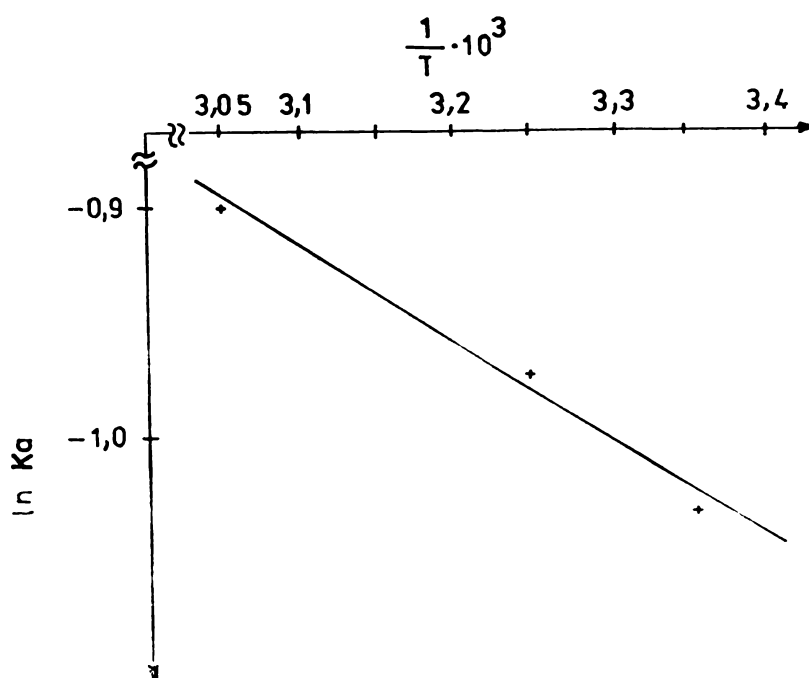


Figura 26. Dependența $\ln K_a$ de $1/T$.

Valoarea entalpiei este $\Delta H^0 = 1,74 \text{ KJ/mol}$.

Pe baza izotermelor de schimb (figura 24) pentru o valoare bine definită a fracției echivalente ($\text{Zn}_S^{2+} = 0,5$) s-a determinat factorul de separare:

$\alpha_{\text{Zn}^{2+}/\text{Na}^+}$ utilizând relația:

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Zn}^{2+}} = \frac{\text{Zn}_Z^{2+} \cdot \text{Na}_S^+}{\text{Zn}_S^{2+} \cdot \text{Na}_Z^+} \quad (50)$$

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 45.

Tabelul 45. Valorile factorului de separare $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Zn}^{2+}}$ la $\text{Zn}^{2+} = 0,5$ și la diferite temperaturi.

Temperatura, °K	298	308	328
Factorul de separare, $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Zn}^{2+}}$	0,41	0,59	0,64

Valorile pozitive ale entalpiei libere, arată afinitatea slabă a zeolitului pentru ionului Zn^{2+} . Aceste valori concordă cu forma izotermelor de schimb (figura 24), care indică imposibilitatea atingerii gradului maxim de schimb datorită efectului de sită ionică, respectiv cu valorile factorului de separare. Valoarea factorului de separare crește cu creșterea temperaturii, când echilibrul de schimb devine favorabil cationului bivalent.

Valoarea pozitivă a entalpiei arată că procesul este endo-term.

-Studii cinetice.

În cercetările de laborator s-a utilizat o soluție de ZnCl_2 cu concentrația $C_0 = 490 \text{ mg/l}$ și o cantitate de zeolit de $40,0 \text{ g/l}$.

S-a urmărit dependența capacității de reținere a zeolitului pentru ionul Zn^{2+} în timp, la diferite temperaturi. Datele experimentale obținute sunt redată în tabelul 46.

Tabelul 46. Datele experimentale și de calcul.

Temperatura, °C	Timpul, [min]	Concentrația finală, [mg/l]	Capacitate de retenere, $\text{mvali Zn}^{2+}/\text{g}$
25	10	353,6	0,105
	20	316,8	0,133
	40	270,0	0,169
	60	236,4	0,195
	90	209,2	0,216
	120	200,0	0,223
	180	180,8	0,238
	240	173,2	0,244
	300	168,8	0,247
	360	168,8	0,247
35	10	313,2	0,136
	20	276,4	0,161
	40	238,4	0,194
	60	214,8	0,212
	90	185,6	0,234
	120	168,8	0,247
	180	150,4	0,261
	240	144,0	0,266
	300	142,0	0,268
	360	142,0	0,268
55	10	262,4	0,175
	20	242,8	0,190
	40	204,8	0,219
	60	178,8	0,239
	90	153,6	0,259
	120	136,0	0,272
	180	118,4	0,286
	240	110,8	0,292
	300	106,0	0,295
	360	106,0	0,295

Dependenta capacității de retenere pentru ionul Zn^{2+} , în timp la diferite temperaturi este redată în figura 27.

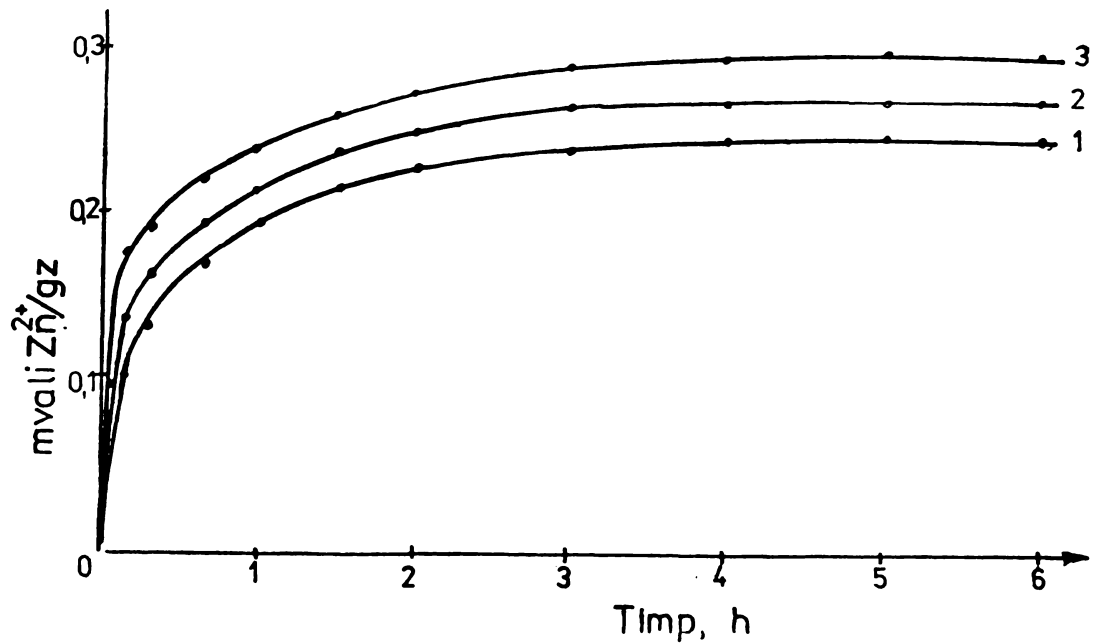


Figura 27. Dependenta capacității de schimb de timpul procesului, pentru sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, la diferite temperaturi 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Din datele experimentale se calculează cu relația 46 gradul de schimb la diferite temperaturi.

Datele obținute sunt redate în tabelul 47.

Tabelul 47. Valorile gradului de schimb, în funcție de timp, la diferite temperaturi.

Temperatură, °K	298			308			328		
Timp, min	4	19	24	6	12	16	5	9	12
U(t)	0,44	0,53	0,58	0,44	0,53	0,58	0,44	0,53	0,58

Din tabelele lui Reichenberg [159], s-au determinat valorile parametrului Bt (tabelul 48).

Tabelul 48. Valorile parametrului Bt funcție de U(t).

U(t)	0,44	0,53	0,58
Bt	0,222	0,348	0,438

Se reprezintă grafic parametrul Bt funcție de timp, pentru diferite temperaturi. (figura 28).

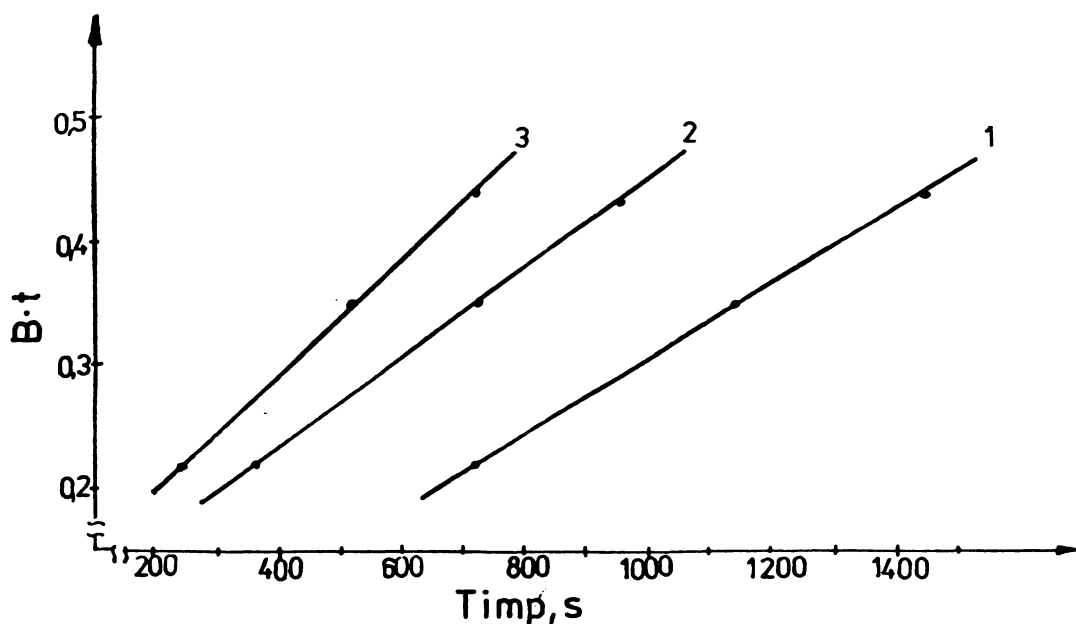


Figura 28. Dependența parametrului Bt de timp, la diferite temperaturi.
1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Din grafic, se determină valorile frecvenței caracteristice B pentru diferite temperaturi. Datele obținute sunt redate în tabelul 49.

Tabelul 49. Valorile frecvenței caracteristice în funcție de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	328
$B \cdot 10^4, \text{sec}^{-1}$	3,23	3,6	4,513

Pe baza valorilor coeficientului B , se calculează coeficientul aparent de difuzie D_1 .

Valorile obținute sunt redate în tabelul 50.

Tabelul 50. Dependența coeficientului aparent de difuzie de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	328
$D_1 \cdot 10^{10}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,73	0,82	1,03

Având valorile coeficientului aparent de difuzie D_1 la diferite temperaturi și folosind relația 40, prin metoda grafică (figura 29) se determină energia de activare a procesului de schimb, care are valoarea $E_a = 9,52 \text{ kJ/mol}$.

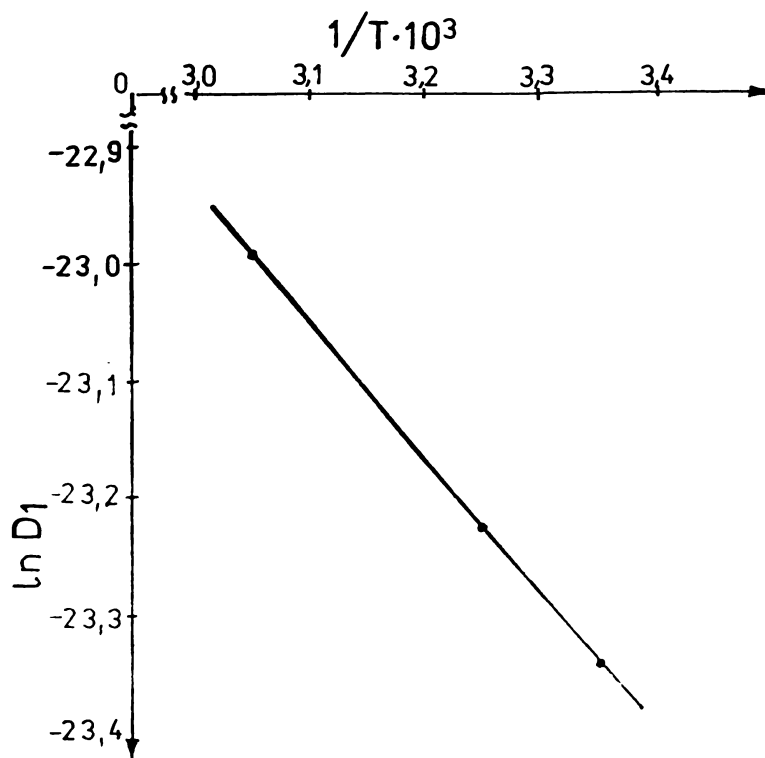
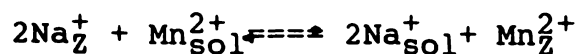


Figura 29. Dependența $\ln D_1$ de $1/T$.

Valoarea scăzută a energiei de activare, arată că procesul de schimb decurge cu viteză ridicată.

e. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului mangan.

Procesul global de schimb al ionului mangan are la bază ecuația:



-Studii termodinamice [142, 160]

În studiile efectuate asupra echilibrului în sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, s-a utilizat o soluție de MnCl_2 , cu concentrația $C_0 = 162 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{l}$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 51.

Tabelul 51. Datele experimentale și de calcul privind echilibrul în sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, la diferite temperaturi.

Nr. crt.	Cantitate de zeolit, g/l	Concentrația de echilibru, mg Mn^{2+} /l	Cantitate reținută, mval Mn^{2+} /g
25°C			
1.	1,377	145,75	0,43
2.	4,712	115,62	0,36
3.	10,768	87,81	0,25
4.	15,772	76,68	0,19
5.	24,036	43,75	0,18
35°C			
1.	1,524	133,08	0,69
2.	5,800	87,81	0,46
3.	11,310	56,25	0,34
4.	16,024	43,75	0,27
5.	24,125	22,68	0,21
55°C			
1.	1,575	115,02	0,99
2.	3,763	87,48	0,72
3.	10,872	50,00	0,37
4.	15,080	35,93	0,30
5.	20,382	21,37	0,25

Pe baza datelor din tabelul 51, s-au calculat cu ajutorul relațiilor 32-33, fracțiile echivalente ale ionului Mn^{2+} în soluție și în zeolit. În tabelul 52, sunt prezentate valorile obținute, alături de cele ale fracțiilor echivalente ale ionului Na^+ .

Tabelul 52. Valorile fracțiilor echivalente ale cationilor participanți la schimb, în soluție și în zeolit.

Nr. probă	Mn_Z^{2+}	Mn_S^{2+}	Na_Z^+	Na_S^+
25°C				
1.	0,24	0,89	0,76	0,11
2.	0,20	0,71	0,80	0,29
3.	0,14	0,54	0,86	0,46
4.	0,11	0,47	0,89	0,53
5.	0,10	0,27	0,90	0,73
35°C				
1.	0,39	0,82	0,61	0,18
2.	0,26	0,60	0,74	0,40
3.	0,19	0,35	0,81	0,65
4.	0,15	0,27	0,85	0,73
5.	0,12	0,14	0,88	0,86
55°C				
1.	0,60	0,71	0,40	0,29
2.	0,40	0,54	0,60	0,46
3.	0,21	0,30	0,79	0,70
4.	0,17	0,22	0,83	0,78
5.	0,14	0,14	0,86	0,86

Pe baza datelor din tabelul 52, s-au construit izotermele de schimb (figura 30).

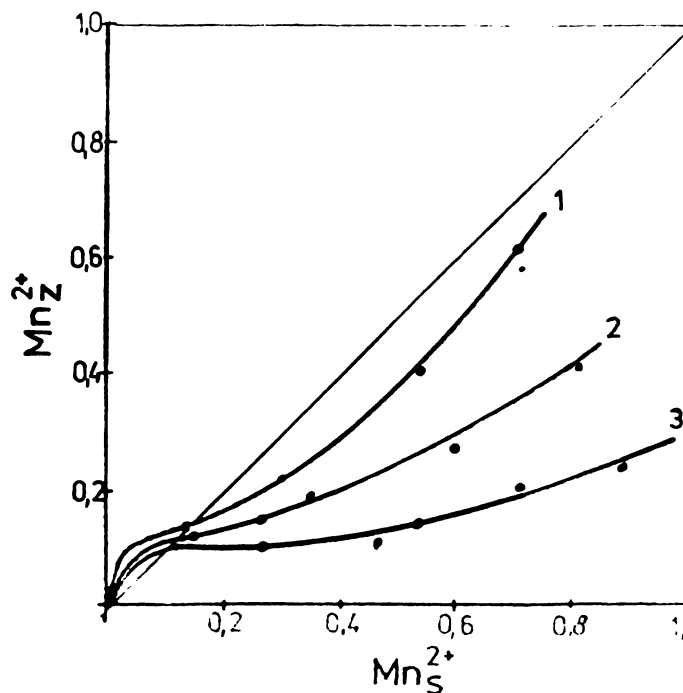


Figura 30. Izotermele de schimb pentru procesul $2 Na^+ \rightleftharpoons Mn^{2+}$, la diferite temperaturi.
1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Calculul coeficientului de selectivitate K , și respectiv a coeficientului de selectivitate corectat K' s-a efectuat pe baza relațiilor 34-35, având la bază datele din tabelul 52. Valorile obținute sunt redată în tabelul 53.

Tabelul 53. Valorile parametrilor calculați.

Nr. probă	$K_{Na^+}^{Mn^{2+}}$	γ_{NaCl}	γ_{MnCl_2}	$K'_{Na^+}^{Mn^{2+}}$	$\ln K'_{Na^+}^{Mn^{2+}}$
25°C					
1.	0,0057	0,920	0,814	0,008	-4,84
2.	0,0370	0,928	0,831	0,048	-3,04
3.	0,0742	0,938	0,851	0,093	-2,38
4.	0,0830	0,942	0,860	0,103	-2,28
5.	0,2437	0,955	0,893	0,285	-1,26
35°C					
1.	0,0525	0,923	0,822	0,060	-2,81
2.	0,0718	0,931	0,837	0,092	-2,38
3.	0,3496	0,948	0,879	0,415	-0,88
4.	0,4098	0,968	0,893	0,478	-0,74
5.	0,8186	0,955	0,923	0,913	-0,09
55°C					
1.	0,4751	0,928	0,830	0,616	-0,48
2.	0,2714	0,937	0,853	0,337	-1,08
3.	0,5496	0,950	0,885	0,677	-0,39
4.	0,6824	0,959	0,903	0,783	-0,24
5.	1,0000	0,968	0,953	1,013	0,013

Pe baza datelor din tabelele 52 și 53 s-a determinat grafic (figura 31) valoarea integralei și s-a calculat constanta termodinamică de echilibru.

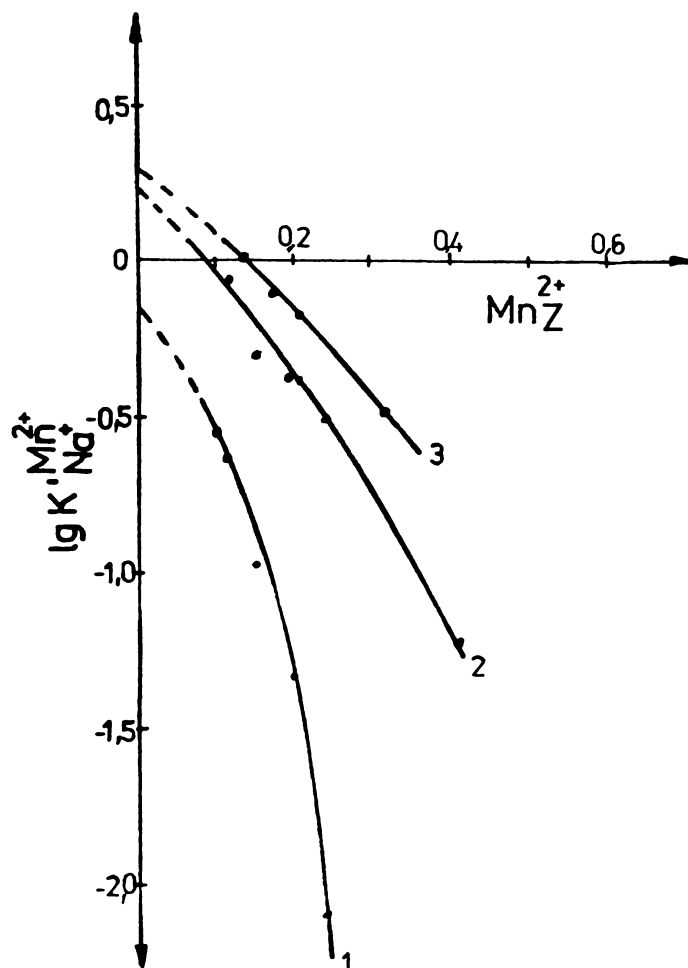


Figura 31. Dependența $\lg K'$ de fracția echivalentă $Mn_{\frac{1}{2}}^{2+}$, la Na^+ diferite temperaturi.
1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Datele obținute sunt redate în tabelul 54.

Tabelul 54. Valorile $\ln K_a$ la diferite temperaturi, pentru sistemul $2Na^+ \rightleftharpoons Mn^{2+}$.

Temperatura, °K	298	308	328
$\ln K_a$	-2,72	-2,54	-2,34

Pe baza datelor din tabelul 54, cu ajutorul relației termodinamice cunoscute:

$$\Delta G_T^0 = - \frac{RT}{z_{Na^+} \cdot z_{Mn^{2+}}} \cdot \ln K_a \quad (51)$$

s-a calculat entalpia liberă a procesului.
Datele obținute sunt redate în tabelul 55.

Tabelul 55 .Valorile entalpiei libere standard la diferite temperaturi, pentru sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$.

Temperatura, °K	298	308	323
ΔG_T^0 , J/mol	3367,87	3250,54	3189,05

Pe baza datelor din tabelul 54, grafic (figura 32) s-a determinat entalpia procesului de schimb .

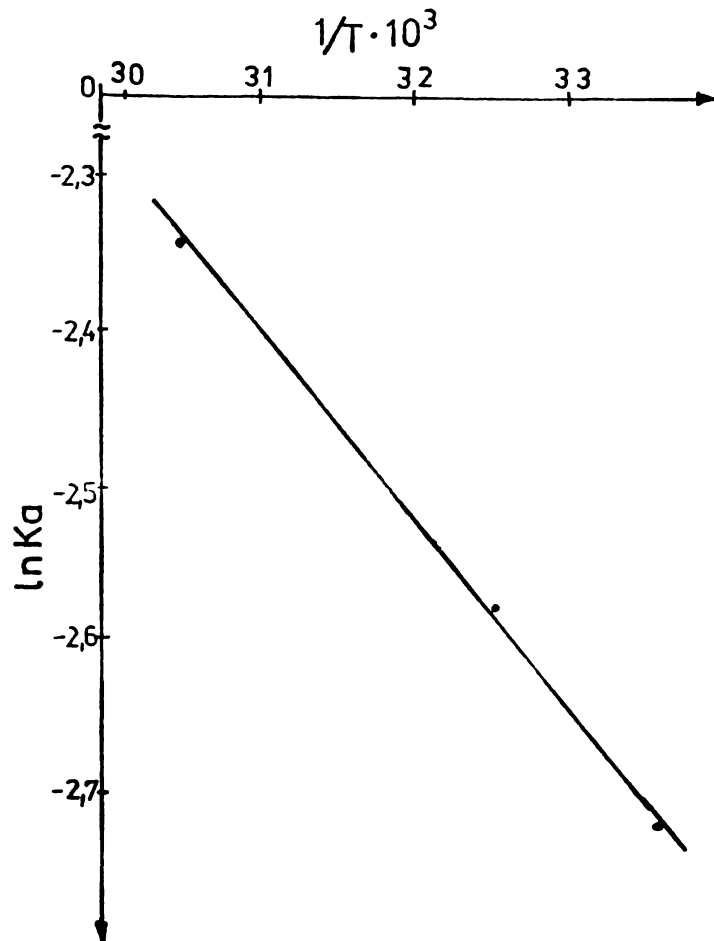


Figura 32. Dependența $\ln K_a$ de $1/T$.

Valoarea entalpiei este $\Delta H^0 = 5,2 \text{ KJ/mol}$.

Pe baza izotermelor de schimb (figura 30), pentru o valoare bine definită a fracției echivalente ($\text{Mn}_S^{2+} = 0,5$) s-a determinat factorul de separare cu relația:

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Mn}^{2+}} = \frac{\text{Mn}_Z^{2+} \cdot \text{Na}_S^+}{\text{Mn}_S^{2+} \cdot \text{Na}_Z^+} \quad (52)$$

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 56.

Tabelul 56. Valorile factorului de separare $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Mn}^{2+}}$ pentru $\text{Mn}_{\text{S}}^{2+} \pm 0,5$ la diferite temperaturi.

Temperatura, °K	298	308	328
Factorul de separare, $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Mn}^{2+}}$	0,15	0,32	0,59

Valorile pozitive ale entalpiei libere, indică slaba afinitate a zeolitului utilizat pentru ionului Mn^{2+} .

Factorul de separare $\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Mn}^{2+}}$, are valori subunitare la cele trei temperaturi, în concordanță cu selectivitatea diminuată a zeolitului pentru ionul Mn^{2+} .

Valoarea entalpiei indică influență pozitivă a temperaturii asupra procesului studiat.

-Studii cinetice.

În cercetările de laborator s-a utilizat o soluție de MnCl_2 cu concentrația $C_0 = 162 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{l}$ și o cantitate de zeolit de $40,0 \text{ g/l}$.

S-a urmărit dependența capacității de reținere a zeolitului față de ionul Mn^{2+} în timp, la diferite temperaturi.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 57 și în figura 33.

Tabelul 57. Datele experimentale și de calcul.

Temperatura, °C	Timpul, [min]	Concentratia finală, [mg/l]	Capacitate de retenere, $\text{mvali Mn}^{2+}/\text{g}$
25	10	87,53	0,068
	20	76,92	0,077
	40	72,00	0,082
	60	67,00	0,087
	90	65,20	0,088
	120	63,27	0,090
	180	62,50	0,090
	240	62,50	0,090
	300	62,50	0,090
35	10	76,68	0,077
	20	63,88	0,089
	40	58,00	0,095
	60	52,80	0,099
	90	52,00	0,100
	120	51,20	0,101
	180	50,00	0,102
	240	50,00	0,102
	300	50,00	0,102
55	10	61,87	0,091
	20	43,76	0,107
	40	34,37	0,116
	60	29,20	0,121
	90	27,00	0,123
	120	26,00	0,124
	180	25,20	0,124
	240	25,20	0,124
	300	25,20	0,124

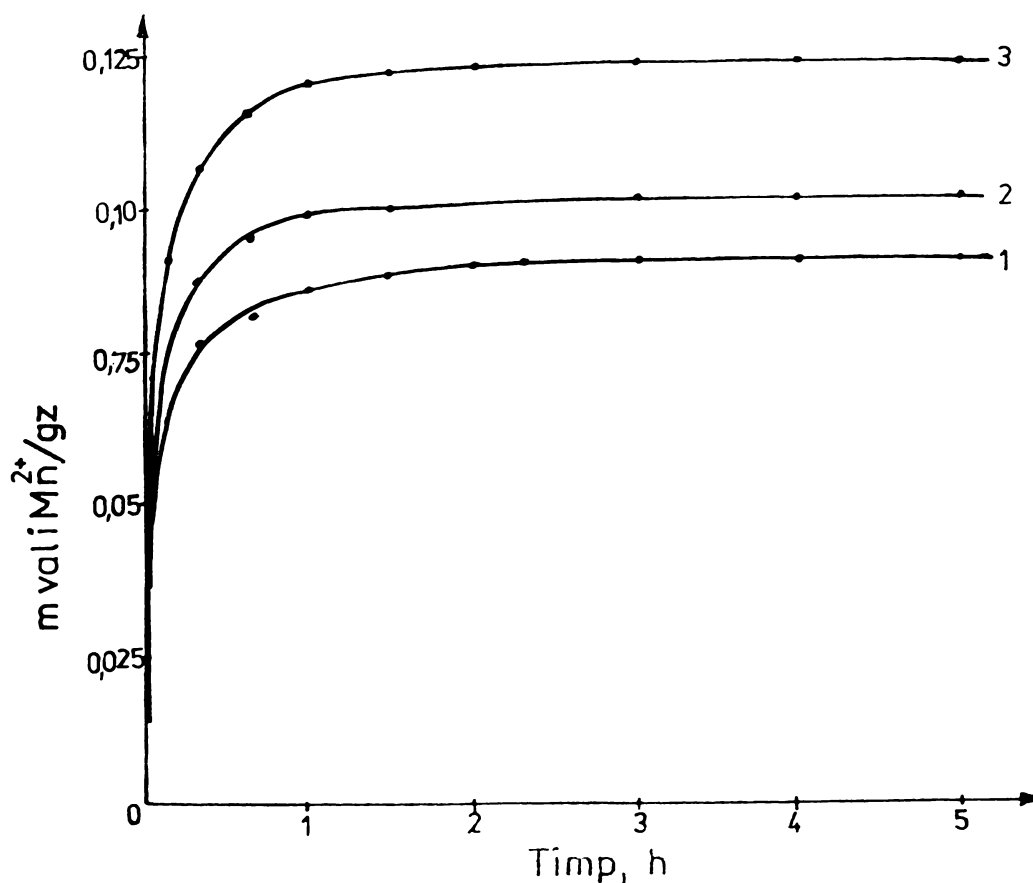


Figura 33. Dependența capacității de schimb de timpul procesului, pentru sistemul $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, la diferite temperaturi: 1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Din datele experimentale, se calculează gradul de schimb $U(t)$, la diferite temperaturi.

Valorile obținute sunt redată în tabelul 58.

Tabelul 58. Valorile gradului de schimb, în funcție de timp, la diferite temperaturi.

Temperatură, °K	298			308			328		
Timp, min	5	7	10	4	6	10	6	8	11
$U(t)$	0,66	0,70	0,74	0,66	0,70	0,75	0,66	0,70	0,75

Din tabelele lui Reichenberg [159], s-au determinat valorile parametrului Bt (tabelul 59).

Tabelul 59. Valorile parametrului Bt funcție de $U(t)$.

$U(t)$	0,66	0,70	0,74	0,75
Bt	0,620	0,734	0,868	0,905

Se reprezintă grafic parametrul Bt funcție de timp, pentru diferite temperaturi. (figura 34).

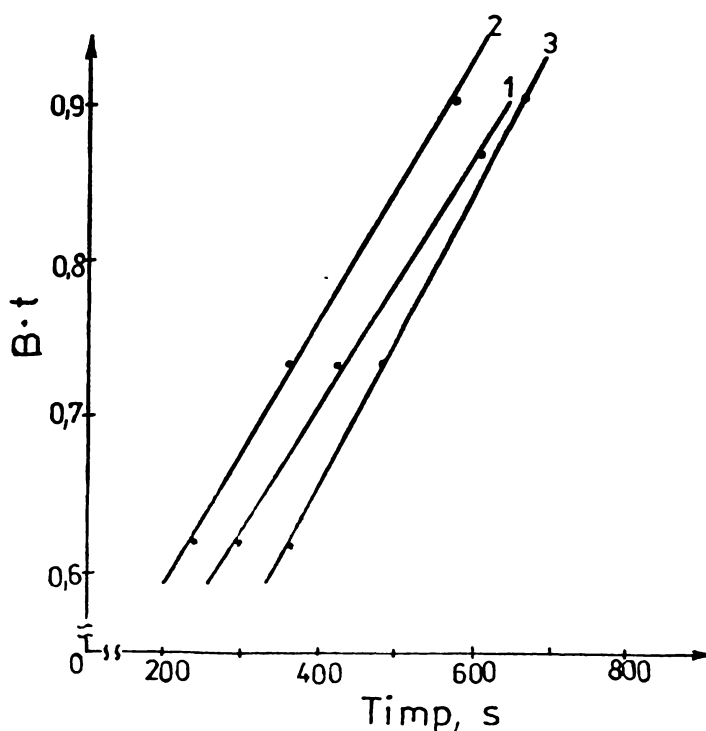


Figura 34. Dependența parametrului Bt de timp, la diferite temperaturi.

1-25°C; 2-35°C; 3-55°C.

Din grafic, se determină valorile frecvenței caracteristice B pentru diferite temperaturi. Datele obținute sunt redate în tabelul 60.

Tabelul 60. Valorile frecvenței caracteristice în funcție de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	328
$B \cdot 10^4, \text{sec}^{-1}$	8,10	8,64	9,7

Pe baza valorilor coeficientului B , se calculează valorile coeficientului aparent de difuzie D_1 .

Valorile obținute sunt redate în tabelul 61.

Tabelul 61. Dependența coeficientului aparent de difuzie de temperatură.

Temperatura, °K	298	308	328
$D_1 \cdot 10^{10}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,84	1,97	2,21

Având valorile coeficientului aparent de difuzie la diferite temperaturi și folosind relația 40, prin metoda grafică (figura 35) se determină energia de activare a procesului de schimb, care are valoarea $E_a = 5,43 \text{ kJ/mol}$.

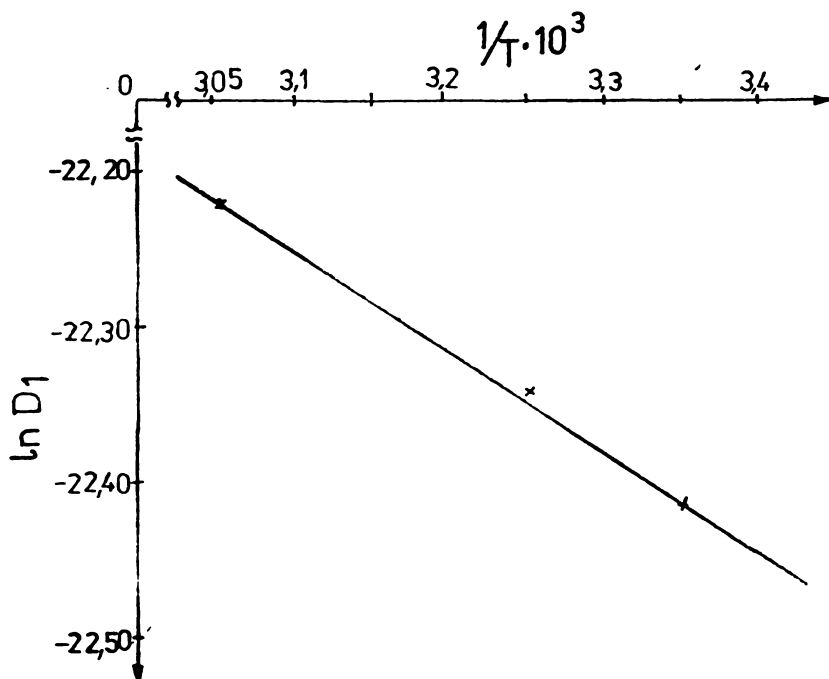


Figura 35. Dependența $\ln D_1$ de $1/T$.

Valoarea mică a energiei de activare, ne indică că procesul de schimb decurge cu viteză mare.

f. Concluzii.

Pentru caracterizarea procesului de schimb al cationilor NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} pe zeolitul clinoptilolitic activat chimic prin tratamentul combinat, s-a efectuat un studiu termodinamic și cinetic detaliat, care a permis obținerea unor informații cu privire la mărimile ce caracterizează procesele studiate.

Izotermele de schimb obținute pentru procesul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ indică selectivitatea deosebită a zeolitului clinoptilolitic pentru ionul NH_4^+ , evidențiată de altfel și prin valoarea ridicată

a factorului de separare:

$$\alpha_{\frac{\text{NH}_4^+}{\text{Na}^+}} = 3,55 \text{ la } 25^\circ\text{C, pentru } \text{NH}_4^+_{\text{S}} = 0,5.$$

Izotermele de schimb obținute pentru cationii Cu^{2+} și Zn^{2+} , similare ca aspect, indică preferința clinoptilolitului pentru cei doi cationi, cât și imposibilitatea atingerii gradului maxim de schimb, datorită efectului de "sită ionică".

Valorile factorului de separare: $\alpha_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}} \frac{\text{Na}^+}{\text{Na}^+}} = 0,54$ pentru $\text{Cu}^{2+}_{\text{S}} = 0,5$ și respectiv $\alpha_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Na}^+}} = 0,41$ pentru $\text{Zn}^{2+}_{\text{S}} = 0,5$ la temperatura de 25°C ,

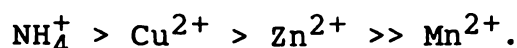
indică o selectivitate mărită pentru ionul Cu^{2+} , comparativ cu ionul Zn^{2+} .

Pentru ionul Mn^{2+} , s-au obținut izoterme de schimb de tip sigmoidal, indicând dependența selectivității de gradul de

schimb. Valoarea factorului de separare $\alpha_{\frac{\text{Mn}^{2+}}{\text{Na}^+}} = 0,15$ pentru $\text{Mn}^{2+}_{\text{S}} = 0,5$

la 25°C , este inferioară valorilor obținute pentru ceilalți cationi bivalenți studiați.

Valorile factorului de separare, calculate la 25°C , pentru o fracție echivalentă $\text{Me}_g = 0,5$, conturează următoarea ordine a selectivității:



Datele asupra energiei libere standard ce caracterizează procesul de schimb $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ pe zeolitul clinoptilolitic, indică afinitatea clinoptilolitului pentru ionul NH_4^+ , schimbul ionic fiind spontan. Explicația afinității deosebite pentru ionul amoniu rezidă în structura rețelei zeolitice. Clinoptilolitul este un zeolit silicios, caracterizat printr-un câmp electrostatic al rețelei slab. Ca atare, contribuția atracției electrostatice la energia schimbului este redusă. Pentru schimbul ionic pe zeoliții de acest tip prevălează energia de hidratare a ionilor, fiind preferați ionii cu raze mari și mai puțin hidratați. Ionul amoniu se caracterizează printr-o rază ionică mare ($1,43 \text{ \AA}$) și entalpie liberă de hidratare joasă (-309 KJ/g) [40].

Cum era de așteptat, afinitatea clinoptilolitului pentru cationii bivalenți, exprimată prin valorile pozitive ale entalpiei libere standard este mai redusă. Cationii bivalenți se caracterizează prin raze ionice mai mici ca ale ionului NH_4^+ , dar au entalpii de hidratare mai mari. Valorile entalpiilor libere de hidratare: -2084 KJ/g pentru Cu^{2+} și -2026 KJ/g pentru Zn^{2+} [40], explică tendința de hidratare și justifică afinitatea mai mică a clinoptilolitului pentru cei doi cationi. În plus, razele ionilor hidratați ($4,19 \text{ \AA}$ pentru Cu^{2+} și $4,30 \text{ \AA}$ pentru Zn^{2+} [40]), compa-

rabile cu marimea canalelor de acces în rețeaua clinoptilolitu-
lui, explică deosebirile de afinitate ale clinoptilolitului
pentru cationii Cu^{2+} și Zn^{2+} , comparativ cu ionul NH_4^+ .

Deși ionii Zn^{2+} și Mn^{2+} nehidratați au raze ionice apropiate
(0,74 Å după Pauling și 0,83 Å după Ahrens pentru Zn^{2+} , respectiv
0,80 Å pentru Mn^{2+}), comportarea lor în procesul de schimb diferă
datorită tendinței diferite de hidratare. Ionul Mn^{2+} provine de
la un metal tranzițional ai cărui orbitali d de pe nivelul 3 sunt
semiocupați cu e^- , ceea ce explică marea sa capacitate de com-
plexare cu dipolii apei. Ionul Zn^{2+} derivă de la un metal
tranzițional în care orbitalii d de pe nivelul 3 sunt complet
ocupați cu e^- , având așadar capacitate de hidratare mai mică ca a
ionului Mn^{2+} și rază ionică hidratată mai mică. Aceste consider-
ente explică gradul de schimb mic realizat în cazul ionului Mn^{2+} .

Spre deosebire de schimbul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, pentru cationii
bivalenți s-a constatat influența favorabilă a temperaturii
asupra proceselor de schimb.

Studiile cinetice întreprinse au adus informații cu privire
la mărimile ce caracterizează procesele din acest punct de ve-
dere: energia de activare și valori ale coeficientului aparent de
difuzie.

Valorile mai ridicate ale coeficientului aparent de difuzie
și valoarea cea mai mică a energiei de activare s-au obținut
pentru ionul NH_4^+ și ele concordă cu mărimea razei ionice și cu
valoarea scăzută a entalpiei libere de hidratare.

CAPITOLUL IV

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A AZOTATULUI DE AMONIU
CU MICROELEMENTELE ZINC SI MANGAN SI CARACTERIZAREA ACESTUIA1. Introducere

Obținerea unor producții agricole mari, de calitate superioară reclamă o gamă largă de îngrășăminte, structurată cantitativ și calitativ în conformitate cu necesitățile fiecărui sector productiv din agricultură.

Confruntarea industriei îngrășămintelor minerale cu probleme de ordin energetic și ecologic, a impus necesitatea creșterii eficienței economice a sortimentelor de îngrășăminte. În acest sens fabricarea sortimentelor de îngrășăminte chimice cu microelemente caracterizate prin proprietăți fizico-mecanice superioare, răspunde exigențelor de ordin tehnic și economic impuse. Cercetările făcute arată că la noi în țară este necesară aplicarea îngrășămintelor cu microelemente (B, Zn, Mn, etc.) [162].

Intrucât în procesele de epurare avansată a apelor reziduale ce conțin cationi rezultă zeolit epuizat cu conținut bine definit de microelemente (Zn^{2+} , Mn^{2+} , etc) s-au efectuat cercetări privind utilizarea acestuia în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente și cu proprietăți agrochimice superioare.

Procedeul de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele zinc și mangan s-a realizat prin înglobarea zeolitului natural epuizat în topitura de azotat de amoniu.

În acest scop s-a folosit instalația de laborator prezentată în figura 36.

O cantitate bine definită de azotat de amoniu a fost topită la temperatura constantă ($175^{\circ}C$). În topitura de azotat de amoniu, s-a introdus sub agitare continuă o anumită cantitate de zeolit cu conținut definit de Zn^{2+} , respectiv de Mn^{2+} .

Topitura omogenă s-a răcit brusc la temperatura mediului. După măcinare și sortare probele s-au păstrat în flacoane închise.

Produsele obținute s-au supus unui studiu complex, constând din analiză chimică, analiză röntgenografică, analiză termogravimetrică și termodiferențială, de evaluare a punctului higroscopic și a capacității de aglomerare.

Analiza chimică privind conținutul în zinc și mangan s-a efectuat prin metode clasice (complexometric).

Pentru analiza röntgenografică s-a utilizat un difractometrul TUR M-61, cu radiația $K_{\alpha}Cu$.

Pentru analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a folosit un derivatograf Paulik-Paulik-Erdely.

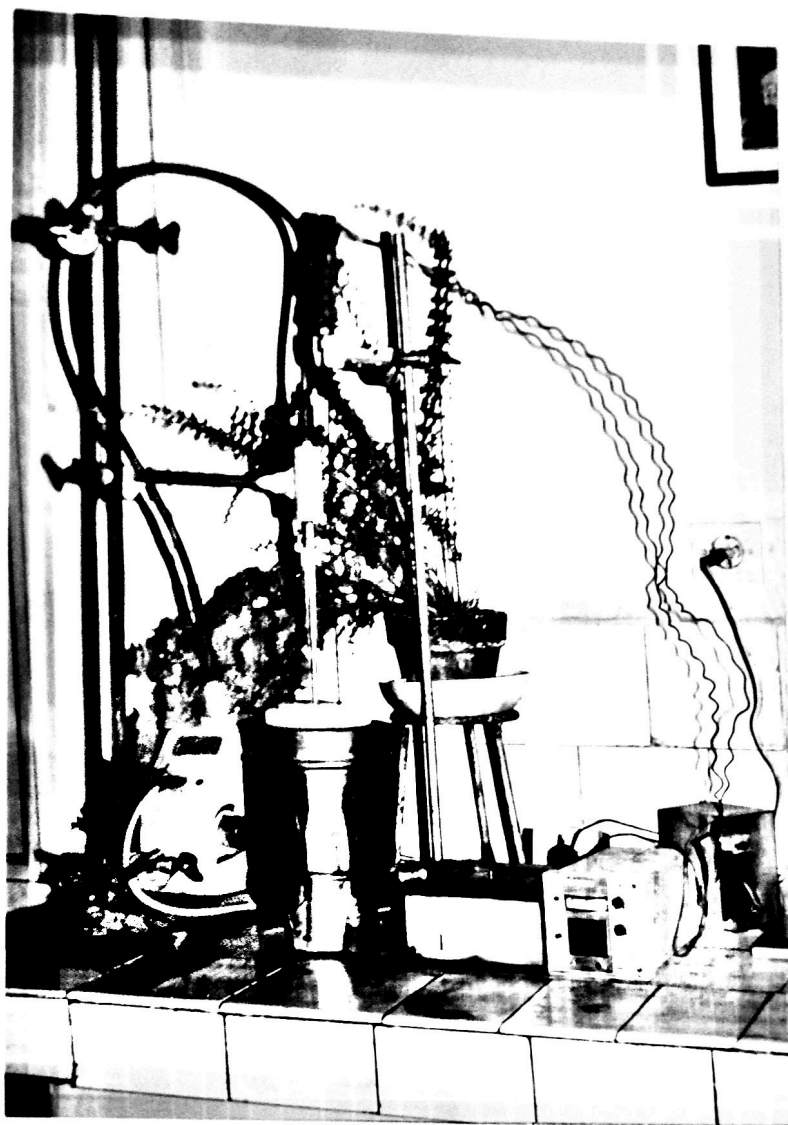


Figura 36. Instalația de laborator.

2. Studii asupra compoziției chimice [163, 165]

Datele experimentale privind conținutul în zeolit cu zinc (Z-Zn) și zeolit cu mangan (Z-Mn), respectiv conținutul în Zn^{2+} și Mn^{2+} al produsilor obținuți, sunt redată în tabelele 62,63.

Tabelul 62 Conținutul în zeolit Z-Zn și în Zn^{2+} al îngrășământului.

Nr. probă	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Z-Zn, %	0	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Zn^{2+} \cdot 10^2\%$	0	2,7	4,1	5,4	6,8	8,2	9,5	10,9	12,3	13,6

Tabelul 63 Compoziția în zeolit Z-Mn și în Mn^{2+} a îngrășământului.

Nr. probă	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Z-Mn, %	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Mn^{2+} \cdot 10^2\%$	1,9	2,8	3,7	4,7	5,6	6,5	7,5	8,4	9,4

Din aceste date rezultă că azotatul de amoniu prelucrat cu zeolit natural cu conținut de zinc are o concentrație a zincului cuprinsă între $(2,7-13,6) \cdot 10^{-2}\%$, iar cel prelucrat cu zeolit cu mangan conține $(1,9-9,4) \cdot 10^{-2}\%$ mangan. Aceste concentrații corespund necesarului de microelemente pentru culturi, în raport cu cantitatea de azotat de amoniu folosită ca îngrășământ (kg/ha).

3. Studii röntgenografice [163, 165]

Produsele obținute au fost supuse studiului röntgenografic. În figurile 37 și 38 sunt prezentate difracțogramele probelor de azotat de amoniu cu conținut de zeolit (c) comparativ cu difracțograma probei de azotat de amoniu pur (a) și a zeolitului (b).

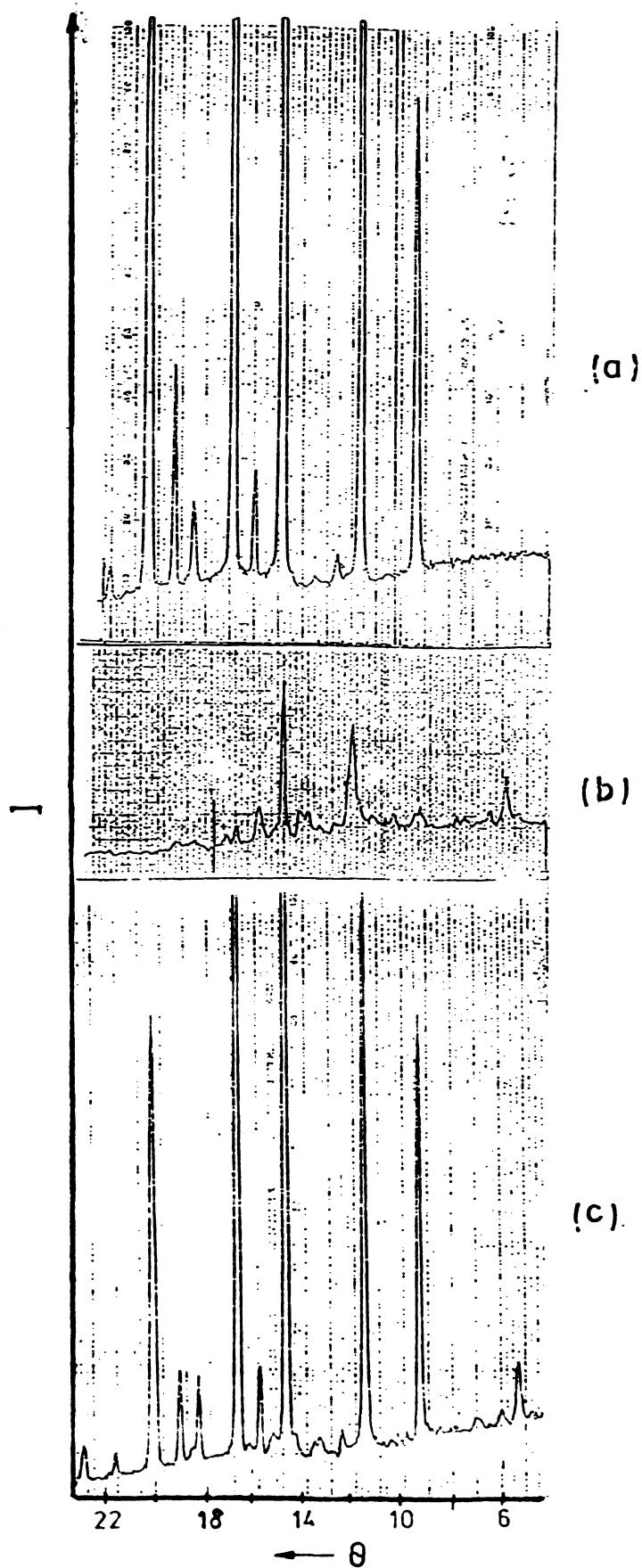


Figura 37. Diffractogramele pentru azotat de amoniu (a), zeolit natural indigen (b) și produs cu conținut de 10% Z-Zn (c).

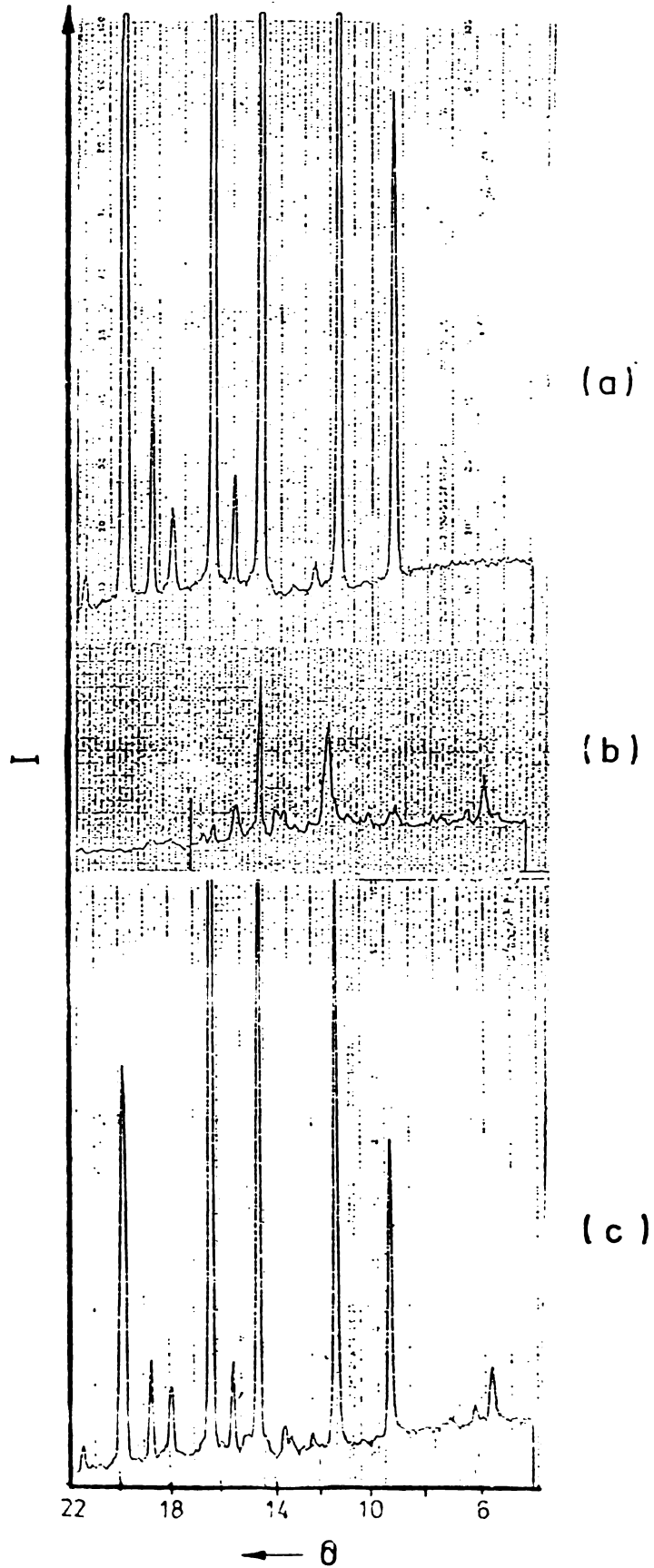


Figura 38. Difractogramele pentru azotat de amoniu (a), zeolit natural indigen (b) și produs cu conținut de 10% Z-Mn (c)

Pe baza difractogramelor s-a întocmit diagrama de raze X pentru probele de azotat de amoniu cu zinc (figura 39) și cu mangan (figura 40).

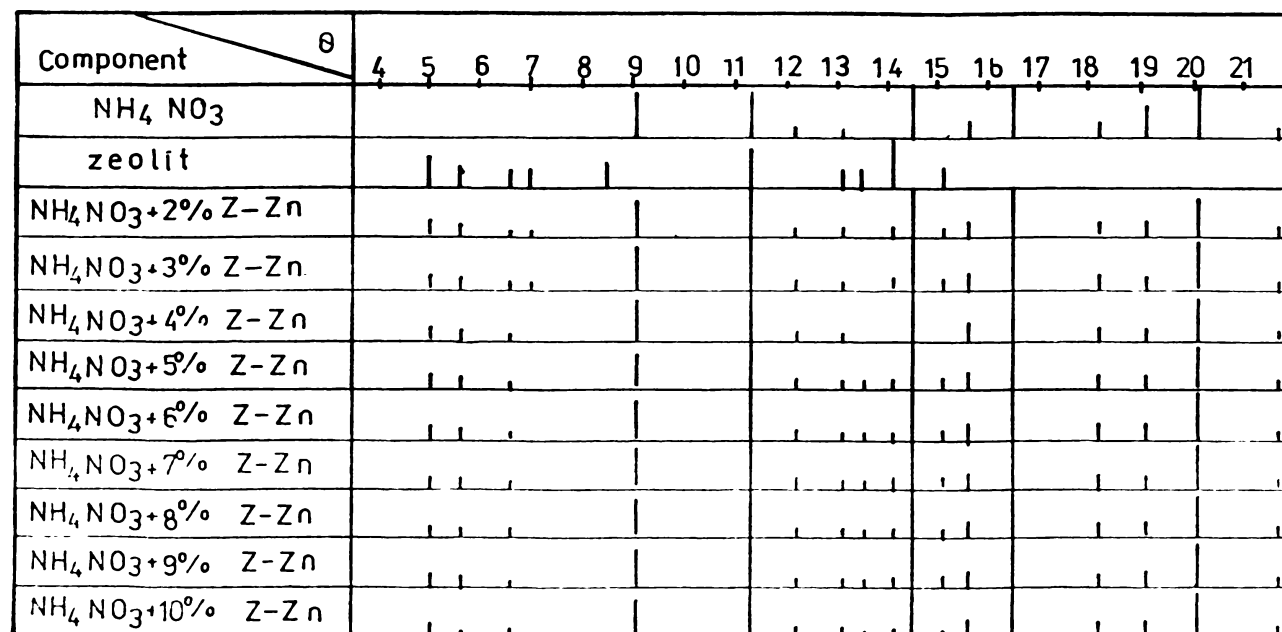


Figura 39. Diagrama de raze X pentru azotatul de amoniu cu Z-Zn.

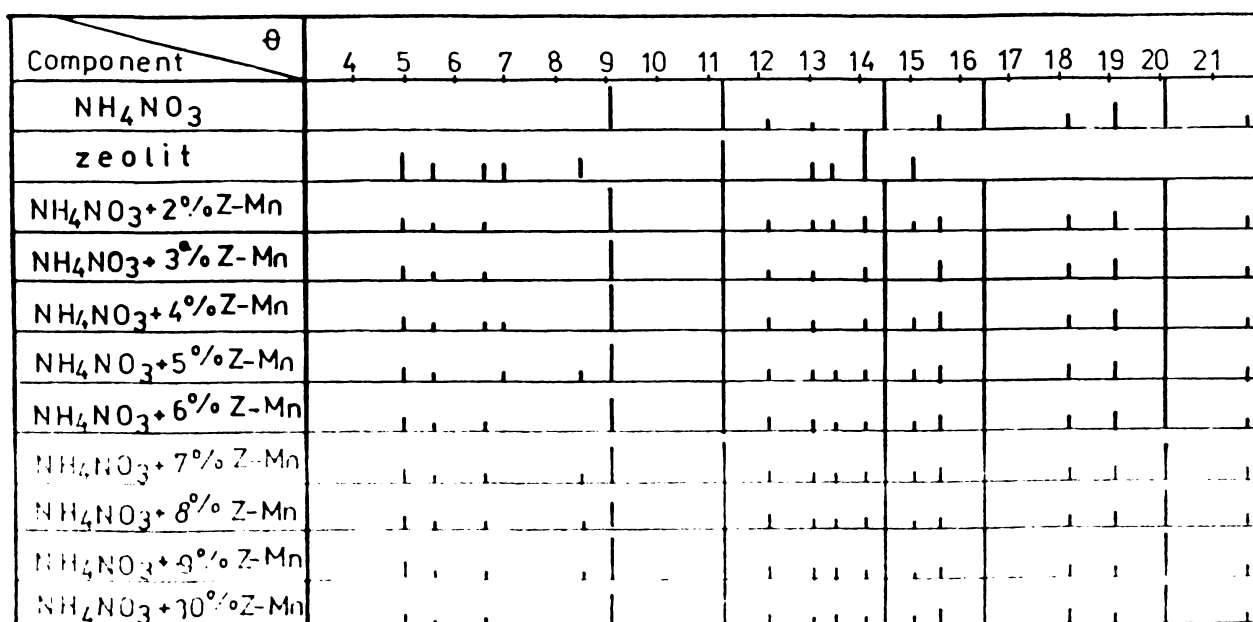


Figura 40. Diagrama de raze X pentru azotatul de amoniu cu Z-Mn.

Difractogramele probelor obținute pun în evidență două faze: azotatul de amoniu și zeolitul. Liniile caracteristice azotatului de amoniu se regăsesc în difractogramele tuturor probelor de azotat de amoniu cu conținut de zeolit cu zinc, respectiv de zeolit cu mangan. Liniile caracteristice zeolitului, nu se evidențiază în întregime, datorită suprapunerilor cu liniile de intensitate mai mare, caracteristice azotatului de amoniu.

Evidențierea celor două faze în difractogramele produselor studiate indică că înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu constituie un proces fizic.

Înglobarea zeolitului tratat cu zinc, respectiv cu mangan în azotatul de amoniu, nu modifică structură cristalină și chimică a acestuia.

4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [163, 165]

Probele obținute au fost supuse unui studiu termogravimetric-termodiferențial.

Termogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate probele analizate, atât pentru azotat de amoniu cu conținut de Z-Zn (figura 41) cât și pentru azotatul de amoniu cu conținut de Z-Mn (figura 42).

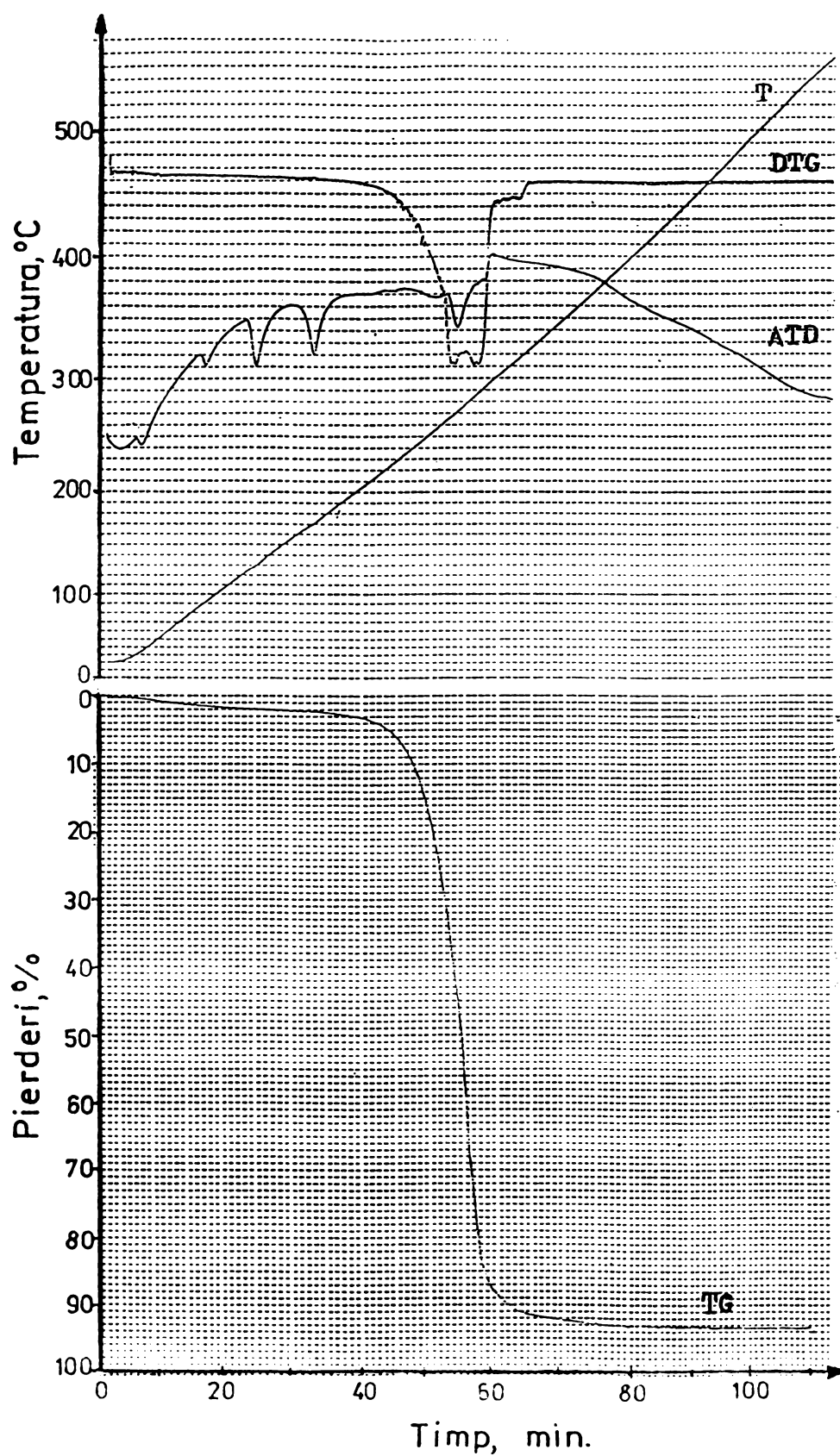


Figura 41. Curbele T, TG, ATD și DTG pentru azotatul de amoniu cu conținut de 10% Z-Zn.

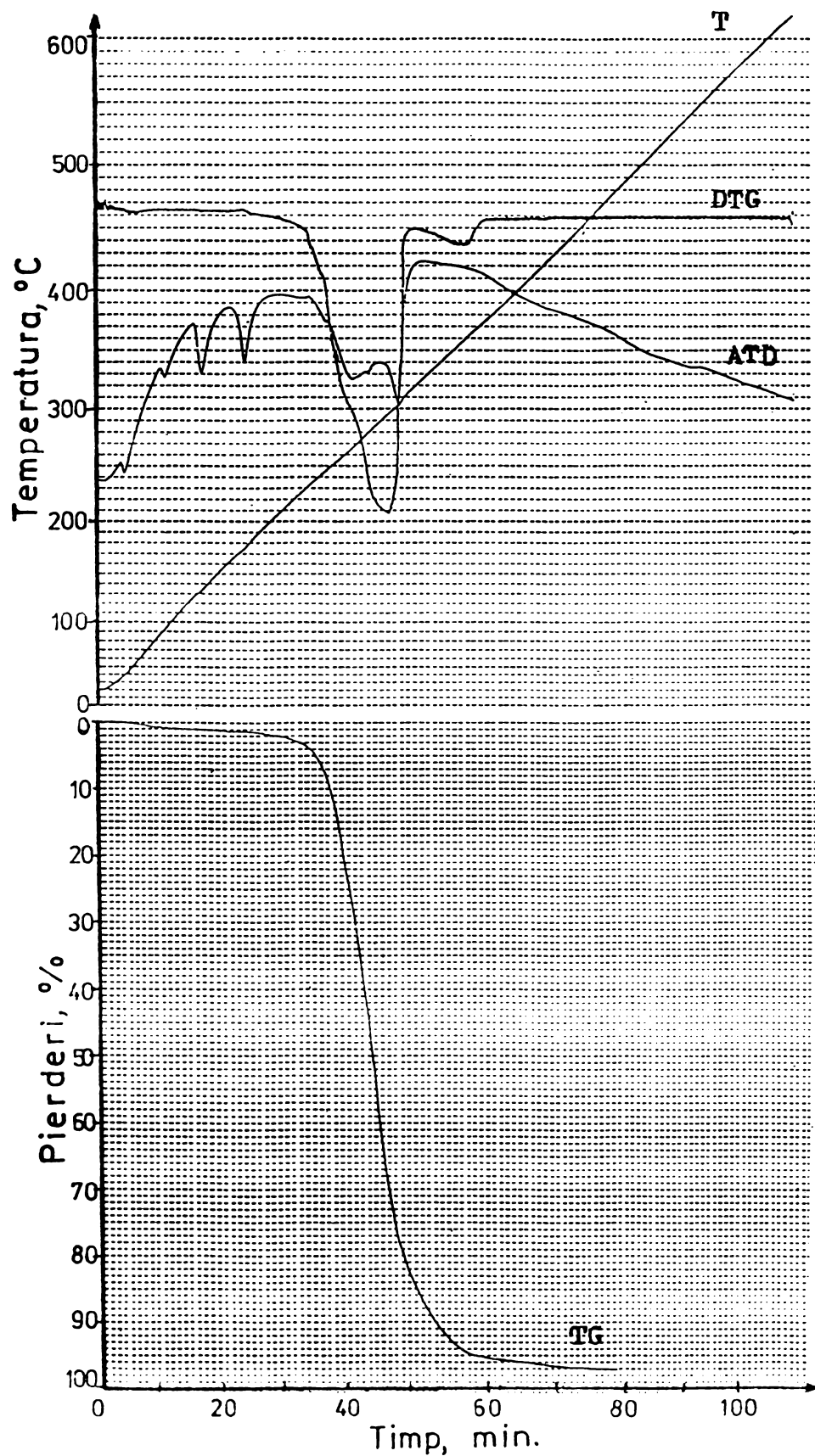


Figura 42. Curbele T, TG, ATD și DTG pentru azotatul de amoniu cu conținut de 6% Z-Mn.

Din interpretarea acestora, s-au obținut valorile temperaturilor de transformare politermă (tabelul 64).

Tabelul 64 .Temperatura de transformare a formelor polimorfe a azotatului de amoniu.

Nr. crt.	Produsul	Temperatura					Incep. de descom.
		IV- III	III- II	III- I	II-Topitură		
1	NH_4NO_3	40	85	125	169	190	
2	$\text{NH}_4\text{NO}_3+2\%$ Z-Zn	39	90	130	170	220	
3	$\text{NH}_4\text{NO}_3+4\%$ Z-Zn	40	90	130	170	210	
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3+6\%$ Z-Zn	40	92	130	170	220	
5	$\text{NH}_4\text{NO}_3+8\%$ Z-Zn	38	90	130	170	220	
6	$\text{NH}_4\text{NO}_3+10\%$ Z-Zn	40	90	130	170	220	
7	$\text{NH}_4\text{NO}_3+2\%$ Z-Mn	38	90	132	173	200	
8	$\text{NH}_4\text{NO}_3+4\%$ Z-Mn	38	90	130	170	200	
9	$\text{NH}_4\text{NO}_3+6\%$ Z-Mn	39	90	130	172	200	
10	$\text{NH}_4\text{NO}_3+8\%$ Z-Mn	38	90	130	172	200	
11	$\text{NH}_4\text{NO}_3+10\%$ Z-Mn	40	90	130	170	200	

Observație: Formele cristaline ale azotatului de amoniu [51]: I-cubică; II-tetragonală; III-rombică; IV-rombică bipiramidală.

Efectul termic (tabelul 64) ce apare la temperatura de aproximativ 40°C corespunde transformării formei cristaline (IV) rombică bipiramidală a azotatului de amoniu, în forma cristalină rombică (III). Efectul termic corespunzător temperaturii de aproximativ 90°C, corespunde transformării formei cristaline rombice (III) în forma cristalină tetragonală (II). Efectul termic corespunzător temperaturii de circa 130°C corespunde temperaturii de transformare a formei cristaline tetragonale (II) în forma cristalină cubică (I). Efectul termic aferent temperaturii de circa 170°C corespunde trecerii formei cubice (I) în topitură.

Din aceste date rezultă că introducerea zeolitului practic nu modifică temperaturile de transformare politermă a azotatului de amoniu.

Înglobarea zeolitului în azotatul de amoniu determină o îmbunătățire a stabilității termice a produselor obținute (tabelul 64). Astfel în cazul introducerii zeolitului cu zinc, produsele devin stabile din punct de vedere termic până la temperatura de 220°C, respectiv aproximativ 200°C, în cazul zeolitului cu mangan.

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată de asemenea că înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu, nu este însoțită de procese chimice care să înrăutățească

calitatea azotatului de amoniu ca îngrășământ.

5. Studii asupra higroscopicității și a capacității de aglomerare.

a. Studii asupra higroscopicității [163, 165]

Pentru studiul higroscopicității azotatului de amoniu cu microelemente s-a utilizat metoda prezentată în literatura de specialitate [61].

Dinamica absorbției apei este caracterizată de relația:

$$\dot{Q} = K(h_a - h) \quad (53)$$

în care:

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

h_a - umiditatea relativă a aerului;

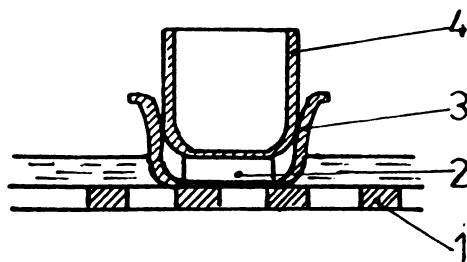
h - punctul higroscopic al substanței studiate;

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

Deoarece constanta de viteză depinde de o serie de factori greu de evaluat teoretic, viteza de absorbție măsurată este numai aparent proporțională cu suprafața specifică și forța 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 H_2SO_4 , de concentrație cunoscută.

Presiunea de saturație a apei deasupra soluțiilor de H_2SO_4 este mai mică decât deasupra apei. Din această cauză, aerul ce se află deasupra H_2SO_4 în exicatorul închis, are o umiditate relativă sub 100%. Practic, pentru determinarea punctului higroscopic sunt necesare două exicatoare de aceeași mărime. Concentrația soluțiilor de H_2SO_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 valoare a punctului higroscopic al substanței studiate. În fiecare exicator se introduc câte două fiole identice ce conțin substanța studiată, reprezentând probe paralele.



1-placă perforată
2-placă de Pb
3,4-fiole

Figura 43. Schema dispozitivului pentru determinarea punctului higroscopic.

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. Exicatoarele închise se introduc timp de 3 ore într-un termostat cu aer, pentru încălzire la $25^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$.

Substanța studiată cu dimensiuni cuprinse între 1-3 mm, se introduce în patru fiole uscate, prevăzute cu capace.

După cântărire la balanța analitică se iau capacele și fiolele se introduc rapid în exicator. Exicatoarele se lasă în termostat timp de 3 ore. După expirarea timpului, fiolele se scot repede, se pun capacele și se cântăresc. Cantitatea de apă absorbită reprezintă diferența între masa finală și masa inițială a fiolei.

Valoarea 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, g;

τ -timpul de staționare a probei, min;

S -suprafața secțiunii fiolei, cm^2 .

Diferența între rezultatele a două probe paralele nu trebuie să depășească 7%.

Din valorile medii Q_I și Q_{II} corespunzătoare umidităților $h_{a_I} = 70\%$ și $h_{a_{II}} = 81\%$ din cele două exicatoare se calculează

punctul higroscopic h :

$$h = \frac{Q_{II} \cdot h_{aI} - Q_I \cdot h_{aII}}{Q_{II} - Q_I} \quad (55)$$

unde: Q_I - reprezintă valoarea medie a probelor paralele Q_{I_1} și

Q_{II_2} din exicatorul I;

Q_{II} - reprezintă valoarea medie a probelor paralele Q_{II_1} și

Q_{II_2} din exicatorul II.

Datele experimentale și de calcul sunt redată în tabelul 65.

Tabelul 65. Datele experimentale privind punctul higroscopic.

Nr. crt.	Produsul	Q_{I-1}	Q_{I_2}	Q_I	Q_{II_1}	Q_{II_2}	Q_{II}	Punctul higroscopic (%)
1	NH_4NO_3	0,79458	0,73006	0,76232	1,78861	1,84861	1,81861	62,70
2	$NH_4NO_3+2\% Z-Zn$	0,93789	0,90823	0,92306	1,89331	1,91818	1,90574	60,34
3	$NH_4NO_3+4\% Z-Zn$	0,83032	0,75474	0,79253	1,80601	1,86146	1,83374	62,27
4	$NH_4NO_3+6\% Z-Zn$	0,8535	0,8980	0,87575	1,8587	1,93261	1,89565	61,21
5	$NH_4NO_3+8\% Z-Zn$	0,8837	0,9235	0,9036	1,8589	1,9356	1,89725	60,67
6	$NH_4NO_3+10\% Z-Zn$	0,8871	0,96656	0,92683	1,7702	1,84420	1,8072	59,11
7	$NH_4NO_3+2\% Z-Mn$	0,88754	0,88375	0,88564	1,76433	1,77707	1,7707	59,68
8	$NH_4NO_3+4\% Z-Mn$	0,91312	0,83774	0,87543	1,83699	1,83121	1,83410	60,63
9	$NH_4NO_3+6\% Z-Mn$	0,87898	0,87494	0,87696	1,89808	1,93655	1,91732	61,38
10	$NH_4NO_3+8\% Z-Mn$	0,88535	0,84086	0,86310	1,85509	1,92014	1,88762	61,39
11	$NH_4NO_3+10\% Z-Mn$	0,9529	0,92516	0,93902	1,85492	1,9477	1,90131	59,95

Din aceste date rezultă că în limita erorilor experimentale, înglobarea zeolitului cu conținut de zinc sau mangan în azotatul de amoniu, influențează neesențial practic punctul higroscopic al îngrășămintelor obținute, comparativ cu punctul higroscopic al azotatului de amoniu pur. Scăderea mică a punctului higroscopic față de cel al azotatului de amoniu se datorează, probabil capacității de adsorbție a umidității, de către zeolitul aflat în probă. Acest lucru împiedică formarea unei cantități mai mari de soluție saturată la suprafața particulelor de azotat de amoniu, ceea ce determină micșorarea higroscopicității, respectiv a capacității de aglomerare a produselor obținute.

b. Studii asupra capacității de aglomerare. [164, 165]

Pentru studiul capacității de aglomerare s-a folosit metoda existentă în literatura [61].

Pentru obținerea brichetelor din produsele sintetizate în laborator, cca 2,5 g probă, cu fracția granulometrică cuprinsă între 1-3 mm, s-au introdus într-o matriță de formă cilindrică cu diametru de 20 mm și înălțimea de 50 mm. Materialul a fost comprimat sub o presiune de $1,53 \cdot 10^5$ Pa, timp de 8 ore, la temperatura de 42°C.

Brichetele au fost răcite lent, în absența umidității atmosferice, apoi au fost extrase cu precauție din dispozitivul de presare, așa încât să nu se producă deformări sau tensionări în timpul manipulării. Pentru determinarea capacității de aglomerare a fost măsurată rezistența la sfărâmare a brichetelor, utilizându-se o mașină universală de tracțiune 5000N, tip RM 101.

Capacitatea de aglomerare s-a determinat cu relația:

$$x = \frac{p}{S} \quad (56)$$

unde:

p - reprezintă rezistența la comprimare a brichetelor, N;

S - suprafața secțiunii probei, m²;

x - capacitatea de aglomerare, Pa.

În cercetările experimentale s-a studiat influența conținutului de zeolit (Z-Zn, Z-Mn) și a presiunii asupra capacității de aglomerare.

-Conținutul de zeolit

Datele experimentale privind influența conținutului de zeolit asupra capacității de aglomerare sunt redată în tabelul 66.

Tabelul 66. Valorile forței de sfărâmare și ale capacității de aglomerare (presiunea de comprimare: $1,53 \cdot 10^5$ Pa).

Nr. crt.	Produsul	Rezistența la sfărâmare ; [N]	Capacitatea de aglomerare; [10^{-5} Pa]
1	NH ₄ NO ₃	301	9,6
2	NH ₄ NO ₃ +2% Z-Zn	283	9,02
3	NH ₄ NO ₃ +4% Z-Zn	241	7,65
4	NH ₄ NO ₃ +6% Z-Zn	214	6,77
5	NH ₄ NO ₃ +8% Z-Zn	178	5,69
6	NH ₄ NO ₃ +10% Z-Zn	139	4,41
7	NH ₄ NO ₃ +2% Z-Mn	280	9,31
8	NH ₄ NO ₃ +4% Z-Mn	250	7,95
9	NH ₄ NO ₃ +6% Z-Mn	209	6,67
10	NH ₄ NO ₃ +8% Z-Mn	176	5,59
11	NH ₄ NO ₃ +10% Z-Mn	148	4,71

Conform datelor din tabelul 66 rezultă că înglobarea zeolitului în azotatul de amoniu determină scăderea capacității de aglomerare. Scăderea capacității de aglomerare este cu atât mai accentuată cu cât conținutul de zeolit în probă este mai mare. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu concluziile reieșite din studiile cu privire la punctul higroscopic. Conform acestora, capacitatea de adsorbție a umidității, caracteristică zeolitului împiedică formarea soluției saturate la suprafața particulelor, ceea ce determină micșorarea higroscopicității, respectiv a capacității de aglomerare.

- Presiunea de comprimare

Tabelul 67. Valorile capacității de aglomerare, la diferite valori ale presiunii de comprimare.

Produsul	Presiunea de comprimare [10^{-5} Pa]	Capacitatea de aglom. [10^{-5} Pa]
NH ₄ NO ₃ +10% Z-Zn	0,87	3,5
	1,53	4,4
	2,40	5,3
NH ₄ NO ₃ +10% Z-Mn	0,87	3,8
	1,53	4,7
	2,40	5,4

Din datele experimentale se constată o creștere a capacității de aglomerare cu mărirea presiunii exercitate asupra probelor. Creșterea presiunii determină creșterea suprafeței de contact dintre granule, având ca efect obținerea unor aglomerate cu rezistență mai mare.

6. Concluzii

Prezența celor două faze, NH₄NO₃ și zeolit în îngrășămintele obținute, indică că înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu constituie un proces fizic.

Înglobarea zeolitului cu conținut de Zn²⁺ respectiv de Mn²⁺ în azotatul de amoniu, nu modifică structura cristalină și chimică a acestuia.

Incorporarea zeolitului în azotatul de amoniu nu influențează semnificativ temperatura de transformare politermă a azotatului de amoniu.

Introducerea zeolitului în topitura de azotat de amoniu determină îmbunătățirea stabilității termice a produselor obținute.

Valorile punctului higroscopic (la 25°C) obținute pentru produsele studiate nu diferă esențial de punctul higroscopic al azotatului de amoniu pur. Se constată o ușoară scădere a punctu-

lui higroscopic, datorită capacității de adsorbție a umidității de către zeolitul din probă. Acest lucru împiedică formarea soluției saturate la suprafața granulelor de îngrășământ ceea ce determină micșorarea higroscopicității.

Capacitatea de aglomerare scade odată cu creșterea conținutului de zeolit epuizat înglobat în îngrășământ.

Zeolitul epuizat cu conținut de Zn^{2+} sau de Mn^{2+} poate fi utilizat în procesul de fabricare a azotatului de amoniu cu microelementele zinc sau mangan și determină îmbunătățirea proprietăților agrochimice ale acestuia. Pe de altă parte, prezența zeolitului ca atare asigură o asimilare mai eficientă a ionilor de K^+ și NH_4^+ din sol de către plante pe întreaga perioadă de vegetație.

CAPITOLUL V

PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale obținute, se propune procesul tehnologic (figura 44) de epurare a apelor reziduale cu conținut de cationi cu ajutorul zeolitului natural indigen și utilizarea zeolitului epuizat în procesul tehnologic de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente, produs de calitate superioară.

Zeolitul natural se supune procesului de activare chimică în prima etapă, cu o soluție de HCl 2M, iar în a II-a etapă cu o soluție de NaOH 1M și de NaCl 1M.

Zeolitul activat este apoi utilizat în procesul de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de cationi (Zn^{2+} , Mn^{2+} etc.).

Suspensia de zeolit în apă, după epuizarea acestuia, este supusă procesului de decantare. Apele se recirculă în procesele tehnologice sau pot fi deversate în emisar.

Zeolitul epuizat decantat, se supune unui proces suplimentar de eliminare a apei prin filtrare. Filtratul se recirculă în proces sau se deversează, iar zeolitul epuizat, după filtrare se supune procesului de uscare.

Zeolitul epuizat uscat se amestecă într-o proporție bine definită cu topitura de azotat de amoniu, după care se granulează.

Azotatul de amoniu cu microelemente granulat se supune sortării. Frațiunea 1-4 mm, după răcire sub $32^{\circ}C$, constituie produsul finit. Frațiunea mai mare de 4 mm după măcinare se recirculă la sortare, iar frațiunea sub 1 mm se recirculă la granulare.

Acest proces tehnologic asigură epurarea avansată a apelor reziduale cu conținut de cationi și în același timp, valorificarea zeolitului epuizat în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente, de calitate superioară. El se încadrează în categoria proceselor tehnologice nepoluante și asigură o protecție corespunzătoare a mediului.

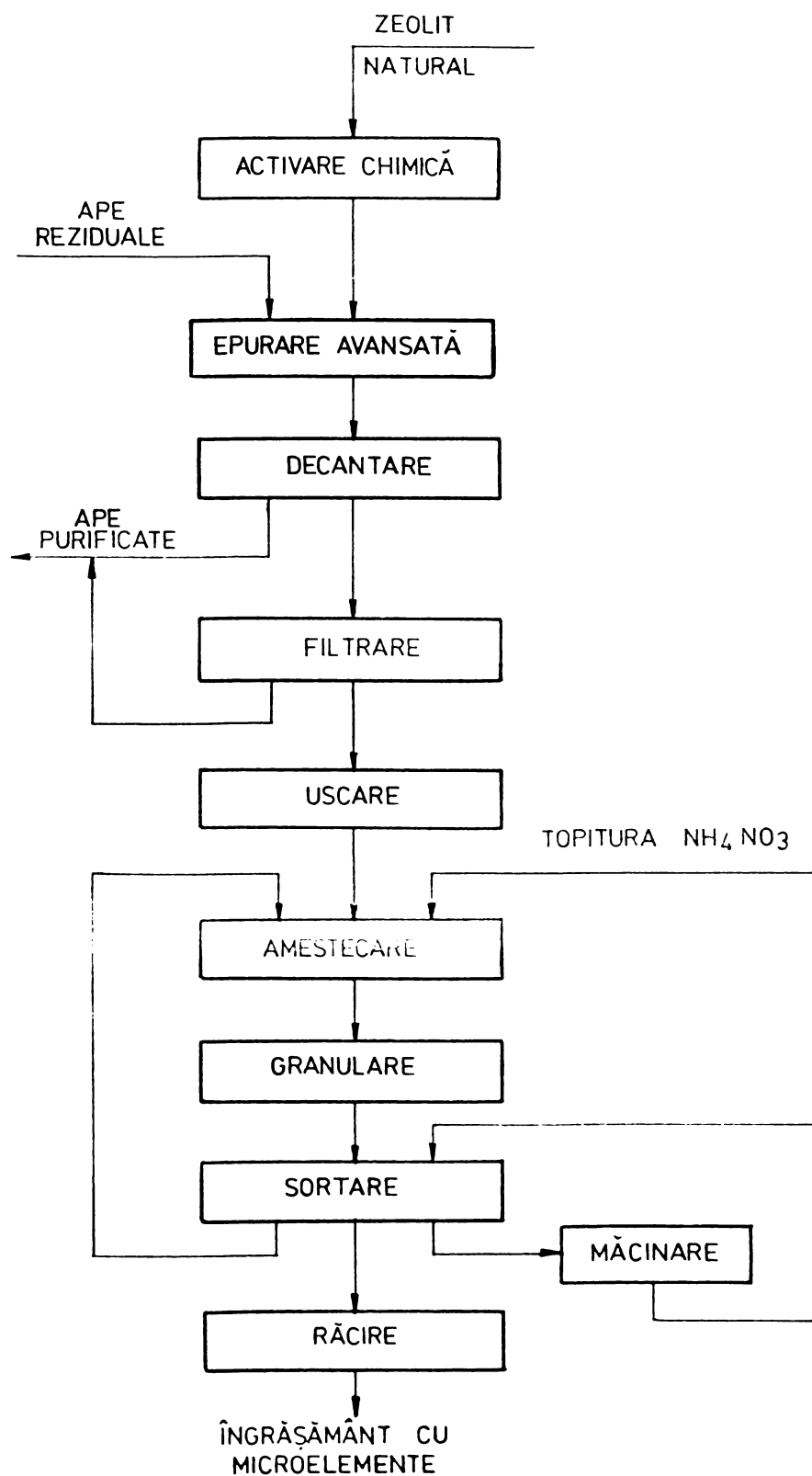


FIGURA 44 . Fluxul tehnologic al procesului de epurare a apelor reziduale și de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente .

CAPITOLUL VI

CONCLUZII

Cercetările întreprinse în cadrul acestei teze au avut ca punct de pornire interesul manifestat în prezent pentru elaborarea de tehnologii nepoluante, care au ca obiective, pe de o parte protecția mediului în scopul păstrării echilibrului ecologic, iar pe de altă parte valorificarea deșeurilor rezultate, în procesul de obținere a unor produși utili, de calitate superioară.

În numeroase procese industriale, rezultă ape reziduale impurificate cu cationi (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , etc.). Ionii metalelor grele au o acțiune toxică asupra organismelor acvatice și de inhibare a proceselor de autoepurare a apelor, iar ionul amoniu determină fenomenul de "înflorire a apelor". Evitarea efectelor negative ale acestor cationi necesită epurarea avansată a apelor reziduale.

În acest sens, s-a impus ca proces tehnologic specific schimbul ionic. Ținând seama de faptul că țara noastră este bogată în zăcăminte de zeoliți naturali și de posibilitatea utilizării acestora pentru eliminarea cationilor din ape prin procese de schimb ionic, ne-am propus efectuarea unor studii ce au vizat utilizarea și valorificarea zeolitului clinoptilolitic indigen.

Cercetările experimentale întreprinse au urmărit două direcții.

Primul aspect a vizat caracterizarea zeolitului clinoptilolitic provenit din zona Mirșid și creșterea capacității de schimb ionic a acestuia prin activare chimică, în vederea utilizării lui în procesele de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut de cationi (NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}).

În condițiile în care problemele de ordin energetic și ecologic cu care se confruntă industria îngrășămintelor minerale impun necesitatea creșterii eficienței economice a produselor fabricate, cea de-a doua direcție de cercetare s-a axat pe valorificarea zeolitului saturat rezultat în procesul epurării apelor reziduale, în procesul de obținere a îngrășămintelor cu microelemente, caracterizate prin proprietăți agrochimice superioare.

Teza este structurată pe două părți. Prima parte cuprinde materialul documentar al problematicii abordate. Capitolul I relevă principalele aspecte legate de proprietățile zeoliților naturali, de posibilitățile de activare și regenerare a acestora. De asemenea, este caracterizat clinoptilolitul din punct de vedere structural și al capacității de schimb ionic și de adsorbție și este dezvoltată teoria schimbului ionic pe zeoliți. În finalul capitolului, sunt redată principalele utilizări ale

zeolitelor naturali.

Capitolul II este consacrat îngrășămintelor de bază cu microelemente și cuprinde aspecte legate de posibilitățile de obținere a îngrășămintelor cu microelemente, cât și tipurile de îngrășămintă de bază cu microelemente.

Partea a II-a a tezei cuprinde cercetările experimentale întreprinse.

Capitolul III, consacrat studiilor asupra zeolitului clinoptilolitic indigen, cuprinde metodele de activare chimică testate și date care evidențiază influența acestora asupra capacității de schimb ionic. Rezultatele obținute sunt corelate cu concluziile desprinse din analiza röntgeno-structurală și prin spectroscopie în IR a probelor de zeolit activate.

În continuare sunt redată studiile termodinamice și cinetice cu privire la procesul de schimb al cationilor NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Mn^{2+} pe zeolitul clinoptilolitic activat prin tratamentul combinat.

Capitolul IV al tezei cuprinde studii asupra procesului de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele zinc și mangan. Se efectuează o amplă caracterizare a produselor obținute, constând din studii röntgeno-structurale, studii de analiză termogravimetrică și termodiferențială, precum și studii asupra higroscopicității și a capacității de aglomerare.

Pe baza rezultatelor obținute, în capitolul V se propune procesul tehnologic de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente, care valorifică zeolitul clinoptilolitic indigen.

Capitolul VI cuprinde concluziile desprinse în urma cercetărilor experimentale efectuate.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 11 lucrări publicate (7 lucrări publicate și 4 lucrări în curs de publicare) și lucrări ce au fost comunicate la conferințe și simpozioane naționale.

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

1. Studiul röntgenografic efectuat asupra zeolitului natural utilizat în cercetări a permis identificarea clinoptilolitolului ca fază majoritară, alături de care s-au identificat albitul și α -cuartul.

2. În vederea creșterii capacității de schimb a clinoptilolitolului, au fost testate diferite metode de activare chimică. Rezultatele cele mai bune s-au obținut prin aplicarea tratamentului combinat de activare (acido-alkalin).

3. Studiile röntgenografice și prin spectroscopie în IR asupra zeolitului activat, au arătat că tratamentele chimice aplicate nu duc la modificări structurale majore.

4. Pentru probele de zeolit activate alcalin și combinat, s-a constatat o creștere a gradului de cristalinitate a rețelei,

ilustrat de creșterea intensității liniilor din spectrele de raze X precum și prin creșterea intensității relative a maximelor, evidențiate prin spectroscopie în IR și explicată prin reducerea fazei amorfe din materialul inițial.

Aceasta explică valoarea sensibil ridicată a capacității de schimb ionic obținută în cazul probelor de zeolit activate alcalin și mai ales combinat.

5. Pentru caracterizarea procesului de schimb al cationilor NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} pe zeolitul clinoptilolitic activat prin tratamentul combinat, s-a efectuat un amplu studiu termodinamic și cinetic, care a permis determinarea, mărimilor corespunzătoare.

6. Izotermele de schimb obținute pentru procesul $\text{Na} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, indică selectivitatea deosebită a clinoptilolitului pentru ionul NH_4^+ , evidențiată și de valoarea ridicată a factorului de separare: NH_4^+

$$\alpha_{\text{Na}^+} = 3,55 \text{ pentru } \text{NH}_4^+_{\text{S}} = 0,5 \text{ la temperatura de } 25^\circ\text{C}.$$

7. Izotermele de schimb obținute pentru cationii Cu^{2+} și Zn^{2+} sunt similare ca aspect și indică preferința zeolitului pentru cei doi cationi, cât și imposibilitatea atingerii gradului maxim de schimb datorită efectului de "sită ionică". Valorile factorului de separare :

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Cu}^{2+}} = 0,54 \text{ pentru } \text{Cu}^{2+}_{\text{S}} = 0,5 \text{ și respectiv } \alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Zn}^{2+}} = 0,41$$

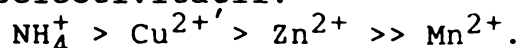
pentru $\text{Zn}^{2+}_{\text{S}} = 0,5$ la 25°C , indică o selectivitate mai mare pentru ionul Cu^{2+} comparativ cu ionul Zn^{2+} .

8. Pentru ionul Mn^{2+} s-au obținut izoterme de tip sigmoidal, indicând dependența selectivității de gradul de schimb. Valoarea factorului de separare:

$$\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{Mn}^{2+}} = 0,15 \text{ pentru } \text{Mn}^{2+}_{\text{S}} = 0,5 \text{ la } 25^\circ\text{C}, \text{ este}$$

mult inferioară valorilor obținute pentru ceilalți cationi bivalenti studiați,

9. Valorile factorului de separare conturează următoarea ordine a selectivității:



10. Datele asupra energiei libere standard ce caracterizează procesul de schimb $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ pe clinoptilolitul natural, indică afinitatea acestuia pentru ionul NH_4^+ , schimbul ionic fiind spontan. Explicarea afinității deosebite pentru ionul NH_4^+ rezidă în structura rețelei zeolitice. Clinoptilolitul este un zeolit silicios, caracterizat printr-un câmp electrostatic al rețelei slab. Ca atare, contribuția atracției electrostatice la energia schimbului este redusă. Pentru schimbul ionic pe zeoliții de

acest tip prevalează energia de hidratare a ionilor, fiind preferați ionii cu raze mari și mai puțin hidratați. Ionul NH_4^+ se caracterizează printr-o rază mare (1,43 Å) și entalpie liberă de hidratare joasă (-309 KJ/g) [40].

11. Afinitatea clinoptilolitului pentru cationii bivalenți, exprimată prin valorile pozitive ale entalpiei libere standard, este mai redusă. Cationii bivalenți se caracterizează prin raze ionice mai mici ca ale ionului NH_4^+ , dar au entalpii de hidratare mai mari. Valorile entalpiilor libere de hidratare: -2084 KJ/g pentru ionul Cu^{2+} și -2026 KJ/g pentru ionul Zn^{2+} [40], explică tendința de hidratare și justifică afinitatea mai mică a clinoptilolitului pentru cei doi cationi. În plus, razele ionilor hidrați (4,19 Å pentru Cu^{2+} și 4,30 Å pentru Zn^{2+} [40]), comparabile cu mărimea canalelor de acces în rețeaua clinoptilolitului explică deosebirea de afinitate ale clinoptilolitului pentru cationii Cu^{2+} și Zn^{2+} , comparativ cu ionul NH_4^+ .

12. Deși ionii Zn^{2+} și Mn^{2+} nehidratați au raze apropiate (0,74 Å după Pauling și 0,83 Å după Ahrens pentru Zn^{2+} , respectiv 0,80 Å pentru Mn^{2+}), comportarea celor doi ioni în procesul de schimb diferă, probabil datorită tendinței diferite de hidratare. Ionul Mn^{2+} provine de la un metal tranzitional ai cărui orbitali d de pe nivelul 3 sunt semiocupați cu e^- , ceea ce explică marea sa capacitate de complexare cu dipolii apei. Ionul Zn^{2+} derivă de la un metal tranzitional în care orbitalii d de pe nivelul 3 sunt complet ocupați cu e^- , având așadar capacitate de hidratare mai mică ca a ionului Mn^{2+} și probabil rază ionică hidratată mai mică. Aceste considerente explică gradul de schimb mic realizat în cazul ionului Mn^{2+} .

13. Spre deosebire de schimbul $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$, pentru cationii bivalenți s-a constatat influența favorabilă a temperaturii asupra proceselor de schimb.

14. Studiile cinetice întreprinse au adus informații cu privire la mărimile ce caracterizează procesele din acest punct de vedere: energie de activare și valori ale coeficientului aparent de difuzie. Valorile cele mai ridicate ale coeficientului aparent de difuzie și valoarea cea mai mică a energiei de activare s-au obținut pentru ionul NH_4^+ și concordă cu mărimea razei ionice și cu valoarea entalpiei libere de hidratare.

15. Utilizarea zeoliților cu conținut de ioni metalici în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelemente, prin înglobare în topitura de NH_4NO_3 înainte de granulare, constituie o noutate pentru industria îngrășămintelor cu micro-

înglobarea zeolitului în diferite proporții în componența azotatului de amoniu prezintă următoarele avantaje:

- asigură conținutul de microelemente în îngrășământul de bază;

-produsele obținute se caracterizează prin proprietăți agrochimice superioare;

-datorită capacității de schimb ionic, zeolitul este capabil să preia cationii K^+ și NH_4^+ din sol, împiedicând levigarea acestora. Principalele contribuții rezultate din cercetările efectuate pe această temă sunt:

16.S-a obținut azotat de amoniu cu conținut de 2÷10% zeolit cu Zn^{2+} , respectiv cu Mn^{2+} , ceea ce corespunde la $(2,7÷13,6) \cdot 10^{-2}\%$ Zn^{2+} , respectiv $(1,9÷9,4) \cdot 10^{-2}\%$ Mn^{2+} .

17.Studiile röntgenografice efectuate asupra produselor obținute, au pus în evidență două faze: azotat de amoniu și zeolit. Înglobarea zeolitului în topitura de azotat de amoniu constituie un proces fizic, ce nu afectează structura cristalină a azotatului de amoniu.

18.Analiza termică a arătat că înglobarea zeolitului cu microelemente în azotatul de amoniu, determină o îmbunătățire a stabilității termice a produselor obținute. Temperatura de descompunere a azotatului de amoniu crește cu 20-40°C, în funcție de conținutul de zeolit din produs.

19.Studiile efectuate asupra higroscopicității și capacității de aglomerare au arătat că înglobarea zeolitului cu microelemente în azotatul de amoniu determină o îmbunătățire a proprietăților higroscopice. Azotatul de amoniu cu microelemente prezintă o ușoară diminuare a punctului higroscopic față de azotatul de amoniu pur, datorită capacității de adsorbție a umidității, de către zeolitul înglobat, ceea ce determină micșorarea higroscopicității.

20.Studiile efectuate asupra capacității de aglomerare au arătat că aceasta se micșorează o dată cu creșterea conținutului de zeolit în îngrășământ.

21.Zeolitul cu conținut de Zn^{2+} sau de Mn^{2+} poate fi utilizat în procesul de obținere a azotatului de amoniu cu microelementele Zn^{2+} sau Mn^{2+} și determină îmbunătățirea proprietăților agrochimice ale acestuia. Pe de altă parte, prezența zeolitului ca atare asigură o asimilare mai eficientă a ionilor K^+ și NH_4^+ din sol, de către plante, pe întreaga perioadă de vegetație.

22.Pe baza rezultatelor obținute, s-a propus un proces tehnologic care cuprinde: activarea chimică a zeolitului natural, epurarea avansată a apelor reziduale cu conținut de cationi și utilizarea zeolitului epuizat la obținerea azotatului de amoniu cu conținut de microelemente, de calitate superioară.

BIBLIOGRAFIE

1. Negulescu M., *Epurarea apelor uzate industriale*, vol I, Ed. Tehnică, București, 1989.
2. Negulescu M., *Epurarea apelor uzate industriale*, vol II, Ed. Tehnică, București, 1989.
3. Barthomeuf D., *La Recherche*, 114, 909, 1980.
4. Colella C., Aiello R., Sersale R., *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, 12, 439, 1973.
5. Bărbat A., Marton A., *Tufurile vulcanice zeolitice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1989.
6. Carrondo M.J.T., Perry R., Lester J.N., *Journal WPCF*, 3, 344, 1981.
7. Smith J.V., *Zeolites*, 4, 309, 1984.
8. Liebau F., *Zeolites*, 3, 191, 1983.
9. Moscou L., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1991.
10. Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.
11. Cruceanu M., Popovici E., Bălbă N., Naum N., Vlădescu L., Russu R., Vasile A., *Site moleculare zeolitice*, Ed. Stiintifică și Enciclopedică, București, 1986.
12. Mortier W.J., Van den Bossche E., Uytterhoeven J.B., *Zeolites*, 4, 41, 1984.
13. Sherman D.J., *The Nato Advanced Study Institute On Zeolites; Science And Technology*, Alcabideche, Portugal, May, 1-2, 1983.
14. Ryke D., Pechar F., *Zeolites*, 5, 389, 1985.
15. Barrer R.M., *J. Chem. Soc.*, 2342, 1950.
16. Barrer R.M., Davies J.A., Rees L.V.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2599, 1969.
17. Barrer R.M., Klinowschi J., *J. Chem. Soc., Far. Trans. I*, 68, 1956, 1972.
18. Sherry H.S., *Ion Exchange*, Ed. Marinsky, Chapt., 3, 2, 89, 1969.
19. Ames L.L. Jr., *Amer. Mineral.*, 46, 1120, 1961.
20. Barrer R.M., Papadopoulos R., Rees L.V.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2047, 1967.
21. Filizova L., *Izv. Geol. Inst., Bulg., Akad. Nauk, Ser. Rudni Nerudni Polezni Izkopalmi*, 23, 311, 1974.
22. Ames L.L. Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 885, 1965.
23. Howery D.G., Thomas H.C., *J. Phys. Chem.*, 69, 531, 1965.
24. Sommens M.J., "Seyfarth M., In" *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Ed. L.B. Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press, New York, 517-526, 1978.
25. Fujimori K., Moriya Y., *Asahi Garash Kogyo Giutsu Shorekai Kenkyu Hokoku*, 23, 243, 1973.

26. Ames L.L. Jr., *Amer. Mineral.*, 45, 689, 1960.
27. Chelischev N.F., Martynova N.S., Fakina L.K., Berenshtein B.G., *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 217, 1140, 1974.
28. Hawkins D.B., *Mat. Res. Bull.*, 2, 1021, 1967.
29. Ames L.L. Jr., *Amer. Mineral.*, 49, 127, 1964.
30. Wolf F., Furtig H., Knoll H., *Chem. Techn.*, 23, 273, 1971.
31. Barrer R.M., Townsend R.P., *J. Chem. Soc., Far. Trans I*, 72, 661, 1976.
32. Barres R.M., Munday B.M., *J. Chem. Soc.*, 2904, 1971.
33. Ames L.L. Jr. *Can Mineral*, 8, 582, 1966.
34. Klieve J.R., Semmens M.J., *Water Research*, 14, 161, 1980.
35. Roman I., *Zeoliții în tehnologia modernă*, Simpozion, Iași, 477, 1983.
36. Murphy C.B., Hrycyk O., Gleason W.T., *Conferința Internațională "Ocurența, Proprietățile și utilizările zeoliților naturali"*, Tucson, Arizona, 471-478, 1976.
37. Mercer B.W., Ames L., *Conferința internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali"*, Tucson, Arizona, 451, 1976.
38. Townsend R.P., *Introduction to zeolite Science and practice*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 359, 1991.
39. Quanchang Z., Cheng H., Bozhi G., Weiling L., *Kexue Tongbao* 6, 639, 1982.
40. Renaud C., Le Cloirec P., Blanchard G., Martin G., *T.S.M.-L'eau*, 6, 259, 1980.
41. Loizidou M., Townsend R.P., *Zeolites*, 7, 153, 1987.
42. Semmens M.J., Seyfarth M., *Conferința internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali"*, Tucson, Arizona, 517, 1976.
43. Hlavay J., Vigh G., Olaszi V., Inczedy J., *Zeolites*, 3, 188, 1983.
44. Coheci V., Burtică G., Mititelu E., - *Simp.*, " *Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelor în RSR*, 2, 97, 1984.
45. Coheci V., Burtică G., Cîndea M., - *Simp.*, " *Probleme actuale ale prot. trat. și ep. apelor în RSR*, 4, 261, 1984.
46. Ciambelli P., Corbo P., Porcelli C., Rimoli A., *Zeolites*, 5, 184, 1985.
47. Townsend R.P., Loizidou M., *Zeolites*, 4, 191, 1984.
48. Hagiwara Z., Uchida M., *Conferința internațională - Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali*, Tucson, Arizona, 463, 1976.
49. Holman W.F., Hopping W.D., *Journal WPCF*, 12, 2887, 1980.
50. Coheci V., Burtică G., Lungu E., Mășu S., Bogatu C., *Rev. Chim.*, 40. (3), 262, 1989.
51. Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *Zeolites*, 3, 259, 1983.
52. Abrudean M., Bâldea A., Axente D., *Zeolites*, 5, 211, 1985.

53. Hayhurst D.T., *Conferința Internațională "Ocurența, proprietățile și utilizările zeoliților naturali"*, Tucson, Arizona, 503, 1976.
54. Cocheci V., Martin A., Burtică G., *Brevet de invenție nr. 93473*, 1987.
55. Cocheci V., Burtică G., Mășu S., *I-a Consfătuire "Sisteme moderne de epurare a apelor și gazelor reziduale"*, ICECHIM, 2, 7, 1986.
56. Cocheci V., Burtică G., Duracu S. vol III, *Simpozion "Zeoliți în tehnologia modernă"*, Iași, 1987.
57. Iovi A., *Ingrășăminte cu microelemente*, IPT, 1982.
58. *Fertilizer International*, 259, 17, 1988.
59. *Fertilizer International*, 278, 36, 1989.
60. Filipescu L., *Proprietățile fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate*, Ministerul Industriei Chimice, 1987.
61. Pozin M.E., Rucovodstvo k., *practiceschim po tehnologii neorganiceschih vesestv*, Himia, Leningrad, 1980.
62. Lara Alen R., *Pat Span.*, nr. 527568, 16.04.1985, C.A. vol 106, 1987, nr.213064 t.
63. Burakovskii M.Ya, Deryabin A.S., Goldman V.D., Dranovskii M.A., Gorovoi G.G., Safonov I.S., Zhelnin B.I., Byalkovskii K.L., *Pat. USSR*, nr. 1242, 487, 07.07.1986, C.A., vol. 105, 1986, nr. 171337 f.
64. Fedun C.S., Strel'tsov O.A., Smirnova L.V., Krasnitskaya A.M., *Pat. USSR*, nr. 1375625, 23.02.1988, C.A. vol. 109, 1988, nr. 5742_x.
65. Vovkotrub N.F., *Khim. Techn.*, Kiev, 2, 13-15, 1988, C.A., vol. 109, 1988, nr. 72564 d.
66. Vovkotrub N.F., Shevchenko Yu.N, Ivanitskaya S.A., Bogoneaz T.I., *Khim Technool.*, Kiev, 3, 10-13, 1987, C.A., vol. 107, 1987, nr. 38654 g.
67. Vovkotrub N.F., Pakhovchishin S.U., *Khine. Technol.*, Kiev, 2, 34-37, 1988, C.A., vol. 109, 1988, nr. 22217_x.
68. Tsitsishivili G.V., Keladze K.G., Maisuradze G.V., Sharashe-nidze T.V., Kareli G.L., *Sooboshich. Akad. Nauk. Gruz.SSR* 120 (3), 537-540, 1985, C.A. vol. 104, 1986, nr. 167554 m.
69. Burriesci N., Valerite S., Zipelli C., Bart J., *Zeolites*, 4, 373, 1984, C.A. vol. 102, 1985, nr. 45020_x.
70. Wang Jize, Li Remyi, Guo Xizhong, *Pat. China*, nr. 1078225, 10.11.1993, C.A., vol 121, 1994, 8188 e.
71. Meshalkina L.K., Leonova G.B., *Khim.Prom-st.*, Moscova, 9, 538-9, 1987, C.A. vol 107, 1987, nr. 216685 C.
72. Slosiarikova H., Daneckova T., Hlavaty V., *Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae, Chim.*, 34, 13-19, 1987, C.A. vol 108, 1988, nr. 203909_z.
73. Barayi A., Bokor L., Csaszar E., Horwath L., Nemth T., Voros B., Toth I., *Pat. HU.*, nr. 41357, 28.04.1987, C.A. vol. 107,

- 1987, nr. 175082 h.
74. Chen T., Pan Y., *Pat CN*, nr. 85102658, 24.09.1986, C.A., vol 107, 1987, nr. 153562 n.
75. Nabiev M.N., Tughtaev S., *Uzb. Khim. Zh.*, 5, 42-6, 1985, C.A. vol 104, 1986, nr. 87652 b.
76. Yunusov D.Kh., Mirzeev P.M., Yunusova P.T., Dergunov Yu.L., Zinovev G.N., Obutkova E.U., *Pat USSR*, nr. 1293162, 28.02.1987, C.A. vol. 107, 1987 nr. 197007 g.
77. Taran A.I., Taran A.V., Kabanov Yu.M., *Khim. Prom.-st*, Moscow, 6, 340-2, 1987, C.A. vol 107, 1987, nr. 216680_x.
78. Zvetkov S., Dobрева Z., *Chem. Tech.*, Leipzig, 46(2), 96-100, 1994, C.A., vol 121, 1994, 133051 f.
79. Woski Tadeusz, Glinski Jan, Feodor Adam, *Prezm. Chem.*, 72(6), 236-7, 1993, C.A. vol 119, 1993, 116386_k.
80. Lyudmila P., Berezin O., Grigorij G., *Pat. USSR*, nr. 1724652, 07.04.1992, C.A. vol 118, 1993, 233019_h.
81. Gumbatov M.O., Fedyushkin B.F., Grishaev I.G., Ovchinnikova K.N., *Khim. Prom.-st*, Moscow, 12, 724-5, 1987, C.A., vol 108, 1988, nr. 93641 w.
82. Gumbatov M.O., *Azberb. Khim. Zh.*, 6, 146-50, 1985, C.A., vol.105, 1986, nr. 114280 h.
83. Alosmanov M.S., Agaev N.B., Ibragimova S.M., Dzhatarov A.P., *Khim. Prom.-st*, Moscow, 5, 275-7, C.A., vol 107, 1987, nr. 38655 h.
84. Kakurkin N.P., Petrov B.A., Kharchenko N.A., Plyshevskii Yu.S., Torocheshnikov N.S., Okhrimenko M.F., Balan Z.V., Gavrilyuk L.M., Legeze V.M., *Pat. USSR*, nr. 1281557, 07.01.1987, C.A., vol 106, 1987, nr. 195468 b.
85. Fedyuskin B.F., Ovchinnikova K.N., Novitrov A.A., Rakitina T.F., Formin A.S., Kurnushko O.V., Zubanov V.T., Velichko V.A., *Pat. USSR*, nr. 1305149, 23.04.1987, C.A., vol. 107, 1987, nr.133435 v.
86. Dzahafarov A.P., Alesmanov M.S., Karmyshov F.V., Agaev N.B., Ibragimova S.M., *Khim. Prom.-st*, Moscow 4. 214-16, 1986, C.A. vol 105, 1986, nr. 5693 z.
87. Tkachev K.V., Okhrimenko M.F., Telepneva A.E., Zhmurko I. G., Kudriavtseva N.N., Sokolova E.A., *Khim. Sel'skhoz*, 9, 33-35, 1987, C.A., vol 107, 1987, nr. 216683 a.
88. Dzyuba E., Pechkovskij V., Vorobev N., Dormeshkin O., Kudryastsev A., *Pat. USSR*, nr. 1751170, 30.07.1992, C.A., vol. 119, 1993, nr. 48585_x.
89. Alesmanov M.S., Fedyushkin B.F., Novikov A.A., Ibragimova S.M., Dzahafarov A.P., *Azerb. Khim. Zh.*, 6, 123-30, 1985, C.A., vol 105, 1986, nr. 96556 w.
90. Fedyushkin B.F., Ovchinnikova K.N., Novikov A.A., Rakitina T.F., Kurnushko O.V., Gumbatov M.O., Tretyak E.S., *Pat. USSR*, nr.1117289, 07.10.1984, C.A. vol 102, 1985, nr.5084 q.

91. Ovchinikova K.N., Arkhipkina V.D., Fedyushkin B.F., *Khim. Teknol. Kiev*, 2, 15-18, 1988, C.A. vol 109, 1988, nr. 37215 u.
92. Alosmanov M.S., Dzhafarov A.P., Ibragimova S.M., Agaev N.B., *Azerb. Khim. Zh.*, 5, 125-9, 1986, C.A., vol 108, 1988, nr. 20997 g.
93. Nabiev M.N., Tukhtaev S., *Uzb. Khim. Zh.*, 5, 42-6, 1985, C.A., vol 104, 1986, nr. 87652 b.
94. Gumbatov M.O., Agaev N.B., Sardarly R.A., Sultanov T.I., Ramazanova Z.R., Guseinov Yu.G., *Pat. USSR*, nr. 1150246, 15.04.1985, C.A., vol. 103, 1985, nr. 36730 x.
95. Iovi A., Nimarā A., Urdea V., Princz E., Martony L., Mateescu C., Frāncu N., *Rev. Chim.*, 35(1), 39, 1984.
96. Iovi A., Nimarā A., Urdea V., Haiduc C., *Bul. St. și Tehn al I.P.T.*, Seria Chimie, 33(47), 23, 1988.
97. Komarov M.P., Kuvshinnikov I.N., Timoffev V.A., Gripas A.I., *Khim. Prom.-st, Moscow*, 9, 532-4, 1988, C.A. 1988, nr. 210144 v.
98. Kochenebe Yu.I., Zhilin V.A., *Khim. Sel'sk. Khoz.*, 4, 70-71, 1986, C.A., vol 105, 1986, nr. 5695 b.
99. Kubovy O., Socha J., Uhlir Z., *Pat. Czech.*, nr. 235112, 15.02.1987, C.A., vol. 108, 1988, nr. 111261 d.
100. Iovi A., Nimarā A., Urdea V., *Bul. St. și Tehn.*, IPT, seria Chimie, 31(45), 19, 1986.
101. Iovi A., Haiduc C., Pârlea Gh., Pârlea M., Nimarā A., *Bul. St. și Tehnic*, IPT, seria Chimie, 25(39), 17, 1980.
102. Nimarā A., Iovi A., Mateescu C., Princz E., Martony L., *Rev. Chim.*, 44 (11), 738, 1993.
103. Ospanov Zh.O., Khusainov B.T., Moldabekov Gh., Shapiro L.D., *Pat. USSR*, nr. 1357406, 07.12.1987, C.A., vol. 108, 1988, nr. 149575 x.
104. Turaev Z., Khakimova V.K., *Uzb. khim. Zh.*, 2, 61-3, 1986, C.A., vol 106, 1987, nr. 17536 j.
105. Turaev Z., Khakimova V.K., Tukhtaev S., *Uzb. Khim. Zh.*, 4, 43-5, 1985, C.A. vol. 104, 1986, nr. 85657 g.
106. Turaev Z., Khakimova V.K., Tukhtaev S., *Uzb. Khim. Zh.*, 3, 84-3, 1985, C.A., vol 103, 1985, nr. 53242 g.
107. Semenova L.N., Yukobov R.Ya., Sartaev U.Sh., Kamalov K.M., Pichkhadze G.I., Kamalov Z., Ostrobrod B.G., Norkulov A.N., Radzhalov R., *Pat. UUS*, nr. 1154256, 07.05.1985, C.A., vol. 103, 1985, nr. 87123 j.
108. Suleimanova M.A., Mukhamedzhanov M.A., *Uzb. Khim. Zh.*, 1, 61-3, 1985, nr. 5552 m.
109. Uspenskii D.D., Kruglova L.Ya., Makhgeva L.V., Kalinina V.N., *Khim. Technol, Kiev*, 2, 31-4, 1988, C.A., vol. 109, 1988, nr. 37216 v.
110. Pfeifer Flora T., Selyem J., Pfeifer G., Gesztelyi Nagy A., *Pat. HU*, nr. 388886, 28.07.1986, C.A., vol. 106, 1987, nr. 175287 h.

111. Rinberg G.R., Nabiev M.N., Beglov B.M., Sadykov K.G., Saibova M.T., Starobudtsev U.S., *Pat. USSR.*, nr.12130155, 23.02.1986, C.A., vol. 105, 1986, nr. 5727 p.
112. Iovi A., Iovi C, *Revista de Chimie*, 44(7), 645-52, 1993.
113. Khakimova V.K., Tukhtaev S., Akhmetshin M., *Pat. USSR*, nr. 1736969, 30.05.1992, C.A. vol. 119, 1993, nr. 27359 m.
114. Plyshevskii S.V., Gavriilyuk N.I., Bardinov F.B., Peckovskii V.V., *Pat. USSR*, nr. 1270148, 15.11.1986, C.A., vol. 107, 1987, nr. 76880 k.
115. Troyan M., Brandova D., *Pat. Czech*, nr. 273942, 25.05.1992, C.A., vol. 118, 1993, nr. 190750 v.
116. Watanabe S., *Pat Jap.*, nr.62235283, 15.10.1987, C.A., vol 108, 1988, nr. 166575 g.
117. Chieri S.H., Christianson C.B., Lupin M.S., Peters G.E., *Fert.Res.*, 14(2), 181-91, 1987.
118. Firsova Lyudmila P., *Pat. USSR*, 1724655, 07.04.1992, C.A., vol. 118, 1993, 233020 b.
119. Firsova Lyudmila P., Melikhov Igor V., Golubev Andrey A., *Pat. USSR.*, nr. 1724654, 07.04.1992, C.A., vol. 118, 1993, nr. 233021 c.
120. Pavlii V.G., Kharitonov E.A., Zaikin A.E., Kuznetsov E.V., Bineev R.G., Gaisin I.A., Kadyrova F.G., Gusev Yu.V., *Pat. USSR*, nr. 1234390, 30.05.1986, C.A., vol 108, 1988, nr. 149559 v.
121. Fedyushkin, B.F., Ovchinnikova K.N., Grishaev I.G., Kazakova I.V., Egorov A.V., Yarmukhanietov Kh.I., Al'mukhametov I.A., Mezentsev N.T., Idel'baev R.M., *Pat. USSR*, nr. 1313843, 30.05.1987, C.A., vol. 107, 1987, nr. 133446 z.
122. Rychnova A., Rychna S., *Pat. Czech*, nr. 234714, 01.03.1987, C.A., vol. 107, 1987, nr. 216696 g.
123. Shcegrov L.N., Antraptseva N.M., Fedyushkin B.F., *Khim. Tekhnol*, Kiev, 2, 39-43, 1988, C.A., vol. 109, 1988, nr. 127958 t.
124. Lakota V., Bastl V., Vrzgula L., Bartko P., *Pat. Czech.*, nr.231033, 15.06.1986, C.A., vol.106, 1987, nr. 4216 e.
125. Krut'ko N.P., Mozheiko F.E., Vorobeva E.V., Starkova L.M., *Pat. USSR*, nr. 1255615, 07.09.1986, C.A., vol. 106, 1987, nr. 195404 x.
126. Motoba S., *Pat. Jap.*, nr. 6384428, 15.04.1988, C.A., vol. 108, 1988, nr. 229586 u.
127. Isaev Iskandu Kh., Amosov Arkadij V., Khashimov Kh., Dubotkova E., Karapetyan O., Petrovskij I., Stepanchuk V., *Pat. USSR*, nr.1742276, 4.11.1987, C.A. nr.119, 1993, 48588 a.
128. Komishi Akio, Obara Toom, Terai Ryohei, *Pat. Jap*, nr. 93139780, 08.06.1993, C.A., nr. 119, 1993, 202569 d.
129. Win Zhiguang, Ye Tounan, *Pat. China*, nr. 1078711, 24.11.1993, C.A., vol 121, 1994, nr. 8196 f.

130. Sinha Niharendu Bikas, *Pat. India*, nr. 169383, 5.10.1991, C.A., vol 120, 1994, nr. 269165 h.
131. Tanasheva Maruan R., Kazyrubetova Marash S., *Pat. USSR*, nr. 1782971, 23.12.1992, C.A., vol. 119, 1993, nr. 71763 u.
132. Marijuan de Santiago Luis, Martin Blesa, *Pat. Ger.*, nr. 4219351, 17.12.1992, C.A., vol. 118, 1993, nr. 101165 t.
133. Marijuan de Santiago Luis, Martin Blesa, *Pat. Spania*, nr. 2036949, 01.06.1993, C.A., vol. 119, 1993, nr. 249056 z.
134. Ming Douglas W, Galden D.C., *Pat. USA.*, nr. 963348, 01.06.1993, C.A., vol. 119, 1993, nr. 159277 t.
135. Zeleny F., Zelena E., Krizala J., Zmurhal Z., Zavodnik J., Danek R., *Pat. Czech*, nr. 277211, 16.12.1992, C.A., vol. 120, 1994, nr. 322202 w.
136. Bărbat A., *Rev. Chim.*, 35(1), 33, 1984.
137. Pode Rodica, Burtică Georgeta, Pode V., Iovi A., *Rev. Chim.*, 42 (10-12), 521, 1991.
138. Burtică Georgeta, Pode Rodica, Pode V., Chiriac A., *Univ. Timișoara, Seria Chimie*, 1, 1991.
139. Burtică Georgeta, Pode Rodica, Pode V., Iovi Corina, *Chem. Bull. Tech.*, Univ. Timișoara, 36(50), 173, 1991.
140. Burtică Georgeta, Pode Rodica, Golici Nicoleta, Iovi Corina, *Chem. Bull. Tech.*, Univ. Timișoara, 36(50), 181, 1991.
141. Catană G., Frunză L., Crișan D., Pode Rodica, Burtică Georgeta, *Analele Universității, Iași*, Tom f I c, 200-207, 1992.
142. Iovi A., Burtică Georgeta, Pode Rodica, *Chem. Bull. Tech.*, Univ. Timișoara 38(52), 29, 1993.
143. *ASTM cards*: a) 24-319; b) 21-131; c) 25-1349.
144. R. von Ballmos, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, Butterworth, Guildford, 50, 1984.
145. *ASTM cards*: a) 19-1184; b) 33-1161.
146. Koyama K., *Z. Kristall*, 145, 216, 1987.
147. Araya A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 589, 1981.
148. Galabova I. M., *Z. Naturforschung*, 34A, 248, 1979.
149. Barrer R.M., *Canad. J. Chem.*, 42, 1481-1487, 1964.
150. Jansen J.C., F.J. van der Gaag, H. van Bekkum, *Zeolites*, 4, 369, 1984.
151. Bogdan V., *Rev. Roum. Chim.*, 29, 647, 1984.
152. Frunză L., Pop E., Pop G., Ganea R., Bîrjega R., Milea L, Fota I., *Rev. Roum. Chim.*, 35, 1990.
153. Detrekoy E.J., Jacobs P.A., Kallo D., Uytterhoeven J.B., *J. Catal.*, 32, 442, 1974.
154. *** *Methodes d'analyses complexonometrique par les titriplex*, 3^e Edition, E. Merck, Darmstadt.
155. Bălbă N., Bălbă D., Mihălă Gh., Naum N., *Rev. Roum. Chim.*, 32(6), 563, 1987.

156. Bold A., Vasile A., Popa A., Cruceanu M., Popovici E., Alexandroaiei M., *Rev. Roum. Chim.*, 34(8), 1699, 1989.
157. Vasile A., Popa A., Cruceanu M., Bold A., Popovici E., *Rev. Chim.*, 44(6), 552, 1993.
158. Iovi A. Pode Rodica, Burtică Georgeta, *Chem. Bull. Tech.*, Univ. Timișoara, 39(53), 1994, sub tipar.
159. Reichenberg D., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 597, 1953.
160. Pode Rodica, Burtică Georgeta, Iovi A., Pode V., Mihahalache Teodora, *Rev. Chim.*, sub tipar.
161. Pode Rodica, Burtică Georgeta, Iovi A., Pode V., Radu F., Univ. Timișoara, *Seria Chimie*, 3, 1993.
162. Florescu M., *Chimia și valențele ei cu agricultura*, Ed. Ceres, București, 1972.
163. Pode Rodica, Iovi A., Burtică Georgeta, *Rev. de Chimie*, sub tipar.
164. Iovi A., Pode Rodica, Burtică Georgeta, Iovi Corina, Conferința "Progrese în chimie și tehnologie chimică", Iași, oct. 1994.
165. Popovici Eveline, Iovi A., Pode Rodica, Burtică Georgeta, Pode V., *International Symposium and Exhibition on Natural Zeolite*, Sofia, June 18-25, 1995, sub tipar.

CUPRINS

	pag.
PARTEA I	
Introducere.....	1
CAPITOLUL I. CONSIDERATII ASUPRA ZEOLITILOR NATURALI.....	5
1.Generalități.....	5
2.Caracterizarea zeoliților.....	7
3.Proprietăți ale zeoliților naturali.....	10
a.Stabilitatea în mediu acid.....	10
b.Stabilitatea termică.....	11
c.Stabilitatea mecanică.....	11
d.Proprietăți electrice.....	11
e.Capacitatea de adsorbție-desorbție.....	12
f.Capacitatea de schimb ionic.....	13
4.Activarea zeoliților naturali.....	13
a.Activarea termică.....	13
b.Activarea chimică.....	14
5.Regenerarea zeoliților naturali.....	16
a.Regenerarea termică.....	17
b.Regenerarea chimică.....	17
6.Clinoptilolitul.....	17
a.Caracteristici structurale.....	17
b.Capacitatea de adsorbție și de schimb ionic.....	18
7.Teoria schimbului ionic pe zeoliți.....	19
a.Izoterma de schimb ionic.....	19
b.Determinarea constantei de echilibru termodinamic.....	20
c.Selectivitate și afinitate.....	21
d.Cinetica schimbului ionic în zeoliți.....	26
8.Utilizările zeoliților naturali.....	30
a.Utilizările zeoliților naturali în procese de schimb ionic.....	30
b.Utilizările zeoliților naturali în procese de adsorbție.....	30
c.Utilizări în alte domenii.....	31
CAPITOLUL II INGRĂȘĂMINTE DE BAZA CU MICROELEMENTE.....	32
1.Importanța îngrășămintelor de bază cu microelemente....	32
2.Proprietățile îngrășămintelor.....	35
a.Continutul în elemente nutritive.....	35
b.Punctul higroscopic.....	35
c.Capacitatea de aglomerare.....	36
3.Posibilități de obținere a îngrășămintelor cu microelemente.....	37
4.Tipuri de îngrășămintă de bază cu microelemente.....	38

a. Azotatul de amoniu.....	38
b. Ureea.....	39
c. Superfosfatul simplu.....	40
d. Superfosfatul concentrat.....	41
e. Nitrofosfații.....	42
f. Fosfații de amoniu.....	43
g. Termofosfații sinterizați cu microelemente.....	45
h. Îngrășăminte mixte cu microelemente.....	45
i. Alte îngrășăminte cu microelemente.....	46
PARTEA A II-A. CERCETARI EXPERIMENTALE.....	48
CAPITOLUL III. STUDII ASUPRA ZEOLITULUI CLINOPTILOLITIC INDIGEN.....	48
1. Studii asupra procesului de îmbunătățire a capacității de schimb ionic.....	48
a. Activarea chimică.....	48
-Tratament acid.....	49
-Tratament alcalin.....	49
-Tratament combinat (acido-alcalin).....	49
-Tratament cu săruri.....	49
b. Influența metodelor de activare chimică asupra capacității de schimb ionic.....	50
c. Caracterizarea structurală.....	51
-Studii röntgenografice.....	51
-Studii IR.....	55
-Proprietățile acide ale suprafeței.....	57
d. Concluzii.....	58
2. Studii asupra procesului de schimb ionic.....	59
a. Generalități.....	59
-Modul de lucru.....	59
-Metode de analiză.....	59
-Relații de calcul.....	60
b. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului amoniu.....	61
-Studii termodinamice.....	61
-Studii cinetice.....	68
c. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului cupru.....	72
-Studii termodinamice.....	72
-Studii cinetice.....	77
d. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului zinc.....	82
-Studii termodinamice.....	82
-Studii cinetice.....	87
e. Studii cu privire la procesul de schimb al ionului mangan.....	91
-Studii termodinamice.....	92
-Studii cinetice.....	97

f. Concluzii.....	101
CAPITOLUL IV. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A AZOTATULUI DE AMONIU CU MICROELEMENTELE ZINC SI MANGAN SI CARACTERIZAREA ACESTUIA.....	104
1. Introducere.....	104
2. Studii asupra compoziției chimice.....	105
3. Studii röntgenografice.....	106
4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	110
5. Studii asupra higroscopicității și a capacității de aglomerare.....	114
a. Studii asupra higroscopicității.....	114
b. Studii asupra capacității de aglomerare.....	117
6. Concluzii.....	118
CAPITOLUL V. PROCESUL TEHNOLOGIC.....	120
CAPITOLUL VI. CONCLUZII.....	122
Bibliografie.....	127