

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTELUI

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN KOVA" TIMISOARA

FACULTATEA DE TECHNOLOGIE CHIMICA

ING. GHEORGHE PETCA

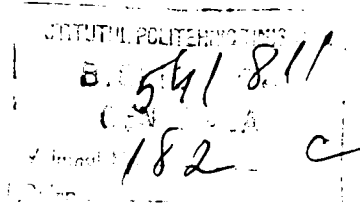
TEZA DE DOCTORAT LA TITLUL DE DOCTOR IN TIINTELE  
TEHNICE SI APLICATE

- TEZA DE DOCTORAT -

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. dr. ing. VASILE COCINCI



- 1989 -

## CUPRINS

	pagina
1. Introducere . . . . .	1
2. Considerații privind termodinamica și cinetica formării crustelor de carbonat de calciu în instalațiile termo-energetice . . . . .	6
2.1. Reacții și echilibre în sistemul $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	6
2.2. Cinetica cristalizării carbonatului de calciu . . . . .	20
2.2.1. Metode de studiu a cineticii cristalizării carbonatului de calciu . . . . .	21
2.2.2. Cinetica cristalizării "omogene" a carbonatului de calciu . . . . .	23
2.2.3. Cinetica cristalizării "eterogene" a carbonatului de calciu . . . . .	27
2.2.4. Influența ionilor și compuşilor prezenți în apă asupra cineticii cristalizării carbonatului de calciu . . . . .	35
2.2.5. Mecanismul inhibării cristalizării carbonatului de calciu . . . . .	37
3. Contribuții la procesul de debicarbonatare a apei și a prevenirii formării crustelor de carbonat de calciu . . . . .	39
3.1. Debicarbonatarea apei cu hidroxid de calciu . . . . .	40
3.1.1. Studiul cineticii precipitării carbonatului de calciu . . . . .	40
3.1.2. Influența unor impurificatori din apele de suprafață asupra eficienței procesului de debicarbonatare . . . . .	53
3.1.3. Studiul debicarbonatării apei râului Moga în instalații micropilot și industriale . . . . .	59
3.2. Contribuții la debicarbonatarea apei cu schimbători de ioni cationici slab acizi . . . . .	69
3.3. Contribuții la tratarea apei din sistemele de răcire, în vederea prevenirii formării crustelor de carbonat de calciu . . . . .	77
3.3.1. Determinarea capacității de schimbare și stabilirea relației de calcul a dozei de tripolifosfat de sodiu . . . . .	84
3.3.2. Stabilirea relației de calcul a dozei de reactiv Polinit 68-1 . . . . .	87
3.3.3. Stabilirea relației de calcul pentru reactivi Ledamon, Ledapas 1 și Ledapas 2 . . . . .	89
3.4. Contribuții la utilizarea ionului de zinc ca inhibitor de coroziune în sistemele de răcire . . . . .	91
4. Contribuții la caracterizarea și tratarea apelor hipertermale . . . . .	97
4.1. Caracterizarea fizico-chimică a unor eșantioane de ape hipertermale din N.V. țării . . . . .	97
4.2. Caracterizarea gazelor care însoțesc apele hipertermale . . . . .	103

	pagina
4.3. Mecanismul destabilizării apelor hipertermale...	104
4.4. Stabilirea caracterului inerent sau agresiv al apelor hipertermale. Program pentru stabilirea pH-ului și $\text{CO}_2$ de echilibru pentru apă cu salinitate ridicată	108
4.5. Stabilirea capacității și potențialului de depunere a carbonatului de calciu din apele hipertermale. Program pentru stabilirea potențialului de depunere a $\text{CaCO}_3$	113
4.6. Stabilizarea apelor hipertermale prin degasare sub presiune și adăos de acid	117
4.7. Cinetica precipitării carbonatului de calciu în condițiile de exploatare a apelor hipertermale..	120
4.7.1. Cinetica precipitării "omogene" a carbonatului de calciu din apele hipertermale....	122
4.7.2. Cinetica precipitării "eterogene" a carbonatului de calciu din apele hipertermale..	126
4.8. Studiul prevenirii formării crustelor de carbonat de calciu din apele hipertermale prin adăos de inhibitori	132
4.8.1. Factorii care influențează doza de inhibitori. Stabilirea relației de calcul pentru doza de inhibitor în cazul folosirii tripolifosfatului de sodiu	133
4.8.2. Stabilirea relației de calcul a dozei de inhibitor în cazul folosirii reactivilor IC-2000, Hexametăfosfat de sodiu, Polinit A-1. Studiul comparativ al reactivilor cercetați	138
5. Contribuții la caracterizarea și aplicarea debicarbonării la tratarea apelor de la complexele geotermice, în vederea reducerii alcalinității și a utilizării lor pentru irigații	147
5.1. Polozirea apelor reziduale de la complexele de creștere a animalelor ca apă de irigații. Indicii de calitate ceruți apelor de irigații	147
5.2. Caracterizarea fizico-chimică a apelor reziduale din a steinic, a apelor de diluție și a amestecului acestora	151
5.3. Măsurătura și indicilor de calitate a apei de irigații prin diluție. Stabilirea raportului de diluție în funcție de indicii de calitate ai apei pentru irigații	156
5.4. Cercetări privind posibilitatea de îmbunătățire a indicilor de calitate ai apelor	161
5.4.1. Studiul privind îndepărtarea bicarbonaților din apele reziduale din geotermic, a apelor de diluție și a amestecului acestora prin adăos de acid	163

	pagina
5.4.2. Studiul privind îndepărtarea bicarbonaţilor din apele reziduale rezultate din zootehnie a apelor de diluţie şi a amestecului acestora prin precipitarea carbonatului de calciu . . . . .	168
5.4.2.1. Tratarea apelor reziduale rezultate în zootehnie, a apelor de diluţie şi a amestecului acestora cu sulfat de calciu . . . . .	169
5.4.2.2. Tratarea apelor reziduale rezultate din zootehnie, a apelor de diluţie şi a amestecului acestora cu sulfat de calciu şi hidroxid de calciu. . . . .	173
6. Concluzii . . . . .	180
7. Bibliografie . . . . .	186

## 1. INTRODUCERE

Apa este unul din elementele fundamentale ale mediului, fără de care nu este de conceput viața pe planeta noastră. Totodată, apa este una din resursele naturale de bază, un vector esențial al dezvoltării economico-sociale, care condiționează amplasarea și dezvoltarea așezărilor umane, a platformelor industriale, a agriculturii intensive. Alimentarea cu apă este vitală pentru populația în continuă creștere a globului, pentru producerea bunurilor materiale care determină creșterea nivelului de trai, dar și pentru menținerea integrității sistemelor naturale de care depinde viața pe pământ/1/.

Apa îndeplinește în economie funcții multiple, în unele procese de producție constituie materie primă, în altele este auxiliar indispensabil sau mijloc de transport, purtător de energie atât în hidrotehnică, cât și în termoelectrică, agent de răcire în instalațiile energetice, metalurgice și chimice. Agricultură modernă este de neconceput fără surse de apă. Piscicultura, turismul, agrementul sînt de asemenea, tot atîtea activități umane legate de existența apei.

Cele mai multe din folosințele enumerate (centre populate, industrie, agricultură etc.) prelevează apă în cantități mai mari sau mai mici, consumînd o parte din ea și restituind o altă parte, de cele mai multe ori modificată calitativ, deci poluată termic, chimic, biologic, etc., determinînd cheltuieli suplimentare, altor folosințe de aval.

În a doua jumătate a secolului nostru, în condițiile unei ample expansiuni a civilizației industriale, odată cu creșterea generală a consumurilor de energie, de materii prime și de alte resurse naturale, au crescut în mod spectaculos și cerințele de apă - problemă care conjugă cu unul din aspectele generale ale civilizației contemporane - cu unul din aspectele generale ale civilizației contemporane - creșterea în ritmuri nemăcunoscute pînă acum a consumurilor, amplificarea tendințelor de risipă au dus la epuizarea sau suprasolicizarea unor resurse naturale. Abuzurile în gospodărirea apelor se manifestă, ca urmare, tot mai frecvent prin extinderea poluării, epuizarea izvoarelor subterane, coborîrea nivelului apelor freatice, deteriorarea sistemelor ecologice/3/.

Ca urmare a creșterii consumului de apă la nivelul anului 1985, cantitatea de apă prelevată anual pe plan mondial reprezintă

cca.1/10 din totalul resurselor reînnoibile și cca.1/4 din resursele de asigurare stabilă anuală. Din consumul mondial de apă, agricultura preia cca.70% din totalul prelevărilor, ea fiind totodată răspunzătoare de cea mai mare risipă și constituind deci domeniul cel mai stringent de economisire a apei/4/.

Industria este cel de al doilea consumator principal de apă, consumul ei reprezentând 20-25% din totalul apei utilizate pe plan mondial. Cel mai mare consumator industrial de apă este de departe sistemul de producere a energiei electrice în centrale termice și termo-nucleare. Apa este - pe de o parte agent termic - pe de altă parte - agent de răcire al instalațiilor termocentralelor în care scop acestea folosesc cantități foarte mari de apă cca 60-80% din consumul industrial/4/.

Excluzând producția de energie, 66% din cantitatea de apă folosită în industrie, este destinată unui număr de cinci ramuri mai importante: metalurgie, industria chimică, rafinarea petrolului, producția de celuloză și hârtie și industria alimentară.

În funcție de tehnologiile utilizate, cantitățile specifice de apă, folosită pe unitatea de produs, pot varia foarte mult. Astfel, la elaborarea oțelului, consumul de apă poate fi între 8-60 m<sup>3</sup> apă/t, la fabricarea hârtiei 62-373 m<sup>3</sup> apă/t. Diferențele mari provin, în special, din gradul diferit de recirculare a apei în procesele industriale. Recircularea apei presupune, de regulă, cheltuieli suplimentare de energie, tratarea apei recirculate etc. de aceea, în funcție de raportul dintre sursele de apă și cerințe pot să apară mai avantajoase, fie sistemele fără recirculare (în țări cu surse bogate de apă), fie sistemul cu recirculare pentru a face față cerințelor.

Un punct de vedere al sursoilor de apă, România este una din țările relativ sărace în surse de apă, chiar și în raport cu alte țări europene, din cele trei resurse de apă, apele subterane și rețeaua de râuri interioare asigurând în prezent numai 1700 m<sup>3</sup>/an și locuitor /2/, aceasta în condițiile unei creșteri spectaculoase a cerințelor și prelevărilor de apă, care au crescut din 1950 în 1980 de cca.7 ori. Această creștere ilustrează eforturile făcute în țara noastră, pentru procesul de industrializare, de modernizare a agriculturii, de urbanizare și creștere a gradului de confort. În același timp însă, datorită consumurilor specifice mai mari, decât în unele țări cu potențial economic superior din Europa (U.S.A., F.R.G., S.G., Austria), reflectă consumuri exagerate și fenomene de risipă, datorită unor tehnologii cu consumuri specifice mari, cât și pierderilor de apă în rețeaua de apă caldă, consumul mare

de apă reflectă și gradul scăzut de recirculare a apei/4/.

Pentru țara noastră, structura consumului de apă indică un relativ echilibru, între solicitările industriei(50%) și cele ale agriculturii(40%). Solicitățile de apă potabilă se ridică la 10%. Pe lângă nevoia crescândă de apă, o problemă dintre cele mai dificile în zilele noastre, a devenit protecția calității apelor, combaterea și prevenirea poluării lor. Creșterea volumelor de apă folosită în economie a fost însoțită de sporirea concomitentă a volumului de apă reziduală, deversată în cursurile de apă. ceea ce a determinat deteriorarea calității acestora, agravând astfel aprovizionarea cu apă de calitate impusă de diferiți utilizatori.

De asemenea, creșterea poluării apelor ridică costul tratării. Ca urmare, pentru a satisface nevoile mereu crescînde de apă a industriei și agriculturii se impune economisirea apei, prin reducerea consumurilor specifice și a pierderilor, elaborarea unor procedee de tratare noi, mai eficiente și la un cost mai scăzut, optimizarea proceselor clasice.

În acest context, în studiile și cercetările noastre, ne-am propus să stabilim condițiile optime de desfășurare a unor faze sau tehnologii de tratare, să stabilim tehnologii mai economice cu eficiență crescută, avînd în vedere, îndeosebi, acele procese și tehnologii care implică termodinamica și cinetica reacțiilor din sistemul  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Echilibrele din acest sistem prezintă o mare importanță în procesele de tratare a apei de răcire și a apei de alimentare a cazanelor în procesele de coagulare, de decurizare, de debicarbonatare, la epurarea apelor reziduale în vederea reducerii conținutului de fosfați și a substanțelor organice prin tratare cu var. Formarea crustelor de carbonat de calciu este frecvent întâlnită, în instalațiile de exploatare a apelor geotermale și de extracție a țiteiului, avînd implicații importante în geochimie și oceanografie. Concentrația ionului bicarbonat fiind determinată la stabilirea calității apei folosite în irigații.

Importanța termodinamicii și cineticii sistemului amintit este ilustrată și de numărul mare al colectivelor de cercetare, care abordează această tematică din care mai cunoscute sînt: "Grupul de studiu al carbonaților", condus de prof. Roque de la Universitatea din Toulouse, colectivul condus de prof. Mancollas și Reddy de la Universitatea din Buffalo, colectivul condus de prof. Sonthheimer de la Universitatea din Karlsruhe, Moutoukos de la Universitatea din Patras etc. În aceeași direcție sînt de menționat și contribuțiile din ultimii

15 ani din țara noastră a colectivului condus de prof.V.Cocheoi. De asemenea,această tematică îi este consacrat întregul program al Congresului Internațional al Carbonaților,manifestație organizată periodic în ultimii 12 ani.

În energia românească,sectorul termoelectric(convențional și în perspectivă nuclear)este determinat sub aspectul ponderii și consecințelor economice de la producerea energiei termice,pînă la utilizarea ei completă.

Necesarul de apă de răcire în funcție de puterea unor centrale termoelectrice și a gradului de concentrare a apei în sistemul de răcire este prezentat în tabelul 1.1.

**Tabelul 1.1.-** Necesarul de apă de răcire a două centrale termoelectrice.

Puterea (MW)	Factor de concentrare				
	1.1	1.5	2	3	6
900	5,5	3	1,5	1	0,5
1300	7,5	3,9	1,95	1,3	0,8

Velocitatea unor sisteme deschise pentru răcire în asemenea instalații energetice,ar necesita, pentru prevenirea poluării termice, surse de apă cu un debit de 180-200 m<sup>3</sup>/sec.,dificil de asigurat/195/. Din datele tabel.1.1 rezultă reducerea considerabilă a necesarului de apă odată cu creșterea gradului de recirculare.

Eforturile concentrării surselor,în apa din sistemul de răcire, acestea sînt afectate de procese nedorite,de depuneri și coroziune, motiv pentru care se impune,atît tratarea apei de ados,cît și a apei de circuite.Avînd în vedere debitele foarte mari de apă folosite (40-50 m<sup>3</sup>/sec.),într-o asemenea centrală este evidentă necesitatea stabilirii metodelor și regimului optim de funcționare a instalațiilor de tratare,atît din punct de vedere al costului,cît și a prevenirii poluării emisarului cu produși de condiționare a apei din circuit.

Creșterea necesarului de apă în energetică a determinat luarea în considerare a unor surse considerate pînă nu demult improprii, cum ar fi apele freatice,caracterizate printr-o concentrație salină ridicată,îndesobi în bicarbonați alcalini,apo a căror tratare reclamă metode și condiții specifice.

Criza energetică mondială a dus la reconsiderarea unor surse de energie,printre care se situează și energia geotermică.Pîntre noile surse de energie,exceptînd-o pe cea nucleară,energia geoter-



nică, după unii autori/5/ pare a avea cel mai mare potențial real, în ceea ce privește contribuția rapidă la soluționarea cererii mondiale viitoare de energie. Apa hipertermală, o formă a acestei energii, cu temperaturi între 50 și 120°C, poate fi utilizată ca sursă de energie ieftină în numeroase sectoare. În condiții foarte avantajoase, apele hipertermale acoperă o gamă largă de întrebări: de la producerea energiei electrice la încălzirea locuințelor, încălzirea școlilor și altor întrebări agricole ca în hidroponică, încălzirea solului etc.

Printre țările care folosesc energia geotermică se numără și țara noastră. Problemele ridicate în etapa actuală vizează exploatarea intensă, dar rațională a apelor hipertermale, ceea ce impune cunoașterea cât mai bună a zăcămintelor sub raport cantitativ, calitativ și hidrodinamic, elaborarea tehnologiilor optime de exploatare/5a/. Dezvoltarea intensivă a producției zootehnice, a impus adoptarea unor măsuri și tehnologii noi de creștere și îngrijire a animalelor. Aceste complexe rentabile economic pun însă problema importantă pentru protecția mediului. Datorită potențialului deosebit de poluat, transformarea apelor reziduale în ape convențional curate, în acest caz este limitată în primul rând de costurile deosebit de mari. O cale economică, în curs de generalizare în țara noastră, constă în tratarea mecanică a acestor ape, urmată de fermentarea anaerobă a nămolului în vederea obținerii biogazului și utilizarea apelor rezultate ca ape de irigații. Deși bogate în elemente fertilizante, aceste ape sînt improprii pentru irigații, îndeosebi datorită conținutului salin ridicat, cât și conținutul ridicat în bicarbonați alcalini. Pentru a fi folosite fără a periclita proprietățile solului este necesară o tratare a lor în vederea reducerii alcalinității.

O parte din multiplele aspecte ale tratării apei din sau pentru alimentarea instalațiilor energetice, a apelor hipertermale și a apelor reziduale de la complexele zootehnice industriale au fost abordate și în prezenta lucrare.

## 2. CONSIDERARII PRIVIND TERMODINAMICA SI CHIMICA FORMARII CRUSTELOR DE CARBONAT DE CALCIU IN INSTALATIILE TERMO-ENERGETICE.

Reacția de precipitare a carbonatului de calciu are aplicații importante într-un mare număr de procese. Concentrația carbonatului de calciu în multe ape este la sau peste nivelul de saturație/90/. Solubilitatea carbonatului de calciu scade cu creșterea temperaturii. În consecință, în instalațiile termoelectrice, de tratare a apelor, de desalinizare etc., are loc precipitarea carbonatului de calciu formând cruste care creează o serie de neajunsuri /77-79/.

Reacția de precipitare a  $\text{CaCO}_3$  prezintă o mare importanță în procesele de coagulare, dedurizare, debicarbonatare/141/, la epurarea apelor reziduale în vederea reducerii conținutului de fosfați și a substanțelor organice prin tratare cu var/84-87/, /89, 91, 95-99, 51, 53/. Formarea crustelor de carbonat de calciu este frecvent întâlnită în instalațiile de exploatare a apelor geotermale/208, 209, 218/, și de extracție a țiteiului/104, 107/, având implicații importante și în geochimie și oceanografie/194/.

### 2.1. Reacții și echilibre în sistemul $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

Deși în atmosferă, concentrația dioxidului de carbon este de numai 0,355 volume, /31/ aceasta are o influență la fel de mare asupra vieții ca și oxigenul/13/. Dioxidul de carbon și oxigenul parcurg ciclul global în care, sub acțiunea energiei solare, participă la nașterea vieții și la distrugerea ei/14/.

Natura vie conține cantități importante de apă și, în general, este foarte sensibilă la variații mici ale proprietăților fizice și chimice ale acesteia. O proprietate importantă a apei constă în menținerea pH-ului în vecinătatea valorii 7. În acest sens, dioxidul de carbon și compuşii lui cu apa ocupă o poziție centrală și uneori singulară/21/. Legat de această capacitate de tamponare sistemul  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  influențează profund chimia apei, pH-ul apelor naturale fiind practic controlat de acest sistem.

În procesele de tratare sau condiționare a apei, dozarea reactivilor nu se poate realiza, fără a lua în considerare echilibrele din acest sistem. Dioxidul de carbon, prezent în apele de suprafață provine fie din atmosferă, fie din procesele biologice de oxidare a materiei organice din apă.

În contact cu mineralele din sol, dioxidul de carbon reacționează cu compușii alcalini din minerale, iar apa dizolvă substanțele solubile/17/.

Ca urmare a contactului cu aerul și substanțele minerale apele naturale conțin în soluție:

- molecule :  $H_2CO_3$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  etc.
- anioni :  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  etc.
- cationi :  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  etc.
- compuși organici: (acizi humici, fulvici etc).

Pentru a simplifica calculele, mulți autori grupează compușii și ionii din apă în două grupe/18,3e/:

- 1/- elemente fundamentale:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2CO_3$  ( $CO_2$ )
- 2/- elemente caracteristice:  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  etc.

Concentrațiile elementelor fundamentale sînt legate prin constantele de echilibru, iar a elementelor caracteristice prin relația de electroneutralitate. De asemenea, elementele caracteristice, influențează echilibrele dintre elementele fundamentale, atît prin tîria ionică, cît mai ales la concentrații mari, prin asociațiile de ioni care se formează;

Datorită importanței sistemului  $CaO-CO_2-H_2O$ , echilibrele din acest sistem au fost studiate de mulți cercetători, făcînd obiectul a numeroase publicații. Aceste publicații sînt de regulă însoțite de reprezentări grafice/30/, care nu permit clasificarea apelor, evoluția lor spontană, sau după un tratament. Deși metodele propuse de Legrand și Poirier/13/, Leewenthal și Marais/10/, Merrill și Sankă /24-25/, J. Merieres/30/, permit să se vizualizeze grafic evoluția sistemului, aceste metode demonstrează imposibilitatea de a construi o curbă de echilibru pentru mai multe ape, fiind necesară trasarea curbelor pentru fiecare temperatură și tîrie ionică dată/13,24/.

Grație apariției microordinatelelor, imperativul rapidității și preciziei nu mai sînt antagoniste, iar rezolvarea sistemului de ecuații este relativ simplă. Totuși, succesul constă în cunoașterea riguroasă a echilibrelor din sistemul  $CaO-CO_2-H_2O$ , a constantelor care intervin și a mărimilor care influențează aceste constante.

Echilibrele din soluția care se realizează cu viteză mare sînt descrise de relațiile:



la care se adaugă echilibrele dintre faze

$$[CO_2]_1 = K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \quad (2.4.)$$

$$L = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (2.5.)$$

Relațiile sint valabile pentru diluții și la o temperatură și presiune dată, la concentrații mari, fie se înlocuiesc concentrațiile prin activitățile ionilor/17/, fie se corectează constantele de echilibru/19,33/.

Coefficienții de activitate în soluții diluate depind numai de tăria ionică a soluției și rezultă din relația Debye-Hückel

$$\lg f = -AZ^2\sqrt{\mu} \quad \text{valabilă pentru } \mu < 10^{-2.3} \text{ mol/l} \quad /4/ \quad (2.7.)$$

pentru soluții mai concentrate aceiași autori extind relația

$$(2.7) : \quad \lg f = -AZ^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+Ba\sqrt{\mu}} \quad \text{pentru } \mu < 10^{-1} \text{ mol/l} \quad (2.7.a)$$

pentru tăria ionică ai mici de 0,5 mol/l Davies propune ecuația:

$$\lg f = -0,5AZ^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0,3\mu \quad (2.8.)$$

Se estimează că ecuația (2.8.) conduce la erori de 3-8%, pentru tăria ionică de 0,1, respectiv 0,5 mol/l.

În relațiile (2.7.-2,8) avem :

$Z$  = valența ionului

$A$  și  $B$  = constante dependente de temperatură și de constanta dielectrică( $D$ ) a apei,

$$A = 1,825 \cdot 10^5 (RT)^{-3/2}$$

$$B = 78,30 \text{ pentru apă/17/}$$

$$B = 50,3(1,8)^{-1/2} \cdot 10^{-8}$$

$a$  = este singura mărime care depinde de natura ionului și reprezintă diametrul ionului hidratat. Acest parametru a fost estimat pentru 130 de ioni de către Nieland/5/.

$\mu$  = tăria ionică dată de relația :

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \text{ mol/l}$$

în care:  $C_i$  = concentrația molară a ionului;  $Z_i$  = valența lui.

Tăria ionică poate fi determinată aproximativ și cu relația propusă de Langelier/13/

$$\mu = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot S_1$$

în care:  $S_1$  = este concentrația substanțelor anorganice dizolvate,  $mg/dm^3$

Relația este valabilă pentru  $S_1 < 1 \text{ g/dm}^3$

Cunoscând coeficienții de activitate, fie se înlocuiesc în relațiile

(2.1)-(2.5) concentrațiile molare cu activitățile /17/:

$$\left( \frac{\text{activitate}}{\text{concentrație}} \right) = [ \ ] \cdot f$$

fie se calculează valorile constantelor de echilibru, corespunzător tūriei ionice, folosind relația lui Davies cānd avem:

$$K_1' = \frac{K_1}{f_m^2} \quad pK_1' = pK_1 + 2 \lg f_m = pK_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1 - \sqrt{\mu}} - 0,3 \mu \quad (2.9.)$$

$$K_2' = \frac{K_2}{f_1} \quad pK_2' = pK_2 + \lg f_1 = pK_2 - \frac{2\sqrt{\mu}}{1 - \sqrt{\mu}} - 0,6 \mu \quad (2.10.)$$

$$K_w' = \frac{K_w}{f_m^2} \quad pK_w' = pK_w + 2 \lg f_m = pK_w - \frac{\sqrt{\mu}}{1 - \sqrt{\mu}} - 0,3 \mu \quad (2.11)$$

in care:  $f_m$  și  $f_1$  sīn coeficienții de activitate pentru ioni monovalenți și divalenți conform relației (2.8.). Aceastā corecție a constantelor de echilibru a fost propusā de T. Larson și L. Juswell/7/ și este utilizatā de un mare numār de autori/19,18,25/.

Valorile constantelor de echilibru, in funcție de temperaturā, din sistemul  $CO_2-H_2O$  au fost determinate de Harned și Davies Jr/8/, Harned și Scholtes/9/, A.J. Ellis/15/.

Deși variația cu temperatura a acestor constante a fost stabilitā, pentru un interval de temperaturā cuprins între 0-50°C, totuși, in urma investigațiilor făcute de Langelier, Powel și Hamel/5/,/2/ pot fi acceptate și valorile extrapolate a acestor constante conform relațiilor :

$$pK_1 = 17052/T + 215,21 \log T - 0,12875 T - 545,56 \quad (2.12)$$

$$pK_2 = 2202,39/T + 0,02379 - 6,490 \quad (2.13)$$

$$pK_w = 4471,33/T + 0,017053T - 6,0846 \quad (2.14)$$

Folosind aceste relații, extrapolate pentru temperatura de 100°C, Langelier/13/ stabilește o abatere a pH-ului de ± 0,05 unități. Leejvental și Marais considerā, de asemenea, valorile constantelor calculate cu relațiile (2.12-2.14) acceptabile, pānā la temperatura de 90°C. Dependenta constantelor de echilibru de temperaturā poate fi corelatā și cu relații de forma:

$$pK(T) = \frac{a}{T} + \frac{b}{T^2} + c \quad /33/ \text{ in care :}$$

	a	b	c
$p_{H_2O}^*$	484,51	362500	8,2902
$p_{H_2}^*$	-4526,46	743998	13,1789
$p_{O_2}^*$	-3994,62	712124	15,7153

Dacă sistemul  $H_2O-CO_2$  este deschis (în contact cu atmosfera), se poate considera în echilibru cu faza gazoasă. În acest caz, concentrația  $CO_2$  este dată de relația (2.4.). Echilibrul gaz-lichid nu este influențat de coeficientul de activitate, observație confirmată de cercetări efectuate de Nancy/14/. Dependența constantei lui Henry de temperatură, a fost stabilită pe baza lucrărilor lui Duch și A.S. Ellis/15/, pentru temperaturi între  $0-50^\circ C$ . Rezultatele experimentale au fost corelate prin relații empirice:

$$p_{CO_2}^* = 1,12 + 0,0130 \cdot t \quad \text{pentru } t < 35^\circ C$$

$$p_{CO_2}^* = 1,36 + 0,0069 \cdot t \quad \text{pentru } 35^\circ C < t < 80^\circ /13/ \quad (2.15)$$

$$\text{sau } 1/p_{CO_2}^* = -18,10^{-6} t^3 + 5976,10^{-6} t^2 + 511,2 \cdot 10^{-3} + 13,104 /18/ \quad (2.15.a)$$

pentru  $t < 80^\circ C$

Produsul de solubilitate al carbonatului de calciu, în funcție de ținuta ionică, rezultă din relația :

$$L' = [Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}} [CO_3^{2-}] f_{CO_3^{2-}} \cdot f_{Ca^{2+}} f_{CO_3^{2-}} \quad (2.16)$$

în care, coeficienții de activitate se determină cu ecuația (2.7), considerând diametrul ionului hidratat  $a=4,5 \cdot 10^{-8}$  pentru  $CO_3^{2-}$  și  $6 \cdot 10^{-8}$  pentru ionul de calciu/6/. De asemenea, se utilizează și relația: /19/  $L' = L \cdot f_L$  în care  $\lg f_L = -4\sqrt{\mu}/(1+3,0\sqrt{\mu})$ , Relație care diferă totuși mult de relația simplificată (2.17) propusă de Larson și Buswell/7/.

$$pL' = pL - 4\sqrt{\mu}/(1+1,4\sqrt{\mu}) \quad (2.17)$$

Dependența produsului de solubilitate de temperatură rezultă din lucrările lui Langmuir/21/ și Grosec/22/. Relațiile empirice, care conțin dependența produsului de solubilitate a carbonatului de calciu, diferă de la un autor la altul. Astfel, Bonthoimer și Rudek/19/ propun relația:

$$pL = 11,78 - 830/T - \log 4,8 \quad (2.18)$$

bazată pe cercetările lui Langmuir /21/, iar Loewenthal și Marais /13/ relația:

$$pK_0 = 0,0183 t + 8,03 \quad (2.19)$$

bazată pe studiile efectuate de Larson și Buswell/7/.

La sistemul de ecuații (2.1 - 2.5) se adaugă ecuația de electro-neutralitate, care pentru un sistem "ideal" fără elemente caracte-

riştice este:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] \quad (2.6)$$

iar în prezenţa elementelor caracteristice devine:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] - 2\lambda \quad (2.6.a)$$

în care:

$$\lambda = (N-P)/2; N = [\text{Cl}^-] + 2[\text{NO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + \text{etc.}; \\ P = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + \dots$$

Cum concentraţia ionilor caracteristici nu variază, în condiţiile specifice apelor naturale, rezultă că între cele 7 mărimi fundamentale pot fi scrise ecuaţiile (2.1-2.6). La o temperatură şi o tărie ionică dată, pot fi calculate cele 5 constante  $K_1, K_2, K_w, K_3, K_4$ ;  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}$  urmare, ecuaţiile (2.1-2.6) permit calculul mărimilor fundamentale, în funcţie de una din acestea, de asemenea, calculul unui parametru, determinat de un grup de mărimi fundamentale, în funcţie de una din caracteristicile fundamentale, sau de a unui grup format din aceste mărimi. De regulă, aceste calcule s-au materializat prin reprezentări grafice. Astfel, cele mai cunoscute diagrame sînt:

- 1)  $x = \frac{1}{2} (\text{HCO}_3^-)$ ;  $y = (\text{CO}_2)$  - diagrama Tillmans
  - 2)  $x = \frac{1}{2} (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_2)$ ;  $y = \frac{1}{2} (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_2^{2-})$  - diagrama Branquin şi Larocheux
  - 3)  $\log (\text{HCO}_3^-)$ ;  $y = \text{pH}$  - diagrama Holloppéau şi Dubin
  - 4)  $x = \text{pH}$ ;  $y = \lg (\alpha_{\text{CO}_2})$
  - 5)  $x = \text{pH}$ ;  $y = (\text{Ca}^{2+})$  - diagrama Schmidt
  - 6)  $x = \text{pH}$ ;  $y = \lg (\text{Ca}^{2+})$  - diagrama Schmidt şi Pourbaix
  - 7)  $x = (\text{Ca}^{2+})$ ;  $y = \alpha_{\text{CO}_2}$  - diagrama Legrand Poirier /18/
- $x = \alpha$ ;  $y = \text{p}$  - diagrama Goldwell-Lawrence /24-26/ /30/

Tillmans a căutat să simplifice analizele şi calculele neglijînd elementele caracteristice şi unele fundamentale cum ar fi  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Ca urmare a acestor simplificări, ecuaţia de electro-neutralitate (2.6) se reduce la:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1/2 [\text{HCO}_3^-]$$

De asemenea, valorile constantelor, determinate de Tillmans, sînt eronate, deoarece nu iau în considerare tăria ionică şi nici influenţa temperaturii. Pornind de la aceste neajunsuri J. Perrieres, folosind ecuaţiile stabilite (2.1-2.6) şi corecţia constantelor de echilibru, în funcţie de temperatură şi tăria ionică, stabileşte un program de calcul pe baza căruia, trasează curbele de echilibru la o temperatură şi o tărie ionică dată. Diagramele Guignes astfel obţinute permit calculul cantităţii de reactiv necesară pentru un anumit scop (stabilizare, debicarbonatare), modul de evoluţie spre echilibru a siste-

nului și caracteristicile sistemului la echilibru/30/.

Pentru a simplifica calculule, Hallopeau nu a ținut seama, decât parțial de elementele caracteristice. De asemenea, Hallopeau nu a luat în considerare influența tării ionice și nici a temperaturii, asupra constantei  $K_1$ . Ca urmare, rezultatele nu sînt exacte.

Utilizarea calculatoarelor a permis elaborarea unor metode grafice riguroase, dintre acestea cunoscuta fiind diagramele Caldwell-Lawrence, stabilite de Merrill, pentru fiecare temperatură și tărrie ionică/24-26/. Aceeași monogramă modificată este prezentată de Loewenthal și Marais/13/, care prezintă algoritmul de calcul a diagramei, pentru fiecare temperatură și tărrie ionică. În același context se înscriu și diagramele prezentate de Legrand și Poirier/18/, care stabilesc algoritmul și programul de calcul al diagramei, pentru o temperatură și o tărrie ionică dată/10/. Nici una din aceste diagrame, deși permit a se figura modul de evoluție a sistemului spre echilibru, nu sînt exacte, deoarece nu iau în considerare variația tării ionice, odată cu precipitarea  $\text{CaCO}_3$ . De asemenea, nu se iau în considerare asocierile de ioni, care modifică concentrațiile de echilibru a speciilor ionice. Algoritme de calcul complexe, dar mai precise au fost elaborate de Rudek/19/, Wilkera/141/, Cocheci și alții/212/. Aceste algoritme permit stabilirea concentrației tuturor speciilor ionice, la deplasarea sistemului spre echilibru în orice moment, caracterul apei, calculul cantităților de reactivi necesari, corectării indicilor de calitate etc.

Datorită solubilității limitate a unor compuși din apă, în apă  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ , adică, în anumite condiții precipită, formînd cruste. Dacă produsul activității ionului de calciu și a ionului carbonat depășește produsul de solubilitate, apa este instabilă și din ea va cristaliza  $\text{CaCO}_3$ . Dacă produsul activităților ionului de calciu și carbonat este mai mic, decât produsul de solubilitate a carbonatului de calciu, atunci apa va dizolva crusta de carbonat de calciu. Aceste aspecte au fost studiate, pentru prima dată, de Langolier/36/. Din considerații teoretice Langolier a definit "indicele de stabilitate" sau "indicele de saturație" (I.S.L.)

Pentru calculul indicelui de saturație, Langolier folosește termenul de  $p_i$  la saturație;  $p_{i0}$ , pentru a indica valoarea teoretică a  $p_i$ -ului la care apa cu concentrație dată a ionului de calciu și bicarbonat, este saturată cu carbonat de calciu. Indicele de saturație fiind dat de relația:

$$\text{I.S.L.} = p_i \text{ măsurat} - p_{i0} \quad (2.20)$$

Langolier nu a precizat dacă  $p_{i0}$  este determinat din valoarea acti-



vității, sau a concentrației molare a ionului de hidrogen. Deoarece  $pH$  măsurat rezultă din măsurarea activității ionului de hidrogen, se consideră și  $pH_0$  determinat din activitatea ionului de hidrogen la saturație. Folosind relațiile (2.1-2.3), (2.5) și considerând relația de definiție a alcalinității față de metilorange (m)

$$m = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (2.21)$$

din care:

$$[CO_3^{2-}] = (m - [HCO_3^-] - [OH^-] + [H^+]) / 2$$

înlocuind  $[HCO_3^-]$  din relația (2.2.), rezultă:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2' (m - [OH^-] + [H^+])}{[H^+] (1 + 2K_2' / [H^+])} \quad (2.22)$$

dar  $[CO_3^{2-}]_s = L' / [Ca^{2+}]$  care înlocuiește în relația (2.22) pentru calculul  $pH_0$ -ului

$$L' = \frac{[Ca^{2+}]_s K_2' (m - [OH^-]_s + [H^+]_s)}{[H^+]_s (1 + 2K_2' / [H^+]_s)} \quad (2.23)$$

în care  $[H^+]_s$  și  $[OH^-]_s$  sînt concentrațiile acestor ioni la saturație, pentru o concentrație dată, a ionului de calciu și a alcalinității față de metilorange.

Notînd :  $- \lg (f_m [H^+]) = pH_0$  prin logaritizarea ecuației (2.23) devine:

$$pH_0 = pK_2' - pL' + p[Ca^{2+}] + p(m - [OH^-]_s + [H^+]_s) + \lg(1 + 2K_2' / [H^+]_s) - \lg f_m \quad (2.24)$$

În ecuația propusă de Langelier, termenul  $\lg f_m$  lipsește, el devine semnificativ mai mare la valori mari ale salinității apei. Ecuația (2.24) nu poate fi rezolvată, decât prin iterație. În funcție de valoarea  $pH$ -ului se pot face unele simplificări.

Pentru  $9,5 < pH < 10,3$  ; ecuația (2.24) devine:

$$pH_0 = pK_2' - pL' - p[Ca^{2+}] + p[m] + \lg(1 + 2K_2' / [H^+]_s) - \lg f_m \quad (2.24.a)$$

Pentru  $6,5 < pH < 9,5$

$$pH_0 = pK_2' - pL' + p[Ca^{2+}] + p[m] - \lg f_m \quad (2.24.b)$$

Pentru  $pH < 6,5$

$$pH_0 = pK_2' + pL' + p[Ca^{2+}] + p[m] + [H^+]_s - \lg f_m \quad (2.24.c)$$

Indicele de stabilitate Langelier, constituie un indicator calitativ cu eficiență mai redusă, în cazul apelor cu o capacitate de tamponare mai scăzută. Postulatul dat de Langelier, conform căruia un indice pozitiv asigură formarea filmului protector a fost contestat de Stumm/13/. Conform datelor publicate de Stumm, pentru a asigura un strat protector, pe lângă un indice de stabilitate pozitiv, este

necesară o capacitate de tamponare ridicată. Este de subliniat totodată, diferența între  $pH$ -ul de echilibru și  $pH$ -ul la echilibru, două mărimi care au cu totul alt sens și definiție. În lucrările noastre /209/ am stabilit deosebirea între cele două mărimi. Astfel,  $pH$ -ul la echilibru semnifică  $pH$ -ul, spre care tinde o apă la atingerea echilibrului, fie prin desorbție sau absorbția dioxidului de carbon, fie prin cristalizarea sau dizolvarea carbonatului de calciu,  $pH$ -ul de echilibru, sau de saturație, definit de Bangolier nu presupune o variație a mărimilor fundamentale.

Relația (2.24) poate fi ușor rezolvată, folosind un calculator, pentru orice condiții de  $pH$ , nefiind necesare aproximațiile conform relațiilor (2.24.a; 2.24.b și 2.24.c).

Pe lângă relația propusă de Bangolier, literatura consemnează și alte relații pentru calculul  $pH$ -ului de saturație. Astfel, Larson și Duvell propun relația /39/:

$$pH_s = -\lg \left[ \frac{1}{L} (Ca^{2+} \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^3) (m, \text{ } \mu\text{gCaCO}_3/\text{dm}^3) \right] + 9,3 + \frac{(2,5 \sqrt{\mu})}{(1 + 5,3 \sqrt{\mu} + 5,5 \mu)} \quad (2.25)$$

Picigan și Singley /23, 27/, pe baza unor studii, asupra unor probe de apă, provenite din 155 de surse de suprafață din Florida, propun două relații:

$$pH_s = pH_2 - pL - \lg [Ca^{2+}] - \lg [m] + \frac{(2,5 \sqrt{\mu} + 3,63 \mu)}{(1,0 + 3,30 \sqrt{\mu} + 2,61 \mu)} \quad (2.26)$$

Comparând relațiile (2.24, 2.25 și 2.26) se constată că diferă prin modul de calcul a influenței tăriei ionice și prin modul de exprimare a concentrațiilor. A doua relație propusă de Picigan și Singley /23, 27/ ia în considerare perechile de ioni ce se pot forma și care evident influențează concentrațiile ionilor la echilibru.

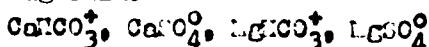
$$pH_s = -\lg \left[ \frac{C_T^2}{4 f_{HCO_3^-}} - \frac{(K_1 K_2 / 2 CO_3^{2-}) (1 - (Ca^{2+} f_{Ca^{2+}} + f_{CO_3^{2-}} C_T) / L)}{C_T} \right]^{1/2} - \frac{K_1}{2} f_{HCO_3^-} \quad (2.27)$$

în care  $C_T$  - reprezintă suma speciilor carbonice ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

Pe baza relației (2.27), Picigan, folosind un algoritm de calcul complex, în care ia în considerare toate perechile de ioni posibile, stabilește o relație empirică.

$$pH_s = a_0 + a_1 \lg(TDS) + a_2 \lg(Ca) + a_3 \lg(MG) + a_4 \lg(m) + a_5 \lg(SO_4) \quad (2.28)$$

Coefficienții  $a_0, a_1 \dots a_5$  au fost determinați experimental. Pe baza datelor experimentale, în apele naturale studiate de Picigan și Singley rezultă că 1 portante sînt perechile de ioni formate de ioni de calciu și de magneziu:



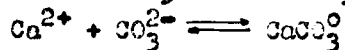
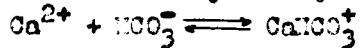
Coefficienții a din relația (2.20), stabiliți statistic, rezultă din ecuația (2.28.a) /27/

$$pH = 11,017 - 0,197 \lg(TDS) - 0,995 \lg(Ca)_t - 0,016 \lg(Mg)_t - 1,041 \lg(m)_t + 0,021 \lg(SO_4)_t \quad (2.28a)$$

Concentrațiile ionilor fiind exprimate în  $mg/dm^3$  iar a alcalinității (m)  $mgCaCO_3/dm^3$ .

Din rezultatele comunicate de Pisigan rezultă că valorile calculate cu relația propusă (2.28a) sînt mai ridicate, decît cele obținute cu relația (2.24b), ceea ce este explicabil, avînd în vedere perechile de ioni formate de ionul de calciu, îndeosebi cu ionul sulfat și carbonat. Pisigan arată că, în funcție de concentrația ionilor din apele naturale studiate, între 2,3 și 19,7% din ionul de calciu este legat în co binații nedisociate, pe cînd stura și oxigen /14/ conținează o concentrație maximă de 5% a ionului de calciu legat, din concentrația totală a ionului de calciu.

În cazul în care concentrația ionilor din apă este mare, pe lîngă echilibrele descrise de ecuațiile (2.1-2.5) se adaugă și echilibrele dintre perechile de ioni formate. Astfel, în sistemul  $CaO-CO_2-H_2O$  vor avea loc și reacțiile de echilibru :



În care corespund relațiile :

$$f_p [Ca^{2+}] [HCO_3^-] = K_3 [CaHCO_3^+] \quad (2.29)$$

$$f_p^2 [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_4 [CaCO_3^0] \quad (2.30)$$

$$f_p [Ca^{2+}] [OH^-] = K_5 [CaOH^+] \quad (2.31)$$

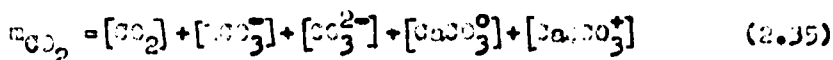
Dependența de temperatură a acestor constante rezultă din lucrările efectuate de Truesdell și Jones /66/.

$$pK_3 = -1,260 - 1365,309 (1/T - 1/298,15) \quad (2.32)$$

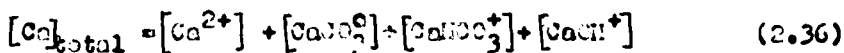
$$pK_4 = -3,20 - 664,886 (1/T - 1/298,15) \quad (2.33)$$

$$pK_5 = -1,299 - 260,388 (1/T - 1/298,15) \quad (2.34)$$

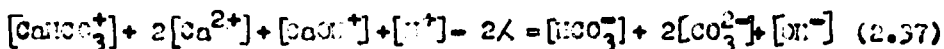
Concentrațiile perechilor de ioni sînt determinate de concentrația sărurilor prezente, de valoarea pH-ului /66/. La ecuațiile (2.29-2,31) se adaugă și ecuațiile de definiție a speciilor carbonice anorganice,



și a concentrației totale a speciilor de calciu din soluție



Ecuația de electroneutralitate devine:



Pentru rezolvarea sistemului de ecuații s-au întocmit algoritme și programe complexe de calcul /10/. Un astfel de algoritm realizat de noi este prezentat în capitolul 3.1./212,213/.

Un interes deosebit prezintă, mai ales în fazele de concentrare a rocilor poroase calcareoase /60,44,65/ echilibrele care se stabilesc între cele trei stări alotropice a carbonatului de calciu solid. De asemenea, este importantă cunoașterea polimerului care precipită, pentru a stabili mai precis concentrația la echilibru a speciilor în soluție. Cele trei stări alotropice ale carbonatului de calciu sînt: /51/

- Vateritul-hexagonal; Aragonitul-ortorombic; Calcitul-romboedric.

Ordinea de prezentare corespunde gradului de instabilitate termodinamică.

În funcție de condițiile experimentale, din soluție precipită toți cei trei polimeri, deși în natură se găsește numai aragonitul și calcitul. De mai curând de asemenea, s'au hidratat  $CaCO_3$ , mono, tri și hexahidratul /100/.

După Girou și Reques vateritul se formează la temperaturi scăzute, în condițiile unei supraîncălziri ridicată. Când termodinamic instabil trece în aragonit secundar conform proceselor.



Formarea aragonitului secundar este influențată de prezența ionilor străini, în special a ionului de magneziu.

Aragonitul primar în soluții pure nu se formează la temperaturi mai scăzute de  $10^\circ C$ . Totuși, în prezența ionului de magneziu, formarea lui are loc. Aragonitul conform cercetărilor sistematice ale lui Reques și Girou /51/ /68/ este polimerul principal la temperaturi mai mari de  $50^\circ C$ , pentru că la temperaturi mai mari de  $60^\circ C$  practic s'au precipitate singur. După Reques calcitul se formează în condiții intermediare formării vateritului și aragonitului.

Calcitul constituie forma termodinamică cea mai stabilă. Produsul de solubilitate a calcitului și aragonitului este prezentat în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Produsul de solubilitate a calcitului și aragonitului după Roques și Girou/51/.

Temperaturi (°C)	L aragonitului ( $\text{mol}^2/\text{cm}^3$ )	L calcit( $\text{mol}^2/\text{cm}^3$ )
10°C	$5,65 \cdot 10^{-9}$	$3,45 \cdot 10^{-9}$
30°C	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$2,45 \cdot 10^{-9}$
50°C	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$
70°C	$1,68 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$

x) - Sawada și Mancollas/104/

Condițiile de formare a polimorfilor au fost abordate și de alți cercetători/150,154,158,90,57,151,125-128,122-124/.

Majoritatea cercetătorilor sînt de părere că deși calcitul este forma stabilă termodinamic, aragonitul sau vateritul se pot stabiliza în anumite condiții de temperatură, sau în prezența unor ioni străini /104,154,156/. Astfel, Ohnol/147/ arată că, în general, impuritățile cu raze ionice mici și o enerjie de hidratare mai mare, decât a ionului de calciu, determină formarea aragonitului, observație care concordă cu rezultatele prezentate de Roques și Girou/66/.

Studii sistematice ale influenței temperaturii asupra formelor polimorfice au fost realizate de Mitano/125/, Mancollas și Sawada/104/. Rezultatele sînt parțial contradictorii, dacă se iau în considerare și rezultatele prezentate de Roques. Astfel, Mitano arată că sub temperatura de 25°C se formează numai calcit, în timp ce Mancollas și Sawada /104/ arată că, sub 30°C predomină vateritul, care se transformă în calcit. Această afirmație nu este întru totul în concordanță cu Roques, care deși admite formarea calcitului și vateritului sub 30°C arată că, vateritul trece în aragonit oarecum și nu în calcit.

În domeniul 40-60°C Mitano găsește toate cele trei forme polimorfe, dar numai la precipitarea carbonatului de calciu din soluții suprasaturate, fără barbotare de  $\text{CO}_2$ . În cazul în care se introduce  $\text{CO}_2$  se micșorează gradul de suprasaturare, iar din soluție precipită pînă la aproximativ 70°C numai calcitul, dar pune în evidență la temperaturi mai mari de 70°C, toate cele trei stări polimorfe, dintre care predomină aragonitul, Mancollas și Sawada deosebit de interesant, cu la temperaturi mai mari de 50°C/104/ în precipitatul de carbonat de calciu predomină aragonitul.

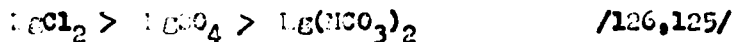
Părerile contradictorii prezentate de Sawada în special condițiilor experimentale, care diferă de la autor la autor, forma poli-

54.877

182C

morfă fiind determinată nu numai de temperatură. Studiile mai sistematice prezentate de Rouques și Cirou pun în evidență acest aspect, autorii corelând forma alotropică cu perioada de inducție și cu viteza de cristalizare. Din studiile realizate, rezultă că forma de cristalizare a carbonatului de calciu este determinată în mare măsură și de cinetica cristalizării/125,66/.

Datorită importanței impurităților prezente în soluțiile suprasaturate, asupra formei alotropice de cristalizare a carbonatului de calciu, acest aspect a fost abordat de un mare număr de cercetători. Rolul special al ionului de  $Mg^{2+}$  în precipitarea  $CaCO_3$  a fost recunoscut, încă din 1900 de către Loitmeier, care a stabilit că aceasta favorizează precipitarea aragonitului/124/, aspecte confirmat și completat ulterior/104,126,178/. Kitano/125,126/ la fel ca și Rouques și Cirou/60,52,48/arată că ionul de magneziu inhibă vateritul, favorizând formarea aragonitului. Influența ionului de magneziu este determinată și de natura anionului. Astfel, influența ionului de magneziu scade în seria:



Bischoff și Pyve/122/au studiat precipitarea carbonatului de calciu din soluții saturate, față de aragonit la  $108^\circ C$ , dar suprasaturate față de calcit, stabilind că precipitarea calcitului este inhibată de prezența  $MgCl_2$ . Într-o altă lucrare/123/același autor arată că ionul de magneziu nu influențează vizibil precipitarea vateritului la temperatura de  $94^\circ C$ , în timp ce Cailloau/58/menționează că  $Mg^{2+}$  mărește net viteza de transformare a vateritului în aragonit secundar, dar la  $10^\circ C$ . Kamiya/150/ și Katz/157/arată că din soluții apoase, conținând ioni de magneziu în rapoarte  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  între 2 și 4 nu se poate obține calcit prin precipitare.

De asemenea Kitano/127/arată că  $Mg^{2+}$  inhibă transformarea vateritului în calcit, iar Lollar/159/ indică același efect asupra transformării aragonitului în calcit.

Reddy și Mancollas/114/arată, că la concentrații mai mari de  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> a ionului de magneziu, precipitatul inițial de carbonat de calciu, conține cantități variabile de carbonat de calciu anorf, care se transformă în aragonit sau calcit, cristale care conțin și ionul de magneziu, având din acest motiv o morfologie distorsionată. Cailloau și colab./58/arată că prezența ionului de magneziu determină formarea cristalelor de calcit magnezian, a cărui conținut de magneziu crește, pe măsura creșterii concentrației ionului de magneziu din apă, pentru domeniul 15-1000 mg  $Mg^{2+}$ /dm<sup>3</sup>. Cristalele de calciu magnezian, prezintă o structură difuză în raport cu structura

calcitului rombic. La concentrații mai mari, ionul de magneziu inhibă precipitarea calcitului, <sup>caz</sup> favorizând precipitarea aragonitului.

Elucidarea mecanismului prin care  $Mg^{2+}$  favorizează formarea aragonitului, după părerea lui Bischoff/124/ este necesară în primul rând stabilirea următoarelor aspecte:

-  $Mg^{2+}$  favorizează precipitarea aragonitului sau inhibă formarea calcitului;

- dacă inhibarea transformării aragonitului în calcit se datorează <sup>interacțiunii</sup> ionului de magneziu, cu suprafața cristalelor de aragonit, sau influențează formarea și creșterea cristalelor de calcit. Negi Taft /124/ a arătat că inhibarea formării calcitului se datorează interacțiunii ionului de magneziu cu suprafața cristalelor de aragonit, majoritatea cercetătorilor sînt de acord că fenomenul este cauzat de inhibarea de către ionul de magneziu a cristalizării calcitului /104, 136, 137, 178, 190, 191, 57/.

Inhibarea creșterii cristaline a calcitului, arată Berner și Horne/136/, se datorează adsorbției ionilor de magneziu pe centrii activi de creștere, ionul de magneziu comportîndu-se astfel ca o simplă "otrăvire" de suprafață. Bischoff/124/ arată că în aceste condiții aragonitul, care precipită mai rapid este stabilizat cinetic. O altă părere constă în aceea că are loc incorporarea ionului de magneziu în faza cristalină/137, 190/ condiții în care calcitul magnezian format, induce o tensiune în structura cristalină, care determină creșterea solubilității și implicit a instabilității fazei solide. După Volk/108/ și Lehmann/191/, tensiunea de structură determinată de incorporarea ionului magneziu inhibă creșterea în continuare a calcitului.

Rykowitz/173/, Bischoff/124/, Keller/150/ explică inhibarea cristalizării calcitului, prin energia mai mare de hidratare a ionului de magneziu, față de ionul de calciu. Astfel, ionul de magneziu se adsorbte pe centrii activi de creștere și datorită faptului că se deshidratează mai lent, decît ionul de calciu, are un timp de reținere mai lung, blocînd centrii activi, care sînt tocmai locul de desfășurare a etapei determinante de viteză a cristalizării carbonatului de calciu. În aceste condiții, aragonitul este favorizat cinetic. Meyer/163/ susține că adsorbția are loc numai pe centrii activi de creștere și nu pe centrii de suprafață, justificînd astfel cantitățile mici de inhibitori. Referitor la influența altor ioni prezenți în apă, informațiile din literatură sînt fie contradictorii, fie incomplete/58/. Pornind de la aceste observații Cailleau, Pragoz, Rouqu Girou și alții/60, 58/ roiau cercetările stabilind următoarele: Ionii  $Zn^{2+}$

$\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , acționează asemănător cu ionul de magneziu, favorizând formarea aragonitului pe când ionii  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , favorizează formarea calcitului și stabilizarea vateritului. Mitani/125/arată că la creșterea concentrației de clorură de sodiu la temperaturi apropiate de temperatura de fierbere, din soluție precipită preponderent vateritul. Influența ionului de stronțiu este controversată. Astfel, Wray și Daniola/154/menționează că ionul de stronțiu favorizează apariția aragonitului, Kito/143/, Cailleau/58/ afirmă contrariul. În privința ionului de aluminiu Cailleau/58/ susține că acesta determină apariția vateritului și inhibă transformarea acestuia în aragonit secundar.

Substanțele organice, prezente în apele naturale, influențează în mică măsură formele aleotropice ale carbonatului de calciu/58/, totuși din studiile efectuate Dragone, Duval și alții/57/ rezultă că, în urma adsorbției unor substanțe organice pe suprafețele ger enilor formați, se poate modifica energia superficială, modificare care determină favorizarea unui anumit polimorf. Astfel, acizii (citric, tartric) și de asemenea, aminoacizii (aspartic, glutamic) inhibă transformarea vateritului în aragonit secundar, care este explicată prin adsorbția acestor compuși pe suprafața cristalelor de vaterit.

După cum rezultă din datele bibliografice prezentate este foarte dificilă sistematizarea rezultatelor experimentale publicate, de cele mai multe ori contradictorii, referitoare la formarea polimorfilor carbonatului de calciu. Contradicțiile se datoresc modului de realizare a soluțiilor suprasaturate, concentrațiilor ionilor, care precipită și a prezenței altor ioni. În cazurile în care suprasaturarea s-a realizat, printr-o reacție de dublu schimb, se ignorază de cele mai multe ori aceste cauze. Pornind de la aceste neajunsuri în studiile noastre am impus formarea unui anumit polimorf, prin încălzirea lui/208, 209/.

## 2.2. Cinetica cristalizării carbonatului de calciu.

Precipitarea carbonatului de calciu este un proces dependent de timp, cunoașterea cineticii lui are o mare importanță practică. Astfel, în cazul proceselor în care se urmărește precipitarea carbonatului de calciu (dedurizare, debicarbonatare), acest lucru se justifică prin necesitatea stabilirii timpului, în care procesul atinge gradul de decarbonatare dorit, evitându-se colmatarea particulelor de nisip din filtre și formarea crustelor de carbonat de calciu pe conducte/141/. În cazul proceselor în care precipitarea este nedoțită, cunoașterea cineticii și a mecanicului precipitării carbonatului de calciu, prezintă interes



pentru stabilirea unei metode mai eficiente de inhibare a proceselor de formare a crustelor.

Cinetica procesului de cristalizare a carbonatului de calciu se caracterizează prin două măriri: viteza de formare a germurilor și viteza de creștere a cristalilor.

Formarea germurilor constă în generarea nucleelor din soluție, prin asocierea sau agregarea ionilor ce precipită, pe care în a două etapi, are loc creșterea în urma transportului ionilor la suprafața nucleelor și apoi a cristalului și orientarea lor în structura fazei solide. În situația în care în mediul de reacție este prezentă o cantitate suficientă de cristale a stării, care precipită procesul dominant este cel de creștere a cristalilor, procesul fiind denumit "cristalizare heterogenă". În absența cristalilor au loc atât nucleația, cât și creșterea cristalilor, procesul fiind denumit "cristalizare omogenă"/141,151/.

### 2.2.1. Metode de studiu a cineticii cristalizării carbonatului de calciu.

Având în vedere cele două aspecte ale reacției de precipitare a carbonatului de calciu, pentru investigarea cineticii procesului au fost utilizate metode de "precipitare omogenă" și metode de "precipitare heterogenă". Tehnica precipitării omogene constă, în realizarea unei soluții suprastructurate, în raport cu carbonatul de calciu, prin amestecarea a două soluții, conținând ionul  $\text{Ca}^{2+}$  și respectiv  $\text{CO}_3^{2-}$  sau  $\text{CO}_2$  și urmărirea evoluției sistemului/144,125-126,151,157,159,161,162,173,175/. Precipitarea omogenă s-a realizat și din soluții suprastructurate, obținute prin barbotarea unui amestec gazos, într-o soluție de bicarbonat de calciu/122-124,157,176, 218,200,209/.

Tehnica precipitării heterogene constă în inocularea mediului de reacție cu o anumită cantitate de cristale de carbonat de calciu, numite cristale germone. Această metodă a fost mult utilizată, urmărindu-se evoluția precipitării din soluții obținute, prin amestecarea a două soluții conținând ionii precipitanți/71,100,107/, sau dintr-o soluție suprastructurată de bicarbonat de calciu/130,133/.

Pentru urmărirea și observarea evoluției sistemului s-au utilizat diverse tehnici, cum ar fi: măsurători de turbiditate/138/, conductivitate/121/, pH/112,141/, analiză chimică, fizico-chimică/100, 101,195/, tehnici de urmărire cu traser radioactiv/100,109/, studiu microscopic periodic/80,108,121/. Interpretarea cineticii a datelor experimentale, obținute din testele de precipitare omogenă este dificilă, deoarece în aceste experimente au loc, atât germinarea o-

genă sau heterogenă, cît și creșterea cristalelor, cele două etape fiind greu de separat. De asemenea, nu este cunoscut dacă cele două procese au loc concomitent, sau consecutiv/100, 101, 121/. În aceste sisteme considerate omogene, este dificilă evitarea prezenței unor particule străine. Foarte probabil nu există sisteme lipsite de substanțe străine sau particule de praf. Acestea pot acționa ca și centri de cristalizare, determinînd creșterea necontrolată a cristalelor, ceea ce compromite reproductibilitatea experimentului/103-107/. Suprafața cristalelor de carbonat de calciu, ce se formează nu are caracteristici bine determinate și, în plus, se poate modifica în timpul precipitării, aspecte care determină o slabă reproductibilitate a acestor experimente/106/. De asemenea, interpretările cinetice ale rezultatelor presupun cunoașterea concentrațiilor de echilibru, care însă depind de natura polimorfului care precipită, natură determinată de cinetica reacției în fază inițială/103/.

În vederea evitării neajunsurilor prezentate, a fost introdusă tehnica precipitării heterogene. În acest caz, viteza de creșterea cristalelor, poate fi studiată în anumite condiții, fără interferența nucleației, oferind o bună reproductibilitate a datelor experimentale. În aceste condiții creșterea cristalelor are loc pe o suprafață de arie și morfologie bine caracterizate, stabilite prin măsurarea suprafeței specifice și prin microscopie electronică/103, 107/. datorită faptului că în practică, precipitarea carbonatului de calciu are loc pe o suprafață, pe care de regulă, s-a format un strat protector de carbonat de calciu, metoda cristalizării heterogene prin înămînțare, reproduce mai fidel condițiile practice de formare a crustelor/103/.

Koutsoukos/71/ arată însă că tehnica înămînțării este restrînsă la supraaturări, la care nu are loc o nucleație secundară în soluție, sau pe suprafața cristalelor de înămînțare. În cazul experiențelor de cristalizare heterogenă, concentrația ionilor care cristalizează și  $\text{pH}$ -ul scad foarte mult în primele momente, după care scăderea este lentă uneori dificil de urmărit. Pentru eliminarea acestor neajunsuri s-au elaborat tehnici experimentale la  $\text{pH}$  constant și la compoziție constantă. Astfel, Lorce/135/a introdus metode "pH-stab", pentru dizolvarea carbonatului de calciu, care a fost apoi adoptată și pentru precipitarea carbonatului de calciu/72, 74, 103, 163/. Metoda constă în menținerea constantă a  $\text{pH}$ -ului, în condițiile precipitării heterogene prin adăugarea unei baze în mediul de reacție. Adăugarea este realizată cu o biuretă automată, comandată de un  $\text{pH}$ -metru. Kozmierczak și colab./103/ au introdus metodele compoziției

constantă". Conform acestei metode, concentrațiile soluțiilor sînt menținute constante, în timpul reacției de precipitare a carbonatului de calciu, ceea ce se realizează prin adăugarea unei soluții de clorură de calciu și a unui amestec carbonat și bicarbonat de sodiu și de asemenea, a unei soluții de clorură de potasiu necesară pentru menținerea constantă a tîrziei ionice. Adăugarea acestor reactivi este comandată de un pH-metru. Ca măsură a vitezei de reacție în acest caz, se utilizează volumele de soluții adăugate. Avantajul acestei metode constă în faptul că se poate studia cinetica cristalizării carbonatului de calciu la grade mici de suprasaturare/103/.

### 2.2.2. Cinetica cristalizării "omogenă" a carbonatului de calciu.

O abordare sistematică a acestei problematice a fost realizată de H. Roques și colaboratorii. Într-un mare număr de lucrări/51, 53-56, 59, 66-68/, "Grupul de studiu al carbonatilor" condus de H. Roques abordează cristalizarea și cinetica cristalizării carbonatului de calciu, în condiții apropiate de cele din natură. Destabilizarea soluțiilor de carbonat de calciu au realizat-o prin desorbția bicarbidului de carbon. Studiul cineticii debicarbonatării a fost realizat în absența germeniilor pentru întreg domeniul de cristalizare al carbonatului de calciu. Curba cinetică obținută la precipitarea carbonatului

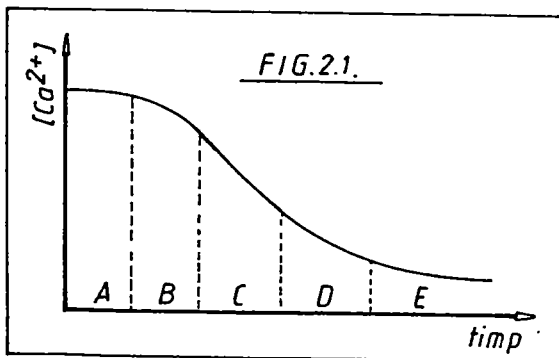


Fig. 2.1. Variația concentrației ionului de calciu în timp, la precipitarea "omogenă" a  $CaCO_3$  (după H. Roques).

(inducție)(min);  $V_0$  - viteza inițială de precipitare ( $mg/cm^3$  min).  
Între perioada de germinare a celor trei stări alotropice stabilite inegalitatea/51/:

de calciu este fragmentată pe domenii conform fig. 2.1. Fiecare domeniu este caracterizat prin ecuații specifice. Astfel, domeniul (A) corespunde perioadei lente (sau de germinare) caracterizată prin perioada de germinare experimentală ( $T_G$ ), între care și viteza inițială de precipitare ( $V_0$ ), Roques stabilește relația  $lg T_G = -0,8 lg V_0 + 1,8$  în care:  $T_G$  - perioada experimentală de germinare

$$T_G \text{ vaterit} < T_G \text{ calcit} < T_G \text{ aragonit}$$

Etapa de germinare este influențată de un mare număr de factori, de la natura vasului experimental, supraaturare, la temperatură și natura ionilor prezenți etc./52,57,58,62/.

Celelalte domenii corespund cristalizării carbonatului de calciu.

Astfel, în domeniul (B) caracterizat, după Roques și Girou prin grade mari de supraaturare, viteza procesului este determinată de difuzia reactanților, sau produșilor de reacție, prin stratul limită /56/. Astfel, se propune ca limitativă a vitezei la pil-ul de studiu ( $pH < 6,4$ ), fie difuzia ionului de bicarbonat prin stratul limită, fie difuzia ionului  $H_3O^+$  în sens invers.

Pentru acest domeniu, viteza de difuzare globală poate fi descrisă de relația:

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = - \frac{S}{V} k_T ([Ca^{2+}]_S - [Ca^{2+}]) \quad \text{în care:}$$

- suprafața cristalelor; V-volumul soluției;  $k_T$  - coeficient de transfer;  $[Ca^{2+}]_S$  - concentrația de echilibru la suprafața cristalului.

Domeniul (C) corespunde, conform părerii aceluiași autori, unei cinetici controlate, atât de reacțiile de suprafață, cât și de viteza de difuzie, care intervin simultan, cu același ordin de mărime a vitezelor. Domeniul (D) corespunde reacțiilor de suprafață, când determinantă este viteza de aranjare a ionilor în rețeaua cristalină, după o prealabilă deshidratare a lor. Pentru această etapă se propune relația:

$$d[Ca^{2+}] / dt = - k_1 [CO_3^{2-}][Ca^{2+}]$$

$k_1$  - constantă de viteză

În domeniul E pentru procesul de cristalizare se suprapune cel de dizolvare, procesul tinde astfel spre echilibru, viteza procesului fiind descrisă de relația:

$$- d[Ca^{2+}] / dt = L_1 [(CO_3^{2-})][Ca^{2+}] - L$$

L - produsul de solubilitate a carbonatului de calciu.

Din cele prezentate rezultă că relațiile vitezei de reacție, pentru domeniul B și E sînt practic similare, cu relațiile date de Reddy și Mancollan/100,101/.

Pe baza acestei analize Roques stabilește o relație generală care ia în considerare, atât procesele de difuzie, cât și procesele de suprafață. Relația este valabilă pe domeniile B-E; forma integrată a relației este /60/ :

$$t = -\frac{2}{k_2} \lg \frac{\sqrt{1 + \frac{4A_1}{A_2} [Ca^{2+}] + 1}}{\sqrt{1 + \frac{4A_1}{A_2} [Ca^{2+}]_0 + 1}} + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4A_1}{A_2} [Ca^{2+}] + 1}} - \frac{1}{1 + \frac{4A_1}{A_2} [Ca^{2+}]_0 + 1} \quad (3.38) \text{ în care } A_1 = \frac{k_1}{1 + \frac{k_0}{2}} A_2 = k_1 \frac{S}{V}$$

Valorile calculate, conform relației propuse, aproximează bine curba experimentală. O cauză posibilă a discrepanței a valorilor  $A_1, A_2$  și  $k_1$  determinate, sînt explicațiile de Roques și Girou, prin aceea că este dificil a stabili exact granița de trecere, dintr-un domeniu în altul, graniță care variază în funcție de condițiile experimentale.

Cristalizarea omogenă a fost studiată de asemenea, de un mare număr de autori /71-73, 108, 124, 134, 138, 139, 73/. În scopul de a caracteriza nucleația, Packter /138/ utilizează măsurători de turbiditate, stabilește numărul și mărimea medie a cristalinelor. Pe baza rezultatelor obținute, folosind ecuația de viteză a lui Johnson și O'Rourke /139/ stabilește următoarele relații pentru viteza de nucleare ( $V_n$ ) viteza de creștere a nucleelor ( $V_c$ ) și pentru perioada de inducție ( $T_g$ )

$$V_n = k_n C^p \quad (\text{nucleo/l.s}) \quad (2.39)$$

$$V_c = k C^q \quad (\text{cm/l.s}) \quad (2.40)$$

$$T_g = k C^{-n} \quad (\text{s}) \quad (2.41)$$

$k_n$  și  $k_c$  - constantele de viteză;  $C$  - concentrația molară a carbonatului de calciu;  $k$  - constantă;  $p, q, n$  - constante care depind de natura sării. Pentru carbonatul de calciu, Packter, stabilește pentru exponentul "p" valoarea de 4,2. Faptul că electrozila a mai mult de 2 ioni este puțin probabilă, ordinul 4,2 găsit de Packter se explică, prin faptul că procesul include trei etape bimoleculare /108/. De asemenea, pentru exponentul "q" și "n" Packter a stabilit valoarea de 1,3 respectiv 2.

Johnson și Mullin /147/ au studiat precipitarea omogenă a carbonatului de calciu din soluții supra-saturate, folosind ecuațiile deduse de Nielsen /139/, în scopul determinării tensiunii superficiale a cristalinelor de carbonat de calciu. Pentru aceasta au determinat, atât timpul de inducție, cât și numărul de cristale formate în funcție de gradul de supra-saturare ( $A_2$ ):

$$t_g = [Ca^{2+}]_0 [CO_3^{2-}]_0^2 / [Ca^{2+}]_0 [CO_3^{2-}]_0 (x^2)_0$$

folosind relațiile: /139/

$$\lg T_G = C + \alpha_t / (\lg v_a)^2 \quad (2.42)$$

$$\lg N = \tau - \alpha_n / (\lg v_a)^2 \quad (2.43)$$

$N$  - numărul de cristale/cm<sup>3</sup> stabilite după perioada de inducție ( $T_G$ );  $\tau$  și  $C$  - constante.

Din reprezentările grafice se determină mărimile  $\alpha_t$  și  $\alpha_n$  și folosind relațiile

$$G = 290 (\alpha_t / v^2)^{1/3} \quad \text{și}$$

$$G = 254 (\alpha_n / v^2)^{1/3}$$

în care  $v$  este volumul molar, se stabilește pentru tensiune superficială dedusă din perioada de inducție valoarea de  $85 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  respectiv,  $90 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  din datele referitoare la numărul de germeni, ceea ce se poate explica prin faptul că precipitarea carbonatului de calciu din soluții concentrate ( $> 0,01 N$ ) are loc în două etape. În prima etapă are loc formarea unui gel, iar în a doua etapă transformarea gelului într-un precipitat cristalin. Astfel, valoarea mai mică a tensiunii superficiale determinată din perioadele de inducție corespunde gelului amorf, iar valoarea mai mare a tensiunii superficiale, determinată din numărul de cristale se referă la cristalele de carbonat de calciu. Valoarea de  $90 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  determinată pentru cristale este mai mică decât valoarea corespunzătoare calcitului  $120 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . Acest fapt se explică prin precipitarea concomitentă și a vateritului.

Este de menționat că, relațiile folosite s-au verificat numai pentru grade de suprasaturare mai mari de 25./14/.

Pentru studiul creșterii cristaloanelor se ia în considerare faptul că aria cristaloanelor crește în timp și se propune relația:

$$-\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = k_0 A(t) ([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_e)^2 \quad (2.44)$$

relație asemănătoare cu cea propusă de Heddy/7a/ :

$$A(t) = \frac{k_a}{(\rho k_v)^{2/3}} t^{2/3} \approx 1/2 ([Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}])^{2/3}$$

$A$  - aria suprafețelor cristaloanelor;  $k_0$  - constantă de viteză;  $k_a$  și  $k_v$  - factori pentru aria și volumul cristaloanelor;  $\rho$  - densitatea  $CaCO_3$ ;  $M$  - masa moleculară;  $N$  - număr de cristale.

Valabilitatea relației este condiționată de faptul că numărul de cristale este constant, iar cristalele au aceeași formă. Experimental s-a constatat o creștere a numărului de cristale, datorită fie unei nucleații secundare, fie creșterii nucleelor formate în faza finală a perioadei de inducție. Din acest motiv, relația este valabilă numai

într-o anumită perioadă a creșterii cristalinelor/147/. În absența impurităților, valoarea lui "g" nu depășește 2 ceea ce sugerează, după părerea autorului, un mecanism de creștere în spirale.

### 2.2.3. Cinetica cristalizării "heterogene" a carbonatului de calciu.

Cristalizarea heterogenă a sărurilor anorganice greu solubile, a fost studiată pe larg în literatura de specialitate/88,89,100-120, 130-134/. Pentru caracterizarea cineticii precipitării acestor săruri, au fost elaborate un număr mare de modele și ecuații. Antofol, Nancollas /121/ și alții/107,109,110/ au arătat că cinetica procesului de creștere cristalină, pentru un număr mare de electroliți ce cristalizează din soluții suprasaturate, conținând concentrații echivalente de ioni ce urmează să precipite, este descrisă de ecuația:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 (n - n_0)^2 \quad (2.45)$$

n - concentrația molară;  $n_0$  - solubilitatea sării; k - constanta de viteză; n - o funcție de numărul centrilor activi disponibili pentru cristalizare.

O variație similară a fost propusă și de Bozeman/225/.

În situațiile în care ionii care precipită se găsesc în soluții suprasaturate, în cantități nestoichiometrice, creșterea cristalină poate fi redată printr-o ecuație similară, luând în considerare potențialul electric la suprafața cristalului, potențialul datorat de ionul adsorbit în exces. Valoarea de echilibru a potențialului va fi aceea, pentru care un număr egal de anioni și cationi intră în straturile de ioni hidratați adsorbiți, presupus a exista pe suprafața cristalului.

După Nancollas/121/ ecuația de viteză ce descrie cristalizarea unui electrolit greu solubil  $LA$ , compus din ioni  $L^{x+}$  și  $A^{x-}$  se poate scrie:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 \left( [L^{x+}]^{1/2} [A^{x-}]^{1/2} - L^{1/2} / f_L^{1/2} \right)^2 \quad (2.46)$$

L - produsul de solubilitate a carbonatului de calciu;  $f_L$  - factorul de corecție pentru țărta ionică.

Astfel dizolvarea, cât și cristalizarea carbonatului de calciu, a fost studiată de un mare număr de autori/92,93,100,101,110,136,141, 146,148,151/. Au fost propuse mai multe mecanisme și ecuații de viteză, pentru precipitarea carbonatului de calciu. Cele mai cunoscute sînt: ecuația lui Reddy și Nancollas/100,101/; Ecuația lui Reddy/106, 112/; Ecuația lui Davies și Jones/132,226/; modelul dislocării în spirale a lui Nielsen/132/; modelul și ecuația elaborate de Plummer /92,93/.

Mecanismul care stă la baza stabilirii ecuației lui Reddy și Mancollas presupune existența unui strat pe suprafața cristalului. Ioni de calciu și de carbonat adsorbiți, ocloasesc centrii activi de pe suprafața cristalului și sînt încorporați în acesta în mod separat. O altă posibilitate admisă, constă în aceea că ionii de calciu și de carbonat adsorbiți în stratul limită, formează perechi de ioni  $\text{CaCO}_3^0$ , spre și dinpro suprafața cristalului și este de forma: /100,101,130,132,140/

$$-\frac{dc_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = \frac{k_p A f_D^2}{K_4} \left( [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] - \frac{L}{f_D^2} \right) \quad (2.47)$$

L - produsul de solubilitate al carbonatului de calciu;  $k_p$  - constanta de viteză a procesului de încorporare în rețeaua perechii de ioni  $\text{CaCO}_3^0$ ; A - aria specifică a cristalului;  $K_4$  - constanta de echilibru a disocierii  $\text{CaCO}_3^0$  dată de relația:

$$K_4 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] f_D^2 / c_{\text{CaCO}_3^0}$$

Parantezele drepte se nifică concentrațiile molare, iar  $f_D$  coeficientul de activitate pentru ionii divalenti.

Proceent în studiul cineticii precipitării carbonatului de calciu, ecuația se scrie:

$$-\frac{dc_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = k \cdot s \left( [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] - L/f_D^2 \right) \quad (2.40)$$

k - constanta de viteză a procesului de cristalizare a  $\text{CaCO}_3$ ; s - aria suprafeței cristalului gemeno.

Cercetările efectuate de Reddy și Mancollas /100,101/ și Wickora și colab. /41/ au arătat posibilitatea substituiri parametrului s cu G, acesta din urmă reprezentînd concentrația cristalului gemeno ( $\text{g}/\text{dm}^2$ ). Valabilitatea acestei ecuații a fost verificată de Reddy și Mancollas la 20-35°C și un domeniu al concentrației totale a ionilor de calciu și de carbonat de 0,1400-0,4450 mmol/ $\text{dm}^3$  respectiv 0,183-0,379 mmol/ $\text{dm}^3$ .

Investigarea cineticii procesului de cristalizare, folosind ecuația R-K, conduce în primă etapă a desfășurării procesului la un ordin de reacție diferit de 2, etapă caracterizată printr-o viteză mare. Perioada inițială rapidă neverificată de ecuația cinetică se explică printr-o nucleație de suprafață sau omogenă, atunci, cînd suprasaturarea este mare, respectiv concentrația cristalului gemeno este mică. Reducînd suprasaturarea, sau mîrînd concentrația gemenilor, acest fenomen se diminuează. Efecte similare au fost semnalate de Mancollas și colab. și în cazul cristalizării  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ . /109,110,121/, fiind explicate prin același mecanism.



Reddy și Mancollas/100,101/au studiat efectul temperaturii asupra constantei de viteză, stabilind o valoare a energiei de activare de 46 kJ/mol. De asemenea, au stabilit că viteza de agitare a soluției nu influențează constanta de viteză. Pe baza acestor rezultate Reddy și Mancollas au arătat că procesul de precipitare a carbonatului de calciu are ca etapii determinantă de viteză un proces de suprafață.

Aceste rezultate au fost confirmate de Wieckers și colab./101/ Sonthoimer și Rudek/14/, ecuația R-N dovedindu-se valabilă pentru un domeniu de concentrații ale ionilor de calciu și de carbonat de 0,7-3,28 mmol/dm<sup>3</sup> și respectiv 0,179-0,493 mmol/dm<sup>3</sup>, într-un domeniu de temperatură, cuprins între 11 și 39°C. Acești autori au stabilit de asemenea, o energie de activare apropiată de energia determinată de Reddy și Mancollas.

Ecuația R-N a fost verificată și de House /132/, utilizând o tehnică de precipitare heterogenă, dintr-o soluție suprasaturată de bicarbonat de calciu, obținută prin dizolvarea carbonatului de calciu într-un amestec de apă și dioxid de carbon, suprasaturarea realizându-se prin degazarea soluției obținute. Utilizând curbele reduse de creștere/132,228/ecuația lui Reddy și Mancollas se scrie:

$$dR/dt = \frac{1,9251 \cdot 10^{-4} \cdot R^{1/2} (e^{\beta} - 1)}{T^{1/2} (a\beta)^{1/2}} \quad (2.49)$$

$R$  - viteza redusă de creștere,  $R = \frac{dx}{dt} / R^{*2}$ ;  $dx/dt$  - viteza de creștere liniară a cristalului;  $R^*$  - fluxul de unități de creștere spre suprafața cristalului;  $\delta$  - dimensiunea rețelei;  $k$  - constanta de viteză a cristalizării;  $\beta$  - afinitatea de creștere sau forța motrice /144,216,228/.

$$\beta = \ln \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{L}$$

$a$  - reprezentând activitățile ionilor respectivi.

House/132,130/a stabilit o deviere considerabilă de la ecuația (2.49) a datelor experimentale ale lui Kazmierczak/103/, obținute la precipitarea carbonatului de calciu, dintr-un amestec de carbonat de sodiu și clorură de calciu. House/132/a investigat ecuația R-N și prin prima gradului de precipitare  $\alpha$  definit de relația:

$$\alpha = \frac{a_i - a_t}{a_i - a_0}$$

$a$  - activitatea;  $i, t, e$  - indici care semnifică valoarea inițială la timpul  $t$  și respectiv la echilibru.

Integrând ecuația (2.49) și utilizând gradul de precipitare se poate scrie:

$$\alpha = \frac{k_0}{\Delta C_{Ca^{2+}}} \cdot I \quad (2.49a)$$

in care:

$$I = \int_0^t ([Ca^{2+}]_t [CO_3^{2-}]_t x_D^2 - L) dt$$

și

$$\Delta [Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_1 - [Ca^{2+}]_{t \rightarrow \infty}$$

Dependența  $\alpha = f(I)$  a fost liniară pînă la o valoare  $\alpha$  de 0,15 peste aceasta constantîndu-se devieri de la liniaritate.

Ecuația propusă de Reddy este o relație semiempirică ea a fost folosită de Reddy și Mancollas/107,111/și Reddy/106,112/sub forma:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k_p A ([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_e)^2 \quad (2.50)$$

Folosind gradul de precipitare  $\alpha$  prin introducerea ecuației (2.50) se obține:

$$\alpha / (1 - \alpha) = k_p A ([Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_e) t$$

Ecuația a fost verificată de Reddy/106/in domeniul unor concentrații totale ale ionilor de calciu și de carbonat de  $0,225-0,262 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, respectiv  $406-422 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> un pH inițial de 8,85-8,91. Datele experimentale nu putut fi corelate cu ecuația propusă astfel că, dependența descrisă de ecuația (2.50) a fost explicată printr-un mecanism de cristalizare, incluzînd ca etapă determinantă de viteză o reacție de suprafață, concluzie care este în acord cu mecanismul prevăzut de ecuația lui Reddy și Mancollas/100,101/. De asemenea Reddy și Mancollas/111/arată că ecuația (2.50) poate fi utilizată atunci cînd concentrația de echilibru este constantă, sau variază cu maxim 10%. În condițiile în care concentrațiile de echilibru ale ionilor de calciu și de carbonat variază apreciabil, se utilizează expresii alternative, cum este ecuația lui Reddy și Mancollas/100, 101,102/.

Reddy și Wang/105/arată că valorile experimentale obținute spre sfîrșitul procesului de cristalizare prezintă devieri de la ecuația (2.50). Pe tru explicarea acestei comportări precupun, fie modificarea mecanismului pe măsura scăderii suprasaturării, fie scăderea bruscă a vitezei la suprasaturări mici, fie faptul că la suprasaturări mici, viteza de transport a CO<sub>2</sub>-ului este mai mică, decît viteza de cristalizare. Housc/139/a investigat forma integrată a ecuației Reddy, găsind că la un timp mai mare de 100 min. dependența  $\alpha/(1-\alpha) = f(t)$  nu este liniară.

Ecuația propusă de Basico și Johns/132,226/ce bazează pe

un model cinetic ce presupune existența unui strat dublu, la suprafața cristalului. Se consideră o diferență între concentrația ionilor adsorbiți și a celor din volumul soluției. Modelul presupune de asemenea, că concentrațiile ionilor de calciu și de carbonat adsorbiți sînt egale în soluții suprasaturate la echilibru. Se admite formarea de perechi de ioni, care nu afectează forma funcțională a ecuației de viteză, după cum arată Sturrock/142/. Reducerea ecuației de viteză se poate face pe baza acestor considerații. Astfel, concentrația ionilor, care urmează să precipite dintr-o soluție suprasaturată este:

$$mC_{Ca^{2+}} = C_{Ca^{2+}} \exp(-2\psi/kT) \quad (2.51)$$

$$mC_{CO_3^{2-}} = C_{CO_3^{2-}} \exp(2\psi/kT)$$

$\psi$  - potențialul electric la suprafață, iar indicele "m" indică monotraturul.

Într-o soluție metastabilă concentrația ionilor de calciu disponibili pentru precipitare este:

$$C_{Ca^{2+}} \exp(-2\psi/kT) = mC_{Ca^{2+}}^0 \quad (2.52)$$

unde exponentul "e" indică valoarea de echilibru.

Dacă  $mC_{Ca^{2+}}^0 = mC_{CO_3^{2-}}^0$  atunci:

$$mC_{Ca^{2+}}^2 = \frac{I^{1/2}}{f_p} \quad (2.53)$$

cînd ecuația(2.52) devine:

$$C_{Ca^{2+}} \exp(-2\psi/kT) = I^{1/2}/f_p \quad (2.54)$$

Valoarea mărimii  $\exp(-2\psi/kT)$  poate fi determinată din condiția

$$mC_{Ca^{2+}} = mC_{CO_3^{2-}}$$

adică

$$\exp(2\psi/kT) = (C_{Ca^{2+}}/C_{CO_3^{2-}})^{1/2} \quad (2.55)$$

Substituind ecuația(2.5) în (2.54) și calculînd concentrația ionilor de carbonat disponibili, pentru creșterea cristalelor, rezultă  $mCaCO_3^0$  disponibil pentru creșterea cu care ecuația vitezei devine:

$$-dC_{Ca^{2+}}/dt = k_{DJ} f_p^2 A \left[ C_{Ca^{2+}}^{1/2} C_{CO_3^{2-}}^{1/2} - (L/f_p^2)^{1/2} \right]^2 \quad (2.56)$$

Ecuația (2.56) a fost folosită pentru interpretarea datelor experimentale, într-un mare număr de lucrări/74,103,104,113,130-133,142, 121/. Mancillas/121/ prezintă această ecuație ca fiind potrivită pentru cristalizarea unui număr mare de săruri anorganice greu solubile, utilizînd-o însă numai în cazul precipitării fosfatului de

calciu. Mazureczak și colab./103/ utilizează ecuația (2.56), într-un domeniu de temperatură cuprins între 15 și 35°C la supra-saturări ( $\alpha$ ), cuprinse între 0,93 și 55.

Ei au stabilit că, constanta de viteză este independentă de supra-saturare,  $\pi$  și concentrația ioniilor, obținând totodată o energie de activare de 39,243,6 kJ/mol. Interpretând rezultatele obținute Mazureczak și colab. au arătat absența nucleației secundare, presupunând a exista/100,101,121/ și au confirmat mecanismul de precipitare al carbonatului de calciu. Aceste rezultate au fost confirmate de asemenea, de lucrările lui Mancollas și Sawada/104/ și Giannimaras și Koutsoykos/73/, care au lucrat în condiții diferite.

Valabilitatea ecuației Davies și Jones a fost verificată de Housse/132/ la precipitarea din soluții supra-saturate de bicarbonat de calciu, utilizând viteza redusă de creștere:

$$r/L_{D_2} = \frac{(1,925 \cdot 10^{-4}) \cdot L^{1/2} [( \exp \beta )^{1/2} - 1]^2}{r^{1/2} ( \exp \beta )^{1/2}} \quad (2.57)$$

Măsurările au aceeași semnificație ca și în cazul ecuației vitezei reduce a lui Roddy și Mancollas.

Housse a găsit o corelare foarte bună cu rezultatele experimentale ale lui Mazureczak/103/, obținute la precipitarea dintr-un amestec de clorură de calciu și de carbonat de sodiu. Ecuația Davies-Jones scrisă cu ajutorul gradului de precipitare  $\alpha$  definit mai sus este:

$$\alpha(t) = \frac{k_{D_2} A}{c_{Ca^{2+}}} \int_0^t r_D^2(t) \left\{ \left[ c_{Ca^{2+}}^{1/2}(t) \cdot c_{CO_3^{2-}}^{1/2}(t) - \left[ \frac{1}{r_D} \right]^{1/2} \right]^2 dt \right.$$

ecuația similară cu relația (2.49a). În cazul ecuației Davies-Jones Housse găsește o foarte bună corelare  $\alpha = f(I)$  pentru valori ale lui  $\alpha$  pînă la 0,45. Aceste rezultate au fost confirmate și în alte lucrări/130,133/, unde se arată că ecuația Davies-Jones corelează datele experimentale la viteze mici de creștere. Housse este de aceeași părere într-o altă lucrare/133/.

Ecuația vitezei de creștere propusă de Nielsen/132/ se bazează pe creșterea în spirală a cristalinelor, incorporarea ionilor în rețeaua cristalină, are loc numai la nivelul centrilor activi ai cristalului. Ecuația de viteză poate fi scrisă sub forma:

$$dx/dt = k_{D_2} a_{Ca^{2+}}^{2\pi} a_{CO_3^{2-}}^{2\pi} \left[ \ln \left[ (a_{Ca^{2+}} + a_{CO_3^{2-}}) / L \right] \right]^2 \quad (2.58)$$

$a$  - activitatea ionului respectiv;  $k_{D_2}$  - constanta de viteză;  $dx/dt$  - viteza de creștere liniară.

Utilizând afinitatea de creștere  $\beta$ /144,226,228/ definită mai sus,

ecuația lui Nielsen se scrie:

$$dx/dt = k_1 a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} - \beta^2 \quad (2.58a)$$

Plummer și colab./92,93/propun o relație pentru viteza de creștere, pe baza unui mecanism elaborat din datele obținute la dizolvarea cristalelor de spat de Islanda, în funcție de pH, presiunea parțială a CO<sub>2</sub> și temperatură stabilind următoarele:

-la un pH mic viteza de dizolvare este dependentă de pH și viteza de agitare, variind puțin cu presiunea parțială a dioxidului de carbon. La valori intermediare ale pH-ului (3,5-5,5) viteza depinde de presiunea parțială a dioxidului de carbon, iar la un pH mai mare și la presiuni parțiale ale dioxidului de carbon sub 20 mmHg, viteza este independentă, atât de pH, cât și de presiunea parțială a CO<sub>2</sub>-ului. Pe baza acestor observații stabilește că viteza netă de dizolvare este dată de relația:

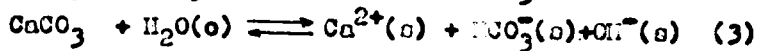
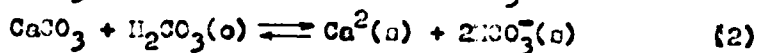
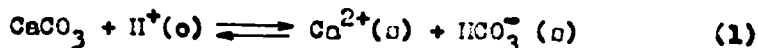
$$dCa^{2+}/dt = AR$$

în care:

$$R = k_1 a_H^+ + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O} - k_4 a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-} \quad (2.59)$$

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> și k<sub>4</sub> - constante dependente de temperatură, iar H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> - concentrația totală a CO<sub>2</sub> din apă.

În ecuația (2.59) ultimul termen reflectă formarea calcitului prin precipitare. În scopul elaborării unei ecuații pentru determinarea constantei de viteză k<sub>4</sub>, Plummer/92/a adoptat modelul reacției heterogene cu strat de adsorbție al lui Lullin/132/. Acest model presupune existența unui strat dublu la suprafața cristalului. Adiacent la suprafață există un strat de suprafață, sau strat de adsorbție, ioni în acest strat au o mobilitate redusă, comparativ cu ioni din masa soluției. Se presupune că suprafața cristalului conține centri de reacție. Se admite de asemenea, un strat hidrodinamic în exteriorul stratului de suprafață, strat în care mobilitatea ionilor crește spre valoarea din volumul soluției. Pentru explicarea primelor 3 termeni din ecuația (2.59) se admit următoarele reacții:



în care:

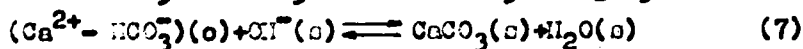
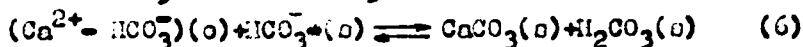
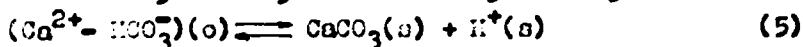
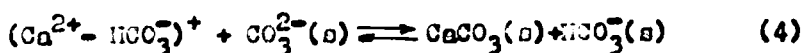
(o) și (a) - se referă la stratul hidrodinamic respectiv la stratul de suprafață S.

Se fac următoarele presupuneri:

1. Reacția(1) este rapidă în comparație cu reacțiile(2) și (3), ceea ce sugerează dependența vitezei de reacție de viteza de agitare. Dacă reacțiile(2) și(3)sunt lente atunci  $a_{H_2CO_3}(o) = a_{H_2CO_3}(e)$  și  $a_{H_2O}(o) = a_{H_2O}(e)$ . Dacă reacția (1)este rapidă,  $a_{H^+}(o)$  va fi determinată de  $a_{H_2CO_3}(o)$  și de condiția că stratul de suprafață este în echilibru cu calcitul.

2. Ecuația(2.59)implică faptul că ionii sînt încorporați în rețeaua cristalului, prin ciocnirea simultană a ionilor  $Ca^{2+}$  și  $HCO_3^-$  din stratul limită, cu centrii activi de reacție de pe suprafața cristalelor. Calculule au arătat că activitățile ionilor din stratul limită sînt egale cu activitățile din soluție, pentru toate speciile exceptînd protonul/93/.

3. Formarea calcitului are loc la centrii de reacție anionici, datorită faptului că asocieroa ionului  $Ca^{2+}$  și  $HCO_3^-$ , probabil ca și perechi de ioni  $CaHCO_3^+$  are o încălzire pozitivă. Reacțiile(1-3) pentru formarea calcitului devins:



Vitezele nete ale reacțiilor(1)și(5), (2)și(6), (3)și(7) sînt:

$$R_1 = k_1 a_{H^+} - k_4' (a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}) \quad (2.60)$$

$$R_2 = k_2 a_{H_2CO_3} - k_4'' (a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-} a_{HCO_3^-}(o)) \quad (2.61)$$

$$R_3 = k_3 a_{H_2O} - k_4''' (a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-} a_{OH^-}(o)) \quad (2.62)$$

Absența indicilor(o) și (e) indică concentrațiile din volumul soluției. Aproximația  $a_{H^+} = a_{H^+}(o)$  are efect neglijabil la  $pH$  mai mare de 7. Din ecuațiile (2.60-2.62) și (2.59) rezultă:

$$k_4 = k_4' + k_4'' a_{HCO_3^-}(o) + k_4''' a_{OH^-}(o)$$

La echilibru  $R_1 = R_2 = R_3 = 0$ . Utilizînd expresiile constantelor de disociere și a produsului de solubilitate a carbonatului de calciu se obține:/132/

$$k_4 = \frac{k_2}{1} k_1 + \frac{1}{a_{H^+}(o)} (k_2 a_{H_2CO_3}(o) + k_3 a_{H_2O}(o)) \quad (2.63)$$

ceea ce reprezintă constanta de viteză a procesului de cristalizare.

Acest mecanism de cristalizare a carbonatului de calciu a fost verificat de House/132/și House și colab./133/, la precipitarea carbonatului de calciu din soluții suprasaturate de bicarbonat de calciu, găsind acest model ca fiind cel mai adecvat pentru interpretarea rezultatelor experimentale.

#### 2.2.4. Influența ionilor și compușilor prezenți în apă asupra cineticii cristalizării carbonatului de calciu.

Pe lângă ioni și compuși prezenți în apele naturale, influențează și viteza de cristalizare. Acțiunea lor se manifestă, atât prin prelungirea timpului de inducție, cât și prin scăderea vitezei de cristalizare a carbonatului de calciu. Mayer/163/ studiind efectul a 14 cationi, asupra vitezei de cristalizare a carbonatului, a stabilit că efectul ionilor corespunde următoarei ordini:  $Pb^{2+} < Sn^{2+} < Co^{3+} < Fe^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < In^{2+} < Ba^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$ .

Caillean și colab./58/ studiind același efect au stabilit o ordine diferită a influenței ionilor asupra vitezei de cristalizare:  $Mg^{2+} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Sr^{2+} > Cu^{2+} > Al^{3+} > Na^+ > Be^{2+} > K^+ > Cl^-$

Dintre cationi cea mai mare atenție din partea cercetătorilor a fost acordată ionului de magneziu, al cărui efect inhibitor a fost studiat pe larg/109, 114, 124, 137, 157, 175, 176, 177/. Bischoff/124/ a arătat că prezența ionului de magneziu duce la mărirea perioadei de inducție, iar Hancock și Sawada/104/ au demonstrat scăderea valorii constantei de viteză a cristalizării carbonatului de calciu, în prezența acestui ion. Din datele cinetice obținute, acești autori explică acțiunea ionului de magneziu, printr-un proces de adsorbție pe suprafața cristalelor. Caillean clasifică ioni după acțiunea lor asupra cristalizării carbonatului de calciu în :

- ioni cu acțiune practic nulă:  $K^+$ ,  $Cl^-$
- ioni cu acțiune moderată:  $Ba^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$
- ioni cu influență puternică:  $Mg^{2+}$

Rezultatele obținute de Cocheci și colab. în privința acțiunii ionului de fosfat/202/ sînt în discordanță cu cele stabilite de Caillean, autorii stabilind un efect inhibitor incomparabil mai pronunțat al ionului de fosfat, comparativ cu al ionului de magneziu.

Koutsoukos/71/ arată că, ionul de zinc este un inhibitor eficient iar Sănel/147/ găsește că ionul de  $In^{2+}$  mărește perioada de inducție la suprasaturări scăzute, perioada de inducție creștînd odată cu

creșterea concentrației ionului de mangan.

Dintre substanțele organice prezente în apă, Sonthoimer și Rudok au studiat pe larg influența acizilor humici, care inhibă puternic cristalizarea carbonatului de calciu. Autorii propun chiar ca parametru pentru caracterizarea acizilor humici constanta de viteză a precipitării carbonatului de calciu în condiții prestabilite/19/. După Scilloan numai acidul citric și în măsură mai mică acidul tartric, au o influență comparabilă cu a ionilor asupra cineticii cristalizării carbonatului de calciu/58/. După cristalizarea carbonatului de calciu este influențată de un mare număr de compuși, totuși eficiența ridicată o au compușii, care fac parte din următoarele clase: fosfații și polifosfații/74, 106, 144, 1661, 167, 180/, compuși organo-fosforici/71, 73, 111/ și polielectroliti/152, 153, 195/. Datorită eficienței deosebite a lor, chiar la concentrații extrem de mici, fac din metoda inhibării formării crustelor de carbonat de calciu cea mai folosită procedură în prevenirea formării crustelor de carbonați.

Primi compuși folosiți pentru inhibarea  $\text{CaCO}_3$ , au fost polifosfații, cercetările în această privință datînd din 1936/72/, cînd Hall și Rosentain au propus utilizarea acestor substanțe pentru prevenirea formării crustelor de carbonat, în conductele de apă caldă/43/. Primele lucrări despre folosirea polifosfaților aparțin lui Hatch și Rico/43/, Hoover și Owen/144/, precum și Reitenmier și Dührer/144/. Din această clasă de inhibitori au fost studiați: hexametafosfatul, tripolifosfatul, ortofosfatul și glicerofosfatul.

Reddy/106/ a studiat efectul orto și glicerofosfatului asupra cristalizării carbonatului de calciu stabilind că, pentru o reducere cu 50% a constantei de viteză, concentrația necesară de glicerofosfat este de 10 ori mai mare decît cea de ortofosfat.

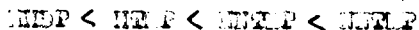
Eficiența ortofosfatului a fost investigată de Giannimaras/74/, care a arătat că ortofosfatul este eficient la concentrații de  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. Peste aceste concentrații, procesul de precipitare este accelerat, probabil datorită ef. precipitării fosfatului de calciu, observație în contradicție cu rezultatele comunicate de Reddy/106/, Cocheci și colab./207/.

Cocheci și colab./209/ au studiat capacitățile de inhibare a hexametafosfatului și tripolifosfatului, stabilind pentru inhibarea precipitării carbonatului de calciu din apele geotermale o doză de 2 ori mai mare de hexametafosfat, decît de tripolifosfat.

Leyer/163/ a stabilit următoarea serie descrescătoare asupra eficienței: adenozin-trifosfat > tripolifosfat > difosfat > hexametafosfat > adenozindifosfat > carbanilfosfat > ortofosfat > glicerofosfat > fenilfosfat.



Compușii organofosforici studiați și folosiți în ultimii ani sînt deosebit de eficienți/71-73,111,171,172/.Pînă acastă clasă au fost studiați de Reddy și Hancock/107,141/acidul hidroxietilidon 1,1 difosforic(HEDP),acidul N,N,N',N' hexametildiaminotetra-(metilenfosforic)(HEDTP),acidul N,N,N',N',etilendiaminotetra (metilenfosforic)(HEDLP) și acidul nitrilotri (metilenfosforic) (HEDTP)stabilind că în aceleși condiții efectul de inhibare asupra cristalizării carbonatului de calciu scade în serie:



Koutsoukos și Kontoyannis/71/au studiat efectul 1,2-dihidroxii-1,2 bis(dihidroxifosforil)etanului asupra precipitării spontane a  $\text{CaCO}_3$ ,arătînd că adăosul acestui aditiv a determinat,atît prelungirea timpului de inducție,cît și scăderea vitezei de cristalizare a carbonatului de calciu.

Rezultate similare au fost prezentate de Nyla și Koutsoukos/72/

Printre polielectroliti,în ordinea eficienței/195,197/sînt cunoscute următoarele tipuri:poliacrilați,polimetacrilați,poliacrilamide.Pînă studiile publicate de Lecointre/195/,reiese că în cazul poliacrilaților,rezultate mai bune s-au obținut cu produși anionici,cu un grad scăzut de salinizare,salinizați cu ionul de sodiu.Autorul a folosit concentrații între 10-20 ppm,pentru a inhiba precipitarea carbonatului de calciu din apele de răcire.Nici unul din autori nu a stabilit relații dintre caracteristicile apei și doza de inhibitor

### 2.2.5.Mecanismul inhibării cristalizării carbonatului de calciu.

Prizele cercetării în această pravință au fost orientate spre elucidarea mecanismului de acțiune a polifosfaților/144/.Hatch și Rice/43/arată că polifosfații acționează asupra germeniilor de carbonat de calciu și implicit influențează viteza de creștere a cristalelor.Pupă Reitzel/234/,într-o soluție suprasaturată nu s-a pus în evidență nici o formare de germeni și nici o reducere a activității ionului de calciu,în prezența polifosfaților,Spocg/236/ și Schöneich/235/atribuie o mare importanță formării unor complecși solubili,pe cînd Schönfeld/237/nu acordă acestui efect decît 5% din influența observată.

Reistrick/43/explică acțiunea polifosfaților,prin formarea unor co-binații superficiale,cu ioni de calciu din rețeaua calcitului,pe cînd Brooks/43/a demonstrat că la adăugarea polifosfaților se pot forma modificații nestabile ale carbonatului de calciu,care prezintă alte intervale de rețea.

Corsaro/166/explică acțiunea polifosfaților prin faptul că se adsorb pe suprafața nucleelor sau a cristalelor de  $\text{CaCO}_3$ , deplasând mobilitatea electroforatică spre valori mai negative, astfel prevenind orientarea și aglomerarea nucleelor formate, extinzând domeniul de solubilitate. Dieter și Heinrich/43/arată încă că, în prezența ionului de magneziu mobilitatea electroforetică devine mai pozitivă, deși creșterea cristalelor poate fi încetinită cu oricare din aceste substanțe. Tot Corsaro/96/arată că în cazul adsorbției polifosfatului pe cristal, acesta împiedică difuzia ionilor pe cristal, creșterea fiind astfel blocată.

Kyla/72/ și Koutsoukos/75/arată că fosfații acționează în faza de creștere a cristalului și mai puțin în faza de nucleație. Reddy și Mancollas/107/sînt de părere că inhibarea creșterii cristalelor de carbonat de calciu are loc prin adsorbția fosfofaților pe suprafața cristalului. La concentrații mici de inhibitori mai puțin de 1,3 din suprafața cristalului este acoperită cu reactiv de inhibare, condiții în care totuși, creșterea cristalelor este oprită. Această observație indică faptul că numai un număr mic de centri sînt activi, care pot fi inhibați cu cantități mici de reactivi. După acești autori "scăderea" constantei de viteză este cauzată de reducerea suprafeței active a cristalelor. Acest mecanism este confirmat de Meyer/163/ care îl extinde pentru aplicarea acțiunii tuturor impurităților studiate de el.

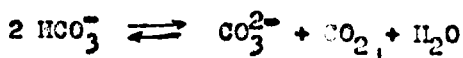
Un mecanism similar de adsorbție a fost propus de Koutsoukos/74/in cazul ortofosfatului, de Reddy/106/in cazul ortofosfatului și glicerofosfatului. De altfel, ac est mecanism este susținut și de alți autori/47, 109-114/.

Cu toate acestea un astfel de mecanism, nu poate explica dependența dozei de inhibare de suprinsaturarea relativă a soluțiilor de carbonat de calciu, decît dacă se admite că numărul centrilor activi ai cristalelor germene variază, odată cu variația gradului de suprinsaturare. De asemenea, nu poate fi explicată influența nesemnificativă a cantității de germeni asupra dozei de inhibitori, constatată în lucrările elaborate de Cocheci și colaboratori/209/.

### 3. CONTRIBUTII LA PROCESUL DE DEBICARBONATARE A APEI SI A PREVENIRII FORMARII CRUSTELOR DE CARBONAT DE CALCIU.

Datorită proprietăților specifice, existenței în cantități relativ mari în natură, costului accesibil, apa este cel mai utilizat agent termic în instalațiile termoelectrice. Cantitățile mari de apă, recolate de instalațiile termoelectrice nu pot fi satisfăcute decât de apele naturale. Prin natura lor, apele naturale conțin substanțe dizolvate, care, în cele mai frecvente cazuri, afectează randamentul și fiabilitatea instalațiilor termice.

Un fenomen nedorit, frecvent întâlnit în instalațiile termice constă în formarea crustelor pe suprafața de transfer de căldură. Formarea crustelor are loc, atunci când concentrația substanțelor dizolvate devine mai mare, decât solubilitatea substanței în apă. Compusul frecvent întâlnit în apele naturale, care formează cruste este carbonatul de calciu. Apele naturale conțin cantități mici de carbonat de calciu, sub limita de solubilitate, dar conțin cantități variabile de bicarbonat de calciu. În aceste condiții, precipitarea carbonatului de calciu din apă are loc, fie la încălzirea apei, fiind produsul de solubilitate a carbonatului de calciu scăde, fie atunci când apa în contact cu atmosfera pierde dioxid de carbon. Ambele procese determină transformarea ionului de bicarbonat în ion de carbonat, conform reacției de echilibru:



Pentru a preveni formarea crustelor de carbonat de calciu sînt necesare măsuri, care să conducă la menținerea în apă a ionului de calciu. Aceste măsuri sînt fie de natură termodinamică, realizabile prin menținerea unei concentrații scăzute a ionului de bicarbonat, ionului de calciu și ridicare a dioxidului de carbon, fie de natură cinetică, care să permită menținerea în stare metastabilă a soluțiilor suprasaturate de carbonat de calciu.

Reducerea concentrației bicarbonaților din apă este des folosită la tratarea apei, folosită în instalațiile termoelectrice. Debicarbonatarea apei presupune îndepărtarea din apă a bicarbonaților și carbonaților. Eliminarea acestor ioni atrage după sine, îndepărtarea unor cantități echivalente de ioni de calciu, sau înlocuirea anionului bicarbonat cu alt anion.

Studiul debicarbonatării poate fi abordat pe baza echilibrelor ce se stabilesc în sistemul  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  pe larg tratate în capitolul 1

### 3.1. Contribuția la debicarbonatarea apei cu hidroxid de calciu.

Metoda este frecvent utilizată, atât la debicarbonatarea apelor de suprafață, cât și a celor de adâncime, atât în scopul preparării apei necesare instalațiilor de răcire, cât și a apei ce urmează a fi demineralizată. Avantajul major pe care îl prezintă constă în a realiza concomitent cu debicarbonatarea și o demineralizare parțială, cu efect deosebit asupra calității apei de răcire sau a costului apei demineralizate/45/. Eficiența metodei este dete rminată, în mare măsură de calitatea apei și de condițiile de desfășurare a procesului în cele două faze. Studiile și cercetările întreprinse de noi au urmărit creșterea eficienței procedurii, prin stabilirea condițiilor optime de desfășurare, precum și stabilirea limitelor și a oportunității folosirii procedurii în funcție de calitatea apei.

Debicarbonatarea comportă două faze: destabilizarea apei prin adăug de reactivi și readucerea sistemului la echilibru prin precipitarea carbonatului de calciu.

Prima fază presupune determinarea cantității de var, stabilirea parametrului care să determine univoc cantitatea de hidroxid de calciu optimă și pe baza lor stabilirea gradului de debicarbonatare și a oportunității debicarbonatării prin această metodă. Această fază, studiată de noi a fost, iar rezultate publicate/206, 220/, au condus la următoarele observații: Din ura metodei care determină univoc doza de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  este mărimea  $2p-m$ . Gradul de debicarbonatare a apei este dete rminat de mărimea  $[\text{Ca}^{2+}]$  definită de relația  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - 1/2m$ . În cazul în care apele sînt caracterizate prin valori negative a mărimei  $[\text{Ca}^{2+}]$  gradul solicitat de debicarbonatare nu justifică debicarbonatarea cu hidroxid de calciu. În această situație în funcție de zolobința apei tratate și de calitatea apei brute se realizează debicarbonatarea fie cu ajutorul schimbătorilor de ioni (Cap. 3.2), fie prin adăug de sare de calciu metodă pe larg tratată în cap. 5.

#### 3.1.4 Studiul cineticii precipitării carbonatului de calciu.

Faza de instabilizare a sistemului  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , la tratarea apei cu hidroxid de calciu este urmată de readucerea sistemului în domeniul de echilibru. A doua fază presupune cristalizarea carbonatului de calciu din soluțiile suprasaturate. Cunoașterea insuficientă a cineticii precipitării  $\text{CaCO}_3$ , atât în proiectarea, cât și în exploatarea instalațiilor industriale, face ca procesul de debicarbonatare să fie ineficient.

Precipitarea carbonatului de calciu se poate realiza printr-o cristalizare spontană (omogenă), caracterizată prin aceea că nuclearea și creșterea cristalelor are loc concomitent și printr-o cristalizare heterogenă, când precipitarea se realizează prin contact direct cu cristale de  $\text{CaCO}_3$  recirculate/105,66/.

Din studiile publicate, referitoare la acest proces și din practica exploatării instalațiilor industriale rezultă că viteza procesului este limitată de precipitarea  $\text{CaCO}_3$ .

Cristalizarea omogenă, studiată de un mare număr de autori/54, 138/nu poate fi aplicată în cazul temperaturilor scăzute, datorită timpilor de inducție foarte mari, după cum a rezultat din studiile noastre/213/.

Un număr mai mare de lucrări au fost consacrate cristalizării heterogene/19,101,102,141/iar majoritatea a acestor lucrări au ca obiectiv practic, studiul cineticii formării crustelor în instalațiile termoelectrice. Mici unul dintre autori, după informațiile noastre, nu a studiat cinetica precipitării carbonatului de calciu în condițiile specifice debicarbonatării apei. Pe baza acestor observații am studiat cinetica precipitării carbonatului de calciu, în condițiile impuse de procesul de debicarbonatare a apei. Pentru cristalizarea  $\text{CaCO}_3$  s-au propus un mare număr de ecuații ale vitezei de reacție/66,132/. O largă aplicație a găsit ecuația vitezei de reacție (2.48), stabilită de Reddy și Mancollas/100,101/:

$$-d[\text{Ca}^{2+}]/dt = k_0 ([\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] - L/x_2^2) \quad (3.18)$$

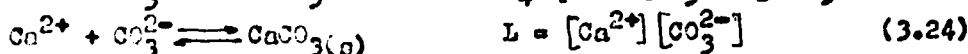
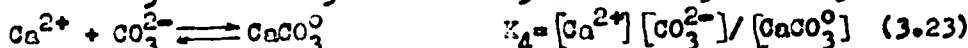
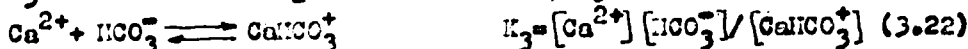
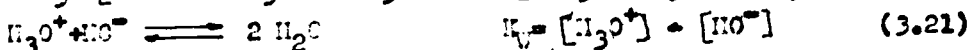
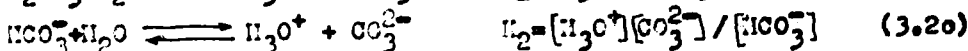
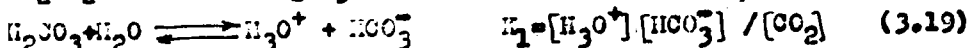
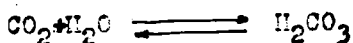
Această ecuație presupune că în fiecare moment a concentrațiilor  $[\text{Ca}^{2+}]$  și  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Urmărirea concentrației  $[\text{Ca}^{2+}]$  prezintă o serie de dificultăți, în cazul unor viteze mari de precipitare. Prin folosirea unor electrozi selectivi pentru  $\text{Ca}^{2+}$ , datorită inerției lor, rezultatele obținute nu sînt exacte/141/.

Din termodinamica sistemului  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  rezultă că, dacă se cunosc condițiile inițiale ale sistemului pot fi determinate concentrațiile tuturor ionilor prezenți la un moment dat prin măsurarea unei din concentrații/14/. Parametrul cel mai ușor de urmat în timpul reacției este  $[\text{H}^+]$ . Lattock a demonstrat că măsurătorile de pH sînt suficient de precise, chiar și în cazul unor viteze de cristalizare mari.

În acest scop s-au stabilit, pe baza echilibrelor chimice din sistemul  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , în cazul unui pH ridicat, specifice procesului de debicarbonatare și a datelor termodinamice din literatură, relațiile de calcul ale concentrației ionilor prezenți în apă la un moment dat în procesul de decarbonatare, din valoarea pH-ului în acel moment

și condițiile inițiale. Cunoscând aceste mărimi și ecuațiile cinetice propuse, se poate determina constanta de viteză.

În cazul sistemului  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , la  $\text{pH}$  ridicat, pot avea loc următoarele echilibre și reacții:



Dependența constantelor de echilibru de temperatură, în cazul unei țării ionice nule, este dată de relațiile:

$$\text{p}K_1 = 17.052/T + 215.21 \log T - 0.12676T - 545.56$$

$$\text{p}K_2 = 2.902,39/T - 6.498 + 0.02379T$$

$$\text{p}K_3 = 4.471,33/T + 0.017053T - 4.3406$$

$$\text{p}K_4 = -1.260 - 1385.309(1/T - 1/298,15)$$

$$\text{p}L = 11.78 - 0.30/T - \log 4,0$$

Dacă se ține seama de țaria ionică, atunci constantele de echilibru devin:

$$K_1 = 10^{-(\text{p}K_1 + f_{K_1})}$$

$$K_2 = 10^{-(\text{p}K_2 + f_{K_2})}$$

$$K_3 = 10^{-(\text{p}K_3 + f_{K_3})}$$

$$K_4 = 10^{-(\text{p}K_4 + f_{K_4})}$$

$$L = 10^{-(\text{p}L + f_L)}$$

Coefficienții de activitate ai constantelor de echilibru rezultă din relația lui Debye :

$$f_{K_1} = \sqrt{\mu} / (1 + 1,4 \sqrt{\mu})$$

$$f_{K_2} = -2 \sqrt{\mu} / (1 + 1,4 \sqrt{\mu})$$

$$f_{K_3} = -2 \sqrt{\mu} / (1 + 1,39 \sqrt{\mu})$$

$$f_{K_4} = -4 \sqrt{\mu} / (1 + 1,3 \sqrt{\mu})$$

$$f_L = -4 \sqrt{\mu} / (1 + 3,9 \sqrt{\mu})$$

Țaria ionică a soluției este dată de relația:

$$\mu = 1/2 \sum z_i^2 c_i$$

în care:  $Z_1$  - sarcina ionilor în soluție;  $C_1$  - concentrația molară a ionului respectiv.

Pentru determinarea concentrației ionilor la un moment dat, s-au luat în considerare următoarele observații/133: echilibrul reacțiilor ionice (3.19-3.23) se stabilește practic instantaneu; echilibrul reacției (3.24) se atinge lent, viteza de cristalizare a  $\text{CaCO}_3$  este mică, în comparație cu viteza reacțiilor (3.19-3.23); la ecuațiile de echilibru (3.19-3.23) pot fi adăugate ecuațiile (3.25) și (3.26) dependente de starea inițială a soluției:

- ecuația electroneutralității

$$2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] - 2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{CaCO}_3^+] =$$

$$= [\text{Na}^+] + 2[\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] = 0 \quad (3.25)$$

Valoarea  $\Sigma$  se determină din concentrațiile inițiale ale ionilor caracteristici apei ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  etc).

Conform reacției (3.24) în procesul de cristalizare al  $\text{CaCO}_3$ , variația concentrației calciului dizolvat, este egală cu variația concentrației speciilor carbonice dizolvate la un moment dat:

$$\Delta[\text{Ca}^{2+}] = \Delta C \text{ respectiv:}$$

$$[\text{CaCO}_3^+]_0 + [\text{CaCO}_3^0]_0 + [\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{Ca}^{2+}] - [\text{CaCO}_3^+] - [\text{CaCO}_3^0] = [\text{CO}_2]_0 +$$

$$+ [\text{HCO}_3^-]_0 + [\text{CO}_3^{2-}]_0 + [\text{CaCO}_3^+]_0 - [\text{CO}_2] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{CaCO}_3^+] - [\text{CaCO}_3^0]$$

în care:  $[\ ]_0$  - concentrațiile molare inițiale;  $[\ ]$  - concentrațiile molare la un moment dat.

După o simplificare relația devine:

$$[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_2]_0 + [\text{HCO}_3^-]_0 + [\text{CO}_3^{2-}]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0 = A \quad (3.26)$$

în care:  $[\text{CO}_2]_0 = [\text{HCO}_3^-]_0 + [\text{CO}_3^{2-}]_0 = n_0 - p_0$

unde  $n_0$  și  $p_0$  sînt alcalinitatea față de metiloranș, respectiv fenolftaleină a apei la  $t=0$  după adăugarea de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

În relațiile (3.19-3.23, 3.26, 3.26) intervin 20 de mărimi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}_1$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{K}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{K}_3$ ,  $\text{K}_4$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $n_0$ ,  $p_0$ ,  $\text{Ca}_0^{2+}$  din care dependente de timp sînt 8:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ . Ca urmare, pot fi calculate cele 8 mărimi, dacă se determină experimental una din acestea. Parametrul cel mai frecvent urmărit este pH-ul. Prin rezolvarea sistemului de ecuații, format din ecuațiile (3.19-3.23, 3.25, 3.26), rezultă concentrațiile <sup>dependente</sup> ~~independente~~ de timp. Substituind  $[\text{CO}_2]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{CaCO}_3^+]$  din ecuațiile (3.19, 3.20, 3.21), în ecuațiile (3.25) și (3.26) se obține:

$$[\text{HCO}_3^-] (2K_2 / [\text{H}^+] + 1 - [\text{Ca}^{2+}] / K_3) - 2[\text{Ca}^{2+}] = Z - [\text{HO}^-] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{HCO}_3^-] ( [\text{H}^+] / K_1 + 1 + K_2 / [\text{H}^+] ) - [\text{Ca}^{2+}] = A$$

înlocuind  $2K_2[\text{H}^+] + 1 = Z$ ;  $[\text{H}^+] / K_1 + 1 + K_2 / [\text{H}^+] = X$

Eliminând variabila  $[\text{HCO}_3^-]$  rezultă :

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 + [\text{Ca}^{2+}] K_3(Z-2X) - A - K_3 AZ + X[\text{HO}^-] - [\text{H}^+] - D = 0$$

înlocuind  $U = K_3(Z-2X) - A$ ;  $V = K_3 AZ + X([\text{HO}^-] - [\text{H}^+] - D)$  și rezolvând ecuația, rezultă :

$$[\text{Ca}^{2+}] = U + \sqrt{U^2 + 4V}$$

Cunoscând concentrația  $[\text{Ca}^{2+}]$  rezultă concentrațiile tuturor speciilor prezente la un moment dat :

$$[\text{HCO}_3^-] = ([\text{Ca}^{2+}] + A) / X \quad (3.27)$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / K_1 \quad (3.28)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] \quad (3.29)$$

$$[\text{CaHCO}_3^+] = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / K_3 \quad (3.30)$$

$$[\text{CaCO}_3^0] = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_4 \quad (3.31)$$

Deoarece activitățile ionilor prezenți la un moment dat, depind de tăria ionică, iar această mărime este dependentă de concentrații, pentru rezolvarea sistemului se folosește metoda iterației.

Determinarea concentrației ionilor la un moment dat, din valorile măsurate ale pH-ului, presupune utilizarea unui calculator. În cadrul lucrării s-a elaborat un program complex, care permite calculul  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  și a concentrației tuturor speciilor prezente în sistem, cunoscându-se valorile experimentale ale pH-ului și parametrii inițiali ai apei. În acest program se ține seama de influența temperaturii și de variația coeficienților de activitate, în urma precipitării  $\text{CaCO}_3$ . Programul permite de asemenea, calculul pH-ului de echilibru și a concentrației tuturor speciilor la echilibru.

Determinarea constantei de viteză presupune, pe lângă cunoașterea concentrației ionului de calciu și de carbonat, a tăriei ionice la un moment dat și cunoașterea vitezei de cristalizare în acel moment. În scopul determinării vitezei de cristalizare la un moment dat s-a corelat variația concentrației ionului de calciu, în timpul cristalizării carbonatului de calciu, printr-o funcție de tipul:

$$[\text{Ca}^{2+}] = a / (b + \ln t) \quad (3.32)$$

Programul de calcul propus, determină coeficienții a și b ai funcției prin regresie liniară. Din rezultatele obținute s-a constatat o bună corelare a datelor experimentale prin această funcție. Prima derivată a funcției (3.32) va fi :



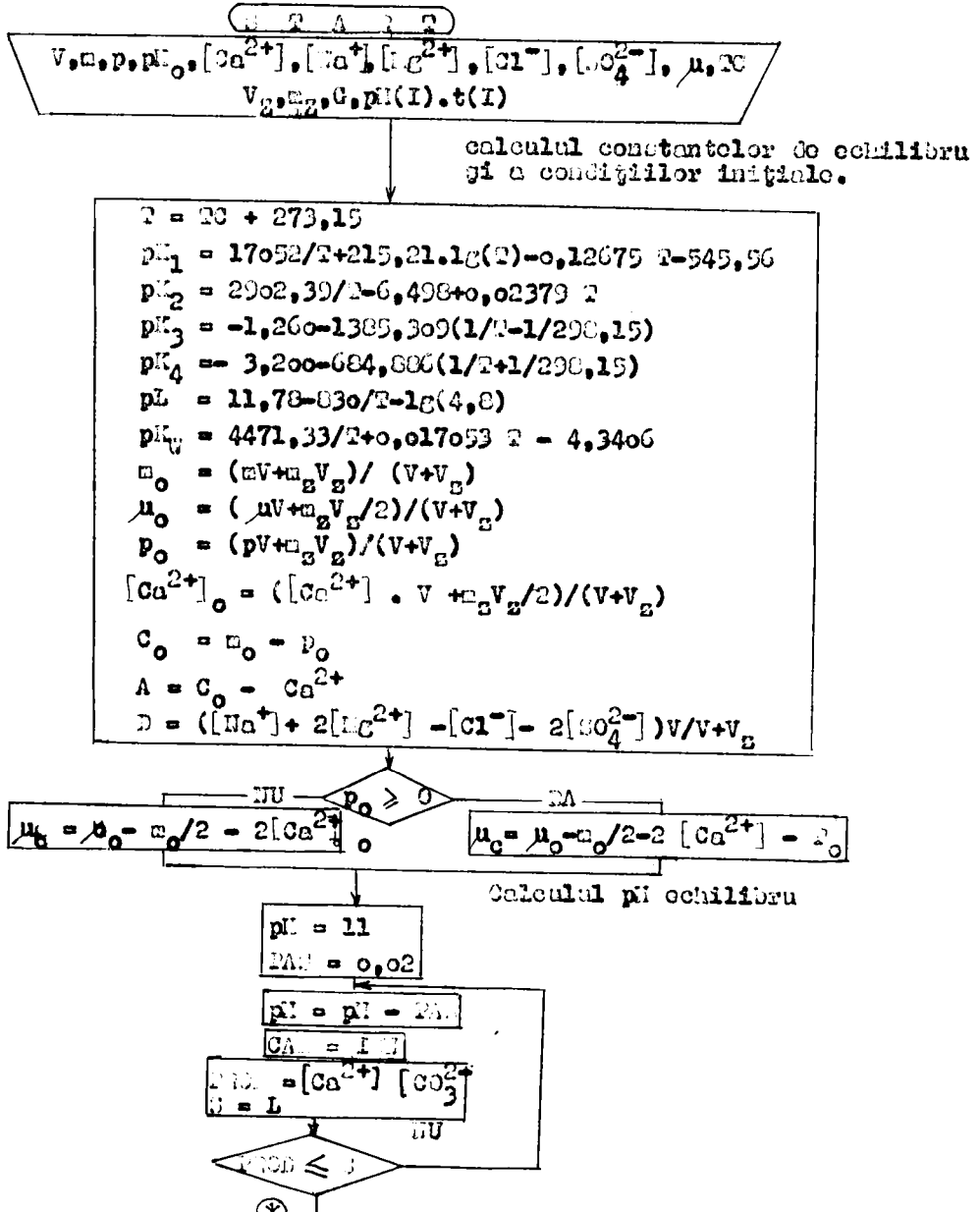
$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = \frac{a}{t(b + \ln t)^2} \quad (3.33)$$

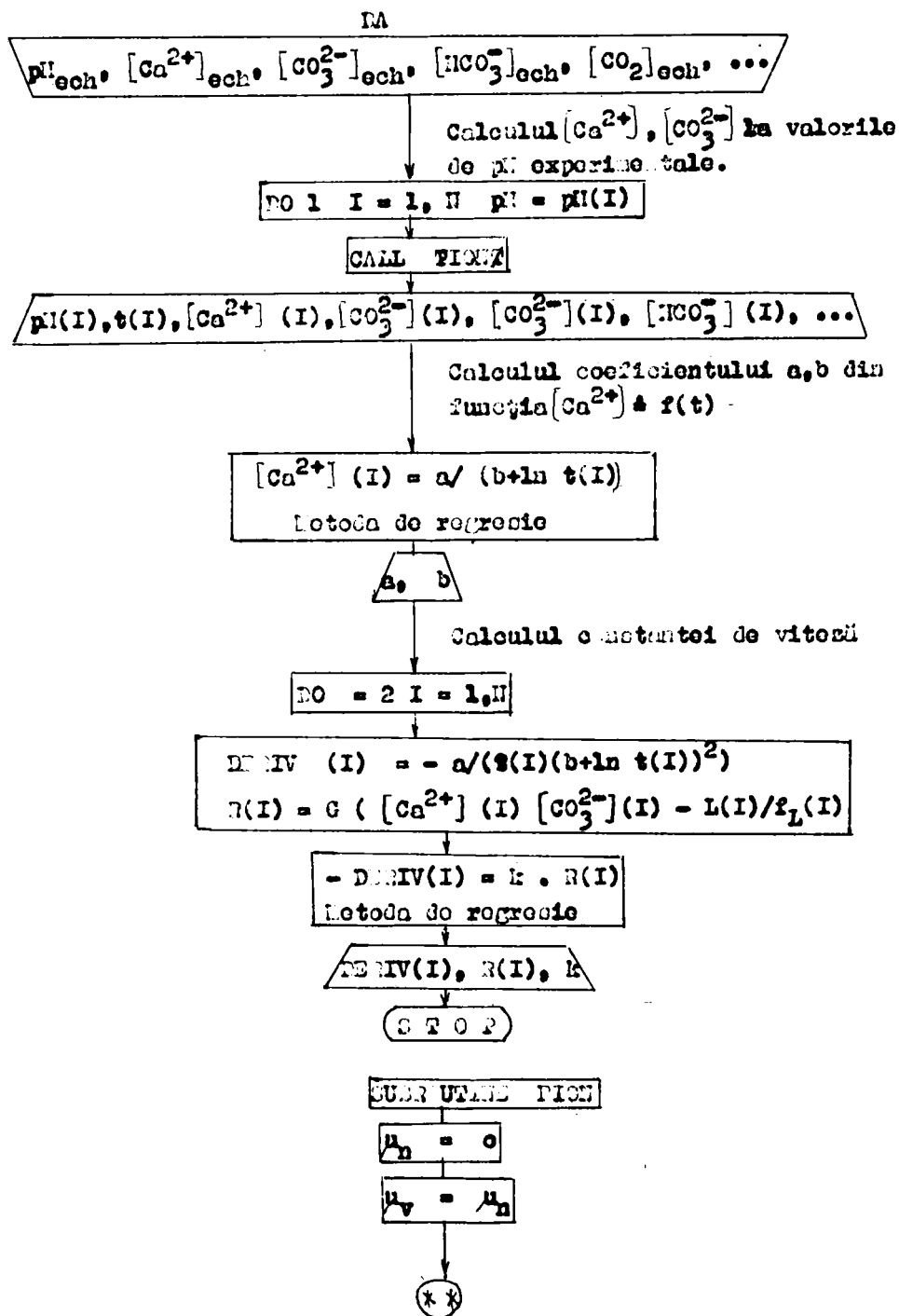
expresia care reprezintă termenul stâng din ecuația (3.16)  
Cunoscând expresiile:

$$- d[Ca^{2+}]/dt \text{ și } ([Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - L/z_p^2)$$

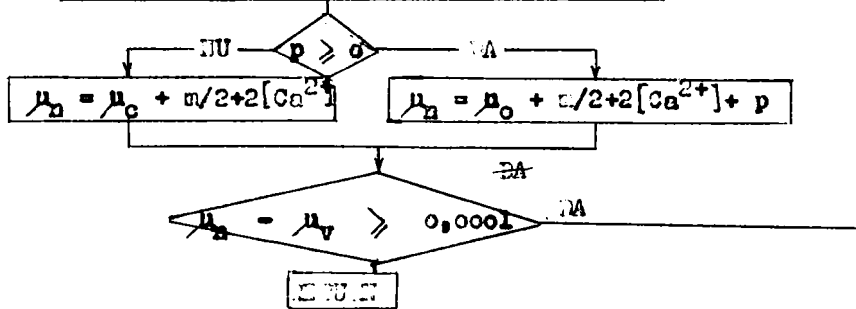
din ecuația (3.16), prin regresie liniară sau reprezentare grafică,  
se poate determina constanta de viteză a procesului.

Tabelul 3.3. Schema logicii pentru calculul constantei de viteză.





$$\begin{aligned}
 f_{H^+} &= \sqrt{\mu} / (2+3 \sqrt{\mu}) \\
 [H^+] &= 10^{-(pH-2\mu)} \\
 [HO^-] &= 10^{-(14-pH)} \\
 f_{KH} &= -\sqrt{\mu} / (1+1,4 \sqrt{\mu}) \\
 f_{K2} &= -2 \sqrt{\mu} / (1+1,4 \sqrt{\mu}) \\
 f_{K3} &= -2 \sqrt{\mu} / (1+1,4 \sqrt{\mu}) \\
 f_{K4} &= -4 \sqrt{\mu} / (1+3,9 \sqrt{\mu}) \\
 f_L &= -4 \sqrt{\mu} / (1+3,9 \sqrt{\mu}) \\
 K_1 &= 10^{-(pK_1 + 2f_{H^+})} \\
 &\quad (- (pK_2 + 2f_{H^+})) \\
 K_2 &= 10^{-(pK_3 + 2f_{H^+})} \\
 K_3 &= 10^{-(pK_4 + 2f_{H^+})} \\
 K_4 &= 10^{-(pL + 2f_L)} \\
 L &= 10 \\
 X &= [H^+] / K_1 + 1 + K_2 / [H^+] \\
 Z &= 2K_2 / [H^+] + 1 \\
 U &= K_3 (Z - 2X) - A \\
 V &= K_3 (AZ + X ([HO^-] - [H^+] - B)) \\
 Ca^{2+} &= U + U^2 + 4V \\
 HCO_3^- &= ([Ca^{2+}] + a) / X \\
 CO_3^{2-} &= K_2 [HCO_3^-] / [H^+] \\
 CO_2 &= [H^+] [HCO_3^-] / K_1 \\
 [CaCO_3^+] &= [Ca^{2+}] [HCO_3^-] / K_3 \\
 [CaCO_3^0] &= [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] / K_4 \\
 a &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HO^-] - [H^+] \\
 p &= [CO_3^{2-}] + [HO^-] - [CO_2] - [H^+]
 \end{aligned}$$



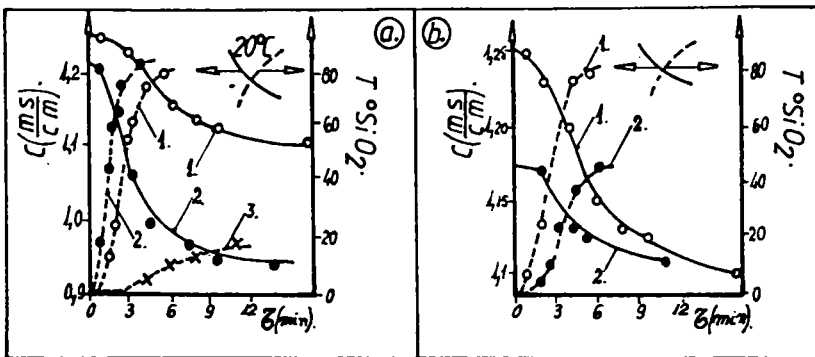
Cinetica precipitării  $\text{CaCO}_3$  a fost studiată în cazul apei de izvoare, de la Boga, de Boga. Principalele caracteristici ale apelor studiate sînt următoarele :

**Tabelul 3.4.** Principalele caracteristici ale apelor studiate.

Caract.	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\mu$
Apa	$\text{mval/dm}^3$	$\text{mval/dm}^3$		$\text{mval/dm}^3$		$\text{mval/dm}^3$	$\text{msol/l}$
Izvoare	5,1	1,3	3,2	2,4	5,6	1,5	13,4
Boga	1,3	0,16	0,54	1,25	0,3	0,45	2,95
Boga	3,0	1,0	3,95	3,25	4,1	0,6	10,25

Calculările efectuate, în scopul determinării constantelor de viteză, au arătat că cristalizarea anorganică a  $\text{CaCO}_3$  prezintă un timp de inducție, viteza de formare respectiv de creștere a germinilor fiind hotărîtoare în acest proces/43/. Precipitarea anorganică a fost studiată turbidimetric și conductometric, urmărindu-se influența dozei de var și a temperaturii asupra timpilor de inducție.

Determinările turbidimetrice au fost efectuate folosind un turbidimetru NACH. În cuva turbidimetrului, care are un volum de  $25 \text{ cm}^3$  s-au introdus  $20 \text{ cm}^3$  apă și doza de hidroxid de calciu. După afitare s-a urmărit variația turbidității în timp. Măsurătorile conductometrice s-au efectuat în vase închise de  $600 \text{ cm}^3$ , prevăzute cu a itator magnetic. În fig. 3.5. sînt prezentate curbele de variație



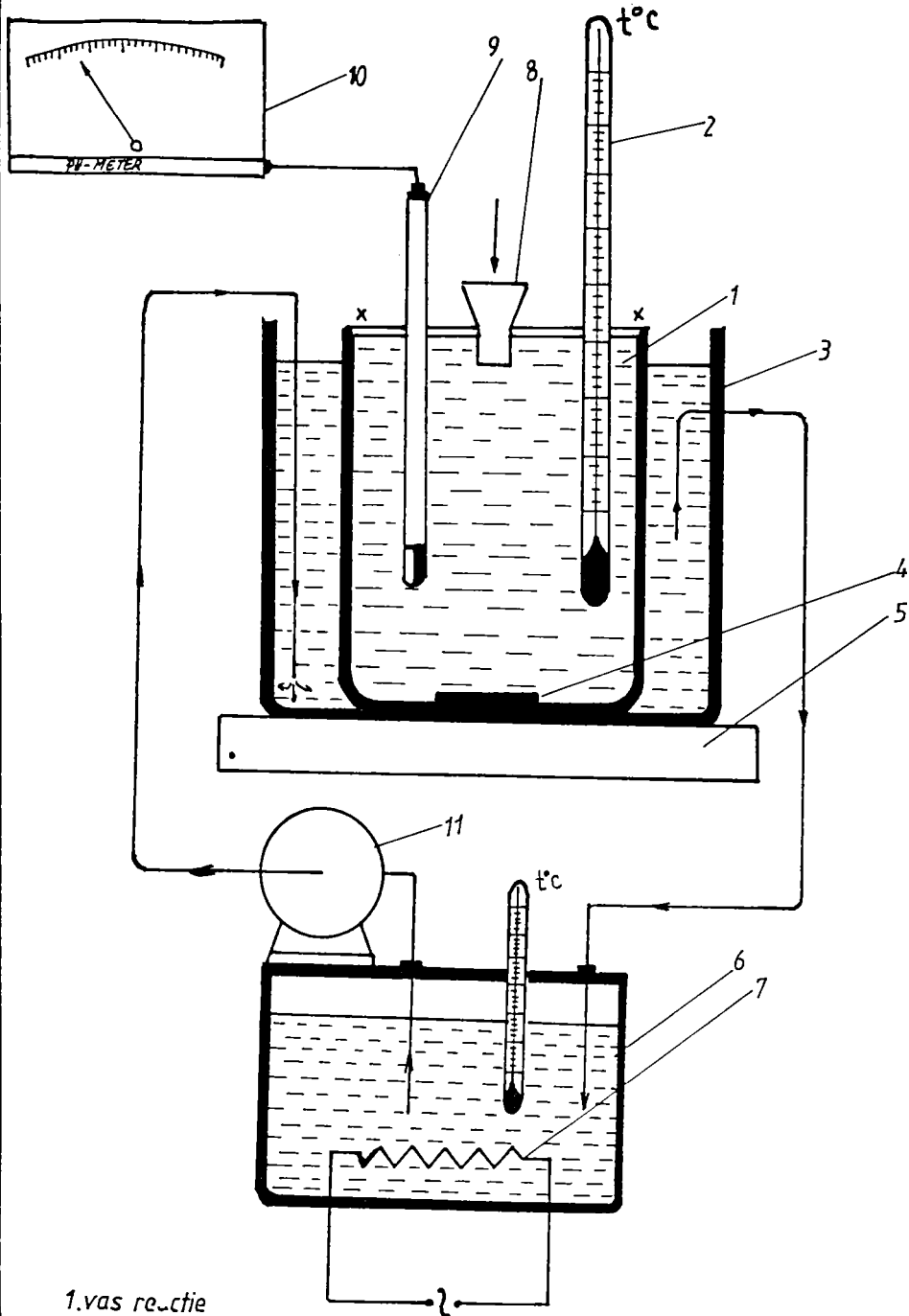
**Fig. 3.5.** Variația turbidității și conductibilității electrice la precipitarea carbonatului de calciu din apa tratată cu hidroxid de calciu.

a) 1. Apă izvoare  $2,4 \text{ mval CaO/dm}^3$ ; 2. Apă Boga  $3,2 \text{ mval CaO/dm}^3$ ; 3. Apă Boga  $1,25 \text{ mval CaO/dm}^3$ ; b) 1. Apă izvoare  $2,4 \text{ mval CaO/dm}^3$ ; 2. Apă Boga  $1,6 \text{ mval CaO/dm}^3$ .

a conductibilității în cazul celor trei ape în funcție de timp, la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ .

Din fi. 3.5. a rezultă că la  $20^\circ\text{C}$ , în toate cele trei cazuri,

FIG.3.6. INSTALATIA DE LABORATOR.



- 1. vas reactie
- 2. termometru
- 3. vas exterior
- 4. agitator
- 5. generator câmp magnetic
- 6. termostat

- 8. pîlnie
- 9. electrod
- 10. pH-metru
- 11. pompă

precipitarea  $\text{CaCO}_3$  prezintă timp de inducție, aceștia crescând odată cu scăderea mărimii ( $[\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ech}}$ ), fiind mici la apa de Bomeș și mari la apa de Bega. Rezultatele sînt în concordanță cu relația propusă de Pieter/43/. Timpii de inducție, așa cum rezultă din fi. 3.5.b cresc mult, la doze de var mai mici, decât doza optimă. O influență deosebită are temperatura asupra cristalizării omogene. La toate cele trei cazuri la  $5^\circ\text{C}$  timpii de inducție au depășit 20 min. Nici decarbonatarea asociată concomitent cu coagularea, nu a condus la scăderea timpilor de inducție. Din datele obținute rezultă că, procesul de decarbonatare nu poate fi realizat la temperaturi scăzute, prin cristalizare omogenă, în cazul celor trei ape. Timpul de inducție poate fi redus sau anulat, iar viteza de cristalizare mărită, prin adăug de cristale de  $\text{CaCO}_3$ .

Pentru realizarea procesului de decarbonatare se impune cristalizarea heterogenă a  $\text{CaCO}_3$ . Ca urmare, în continuare a fost studiată cinetica precipitării heterogene a  $\text{CaCO}_3$ , din cele 3 ape. În acest scop s-a utilizat metoda propusă de Loewenthal/141/ și folosită de Wiechers și Senteimer/19/, care constă în măsurarea variației pH-ului în timp. Algoritmul pentru calculul constantei de viteză realizat de noi este prezentat în tabelul 3.3.

Pentru studiile cinetice ale precipitării carbonatului de calciu s-a conceput și realizat instalația prezentată în fig. 3.6. Vasul de reacție (1) cu un volum de  $750 \text{ cm}^3$ , avînd un capac bombat, pentru a evita formarea bulelor de gaz și fundul plat, este termostatat în vasul de sticlă (3). Vasul de sticlă este legat la pompa termostatului (6), recircularea agentului de termostatare realizîndu-se gravitațional și cu pompa (11). Termostatul a fost legat la un criostat, realizîndu-se astfel temperatura dorită. Pentru măsurarea pH-ului s-a folosit un electrod combinat, Radolka tip OBOBP, și un pH-metru digital (pH-100). Proba de apă s-a introdus în vasul de reacție (1), iar după stabilirea temperaturii s-au introdus în cantități, măsurate, cristale de carbonat de calciu. S-a folosit în acest scop carbonat de calciu p.a. Merck, care prin difracția de rază X s-a dovedit a fi format din cristale de calcit.

După omogenizarea suspensiei de carbonat de calciu (1 min), omogenizare realizată cu agitatorul magnetic (4), s-a introdus o soluție saturată de hidroxid de calciu, în prealabil analizată. Volumul apei și a soluției de hidroxid de calciu au fost astfel calculate, încît să realizeze umplerea completă a vasului de reacție. Prin aceasta s-a redus la minimum contactul, dintre faza lichidă și gazoasă, evitîndu-se absorbția dioxidului de carbon din atmosferă. Pe parcursul a 30 minute s-a urmărit variația pH-ului.

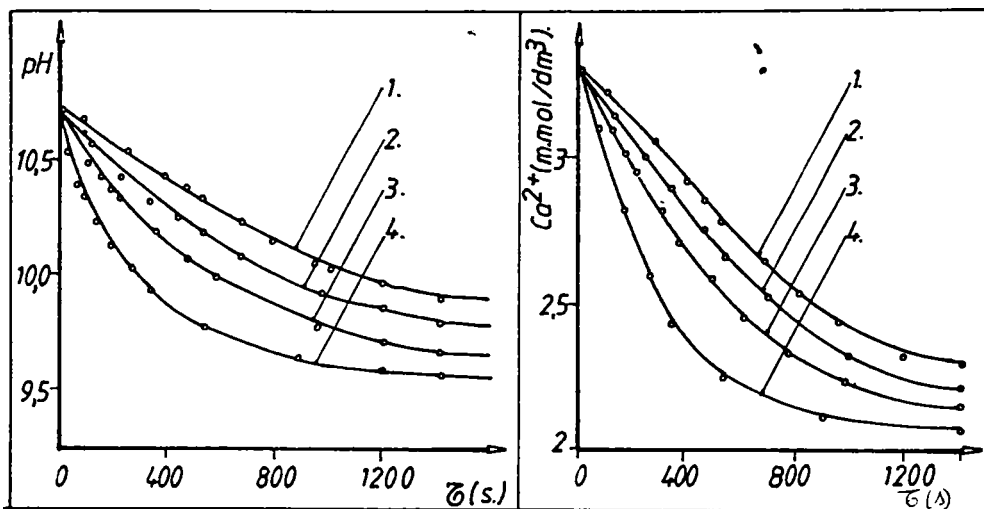


Fig.3.7.Variația pH-ului la precipitarea  $CaCO_3$  cu hidroxid de calciu, în cazul apei de uzură 1-5°C; 2-10°C; 3-15°C 4-20°C.

Fig.3.8.Curbele de variație a concentrației ionului de calciu calculate pe baza variației pH-ului. 1-5°C; 2-10°C 3-15°C; 4-20°C.

În fig.3.7.sînt prezentate curbele de variație a pH-ului la 4 temperaturi pentru apa de uzură.Pe baza lor,și a caracteristicilor apei prezentate în tabelul 3.4.,s-a calculat folosind un calculator 10.100 și un program complex de calcul,întocmit pe baza algoritmului prezentat în tabelul 3.3.,variația în timp a concentrației ionului de calciu,prezentată în fig.3.8.De asemenea,s-a calculat și variația concentrației ionului de carbonat și a concentrației tuturor speciilor prezente la un moment dat în sistem.

Dependența de timp a concentrației ionului de calciu s-a exprimat, printr-o funcție de forma  $[Ca^{2+}](t) = a/(b + \ln t(t))$ .Din datele obținute a rezultat că această funcție corelează bine dependența  $[Ca^{2+}] = f(t)$ . Din derivata funcției,rezultă valoarea vitezei de cristalizare în orice moment al procesului:  $v = -a/t(b + \ln t)^2$ .

Folosind relația (3.18)propusă de Reddy și Mancollas,cu datele obținute se poate calcula constanta de viteză(k).

În fig.3.9. este reprezentată dependența  $-d[Ca^{2+}]/dt = f(C. [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - L/f_1)$  la patru temperaturi,panta dreptelor reprezentînd constanta de viteză. Se constată o bună corelare liniară a datelor experimentale,conform relației propuse de Reddy și Mancollas /201/.Încercările de corelare conform relației propuse de Devies și Jones/132/au condus la abateri mari de la liniaritate,îndeosebi la concentrații mari ale ionului de calciu și carbonat.

Pe baza relației lui Arrhenius conform fig.3.10 a fost deter-

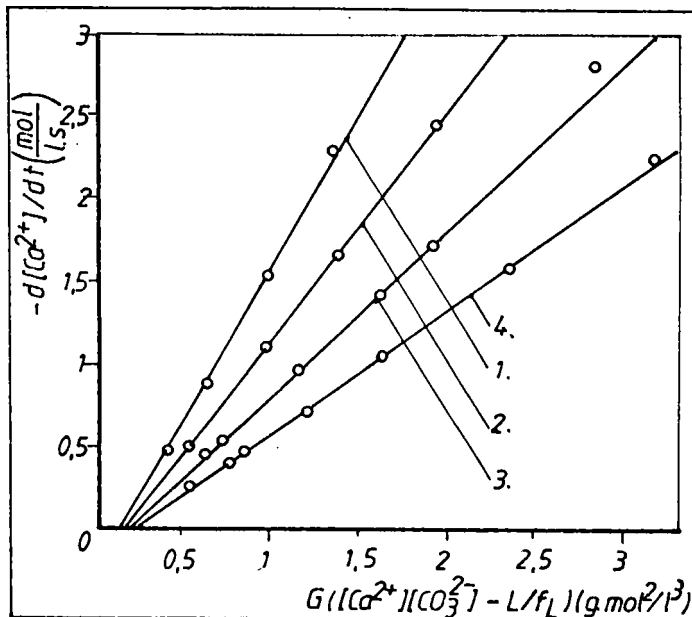


Fig. 3.9. Determinarea constantelor de viteză (k) conform relației:

$$-d[Ca^{2+}]/dt = kG ([Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - L/f_1)$$

1-20°C; 2-15°C;  
3-10°C; 4-5°C.

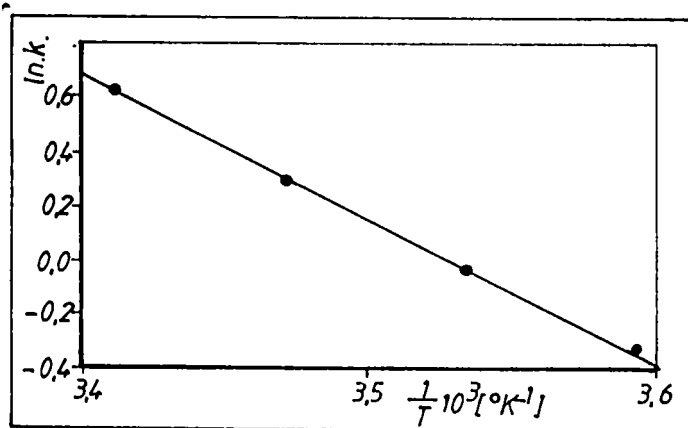


Fig. 3.10. Determinarea energiei de activare din constantele de viteză.

$$T_0 = -\frac{E}{R} = -5280$$

$$E = 43,87 \text{ kJ/mol}$$

$$E = 10,48 \text{ kcal/mol}$$

minată energia de activare, folosind constantele de viteză determinate la cele patru temperaturi.

Din valorile constantei de viteză și a energiei de activare, prezentate în tabelul 3.5., se desprinde că valoarea constantelor de viteză nu depinde de cantitatea de cristale de carbonat de calciu G adăugată. Bate totuși de seamă că, la temperaturi scăzute și la cantități mici de cristale de carbonat de calciu, curbele de variație ale pH-ului prezintă un palier corespunzător unui timp de inducție. Se recomandă în studiul precipitării heterogene a carbonatului de calciu, un adăos de 0,8-1,2 g CaSO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, la temperaturi ridicate doza poate fi redusă.



**Taboulul 3.5. Constantele de viteză și energia de activare la cristalizarea CaCO<sub>3</sub> pentru apa de uree, în funcție de temperatură și masa (G) a cristalilor de CaCO<sub>3</sub> adăugați.**

Proba	Temp. °C	G g/dm <sup>3</sup>	k dm <sup>3</sup> /mol.o.g	Energia de activare	
				KJ/mol	kcal/mol
1	5	0,8	0,7		
2	10	0,8	0,97		
3	15	0,4	1,2	43,8	10,48
4	15	0,8	1,37		
5	15	1,6	1,3		
6	20	0,8	1,88		

Valorile constantelor de echilibru cresc sensibil cu ridicarea temperaturii. Valorile constantelor de echilibru, determinate de noi la precipitarea carbonatului de calciu din apa de uree, sînt mai mici decît cele obținute de Sonthoimor și Rudok/19/, Wischera/141/ și alți autori/101/, care au studiat însă precipitarea carbonatului de calciu din soluții sintetice preparate cu reactivi puri. Rudok și Sonthoimor stabilesc valori, apropiate de cele determinate de noi, dacă la soluțiile sintetice adaugă acizi humici (5 mg/dm<sup>3</sup>) separați din apele unor riuri/19/. Studiată și cunoscută fiind acțiunea inhibitoare a unor compuși de natură anorganică (Mg<sup>2+</sup>, fosfați, polifosfați), sau organică, pe larg prezentată în cap.2, se poate explica valorile scăzute ale constantelor de viteză stabilite de noi în cazul apei de uree. Prezența compuşilor, care inhibă precipitarea în apa de uree, este de altfel reflectată de valoarea abscisei dreptelor din fig.3.9, la valori nule ale vitezei. Faptul că dreptele nu trec prin origine, respectiv parametrul  $R=C([Ca^{2+}][CO_3^{2-}]-L/f_L)$  este diferit de zero, la valorile nule ale vitezei de cristalizare ale carbonatului de calciu, indică faptul că solubilitatea carbonatului de calciu este mai mare în apa de uree, decît solubilitatea determinată din date termodinamice. "Creșterea solubilității" carbonatului de calciu este determinată, așa după cum a rezultat din studiile noastre, de aceiași compuși care inhibă cristalizarea carbonatului de calciu/209/. Acești compuși mențin soluțiile suprasaturate în stare metastabilă și prin aceasta măresc aparent produsul de solubilitate a carbonatului de calciu. Deși ne așteptăm la valori mai ridicate ale energiei de activare la cristalizarea carbonatului de calciu, în cazul studiat, valoarea determinată pentru energia de activare concorde foarte bine, cu energia de activare determinată de majoritatea cercetătorilor/101,62,141,103/.

Valoarea ridicată a energiei de activare confirmă controlul vitezei

de cristalizare, de procesele de suprafață, care au loc pe suprafața cristalelor/lol/. Pe baza acestor observații se recomandă și exploatarea instalațiilor de debicarbonatare a apei numai pe baza unui studiu cinetic prealabil. De asemenea, este foarte important, pentru realizarea unor grade ridicate de debicarbonatare, stabilirea factorilor care limitează eficiența decarbonatării și a măsurilor impuse pentru eliminarea lor.

**3.1.2. Influența unor impurificatori din apele de suprafață asupra eficienței procesului de debicarbonatare.**

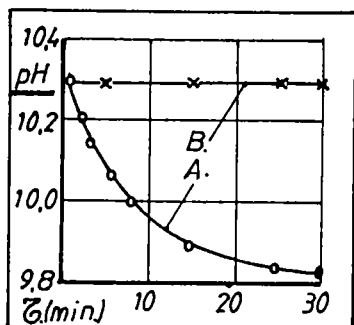
Volumul mare de apă, folosit în energetică și tehnologia nucleară/195/, indicii de calitate deosebiți impuși apei, reclamează cantități mari de reactivi de tratare, în special în treapta de demineralizare. Din acest motiv un interes deosebit prezintă reducerea consumului de reactivi de tratare. O cale folosită în acest scop este debicarbonatarea cu hidroxid de calciu, procedeul care constituie practic o demineralizare parțială, efectuată la un preț scăzut.

Din studiile prezentate, referitoare la acest proces, rezultă că eficiența procesului este determinată de condițiile în care se desfășoară și de concentrația ionilor prezenți/205, 220/. Din determinările experimentale, efectuate de noi, a rezultat că randamentul de precipitare a carbonatului de calciu definit ca raportul între gradul de debicarbonatare practic și cel teoretic, calculat pe baza datelor termodinamice/206/, diferă de la o apă la alta. Astfel, în tabelul 3.6. sînt redată randamentele de debicarbonatare în cazul a 3 ape diferite, debicarbonatarea realizându-se la un adăos optim de hidroxid de calciu, în prezența cristalelor de carbonat de calciu adăugate.

**Tabelul 3.6. - Gradul și randamentul de debicarbonatare în funcție de caracteristicile apei.**

Apă	$m_1$	$m_2$ pr	$m_2$ t	GN practic	GN teoretic	$\eta$
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	%	%	%
Mureș	2,4	0,3	0,04	87,5	98,3	89
Somog	3,25	1,5	0,5	53,8	84,6	63,5
Bega	1,25	0,78	0,25	37,6	80,0	47

Din determinările experimentale a rezultat că, o mare influență asupra randamentului de debicarbonatare o au impuritățile prezente în apă. Astfel, din fig. 3.11. rezultă că dacă în cazul unei probe de apă de Bega prelevată în centrul oragului, carbonatul de calciu precipitat (curba "A"), în cazul unei probe prelevate în aval de orag, carbonatul de calciu, în aceleași condiții, nu precipită (curba "B").



Plecând de la aceste observații, în cadrul lucrării s-a studiat influența unor impurificatori, în apotă a tripoli-fosfatului de sodiu (T.P.F.) și a fosfaților prezenți în apele de suprafață, datorită utilizării îngrășămintelor cu fosfor și îndecoseii a detergentilor, știut fiind că conținutul în tripoli-fosfați din detergenti poate atinge 80%. În acest scop s-a folosit instalația prezentată în fig. 3.6. Vasul de reacție

3.11. Variația pH-ului în funcție de timp. A-apă nepoluată, B-apă poluată.

incît să asigure un contact cît mai mic între faza lichidă și faza gazoasă. Probei de apă din vasul (1) i s-a adăugat 0,8 g  $CaCO_3/dm^3$ , pentru a evita cristalizarea oxigenii. Precipitarea  $CaCO_3$  a fost declanșată prin adăos de apă de var. Cristalele de carbonat de calciu s-au menținut în suspensie cu un agitator magnetic.

În experimentele efectuate s-au folosit două probe de apă de fundare, a căror caracteristici mai importante sînt prezentate în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Principalele caracteristici ale probelor de apă folosite.

Proba	$Ca^{2+}$	$Fe^{2+}$	Na	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$HCO_3^-$
mgval/dm <sup>3</sup>						
I	2,6	1,6	0,655	1,4	0,7	2,755
II	2,65	1,35	0,96	2,8	0,7	2,46

Cu ajutorul pH-metrului s-a măsurat variația în timp a pH-ului. Reprezentînd grafic pH-ul, în funcție de timp, se obțin curbe de forma celor din fig. 3.12. Din figură rezultă că după 30 minute, pH-ul se stabilizează ținînd spre o valoare de palier. Cum variația pH-ului este proporțională cu variația concentrației ionului de  $Ca^{2+}/ml$  (cf. 3.7. și 3.8), rezultă că, după 30 min. procesul de precipitare a carbonatului de calciu practic încetează. După 30 min. s-au colectat prin sifonare probe de apă, care parțial au fost filtrate și analizate, iar parțial introduse în vase, care au fost umplute complet și închise ermetic și care au fost analizate după 72 ore, după o prealabilă filtrare.

În fi. 3.13. este rețată dependența alcalinității "m" și "p", în funcție de doza de T.P.F. și de fosfatul de sodiu adăugat. Se

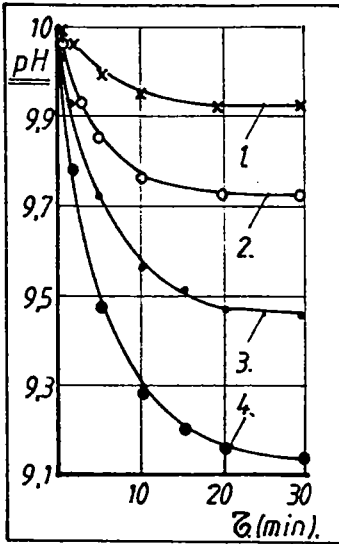


Fig. 3.12. Variatia pH-ului in timpul precipitarii  $CaCO_3$  la doze diferite de tripolifosfat de sodiu (TPF): 1-3 mg/dm<sup>3</sup>; 2-2 mg/dm<sup>3</sup>; 3-1 mg/dm<sup>3</sup>; 4-0 mg/dm<sup>3</sup>.

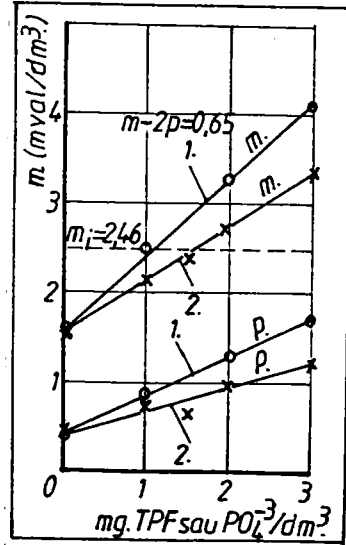


Fig. 3.13. Variatia alcalinitatii finale "p" si "m", in functie de doza de tripolifosfat de sodiu (1) si fosfat de sodiu (2).

constata cu peste o concentratie de 1,1 mg T.P.F./dm<sup>3</sup> respectiv 1,5 mg  $PO_4^{3-}$ /dm<sup>3</sup> randamentul debicarbonatarii este nul, iar la concentratii mai mari, alcalinitatea apei tratate este mai mare, decat alcalinitatea apei brute. De asemenea se constata cu, chiar la concentratii mici ale TPF si  $PO_4^{3-}$  eficienta debicarbonatarii scade simțitor.

Avind in vedere cu in cazul apelor de suprafață, debicarbonatarea apei se realizează concomitent cu coagularea apei, folosind coagulanti pe bază de fier s-a urmărit influența sulfatului feros, asupra eficienței debicarbonatarii apei in condițiile prezenței in apă a TPF și respectiv a ionului  $PO_4^{3-}$ .

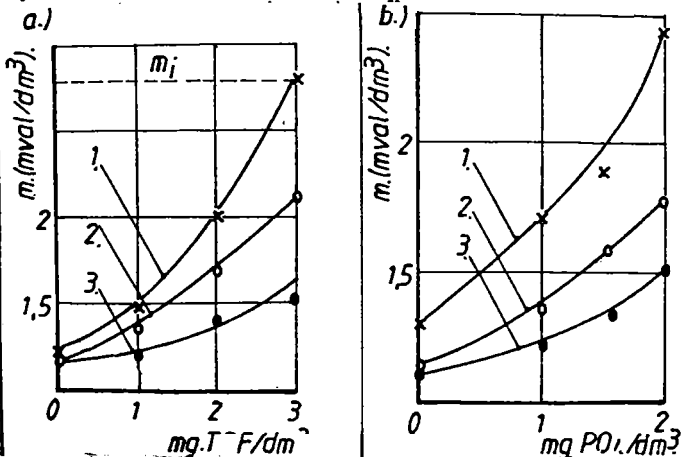


Fig. 3.14. Variatia alcalinitatii finale, in prezenta tripolifosfatului de sodiu (a) și a fosfatului de sodiu (b), al doze diferite de sulfat feros: 1-3 mg/dm<sup>3</sup>; 2-6 mg/dm<sup>3</sup>; 3-9 mg/dm<sup>3</sup>.

În fig.3.14 este redată dependența alcalinității "m", în funcție de concentrația TFF din apă, la diferite doze de sulfat feros, iar în fig.3.14-b, funcție de concentrația ionului  $PO_4^{3-}$ .

Fin ambele figuri rezultă că doza alcalinitatea "m" scade, respectiv eficiența debicarbonatării crește cu creșterea dozei de sulfat feros, alcalinitatea crește cu concentrația TFF, respectiv a  $PO_4^{3-}$ . Pentru a realiza eficiența ale debicarbonatării, cât mai ridicată este necesar ca doza de sulfat feros să crească, pe măsura creșterii concentrației impurificatorilor.

Din fi .3.14. rezultă că eficiența debicarbonatării poate fi mărită, pe seama unui consum suplimentar de coagulant ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Ca urmare, în cazul în care debicarbonatarea apei se realizează concomitent cu coagularea, stabilirea dozei de coagulant se recomandă a se face și în funcție de eficiența debicarbonatării.

Deși, așa cum s-a arătat și prezentat în fig.3.9, prezența impurităților "modifică" produsul de solubilitate al carbonatului de calciu, scânde ea eficienței debicarbonatării apei este dificil de explicat, prin acțiunea complexantă sau de precipitare a ionilor de calciu, datorită cantităților extrem de scăzute a acestor compuși, comparativ cu concentrația ionului de calciu.

În capitolul 3.3.1. s-a analizat și studiat pe baza cineticii de cristalizare a carbonatului de calciu, în prezența tripoli-fosfatului de sodiu, mecanismul stabilizării soluțiilor suprasaturate de carbonat de calciu. Din cercetările noastre a rezultat că tripoli-fosfatul de sodiu și înesecobi alți compuși organici, pe lângă adsorbția pe suprafața cristalelor, când frânează creșterea lor, "mărește" produsul de solubilitate a carbonatului de calciu.

Este cunoscută importanța procesului de coagulare în tratarea și epurarea apei. În practica tratării apei prin coagulare, un rol important îl au stabilirea condițiilor optime de coagulare, cât și a dozei optime de coagulant/221/. Până în prezent, în practică, cea mai utilizată este metoda Jar-test.

Dintre coagulanți, cei mai folosiți, în special în tratarea apelor în scop industrial, este sulfatul feros, care spre deosebire de ceilalți coagulanți clasici are pH-ul optim de coagulare de 8,5-9, iar în cazul în care concomitent cu coagularea se realizează și debicarbonatarea apei, pH-ul la care are loc coagularea poate ajunge până la 10,5/204/.

În aceste condiții de pH, concomitent cu coagularea poate avea loc și precipitarea carbonatului de calciu. În cazul în care precipitarea carbonatului de calciu are loc în perioada de decan-

tare, precipitatul fin format, are o viteză mică de depunere și ca urmare, conferă apei o anumită turbiditate. Ca urmare, rezultatele coagulării vor fi denaturate de precipitatul format.

Pe baza acestor observații se-a propus să stabilim condițiile de desfășurare a Jar-testului, astfel încât, fie să se evite precipitarea  $\text{CaCO}_3$ , fie să se realizeze precipitarea carbonatului de calciu, în timpul agitării lente. În acest scop s-a urmărit variația turbidității finale, în funcție de pH. Valoarea pH-ului este determinată de cantitatea de  $\text{CaO}$  adăugată. Determinările au fost efectuate pe o apă având următoarele caracteristici principale:  $m = 2,7 \text{ mval/dm}^3$ ;  $c_{\text{Ca}^{2+}} = 2,70 \text{ mval/dm}^3$ ;  $c_{\text{Mg}^{2+}} = 0,6 \text{ mval/dm}^3$ ;  $T = 120^\circ \text{SiO}_2$ .

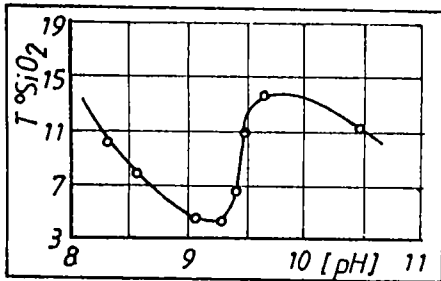


Fig. 3.15. Variația turbidității (T) după coagulare cu sulfat feros ( $20 \text{ mg Fe/dm}^3$ )

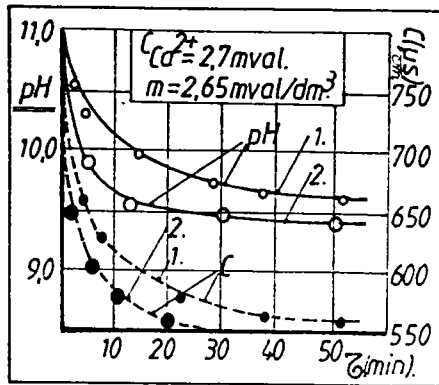


Fig. 3.16. Variația pH-ului și conductibilității (G) în timpul coagulării apei, 1-fără adăos de  $\text{CaCO}_3$ , 2-cu adăos de  $\text{CaCO}_3$  ( $0,4 \text{ mg/dm}^3$ ).

Doza de coagulant adăugată a fost de  $20 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ . Stabilirea pH-ului s-a realizat prin adăos de  $\text{Ca(OH)}_2$ , deci modificând concentrația ionului de calciu din apă. Condițiile Jar-testului, pentru stabilirea turbidității finale, au fost următoarele: 2 min. agitare rapidă, pentru amestecul reactanților ( $300 \text{ ture/min.}$ ); 10 min. agitare lentă ( $30 \text{ ture/min.}$ ) și 30 min. de decantare. Au fost folosite volume de apă de  $500 \text{ ml}$ . Variația turbidității, în funcție de caracteristicile apei coagulate și pH este prezentată în tabelul 3.8. și fig. 3.15. Din fig. 3.15. se constată următoarele:

- o scădere a turbidității la creșterea pH-ului de la 8,25 la 9,2;
- o creștere a turbidității la creșterea pH-ului de la 9,2 la 9,6;
- o scădere a turbidității la creșterea pH-ului de peste 9,6.

Din tab. 3.8. rezultă că doza optimă de  $\text{CaO}$  este de aprox. 2,7

mval/dm<sup>3</sup>. La această doză însă turbiditatea este ridicată. Creșterea turbidității la creșterea pH-ului s-a explicat prin precipitarea CaCO<sub>3</sub> în timpul decantării. Pentru a confirma această afirmație s-a studiat experimental cinetica precipitării CaCO<sub>3</sub>. În acest scop s-a urmărit variația conductibilității apei în timpul coagulării.

**Taboulul 3.8.** Variația caracteristicilor apei după coagulare în funcție de pH.

Nr. crt.	Doza de var mval/dm <sup>3</sup>	pH	T <sub>90</sub> rez. °C/10 <sup>2</sup>	P	m mval/dm <sup>3</sup>	2p-m	CaCO <sub>3</sub> g/dm <sup>3</sup>
1	-	8,28	9,8	-	-	-	0,0
2	-	8,53	7,4	-	-	-	0,0
3	-	9,1	4,35	-	-	-	0,0
4	1,2	9,34	4,25	0,68	3,04	-1,68	0,0
5	1,6	9,42	6,25	0,42	2,41	-1,20	0,0
6.	2,0	9,45	11	0,44	1,58	-0,7	0,0
7	2,5	9,55	13,5	0,49	1,14	-0,16	0,0
8	3	10,5	11	0,96	1,43	+0,49	0,0
9	2,7	9,5	4,5	0,55	1,0	+0,1	0,40

În fig. 3.16. este prezentată variația conductibilității în timp, la o doză de CaO de 2,7 mval/dm<sup>3</sup> cu și fără adăos de CaCO<sub>3</sub>. Din figură se constată că în primele 10 minute, timp în care are loc agitația lentă, numai aproximativ 50% de CaCO<sub>3</sub> precipită, în cazul probei fără adăos de CaCO<sub>3</sub>. Restul carbonatului de calciu precipită, în timpul decantării conferind apei o turbiditate reziduală mai ridicată. Observația a fost confirmată prin analiza la microscop a cristalelor separate din supernatant, după decantarea suspensiilor. Din fig. 3.16. rezultă că în absența cristalelor de carbonat de calciu adăugate (curba 1) precipitarea carbonatului de calciu continuă chiar după 30 minute.

Valoarea scăzută a turbidității la doze scăzute se explică, prin viteza mică de precipitare a carbonatului de calciu la suprasaturări scăzute și timpuri mari de inducție. Ca urmare, precipitarea, fie că nu are loc, fie cantitatea de carbonat de calciu precipitat este neglijabilă. După cum rezultă din valorile alcalinității "m" (tab. 3.8.). Valorile mari ale turbidității reduc eficiența coagulării, sugerând neoptimitatea creșterii dozei de sulfat feros, sau a limitării pH-ului de coagulare. Pentru a evita acest neajuns se propune mărirea timpului de agitare și măsurarea conductibilității electrice a apei, pe tot parcursul coagulării. În funcție de variația conductibilității electrice se stabilește timpul agitării lente.

O soluție mai simplă, stabilită pe baza cineticii cristalizării carbonatului de calciu, constă în adăosul la proba de apă, supusă coagulării a cristalelor de carbonat de calciu. După cum s-a arătat, cristalele de carbonat de calciu reduc sau anulează timpul de inducție și măresc viteza de cristalizare proporțional cu cantitatea adăugată (tab. 3.5.).

Din tabelul 3.8. (proba 9) rezultă o reducere substanțială a turbidității, în urma coagulării la un adăos de  $0,4 \text{ g CaCO}_3/\text{dm}^3$ . Scăderea turbidității se explică, după cum rezultă din fig. 3.16 (curba 2) prin creșterea vitezei de cristalizare a carbonatului de calciu care la un adăos de  $0,4 \text{ g CaCO}_3/\text{dm}^3$  precipită practic în 10 minute, respectiv în timpul agitării apei.

Pe baza rezultatelor obținute rezultă că cele două procese, coagularea cu sulfat feros (sau o altă sare ferică) și debicarbonatarea cu hidroxid de calciu sînt interdependente. Prin urmare, la stabilirea condițiilor optime de desfășurare a tratării apei, este necesar să se ia în considerare ambele procese.

### 3.1.3. Debicarbonatarea apei râului Bega în instalații micropilot și industriale.

Apa râului Bega constituie principala sursă de alimentare cu apă a întreprinderilor industriale din municipiul Timișoara. Pentru a fi utilizată, apa este lioposită prin coagulare-decantare, filtrare, după care este folosită, fie ca apă de răcire, tehnologică, apă de apă de alimentare a cazanelor, după o prealabilă decurizare sau demineralizare etc. O cale posibilă de tratare constă în coagularea cu sulfat feros, cînd concomitent se realizează și o demineralizare parțială prin debicarbonatarea cu hidroxid de calciu. O astfel de cale a fost prevăzută a fi urmată la una din unitățile industriale ale municipiului Timișoara. Pentru coagulare-decantare s-a proiectat și realizat un decantor tip "Sediolar", a cărei schemă de principiu este prezentată în fig. 3.17.

După cum rezultă din fig. 3.17 turbina (6) aspiră apa brută, concomitent cu o parte din nămolul colectat la baza camerei de decantare (4) și o refulază în camera de reacție secundară, realizînd deci o recirculare de nămol/23l/.

Rezultatele obținute în instalație au fost cu totul nefăcătoare, atît în privința îndepărtării suspensiilor, cît și a debicarbonatării apei. Pentru a stabili cauzele nerealizării indicilor de calitate impuși, s-au urmărit pe parcursul a 7 zile, caracteristicile apei brute (AB), a apei din camera de reacție (AR) și a apei decantate (AD). Condițiile de desfășurare a procesului de coagulare-



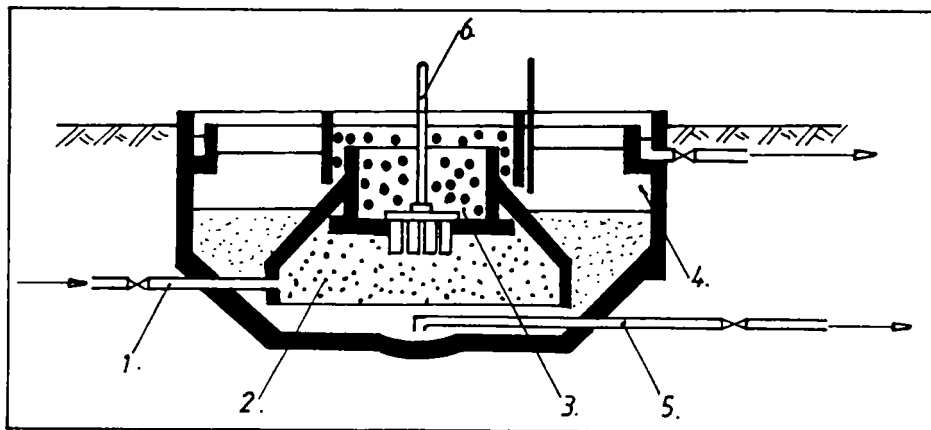


Fig. 3.17. Schema de principiu a decantorului tip "bediclar".  
1-conducte de alimentare; 2-zonă de reacție primară;  
3-zona de reacție secundară; 4-zonă de decantare; 5-  
evacuare nămol; 6-turbini.

debitul de apă este prezentat în tabelul 3.9.

debitul de debit de carbonat (C) prezentat în tabel a fost calculat cu relația:

$$C = (m-p)A_1 - (m)A_2 / (m-p)A_3$$

din tabelul 3.9. se constată următoarele deficiențe în funcționarea instalației:

- turbiditatea ridicată a apei decantate;
- gradul de debit de carbonat scăzut.

Pentru a explica această comportare, în paralel s-a studiat și în laborator procesul de coagulare-debicarbonatizare, atât prin metoda Jar-test, cât și pe 3 instalații micropilot, diferite constructiv și funcțional.

În studiile de laborator s-a folosit apă din râul Dega, având caracteristicile prezentate în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Principalele caracteristici ale apei.

T	O <sub>2</sub> dis.	CO <sub>2</sub> -in	Carbon org.	CO <sub>2</sub>	m	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
°C	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mval/dm <sup>3</sup>		
70	8,28	11,36	4	0,16	1,2	1,2	0,4

Reactivii utilizați au fost, cei folosiți în cazul instalației industriale. Pentru stabilirea dozei de coagulant, în toate ca urile, probele de apă, după dozarea reactivilor, au fost agitate rapid timp de 2 min., după care s-au agitat lent (60t/rev/min), timp de 30 minute. După un timp de decantare de 30 min., din supernatant au fost colectate probe prin sifonare, în care s-au determinat caracteristicile prezentate în tabelul 3.11.

**Taboulul 3.9.** Parametrii de regim în decantorul industrial (AD)-apă brută; (C.R)-apă din camera de recuperare; (A.P.)-apă clarată; T-turbiditatea; G.F.-gradul de decarbonatare.

Ziua	Tipul apei	Q <sup>3</sup> /h	AD Bozo	Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> /ca <sup>3</sup>	T	p	q	2p-q	de rez.
				o <sub>10,2</sub>	o <sub>10,2</sub>	mgval/dm <sup>3</sup>	mgval/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>
1	AD				69	-0,10	1,28	-1,48	
	CR	800	13,5		155	0,31	1,15	-0,53	
	AP				64	0,3	1,21	-0,61	25,4
2	AD				72	-0,2	1,12	-1,32	
	CR	1100	17,2		167,5	0,38	1,22	-0,46	+7,5
	AP				55	0,36	1,22	-0,50	
3	AD				92,5	-0,22	1,17	-1,53	
	CR	400	25,7		142,5	0,32	1,04	-0,4	32,4
	AP				70	0,29	0,94	-0,4	
4	AD				65	-0,3	1,32	-1,62	
	CR	400	3,5		130	0,32	1,52	-0,68	22,0
	AP				70	0,16	1,25	-0,23	
5	AD				47,5	-0,25	1,28	-1,53	
	CR	400	3,5		87,5	0,22	1,44	-1	19,8
	AP				65	0,20	1,22	-0,82	
6	AD				87,5	-0,3	1,26	-1,56	
	CR	800	2,9		245	0,5	1,14	-0,14	32
	AP				105	0,42	1,06	-0,19	
7	AD				157,5	-0,2	1,30	-1,5	
	CR	600	2,3		195	0,39	1,65	-0,67	9,33
	AP				142,5	0,36	1,36	-0,58	

**Taboulul 3.11.** Caracteristicile apei în funcție de doza de coagulant

Proba	Doza	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	T	p	q	2p-q	de rez.
	mg/dm <sup>3</sup>	o <sub>10,2</sub>	o <sub>10,2</sub>	o <sub>10,2</sub>	mgval/dm <sup>3</sup>	mgval/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>
1	2	10,1	9,75	0,25	1,02	0,72	-0,48	0,6
2	4	10	9,77	2	1,69	0,73	-0,43	0,45
3	6	9,95	9,72	1,72	1,94	0,8	-0,34	0,45
4	8	9,9	9,67	2	1,86	0,7	-0,46	0,25
5	10	9,96	9,65	2	1,86	0,72	-0,42	0,25
6	12	9,95	9,65	2,25	1,98	0,8	-0,36	0,6
7	40	10	9,35	1,12	0,56	0,22	-0,12	0,2
8	42	8,75	8,45	2,75	1,14	0,12	-0,9	0,45

coagulării, în funcție de pH-ul apei, s-a efectuat la doza de coagulant de  $2 \text{ mgFe}^{2+}/\text{dm}^3$ .

**Taboulul 3.12.** Caracteristicile apei după coagulare în funcție de doza de hidroxid de calciu.

Nr. pro- ba	Doza $\text{FeSO}_4$ $\text{mgFe}^{2+}/\text{dm}^3$	Doza de var $\text{mgCaO}/\text{dm}^3$	Turbid. $^\circ \text{SiO}_2$	pH <sub>2</sub>	p m 2p-m		
					mval/dm <sup>3</sup>		
1	2	8,56	15,75	8,85	0,24	1,4	-0,02
2	2	21,24	12,25	9,55	0,55	1,5	-0,46
3	2	32,1	6	9,95	0,68	1,43	-0,07
4	2	42,8	5,5	10,2	0,74	1,4	+0,08
5	2	53,5	3	10,5	0,90	1,52	+0,44

Din tabelul 3.12 se constată că eficiența coagulării, reflectată prin valorile turbidității, crește cu creșterea pH-ului. Comparând datele din tabelul 3.11. cu cele din tabelul 3.12 rezultă că, această eficiență poate fi pusă pe seama dozei mici de coagulant utilizate. Din datele tabelului 3.11 nu se constată această influență. De asemenea, din tabelul 3.12 se constată o eficiență practic nulă a procesului de debicarbonatare. Această observație se datorează, conform celor prezentate în subcapitolul 3.13 vitezei foarte scăzute de cristalizare a carbonatului de calciu, vitezei determinată, atât de concentrația scăzută a ionului de calciu și carbonat, cât și absenței cristalelor de carbonat de calciu. Această observație este confirmată de datele obținute pe o probă de apă, în care s-a introdus nămol colectat de la 5 probe de apă, coagulate cu sulfat feros și hidroxid de calciu, date prezentate în tabelul 3.13.

**Taboulul 3.13.** Caracteristicile apei coagulate și debicarbonatate cu  $\text{FeSO}_4$  și  $\text{Ca(OH)}_2$  în prezența nămolului recirculat.

Doza $\text{Fe}^{2+}$ $\text{mgFe}^{2+}/\text{dm}^3$	Doza de var $\text{mgCaO}/\text{dm}^3$	Turbiditate $^\circ \text{SiO}_2$	pH <sub>2</sub>	p m 2p-m			GD
				mval/dm <sup>3</sup>			
2	36,32	0,5	9,95	0,35	0,8	-0,1	47,37

Din tabelul 3.13 rezultă o îmbunătățire sensibilă a procesului, atât în ceea ce privește eficiența procesului de coagulare, cât mai ales, în ceea ce privește gradul de debicarbonatare.

Din figura 3.18 rezultă, pe lângă doza optimă de hidroxid de calciu, o variație cu 30% a consumului de var la variația parametruului 2p-m, de la  $-0,1 \text{ mval}/\text{dm}^3$  la  $+0,1 \text{ mval}/\text{dm}^3$ , interval în care practic se consideră doza de hidroxid de calciu ca și optimă/45/.

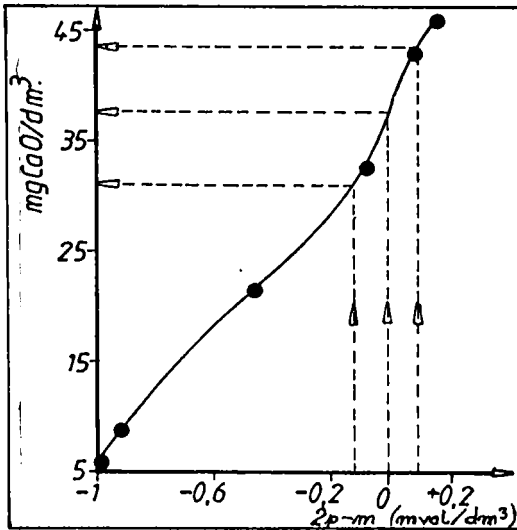


Fig. 3.18. Variatia consumului de hidroxid de calciu in functie de mărimea 2p-m, pentru ape cu caracteristicile din tabelul 3.16.

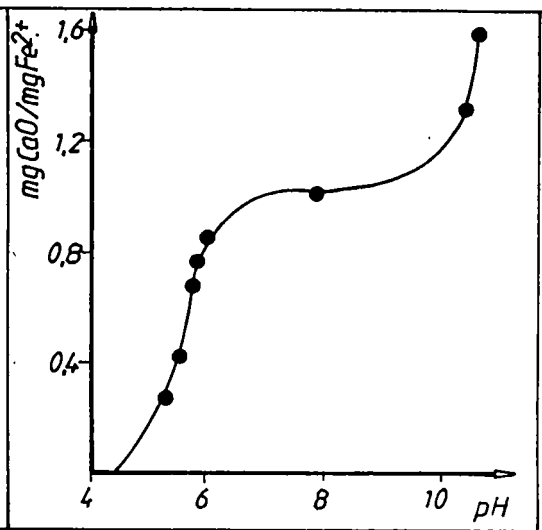
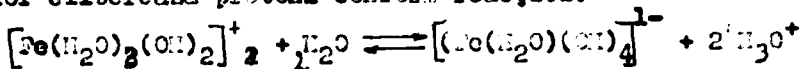


Fig. 3.19. Variatia consumului specific de hidroxid de calciu (mg CaO/mg Fe<sup>2+</sup>), necesară hidrolizei sulfatului feros in functie de pI.

Crestea a bruscă a consumului de var în jurul valorii 2p-m=0, corespunde unei variații a pI-ului între 9,8 și 10,2, coresp. datelor din tabelul 3.12. Această variație bruscă a consumului de hidroxid de calciu se poate explica, pe baza consumului specific de var, necesar hidrolizei ionului feric. Din fi. 3.19 rezultă că acest consum crește brusc la valori mai mari de 9,8 ale pI-ului. Această creștere poate fi explicată prin formarea hidroxocomplexilor de fier cu sarcină negativă:  $229,114 / [Fe(H_2O)_2(OH)_4]^{1-} + [Fe(H_2O)(OH)_3]^{2-}$ , care la formarea lor eliberează protoni conform reacției:



Ca urmare, curba de titrare alcalinometrică va fi dată de relația 14/1:  $Fe_T = [Fe(OH)^{2+}] + 2[Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] + 4[Fe(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]$

în care  $Fe_T = [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] + [Fe(OH)_4^-]$

Conform fig. 3.19., pînă la pI=8 (corespunzător punctului de inflexiune) are loc formarea hidroxocomplexilor cu sarcină pozitivă, dar peste această pI se formează hidroxocomplexi cu sarcină negativă.

Pentru a reduce consumul de var, este indicată dozarea acestui reactiv astfel, încît parametrul 2p-m să corespundă intervalului 0-0,1. În aceste condiții, conform fig. 3.19 consumul de var scade cu 15%, fără a afecta practic procesul de debicarbonatare.

Din experiența noastră, privind procesul de coagulare cu sulfat feros și hidroxid de calciu, a rezultat că, eficiența procesului de coagulare este influențată de ordinea în care sînt dozați reactivii. Această observație este confirmată de datele experimentale prezentate în tabelul 3.14.

Din datele tabelului 3.14, rezultă că în toate condițiile experimentale au fost obținute turbidități reziduale mai scăzute, dacă s-a dozat în prealabil sulfatul feros și după aceea hidroxidul de calciu. Dozarea concomitentă a celor doi reactivi conduce la rezultate asemănătoare cu dozarea inițială a hidroxidului de calciu.

Tabelul 3.14.- Variația turbidității la coagularea apei cu sulfat feros în funcție de ordinea de dozare a reactivilor.

Modul de dozare	Doza de var mgCaO/dm <sup>3</sup>	Doza de coagul. mgFe <sup>2+</sup> /dm <sup>3</sup>	pH <sub>p</sub>	Turbiditate °SI0 <sub>2</sub>
Var+coagul.	8,56	2,0	8,85	15,75
coagul.+var	8,56	2,0	8,9	9,75
var+coagul.	9,63	3,0	-	14,75
coagul.+var	9,63	3,0	-	4,5
var+coagul.	17,1	10	9,1	4,0
coagul.+var	17,1	10	9,1	2,0
var+coagul.	47	10	10,4	4,2
coagul.+var	47	10	10,35	1,75

Pe baza acestor observații rezultă că, dozarea sulfatului feros, la doza optimă, este mai avantajoasă în mediu neutru, decît în mediu bazic. Această observație sugerează ideea introducerii sulfatului feros pe conducta de alimentare cu apă brută, obținîndu-se în acest caz, fie turbidități mai scăzute la aceeași doză de coagulant, fie reducerea dozei de coagulant.

Pe baza datelor experimentale de laborator se pot explica rezultatele total nesatisfăcătoare, obținute pe instalația industrială.

Conform datelor de laborator, prezentate în tabelele (3.12-3.14) eficiența coagulării nu depinde sensibil de pH-ul de coagulare în intervalul de pH la care s-au efectuat investigațiile. Ca urmare, acest parametru și doza de Ca(II)<sub>2</sub>, nu poate explica turbiditatea reziduală ridicată, a apei decantate din instalația industrială.

Din datele experimentale de laborator rezultă de asemenea, că nici valorile mari ale dozei de coagulant nu influențează negativ eficiența coagulării.

Gradele de decarbonatare scăzute, obținute pe instalația industrială se datorează subdozării hidroxidului de calciu pe de o parte,

pe de altă insuficienței cantității de nămol recirculat, observație reflectată de turbiditatea scăzută a apei în camerele de reacție, (tabelul 3.9) pe întreaga perioadă de funcționare urmărită. Grade mai mari de debicarbonatare (tab.3.9.) au fost obținute, în zilele în care timpul de staționare a fost mărit, prin reducerea debitului (3,4 și 5) și în cazul în care concentrația nămolului în camera de reacție a fost mai mare (6), (tab.3.9.). Ca urmare, datele experimentale de laborator exclud posibilitatea unei funcționări defectuoase a instalației industriale, datorită unor deficiențe în dozarea reactivilor. În aceste condiții răspunditoare de ineficiența procesului poate fi regimul hidrodinamic din decantor. Pentru a verifica această afirmație procesul de coagulare-debicarbonatare a fost studiat pe 3 instalații micropilot, existente în dotarea laboratorului; decantor orizontal lamelar; decantor pulsator și decantor accelerator.

Schema de principiu a decantorului orizontal este prezentată în figura 3.20.

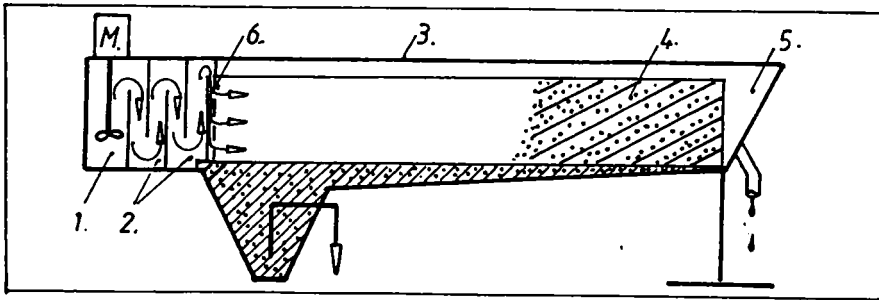


Fig.3.20. Decantorul orizontal: 1-cameră de amestec (CA); 2-cameră de reacție (CR); 3-cameră de decantare (CD); 4-plăcuțe lamelare; 5- evacuare apă decantată; 6-placă de distribuție. Debit de apă 90 l/h; timp de staționare 1 oră; Ca-3',6"; în CR-lr-43". Doza de coagulant 3 mg  $Zn^{2+}$ /dm<sup>3</sup>

Tabelul 3.15. Caracteristicile apei brute folosite.

CO <sub>2</sub> liber	O <sub>2</sub> dizolvat	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Turbidit.	Temper.	
mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	°/10 <sub>2</sub>	°C	
4,84	8,2	-0,11	1,2	1,15	0,5	80,0	19,1

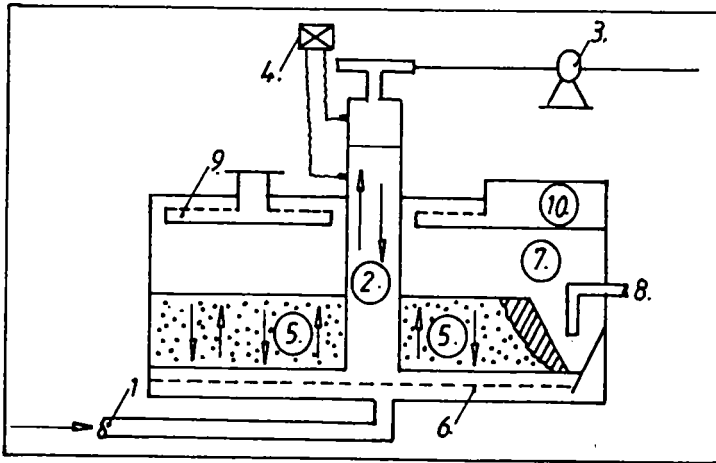
Dozarea reactivilor s-a realizat cu o pompă peristaltică, în prealabil etalonată, iar debitul apei s-a măsurat cu un totanometru. Doza de sulfat feros a fost de 3 mg  $Fe^{2+}$ /dm<sup>3</sup>. După un timp de funcționare de 200 min., au fost colectate periodice probe, care au fost analizate. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.16. În tabel rezultă o dozare corectă a hidroxidului de calciu și o turbiditate a apei practic constantă, pe toată durata determinării. Sînt de remarcat

**Tab. 3.16. Caracteristicile apei în procesul de coagulare-debicarbonatare cu  $\text{FeSO}_4$  și  $\text{Ca(OH)}_2$ , realizate pe decantorul orizontal.**

Time (min)	$\rho$	$\mu$	$2\rho - \mu$	Turbidit.	$\text{pH}_{\text{Ca}}$	GI	Fe.rezid.
	mg/dm <sup>3</sup>			o			mg/dm <sup>3</sup>
203	0,38	1,15	-0,39	6,75	9,75	20	-
233	0,48	1,12	-0,10	8,00	10,20	22	-
263	0,50	1,02	-0,02	6,75	10,10	29	-
293	0,44	1,00	-0,18	9,75	10,22	26	-
323	0,48	1,10	-0,14	9,50	10,42	23,6	-
353	0,46	1,04	-0,12	8,00	10,00	27,7	-
383	0,48	0,98	-0,02	6,25	10,20	32	0,2

gradele de debicarbonatare neașteptat de mari pentru acest tip de decantor, cu 50% mai mari, decât cele obținute prin metoda Jar-test (tab.3.12). Creșterea gradului de debicarbonatare o-a datorat acumularii de nămol în camera de amestec, în care a fost agitat mecanic.

În figura 3.21. este prezentată schema de principiu a decantorului pulșant deosebit.



**Fig.3.21. Schema de principiu a decantorului pulșant:1-conducția de alimentare cu apă și reactivi;2-clopot pt.amestec și realizarea pulșajilor;3-pompă de vid;4-dispozitiv de comandă a robinetului de aducțiune a aerului;5-strat de nămol;6-dispozitiv de distribuție uniformă a apei pe întreaga secțiune a decantorului;7-nișă pt.colectarea nămolului;8-evacuare nămol;9-dispozitiv de colectare a apei;10-rigolă de colectare și evacuare apă deșeură. Debit de apă 20 l/min; pulșajii 10/min; aspirație 4 sec.; rotulare 2 sec. Volum util 25 dm<sup>3</sup>.**

Apa cu reactivii a fostecată în clopotul(2),trece apoi prin stratul proaspăt de nămol(5),unde datorită pulșajilor realizate prin

urcarea și coborîrea apei în clopotul(2), se asigură un foarte bun contact între apă și nămol, ceea ce constituie avantajul major al decantorului.

Apa brută a avut caracteristicile prezentate în tab.3.20. Dozarea coagulantului și  $\text{Ca(OH)}_2$  s-a realizat cu pompe peristaltice. Doza de sulfat feros a fost de  $3 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ .

**Taboulul 3.17.**-Caracteristicile apei după coagulare cu sulfat feros și hidroxid de calciu realizate pe decantorul pulsator.

Tip (min)	p	m	pp-m	pl	Turbidit. $\frac{100}{\text{cm}^2}$	G.L.
75	0,38	0,81	-0,05	10,15	5,75	43,7
105	0,46	0,85	+0,08	10,20	5,25	41,6
135	0,52	0,88	+0,16	10,28	6,25	38,9
165	0,44	0,82	+0,06	10,2	5,75	43,0
205	0,52	0,80	+0,24	10,25	6,75	44,4
215	0,44	0,78	+0,10	10,20	7,00	45,8
255	0,42	0,72	+0,12	10,20	5,25	50,0
285	0,40	0,72	+0,08	10,00	4,75	50,0
315	0,36	0,74	-0,02	9,90	5,50	48,6
345	0,38	0,74	+0,02	10,0	5,50	48,6

Din tab.3.17. rezultă o dozare corectă a hidroxidului de calciu pe întreaga perioadă a procesului. De asemenea, se constată o reducere cu 50% turbidității, față de procesul de coagulare în decantorul orizontal. Este de remarcat creșterea considerabilă a gradului de debicarbonatare, care practic s-a dublat, realizându-se o debicarbonatare apropiată de limitele practice a acestui proces, pentru apa de Deza. Este de subliniat în acest sens importanța contactului de nămol în procesul de debicarbonatare a apei.

Decantorul accelerator este prezentat în fig.3.22. Prin construcție și funcționare acest tip de decantor este asemănător cu decantorul industrial "Sodicia".

Apa de var și reactivul de coagulare au fost dozați cu o pompă peristaltică. Debitul de apă a fost menținut constant cu robinetul cu care este prevăzut rotometrul.

Din tabelul 3.18 rezultă o bună dozare a hidroxidului de calciu, observație reflectată de parametrul "2p-m". De asemenea se constată o eficiență cu totul necaționătoare, în privința îndepărtării suspensiilor, observație reflectată de valorile ridicate ale turbidității. Gradul de debicarbonatare este de asemenea, necaționător.

Ați în privința eficienței debicarbonatării, cât și a îndepărtării



suspensiilor, rezultatele obținute în acest caz, sînt foarte asemănătoare cu cele determinate pe instalația industrială (tab. 3.9.)

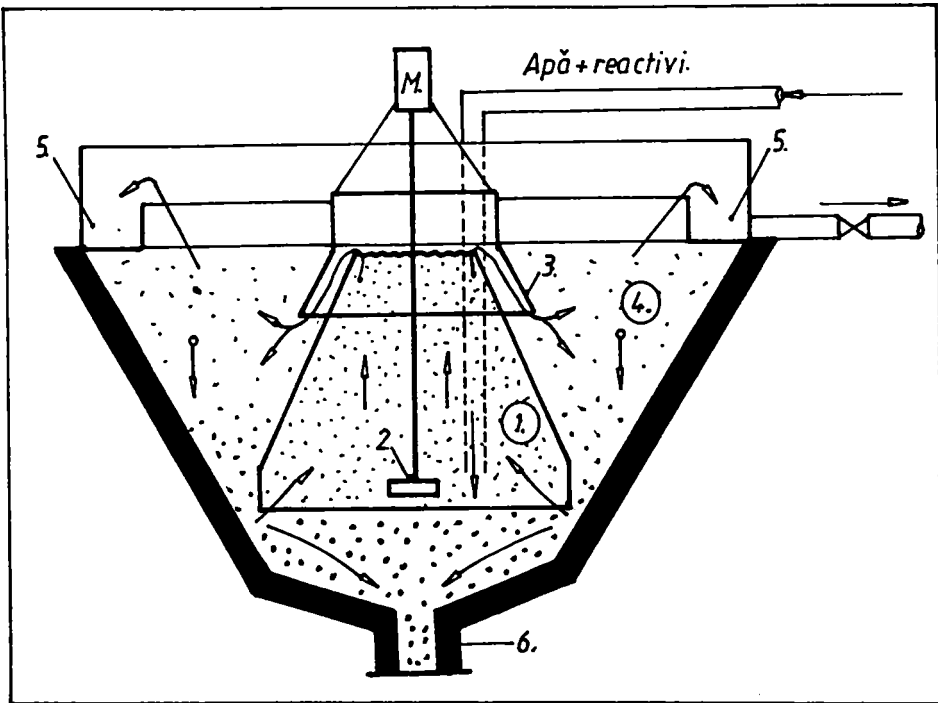


Fig. 3.22. Schema de principiu a decantorului accelator; 1-cameră de reacție; 2-turbini; 3-clopot; 4-camere de decantare; 5-rigolet pt. colectarea apei decantate; 6-ovacuare nămol. Debitul apei 10/1/h. Doza de coagulant 3 mg/l<sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>. Timp de staționare în camera de reacție primară 29 min., camera de reacție secundară 4 min., în spațiul de decantare 102 minute.

**Taboul 3.18. Caracteristicile apei după coagulare și debicarbonatare realizate pe decantorul accelator.**

Timp (min)	p	m	2p-m	PH <sub>2</sub>	Turbidit. 10 <sup>2</sup>	C.D. 10 <sup>3</sup>
	mgval/cm <sup>3</sup>					
202	0,52	1,2	-0,16	10,0	57,5	16,6
232	0,54	1,16	-0,08	10,05	42,5	19,4
262	0,50	1,2	-0,02	10,20	40	16,6
292	0,64	1,23	+0,05	10,35	32,5	14,6
322	0,61	1,18	+0,04	10,25	27,5	18,0

Rezultatele și funcționarea în principiu asemănătoare a celor două decantare ne-a permis să considerăm aceleași cauze a nerealizării eficienței procesului de coagulare-debicarbonatare-decantare.

Notăm în continuare caracteristicile apei după coagulare și debicarbonatare realizate pe decantorul accelator:

Pe baza observației procesului din decantorul accelerator (care are pereți transparente) s-au constatat următoarele: flacoanele de hidroxid ferice, formate în câteva zeci de secunde, se prezentau sub forma unor conglomerate de diametru mare, foarte ușor decantabile. Datorită vitezei mari de depunere din camera de reacție, turbina aspiră numai particulele fine și în cantități cu totul insuficiente, nerealizând concentrația necesară de nămol, și astfel nici scopul pentru care a fost prevăzută. Particulele fine antrenate de turbină, având dimensiuni mici în camera de de-aerare, erau antrenate de apă opre rigola de evacuare. Observația este confirmată și de turbiditatea foarte scăzută și implicit de concentrația nămolului în camera de reacție secundară a decantorului industrial, după cum rezultă din tabelul 3.9. În aceste condiții turbina nu își realizează scopul, iar rezultatele sînt cu totul necatisfăcătoare.

Din studiile efectuate în laborator prin metoda jar-test, pe 3 instalații micropilet și o instalație industrială, se desprinde importanța deosebită pe care o are prezența nămolului recirculat în camera de reacție, asupra eficienței debicarbonatării apei cu hidroxid de calciu. Acest aspect devine hotărîtor atunci, cînd debicarbonatarea se realizează la temperaturi mai coborîte. Lipsa nămolului recirculat sau insuficiența lui în zona de reacție compromise atît procesul de coagulare cu sulfat feros, cît și debicarbonatarea apei.

### 3.2. Contribuții la debicarbonatarea apei cu schimbători de ioni cationici slab acizi.

Debicarbonatarea apelor, caracterizate prin valori negative ale mărimei  $[Ca^{2+}]$ , se realizează cu eficiență scăzută în cazul debicarbonatării cu hidroxid de calciu. Ca urmare a eficienței scăzute, debicarbonatarea cu hidroxid de calciu nu realizează indicii de calitate ceruți, în scopul utilizării apei în instalațiile termoelectrice.

Sursele de apă, caracterizate prin valori ridicate ale concentrației bicarbonaților, sînt apele freatice. Aceste ape se folosesc la alimentarea cazanelor. Cazanele de joasă presiune, reclamă o apă lipsită de ioni de calciu și magneziu și o alcalinitate limită, de asemenea, reclamă o salinitate limitată/230/. Ca urmare, debicarbonatarea apelor de adîncime, caracterizate printr-un conținut ridicat în bicarbonați nu se poate realiza, nici prin tratare cu acid, caz în care salinitatea nu se modifică. În cazul acestor ape, procedeul folosit constă în debicarbonatarea apei cu schimbători de ioni carboxilici în ciclul H. Datorită constantei de disociere scăzute

a acestor schimbători, capacitatea utilă de schimb este influențată în mod deosebit de caracteristicile apei influente/23o/.

În punctul de vedere al variației capacității utile de schimb a schimbătorilor de ioni carboxilici, în funcție de calitatea apei influente se folosesc două criterii/23o/:

$$A = \frac{[HCO_3^-]}{2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}]}$$

$$B = \frac{[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Influența celor două criterii, asupra capacității utile de schimb rezultă din fig.3.23.a, respectiv 3.23.b.

Rezultatele experimentale au avut ca obiect o apă de adâncime sărată de o întreprindere din SV-ul țării, la alimentarea caselor. Caracteristicile apei sînt prezentate în tabelul 3.19.

Tabelul 3.19. Caracteristicile apei.

$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	m	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	pl	A	B
mval/cm <sup>3</sup>								
1,4	1,60	10	12,42	0,34	0,24	6,0	4,13	0,046

Valorile celor două criterii(A) și(B), conform fi.urilor 3.23, sînt nefavorabile debicarbonatării apei cu schimbători de ioni carboxilici, deoarece capacitatea utilă de schimb este scăzută. Totuși, datorită necesarului scăzut de regenerant, acești schimbători de ioni sînt utilizați frecvent în practică. Plasarea schimbătorilor de ioni slab acizi, în acest caz, va conduce la un număr ridicat de regenerări și implicit la deteriorarea prematură a masei de schimb ionic.

În studiile noastre, ne-am preocupat de mărirea capacității utile de schimb a maselor slab acide, în cazul debicarbonatării apelor, cu un conținut ridicat de bicarbonați alcalini, urînd două căi. Am ele procedee elaborate au fost brevetațe/200,201/.

Conform figurilor 3.23(a și b), capacitatea utilă de schimb crește, dacă sînt îmbunătățiți parametrii A și B ai apei. De urmare, primul procedeu elaborat a realizat scopul propus, prin îmbunătățirea compoziției apei influente.

Procedoul a fost brevetat și în principiu constă din următoarele:

Apa brută avînd duritate totală de 3 mval/cm<sup>3</sup>, alcalinitatea față de metilorange de 12,42 și un conținut de 0,5 mval/cm<sup>3</sup> anioni

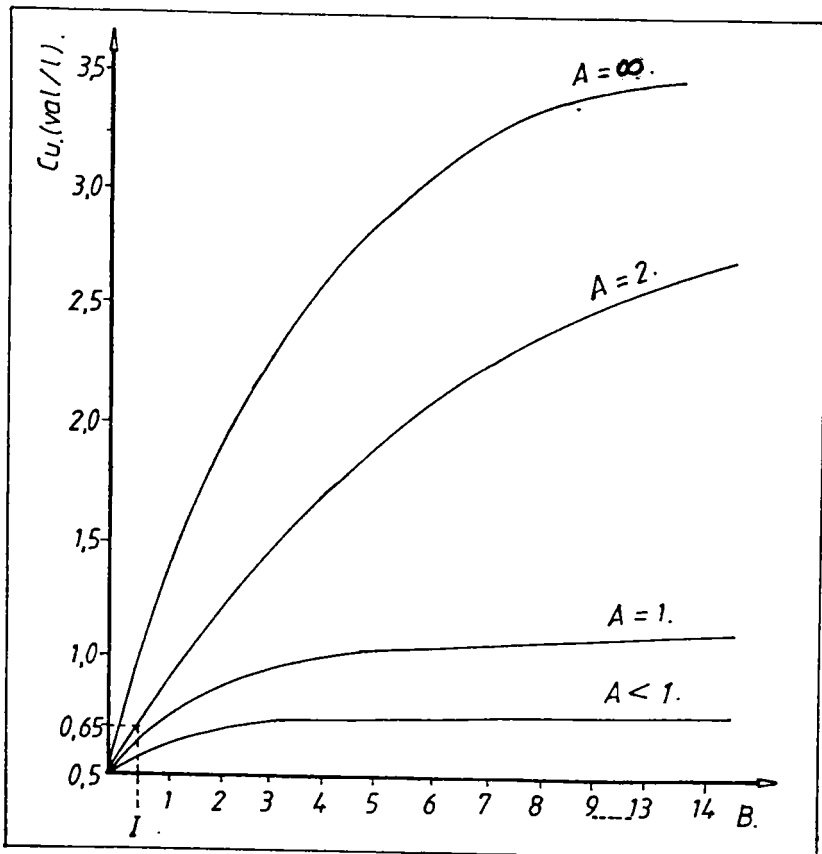
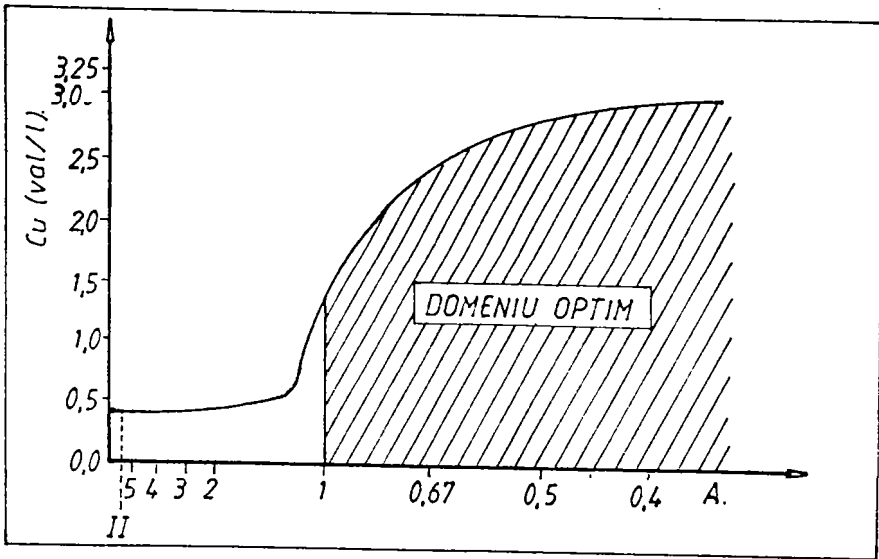


Fig. 3.23

ai acizilor tari, se aduce printr-o conductă(1) la rezervorul(2) unde este amestecată cu soluțiile de la regenerarea și spălarea cationiților slab acizi. Apa amestecată rezultată, cu alcalinitatea față de metilorange de 10,9 mval/dm<sup>3</sup>, duritatea totală

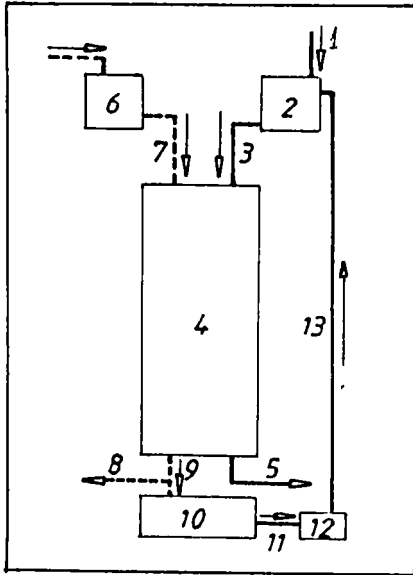


Fig.3.24. Schema instalației propuse.

6 mval/dm<sup>3</sup> și un conținut de 5 mval/dm<sup>3</sup> anioni ai acizilor tari, aduși prin intermediul unei conducte(3), este trecut peste masa cationică slab acidă dintr-un filtru(4). Apa debicarbonată este evacuată prin conducta(5). După epuizarea masei carboxilice slab acide din filtrul(4), masa este regenerată cu acid clorhidric din rezervorul(6), prin conducta(7). După regenerare, masa cationică este spulată cu apă brută. O parte din apă de la regenerare și spălarea sînt trimise printr-o conductă(9) la un rezervor(10), iar restul se elimină prin conducta (8). În rezervorul(10), soluțiile

de la regenerare sînt trecute cu pompa(12) în rezervorul(2), unde se amestecă cu apa brută. Amestecul alimentează, în faza de epuizare, filtrul(4). Rezultatele experimentale, obținute în cazul alimentării filtrului cu apă brută neamestecată și cu apă amestecată, cu soluțiile de la regenerare sînt prezentate în tabelul 3.20.

Dacă se consideră cationitul epuizat la o valoare  $m=1,4$  mval/dm<sup>3</sup>, concentrație necesară asigurării alcalinității în cazan, atunci capacitatea utilă de schimb rezultă din relația:

$$C_{uv} = \sum V_1 (m_0 - (m_1 - m_{1-1})/2)$$

în care:  $V_1$  - volumul de apă totală, între două determinări, raportat la volumul cationitului;  $C_{uv}$  - capacitatea utilă volumică de schimb val/m<sup>3</sup> de H;  $m_0$  - alcalinitatea inițială a apei val/m<sup>3</sup>;  $m_1$  - alcalinitatea efluentului după trecerea volumului  $V_1$  de brută;  $m_{1-1}$  - alcalinitatea efluentului înainte de trecerea volumului  $V_1$ .

**Tabelul 3.20. Variația alcalinității "m" în funcție de timp în cazul celor două procedee.**

Procedeu care tratează apă brută neamestecată.			Procedeu conform invenției		
Volumele apei tratate re.	Timpul de funcționare.	Alcalinit. față de metilorange tratate	Volumele apei tratate	Timpul de funcționare.	Alcalinitatea față de metilorange.
m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> R-II	ore	val/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> R-II	ore	val/m <sup>3</sup>
2	0,31	0,00	6	0,94	0,00
6	0,94	0,00	12	1,88	0,00
8	1,25	0,20	16	2,50	0,00
14	2,17	0,23	22	3,43	0,00
18	2,80	0,32	30	4,67	0,00
22	3,43	0,36	42	6,54	0,00
30	4,67	0,50	52	8,12	0,00
34	5,30	0,67	58	9,05	0,20
38	5,92	0,72	66	10,30	0,32
42	6,54	0,80	72	11,35	0,50
46	7,16	0,95	78	12,18	0,70
50	7,80	1,11	85	13,25	1,00
52	8,12	1,57			

Din datele tabelului 3.20, rezultă o capacitate utilă volumică de schimb de 610 val/m<sup>3</sup>R-II și un timp dintre două regenerări de 8 ore, iar în cazul procedurii, conform invenției, capacitatea utilă de schimb crește la 875 val/m<sup>3</sup>R-II, iar timpul între două regenerări la 13 ore. Creșterea capacității utile de schimb cu 44%, iar la timpul de funcționare între două regenerări cu 62,5%, atestă superioritatea procedurii conform invenției, care aduce următoarele avantaje:

- creșterea capacității utile de schimb a masei cationice slab acide;
- permite utilizarea soluțiilor acide reziduale de la regenerarea cationitului;
- elimină necesitatea neutralizării soluțiilor acide reziduale de la regenerarea cationitului, înainte de deversarea acestora la canal;
- mărește timpul de funcționare, între două regenerări, reducând pierderile de cationit și deteriorarea lui.

A doua variantă brevetată/100/ce bazează pe cinetica de schimb a cationiților carboxilici. Factorul determinant al cineticii procesului de schimb în coloană, depinde de condițiile de la effluvitul

ciclului(leakage) și deci de forma pe care o întâlnește frontul de epuizare/230/.Cu cât aspectul frontului este mai difuz,cu atât mai repede se ajunge la condițiile sfîrșitului de ciclu.Ca urmare,rămîn în filtru,în amonte de frontul de schimb,numeroase funcții-COOH nefolosite.

Pe baza cineticii schimbului ionic încoloană,procesul se desfășoară conform curbei din figura 3.25.

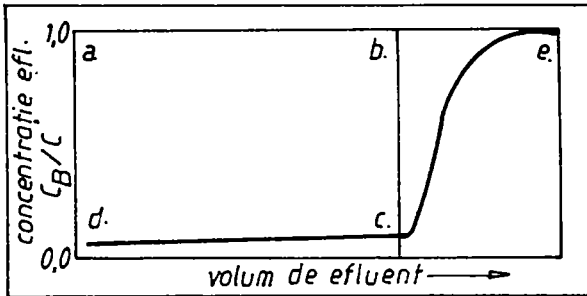


Fig.3.25.Variația concentrației în efluent, în funcție de volumul apei tratate.  $C_B$  - concentrația ionului reținut în efluent;  $C$  - concentrația în efluent a ionului reținut.

Conform figurii 3.25, capacitatea utilă de schimb este proporțională cu aria abcd, iar capacitatea totală cu aacd. Rezultă că atunci, cînd coloana se consideră epuizată, masa ionică are încă disponibilități de schimb proporționale cu suprafața cbe.

În studiile noastre am urmărit mărimea capacității utile a macelor ionice slab acide, în cazul debicarbonatării apelor, cu un conținut ridicat de bicarbonați alcalini, prin utilizarea cât mai completă a capacității totale de schimb a acestor mase ionice. În acest scop s-a folosit o apă de adîncime, provenită din puțul unei întreprinderi din NV-ul țării, apă cu caracteristicile prezentate în tabelul 3.19.

În funcționarea actuală a instalațiilor de decarbonatere, apa brută trece un timp  $t_1$  prin filtrul ( $F_1$ ) pînă la epuizarea lui. În acest timp filtrul ( $F_2$ ) se regenerează. După epuizarea filtrului ( $F_1$ ), apa brută este trecută prin filtrul ( $F_2$ ), iar filtrul ( $F_1$ ) se regenerează.

În schema tehnologică propusă (fig. 3.26), după epuizarea filtrului ( $F_1$ ) apa este trecută în continuare prin ( $F_1$ ) un timp  $t_1$ . Această apă, parțial decarbonată, care iese din filtrul ( $F_1$ ) este trecută în filtrul ( $F_2$ ) proaspăt regenerat, cele două filtre ( $F_1$ ) și ( $F_2$ ) funcționează un timp  $t_1$  în serie (robinetele  $R_1, R_5, R_4, R_8$  deschise, iar  $R_2, R_3, R_6, R_7$  închise).

După timpul  $t_1$ , filtrul ( $F_1$ ) este scos din circuit, iar apa brută este trecută un timp  $t_2$ , timp necesar pentru regenerarea filtrului

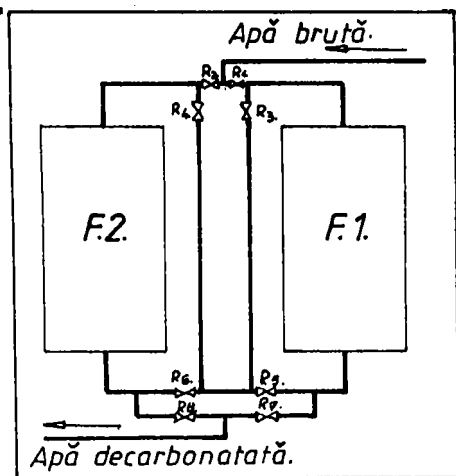


Fig.3.26. Schema de principiu a instalației propuse

( $F_1$ ), direct în serie ( $F_2$ ). După regenerarea filtrului ( $F_1$ ), urmează din nou o funcționare în serie, a celor două filtre un timp  $t_1$ . În această perioadă, filtrul ( $F_1$ ) finalizează apa decarbonată parțial în filtrul ( $F_2$ ). Într-o două regenerări, fiecare filtru funcționează un timp  $t_1$ , ca și filtrul de finisare, un timp  $t_2$  funcționează singur și din nou un timp  $t_1$ , ca filtrul de decarbonare parțială.

Timpul total de funcționare al unei perioade, între două regenerări  $t_r$ :  $t_r = 2t_1 + t_2$

În timpul total de funcționare al filtrului, între două regenerări,  $t_r$ , o perioadă  $t_1 + t_2$  filtrul debitează apă decarbonată, iar o perioadă egală cu  $t_2$  apă parțial decarbonată.

Pentru buna funcționare a instalației și pentru a se obține o capacitate de schimb cât mai ridicată, este necesară stabilirea corectă a timpilor de funcționare  $t_1$  și  $t_2$ .

În cazul schemei studiate, timpul de funcționare a instalației cu un singur filtru este limitat de durata recondiționării filtrului epuizat, durată care include timpul de afinare (15 min.), timpul de regenerare (30 min.) și timpul de spălare (120 min.). Încununind timpii enumerați rezultă că  $t_2 < 3$  h.

Timpul  $t_1$  de funcționare în serie, ca și filtrul de finisare, depinde de capacitatea de schimb utilă a masei slab acide. Determinarea timpului  $t_1$  se face pe baza datelor experimentale.

Pentru determinarea capacității de schimb și a timpului de funcționare în serie,  $t_1$ , s-a utilizat instalația din Fig.3.26. Masa slab acidă utilizată a fost de tipul Wolatât Ca 20.

Pentru a determina experimental variația alcalinității  $m$ , în timpul funcționării instalației cu două filtre încornate, este necesară aproximarea perioadei  $t_1$ , în care filtrele funcționează în serie, ca și filtrele de finisare. Pe baza datelor preliminare s-a admis  $t_1 = 8$  h.

Datele obținute, privind variația alcalinității  $m$ , în timpul funcționării instalației, sînt reprezentate grafic în Fig.3.27, în care au fost trasate curbele de variație a alcalinității, în cazul



utilizării unei instalații cu un filtru(A) și cu două filtre în serie(B). Pe figura 3.27.

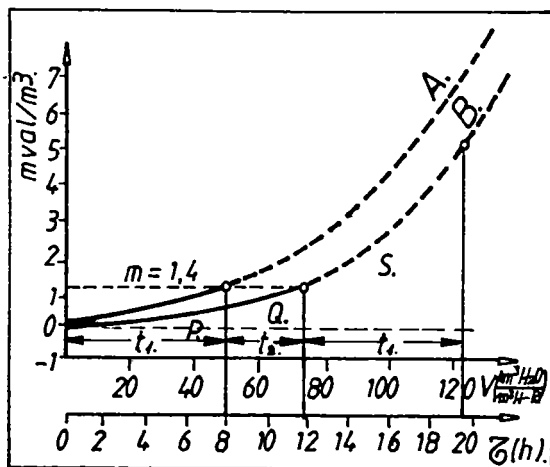


Fig.3.27.Variația alcalinității efluentului în funcție de timp și volumul apei tratate;A-instalația cu un filtru;B-instalația cu două filtre înseriate.

funcționare între două regenerări de 8 ore. În cazul instalației cu două filtre înseriate, din reprezentarea grafică a aceleiași variații (curba B fig.3.26), rezultă că perioada de funcționare între două regenerări este de 19,5 ore.

Din intersecția curbei de variație a alcalinității "m" (curba B) cu dreapta  $m=1,4$ , rezultă perioada  $t_1+t_2=11,5$  ore, în care filtrul debitează apă decarbonată, până la limita  $m=1,4$  mval/cm<sup>3</sup>. Dacă  $t_1=8$  ore (admis inițial), atunci  $t_2=3,5$  ore. Condiția  $t_2 < 3$  ore este deci îndeplinită. Pentru a obține o capacitate de schimb mai bună se poate admite:  $t_1=8+(3,5-3)/2=8,25$  ore.

Pe baza datelor obținute și redată în fig.3.27. au fost calculate capacitățile utile de schimb.

S-a constatat o creștere a capacității utile de schimb a masei slab acide de la 60 val/m<sup>3</sup>, în cazul instalației cu un filtru, la 870 val/m<sup>3</sup>, în cazul instalației cu două filtre înseriate. Creșterea capacității utile de schimb cu 445 se explică, prin creșterea perioadei de funcționare, între două regenerări, a instalației cu filtre înseriate, respectiv printr-o mai bună utilizare a capacității totale de schimb a masei cationice slab acide.

Dacă la timpul de funcționare dintre două regenerări  $t_r=2 t_1+t_2$ , se adaugă timpul necesar pentru regenerare  $t_2$ , se obține perioada unui ciclu  $t_r=2 t_1+2t_2$ . Pentru instalația cu două filtre

erie(B). Pe figura 3.27. pentru curba(B) au fost delimitate intervalele de timp, în care instalația funcționează cu filtre înseriate(P,Q) și cu un singur filtru(R). Dacă filtrul se consideră epuizat, la  $m=1,4$  mval/cm<sup>3</sup>, din reprezentarea grafică a variației alcalinității "m", în funcție de timpul de funcționare, pentru instalația cu un filtru (curba A fig.3.27), rezultă o perioadă de

inseriate, perioada unui ciclu este de  $2 \times 8 + 2 \times 3,5 = 23$  h, iar pentru instalatia cu un singur filtru, perioada unui ciclu este de 16 ore ( $t_1 = 2t_2$ ). Din cele de mai sus rezultă o creștere a perioadei ciclului de la 16 ore la 23 ore, ceea ce corespunde la o scădere cu 44,5 a numărului de regenerări, în cazul instalației cu două filtre inseriate.

Rezultate mai bune, privind creșterea capacității utile de schimb, s-au obținut în cazul decarbonatării unei ape cu următoarele caracteristici:  $m = 10,5$   $\text{mval/dm}^3$ ,  $\text{Cl}^- = 5$   $\text{mval/dm}^3$ . Pentru determinări experimentale, din datele preliminare s-a admis  $t_1 = 17,5$  ore.

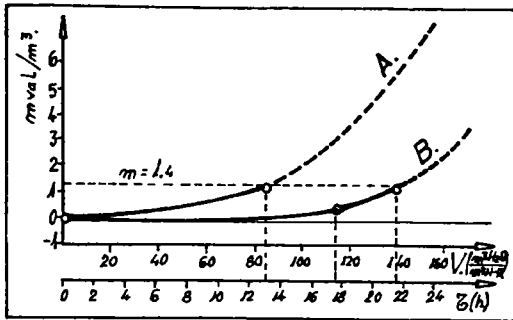


Fig. 3.28. Variația alcalinității efluentului în funcție de timp și volumul apei tratate: A - instalația cu un filtru; B - instalația cu două filtre inseriate.

Din figura 3.28 rezultă o creștere a capacității utile de schimb a masei slab acide, de la 870  $\text{val/m}^3$  la 1430  $\text{val/m}^3$ . Aceasta corespunde la o scădere a numărului de regenerări, în cazul instalației cu două filtre, cu 65% față de numărul de regenerări a instalației cu un singur filtru.

Funcționarea instalațiilor actuale de decarbonare, poate fi ușor adaptată funcționării, după schema propusă (fig. 3.29). Modificările unei instalații industriale pentru a funcționa, conform invenției, constă în echiparea filtrelor ionice cu robinetei (4), (5), (12) și (13) și conductele aferente lor, conform schemei din fig. 3.29.

Având în vedere creșterea capacității de schimb, în condițiile unor investiții nelucrate, rezultă utilitatea folosirii instalației cu filtre inseriate.

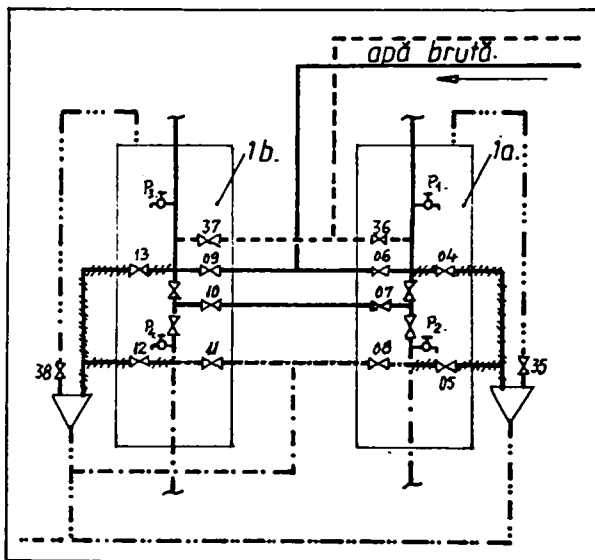


Fig.3.20. .chema tehnologică propusă pentru instalația de debicarbonare cu două filtre înseriate.

3.3. Conținutul la tratarea apei din sistemele de răcire în vederea prevenirii formării crustelor de carbonat de calciu.

Apa de răcire este utilizată ca mediu, care preia căldura unor procese termice. Răcirea utilajelor și agregatelor cu apă se realizează în cadrul un sistem de răcire, care pot fi deschise, mixte sau închise/45/. Cele mai utilizate sisteme de răcire sînt cele mixte. În cazul acestor sisteme, apa este recirculată, după o prealabilă răcire a ei în turnurile de răcire. Răcirea apei se realizează în aceste sisteme, prin evaporarea unei părți din apă, în contactul cu aerul saturat din turn. În urma contactului cu aerul, pe lângă evaporarea apei are loc impurificarea ei cu gaze ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  etc), praf, microorganisme. De asemenea, prin evaporarea apei, sărurile prezente se concentrează. Pentru menținerea unui anumit regim chimic al apei, o parte din apa din circuit se purjează, iar pierderile de apă (prin purjare, evaporare și antrenare) sînt completate cu apă de adăos. Ca urmare, calitatea apei din circuitul de răcire este determinată de :

- 1) calitatea apei de adăos.
- 2) gradul de concentrare
- 3) impuritățile reținute din aer
- 4) impurificarea apei datorită necontactărilor din instalație.

Compoziția apei brute, concentrarea și impurificarea apei rădăc, în sistemele mixte, prezintă probleme cum ar fi: depozite de sămolen, depozite de cruste, depășite microbiologice, coroziune, toate acestea afectând buna funcționare a sistemelor de răcire.

Substanța cea mai des întâlnită, în sistemele de apă de răcire, care formează cruste este carbonatul de calciu, a cărui solubilitate scade cu creșterea temperaturii. Formarea crustelor de carbonat de calciu are loc, atunci când produsul concentrației ionilor  $Ca^{2+}$  și  $CO_3^{2-}$  depășește produsul de solubilitate al carbonatului de calciu.

Pentru a aprecia tendința apei de a forma cruste, de foarte mulți ani s-a folosit indicele Langolier, indice dat de relația:

$$ISL = pL - pL_s$$

în care: ISL - indicele de saturație Langolier

$pL$  -  $pL$ -ul apei la temperatura din stăutul limită.

$pL_s$  -  $pL$ -ul de saturație la temperatura din stăutul limită.

Calculul  $pL_s$  este pe larg prezentat în capitolul 2 și 4.

Este foarte important să se rețină că, acești indici trebuie să se folosească, numai pentru o apreciere aproximativă, fiindcă nu există echilibru, care să poată fi reglată îndeaproape în sistemele practice cu apă de răcire, deoarece temperaturile se modifică tot timpul. Astfel, o apă stabilă la temperatura de intrare în schimbătorul de căldură, poate deveni incrustantă la suprafața peretelui, sau la ieșirea din schimbătorul de căldură.

Din datele din literatură/49/ rezultă că se poate aprecia din valorile lui ISL, modul în care acționează apa, asupra sistemului de răcire, astfel, pentru:

$ISL < -2$  apa prezintă o acțiune puternic corozivă

$0 > ISL > -0,5$  apa are acțiune slab corozivă

$0,5 > ISL > 0$  apa este slab incrustantă și puțin corozivă

$ISL > 2$  apa este puternic incrustantă

Pe baza observațiilor arătate rezultă că, condițiile de stabilitate a apei, în ceea ce privește formarea crustelor sînt apropiate sau chiar se suprapun peste condițiile de agresivitate a apei.

Datorită instabilității majorității metalelor în apă, în orice sistem de răcire, care funcționează cu apă, este posibilă coroziunea lor. În circuitele mixte de răcire, concentrarea electrolitilor prin evaporarea apei, saturarea apei cu aer la trecerea prin turnul de răcire, face să crească agresivitatea apei. În mod deosebit menționăm valori mici ale  $pL$ -ului, ca o metodă de control a formării

crustelor, se accelerează coroziunea mai ales a oțelului carbon iar la valori mari ale pH-ului există riscul corodării aliajelor de aluminiu și zinc. Pe de altă parte, pe orice suprafață metalică pe care s-au format cruste, datorită pH-ului ridicat, are loc coroziunea metalului sub aceste depozite, datorită aerării diferențiale.

Funcționarea eficientă a circuitelor mixte cu apă de răcire, astfel ca inconveniențele descrise mai sus să fie cât mai reduse, necesită luarea unor măsuri dintre care face parte și tratarea apei.

Tratarea apei presupune, atât tratarea apei din circuit, cât și a apei de adaos.

Calitatea apei brute determină gradul de concentrare a apei recirculate respectiv volumul apei de adaos. În cazul unui grad mic de concentrare, volumul apei de adaos este mai mare. Creșterea volumului apei de adaos, atrage după sine creșterea cheltuielilor pentru tratarea apei de adaos și a apei recirculate. În unele cazuri gradul de concentrare este determinat, fie de cantitatea de apă antrenată, fie de cantitatea de apă pierdută prin circuitele laterale.

Tratarea apei de adaos urzărește îndepărtarea acelor componenți din apa brută, care conduc la depuneri, sau provoacă coroziunea sistemelor de răcire. Practic însă, în afara suspensiilor și microorganismelor din această categorie, face parte numai durezza temporară. Clorurile și sulfatii, în cele mai multe cazuri, nu pot fi îndepărtați, prin procedee economice. În aceste condiții, clorurile și sulfatii se înlătură prin purjă, iar durezza temporară din apa de adaos trebuie actfel micșorată, încât să se evite cristalizarea carbonatului de calciu.

Asigurarea în sistemele de răcire a unor condiții apropiate de stabilitate, în cazul unei variații a compoziției apei, a temperaturii și a încălzirii termice este foarte dificilă, de aceea, de regulă, sistemele de răcire neprotejate sînt afectate, fie de depuneri, fie de coroziune. Modalitatea eficientă de rezolvare a acestor probleme constă în tratarea apei din sistemul de răcire cu inhibitori de coroziune, de cruste și biocizi.

Stabilirea unui regim de tratare al apei de răcire este în mare măsură influențată de pH-ul apei din sistemul de răcire. Din cele arătate rezultă că pH-ul apei poate fi menținut mai mult sau mai puțin sub pH-ul de stabilitate, deci la un pH scăzut, sau la valori mai mari, decît pH-ul de stabilitate. În această idee, exploatarea sistemelor de apă de răcire se poate face în 2 variante.

1. La pH coborât, cînd caracterul incrustant este anulat, cel coroziv mărit, metoda la pH scăzut necesită în consecință numai un inhibitor eficient de corozivitate.

2. La pH ridicat, cînd ambele tendințe sînt prezente. Metoda necesită în primul rînd un control eficient al incrustării și o formă adecvată de inhibare a corozivității/241,239,238/.

Primele metode de tratare a apei de răcire au utilizat prima variantă. Prin adăugarea unui acid, o parte din bicarbonați sînt descompuși, scăzînd pH-ul apei, apa din punct de vedere termodinamic nu depune carbonat de calciu. Scăzînd pH-ul, odată cu scăderea concentrației bicarbonatului crește concentrația de  $\text{CO}_2$ . Se indică în acest caz, în funcție de concentrația ionului  $\text{Ca}^{2+}$  din apă și a bicarbonaților, un pH între 6,5 și 7 determinat și de natura inhibitorului.

Tratamentele acide, prezintă unele dezavantaje. Astfel <sup>în</sup> domeniul de pH de exploatare capacitatea de tamponare a apei este redusă. Sensibilitatea față de variațiile de pH cauzate de o dozare excesivă a acidului sau descărcării accidentale de alcalii, este relativ mare. Acestea pot conduce la mărirea excesivă a corozivității apei, respectiv la incrustarea sistemelor. De asemenea, unii din inhibitori cum este  $\text{Cr}^{6+}$ , sau  $\text{Zn}^{2+}$  folosiți sînt toxici. Deversarea acestora odată cu purjarea sistemelor de răcire nu este în concordanță cu normele actuale de protecție a mediului înconjurător. De exemplu, pentru zinc, concentrația maximă admisă la deversare este de  $1 \text{ mg/dm}^3$  la un raport de diluție de 1:100. Din aceste motive, la începutul anilor '70 tehnologia condiționării apei de răcire a suferit o mare schimbare. S-au elaborat așa numitele tratamente alcaline, care permit exploatarea sistemelor de răcire la pH mai ridicat de 8-9. În aceste condiții, viteza de corozivitate scade semnificativ, fapt explicat printr-o combinație de reacții inhibitoare, atât la nivelul centrilor anodici, cît și catodici/239/. De asemenea, alcalinitatea crescută a apei asigură o capacitate de tamponare, care reduce sensibilitatea sistemului față de supraîncălziri, sau de scurgeri accidentale. Un alt avantaj al acestor metode constă în eliminarea utilizării cromatului, iar concentrația zincului utilizat se reduce uneori, pînă la zero, deoarece în aceste condiții, corozivitatea devine o problemă mai puțin stringentă. Creșterea capacității de incrustare a apelor, însoțită presupune utilizarea unor inhibitori ai cationi, pentru prevenirea depunerii de cruste minerale. Trecerea la tratamentele alcaline a fost posibilă odată cu introducerea în tehnologie a unor noi compuși cum sînt fosfații și a unor polielectrolizi pe bază de acid acrilic și maleic.

Prin utilizarea acestor polimeri se obțin unele avantajesei acțio-  
nează ca și stabilizatori, pentru ionul  $Zn^{2+}$  și  $PO_4^{3-}$ , prevenind  
precipitarea lor în volumul soluției; au efect de inhibare a crus-  
tei de carbonat de calciu și influențează viteza de coroziune,  
prin afectarea grosimii și integrității filmului protector, reali-  
zat de inhibitorul de coroziune/242/.

În prezentă, majoritatea combinatelor chimice din țară folo-  
sește sistemul acid de tratare a apei. Pentru a menține un pH scă-  
ut, se injectează acid, fiind bicarbonații se descompun și ca urmare  
capacitatea de tamponare a apei scade. În aceste condiții, atât da-  
torită unor subdozări sau supra-dozări de acid, cât și datorită unor  
pierderi de compuși bazei sau acizi, instalațiile de răcire ale  
ce binatelor chimice sînt afectate de procese de coroziune și in-  
crustări. Pentru a preveni aceste efecte nedorite și neeconomice, o  
cale de rezolvare constă în tratarea apei din circuitele de răcire.  
După cum s-a arătat, cauzele efectelor corozive sau incrustante  
sînt multiple și diferite, datorită condițiilor tehnologice, de la un  
sistem de răcire la altul. Pentru buna funcționare a instalațiilor  
de răcire se recomandă tratarea apei din circuitul de răcire, în  
funcție de caracteristicile proprii ale apei, pentru fiecare sis-  
tem de răcire.

Plecînd de la aceste observații, în cadrul lucrării ne-am propo-  
pus stabilirea unui regim de tratare al apei din circuitele de  
răcire, la un pH neutru sau slab basic, folosind reactivi produși în  
țară. În acest scop s-au determinat:

- proprietățile de inhibare a precipitării  $CaCO_3$ , ale reac-  
tivilor produși în țară;
- parametrii apei pe baza cărora se poate stabili doza de  
reactivi;
- posibilitatea stabilizării ainelui la un pH neutru sau  
slab basic.

Printre-o apă, cu caracteristici date la o anumită temperatură,  
carbonatul de calciu precipită, din punct de vedere termodinamic,  
cînd indicele de stabilitate Langelier este pozitiv, respectiv cînd  
produsul concentrației ionilor de calciu și carbonat depășește pro-  
dusul de solubilitate al carbonatului de calciu în condițiile date.  
Din punct de vedere cinetic, precipitarea carbonatului de calciu  
este determinată de formarea și creșterea germenilor. Ca urmare, o  
apă termodinamic instabilă se poate găsi într-o stare metastabilă,  
în care nu de-aune cruste.

În acest caz, formarea crustelor de carbonat de calciu este  
controlată de cinetica precipitării lui. Pornind de la aceste con-

siderente, pentru realizarea scopului propus, am folosit o metodă cinetică. Cinetica precipitării carbonatului de calciu a fost studiată de noi, iar rezultatele au fost prezentate în capitolul 3.1.2.

În cadrul lucrării s-a studiat cinetica cristalizării heterogene, folosind instalația prezentată în fig. 3.6. Vasul de reacție (1) este astfel conceput, încât să realizeze un contact cât mai mic între faza lichidă și gaz. În acest vas se introduce volumul de apă  $V$  luat în lucru, se pornește agitarea și se urmărește temperatura și stabilizarea valorii pH-ului, măsurat de pH-metru. După stabilizarea pH-ului și a temperaturii de lucru, prin pînă (8) se introduce carbonat de calciu (p.a. Merck) cu rol de germeni de cristalizare ( $0,8 \text{ g/dm}^3$ ) și apoi cantitatea de reactivi de inhibare. După o agitare de 1 minut, necesară omogenizării s-a introdus hidroxid de sodiu ca reactiv de alcalinizare. S-a urmărit la pH-metru variația pH-ului, care s-a notat din 30 în 30 secunde, în fază inițială, apoi din minut în minut. Se obțin curbe de variație a pH-ului în timp, ca în fig. 3.30.a.

În cercetările experimentale s-a utilizat apă de Bureș, având caracteristicile prezentate în tabelul 3.21, proba 1.

Din caracteristicile inițiale ale apei, temperatura de lucru, volumul și concentrația NaOH, precum și valorile pH-ului funcție de timp s-au determinat, folosind programul de calcul prezentat în cap. 3.12. și un calculator tip LS-100 valorile concentrațiilor ionilor la un moment dat. Prin reprezentarea grafică a concentrației ionului de calciu în funcție de timp, se obțin curbe de forma celor prezentate în fig. 3.30.b. Dependența de timp a concentrației molare a ionului  $\text{Ca}^{2+}$  a fost exprimată printr-o funcție de forma:

$$[\text{Ca}^{2+}] = a/(b + \ln t)$$

Prin regresie s-au determinat constantele "a" și "b". S-a constatat că această funcție aproximează satisfăcător datele experimentale. Prin derivarea funcției rezultă viteza de reacție în fiecare moment,  $d[\text{Ca}^{2+}]/dt$ .

Reprezentând grafic  $-d[\text{Ca}^{2+}]/dt = f(R)$  în care:  $R = g([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - L/f_p)$  se obține constanta de viteză conform fig. 3.31.

Prin adăos de inhibitori de crustă, viteza de precipitare a carbonatului de calciu scade, așa după cum rezultă din fig. 3.30.b, datorită micșorării constantei de viteză. Pentru fiecare doză de inhibitor, folosind aceeași metodă descrisă mai sus, s-a stabilit constanta de viteză (fig. 3.31). Reprezentând grafic dependența constantei de viteză, în funcție de doză, se obține o corelație liniară (fig. 3.31.I). Prin extrapolarea dreptei la valori ale constantei de



**Taboulul 3.21. Principalele caracteristici ale probei de apă.**

Indicator	U	Proba I	Proba II
pH	-	7,5	7,6
conductivitate	mg/cm	3,45(15°C)	3,85(15°C)
Ca <sup>2+</sup>	mmol/dm <sup>3</sup>	4,7	6,3
Mg <sup>2+</sup>	"	0,85	1,0
Na <sup>+</sup>	"	4,09	4,28
Cl <sup>-</sup>	"	5,85	7,15
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	2,0	2,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	0,9	1,0

viteză nule, rezultatul doza necesară inhibării precipitării carbonatului de calciu, în condițiile experimentale date (pH, temperatură, concentrația ionilor Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, tărnie ionică). Doza astfel stabilită a fost verificată experimental rezultând o concordanță bună.

Utilizând metoda descried mai sus, s-au stabilit dozele de inhibitori, în condiții diferite, rezultând că doza este dependentă de concentrația ionului de Ca<sup>2+</sup>, pH, concentrația ionului de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, temperatură, tărnie ionică. Pornind de la faptul că variația entalpiei libere ΔG este forța motrice a precipitării carbonatului de calciu /71/:

$$\Delta G = - RT/2 \cdot \ln [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] f_L/L$$

se urmărit să stabilim o relație între doza de inhibitor și raportul S.

$$S = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] f_L/L$$

Exprimând încă doza în funcție de S rezultă o doză diferită de zero, atunci cind apa se găsește la echilibru (S=1), motiv pentru care s-a ales ca parametru suprasaturarea relativă a CaCO<sub>3</sub> în apă.

$$A = \frac{[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] - L/f_L}{L/f_L} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] f_L/L - 1$$

În care concentrația ionului [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] pentru o apă dată, se poate determina din caracteristicile apei (pH, tărnie ionică, m, p, temperatură). Dependent de temperatură este și produsul de solubilitate. Valoarea "A" a suprasaturării relative, rezultatul din caracteristicile apei și din echilibrele ce se stabilesc în sistemul CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Reprezentind grafic doza de reactivi în funcție de suprasaturarea A, definită mai sus, rezultă o dependență liniară (fig. 3.32). Doza poate fi calculată în funcție de caracteristicile apei dintr-o relație de forma:

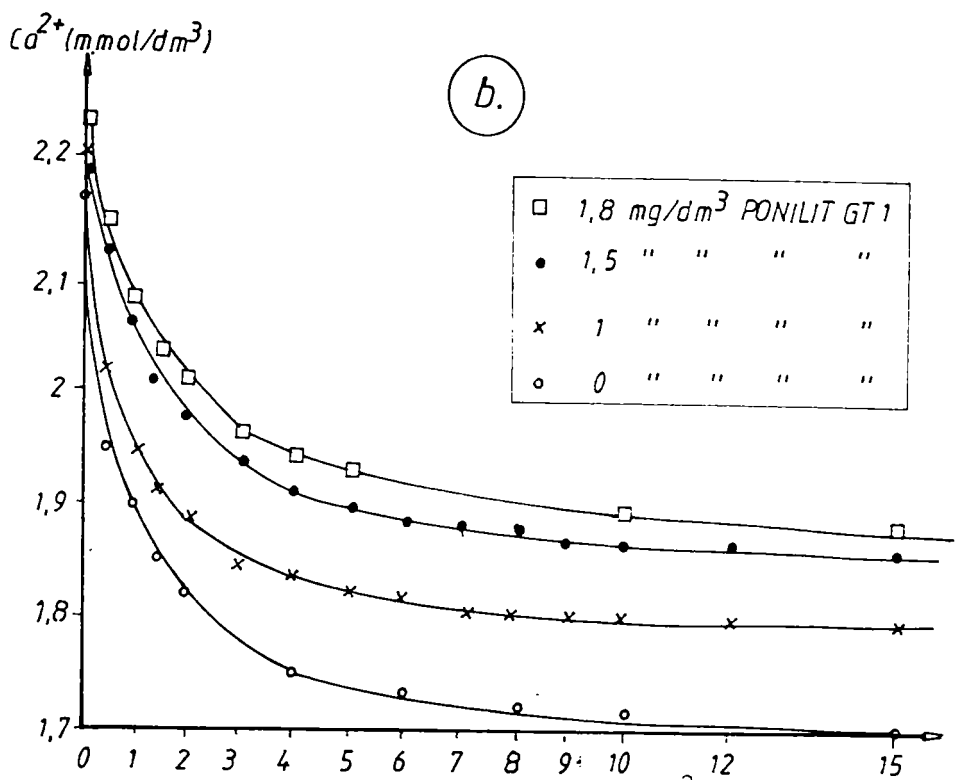
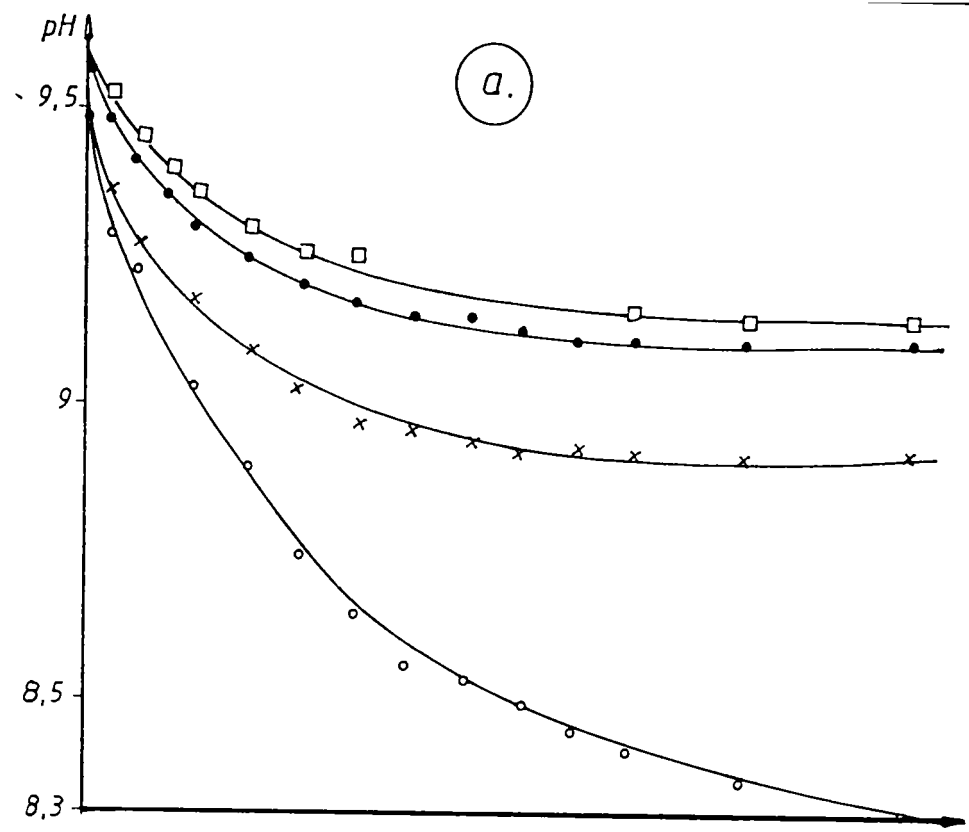


FIG. 3.30. Variația pH-ului și concentrației Ca<sup>2+</sup> la doze diferite de inhibitor.  $\tau$  (min).

$$D = m ([Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] f_1/L-1) + n$$

Coefficientul  $m$  se determină ca panta dreptei și este o caracteristică pentru fiecare inhibitor. Această relație a fost stabilită experimental de noi, într-o multitudine de condiții, pentru apele hipertermale, în cazul utilizării ca inhibitor a tripolifosfatului de sodiu, a unui fosfat (IC 2000) și a unor inhibitori organici (Ponilit GR-1). În toate condițiile și cu toți inhibitorii s-a stabilit aceeași dependență liniară a dozei, în funcție de suprasaturarea relativă "A" /209/.

Pentru stabilirea dozei de inhibitor, în funcție de caracteristicile apei este necesară determinarea experimentală a constantei "m". Pornind de la aceste considerații s-a urmărit stabilirea capacității de inhibare a unor inhibitori produși în țară:

1. Tripolifosfat de sodiu (TPP) - So binatul chimic Valea Călugărească.
2. Ponilit GR-1 - polielectrolit anionic, sare de amoniu și respectiv sodiu a copolimerului acetat de vinil-acid maleic, masă moleculară medie viscosimetrică  $10^5$  (În titlul "Petru Poni" Iași).
4. Medamon - Poliacrilat de amoniu, masă moleculară maximă  $5 \cdot 10^4$  (Întreprinderea chimică Rîgov).
5. Medapas 1 - Poliacid acrilic (ICPAO Mediap).
6. Medapas 2 - Poliacrilat de sodiu (ICPAO Mediap)
7. Medapas 3 - Poliacid metacrilic (ICPAO Mediap)
8. Medapas 4 - Polimetacrilat de sodiu (ICPAO Mediap)
9. PAAH - Poliacrilamidă hidroxilată (Întreprinderea chimică Rîgov).
10. PaHa - Poliacrilat de sodiu (Întreprinderea chimică Rîgov)
11. Politerm - Întreprinderea chimică Rîgov.

Din date preliminare a rezultat o comportare total nesatisfăcătoare a PAAH, o comportare slabă a PaHa și o comportare asemănătoare a celor 4 tipuri de Medapas și a Ponilitului GR-1 cu Ponilit GR-2. Ca urmare, în cercetările ulterioare s-au luat în considerare tripolifosfatul de sodiu, Ponilit GR-1, Medamon, Medapas-1 și Medapas-2.

### 3.3.1. Determinarea capacității de inhibare și stabilirea relației de calcul a dozei de tripolifosfat de sodiu.

Pentru stabilirea capacității de inhibare a tripolifosfatului de sodiu și a dozei de tripolifosfat de sodiu, în funcție de caracteristicile apei s-a utilizat instalația și metoda cinetică descrisă anterior. În acest scop s-a folosit apa de Mureș cu caracteristicile din tab. 3.21., proba I. Temperatura de lucru a fost de  $40^\circ\text{C}$ . Dozele de

Al adăugate, pentru a determina instabilitatea apei și precipitarea carbonatului de calciu sînt prezentate în tabelul 3.22. Tot în acest tabel sînt prezentate dozele de tripolifosfat de sodiu adăugate. Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 3.31. Valorile Tabelul 3.22. Dependența constantelor de viteză de doza de tripolifosfat de sodiu.

Tr. probă	Doza NaOH mval/dm <sup>3</sup>	Doza TPP adăugată mg/dm <sup>3</sup>	k l <sup>2</sup> (mol og) <sup>-1</sup>	Doza de TPP deter ingtă mg/dm <sup>3</sup>
1		0	2,8	-
2		0,08	1,89	
3(I)	0,5	0,1	1,6	
4		0,12	1,37	0,242
5		0,15	1,27	
6		0,18	0,86	
7		0	3,84	
8		0,15	2,74	
9(II)	0,75	0,18	2,15	
10		0,22	2,1	0,495
11		0,27	1,78	
12		0,3	1,54	
13		0,25	3,2	
14(III) 1		0,34	2,67	0,8
15		0,38	2,38	
16		0,42	2,29	

constantelor de viteză la diferite adăuguri de tripolifosfat de sodiu și a dozelor de tripolifosfat de sodiu, determinate pe baza constantelor de viteză (conform fig. 3.31(I-III)) sînt prezentate în tabelul 3.22.

Din figura 3.31 rezultă că dreptele, care redau dependența vitezei de precipitare de parametrul  $k$ , nu trec prin origine. Valoarea de intersecție a dreptelor cu abscisa creșcînd pe măsura creșterii dozei. Această sugerează ideea că apa râului Lureg conține compuși, care inhibă precipitarea carbonatului de calciu. În tabelul 3.23 sînt prezentate valorile, care intervin în stabilirea relației de calcul a dozei de tripolifosfat de sodiu, în funcție de caracteristicile apei. Datele din tabelul 3.23 sînt reprezentate grafic în fig. 3.32. Din figură rezultă că ordonata la origine a dreptei are valoarea negativă,  $n = -0,153$  mg/dm<sup>3</sup>. Aceasta se explică prin aceea că apa de Lureg conține o cantitate de inhibitori echivalentă cu 0,15 mg TPP/dm<sup>3</sup>, explicație în concordanță cu rezultatele cinetice obținute la dozi de TPP de sodiu nule (fi. 3.31, proba 1 și 7). Valoarea relativ mare a ordonatei la origine, nu poate fi explicată prin cunoașterea inexactă a produsului de solubilitate a CaCO<sub>3</sub>(L), sau determinarea inexactă a coeficientului de activitate

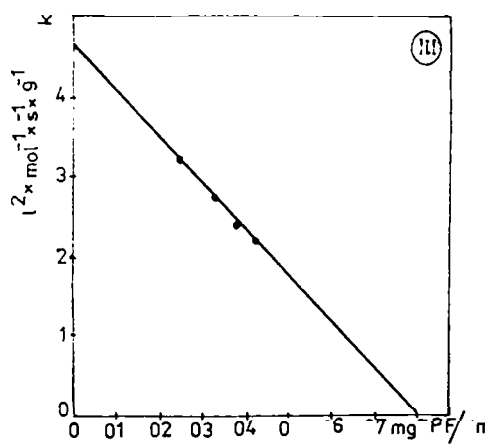
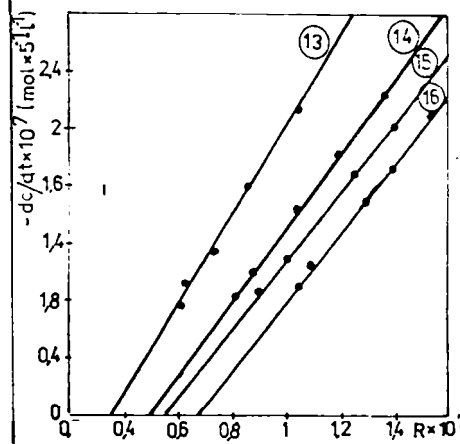
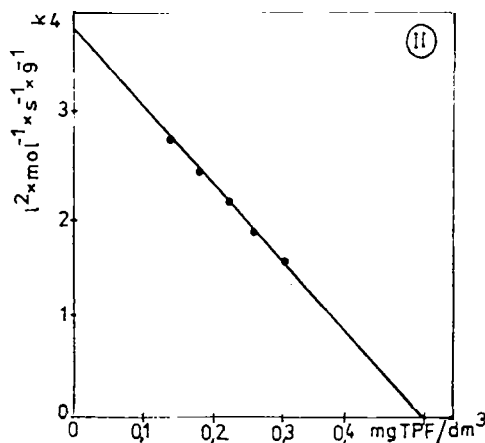
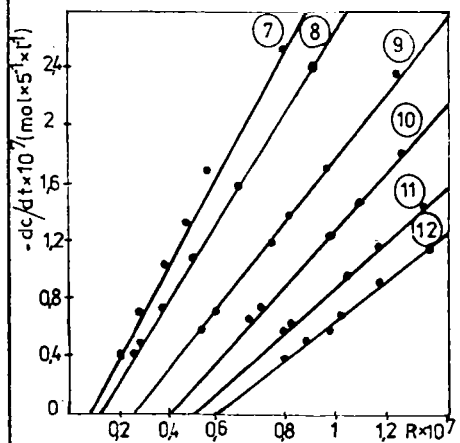
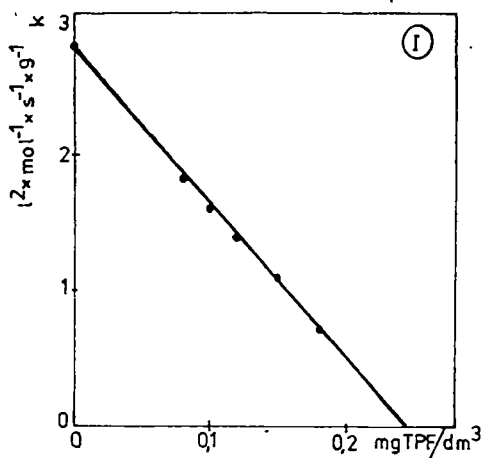
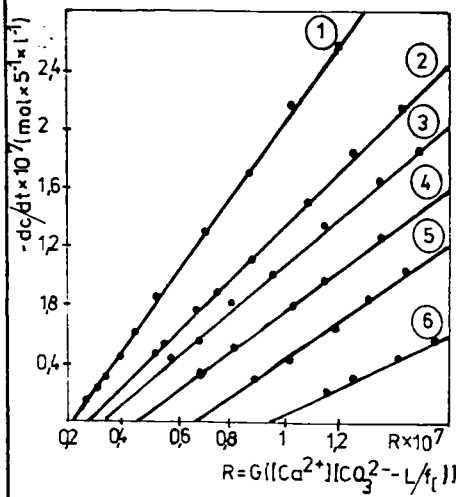


Fig. 3.31. Determinarea dozei de TPF-Na din date cinetice (probe 1-16; tab. 3.22).

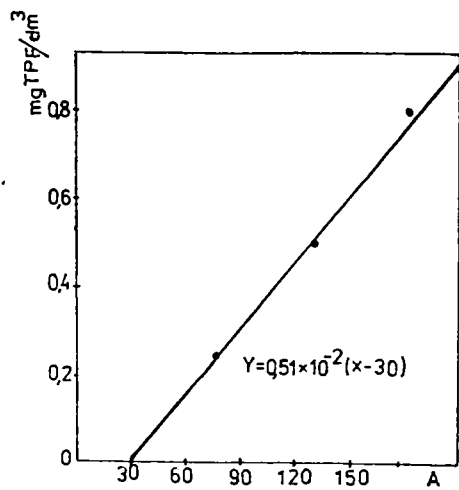


Fig.3.32. Variația dozei de TPF-Na în funcție de suprasaturarea relativă a carbonului și de calciu(A) pentru cazurile I-II.

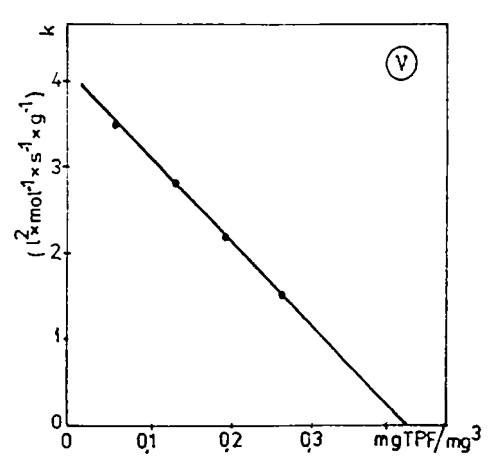
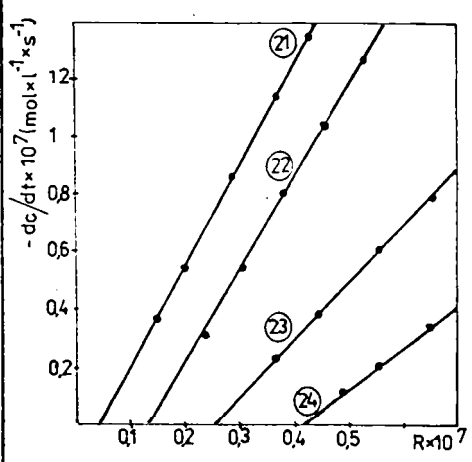
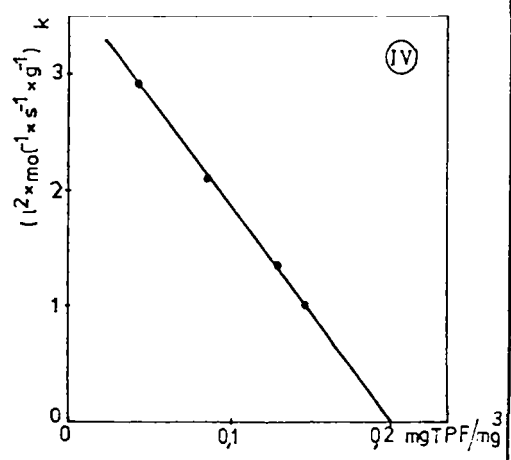
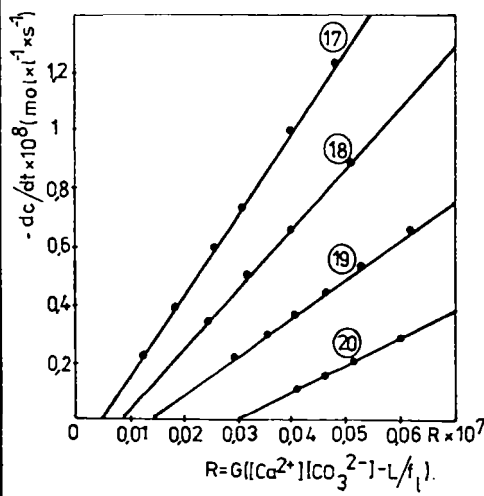


Fig.3.33a. Determinarea dozei de TPF-Na din date cinetice (probe 17-26).

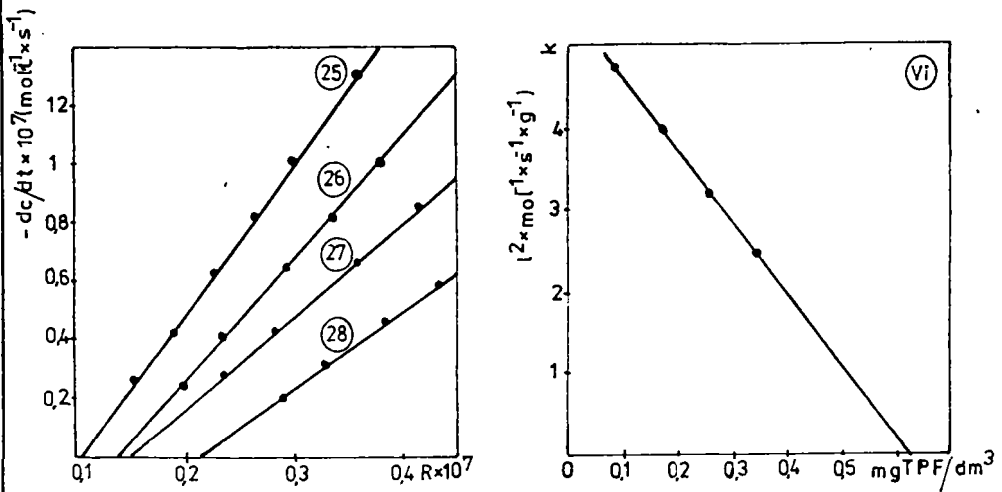


Fig. 3.33.b. Determinarea dozei de TPF-Na din date cinetice (probe 27-30; tab 3-24).

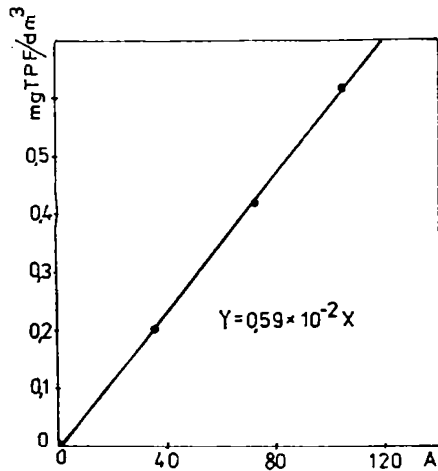


Fig. 3.34. Dependența dozei de TPF-Na de suprașaturarea relativă a  $\text{CaCO}_3$  ( $A$ ) pentru condițiile IV-VI (tab 3-24).

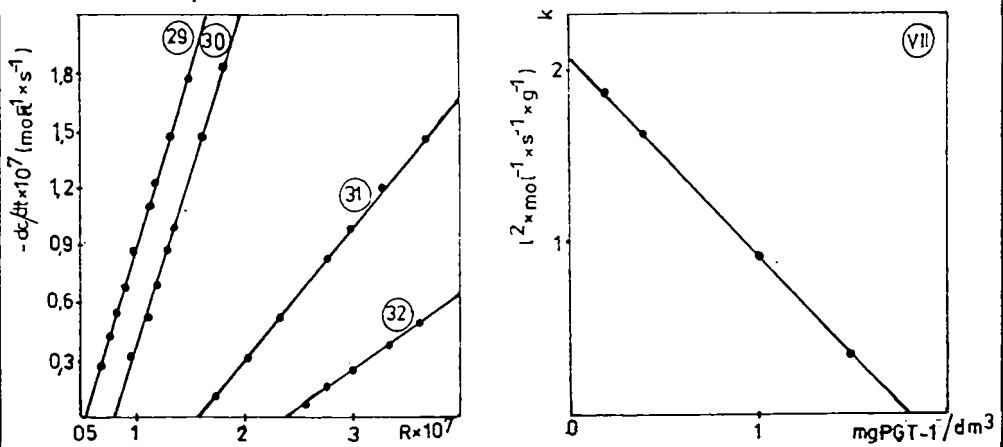


Fig. 3.35. Determinarea dozei de Polinit GT1 din date cinetice (probe 29-32 din tab. 3-25).

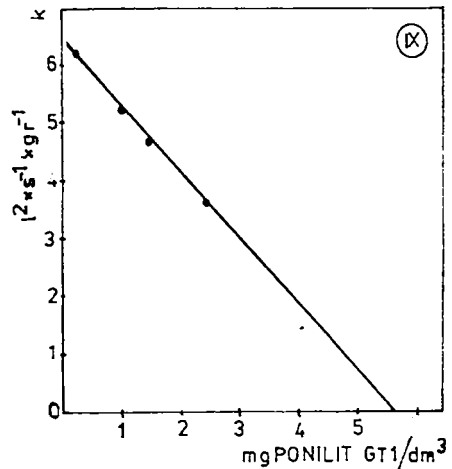
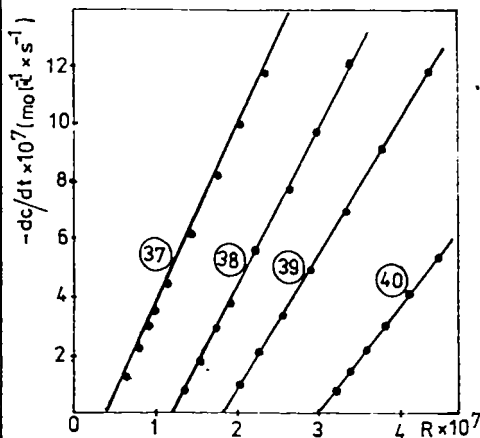
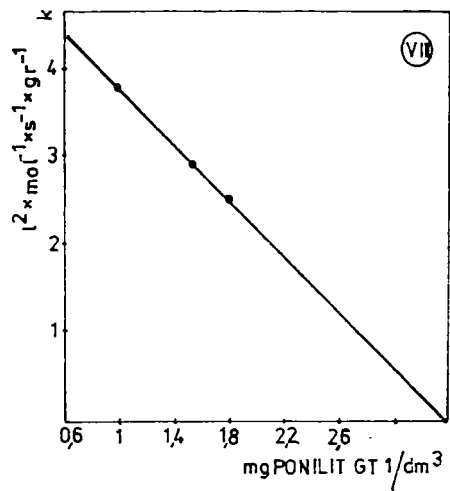
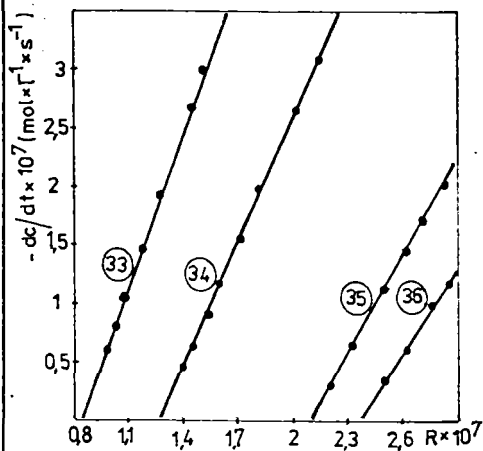


Fig. 3.35. Determinarea dozei de Ponilit GT1 din cate cinetice (probe 33-40; tab.3-25).

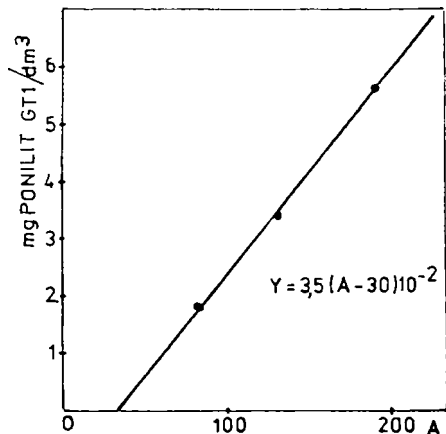


Fig. 3.36. Dependența dozei de Ponilit GT1 de suprasaturarea relativă a  $\text{CaCO}_3$  condițiile (VIII-IX) din tab.3-26.



$f_2$ , cum de regulă de motivează în unele lucrări/100/.

**Tabelul 3.23.** Dependența dozei de tripolifosfat de sodiu de caracteristicile apei.

$[Ca^{2+}] \cdot 10^3$ mol/dm <sup>3</sup>	$[CO_3^{2-}] \cdot 10^3$ mol/dm <sup>3</sup>	$\mu$	$\frac{L}{L} \cdot 10^9$ mol <sup>2</sup> /dm <sup>6</sup>	$A$ mol <sup>2</sup> · l <sup>-3</sup>	Doza mg/dm <sup>3</sup>
	0,326	0,043	9,41	78	0,242 I
2,20	0,558	0,0148	9,54	132,3	0,495 II
	0,783	0,0152	9,81	181	0,8 III

Observația: L s-a calculat cu relația (2.16), iar coeficientul de activitate cu relația (2.7a).

Pe baza fig.3.32 doza de tripolifosfat de sodiu, în funcție de caracteristicile apei, rezultă din relația:

$$D = 0,51 \left( \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - L/2}{L/2} - 30 \right) \cdot 10^{-2} =$$

$$= 0,51 (A - 30) \cdot 10^{-2} \text{ ( mg/dm}^3 \text{)}$$

O relație cu totul asemănătoare s-a obținut la stabilirea dozei, în cazul apelor geotermale, pentru o mare varietate de condiții (cap.4), în cazul acestor ape, relația stabilită pentru calculul dozei fiind:

$$D = 0,57 \cdot A \cdot 10^{-2} \text{ mg TPP/dm}^3 \quad (3.34)$$

De asemenea, pentru a confirma valabilitatea relației s-a determinat doza de TPP pentru o apă în prealabil coagulată având caracteristicile și în condițiile din tabelul 3.24.

**Tabelul 3.24.** Dependența dozei tripolifosfat de sodiu de caracteristicile apei.

nr. probă	$[Ca^{2+}] \cdot 10^3$ mol/dm <sup>3</sup>	$[CO_3^{2-}] \cdot 10^3$ mol/dm <sup>3</sup>	Doza TPP mg/dm <sup>3</sup>	$k$ $l^2(\text{mol} \cdot \text{soc. g})^{-1}$	Doza TPP stabilită mg/dm <sup>3</sup>	suprasaturare relativă $\Delta$	
17	1,188	0,475	0,043	2,94	IV	0,2	44,71
18			0,086	2,15			
19			0,129	1,4			
20			0,146	1,0			
21	1,327	0,706	0,064	3,45		0,42	71,23
22			0,13	2,88	V		
23			0,193	2,125			
24			0,26	1,52			
25	1,450	0,943	0,086	4,7	VI	0,62	101,8
26			0,172	4,0			
27			0,258	3,125			
28			0,344	2,63			

Datele din tabelul 3.24 au fost obținute pe baza rezultatelor experimentale reprezentate în figura 3.33.

Reprezentând grafic dozele stabilite, funcție de suprasaturarea relativă(A), (fig.3.34) se constată o foarte bună corelare

Liniară a datelor experimentale. Dreapta trece prin origine, ceea ce presupune că apa considerată, nu prezintă capacitate de inhibare, apa fiind în acest caz coagulată cu sulfat de aluminiu, fiind ionii de fosfat, prezenți de regulă în apă, precipitați.

Relația stabilită în acest caz, pe baza datelor din fig. 3.34 este:

$$D = 0,59 ([Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] f_L/L-1) \cdot 10^{-2} \text{ mg TPP/dm}^3 \quad (3.35)$$

Rezultatele obținute confirmă ipoteza prezenței în apa brută de Turug, a unor inhibitori ai precipitării carbonatului de calciu. Cum prezența acestora este ocazională și relativ dificil de stabilit, considerăm relația pentru determinarea dozei de forma:

$$D = m \cdot A \cdot 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \quad (3.36)$$

Valoarea parametrului "m" în cazul tripolifosfatului de sodiu fiind cuprinsă între 0,5 și 0,6. Din cele arătate se constată o foarte bună eficiență a TPP de Na, ca inhibitor al precipitării carbonatului de calciu. Este însă cunoscută instabilitatea acestui reactiv la temperaturi mai mari de 60°C, instabilitate care crește odată cu creșterea temperaturii și cu scăderea pH-ului/45/.

### 3.3.2. Stabilirea relației de calcul a dozei de Ponilit GR-1.

În acest caz s-a procedat identic, ca și în cazul stabilirii dozei la tripolifosfat de sodiu. Condițiile de lucru sînt prezentate în tabelul 3.25.

Datele din tabelul 3.25 au fost obținute din datele experimentale prezentate în figura 3.35(VII-IX).

Din figura 3.36 rezultă că și în acest caz, punctele se corelează după o dreaptă, dar nici în acest caz (cum era de așteptat) dreapta nu trece prin origine, intersectînd abscisa la o valoare a lui A egală cu 30, aceeași valoare ca și în cazul folosirii TPP de Na, ceea ce confirmă presupunerea că apa conține substanțe, care inhibă precipitarea carbonatului de calciu.

Din figura 3.3,6 rezultă că doza de Ponilit GR-1 poate fi determinată, din caracteristicile inițiale ale apei, folosind relația:

$$D_{POT-1} = 3,5 ([Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] f_L/L-30) 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \quad (3.37)$$

Comparînd datele cinetice din fig. 3.35, obținute în cazul utilizării reactivului PGR-1 cu cele din fig. 3.31, se constată că în cazul

**Tabelul 3.25.** Dependența constantei de viteză de doza de Ponilit GT-1.

Nr. probă	Doza NaOH mval/dm <sup>3</sup>	Doza Ponilit GT-1 mg/dm <sup>3</sup>	k l <sup>2</sup> (ml.e.g) <sup>-1</sup>	Doza Ponilit GT-1 stabilită mg/dm <sup>3</sup>
29		0,2	1,92	
30 VII	0,5	0,4	1,667	1,77
31		1,0	0,98	
32		1,5	0,38	
33		0,6	4,34	
34 VIII	0,75	1,0	3,63	3,39
35		1,5	2,86	
36		1,8	2,5	
37		0,25	6,17	
38 IX	1	1,0	5,13	5,54
39		1,5	4,63	
40		2,5	3,6	

Observație: doza de inhibitor se exprimă ca substanță activă a reactivului PGT-1, interacția dreptelor cu abscisa se realizează la valori mult mai mici deosebite, valori care cresc pe măsură ce doza de reactiv e egte. semnificația acestei deplasări constă în aceea că reactivul PGT-1 complexează ionul Ca<sup>2+</sup>, mărind astfel produsul de solubilitate aparent al CaCO<sub>3</sub> (valori ale parametrului k tot mai mari, la valoare nulă a vitezei de reacție).

**Tabelul 3.27.**

Doza NaOH mval/dm <sup>3</sup>	Ca <sup>2+</sup> 10 <sup>3</sup> mol/dm <sup>3</sup>	CaCO <sub>3</sub> 10 <sup>3</sup> mol/dm <sup>3</sup>	R <sub>0</sub> 10 <sup>7</sup> mol/dm <sup>3</sup>	tg α 10 <sup>7</sup>	Doza PGT-1 mg/dm <sup>3</sup>
0,5 VII'		0,326	5,83	1,44	4,034
0,75 VIII'	2,28	0,550	10,52	1,27	6,29
1 IX'		0,783	14,74	1,17	12,16

Pe baza datelor din fi .3.35 s-a reprezentat grafic dependența valorii R<sub>0</sub> (valoarea parametrului k la viteză nulă) în funcție de doza de reactiv, reprezentare prezentată în fi .3.27. Din figură rezultă o corelare liniară a datelor experimentale. Raportând valoarea inițială a parametrului k<sub>0</sub> la tangenta dreptelor, rezultă doza de reactiv pentru care întreaga cantitate de calciu prezentă în apă este complexată. Datele obținute în fig.3.37 sînt prezentate sintetic în tabelul 3.27.

Reprezentarea grafică a dozelor în funcție de supradaturarea relativă a CaCO<sub>3</sub>(A) se corelează bine printr-o dreaptă (fig.3.38). Rezultă că și în acest caz, doza poate fi corelată printr-o relație de forma celor stabilite anterior, Pe baza datelor din fig.3.38

rezultă :

$$D_{PCT-1}^C = 8(A-30) \cdot 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \quad (3.38)$$

$$D_{PCT-1}^C = 8 \left[ Ca^{2+} \right]_1 \left[ CO_3^{2-} \right]_1 f_L / (L-30) 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \quad (3.39)$$

Doza rezultată este de 2,28 ori mai mare, decît doza necesară inhibi-  
 bării cristalizării  $CaCO_3$  și în acest caz, cîrcăta intersecției  
 abscisa la aceeași valoare a supraîncălzirii relative, ca și în ca-  
 sul stabilirii dozei de TPF de Na și Penilit CA-1 pentru inhi-  
 bare precipitării carbonatului de calciu, confirmînd încă odată  
 existența unor inhibitori în apă.

### 3.3.3. Stabilirea dozei pentru reactivii LEDA ON, MEDAPAS 1 și MEDAPAS 2.

Pentru stabilirea dozei s-a folosit apă de Mureș cu carac-  
 teristicile prezentate în tabelul 3.21, proba 1. Metoda experimen-  
 tală a fost aceeași și a fost descrisă în cap.3.3.1. Condițiile  
 experimentale sînt prezentate în tabelul 3.28.

Tabelul 3.2.8. - Dependența constantelor de viteză (k) în funcție  
 de doza de reactiv LEDA ON

Sr. probă	Doza NaOH mg/dm <sup>3</sup>	$Ca^{2+}$ mol/dm <sup>3</sup>	$CO_3^{2-}$ mol/dm <sup>3</sup>	Doza Leda- mon mg/dm <sup>3</sup>	$k$ $l^2(\text{mol} \cdot \text{sg})^{-1}$	Doza Ne- danon stabil. mg/dm <sup>3</sup>
40				0	2,8	
41	0,5	2,28	0,326	0,6	1,8	1,72
42				1	1,10	
43				1,3	0,83	

Rezultatele experimentale prelucrate sînt prezentate în  
 fig.3.38. În figura 3.38A rezultă o comportare asemănătoare a aceo-  
 tui reactiv, cu a reactivului Penilit CA-1, prezentat anterior. Plec-  
 cînd de la această constatare și de la faptul că relațiile pentru  
 dozi au aceeași formă, afirmația demonstrată prin numărul mare de  
 determinări realizate, folosind TPF și reactivul PCT-1, am conside-  
 rat că formula pentru determinarea dozei în funcție de caracte-  
 risticile apei poate fi determinată dintr-un singur set de valori  
 stabilite, pentru condițiile prezentate în tabelul 3.28. În acest  
 caz, relația pentru stabilirea dozei funcție de caracteristicile  
 apei, pentru acest reactiv va fi :

$$D_{TTP} = 3,4 (A-30) 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \text{ o.a.} \quad (3.40)$$

În mod asemănător s-a determinat și doza de reactiv pentru cou-  
 plexare.

$$D_{TTP}^C = 6,46(A-30) 10^{-2} \text{ mg/dm}^3 \text{ o.a.} \quad (3.41)$$

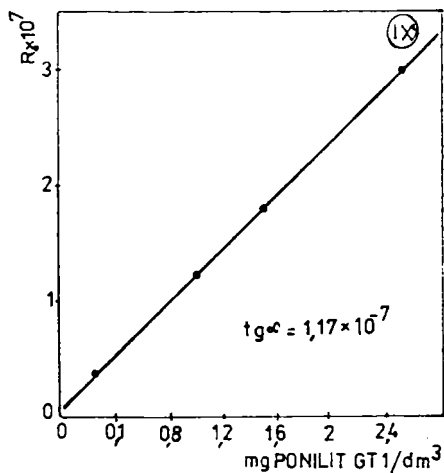
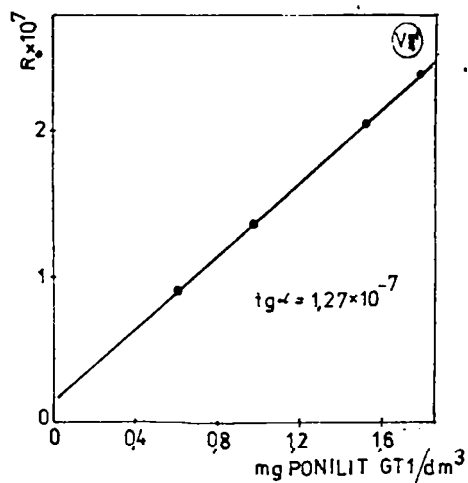
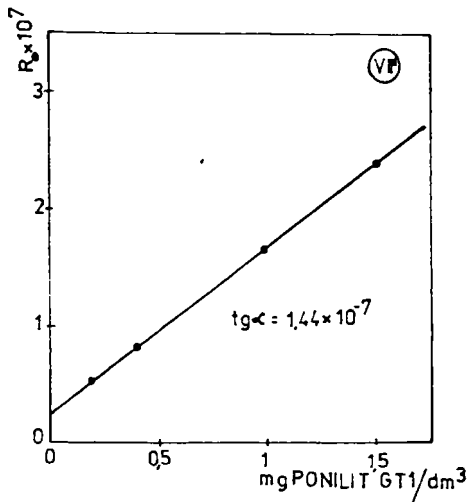


Fig. 3.37. Variația produsului de solubilitate aparent a  $\text{CaCO}_3$  în funcție de doza de PGT-1

(tab.3. 27)

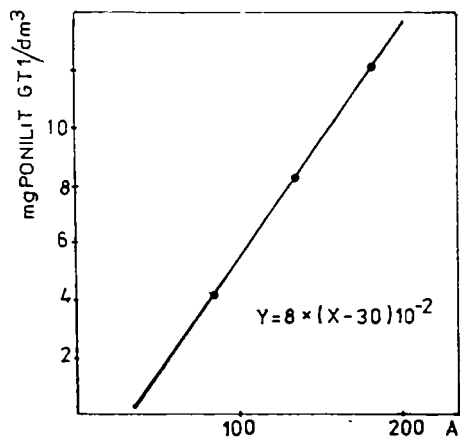


Fig. 3.38. Dependența dozei de PONTILIT GT1 necesară complexării ionului  $\text{Ca}^{2+}$  în funcție de suprașaturarea relativă a  $\text{CaCO}_3$  (A).

Pentru determinarea dozelor de reactivi EDAPAS 1 și EDAPAS 2, condițiile experimentale sînt prezentate în ~~tabelul 3.39. De asemenea tot în acest tabel sînt redată rezultatele obținute conform figurilor 3.39 și 3.41.~~

Pe baza datelor din ~~tabelul 3.29~~ <sup>figura</sup> rezultă o comportare foarte asemănătoare a celor 2 reactivi, atât în privința efectului, cât și a dozei. Relațiile de calcul a dozei, procedînd la fel ca la reactivul ledanon, sînt:

$$D_{P-1} = 2,05(A-30)10^{-2} \quad \text{mg/cm}^3 \text{ s.a.} \quad (3.42)$$

$$D_{P-2} = 2,07(A-30)10^{-2} \quad \text{mg/cm}^3 \text{ s.a.} \quad (3.43)$$

Ca și în cazul celorlalți reactivi organici, așa după cum rezultă din fig. 3.39 și 3.41 și în cazul acestui reactiv se constată o mare capacitate de complexare.

Pe baza figurilor 3.40 și 3.42 s-au determinat relațiile de calcul a dozei de complexare ale acestor reactivi.

$$D_{C-1}^C = 4,2 (A-30) \cdot 10^{-2} \quad \text{mg/cm}^3 \text{ s.a.} \quad (3.44)$$

$$D_{C-2}^C = 4,5 (A-30) \cdot 10^{-2} \quad \text{mg/cm}^3 \quad (3.45)$$

În cele prezentate rezultă următoarele:

1. toți cei 5 reactivi studiați prezintă proprietatea de inhibare și ca urmare pot fi utilizați pentru prevenirea formării crustelor.
2. Apa riului Iurog, în condițiile studiate, prezintă o capacitate de inhibare datorită, probabil, prezenței în apă, în cantități mici, a fosfaților, polifosfaților și a substanțelor organice naturale (acizi humici) sau a unor poluanți organici.

Datorită acestora, pentru calculul dozei, funcție de suprașaturarea relativă a apei în carbonat de calciu (A), s-au obținut relații de forma:

$$D = n (A-n) 10^{-2} \quad (3.46)$$

Pentru calculul dozei este indicată utilizarea relației:

$$D = nA \cdot 10^{-2} \quad (3.47)$$

care cuprinde și cazul în care poluanții lipsesc, sau sînt îndepărtați prin coagulare, caz în care "n" are valoare nulă.

3. Din valorile dozelor obținute se remarcă capacitatea mare de inhibare a TRP, fiind necesare doze extrem de mici, chiar și la suprașaturări relative ridicate. Astfel, dacă se consideră că întreaga cantitate de bicarbonat prezentă în apă (tabelul 322, proba 1) este transformată în carbonați, printr-o deversare accidentală de amoniac, doza necesară de TRP pentru a inhiba procesul, calculată con-

form relației (3.36) la 40°C este de 23,25 mg TPF/dm<sup>3</sup>.

Doza este mult sub doza reclamată de inhibarea proceselor de coroziune. Deși caracterizat printr-o puternică capacitate de inhibare, TPF se descompune trecând în ortofosfat. Viteza de descompunere crește odată cu creșterea temperaturii și scăderea pH-ului. Ortofosfatul rezultat în mediu slab bazic și bazic, precipită hidroxiapatita,  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ , produs foarte puțin solubil (pK=55,6)/14/. Ca urmare este de așteptat ca în prezența cantităților mari de TPF și a unor condiții prealabile de descompunere a lui (pH scăzut) principalul component în cruste să fie hidroxiapatita.

4. Dintre reactivii organici, reactivii Medapas 1 și Medapas 2 au proprietăți inhibitoare, asemănătoare și cea mai bună capacitate de inhibare, având aceeași acțiune la doze de oca. 2 ori mai mici decât reactivii Ponilit CR-1 și Medanol. Este de menționat încă că reactivii Medapas au fost obținuți în laboratoare, pe când Ponilit-ul și Medamon-ul în instalații industriale.

5. Deși reactivii organici sînt mai puțin activi decât TPF-ul, ei sînt stabili la variații mari de pH și de asemenea, nu precipită ionul de calciu.

6. Reactivii organici studiați, conform celor arătate, au capacitatea de a complexa ionii de calciu. Dozele de complexare sînt aproximativ duble față de cele de inhibare.

7. Din rezultatele experimentale se constată că TPF-ul, datorită dozelor scăzute de inhibare, acționează asupra cineticii de cristalizare, prin adsorbția lui pe suprafețele de cristalizare pe care le blochează, deși se constată și în acest caz o creștere a produsului de solubilitate aparent a carbonatului de calciu.

8. Reactivii organici studiați acționează, atât asupra mecanismului de cristalizare, cît și prin acțiunea lor complexantă.

### 3.4. Contribuția la utilizarea ionului de zinc ca inhibitor de coroziune în sistemele de răcire la un pH alcalin.

Toleroarea zincului ca inhibitor catodic de coroziune, limitează valoarea pH-ului apă, la valori mai mici de 7. În aceste condiții, viteza proceselor de coroziune crește, inhibarea lor duce la creșterea dozei de zinc și polifosfația. De asemenea, creșterea accidentală a pH-ului duce la precipitarea zincului. Din datele din literatură/14/ rezultă că pînă la un pH=7 al apei precipită carbonatul de zinc. La valori ale pH-ului, cuprinse între 7 și 12 precipită carbonatul bazic de zinc,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ , compusul cel

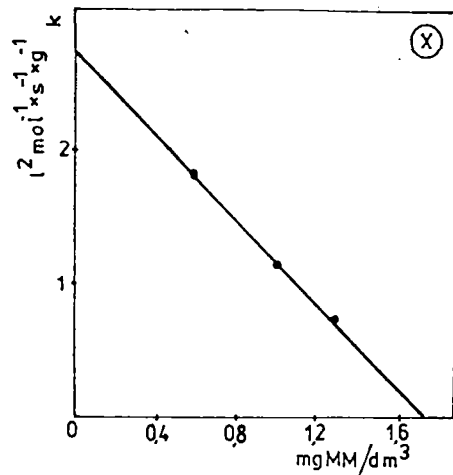
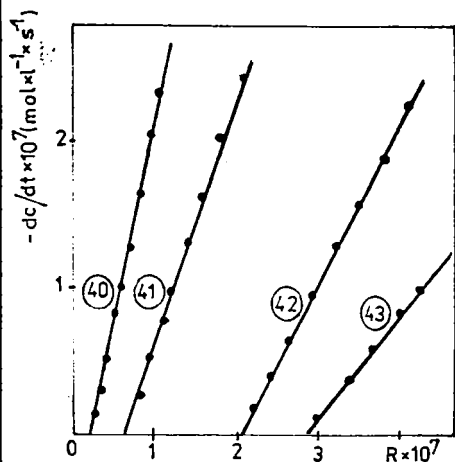


Fig. 3.38. Stabilirea dozei de Medamon din date cinetice (prob. 40-43 din tab. 3.28)

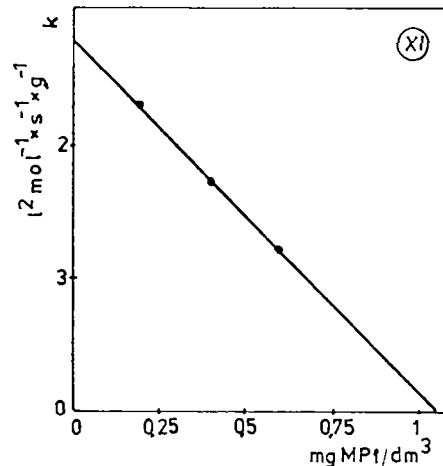
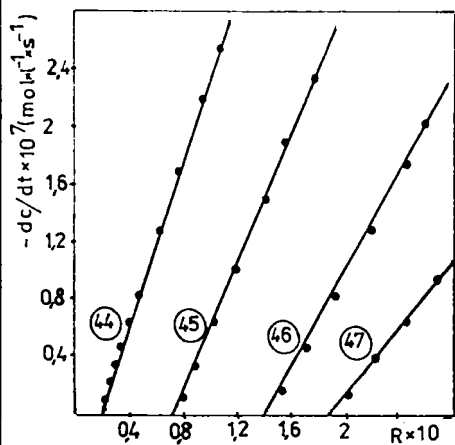


Fig. 3.39. Stabilirea dozei de Medapas 1 din date cinetice (prob. 44-47 din tab. 3.28)

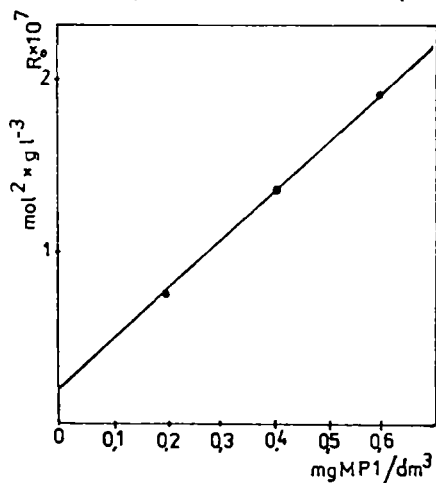


Fig. 3.40. Variația produsului de solubilitate aparent a  $\text{CaCO}_3$  în funcție de doza de MP1.



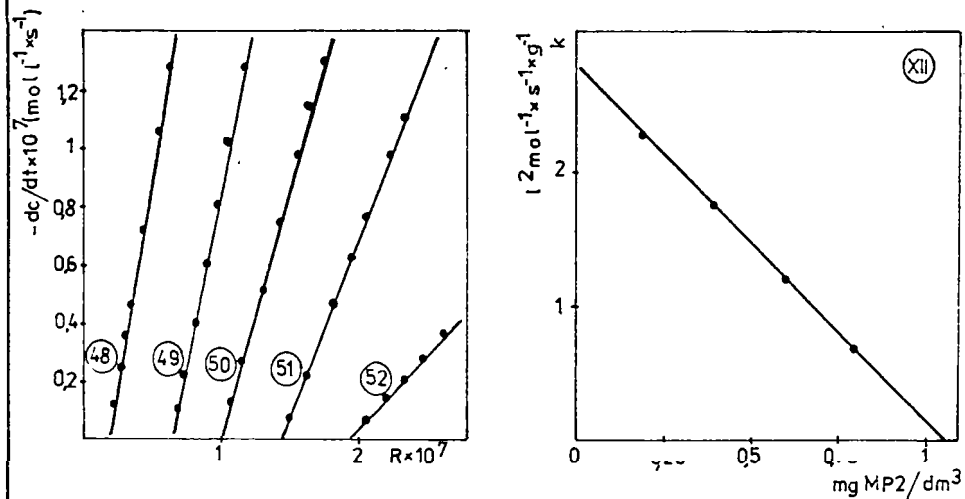


Fig. 3.41. Stabilirea dozei de Medapas 2 din date cinetice (prob 48-52 tab 3.29)

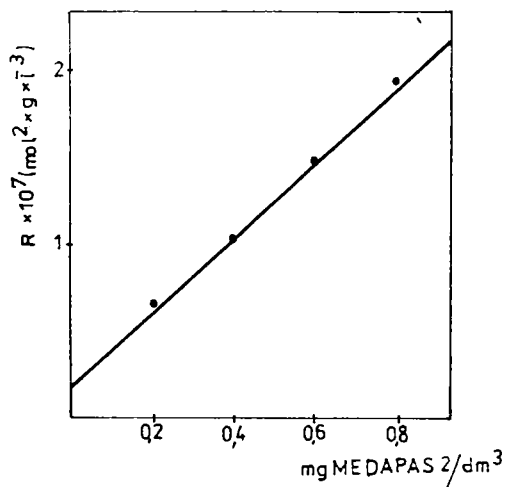


Fig. 3.42. Variația produsului de solubilitate aparent a  $\text{CaCO}_3$  în funcție de doza de MP 2.

mai puțin solubil și numai la valori mai mari de 12 ale pH-ului din apă, precipită hidroxidul de zinc. Valorile pH-ului corespund unui conținut de 1 mmol specii carbonatate totale în apă ( $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ). La concentrații mai mici ale speciilor carbonice, pH-ul se deplasează spre valori mai mici și inverse.

Conform datelor din literatură/238-241/, compuşii cu zinc pot fi folosiți și în mediu neutru, sau slab basic, dacă se adaugă un reactiv, care stabilizează zincul. Pornind de la constatarea că principalul inconvenient în funcționarea sistemelor de răcire, în mediu slab alcalin, îl constituie precipitarea zincului și formarea crustelor de carbonat de calciu și, de asemenea, de la observația privind capacitatea de complexare a ionului de calciu de către reactivii organici studiați, ne-am propus să stabilim capacitatea polielectrolitilor folosiți ca inhibitori pentru cristalizarea  $\text{CaCO}_3$  și ca reactivi de inhibare a precipitării zincului. Testele preliminare au dovedit capacitatea de stabilizare a zincului de către reactivii studiați. Plecând de la această constatare ne-am propus să stabilim doza necesară de polielectroliti, pentru inhibarea zincului, factorii care influențează această doză și, de asemenea, să stabilim un parametru care să permită calculul dozei de reactiv, necesar stabilizării zincului în funcție de caracteristicile apei din sistem.

Pentru efectuarea studiului s-a folosit apa de țureg, cu caracteristicile prezentate în tabelul 3.21 (proba 2). Volume de  $250 \text{ cm}^3$  apă au fost introduse în 7 pahare. Paharele cu probe de apă au fost plasate într-un dispozitiv de agitare cu 7 brațe. Temperatura de lucru a fost temperatura camerei ( $12-15^\circ\text{C}$ ) și a fost măsurată de fiecare dată. În probele de apă s-au adăugat doze diferite de inhibitori, apoi, aceeași doză de soluție 0,1 N NaOH și în fiecare, o doză constantă de  $5,1 \text{ mgZn}/\text{dm}^3$ . După agitare rapidă de 2 min. urmată de una lentă, timp de 10 min., apa a fost filtrată, iar din filtrat s-a colectat același volum de apă, pentru toate probele în care s-a adăugat pentru stabilizare același volum de acid clorhidric (echivalentul alcalinității față de metilorange). În probele astfel tratate și colectate s-a determinat conținutul de zinc, prin absorbție atomică. Curbele de etalonare s-au stabilit folosind, pentru a exclude interferențele, probe de apă de țureg, care au fost acidulate la un  $\text{pH}=4$ , probele fiind supuse aceluiași operații.

S-a urmărit stabilirea dozelor de reactivi, în funcție de gradul de instabilitate al apei, instabilitate realizată prin adăos diferit de hidroxid de sodiu.

Au fost studiate din acest punct de vedere, reactivii PGT-1, Medapas 1, Medamon.

Condițiile experimentale pentru reactivul PGT-1 sînt prezentate în tabelul 3.28.

**Tabelul 3.28. Dependența concentrației finale de zinc în funcție de doza de Polinit CT-1.**

Nr. t pro- ba	t oc	Doza de hidroxid oval/dm <sup>3</sup>	Doza de Zn mg/dm <sup>3</sup>		Doza de PGT-1 mg/dm <sup>3</sup>	
			inițial	final	adăugată	stabilită
51				1,3		
52				1,5	0,5	
53	14	0,315	5,1	2,75	1	2,5
54				4,35	2	
55				5,1	3	
56				0,5	0,5	
57				0,81	1	
58	12,8	0,475	5,1	2,75	2	3,2
59				4,4	2,5	
60				4,95	3	
61				5,1	4	
62				0,25	2	
63				2,15	3	
64	12,8	0,95	5,1	3,75	4	5
65				5,1	5	
66				5,1	6	
67				0	2	
68				0,5	3	
69	15,2	1,579	5,1	2,5	4	6,75
70				4,15	5	
71				4,9	6	
72				5,1	7	

Condițiile experimentale pentru Ledapas-1 sînt prezentate în tabelul 3.29.

Pe baza datelor din tabelele 3.28, 3.29 și 3.30 s-au stabilit prin reprezentare grafică (figurile 3.43, 3.44 și 3.45), dozele de reactivi, necesare prevenirii precipitării zincului la grade diferite de instabilitate, grade realizate prin adăos diferit de hidroxid de sodiu la probele de apă. <sup>pe care nu au distilat</sup> La dozele de reactivi de inhibare mai mari, sau apropiate de dozele de complexare a ionului de calciu ( $\text{Ca}^{2+}$ ), practic s-a obținut, pentru reactivii PGT-1 și Ledapas-1, doze apropiate de dozele de inhibare a cristalizării carbonatului de calciu. Comportarea reactivului Ledaxon a fost încă diferită.

Din tabelul 3.30 și relația de calcul a dozei de  $\text{Ca}^{2+}$  (3.41), pentru inhibarea carbonatului de calciu, rezultă că în acest caz dozele de inhibare a precipitării zincului sînt mai mari, decît cele necesare complexării ionului de calciu.

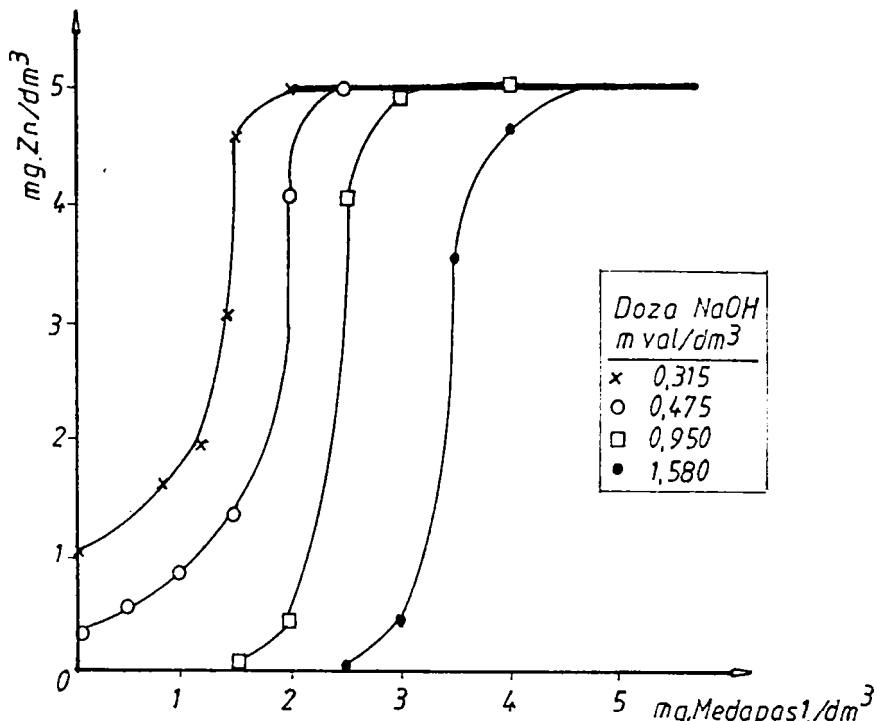


FIG. 3.43. Variația concentrației reziduale a ionului Zn în funcție de doza de reactiv Medapas, la doze diferite de NaOH.

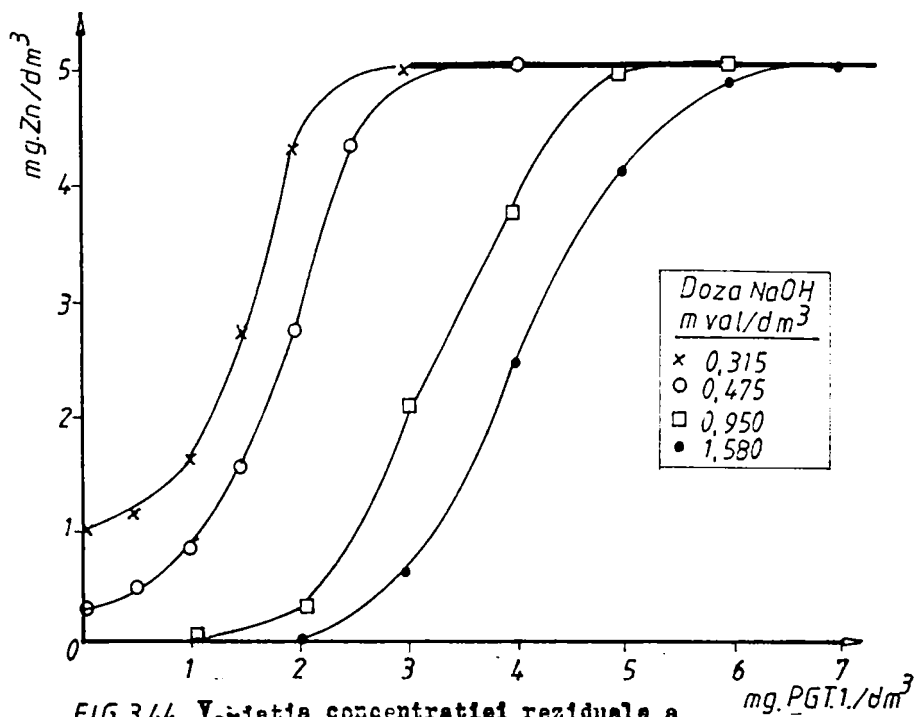


FIG. 3.44. Variația concentrației reziduale a ionului Zn în funcție de doza de reactiv POKSIT CT, la doze diferite de NaOH.

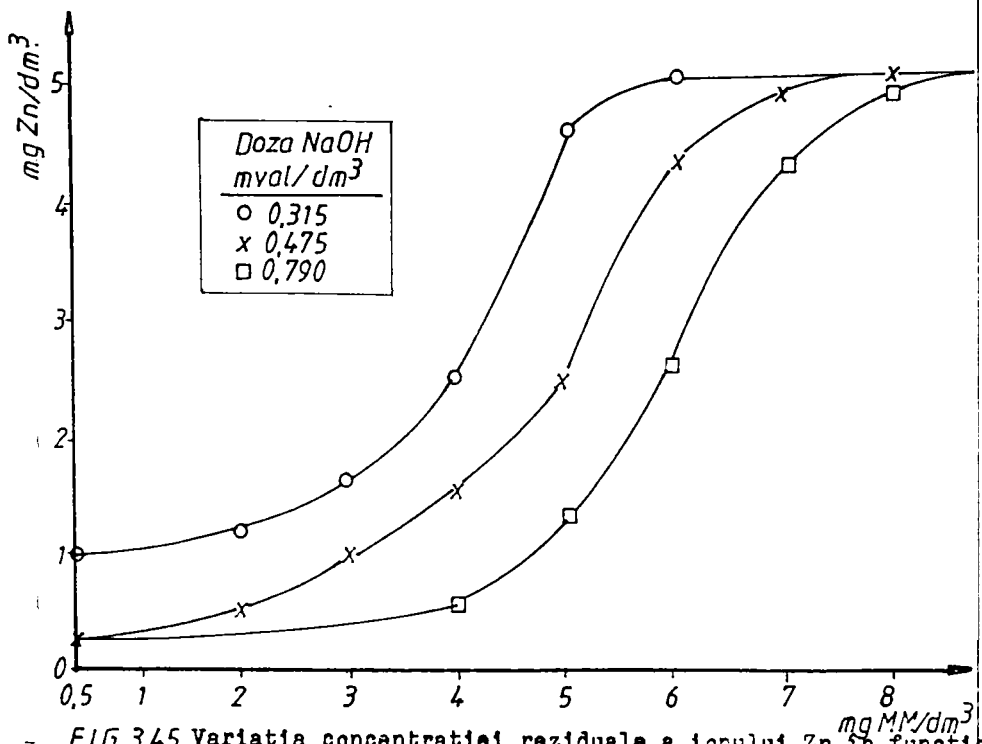


FIG. 3.45. Variația concentrației reziduale a ionului, Zn în funcție de doza de reactiv Medamon la doze diferite de NaOH.

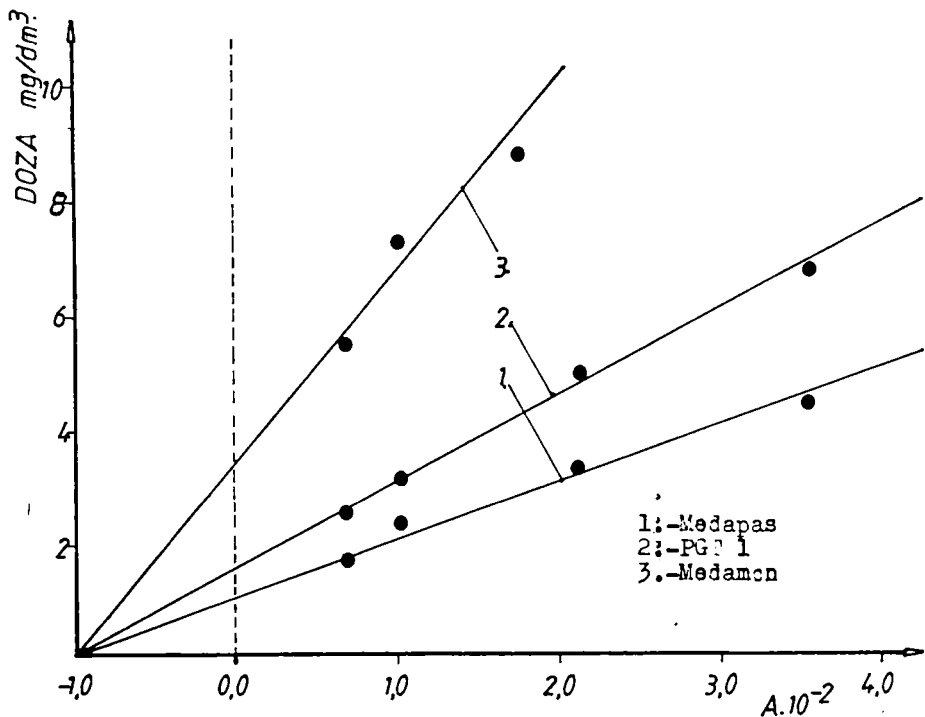


FIG. 3.46. Variația dozei de reactiv necesară stabilizării ionului Zn în funcție de supresaturarea relativă. (A).

**Taboulul 3.29.** Dependența concentrației zincului neprecipitat în funcție de doza de reactiv.

Nr. probă	t °C	Doza NaOH mval/dm <sup>3</sup>	Doza Zn <sup>2+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )		Doza de sodapapă l (mg/dm <sup>3</sup> )	
			inițială	finală	adiunții	stabilită
73				2,5	4,5	
74				0,8	1,65	
75	14	0,315	5,1	1	2,25	1,75
76				1,2	1,9	
77				1,5	3	
78				2	5,1	
79				0,5	0,5	
80				0,8	1	
81				1,3	1,5	
82	12,8	0,475	5,1	4,05	2	2,4
83				5,1	2,5	
84				5,1	3	
85				0	1,5	
86				0,45	2	
87				4,1	2,5	
88	12,8	0,95	5,1	4,9	3	3,25
89				5,1	3,5	
90				5,1	4	
91				0	2,5	
92				0,40	3	
93	15,2	1,579	5,1	3,5	3,5	4,5
94				4,0	3	
95				5,1	4,5	

Condițiile pentru reactivul sodapapă sunt prezentate în tab.3.30.

**Taboulul 3.30.** Dependența concentrației zincului din soluție în funcție de doza de reactiv.

Nr. probă	t °C	Doza NaOH mval/dm <sup>3</sup>	Doza Zn <sup>2+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )		Doza de sodapapă (mg/dm <sup>3</sup> )	
			inițială	finală	adiunții	stabilită
96				1,25	2	
97				1,65	3	
98	14	0,315	5,1	2,55	4	5,5
99				5	5	
100				5,1	6	
101				1,25	2	
102				1,65	3	
103	14	0,315	5,1	2,55	4	5,5
104				5	5	
105				5,1	6	
106				1	3	
107				2,5	5	
108	12,8	0,475	5,1	4,0	6	7,25
109				4,95	7	
110				5,1	8	
111				0,5	4	
112				1,3	5	
113				2,0	6	
114	15,2	0,79	5,1	4,3	7	6,75
115				4,8	8	
116				5,1	9	

Deoarece valorile dozelor de reactivi necesare prevenirii precipitării zincului cresc, cu creșterea gradului de instabilitate a carbonatului de calciu, s-a încercat corelarea acestor doze în funcție de gradul de suprasaturare relativă a carbonatului de calciu din apă. Astfel, în fig. 3.46, sînt prezentate dozele de inhibare a zincului, în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu "A". Reprezentarea grafică a fost făcută pe baza tabelul 3.31.

$$A = \left( [Ca^{2+}]_i [CO_3^{2-}]_i \right)^{1/2} / L - 1$$

**Tabelul 3.31. Doza de inhibitor în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu.**

Reactiv [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>i</sub> · 10 <sup>3</sup> mol/dm <sup>3</sup>	Doza de reactiv mg/dm <sup>3</sup>	Suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu (A)
PGR-1	0,315	66
	0,475	101
	0,95	210
	1,58	350
EP-1	0,315	66
	0,475	101
	0,95	210
	1,58	350
II	0,315	66
	0,475	101
	0,79	175

Fin figura 3.46 rezultă o foarte bună corelare liniară a dozelor de inhibitor, în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu (A), printr-o dreaptă de forma:

$$D = mA + n \quad (3.48)$$

Ordonata la origine reprezintă doza de reactiv, necesară prevenirii precipitării zincului, în cazul în care proba de apă se caracterizează prin A=0, respectiv I/L=0. Rezultă că este necesară dozarea reactivului de inhibare, chiar la valori negative ale parametruului "A". Valorile negative nu au sens fizic și ca urmare nu pot fi stabilite prin calcul. Doza de inhibitor pentru precipitarea zincului se poate deci calcula, în funcție de valoarea suprasaturării relative "A", numai în cazul unei ape încrustante (I/L > 0).

Din figura 3.46 rezultă, de asemenea, că pentru toți cei 3 reactivi de stabilizare a zincului considerați, dreptele converg într-un punct de abscisă A=-100. Aceasta confirmă exactitatea datelor experimentale obținute, dar sugerează ideea dependenței dozei de un alt parametru, decât suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu.

Pentru determinarea dozei de reactiv de stabilizare, pe baza datelor din figura 3.46, s-au stabilit relațiile:

$$D_{PG_{1T-1}} = 1,56 \left( [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \cdot f_L / L - 1 \right) 10^{-2} + 1,56 \text{ mg PG}_{1T-1} / \text{dm}^3 \quad (3.49)$$

$$P_{LM} = 3,25 \left( [Ca^{2+}] [Ca^{2+}] \cdot f_L / L - 1 \right) 10^{-2} + 3,35 \text{ mg } P / \text{dm}^3 \quad (3.50)$$

$$D_{LP1} = 1 \left( [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \cdot f_L / L - 1 \right) 10^{-2} + 1 \text{ mg } P / \text{dm}^3 \quad (3.51)$$

Relațiile stabilite, permit calculul dozei de reactiv pentru stabilizarea zincului, în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu, dar numai la valori pozitive ale acestui parametru.

În concluzie, rezultă că reactivii studiați sînt apti, atît pentru inhibarea precipitării  $CaCO_3$ , cît și pentru inhibarea precipitării zincului. Dozele de reactivi necesare pot fi determinate în funcție de suprasaturarea relativă a  $CaCO_3$ .

Folosirea acestor reactivi va permite exploatarea sistemelor de răcire la un pH alcalin, fără pericolul precipitării carbonatului de calciu, sau a zincului și în condițiile micșorării vitezei proceselor de coroziune.



#### 4. CONTRIBUTIA LA CARACTERIZAREA SI TRATAREA APILOR HIPERTE RMALB.

Criza energetică mondială a dus la reconsiderarea unor surse de energie, printre care se situează și energia geotermică.

Printre țările care posedă și folosesc energia geotermică se numără și țara noastră, izvoarele termale constituind una din bogățiile naturale ale subșolului patriei noastre.

Cele mai favorabile premise pentru identificarea unor zăcăminte de ape geotermale au existat în partea de vest a țării, premise confirmate de foraje executate în depresiunea panonică, care au dus la identificarea unor importante izvoare termale situate pe aliniamentul Timișoara-Oradea-Satu Mare, lung de aproape 500 km. Întreg subșolul câmpiei vestice este puternic inhibat cu ape termale, în mai multe orientări active, etajate pe verticală, de la câteva sute de metri la 2-3 km.

Existența acestor importante rezerve de ape geotermale, cu temperaturi cuprinse între 40-130°C, face posibilă utilizarea acestei energii în scopuri multiple. S-au depus și se depun în continuare eforturi susținute pentru localizarea și evaluarea zăcămintelor de ape geotermale, în paralel cu elucidarea dinamicii acestora.

Problemele ridicate în etapa actuală vizază exploatarea intensă, dar rațională, a apelor geotermale, ceea ce impune o cunoaștere cât mai bună a zăcămintelor sub raport cantitativ, calitativ și hidrodynamic/50/.0 contribuție semnificativă în obținerea acestor probleme o pot aduce metodele geochimice, care implică însă și cunoașterea compoziției chimice a apelor geotermale.

##### 4.1. Caracterizarea fizico-chimică a unor zăcăminte de ape hipertermale din S-V țării.

Compoziția chimică a apelor termale are o influență majoră asupra condițiilor tehnico-economice de utilizare a acestora și asupra modului înconjurător.

În acest scop s-a urmărit caracterizarea apelor geotermale, provenite de la un număr de 34 sonde, amplasate în sud-vestul țării. Principalele caracteristici sînt prezentate în tabelul 4.1.

Taboul 4.1. Caracteristicile apelor debitate de Sonda de sondare din N-V. P. 111.

Mr. Incalzorul ort. determinat	U/L	4633	4632	4630	4631	4645	4608	4607	4602	4644	1524	4608	4557
1. Conductibilitate	ms	5,30	4,0	4,72	4,50	2,60	4,30	4,78	16,20	2,85	4,05	3,90	2,97
2. Suspendii	mg/dm <sup>3</sup>	115	91,33	79,93	92,60	106,1	81,40	81,47	75,12	3,92	26,44	2,20	2,96
3. Salinitate	"	4000	3322	3772	3571	2880	3408	3256	10570	1905	3685	1614	2538
4. Oxidabilitate	mg/dm <sup>3</sup>	173,6	107,6	149,2	164,3	138,9	231	142,2	175,7	147,9	173	126,4	9480
5. Fenol	mg/dm <sup>3</sup>	4,98	6,54	6,60	13,1	0,47	9,00	6,60	12,5	1,75	15,7	2,65	1,75
6. Carbon org. tot. (COT)	mg/dm <sup>3</sup>	355	70	75	265	90	225	70	-	-	-	-	-
7. Cloruri	mg/dm <sup>3</sup>	1062	802,3	1015	781	46,15	341	823,6	4437	10,65	795,2	915,9	397,6
8. Sulfuri	mg/dm <sup>3</sup>	0,136	0,500	0,578	0,870	4,000	0,500	1,160	4,420	0,340	0,490	0,240	0,100
9. Bicarbonati	mg/dm <sup>3</sup>	1629	1470	1531	1684	2047	2068	1391	2164	1375	1757	85,40	1376
10. Sulfati	"	A	A	A	A	A	11,5	A	A	A	A	A	A
11. Ioduri	"	8,44	4,94	5,84	8,87	3,24	8,87	5,41	11,02	0,74	3,17	2,96	2,33
12. Calciu	"	11,0	11,0	10,0	10,0	6,0	5,0	7,6	120,0	5,6	10,0	10,0	13,0
13. Magneziu	"	9,0	6,6	6,31	13,2	5,4	6,0	6,24	43,2	5,6	4,32	7,2	7,8
14. Sodiu	"	1250	1000	1175	1050	750	950	1000	3400	500	1125	570	750
15. Amoniu	"	21,6	24,32	21,6	20,3	19,9	14,6	15,0	44,1	5,46	18,9	8,80	8,28
16. Pier (Fe <sup>2+</sup> )	"	1,25	1,25	1,40	21,25	0,25	1,20	0,20	1,50	0,70	1,65	0,0	0,0
17. Titrul ionic M. 103	-	57	47	54	351	35	41	47	166	23	52	28	35

Taboulul 4.1. (continuare).

nr. indic. torul	1658 (13)	4030 (14)	4671 (15)	4672 (16)	4655 (17)	4636 (18)	1660 (19)	4635 (20)	4637 (21)	1526 (22)
1. Conductibilitate	4,38	3,45	2,62	4,74	19,2	6,30	2,33	4,77	6,2	5,2
2. Sursă anioni	30,0	26,0	18,5	23,0	100	40,5	156,8	241,0	52,6	14,04
3. Alcalinitate	2569	2421	1976	2053	9551	3496	1954	3325	3604	2929
4. Oxidabilitate	152,2	144,6	107,7	192	86,75	184	101,2	269,8	165,9	145,8
5. Fenol	1,20	1,90	2,05	7,5	2,0	10,5	0,35	4,35	4,6	4,2
6. Carbon organic total (COT)	-	-	-	-	-	-	-	-	161	33
7. Cloruri	765,9	326,2	141,8	73,5	5709	1106	184,6	809,4	1053	826
8. Sulfuri	0,380	0,707	0,860	0,870	0,270	0,460	0,360	0,370	0,34	0,17
9. Bicarbonați	966,8	1375	1270	1292	207,0	1220	1195	1476	1659,2	1527,4
10. Sulfoni	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
11. Ioduri	3,38	3,60	2,53	5,28	10,1	6,55	3,26	11,6	2,37	2,96
12. Calciu	4,40	7,80	14,8	11,4	314	16,4	6,80	7,60	14	8
13. Magneziu	21,4	3,0	2,0	8,16	111,6	3,48	9,36	21,6	6,24	5,04
14. Sodiu	800	700	550	900	3150	1125	550	1000	1250	1075
15. Amoniu	5,40	6,50	5,22	19,6	43,7	20,4	4,21	18,1	14	16,2
16. Pior (P <sup>2+</sup> )	0,40	0,25	0,0	0,0	1,80	1,50	0,40	1,65	19,9	15,84
17. Turie ionică	38	32	25	42	177	52	26	48	49	48,75

Nota: Determinările s-au efectuat conform standardelor în vigoare, COT cu un aparat tip Hachman 915A, iodul conform metodei A.T., D 1245-55.

Taboul 4.1.(continuaro)

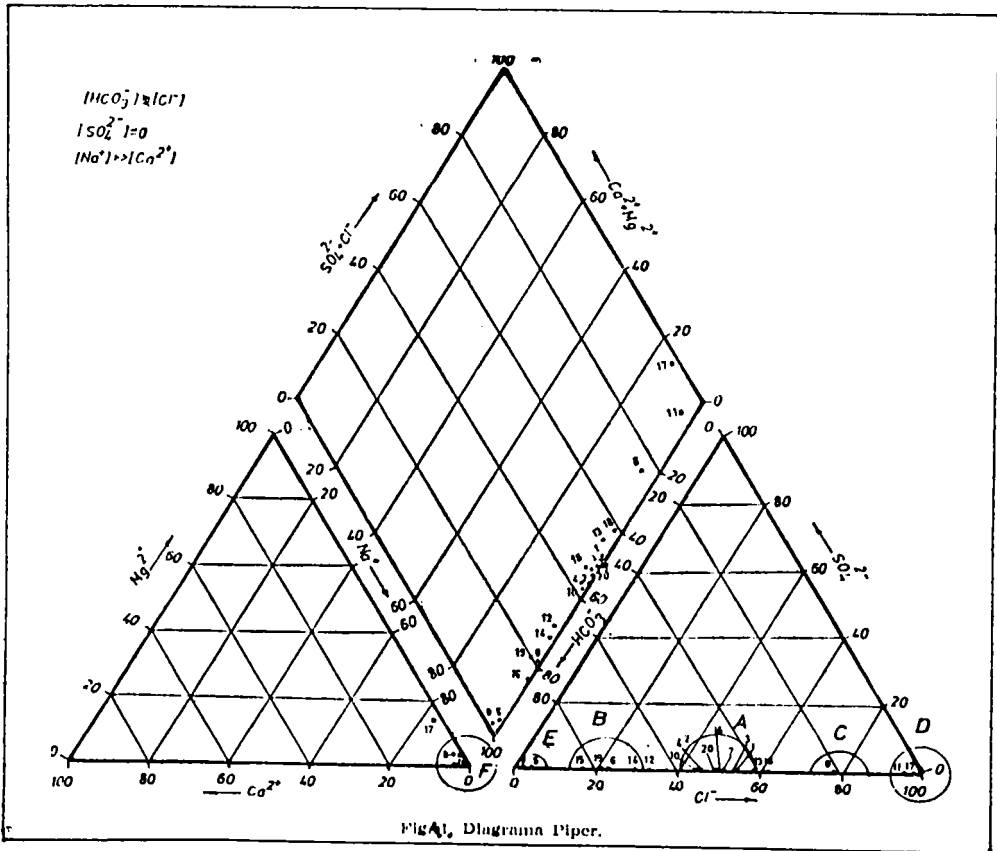
Indicatorul ort. detor inot	1973 (23)	1544 (24)	1573 (25)	1961 (26)	1611 (27)	1667 (28)	1674 (29)	1695 (30)	1694 (31)	1668 (32)
1. Conductibilitate ad	5,5	5,65	10,9	29,4	28,31	1,96	2,32	2,5	2,23	2,12
2. Suspensii	29,2	7,24	33	110	11,8	5,06	32,8	80	6,44	98,9
3. Oxidabilitate	195,3	166,12	131,5	102,26	54,7	44,3	62,5	45,6	117,2	27,3
4. Solenitate	3344	2776,5	8619	12600	1328	1144	1284	1065,8	1278,8	1213,8
5. Fenoli	5,3	4,25	4,0	4,25	0,35	0,37	0,4	0,275	0,375	0,275
6. Carbon organic total(C T)	160	44	40,8	130	6,9	2,5	7,5	15,45	14,6	4,2
7. Cloruri	752,6	923	4671,8	7242	104,7	127,8	177,5	99,4	71	120,7
8. Sulfuri	-	0,56	1,19	0,36	1,02	0,85	0,51	0,34	1,02	0,85
9. Bicarbonati	1669	1250	439,2	187,9	1327,14	1098	1122,4	1503	1322,5	1180,9
10. Sulfati	A	A	21	32	A	A	A	A	A	A
11. Ioduri	1,06	6,62	15,7	9,2	2,7	7,2	2,2	7,2	5,3	6,7
12. Calciu	11	6	160	249,6	5	4	4	4,8	4	4
13. Magneziu	4,2	6,6	69,6	202	2,4	1,44	2,16	1,92	1,08	1,32
14. Jodiu	1076	1000	2760	3850	525	475	525	600	525	500
15. Amoniu	16,40	17,96	60,7	66,3	8,06	3,95	4,16	8,38	6,95	5,68
16. Fluor (F <sup>2+</sup> )	0,35	1	1,8	0,8	0,1	0,25	0,1	0,1	0,35	0,35
17. Turie ionizati	49,0	46,01	145	225	24,45	21,55	23,6	27,4	23,73	22,72

Salinitatea apelor a fost calculată pe baza compoziției ionice redată în tab.4.1. ca sumă a concentrației ionilor ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) existenți în apă. După cum rezultă din tab.4.1. apele prezintă o mineralizație medie de  $3,63 \text{ g}/\text{dm}^3$  și o dispersie accentuată a valorilor individuale, ca urmare în special a celor provenite de la sondele 4602, 4655, 1561, 1573, ape care prezintă caracteristici distincte, în raport cu celelalte.

Apele studiate, cu excepția celor provenite de la sondele 4602, 4655, 1561, 1573 au compoziție chimică foarte asemănătoare cu cele din N.V. țării, cantonate în potențialul inferior/50/.

Cu excepția sondei 4631, unde conținutul fierului în apă este foarte mare ( $21,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), ceea ce face ca această apă, în contact cu atmosfera să precipite cantități mari de hidroxid fieric, la celelalte probe concentrația fierului nu depășește  $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Concentrația ionului  $\text{NH}_4^+$  este relativ ridicată, fiind cuprinsă între  $4,2-60,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , majoritatea probelor prezentând concentrații ale  $\text{NH}_4^+$  apropiate de  $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .



Apele au un conținut relativ ridicat în substanțe organice. Astfel, oxidabilitatea chimică detoxinată cu permanganat, este cuprinsă între 27,3-231 mg  $\text{KMnO}_4/\text{dm}^3$ . Această concluzie se poate trage și din valorile mari ale carbonatului organic total (TOC).

Toate probele analizate conțin cantități relativ ridicate de fenoli (0,275-15,7 mg/ $\text{dm}^3$ ). Datorită acestui fapt, apele analizate nu satisfac condițiile de deversare, în apele curătoare, impuse de normele de la noi din țară.

Pentru caracterizarea mai completă a apelor debitate de sondele enumerate, din punct de vedere al tipologiei hidrochimice, s-a folosit diagrama Piper, care constă în prezentarea simultană a compoziției, exprimate în procente echivalente, în 3 diagrame (fig. 4.1.). Din diagramă rezultă că apele studiate sînt, în principal, bogate în bicarbonați "bicarbonatată-sodice" cu tendință de trecere, uneori accentuată, spre ape cu conținut ridicat de cloruri ("clorurat-sodice"). În o analiză mai atentă deosebim următoarele clase:

- ape "clorurat, bicarbonatată-sodice"  $40\% < \text{Cl}^- < 60\% ; 60\% > \text{HCO}_3^- > 40\%$  (probele 1, 2, 3, 4, 7, 11, 13, 18, 20, 21, 22, 23, 24), raportul clorurii/bicarbonat fiind cuprins între 1-0,33 (cîmpul A și 2 în fig. 4.1.)

- ape "bicarbonatată-sodice"  $\text{HCO}_3^- = 75\pm 6$  (probele 6, 12, 14, 15, 19, cîmpul B, fig. 4.1.);

- ape "clorurat-bicarbonatată-sodice"  $\text{Cl}^- = 78\%$  (proba 8, cîmpul C, fig. 4.1.);

- ape "clorurat-sodice"  $\text{Cl}^- = 95\%$  (probele 11, 17, 26, cîmpul D);

- ape "bicarbonatată-sodice"  $\text{HCO}_3^- = 96\%$  (probele 5, 9 cîmpul E).

Dacă apele rezultate la sondele din județul Timiș prezintă o mare dispersie în ceea ce privește raportul dintre  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{Cl}^-$ , apele din județul Arad (probele 27-34) se caracterizează printr-o compoziție foarte apropiată, situată între cîmpul B și E. De asemenea, se remarcă la aceste ape salinitatea, potențialul de impurificare și concentrația ionului de fier, mai scăzut. Se constată de asemenea, că gruparea valorilor este excepțional de strînsă pentru cationi (cîmpul E), dar prezintă dispersie mare pentru anioni (aprox. 100%) pentru cloruri și bicarbonați. Se remarcă participarea foarte redusă la mineralizarea acestor ape a ionului de  $\text{SO}_4^{2-}$ . De asemenea, cu excepția probelor 8, 17, 25 și 26, apele prezintă un conținut scăzut de ioni de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$ .

Conform datelor din literatură [50], apele caracterizate prin  $\text{HCO}_3^- \pm \text{Cl}^- ; \text{SO}_4^{2-} = 0 ; \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ , aparțin din punct de vedere al dinamicii săcămîntului, tipului "stagnant", caracterizat printr-o dinamică extrem de lentă și, ca urmare, printr-o compoziție relativ constantă.

Se remarcă mineralizarea mare a apei, provenite de la sondele 1561, 1611, 4655, 6452, forate în perimetrul municipiului Timișoara.

Salinitatea ridicată se datorează, conform datelor din literatură /50/, provenienței lor din pliconul inferior, strat care conține apă, cu un mai mare conținut de săruri. Tot astfel se explică și creșterea salinității apei pe direcția S-E (probleme 24, 25, 6, 26).

Pe baza caracterizării fizico-chimice a apelor provenite de la un număr de 34 sonde s-au desprins următoarele:

- din punct de vedere al tipologiei hidrochimice, apele sînt în principal de tip "bicarbonat-sodice", cu tendință de trecere, uneori accentuată, spre "clorurat-sodice". Din acest punct de vedere, cit și din alți indicatori apele sînt foarte asemănătoare cu cele din N.V. țării, cîntonate în porțiunile inferioare.

- apele analizate, caracterizate prin:  $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2+} = 0$ ,  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ , aparțin, din punct de vedere al dinamicii zăcămintului, tipului denumit "stagnant", caracterizat printr-o dinamică extrem de lentă și, ca urmare, printr-o compoziție relativ constantă.

- apele au un conținut relativ ridicat de substanțe organice, în special fenoli, datorită cărora nu pot fi deversate în apele naturale.

#### 4.2. Caracterizarea gazelor care încoțesc apele hipertermale.

În prezent la sondele din S-V țării, apa hipertermală ajunge la suprafață, atât datorită presiunii din zăcămint, cit și gazelor ce încoțesc apa hipertermală. În vederea stabilirii raportului gaz-apă și a colectării probelor de gaz, pentru analiză, am conceput și realizat instalația din fig. 4.2.

Degazorul termostatat cu apă hipertermală este racordat la conducta de apă hipertermală printr-o conductă izolată. Apa este disperzată în in degazor. Nivelul apei în degazor este menținut cu ajutorul unui sifon care deversează apa în vasul de măsură (3). Gazole separate sînt rîcite în refrigerentul (4), unde vaporii de apă condensează. Picăturile de apă sînt separate în separatorul (5). Gazul este trecut prin contorul (7), unde se determină volumul, temperatura și presiunea. În contor, gazele sînt eliminate în atmosferă sau sînt trecute în eprubeta de gaz (8), umplută inițial cu apă colectată în (6). Prelevarea probelor de gaz s-a realizat după o funcționare de 30 min. a instalației timp în care lichidul din contor s-a saturat cu gaze, iar temperatura s-a stabilizat.

Raportul gaz-apă a fost stabilit, din motive tehnice, privind echiparea sondelor, numai pentru sonda 4607, la care s-a determinat

un raport gaz-apă de  $2 \text{ m}^3/\text{m}^3$  apă.

Probe de apă pentru analiză de la restul sondelor au fost colectate prin racordarea refrigerentului(4) la gtuțul de evacuare a gazelor de la degazarea instalațiilor de exploatare. Probele de gaz astfel prelevate au fost termostate timp de 2 ore, la temperatura de colectare măsurată la contorul de gaz(7).

Analiza a urmărit stabilirea conținutului de  $\text{CH}_4$  și de  $\text{CO}_2$ , componenți importanți, atât în vederea utilizării acestor gaze, cât și a stabilirii caracteristicilor apei geotermale. În acest scop s-a utilizat o metodă rapidă concepută de noi, folosind pentru analiză un aparat tip Beckman 915 A, aparat utilizat pentru determinarea carbonatului organic total, din apele reziduale. Aparatul este prevăzut cu două canale legate în paralel și comutate alternativ la un analizor de  $\text{CO}_2$  în ultraviolet.

Unul din canale, încălzit la  $300^\circ\text{C}$ , este prevăzut cu catalizator de oxidare a substanțelor organice la  $\text{CO}_2$  și permite determinarea carbonului total (organic+anorganic). Cel de al doilea canal transformă bicarbonații și carbonații în  $\text{CO}_2$  și permite determinarea carbonului anorganic. Prin diferență, rezultă carbonul organic respectiv, în cazul nostru, conținutul de metan. Volumul de gaz injectat a fost de  $1 \text{ cm}^3$ . Metoda descrisă realizează o bună reproductibilitate, folosește un volum foarte mic de gaz, este expeditivă.

În tabelul 4.3. este prezentat, în cazul a 11 sonde, conținutul de  $\text{CH}_4$  și  $\text{CO}_2$  a gazelor "uscate" la  $20^\circ\text{C}$  și a gazelor "umede" la  $80^\circ\text{C}$ , calculat pe baza datelor experimentale.

Din tabelul 4.3. se constată o compoziție foarte apropiată a gazelor rezultate la sondele considerate. Face totuși excepție sonda 4607 cu un conținut mai ridicat de  $\text{CO}_2$  6,355 volume  $\text{CO}_2$ . De asemenea, pe baza compoziției s-a calculat cu o suficient de bună aproximație, puterea calorică a gazelor "uscate", "atoxită conținutului ridicat de metan și implicit a puterii calorifice ridicate gazele constituie un potențial energetic important.

#### 4.3. Mecanismul destabilizării apelor hipertermale.

Deși, după cum rezultă din tabelul 4.1. apele hipertermale au un conținut scăzut de ioni de calciu, totuși, formarea crustelor în instalațiile de exploatare a apelor hipertermale este frecvent întâlnită. Crustele se formează pe întregul traseu al apei (conductele verticale de aducțiune, ventil, degazor, pompă etc. fig. 4.3). Grosimea lor depinde atât de caracteristicile apei și gazelor, cât și de condițiile de exploatare. Crustele se prezintă sub forma unor depozite albe, foarte aderente, cristaline, cu un aspect acicular al cristale-



*calorice,*  
**Tabelul 4.3.-Compoziția și puterea gazelor ce însoțesc apa hipertermală la unele din sondele din S-V țării.**

Nr. crt.	Sonda	Compoziția gazelor "uscate" 20°C		q (k <sub>1</sub> /m <sup>3</sup> N)	Compoziția gazelor "umede" 80°C			
		%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>		%H <sub>2</sub> O	%CH <sub>4</sub>	%CO <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> O
1.	4608	93,3	2,7	2,4	36245	49,72	1,44	46,7
2.	4633	93,4	2,6	2,4	36884	49,8	1,38	46,7
3.	1526	94,8	1,2	2,4	37437	50,52	0,64	46,7
4.	4630	94,50	1,5	2,4	37319	50,36	0,80	46,7
5.	4631	94,8	1,2	2,4	37437	50,52	0,64	46,7
6.	4636	93,3	2,7	2,4	36245	49,73	1,44	46,7
7.	4607	89,65	6,35	2,4	35402	47,78	3,38	46,7
8.	1543	94,24	1,76	2,4	37415	50,23	0,94	46,7
9.	4645	94,43	1,54	2,4	37290	50,33	0,83	46,7
10.	1521	93,75	2,25	2,4	37021	49,96	1,19	46,7
11.	4632	93,9	2,1	2,4	37081	50,04	1,11	46,7
12.	1660	95,50	0,5	2,4	37630	50,90	0,266	46,7
13.	1654	94,8	1,2	2,4	37437	50,52	0,64	46,7
14.	1668	95,5	0,5	2,4	37437	50,90	1,266	46,7
15.	1671	95,8	0,2	2,4	37831	51,01	1,107	46,7
16.	1675	95,4	0,6	2,4	37673	50,84	0,319	46,7
17.	1561	95,9	0,1	2,4	37882	51,11	0,053	46,7

LEGENDA:

1. Degazor termostatat.
  2. Pulverizator centrifugal.
  - 3,6. Vase de măsură.
  4. Condensator de vapori.
  5. Separator apă.
  7. Contor de gaz.
  8. Dispozitiv de colectare probe gaz.
- M. Manometru.  
T. Termometru.

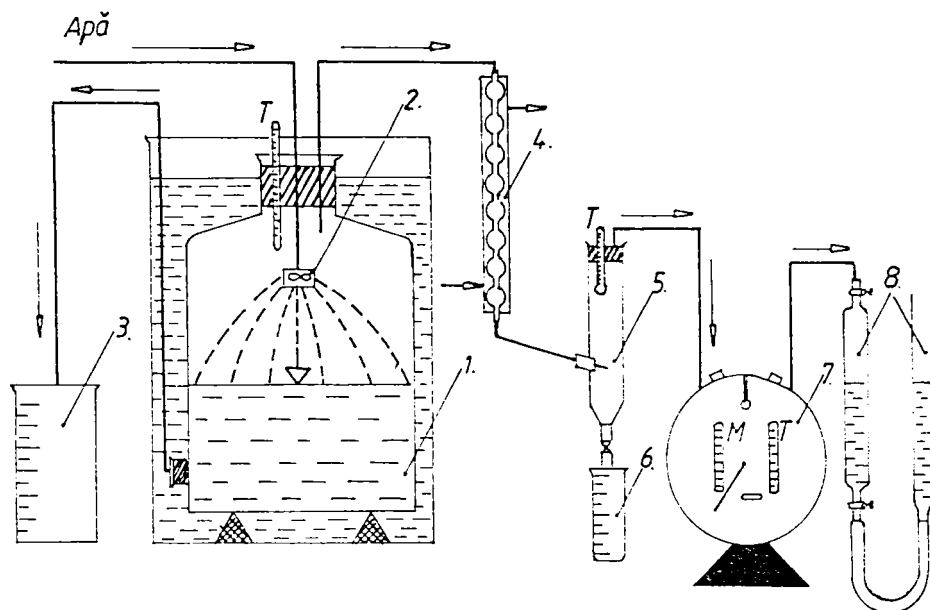


FIG.4.2. Schema instalației pentru determinarea raportului gaz-apă și colectarea probelor de gaz.

lor. Analizele de structură, efectuate prin difracție cu raze X (fig. 4.4.) au rătat că pe întreg traseul apei, crustele formate sânt alcătuite din carbonat de calciu, sub formă de calcit cu urme de aragonit. Nu au fost stabiliți alți compuși în cruste prin analiza de structură cu raze X.

Prezența altor compuși, deși posibilă, este nesemnificativă. Analiza chimică a pus în evidență participarea la formarea crustelor și a ionilor de  $Mg^{+2}$  și  $Fe^{+2}$  în cantități mici și numai în unele cazuri. Prezența oxidului de fier se datorește desprinderii de pe conducte a produsilor de coroziune, odată cu prelevarea probelor.

Formarea crustelor de carbonat de calciu este des întâlnită, în instalațiile în care apa este folosită ca și purtător de căldură. În majoritatea acestor cazuri, procesul având loc în condiții izobare, formarea crustelor se datorește deplasării echilibrului, în sistemul  $CaO-CO_2-H_2O$ , ca urmare a creșterii temperaturii/43/.

Condițiile formării crustelor în cazul apelor hipertermale sânt cu totul diferite. Destabilizarea apei hipertermale are loc în conductele verticale, în condiții practic izoterme, dar cu o mare variație a presiunii. Pentru evitarea formării depozitelor de carbonat de calciu o importanță deosebită prezintă cunoașterea mecanismului destabilizării apei hipertermale, a particularităților specifice acestor ape. Pe conducta de aducțiune a apei hipertermale, aceasta poate fi considerată ca un sistem izolat. Într-un sistem izolat componentii sistemului  $CaO-CO_2-H_2O$  se pot găsi în 3 stări de agregare: gazoasă, lichidă și solidă. Ca urmare se pot considera următoarele echilibre: echilibrul în fază lichidă, echilibre în fază solidă, echilibre între faza lichidă și gazoasă, echilibre între faza solidă și lichidă. Pe conductele de aducțiune a apelor hipertermale din zăcămint, în funcție de presiune pot exista una, două sau toate cele trei faze. Astfel, la adâncimi mari este prezentă numai faza lichidă, la adâncimi medii faza lichidă și gazoasă, iar la adâncimi mici sânt prezente toate cele 3 faze. Acest fapt este confirmat, pe de o parte de variația densității cu adâncimea, iar pe de altă parte de depozitele de carbonat de calciu, care se formează în partea superioară a conductelor (tab. 4.4.)

Tab. 4.4.- Grosimea crustelor în funcție de adâncime.

	4533				4536			
Adâncimea (m)	0	12	24	35	0	11	21	30
Grosimea (mm)	+	5,7	1,7	0	59,7	15,7	5,7	0

Spre exemplificare considerăm sonda 4507, pentru care volumul

de gaz ce însoțește 1 m<sup>3</sup> apă este de 2 m<sup>3</sup>, faze "uscate". Pe baza datelor din tab.4.3.concentrația molară a CH<sub>4</sub> în apa hipertermală va fi: C<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,8966.2/22,4 mol/dm<sup>3</sup> apă, iar presiunea de echilibru a sistemului la 80°C rezultă din:

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} \cdot H_{CH_4} = 0,08.18.10^{-3}.58200 \text{ at} = 98,3 \text{ ata} \quad (2.19)$$

În mod analog P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,47 ata, iar presiunea vaporilor de apă la 80°C va fi: P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0,483 ata. Datorită presiunilor parțiale scăzute a CO<sub>2</sub> și a vaporilor de apă, comparativ cu a metanului se poate considera practic că numai metanul, determină nuclearea la adâncimi de aprox.1000 m.

Apariția bulilor de metan în faza lichidă saturată cu CO<sub>2</sub>, determină desorbția CO<sub>2</sub> din apă, desorbția CO<sub>2</sub> având loc conductiv, prin difuzia CO<sub>2</sub> spre bulile de gaz. Procesul se intensifică la scăderea adâncimii, pe de o parte datorită scăderii presiunii, iar pe de altă parte desorbției în continuare a metanului tot prin difuzie, care micșorează presiunea parțială a CO<sub>2</sub> din bulile de gaz.

În lipsa metanului, sau atunci când apa conține cantități mici de metan și mari de CO<sub>2</sub>, din apă nuclează CO<sub>2</sub> sau amestecul de CO<sub>2</sub> și metan. În cazul apelor hipertermale din S-V țării nuclearea CO<sub>2</sub> nu este posibilă, datorită conținutului ridicat în metan și scăzut în CO<sub>2</sub> a gazelor (tabelul 4.3).

Cele de mai sus conduc la următoarele măsuri privind prevenirea depunerilor pe conductele de aducțiune a apei hipertermale:

- separarea fazei gazoase înainte ca apa hipertermală să-și reducă conținutul de CO<sub>2</sub> sub cel de echilibru. Acest deziderat se poate realiza prin: a) degazarea sub presiune; b) separarea fazei gazoase pe conductele verticale de aducțiune a apei din zăcămint. Presiunea de degazare se poate calcula pe baza presiunilor parțiale de echilibru a CO<sub>2</sub> și a compoziției apei/219/.

- stabilizarea apei prin adăos de acid, înaintea separării gazelor, nu este recomandată, datorită consumului mare de acid, consumul de acid, fiind determinat în acest caz de realizarea unei presiuni parțiale a CO<sub>2</sub> corespunzătoare celui de echilibru în faza gazoasă. 213/. După separarea fazei gazoase consumul de acid necesar stabilizării apei se reduce/219/;

- destabilizarea apei după separarea gazelor este posibilă pe secțiunile de conducte, unde presiunea statică scade (ventile, aspirația pompelor). Evitarea sau diminuarea depunerilor în pompe poate fi realizată prin mărirea presiunii pe conductele de

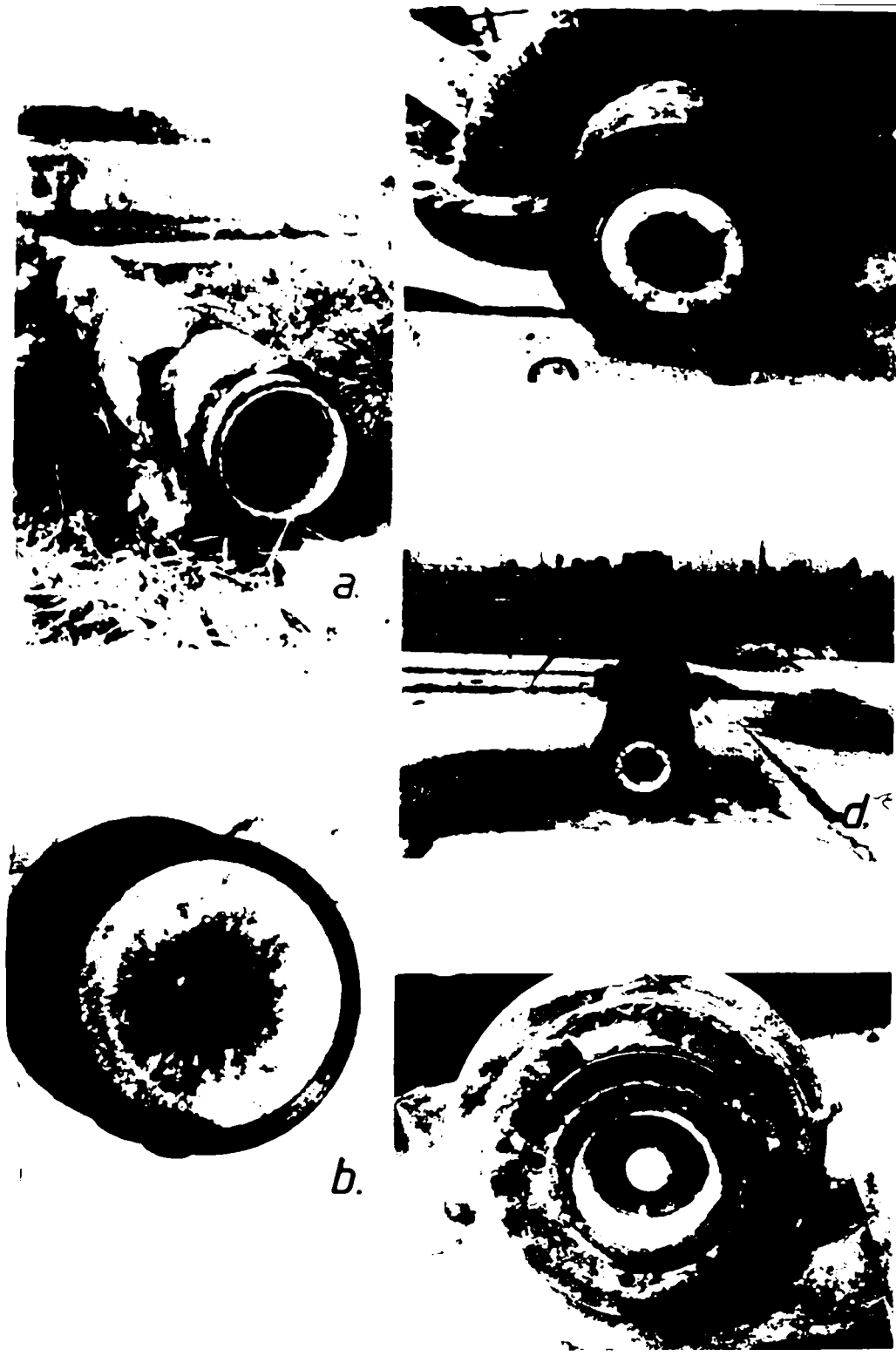
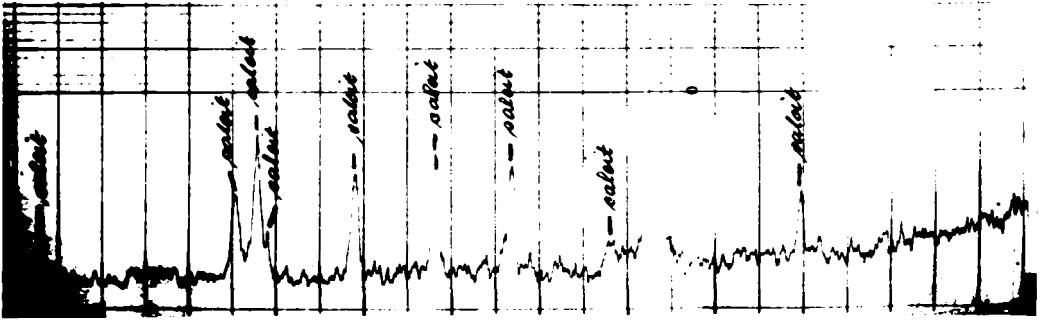
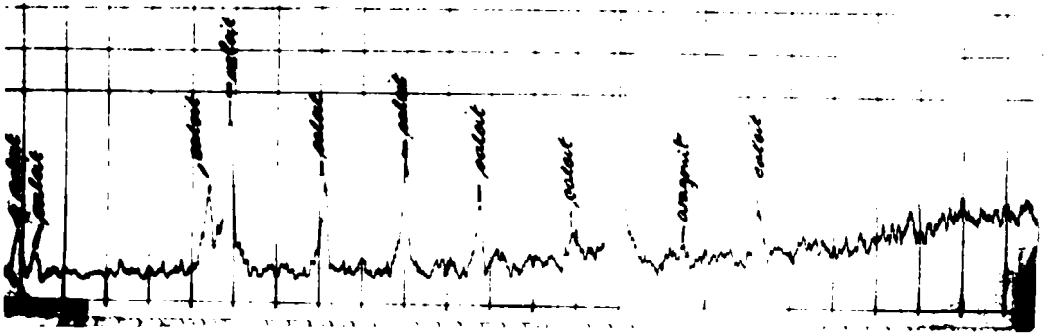


Fig.4.3. CRUSTE DE CARBONAT DE CALCIU FORMAT IN CONDUITE (a,b,c), VENTILE (d) SI POMPE (e).

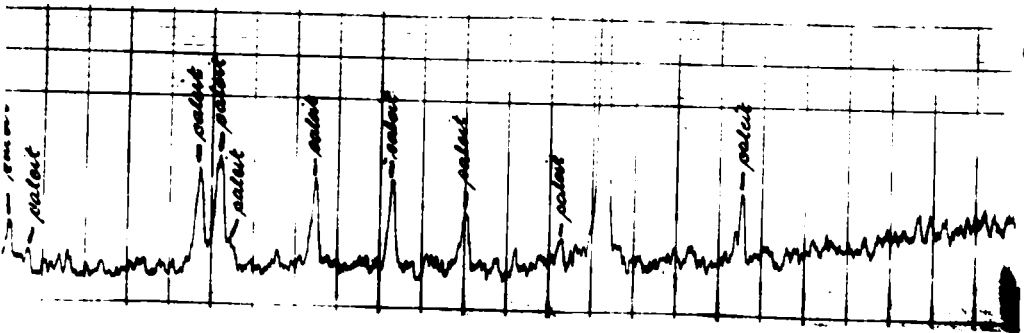
a).



b).



c).



DIFRACTOGRAMELE CRISTELOR FORMATE IN: a) Conduste verticale.  
b) Ventile.  
c) Pompe.

aspirație, respectiv, prin mărirea presiunii în degazor și amplasarea pompelor sub nivelul degazorului.

4.4. Stabilirea caracterului incrustant sau agresiv al apelor hipertermale. Program pentru stabilirea pH-ului și CO<sub>2</sub> de echilibru pentru ape cu salinitate ridicată.

Pentru determinarea caracterului agresiv sau incrustant al apei sînt folosite mai multe metode. cea mai utilizată este metoda propusă de Langelier. Metoda constă în compararea pH-ului apei, cu pH-ul de echilibru, calculat pe baza relațiilor determinate de echilibrul ionic în sistemul CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Deși abordat de mai mulți autori, studiul acestui sistem nu cuprinde cazul apelor cu o mare salinitate, situație des întâlnită în cazul apelor hipertermale/107/,/203/. De aceea ne-am propus să elaborăm o metodă rapidă de determinare a pH-ului de echilibru, în cazul apelor cu salinitate ridicată specifică apelor hipertermale.

La elaborarea metodei s-a ținut seama de următoarele ipoteze simplificatoare: a) conținutul în electroliți slab disociați al apei, este dat de acidul carbonic, ceilalți electroliți slab disociați sînt în concentrații neglijabile; b) la pH-ul considerat, formarea ionilor complecși, hidroxizi oxianionici etc. este neglijabilă; c) mineralizația apei nu depășește limitele de aplicabilitate a formulelor cunoscute (Debye-Hückel-Davies).

În general, o apă cu un conținut mare de H<sub>2</sub>O, Fe<sup>2+</sup>, la pH < 4 sau pH > 10, necesită un sistem de ipoteze diferit.

Pe baza echilibrului din sistemul CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O rezultă următoarele ecuații:

$$K_1 = (\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{HCO}_3^-) / (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \quad (4.1.)$$

$$K_2 = (\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-) \quad (4.2.)$$

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = L \quad (4.3.)$$

În care constantele de echilibru folosite la diferite temperaturi sînt date în capitolul 2.1.

Din relațiile (4.1), (4.2) și (4.3) rezultă:

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = K_2 (\text{HCO}_3^-) (\text{Ca}^{2+}) / L$$

$$(\text{CO}_2)_{\text{ech}} = K_2 (\text{HCO}_3^-)^2 \cdot (\text{Ca}^{2+}) / K_1 L$$

Prin logaritizarea expresiilor și înlocuind activitățile ionilor cu concentrațiile molare, care se determină experimental rezultă:

$$pH_{ech} = pK_2 - pL - \lg f_{HCO_3^-} - \lg f_{Ca^{2+}} - \lg [HCO_3^-] - \lg [Ca^{2+}] \quad (4.4)$$

$$\text{Inlocuind } pK_2 - pL - pL - 2 \lg f_{HCO_3^-} - \lg f_{Ca^{2+}} = B_1$$

$$pK_1 + \lg f_{HCO_3^-} = A_1$$

Din ecuațiile 4.4. și 4.5, rezultă :

$$pH_{ech} = A_1 + B_1 - \lg [HCO_3^-] - \lg [Ca^{2+}] \quad (4.5)$$

Coefficienții de activitate care intervin în mărimile  $A_1$  și  $B_1$  rezultă din relația lui Debye-Hückel pentru  $\mu < 0,1$  /14/.

$$\lg f = A Z^2 \sqrt{\mu} / (1 + a_1 \cdot 3 \sqrt{\mu})$$

și din relația lui Davies pentru  $\mu < 0,1$ ;  $-\lg f = A Z^2 ($

$$(\sqrt{\mu}/(1 - \sqrt{\mu}) - 0,3 \mu$$

Mărimile A și B, care intervin în relație, pentru soluții apoase la diferite temperaturi sînt prezentate în lucrările lui G.G. Manou, Harned și Owen/17/.

$a_1$  depinde de diametrul efectiv al ionului hidratat în soluție,

$$\mu = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)_{\text{m}} - \text{tărie ionică}$$

Cu datele prezentate s-au calculat mărimile  $A_1$  și  $B_1$  la temperaturi cuprinse între 0-100°C și tărie ionice între 0-300.10<sup>-3</sup>, utilizînd un calculator Polix C-256.

Programul de calcul folosit:

- 1 DIMENSIONA PK1(14),PK2(14),PKA(14),A(14),B(14)
- 2 READ (105,100) (PK1(I),I=1,14)
- 3 READ (105,109) (PK2(I),I=1,13)
- 4 READ (105,108) PK2(14)
- 5 108 FORM AT (20,2)
- 6 READ (105,100) (PKA(I),I=1,14)
- 7 100 FORM AT (14F6,2)
- 8 109 FORM AT (13F6,2)
- 9 READ (105,101) (A(I),I=1,14)
- 10 101 FORM AT(14F6,4)
- 11 READ (101,101)(B(I),I=1,14)
12. AMIU = 0,01
- 13 DO 200 J=1,271
- 14 ITEMP = 0
- 15 TO 190 I=1,14
- 16 AMICA = 4,A(I)/(1./SQRT(AMIU))+6,-B(I)



```

17 ALFMC = A(I)/1(./SQRT(ALFIS)+4,5 + B(I))
18 A 1 = PK1 (I) - ALFMC
19 B1= IPR2 (I)-PKA(I)-PK1(I)+2, = ALFMC+ALFCA
20 WRITE (100,51) AMIU,ITE P, A1,B1
21 51 FORMAT(1H1,/1,1X,A10U=',B12,6' TE P=',13,'A1=',B12,6'
    B1=',B12,6
22 1)
23 ITRP = ITRP+5
24. IP (ITE P,51,30) ITRP=ITRIP+5
25 190 CONTINUE
26 200 AMIU=AMIU+0,001
27 POP
28 GOTO

```

Cunoscând tîria ionică a apei, temperatura apei, concentrația ionului  $Ca^{2+}$  și  $HCO_3^-$  se poate determina cu ușurință, folosind valorile tabelate ale lui  $A_1$  și  $B_1$ ,  $pH$ -ul de echilibru,  $CO_2$ -ul de echilibru și implicit caracterul apei.

Pe baza măsurilor  $A_1$  și  $B_1$  s-a construit noua diagramă din fig. 4.5. După metoda cunoscută/44,46/, pentru tîria ionică cuprinsă între 0,01-0,1 și temperaturi între  $10^\circ$  și  $100^\circ C/207^\circ F$ .

În tabelul 4.7. sînt prezentate valorile  $pH_{ech}(C)$  calculate pe baza relației (4.5) și cele determinate din noua diagramă  $pH_{ech}(D)$ .

Tabelul 4.7. Valorile calculate și determinate din noua diagramă pentru  $pH$ -ul de echilibru.

Nr. crt.	$t_{oC}$	$\mu \cdot 10^3$	$Ca^{2+}$ $HCO_3^-$		$pH_{ech}(C)$	$pH_{ech}(D)$	Eroare %
			mval/dm <sup>3</sup>				
1	40	57	0,55	26,7	7,3	7,28	0,3
2	80	57	0,55	26,7	6,7	6,72	0,3
3	40	25	0,24	20,6	7,6	7,63	0,4
4	80	25	0,24	20,6	7,1	7,09	0,14
5	60	35	0,36	33,6	7,1	7,05	0,7

Din datele tabelului rezultă că eroarea relativă a noua diagramă nu depășește 1%.

Determinarea  $pH$ -ului apei hipertermale pe teren este relativ dificilă, de aceea și a parametrilor necesari calculați  $pH$ -ului de echilibru. Din aceste motive se pune problema efectuării analizelor într-un laborator ceea ce duce la modificări ale caracteristicilor apei. Aceste modificări pot fi:

- scăderea temperaturii;
- scăderea alcalinității "m" și a ionului de calciu  $Ca^{2+}$  în urma precipitării  $CaCO_3$ .

- scăderea acidității datorită desorbției  $\text{CO}_2$

Evident, ultimele două cauze conduc la erori în determinarea pH-ului, de aceea se impun anumite precauții, pentru a evita aceste efecte nedorite, cum ar fi:

- răcirca rapidă a probelor prelevate, când pericolul precipitării  $\text{CaCO}_3$  scade;
- transportul probelor în recipiente etanșe.

Dacă prin aceste precauții precipitarea  $\text{CaCO}_3$  și desorbția  $\text{CO}_2$  sînt evitate, pentru determinarea pH-ului apei la temperatura apei din sondă, din măsurătorile de pH la temperatura camerei s-a propus metoda de mai jos :

În laborator se determină temperatura probelor și pH-ului la această temperatură. Pe baza relației 4.1. rezultă :

$$\text{pH}(t_1) = A(t_1) + [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_2]_e$$

Cum concentrația bicarbonatului și dioxidului de carbon liber nu variază cu temperatura/13/, pH-ul, la temperatura  $t_2$ , este dat de:

$$\text{pH}(t_2) = A_1(t_2) + [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_2]_1$$

Din cele două relații rezultă :

$$\text{pH}(t_2) - \text{pH}(t_1) = A_1(t_2) - A_1(t_1)$$

de unde:

$$\text{pH}(t_2) = \text{pH}(t_1) + A_1(t_2) - A_1(t_1) \quad (4.6.)$$

Trebuie menționat că determinarea pH-ului de echilibru (stabilitate) cu relația (4.5) presupune cunoașterea concentrației ionului bicarbonat. Practic se determină alcalinitatea "m" definită de relația:

$$m = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Pentru  $6,5 < \text{pH} < 9,5$  se poate considera cu suficientă aproximație  $m = [\text{HCO}_3^-]$ .

Pentru  $\text{pH} < 6,5$ , pH-ul de echilibru rezultă din ecuația:

$$\text{pH}_e = A_1 + B_1 - \lg([\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+]_e) - \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (4.7.)$$

care poate fi rezolvată prin aproximații succesive.

Valorile pH-ului de echilibru determinate cu relația (4.5) pentru un număr de 20 de sonde sînt prezentate în tabelul 4.7.

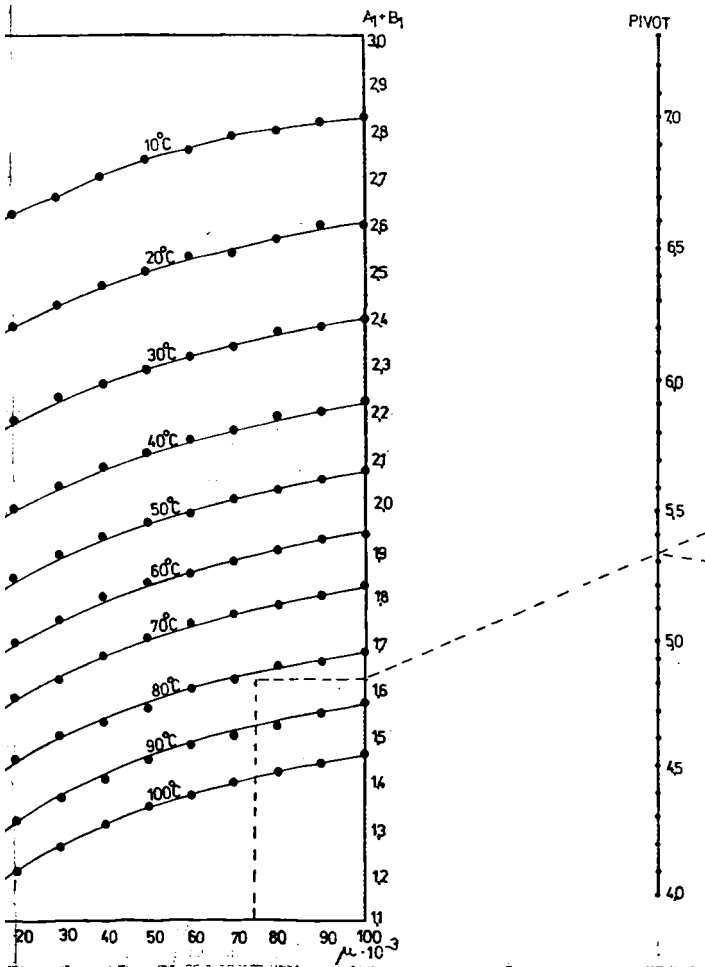
Metoda Langelier, după cum s-a arătat, presupune determinarea pH-ului apei, pe teren, fiind foarte dificil de realizat, sau în laborator dacă colectarea și transportul probelor prelevate se face astfel încît apa să nu precipite  $\text{CaCO}_3$  sau să piardă  $\text{CO}_2$ .

Taboulul 4.7. Valurile p<sub>H</sub>-ului și CO<sub>2</sub> de echilibru.

Nr. Sonda ort.	Căria ionică $\mu \cdot 10^{-3}$	Ca <sup>2+</sup> mval/cm <sup>3</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mval/cm <sup>3</sup>	p <sub>H</sub> ech.					
				CO <sub>2</sub> ec. (mg/l)			CO <sub>2</sub> ec. (mg/l)		
				40°	60°	80°	40°	60°	80°
1 4633	57	0,55	25,7	7,3	7,1	6,7	104,0	102,0	360

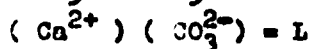
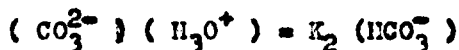
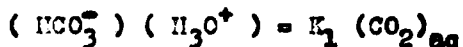
Fig.5 NOMOGRAMA PENTRU DETERMINAREA p<sub>H</sub>

Exp.  $\mu = 75 \cdot 10^{-3}$ , Ca = 0,4 mval/dm<sup>3</sup>, m = 22 mval/dm<sup>3</sup>, t = 80



În tabelul 4.7. rezultă, în marea majoritate a cazurilor, un  $\mu$  conținut ridicat în  $\bar{C}$  al apelor, respectiv un efect puternic de tamponare al acestuia. În urma, la o variație mică a p<sub>H</sub>-ului rezultă o variație mare a CO<sub>2</sub> liber, făcând de la această observație, o-a

propus folosirea  $CO_2$  de echilibru, la stabilirea caracterului incrustant sau agresiv al apelor hipertormale, elaborându-se<sup>o</sup> nomogramă de calcul a  $CO_2$  de echilibru. La baza întocmirii nomogramei au stat datele și ipotezele termodinamice prezentate/216/. Din relațiile:



Înlocuind activitățile ionilor cu concentrațiile molare rezultă:

$$- \lg [CO_2]_{ech} = pK_2 - pL - pK_1 - 2 \lg [HCO_3^-] - \lg [Ca^{2+}] - 1,5 f_{Ca^{2+}} - 2 \lg f_{HCO_3^-}$$

în care înlocuind :

$$B_1 = pK_2 - pL - pK_1 - 2 \lg f_{HCO_3^-} - \lg f_{Ca^{2+}}$$

rezultă :

$$- \lg [CO_2]_{ech} = B_1 - 2 \lg [HCO_3^-] - \lg [Ca^{2+}] \quad (4.8)$$

valorile mărimii  $B_1$  au fost calculate pentru țării ionice cuprinse între  $0-300 \cdot 10^{-3}$  și temperaturi între 0 și  $100^\circ C$ , pe baza datelor termodinamice/17/.

Pe baza valorilor obținute s-a elaborat nomograma prezentată în fig.4.6, folosind indicațiile din literatură /44,46/.

Comparând valorile concentrației  $CO_2$ , determinate pe teren sau în laborator (cu precauțiile menționate), cu concentrația de echilibru se poate stabili caracterul agresiv sau incrustant al apei. De asemenea, se poate stabili surplusul sau deficitul de  $CO_2$  față de starea de echilibru. Considerăm că acest mod de stabilire a caracterului apei este mai operativ, decât cel propus de Langelier și mai precis, în cazul apelor cu un conținut mare de bicarbonați.

#### 4.5. Stabilirea capacității și potențialului de depunere a $CaCO_3$ din apele hipertormale.

Prin compararea  $pH$ -ului de echilibru, a  $CO_2$  de echilibru determinate prin metodele propuse de Langelier, respectiv Tilmanns, sau a indicelui de saturație Ryman, calculat tot pe baza  $pH$ -ului de echilibru, se poate determina caracterul incrustant sau agresiv al apei. Metodele menționate nu permit în schimb observații de natură cantitativă. Determinările experimentale ale capacității de incrustare reclamă metode specifice condițiilor din instalațiile industriale mai greu de realizat în laborator.

Cercetările noastre au urmărit elaborarea unei metode de caracterizare cantitativă a capacității de incrustare. Deși metoda nu

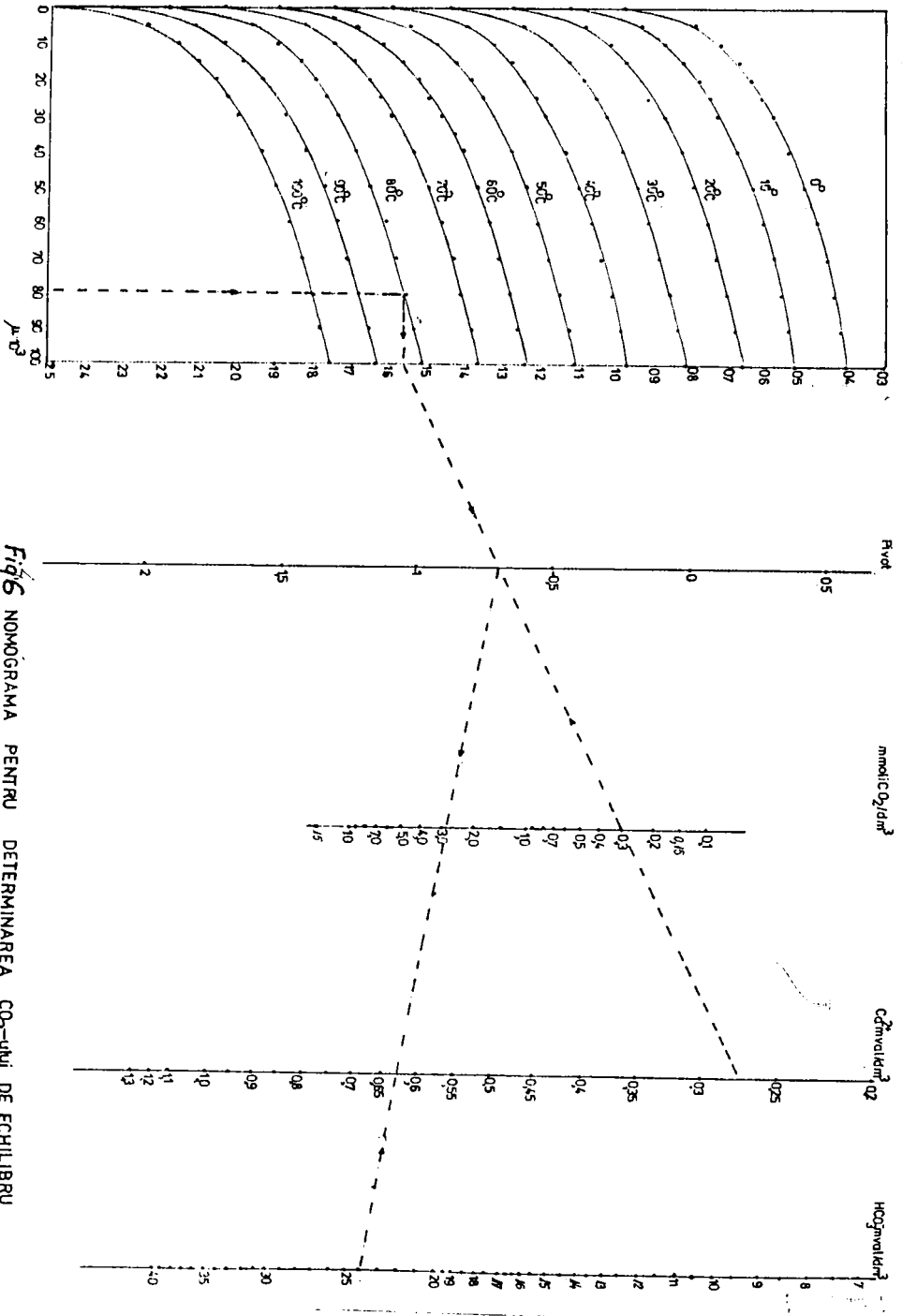


Fig.6 NOMOGRAMA PENTRU DETERMINAREA CO<sub>2</sub>-ULUI DE ECHILIBRU

EXPL:

- $p = 80 \cdot 10^3$
- $C_2 = 0.27 \text{ mol/dm}^3$
- $HCO_3^- = 24 \text{ mol/dm}^3$
- $CO_2 = 29 \text{ mol/dm}^3$

ține seama de considerente cinetice, privind formarea crustelor, permite totuși, caracterizarea apelor, din punct de vedere al capacității de încrustare. Metoda propusă constă în determinarea cantității de  $\text{CaCO}_3$  posibilă a se depune, pînă la atingerea echilibrului, în funcție de unul din următorii parametri: pH-ul apei,  $\text{CO}_2$  liber, presiuni parțiale a  $\text{CO}_2$  din gazele ce însoțesc apele hipertermale, cunoscîndu-se tîria ionică a apei, concentrația ionului bicarbonat și a ionului de calciu. Calculul concentrației ionului de calciu de echilibru  $\text{Ca}^{2+}_{\text{ech}}$ , rezultă din ecuațiile constantelor de echilibru din sistemul  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , ținîndu-se seama de ipotezele și datele termodinamice prezentate în cap.4.4.

$$(\text{Ca}^{2+})_{\text{ech}} = (\text{CO}_2) \cdot K_1 \cdot L/K_2 (\text{HCO}_3^-)^2 \quad \text{respectiv}$$

$$(\text{Ca}^{2+})_{\text{ech}} = (\text{H}_3\text{O}^+)L/K_2 (\text{HCO}_3^-)$$

Prin logaritmare și înlocuind activitățile ionilor cu concentrațiile molare rezultă :

$$\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ech}} = \text{p}K_2 - \text{p}L - \text{p}K_1 - 2 \lg[\text{HCO}_3^-] - 2 \lg f_{\text{HCO}_3^-} + \lg[\text{CO}_2] - \lg f_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ech}} = \text{p}K_2 - \text{p}L - \lg[\text{HCO}_3^-] - \lg f_{\text{HCO}_3^-} - \lg f_{\text{Ca}^{2+}} - \text{pH}$$

în care înlocuind :  $\text{p}K_2 - \text{p}L - \text{p}K_1 - 2 \lg f_{\text{HCO}_3^-} - \lg f_{\text{Ca}^{2+}} = B_1$

și  $\text{p}K_1 + \lg f_{\text{HCO}_3^-} = A_1$  - rezultă :

$$\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ech}} = A_1 + B_1 - \lg[\text{HCO}_3^-] - \text{pH} \quad (4.9)$$

$$\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ech}} = B_1 - 2 \lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{CO}_2] \quad (4.10)$$

Mărimile  $A_1$  și  $B_1$  au fost calculate pentru tîrii ionice cuprinse între 0 și 0,3 și temperaturi între 0 și  $100^\circ\text{C}$  (Cap.4.4.). Măsurarea exactă a pH-ului, sau  $\text{CO}_2$  liber nu poate fi realizată, decît dacă se dispune de condiții corespunzătoare. De aceea, se propune determinarea  $\text{Ca}^{2+}_{\text{ech}}$  prin stabilirea concentrației  $\text{CO}_2$  din gazele ce însoțesc apa geotermală. Pe lîngă posibilitatea determinării în laborator a conținutului de  $\text{CO}_2$ , metoda permite evaluarea cantității de  $\text{CaCO}_3$ , ce se poate depune la orice adîncime. Înlocuind în relația (4.10) concentrația  $\text{CO}_2$  liber prin relația:

$$\text{CO}_2 \text{ liber} = 1000 \text{ pCO}_2 / 18 \text{ H} \quad \text{în care}$$

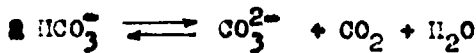
$\text{pCO}_2$  - presiunea parțială a  $\text{CO}_2$  din gaze(at); H - constanta lui Henry (at) dată de relația:  $\text{H} = 10143,73 - 99,51\text{T} + 0,238\text{T}^2$  (at)/219/ rezultă:

$$\lg [Ca^{2+}]_{ech} = D_1 - \lg H + \lg 1000/18 - 2 \lg [HCO_3^-] + \lg P_{CO_2}$$

in care, inlocuind pe  $D_1 = D_1 - \lg H + \lg 1000/18$  rezultă:

$$\lg [Ca^{2+}]_{ech} = D_1 - 2 \lg [HCO_3^-] + \lg P_{CO_2} \quad (4.11)$$

Valoarea  $D_1$  a fost calculată pentru tîriri ionice cuprinse între 0-0,1 și temperaturi între 0 și 30°C. Pe baza valorilor calculate s-a elaborat nomenclura din fig.4.7., care permite determinarea expeditivă a concentrației ionului de calciu la echilibru  $Ca^{2+}_{ech}$ . Cantitatea de carbonat de calciu, potențial depusă rezultă din  $\Delta[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{ech}$  (capacitatea de depunere). Valoarea astfel calculată este valabilă pentru ape în contact cu faza gazoasă, cînd concentrația calciului la echilibru este sensibil egală cu concentrația calciului de echilibru. După separarea fazei gazoase, datorită reacției globale, care însoțește precipitarea carbonatului de calciu:



conținutul în dioxid de carbonă se modifică și ca urmare și concentrația ionului de calciu la echilibru. În acest caz, concentrația ionului de calciu la echilibru  $[Ca^{2+}]_{ech}$  rezultă din relația:

$$\lg [Ca^{2+}]_{ech} = D_1 - 2 \lg [HCO_3^-] - 2 \Delta [Ca^{2+}]_1 + \lg (1000 P_{CO_2} / 18 H + \Delta [Ca^{2+}]_1)$$

și această relație/concentrația ionului de calciu prin aproximații succesive

Porînd de la expresia variației entalpiei libere  $\Delta G$  la trecerea soluțiilor suprasaturate în soluții saturate dată de expresia:

$$\Delta G = - RT/2 \ln \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{L} \quad (51)$$

am definit potențialul de depunere a apei prin relația:

$$P.D. = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) - L}{L} = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{(Ca^{2+})_{ech}^{*}(CO_3^{2-})_{ech}^{*}} - 1$$

În cazurile caracterizate, printr-un conținut mare de bicarbonat și în contact cu gazele desorbite  $(CO_3^{2-}) = (CO_3^{2-})_{ech}^{*}$  și ținînd seama că  $[Ca^{2+}]_{ech} = (Ca^{2+})_{ech}^{*}$  rezultă că :

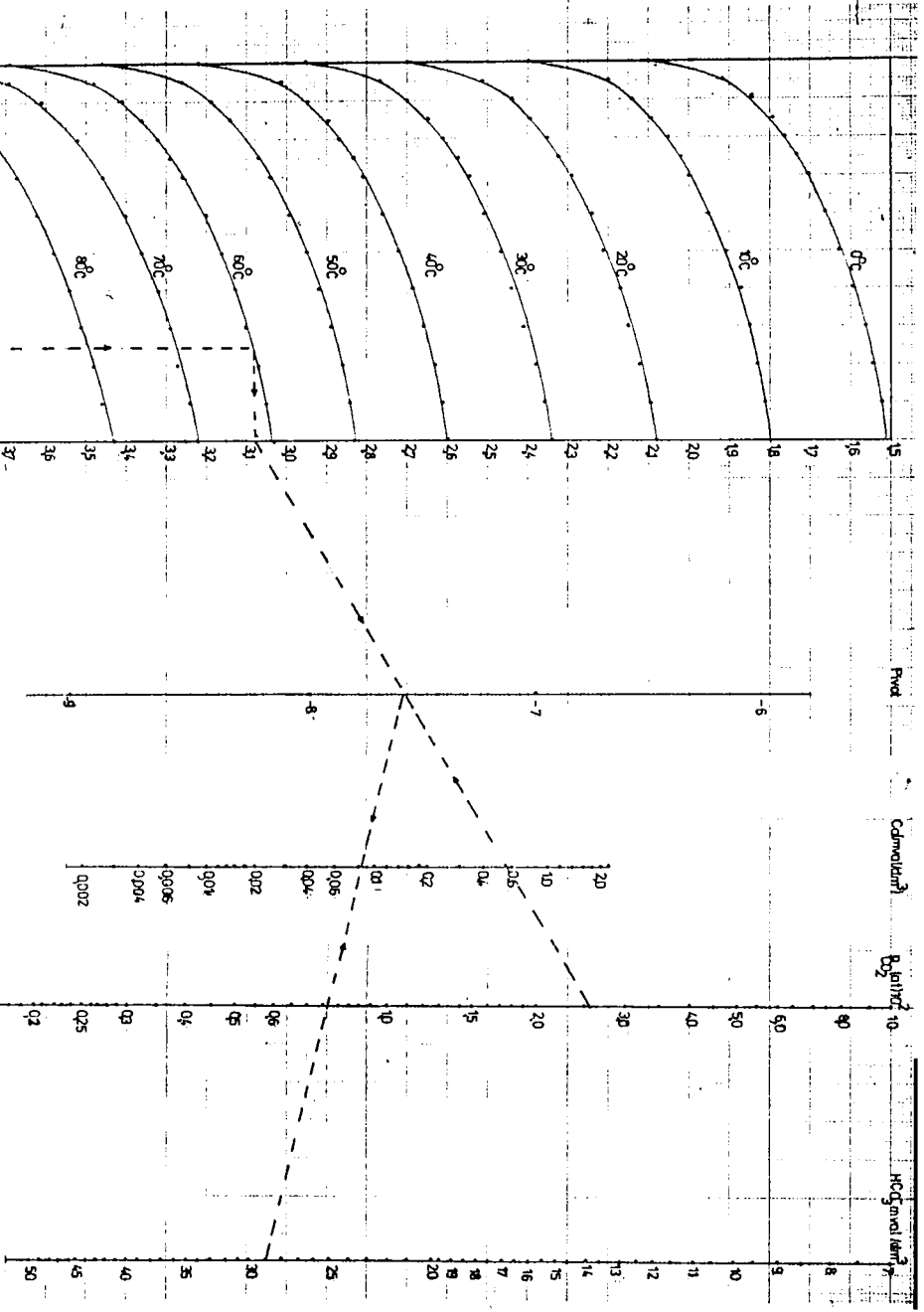


Fig. 7. NONGRAMA PENTRU DETERMINAREA  $Cd^{2+}$  ION

Exp

$C_0 = 0,25$      $C_0 = 0,08 \text{ mg/L}$   
 $A = 0,05$      $A_0 = 1,25 \cdot 10^{-3} - 0,7 \text{ mg/L}$   
 $p = 0,0064$      $R_0 = \frac{1}{100} \text{ mg}$   
 $HCO_3 = 23,0$



$$PP = \frac{[Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{ech}}{[Ca^{2+}]_{ech}} \quad (4.12)$$

Obs. s-a notat cu ( )<sub>ech</sub> - activitatea de echilibru a ionului

( )<sup>x</sup><sub>ech</sub> - activitatea la echilibru a ionului.

În tabelul 4.9. sânt prezentate rezultatele privind capacitatea și potențialul (P.P) de încrustare a unor ape hipotermale din S-V țării (p<sub>total</sub> = 2 ata).

Tabelul 4.9. Potențialul de depunere (PP) a apei provenite de la unele sonde din SV țării.

Donda t	°C	Ca <sup>2+</sup> mgal/dm <sup>3</sup>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> at.10 <sup>2</sup>	p.10 <sup>3</sup>	Ca <sup>2+</sup> ech	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mgal/dm <sup>3</sup>	ΔCa <sup>2+</sup>	P.P.
4608	80	0,55	2,38	44	0,017	38	0,533	31,3
4633	80	0,55	2,76	47	0,03	26,7	0,52	17,3
4636	80	0,82	2,88	52	0,05	20	0,77	15,4
4607	80	0,38	6,76	47	0,08	22,8	0,3	3,75
4632	80	0,55	2,22	47	0,028	24,1	0,52	18,5
4645	80	0,4	1,66	35	0,009	33,6	0,39	43,3
1654	60	0,2	1,94	23,7	0,05	21,68	0,15	3,0
1675	60	0,12	0,97	25	0,025	23,12	0,095	3,0

Din tabel reiese o mică capacitate de încrustare ΔCa<sup>2+</sup>, datorată în primul rând conținutului scăzut al apei în ioni de calciu, dar un foarte mare potențial de depunere. Potențialul de depunere variază în funcție de concentrația calciului la echilibru, parametru determinat atât de caracteristicile apei, cât și de condițiile de exploatare. În funcție de acest parametru apele debitate de sondele prezentate în tabelul 4.9. se pot clasifica în două grupe: ape cu un potențial de depunere scăzut PP < 5 (4607, 1654, 1675) și ape cu un potențial ridicat PP > 15 (4608, 4633, 4636, 4632, 4645). Din practica exploatareii apelor hipotermale în ultimii opt ani nu s-a constatat formarea depunerilor la sondele caracterizate printr-un potențial de depunere mai mic de 5, pe cînd sondele cu potențial mare au fost afectate de depuneri. Această comportare se justifică și prin aceea că, nucleerea spontană a carbonatului de calciu nu are loc la suprasaturări scăzute/56,232/, constatare confirmată și în studiile noastre cinetice /218/.

În tabelul 4.9 rezultă de asemenea, că apele cu capacități de depunere apropiate prezintă potențiale foarte diferite.

Pe baza acestor observații s-a propus pentru caracterizarea

apei, mărimea definită de noi - potențial de depunere.

Potențialul de depunere a  $\text{CaCO}_3$  poate fi determinat de aceea, și cu ajutorul relațiilor (4.9) și (4.10), folosind pentru calculul mărinii  $A_1 + D_1$  respectiv  $B_1$ , monogramele din fig. 4.5. și fig. 4.6.

#### 4.6. Stabilizarea apelor hipertermale prin degazare sub presiune și adăos de acid.

Din studiul mecanismului de destabilizare a apelor hipertermale prezentat în cap. 4.3./§14/ rezultă că, depunerea carbonatului de calciu pe conductele de transport a apelor hipertermale se datorește desorbției  $\text{CO}_2$  din apă, ca urmare a scăderii presiunii, odată cu ridicarea apei la suprafață. Din concluziile privind mecanismul destabilizării apelor hipertermale rezultă că provenirea depunerilor se poate realiza și prin următoarele metode: 1. Degazarea sub presiune. 2. Adăos de acid.

Dacă prima metodă este specifică apelor hipertermale, a doua metodă este întâlnită curent în tehnologia apei industriale. La aplicarea acestei metode, în cazul apelor hipertermale este necesar să se țină seama de condițiile specifice de exploatare a acestor ape.

Stabilirea relației de calcul a presiunii de degazare și a dozei de acid o-a făcut, ținând seama de ipotezele și de datele termodinamice, prezentate în cap. 4.4/17/. Din expresia constantelor de echilibru a sistemului  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  rezultă :

$$(\text{CO}_2)_{\text{ech}} = K_2 (\text{HCO}_3^-)^2 (\text{Ca}^{2+}) / K_1 \cdot L$$

în care înlocuind activitățile ionilor, cu concentrațiile molare și prin logaritmare, rezultă:

$$\begin{aligned} - \lg [\text{CO}_2]_{\text{ech}} &= pK_2 - pL - pK_1 - 2 \lg f_{\text{HCO}_3^-} - \lg f_{\text{Ca}^{2+}} - \lg [\text{Ca}^{2+}] - \\ &- 2 \lg [\text{HCO}_3^-] \end{aligned}$$

Dacă înlocuim  $[\text{CO}_2]_{\text{ech}}$  cu expresia  $[\text{CO}_2]_{\text{ech}} = 1000 p_{\text{CO}_2} / 18 H$  în care  $H$  = constanta lui Henry, fiind egală cu :  $H = 10143,7 - 99,5T + 0,238 T^2$  (at);  $p_{\text{CO}_2}$  = presiunea parțială a  $\text{CO}_2$  la echilibru.

Înlocuind  $pK_2 - pL - pK_1 - 2 \lg f_{\text{HCO}_3^-} - \lg f_{\text{Ca}^{2+}} - \lg H + \lg 1000/18 = D_1$  rezultă :

$$- \lg p_{\text{CO}_2} = D_1 - 2 \lg [\text{HCO}_3^-] - \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (4.13)$$

Pe baza relației și a caracteristicilor apelor hipertermale s-a întocmit nomograma prezentată în fig.4.8., care permite calculul presiunii parțiale a  $CO_2$  la echilibru, pentru ape cu ținut ionic cuprinse între 0 și 0,1 și temperaturi între 0 și  $80^\circ$ . Cunosbind  $p_{CO_2}$  la echilibru și compoziția gazelor, rezultă presiunea de degazare ( $P_D$ ):  $P_D = 100 p_{CO_2} / C_{CO_2}$

În instalațiile de exploatare a apei hipertermale se disting două circuite ale apei. Primul circuit situat în partea superioară a forajului, pînă la separatorul de gaze, caracterizat printr-un contact intim între faza gazoasă și apă. Al doilea circuit, este situat după separatorul de gaze și se caracterizează prin absența fazei gazoase. Datorită caracteristicilor flocului circuit, stabilirea dozei de acid necesară stabilizării apei presupune condiții diferite/219/. Astfel, în primul circuit, prin adăos de acid,  $CO_2$  eliberat se descarbă trecînd în faza gazoasă. Cantitatea de acid se determină în funcție de presiunea parțială a  $CO_2$ , care asigură concentrația de echilibru a  $CO_2$  din apă. Cu nomograma din fig.4.8. pe baza caracteristicilor apei, se determină presiunea de echilibru a  $CO_2$ . Pentru concentrația molară de echilibru a  $CO_2$  din gaze ( $C_{ech}$ ), rezultă din relația :

$$[CO_2]_{ech} = 100 p_{ech} / p \quad C_{ech} = 100 p_{ech} / p$$

în care:  $p$  - presiunea sistemului;  $C_{ech}$  - concentrația  $CO_2$  din gaze la echilibru în %;  $C$  - concentrația  $CO_2$  din gaze %;  $V$  - volumul de gaze umede ce însoțesc 1  $m^3$  de apă,  $m^3/m^3$

Cunosbind concentrația  $CO_2$  din gaze ( $C$ ) și volumul de gaze "umed" ( $V$ ) în  $m^3/m^3$ , ce însoțesc 1  $m^3$  apă, rezultă doza de acid ( $X$ ) din relația:

$$(C_{ech} - C) \cdot V / 2,24 = X_1 \quad ; \quad X_1 (\text{mval/dm}^3).$$

Valoarea astfel găsită este mai mare decît doza necesară, deoarece în urma adăosului de acid, o parte din bicarbonați se descompun. Pentru a determina doza corectă, calculul se repetă, folcind la determinarea  $p_{CO_2, ech}$  o concentrație a  $HCO_3^-$  în apă diminuată cu  $X_1$ , pînă cînd dozele de acid, după două determinări cunoscute, sînt apropiate.

După separarea gazelor, doza de acid se determină astfel încît să conducă la creșterea  $CO_2$  liber din apă, pînă la valoarea de echilibru. Pe baza caracteristicilor apei din nomograma 4.6. se determină concentrația  $CO_2$  de echilibru  $[CO_2]_{ech}$ . Cunosbind concentra-

ția CO<sub>2</sub> liber, doza de acid Y rezultă din relația:

$$Y_1 = [\text{CO}_2]_{\text{ech}} - [\text{CO}_2]_{\text{liber}} \quad (\text{mval/dm}^3)$$

Relația este valabilă la pH < 8,2, la un pH mai ridicat, doza crește corepunător cu concentrația carbonaților prezenți.

Ca și în cazul precedent, valoarea exactă a dozei de acid se determină prin aproximații succesive.

**Tabelul 4.10.** Doza de acid și presiunea de degazare P<sub>d</sub> în condițiile în care: P=2 ata, V=4 m<sup>3</sup>N/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, t=80°C

Sonda	μ	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	C	C <sub>ech</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> ech	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P <sub>d</sub>
		mval/dm <sup>3</sup>		g volum		mval/dm <sup>3</sup>				ata
4633	44	26,7	0,55	1,38	9,12	1,24	2,2	13,8	7,0	13,2
4632	47	24,1	0,55	1,11	7,97	1,04	7,32	11,9	6,28	14,3
4607	47	22,8	0,38	3,38	7,78	1,96	4,52	7,88	2,56	4,6
4645	35	33,6	0,36	0,83	10,42	0,7	8,75	17,1	8,05	25

Doza de acid X<sub>1</sub> reprezintă cantitatea de acid necesară asigurării presiunii de echilibru a CO<sub>2</sub> în gaze. La aceasta se adaugă Y<sub>1</sub> doza necesară asigurării concentrației de echilibru din apa hipertermală. Ca urmare, doza de acid (Z) necesară stabilizării apei hipertermale în conductele în care este în contact cu gazele va fi:

$$Z = X + Y$$

Valorile din tabelul 4.10 pentru dozele X și Y au fost calculate pentru valorile inițiale ale concentrației bicarbonaților din apă. Prin aproximații succesive se poate determina doza exactă. Astfel, pentru sonda 4633 din tabelul 4.10 rezultă Y<sub>1</sub>=7 mval/dm<sup>3</sup>, prin aproximații succesive se obține Y<sub>2</sub>=5,5 mval/dm<sup>3</sup> și Y<sub>3</sub>=5,6 mval/dm<sup>3</sup>.

Din datele tabelului 4.10 rezultă că dozele de acid pentru stabilizarea apei, în contact cu faza gazoasă, sînt foarte mari pentru sondole cu capacitate mare de depunere. Dozele se reduc ansibil după separarea gazelor.

Valorile pentru presiunea de degazare, necesară stabilizării apei hipertermale, diferă mult de la o sondă la alta (tab. 4.10). Din tabel rezultă de asemenea, valori ridicate ale presiunii de degazare, valori determinate în primul rînd de concentrațiile cîștute a CO<sub>2</sub> în gaze. Măritarea presiunii de degazare reduce înouă potențialul de depunere a carbonatului de calciu (tabel 4.9). De asemenea, se micșorează doza de acid necesară stabilizării apei, atît în contact cu gazele ce încoțesc apa, cît și după separarea gazelor.

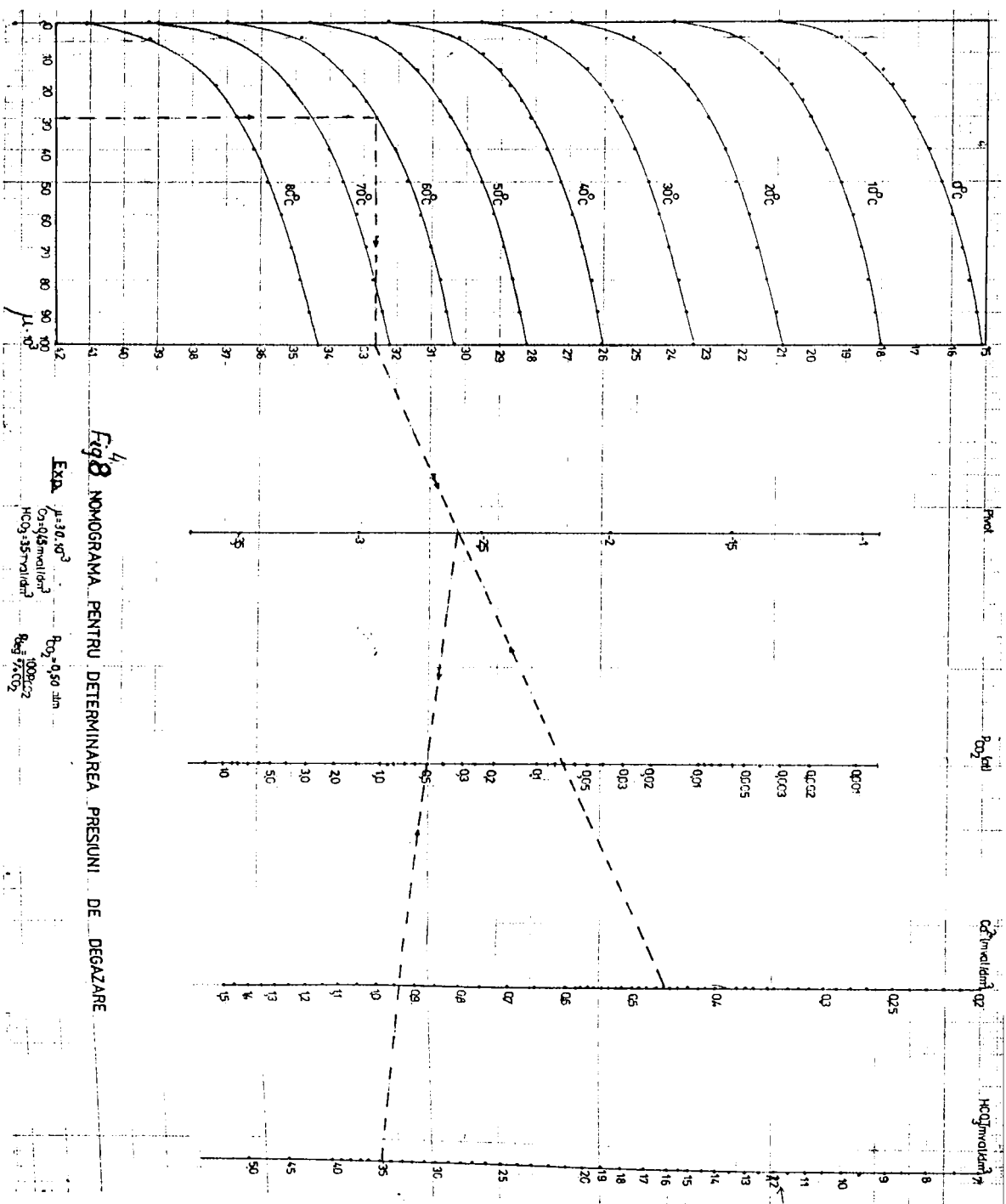


Fig. 8 MONOGRAMA PENTRU DETERMINAREA PRESIUNI DE DEGAZARE

Exa  $\mu = 3.0 \cdot 10^3$   $P_{02} = 0.50 \text{ atm}$   
 $C_0 = 0.6 \text{ mol/dm}^3$   $P_{01} = 100 \text{ mmHg}$   
 $HCO_3 = 35 \text{ mol/dm}^3$   $R_{02} = 1/2 \text{ CO}_2$

#### 4.7. Cinetica precipitării carbonatului de calciu în condițiile de exploatare a apelor hipertermale.

Formarea crustelor de  $\text{CaCO}_3$  este determinată, atât de deplasarea echilibrelor din sistemul  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , cât și de cinetica formării crustelor de carbonat de calciu. Formarea crustelor poate fi prevenită, fie acționând asupra echilibrelor din sistem, fie asupra cineticii precipitării carbonatului de calciu.

Cunoașterea cineticii precipitării carbonatului de calciu, în condițiile specifice apei hipertermale, are o mare importanță în stabilirea mecanismului formării crustelor și a metodelor de prevenire a lor.

Atât cinetica precipitării omogene, cât și cinetica precipitării heterogene a fost studiată de numeroși autori, care au stabilit un număr mare de relații cinetice empirice, semiempirice, sau bazate pe mecanismul formării cristalelor de carbonat de calciu/132/. Majoritatea relațiilor au fost stabilite pentru creșterea cristalelor, respectiv în condițiile înmământării mediului de reacție cu cristale de carbonat de calciu, condiții mai apropiate de condițiile reale ale formării crustelor de carbonat/88,89,100-120,130-134/.

Dintre relațiile cinetice stabilite, relațiile propuse de Roddy/106/, Reddy și Mancellas/100/, Pa. Ios-Jones/132/, Nicolson/222/, House/132/, descriu mai bine rezultatele experimentale obținute la precipitarea carbonatului de calciu. Reși acești autori au studiat cinetica precipitării carbonatului de calciu, prin adaosul cristalelor de carbonat de calciu la o soluție suprasaturată de carbonat de calciu, obținută prin amestecul unei soluții de clorură de calciu cu bicarbonat de sodiu sau carbonat-bicarbonat de sodiu, la temperaturi cuprinse între 20-40°C și la concentrații ale ionului de calciu între 0,25-3,29 mmol/dm<sup>3</sup>.

În vederea stabilirii unei relații de calcul a dozei de inhibitor, în funcție de caracteristicile apei/209/ și condițiile de exploatare, ne-am propus să stabilim ecuația cinetică, care corespunde mai bine precipitării carbonatului de calciu în condițiile de exploatare a apelor hipertermale.

Cinetica precipitării carbonatului de calciu, în anumite condiții date, presupune pe tot timpul precipitării:

- măsurarea pH-ului;
- măsurarea conductibilității;
- determinarea concentrației ionului de calciu.

Datorită caracteristicilor apelor hipertermale din țării:

conținut mare de bicarbonați, concentrații scăzute ale ionului de calciu (tabel 4.1.), variația pH-ului la precipitarea carbonatului de calciu este foarte mică, de ordinul zecimilor de unități, condiție în care măsurarea variației de pH este afectată de eroari relative foarte mari.

Apele hipertermale sînt caracterizate de valori ale conductibilității electrice de ordinul mS-lor, iar variația conductibilității la precipitarea carbonatului de calciu de ordinul  $\mu$ S-lor. În aceste condiții variația conductibilității nu poate fi măsurată.

Din cele arătate rezultă că, cinetica formării carbonatului de calciu din apele hipertermale, poate fi studiată numai prin măsura concentrației ionului de calciu.

De asemenea, pentru studiul precipitării endogene (în absența germeilor de cristalizare) s-a folosit măsurarea turbidității.

Aplicarea unor metode eficiente de prevenire a depunerilor de carbonat de calciu, presupune folosirea unor metode experimentale, care să reproducă cât mai fidel condițiile din instalațiile de exploatare a apei hipertermale. Pornind de la mecanismul destabilizării apei hipertermale, pentru studiul formării crustelor de carbonat de calciu s-a folosit instalația din fig. 4.9. Instalația permite realizarea temperaturilor și a unor grade de supraîncălzire a carbonatului de calciu, pentru întreg traseul apei hipertermale. Temperatura apei din vasul de reacție (9) se menține constantă cu ajutorul termostatului (8). Presiunea parțială dorită a dioxidului de carbon, în faza gazoasă se realizează prin modificarea compoziției amestecului dioxid de carbon-aer, care se barbotează printr-o placă poroasă ( $G_1$ ) în proba de studiu din vasul de reacție (9). Debitul de aer și dioxid de carbon se măsoară cu rotametrul (5) și respectiv cu rezistența pneumatică (4). Amestecul aer-dioxid de carbon se preîncălzește în (6) și este umectat în vasul de umectare (7). Vaporii de apă antrenati de gaz sînt condensați în (12), iar apa condensată reintră în vasul (9). Soluția de carbonat de sodiu de concentrație dorită s-a introdus în vasul termostatat (9), care are un volum de  $2,5 \text{ dm}^3$  și este prevăzut cu un agitator magnetic (10). Prin barbotarea amestecului aer-dioxid de carbon s-a realizat transformarea carbonatului de sodiu în bicarbonat de sodiu, gradul de transformare al carbonatului în bicarbonat fiind determinat de raportul aer/ $\text{CO}_2$ . După atingerea temperaturii dorite și a echilibrului dintre faza gazoasă și soluție, care s-a urmărit prin măsurarea pH-ului, s-a procedat diferit în funcție de scopul

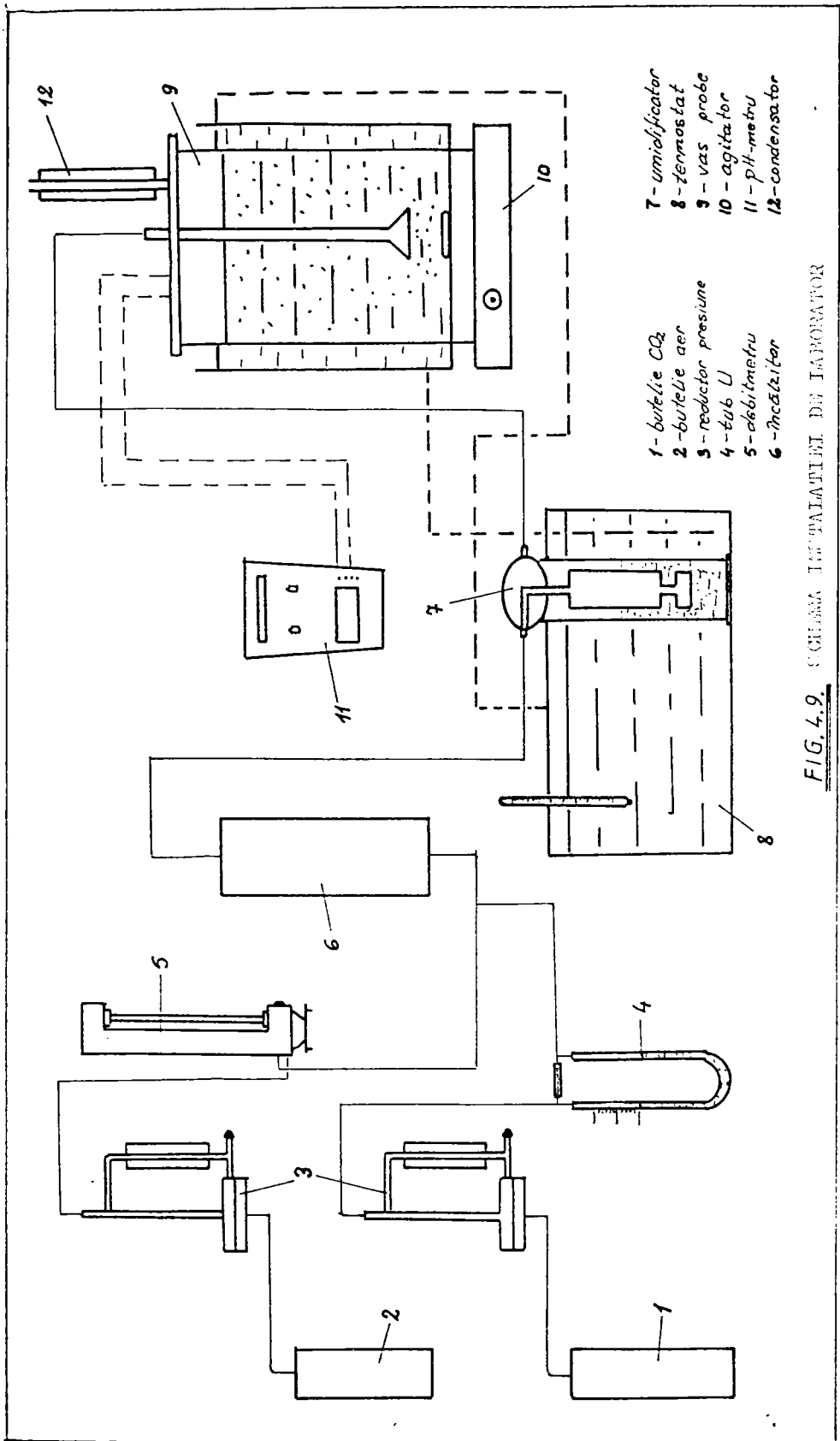


FIG. 4.9. SCHEMA EXPERIMENTALIEI DE LABORATOR



urărit, cristalizare omogenă, sau cristalizare heterogenă.

#### 4.7.1. Cinetica precipitării omogene a carbonatului de calciu din apele hipertermale.

Precipitarea omogenă a carbonatului de calciu din soluții /51-56, 71-73, 108, 124/ presupune formarea germelor, creșterea lor și creșterea cristalelor. Carbonatul de calciu fiind sarea unor ioni divalenti, formează ușor soluții suprasaturate /232/, prezentând la cristalizarea din soluție timpuri de inducție, cu atât mai mari cu cât gradul de suprasaturare este mai mic. Timpuri de inducție pot varia de la câteva secunde la minute, ore sau chiar zile /232/. Pe lângă suprasaturare, timpuri de inducție sunt influențați de mai mulți factori: temperatură, prezența în soluție a unor substanțe dizolvate sau în suspensie, factori mecanici etc.

În vederea stabilizării unor factori, care pot influența creșterea timpilor de inducție, ca o metodă pentru prevenirea formării crustelor, s-a studiat precipitarea  $\text{CaCO}_3$  în absența germelor de cristalizare.

În acest scop s-a folosit instalația prezentată în fig. 4.9. După stabilizarea temperaturii și a compoziției din soluție s-au prelevat  $25 \text{ cm}^3$  probă în care s-a introdus o soluție de  $\text{CaCl}_2$  0,01N, în cantități prestabilite. Proba s-a introdus rapid în cuva unui turbidimetru HACH-2000A, urmărindu-se variația turbidității în timp. datorită timpilor cu incandescență a aparatului, temperatura probei nu a scăzut cu mai mult de  $2^\circ\text{C}$  în decurs de 3 minute. În fig. 4.10 sunt prezentate curbele de variație a turbidității în timp și la concentrații diferite ale ionului de calciu.

Datele din fig. 4.10 au fost obținute la  $82^\circ\text{C}$ , a concentrație de  $27 \text{ mval/dm}^3 \text{ HCO}_3^-$  și o presiune parțială a dioxidului de carbon în gaze  $p_{\text{CO}_2} = 0,08 \text{ at}$ . Concentrația dioxidului de carbon s-a stabilit, atât prin folosirea unei rezistențe pneumatice calibrate, cât și prin analiză, folosind un spectrofotometru în UV cu care este dotat analizorul de carbon organic.

Din fig. 4.10. rezultă că timpurile de inducție, determinate prin intersecția tangentei cu orizontala de ordinată corespunzătoare turbidității inițiale a apei, sunt de ordinul secundelor la concentrații mai mari de  $0,45 \text{ mval/dm}^3$  a ionului de calciu. Pentru verificarea rezultatelor obținute s-a verificat relația, propusă de Roques /71/ dintre timpurile de inducție și viteza maximă de precipitare a carbonatului de calciu. Confirma figurii 4.10 viteza maximă corespunde

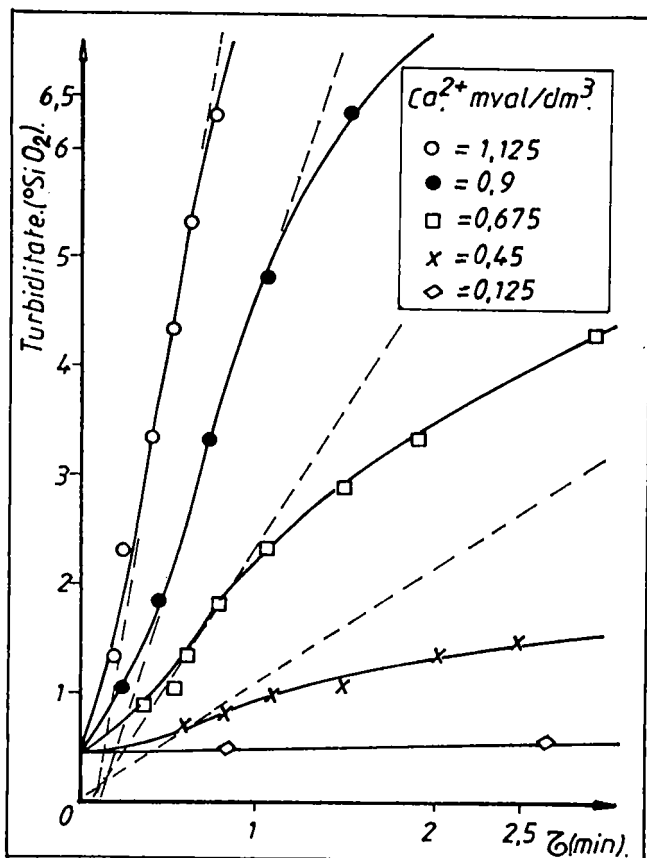


Fig.4.10-Variația turbidității în funcție de timp și de concentrația ionului de calciu.

cristalcelor de carbonat de calciu, stabilite din valoarea tangențelor la valori diferite a concentrației ionului de calciu  $\alpha$ -a determinat ordinul de reacție, pentru această fază de creștere a cristalcelor. Pornind de la relația generală/43,232/ :

$$-\frac{dC}{dt} = k \Delta C^n ; \Delta C = C - C^x$$

în care  $C^x$  este concentrația ionului de calciu la echilibru, determinată conform fig.4.7.,  $\alpha$ -a determinat prin logaritmare exponențial "n".

Din fig.4.12. rezultă  $n = 2,1$  valoare apropiată de cea propusă de Pieter/43/, pentru această etapă de creștere a cristalcelor.

tangentei de punctele de inflexiune a curbelor turbiditate-timp.

Din fig.4.11 rezultă relația:

$$T_1 = 28,5 V^{-0,92} (\text{sec})$$

$$T_1 = 0,475 V^{-0,92} (\text{min})$$

în care:  $T_1$  - timpul de inducție (min);  $V$  - viteza maximă de creștere a cristalcelor exprimată convențional în  $^{\circ}\text{SiO}_2/\text{min}$ .

Concluzia liniară bună a datelor și expresia obținută sînt în concordanță cu relația propusă de Roques  $T_1 = \alpha V^{-0,8}$  determinată în alte condiții.

Pe baza valorilor vitezelor maxime de creștere a

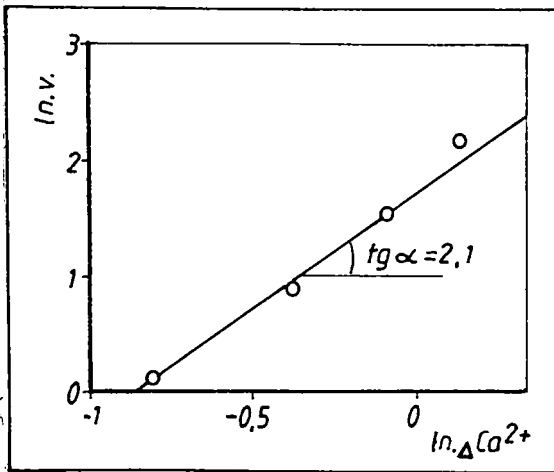
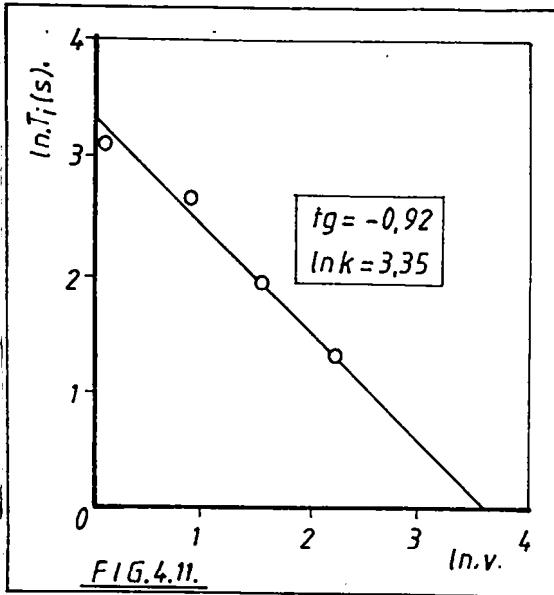


Fig.4.12. Stabilirea ordinului de reacție (n).

mărește considerabil timpul de inducție, micșorând de asemenea, viteza de cristalizare a  $\text{CaCO}_3$ . În fig.4.14 este prezentată variația turbidității după 1 minut, în funcție de doza de tripolifosfat la două concentrații diferite ale ionului de calciu ( $\text{HCO}_3^- = 27 \text{ mval/cm}^3$ ;  $\text{PCO}_2 = 0,08 \text{ ata}$ ;  $t = 21^\circ\text{C}$ ). În figura 4.14 rezultă că :

- tripolifosfatul are o mare capacitate de inhibare;
- peste o anumită valoare a dozei de tripolifosfat, turbiditatea crește, indicând fie o inducere a precipitării  $\text{CaCO}_3$ , fie

Pornind de la aceste rezultate s-a urmărit influența ionului de magneziu, asupra cristalizării omogene a carbonatului de calciu, influență studiată de un mare număr de cercetători, dar în condiții cu totul diferite.

În fig.4.13. sînt prezentate curbele de variație a turbidității în funcție de concentrația ionului de magneziu la o concentrație a ionului de calciu de  $0,9 \text{ mval/cm}^3$ ;  $\text{HCO}_3^- = 27 \text{ mval/cm}^3$ ;  $\text{PCO}_2 = 0,08 \text{ ata}$ ,  $t = 21^\circ\text{C}$ .

Datele din figură permit observarea că în activitate referitoare la influența ionului de magneziu. În figură rezultă că ionul de magneziu are o acțiune inhibitoare, mărind timpul de inducție, dar și micșorînd viteza de cristalizare, efectul crescînd cu creșterea concentrației.

Adăcșul de tripolifosfat în cantități mici

CENTRALĂ

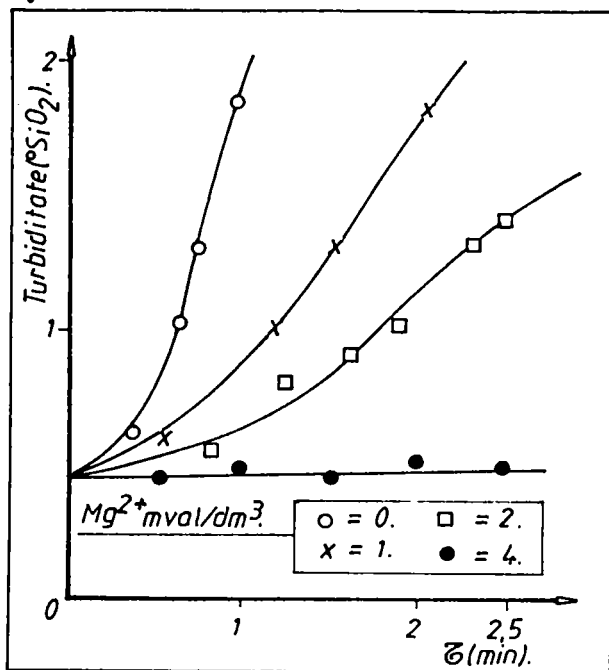


Fig.4.13. Influența ionului de magneziu asupra cineticii cristalizării carbonatului de calciu.

o precipitare a  $Ca_3(PO_4)_2$  [14], ca urmare a descompunerii tripofosfatului. Deoarece în studiile realizate de noi la temperaturi scăzute acest fenomen nu a fost pus în evidență, este foarte probabil ca a doua observație să fie întemeiată.

Cantitățile mici de tripofosfat nu pot influența notorțier plul apoi, dat rită conținutului ridicat de  $CO_2$ . Tripofosfatul se descompune încă la temperaturi

mai mari de  $70^{\circ}C$  în ortofosfat, care în condițiile noastre precipită hidroxapatita.

În fig.4.15. sînt sînt relate valorile obținute la cristalizarea carbonatului de calciu în prezența polielectrolitului Ponilit GR1. Din rezultate rezultă că și acest reactiv acționează atât asupra timpului de inducție, cit și asupra vitezei de creștere a cristalelor de carbonat de calciu.

Din rezultatele obținute reiese că deși metoda turbidimetrică nu este riguros reproductibilă, totuși permite, cu foarte bune rezultate, studiul calitativ al influenței unor compuși de natură organică sau anorganică, asupra cineticii cristalizării omogene a carbonatului de calciu, în domeniul unor supra-saturări ridicate, impuse de necesitatea menținerii temperaturii deter-

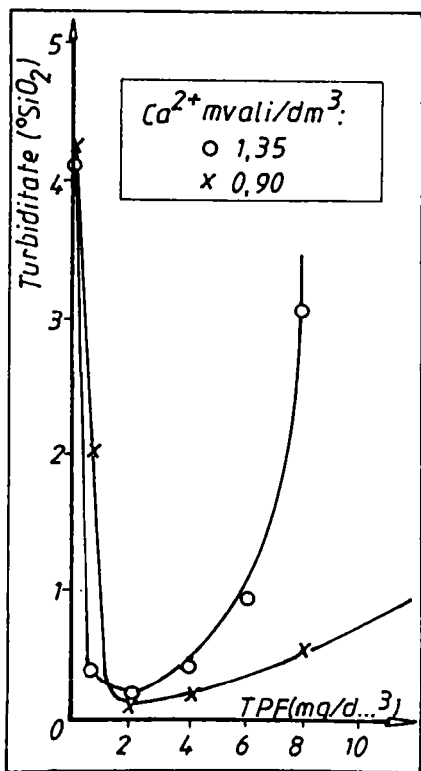


Fig.4.14. Variația turbidității în funcție de doza de tripofosfat.

minărilor. Datorită expeditivității metoda poate fi utilizată la caracterizarea rapidă a unor inhibitori de crustă.

**4.7.2. Cinetica precipitării heterogene a carbonatului de calciu din apele hipertermale.**

Studiul cinetic al precipitării heterogene a  $\text{CaCO}_3$  este doborât de dificil [13] deoarece, datorită multitudinii de factori, care influențează prin ele

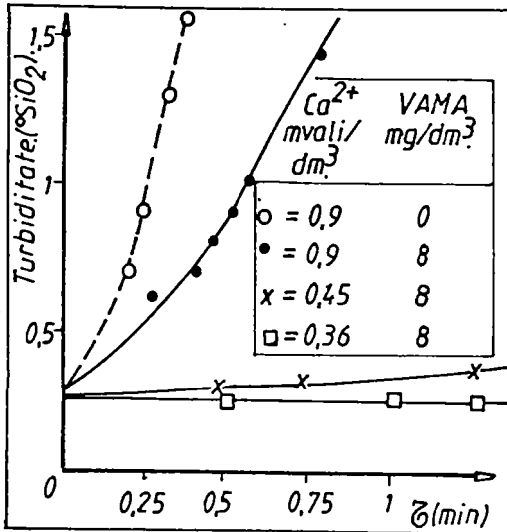


Fig. 4.15. Variația turbidității în funcție de doza de PCE-1 (VAMA).

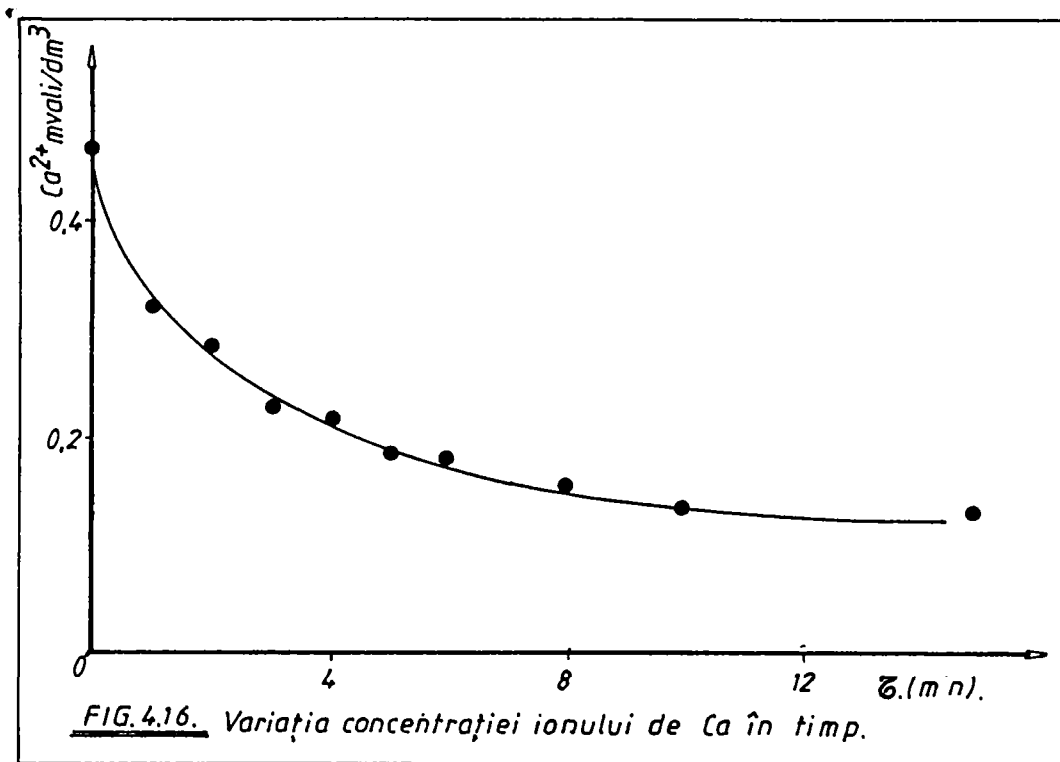
precipitarea heterogenă a carbonatului de calciu constă în însămânțarea soluțiilor supra-saturate de carbonat de calciu cu cristale de carbonat de calciu, metodă frecvent utilizată [71, 100-107, 130-133].

Metoda este mai apropiată de condițiile din instalațiile industriale, în care formarea filmului protector de carbonat de calciu, film care protejează metalul împotriva acțiunii corozive a apei este indispensabil.

Acastă tehnică, ușor reproductibilă [100], permite investigarea nu numai a mecanismului de creștere a cristalelor de carbonat de calciu, dar și a efectului produs de adăosul de substanțe asupra vitezei de cristalizare.

Pentru studiul cristalizării heterogene am folosit instalația din Fig. 4.9. descrisă în cap. 4.7.1. În acest caz, după atingerea temperaturii dorite și a echilibrului dintre faza gazoasă și soluție, s-au introdus cristale de carbonat de calciu. S-a folosit în acest scop carbonat de calciu p.a. DSK. Prin analiză cu raze X s-a stabilit că aceste cristale sînt formate din calcit. Suprafața specifică

etape ale procesului, nuclearea formarea și creșterea germurilor, particule străine prezente în soluție, pereții în contact cu soluția pot modifica esențial viteza proceselor [103-107]. De asemenea, este foarte dificil de stabilit momentul trecerii dintr-o etapă a cristalizării în alta, mai ales mai mult cu eficiențe suprapuse. În aceste no-tive studiul cinetic al creșterii cristalelor de carbonat de calciu este mult mai riguros, folosind tehnica cristalizării heterogene. precipitarea



nu s-a determinat exact, fiind sub  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

După omogenizarea suspensiei s-a introdus sub continuă agitare o soluție 0,01 N de clorură de calciu. Cristalele de carbonat de calciu au determinat precipitarea heterogenă a carbonatului de calciu. Probe de apă au fost prelevate din timp în timp și după răcire rapidă au fost filtrate. Concentrația ionului de calciu a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică. De asemenea, a fost urmărit în timp variația pH-ului, care deși a scăzut la început cu cel mult 0,1 unități, după un timp relativ scurt a revenit la valoarea inițială. Scăderea s-a datorat formării dioxidului de carbon în urma reacției de precipitare a carbonatului de calciu care încă a fost desorbit de amestecul aer-dioxid de carbon. În aceste condiții, datorită conținutului ridicat de bicarbonat, conținutul relativ mic al ionului de calciu și barbotării amestecului aer-dioxid de carbon, se poate considera că precipitarea carbonatului de calciu a avut loc pe tot parcursul experimentului în condițiile unei concentrații constante a ionului bicarbonat.

Au fost obținute curbele de variație a concentrației ionului de calciu în timp, de tipul celor din fig. 4.16.

Pentru determinarea ordinului formal de reacție s-a folosit

metoda timpilor de injumătățire, stabilindu-se un ordin de reacție pentru majoritatea probelor egal cu 2, în raport cu concentrația ionului de calciu.

Din numărul mare de ecuații cinetice/132/numai ecuația propusă de Reddy/106/corespunde acestui ordin de reacție:

$$-\frac{dG}{dt} = k \cdot G \cdot f_D^2 ([Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_e)^2 \quad (4.14)$$

în care  $[Ca^{2+}]_t$  și  $[Ca^{2+}]_e$  reprezintă concentrația ionului de calciu la un moment dat și respectiv de echilibru în moli/dm<sup>3</sup>, G este cantitatea de germeni (G CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>),  $f_D$  - coeficientul de activitate pentru ionul de calciu calculat pe baza relației lui Debye-Hückel/14/, k - constanta de viteză dm<sup>6</sup>/mol s.C.

Concentrația de echilibru  $[Ca^{2+}]_e$  crește în timpul precipitării carbonatului de calciu pe măsura scăderii concentrației ionului carbonat.

$$[Ca^{2+}]_e = L / [CO_3^{2-}]_t \cdot f_D^2$$

În condițiile în care s-au făcut determinările, concentrația inițială  $[CO_3^{2-}]$  rămâne practic constantă și ca urmare concentrația calciului de echilibru, condiții constante, este egală cu concentrația la echilibru. De aici Reddy/111/nu definește clar semnificația mărimei  $[Ca^{2+}]_e$  din relația (4.14). După părerea noastră însă, viteza de reacție la un moment dat este dependentă de cantitatea posibilă de a precipita la acel moment și ca urmare  $[Ca^{2+}]_e$  are semnificația concentrației de echilibru.

Concentrația de echilibru, constantă în condițiile experimentale menționate, a fost calculată pe baza echilibrelor din sistemul CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O cu relația:

$$\lg [Ca^{2+}]_e = D_1 - 2 \lg [HCO_3^-] + \lg p_{CO_2}$$

Pentru calculul mărimei D<sub>1</sub> care este determinată de temperatură și de ținuta ionică, s-a folosit nomograma din fig. 4.17. Prin integrarea relației (4.14) rezultă:

$$\ln \frac{[Ca^{2+}]_1 - [Ca^{2+}]_e}{[Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_e} = k \cdot G \cdot f_D^2 ([Ca^{2+}]_1 - [Ca^{2+}]_e) t \quad (4.15)$$

ecuație liniară care permite calculul constantei de viteză.

Constantele de viteză au fost determinate în condițiile specifice în tabelul 4.11. S-a constatat o corelare liniară satisfăcătoare a datelor conform relației (4.15), numai pentru probele 1-8, după cum rezultă și din fig. 4.17, 4.18, 4.19.

**Tabelul 4.11.-Constantele de viteză(k) în funcție de condițiile experimentale.**

Proba	$\theta$ °C	$P_{CO_2}$ ata	$C_{Ca_1}$ $\frac{mg}{dm^3}$	$C_{Ca_0}$ $\frac{mg}{dm^3}$	P.D <sup>x</sup>	G $\frac{g}{dm^3}$	$C_{HCO_3^-}$ $\frac{mg}{dm^3}$	$k_{26}$ $\frac{dm}{dm}$	$k_{16}$ $\frac{dm}{dm}$
								mol.o.g.	
1.	80	0,0827	0,468	0,064	6,31	0,1	23	426,25	-
2.	80	0,0827	0,468	0,064	6,31	0,4	23	320,4	-
3.	80	0,0827	0,468	0,064	6,31	0,2	23	440,0	+
4.	70	0,108	0,468	0,086	4,44	0,4	27,5	181,77	-
5.	70	0,108	0,937	0,086	9,89	0,4	27,5	166,45	-
6.	70	0,108	0,468	0,086	4,44	0,2	27,5	203,58	-
7.	65	0,117	0,937	0,132	6,09	0,4	27,5	72,45	-
8.	65	0,117	0,937	0,132	6,09	0,4	27,5	108,66	-
9.	80	0,0827	1,075	0,064	28,29	0,4	23	-	305,51
10.	80	0,0827	0,937	0,064	13,64	0,4	23	-	236
11.	80	0,0827	0,937	0,032	28,28	0,4	34,5	-	188,8

Rezultatele obținute în cazul probelor 9 și 11 nu s-au corolat liniar printr-o relație cinetică de ordinul 2, în raport cu concentrația ionului de calciu, fig.4.20.

Folosind metoda timpilor de înjumătățire s-a constatat că, în acest caz relația urmează a cinetică de ordin 1 în raport cu concentrația ionului de calciu, motiv pentru care s-a încercat corolarea datelor folosind relația lui Reddy și Nancollas/loo/.

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot G \cdot f_p^2 \left( [Ca^{2+}]_t [CO_3^{2-}]_t - [Ca^{2+}]_0 [CO_3^{2-}]_0 \right) \quad (4.16)$$

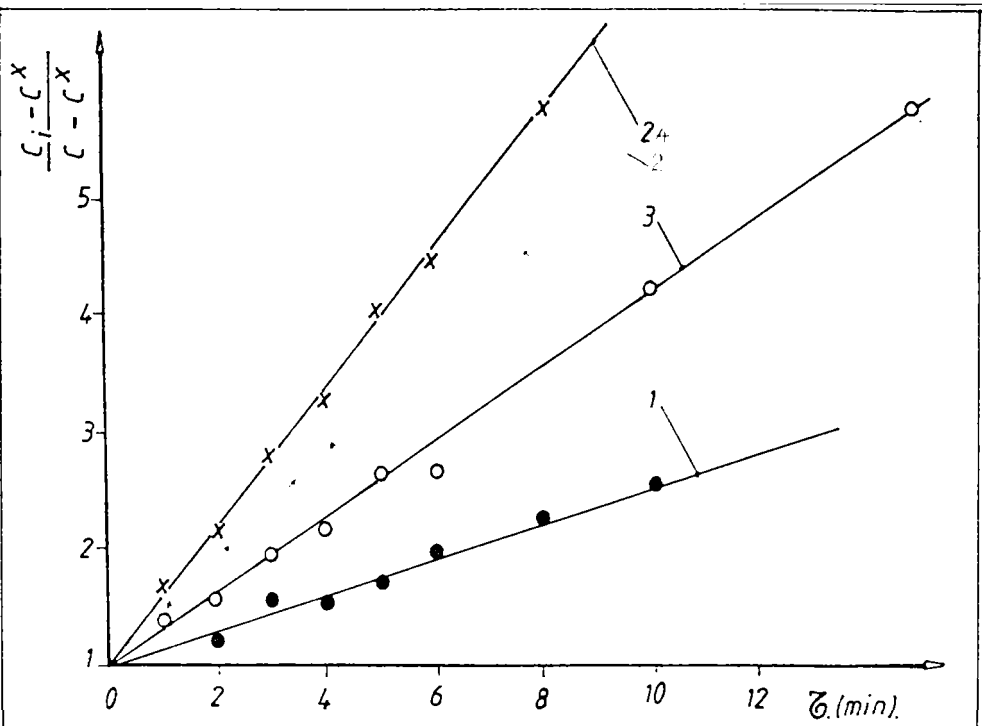
În condițiile experimentale în care datorită concentrației mari a ionului bicarbonat și a unui contact bun între faza gazează și lichidă se poate considera cu bună aproximație că, concentrația ionului carbonat este constantă pe tot timpul experimentului, caz în care ecuația (4.16) devine:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot G \cdot f_p^2 [CO_3^{2-}] \left( [Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_0 \right) = k \cdot G \frac{f_p}{[Ca^{2+}]_0} \left( [Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_0 \right) \quad (4.17)$$

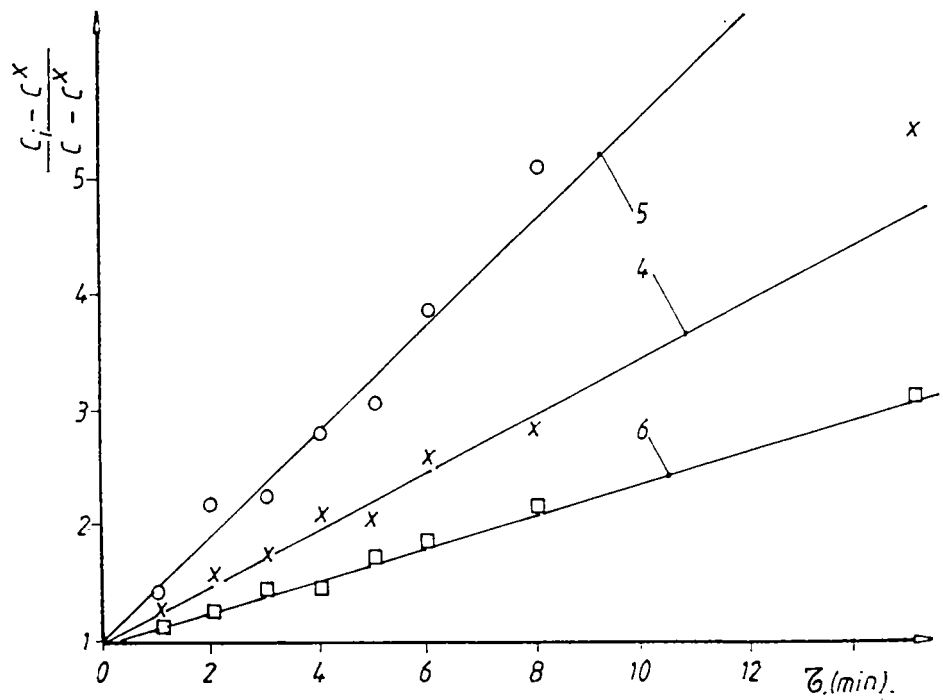
rezultând o ecuație de ordin 1 în raport cu suprasaturarea ionului de calciu.

Prin integrarea ecuației (4-17) rezultă :

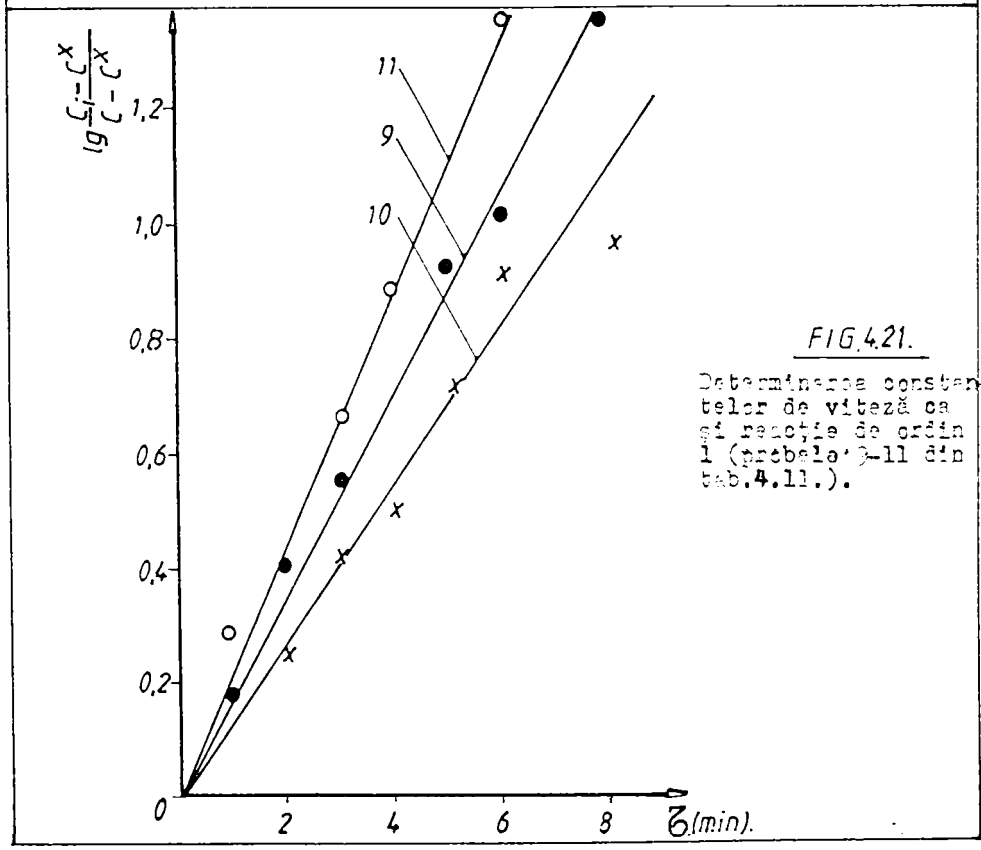
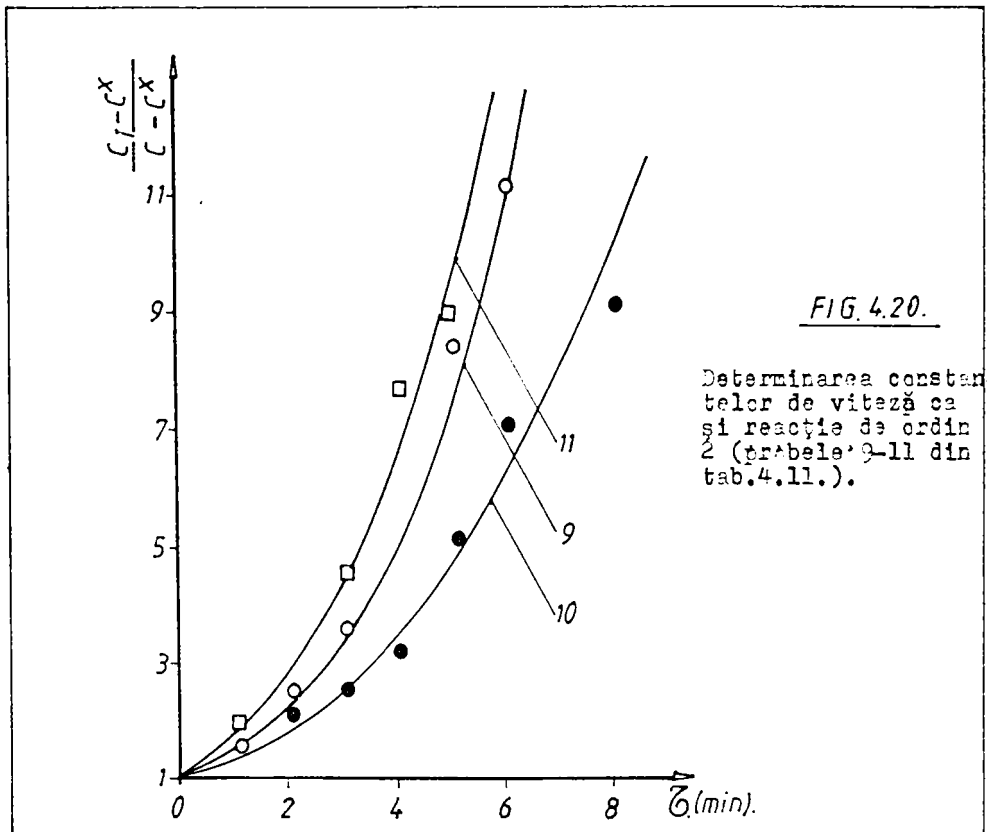




**FIG. 4.17.** Determinarea constantelor de viteză (probele 1-3 și 2A din tab.4.11.).



**FIG. 4.18.** Determinarea constantelor de viteză (probele 4-6 din tab.4.11.).



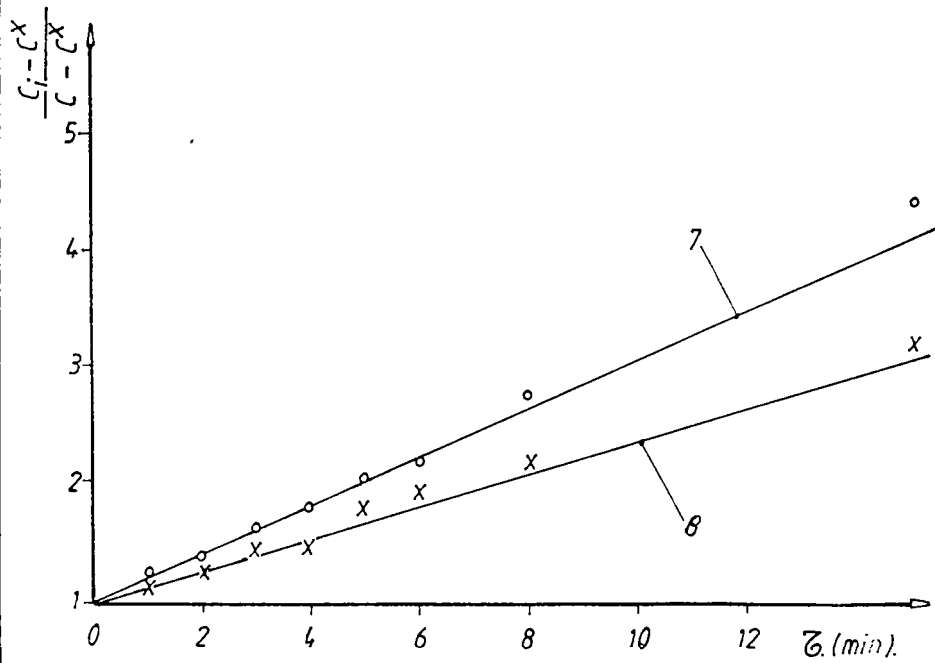


FIG. 4.19. Determinarea constantelor de viteză (probele 6-7 din tab. 4.11.).

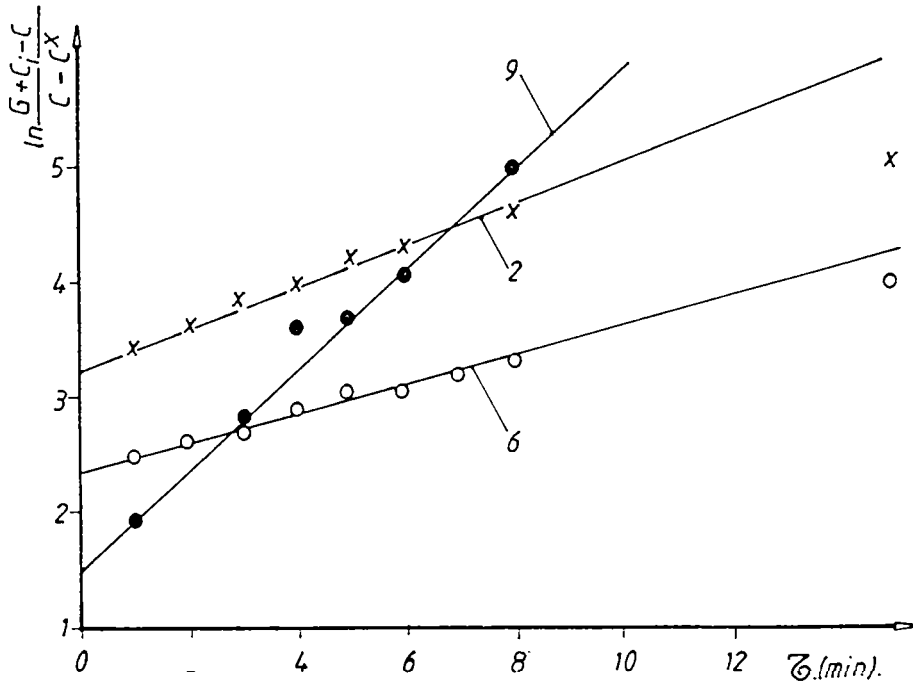


FIG. 4.22. Determinarea constantelor de viteză pentru probele 2, 6, 9 din tab. 4.11.

$$\lg \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e}{[Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_e} = \frac{k_1 + k_2}{2,303} \frac{L}{[Ca^{2+}]_e} C \quad (4.10)$$

Reprezentând grafic rezultatele experimentale, pentru probele 9-11, s-a obținut o bună corelare a datelor experimentale conform ec. ației (4.10). Valorile constantelor de viteză, calculate din panta dreptelor din fig. 4.17-4.19 și 4.21, sînt prezentate în tabelul 4.11. Din tabel rezultă că datele experimentale se corelează printr-o ecuație de ordin 2, numai în cazul unor potențiale de depunere (D.D.) ale carbonatului de calciu mai mici de 120 mV. Potențiale mai mari de depunere rezultatele experimentale se corelează printr-o ecuație de ordin 1 în raport cu suprașaturarea carbonatului de calciu.

Pe baza valorii constantelor de echilibru, stabilite la cele trei temperaturi, s-a calculat variația energiei de activare din relația lui Arrhenius conform datelor din tabelul 4.12.

Tabelul 4.12. Determinarea energiei de activare a cristalizării

$CaCO_3$				
$t, ^\circ C$	$T^{-1} \cdot 10^3$ °K <sup>-1</sup>	$k_1$ dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$\ln k_1$ s <sup>-1</sup>	$E_a$ J/mol
65	2,959	90,5	4,5	
70	2,915	103,9	5,21	92,5
80	2,833	395,3	5,98	

Energia de activare stabilită, cu valorile medii ale constantelor de viteză la numai trei temperaturi, este apropiată de valoarea determinată de Bancollas și Sawada/104/, cu date cinetice la 25°C și 70°C, (77 kJ/mol) pentru cristalizarea aragonitului și mult mai mare, decât energia de activare a calcitului stabilită de aceiași autori la temperaturi scăzute (42 kJ/mol). Pe baza valorii energiei de activare, rezultă că în condițiile experimentale descrise, din soluțiile suprașaturate de carbonat de calciu precipită aragonitul pe germeni de calcit, observație în concordanță cu datele din literatură, privind formarea spontană a aragonitului/50-56,66/. Analiza de difracție cu raze X nu a pus în evidență prezența aragonitului, ceea ce nu exclude formarea lui, datorită cantităților relativ mici de aragonit format, raportat la cantitatea de germeni de calcit.

Pornind de la acest fapt, cunoscută fiind solubilitatea mai ridicată a aragonitului s-au produs datele experimentale, folosind în calculul concentrației de echilibru a ionului de calciu, produsul de solubilitate al aragonitului/104/. Deci în acest caz, rezultatele de solubilitate

rezultatele obținute privind ordinul de reacție au fost aceleași, au rezultat totuși constante de viteză mai mari în acest caz. În fig. 4.17 (proba 2A) sînt prezentate datele obținute folosind produsul de solubilitate al aragonitului.

Modificarea ordinului de reacție la creșterea potențialului de depunere (P.D) sugerează posibilitatea nucleerii secundare. Pornind de la această considerație am încercat modificarea relației (4.17), astfel încît să țină seama de cantitatea de carbonat de calciu format prin precipitare, propunînd relația:

$$v = \frac{k \cdot I}{[Ca^{2+}]_e} (G' + x) (b - x) \quad (4.19)$$

în care:

$$x = [Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_t$$

$$b = [Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e$$

$$G' = \text{cantitatea de } CaCO_3 \text{ adăugată (moli/dm}^3\text{)}$$

Prin integrarea relației (4.19) rezultă:

$$\ln \frac{G' + [Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_t}{[Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_e} = k (G' + [Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e) \cdot t + \ln \frac{G'}{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e} \quad (4.20)$$

Din reprezentarea grafică (fig. 8.22) a datelor experimentale conform relației (4.20) au rezultat corelări liniare a datelor experimentale, atât pentru potențiale mari de depunere (ZD) (proba 9), cît și pentru potențiale mici de depunere (proba 2 și 6). Deși datele experimentale pentru toate cele 11 probe considerate, pot fi corelate liniar cu ecuația (4.20), valorile determinate pentru constantele de viteză sînt dispersate.

Din valoarea constantelor de viteză (probele 1-3) rezultă că un adaos diferit de germeni nu influențează valoarea constantei de viteză.

Energia de activare ridicată exclude un control al vitezei procesului de cristalizare al  $CaCO_3$  de cître procesele de difuzie, cunoscut fiind că acestea implică energii de activare mult mai mici (17 kJ/mol)/101/. Valoarea ridicată a energiei de activare indică un control al vitezei de cristalizare de cître procesele de suprafață/100,141/.

#### 4.8. Studiul prevenirii formării crustelor de carbonat de calciu din apele hipertermale prin adăos de inhibitori.

Formarea crustelor de carbonat de calciu din apele hipertermale poate fi evitată prin mai multe procedee, cum ar fi degazarea sub presiune, adăos de acid/119/ etc. Metoda cea mai utilizată însă constă în adăosul unor inhibitori de crustă/72,111/. În literatură sînt descriși un număr mare de inhibitori chimici: fosfați, polifosfați, organofosfați, poliacrilamide, polimetacrilati, etc./71-73,106,111,144,152-153/. Acești compuși, în cantități mici, printr-un mecanism de adsorbție pe suprafața cristalelor deja formate reduc viteza de cristalizare a carbonatului de calciu pînă la valori neînsemnate. Deși mecanismul și proprietățile inhibitorilor sînt descrise într-un număr mare de lucrări, nu se indică o relație de calcul a dozei de inhibitor în funcție de caracteristicile apei. Atît pentru prevenirea formării crustelor, cît și a proceselor de coroziune, determinate de folosirea unor cantități mari de inhibitori, este necesară cunoașterea cît mai exactă a dozei de inhibitor.

Ca urmare ne-am propus ca pe baza studiului cineticii de precipitare a carbonatului de calciu, să stabilim o relație de calcul a dozei de inhibitor în funcție de caracteristicile apei și a condițiilor de exploatare a apelor hipertermale. În acest scop s-au utilizat ca inhibitori tripolifosfatul de sodiu, Ponilit GR-1, Ponilit A-1, inhibitorii de crustă IC-2000, IC-003, Hexametrafosfatul, Tributillfosfatul.

Pentru determinările experimentale a fost utilizată instalația prezentată în fig.4.9, care permite realizarea temperaturilor și a unor grade de suprasaturare a carbonatului de calciu pentru întreg traseul apei hipertermale, reproducînd bine condițiile din instalațiile de exploatare.

Soluția de carbonat de sodiu de concentrație dorită s-a introdus în vasul de reacție. Prin barbotarea unui amestec de aer și dioxid de carbon s-a realizat transformarea carbonatului în bicarbonat de sodiu, gradul de transformare a carbonatului în bicarbonat fiind determinat de raportul aer-dioxid de carbon. După atingerea temperaturii dorite și a echilibrului dintre faza gazoasă și soluție, care s-a urcîrit prin măsurarea pH-ului, s-a adăugat soluția de inhibitor. După omogenizarea amestecului s-a adăugat cristale de carbonat de calciu, s-a folosit în acest scop carbonat de calciu p.a. BUCK. Prin analiză cu raze X s-a stabilit că aceste cristale sînt formate din calcit. După omogenizarea suspensiei s-a introdus sub continui

agitare a soluției 0,01 N clorură de calciu. Cristalozele de carbonat de calciu au determinat precipitarea heterogenă a carbonatului de calciu. Probe de apă au fost preluate din timp în timp și după răcire rapidă au fost filtrate. Concentrația ionului de calciu a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică.

4.8.1. Factorii care influențează doza de inhibitor. Stabilitatea relației de calită pentru doza de inhibitor în cazul folosirii tripolifosfatului de sodiu.

Condițiile experimentale sînt prezentate în tabelul 4.13.

Tabelul 4.13. Condițiile experimentale și dependența dozei de tripolifosfat de sodiu de caracteristicile apei.

Pro- ba	t °C	$\text{CO}_2$ ata	$\text{CaCO}_3$ mval dm <sup>3</sup>	$\text{Ca}_2$	$\text{Ca}_e$	Doza de NaTPP mg dm <sup>3</sup>	Tan- gon- ta	Doza rezul- tati mg dm <sup>3</sup>	Ref. la tabel 4.14.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.						0,05	1,05		
2.						0,075	0,9		
3.	80	0,0645	26	19,5	0,8	0,1	0,42	0,133	I
4.						0,12	0,16		
5.						0,15	0,0		
6.						0,1	0,47		
7.						0,13	0,375		
8.	80	0,0448	26	19,5	0,56	0,15	0,2	0,194	II
9.						0,18	0,08		
10.						0,22	0,0		
11.						0,15	0,46		
12.						0,2	0,36		
13.	80	0,0234	26	19,5	0,29	0,25	0,24	0,380	III
14.						0,3	0,17		
15.						0,5	0,0		
16.						0,05	0,420		
17.						0,075	0,264		
18.	80	0,1147	26	39	1,43	0,1	0,17	0,145	IV
19.						0,12	0,086		
20.						0,18	0,0		
21.						0,1	1,1		
22.						0,13	0,85		
23.	80	0,0645	36,4	19,5	0,45	0,16	0,62	0,237	V
24.						0,2	0,3		
25.						0,25	0,0		
26.						0,04	0,56		
27.						0,05	0,44		
28.	80	0,0645	26	12,45	0,8	0,06	0,28	0,0816	VI
29.						0,08	0,025		
30.						0,1	0,0		

./.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31.						0,01	0,70		
32.						0,02	0,46		
33.	70	0,097	26	20,75	1,96	0,3	0,325	0,054	VII
34.						0,4	0,165		
35.						0,08	0,0		
36.						0,1	0,9		
37.						0,02	0,77		
38.	70	0,067	26	20,75	1,35	0,05	0,42	0,03	VIII
39.						0,06	0,245		
40.						0,12	0,0		
41.						0,5	1,1		
42.						0,05	1,0		
43.	70	0,035	26	20,75	0,7	0,075	0,70	0,187	IX
44.						0,1	0,56		
45.						0,2	0,0		
46.						0,15	2,16		
47.						0,2	1,57		
48.	90	0,035	26	20,75	0,28	0,25	1,16	0,372	X
49.						0,3	0,71		
50.						0,5	0,0		

Reprezentând grafic variația concentrației ionului de calciu în timp, s-au obținut curbele de variație prezentate în Fig.4.23.

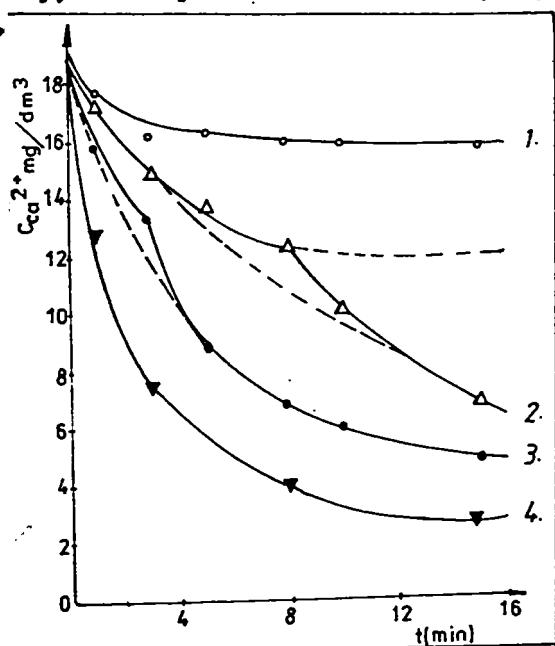


Fig.4.23. Variația concentrației ionului de calciu în timp la doze diferite de tripoli-fosfat de sodiu 1-0,2mgTPP/dm<sup>3</sup>; 2-0,1mgTPP/dm<sup>3</sup>; 3-0,15mgTPP/dm<sup>3</sup>; 4-0,1mg TPP/dm<sup>3</sup>.

brusc. La mărirea dozei de tripoli-fosfat de sodiu această creștere

Sin Fig.4.23. rezultă că variația concentrației ionului de calciu în prezența cantităților mici de tripoli-fosfat de sodiu și în absența acestuia diferă de cea obținută la concentrații mari de tri-poli-fosfat de sodiu. Astfel, la concentrații mici de tripoli-fosfat de so-diu, concentrația ionului de calciu descreește mono-ton. La concentrații medii se constată că tripoli-fosfatul de sodiu influențează sensibil viteza de precipitare crește



a vitezei nu a fost observată timp de 15 minute, cît a durat experimentul. Prezența discontinuității pe curbele de precipitare, respectiv mărirea vitezei de reacție se datorează, fie nucleației secundare a calcitului sau a aragonitului/104/, fie descompunerii tripolifosfatului de sodiu. Un efect asemănător a fost observat și în prezența, în cantități mari a ionului de magneziu, care inhibă cristalizarea calcitului favorizînd formarea aragonitului/104,124/.

Datele experimentale astfel obținute au fost corelate cu relația lui Reddy/106/:

$$\frac{[Ca^{2+}]_t - [Ca^{2+}]_e}{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e} = k \cdot G \cdot f_n^2 \cdot ([Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e) \cdot t \quad (4.21)$$

obținîndu-se o corelare liniară satisfăcătoare. Rezultatele sînt prezentate în fig.4.24. Se constată o scădere a pantei dreptelor, respectiv a constantei de viteză, odată cu creșterea dozei de tripolifosfat de sodiu. Reprezentînd grafic panta dreptelor, în funcție de doză, s-a obținut o bună corelare liniară a acestor date (fig.4.24(1)). Prin extrapolarea dreptelor la panta egală cu zero, rezultă doza de tripolifosfat de sodiu, pentru care constanta de viteză este nulă, după cum rezultă din fig.4.24. Încercările experimentale la doze mai mari, decît doza astfel determinată au confirmat inhibarea precipitării carbonatului de calciu, fig.4.24, proba 5. Doza determinată depinde de condițiile de desfășurare a procesului de precipitare a carbonatului de calciu.

În tabelul 4.13 sînt prezentate datele, obținute la diferite presiuni parțiale a dioxidului de carbon din gaz. Cum era de așteptat doza crește cu scăderea presiunii parțiale a dioxidului de carbon. Reprezentînd grafic doza de tripolifosfat de sodiu în funcție de  $1/P_{CO_2}$  (probele 1-15) a rezultat o corelare liniară:

$$r = (9,07 \cdot 10^3 P_{CO_2} - 9) \cdot 10^{-3} \text{ mgTRP/cm}^3 \quad (r=0,99) \quad (4.22)$$

în care:  $P_{CO_2}$  - presiunea parțială a dioxidului de carbon;

$r$  - coeficientul de corelare

Din expresia (4.22) la doză nulă, rezultă presiunea parțială la care formarea crustelor de carbonat de calciu nu are loc

$$(P_{CO_2}^0) \quad 9,07 \cdot 10^3 P_{CO_2}^0 - 9 = 0 \quad \text{de unde } P_{CO_2}^0 = 1,08 \text{ ata}$$

Presiunea parțială astfel determinată este în bună concordanță cu presiunea parțială a dioxidului de carbon, determinată din datele termodinamice (nogramă din fig.4.8). Acestă concordanță constituie o verificare a corectitudinii metodei folosite.

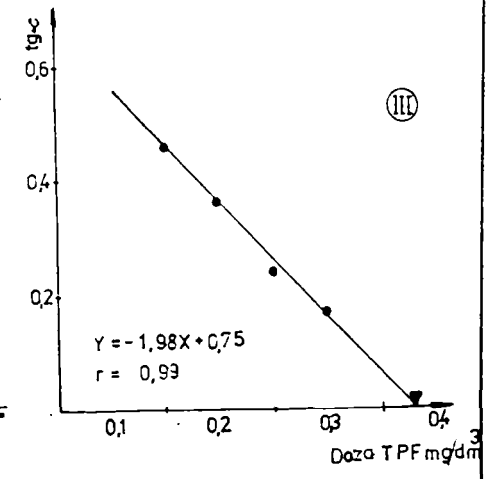
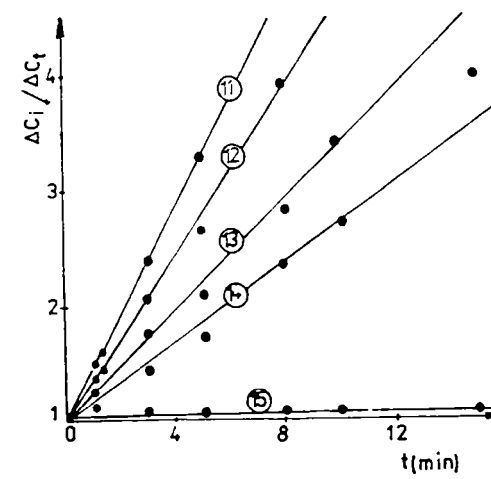
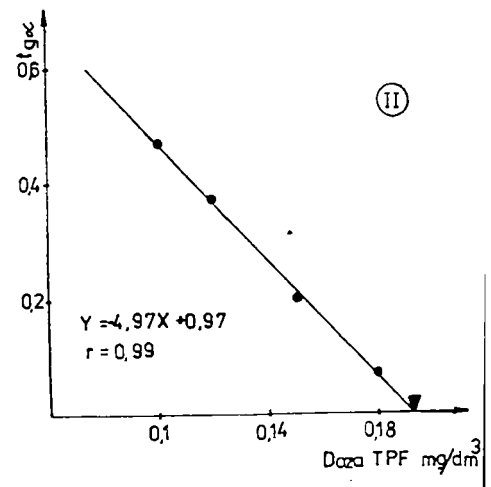
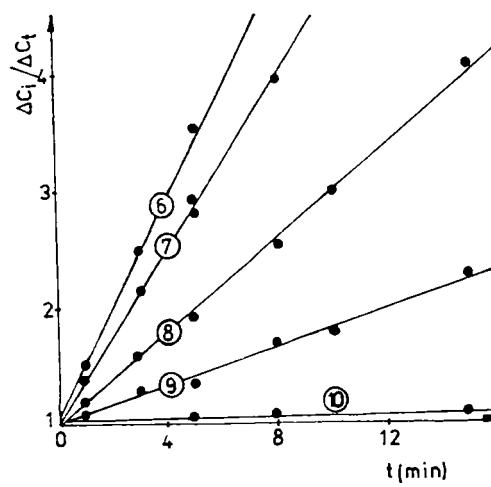
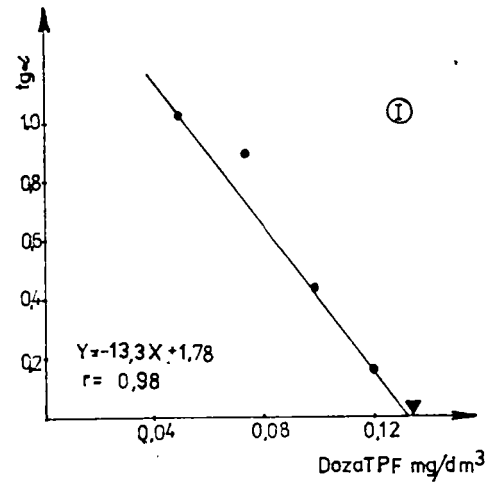
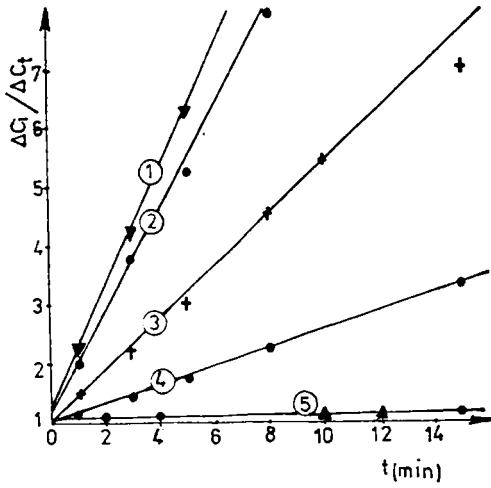


Fig.4.24 Determinarea dozei de TPF-Na din date cinetice (probele 1-13, tab.4.14.)

Considerind că doza de inhibitor este influențată de factorii, care determină potențialul de depunere a carbonatului de calciu, s-a studiat influența acestor factori asupra dozei.

Dependența dozelor de tripolifosfat de sodiu de concentrația ionului de calciu, de presiunea parțială a dioxidului de carbon în gaz, de concentrația ionului de bicarbonat și de temperatură este prezentată în tabelul 4.13. Datele din tabel s-au obținut pe baza rezultatelor experimentale prezentate în fig. 4.24, 4.25, 4.26, 4.27. Din tabelul 4.13 rezultă o creștere a dozei, odată cu creșterea concentrației ionilor de calciu și de bicarbonat, a temperaturii și odată cu scăderea presiunii parțiale a dioxidului de carbon, parametri care determină gradul de suprasaturare a soluției cu carbonat de calciu.

Pornind de la aceste observații s-a încercat stabilirea unei relații, care să redea dependența dozei de caracteristicile apei și de condițiile de exploatare, considerându-se că doza este proporțională cu suprasaturarea relativă a ionului de calciu, sau cu suprasaturarea carbonatului de calciu.

Dacă se admite că doza este proporțională cu suprasaturarea relativă a ionului de calciu atunci, doza este dată de relația:

$$D_{\text{DTP}} = A \frac{[\text{Ca}^{2+}]_i - [\text{Ca}^{2+}]_e}{[\text{Ca}^{2+}]_e} \quad (4.23)$$

Pe baza datelor experimentale, prezentate în tabelul 4.14. și fig. 4.28, s-a stabilit valoarea coeficientului A, ca fiind egală cu  $5,73 \cdot 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$ . Apa după cum rezultă din tabelul 4.14, abaterea între dozele determinate experimental și cele calculate, cu relația stabilită nu depășește 3,75 la 80°C, dar abaterile depășesc 10% la temperaturi de 70°C și 90°C.

Dacă se admite că doza este proporțională cu suprasaturarea carbonatului de calciu, atunci doza este dată de relația:

$$D = A f_D^2 \left( [\text{Ca}^{2+}]_i [\text{CO}_3^{2-}]_i - [\text{Ca}^{2+}]_e [\text{CO}_3^{2-}]_e \right)$$

Cum în condițiile experimentale concentrația ionului de carbonat a rămas practic constantă/308/, relația devine:

$$D = A [\text{CO}_3^{2-}]_e f_D^2 \left( [\text{Ca}^{2+}]_i - [\text{Ca}^{2+}]_e \right)$$

în care înlocuind :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_e = \frac{I}{[\text{Ca}^{2+}]_e f_D^2}$$

rezultă :

**Tabelul 4.14.** Coasa experimentală și calculată de tripliconizat de sodiu în funcție de suprațaturarea relativă a carbonatului de calciu.

Condiții ale din tabelul 4.13.	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$		$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$		$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$		Doza expe- rim. mg/dm <sup>3</sup>	Doza calc. cu mg/dm <sup>3</sup>	Eroare % ec. 4.24	Doza calc. cu mg/dm <sup>3</sup>	Eroare %	Branșă %
	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$	$\frac{C_{Ca} - C_{Ca_0}}{C_{Ca_0}}$						
I	19,5	0,8	18,7	23,375	41,84	0,133	0,1337	0,1334	+0,5	0,1334	+0,3	
II	19,5	0,56	18,94	33,83	60,53	0,194	0,1938	0,193	-0,11	0,193	-0,45	
III	19,5	0,29	19,21	66,24	118,56	0,380	0,3795	0,378	-0,13	0,378	-0,46	
IV	39	1,43	37,57	26,27	47,02	0,145	0,1505	0,15	+3,7	0,15	+3,4	
V	19,5	0,45	19,05	42,33	75,77	0,237	0,242	0,241	+2,1	0,241	+1,98	
VI	12,45	0,8	11,65	14,56	26,06	0,0816	0,0834	0,083	+2,2	0,083	+1,88	
VII	20,75	1,96	18,79	9,58	20,02	0,004	0,0549	0,063	-16,57	0,063	-1,56	
VIII	20,75	1,35	19,4	14,37	30,03	0,09	0,0823	0,095	-9,3	0,095	+5,5	
IX	20,75	0,7	20,05	28,64	58,05	0,187	0,164	0,19	-12,30	0,19	+2,11	
X	20,75	0,28	20,47	73,10	114,25	0,372	0,418	0,36	+12,36	0,36	-2,0	

$$D = A \frac{L}{[Ca^{2+}]_e} \left( [Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e \right)$$

în care L este produsul de solubilitate a carbonatului de calciu dat de relația /19/

$$L = 10^{-11,78} \cdot \frac{830}{T} - 16,4,9$$

și fiind înlocuirile corespunzătoare rezultat:

$$D_{TPZ} = A \cdot 10^{-11,78} \cdot \frac{830}{T} - 16,4,9 \cdot \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e}{[Ca^{2+}]_e} \quad (4.24)$$

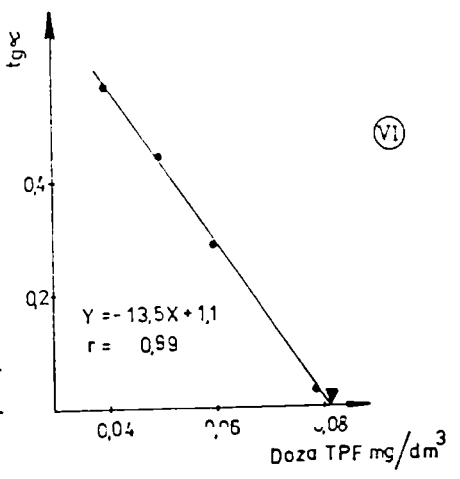
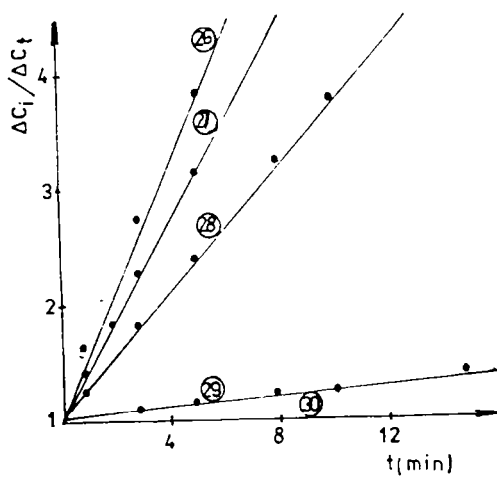
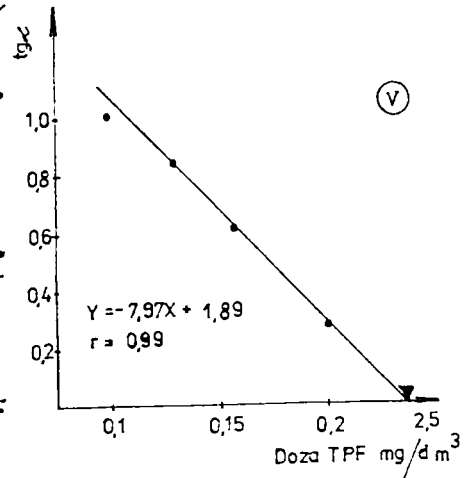
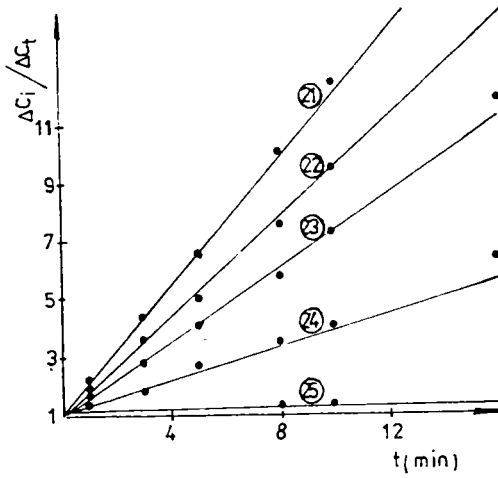
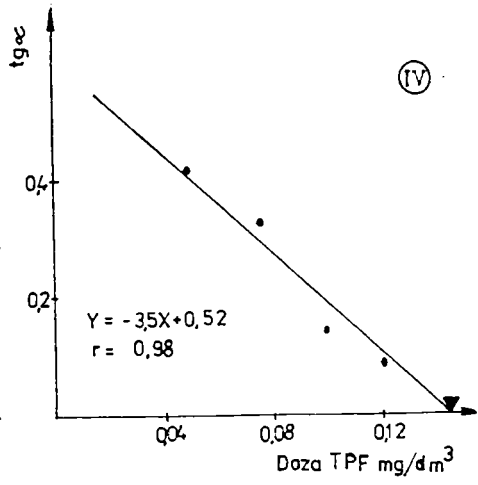
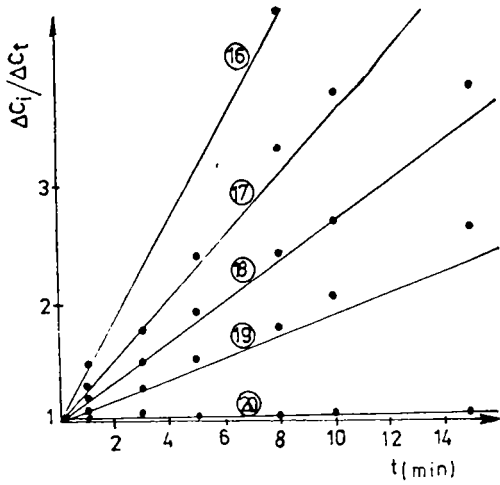


Fig. 4.25. Determinarea dozei TPF-Na din date cinetice (probe.e 15-30; tab.4.13. si 4.14.

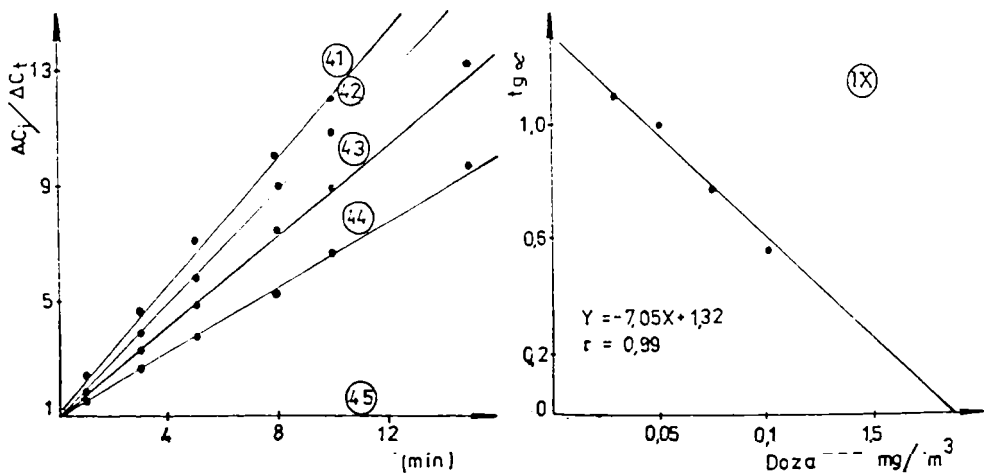
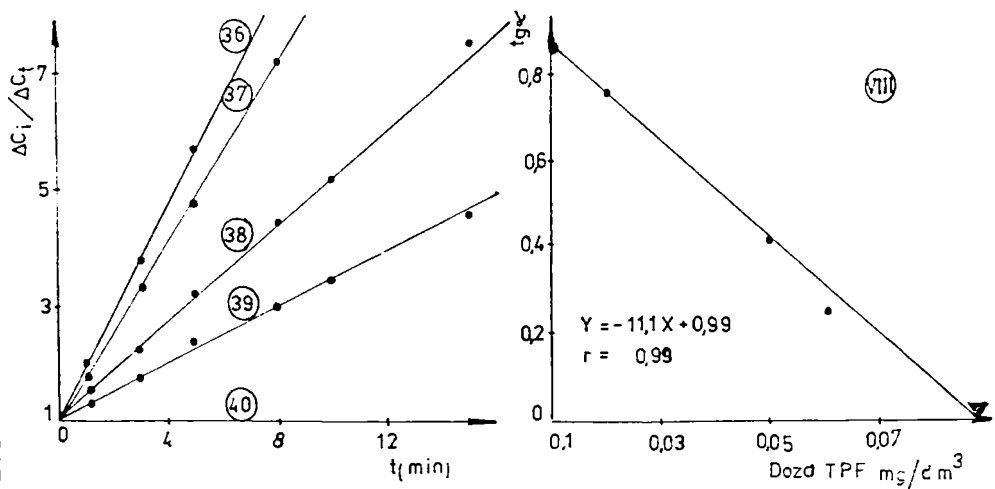
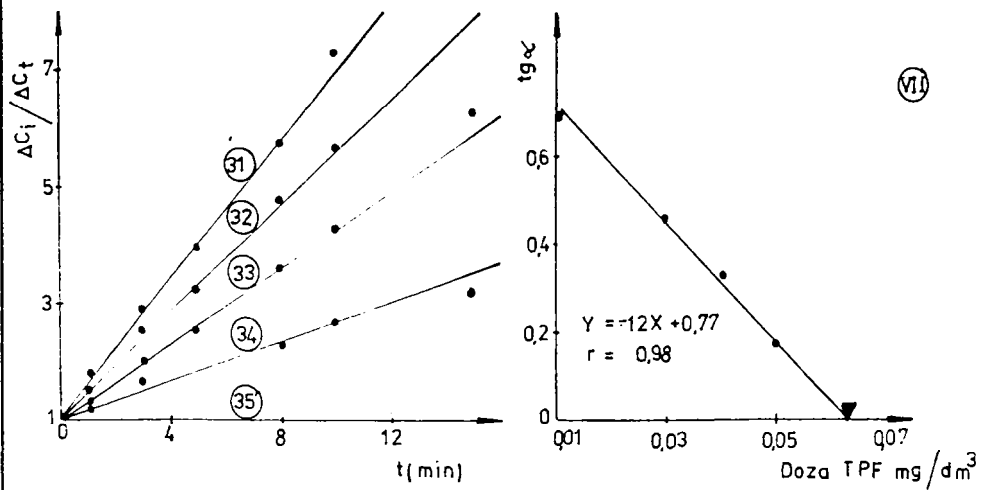


Fig 4. 26. Determinarea dozei de TPF-Na din date cinetice (proble 31-45; tab 4.13)

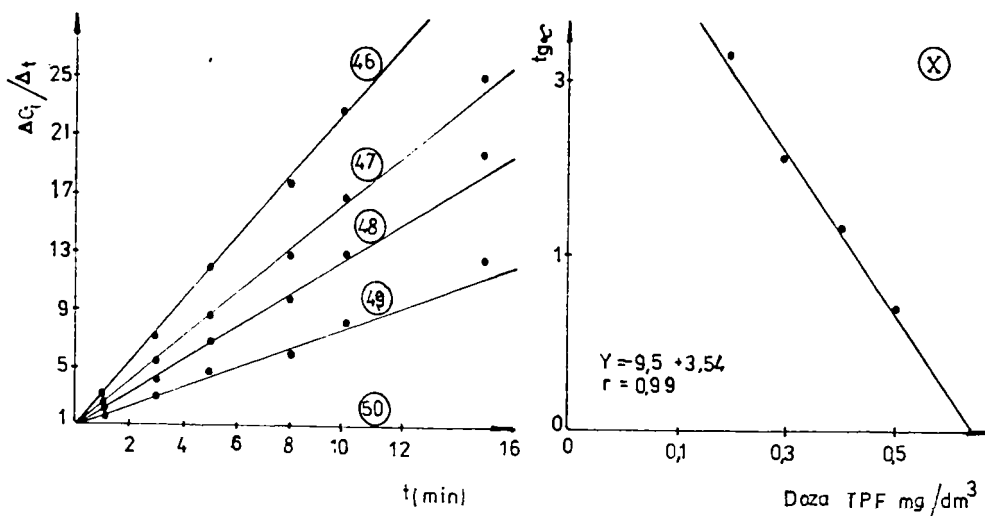


Fig.4.27. Determinarea dozei de TPF-Na din date cinetice (Probe Le46-50; tab4)

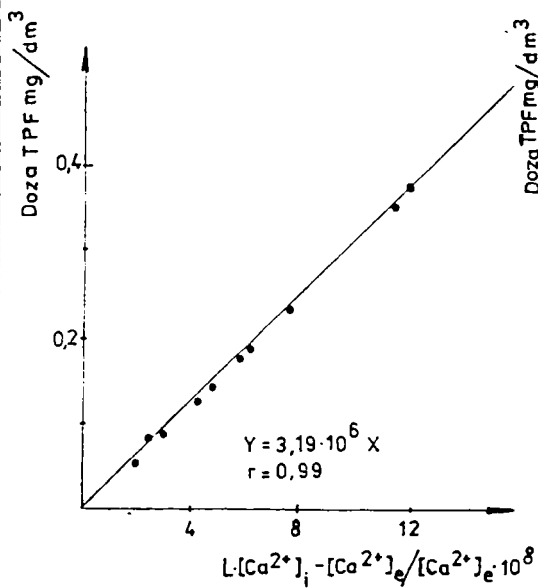


Fig 4-29. Variația dozei de TPF-Na în funcție de suprasaturarea  $CaCO_3$ .

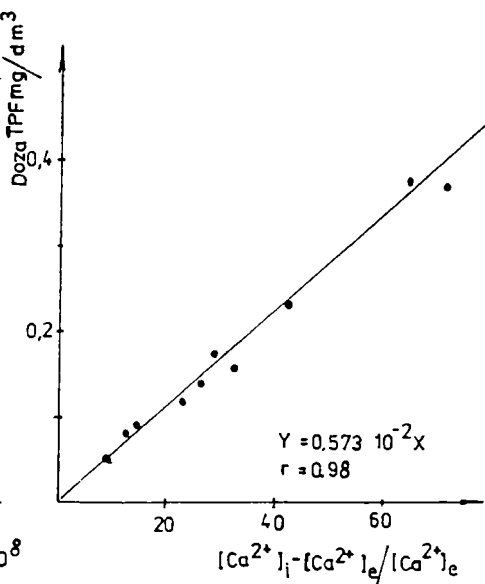


Fig. 4-28. Variația dozei de TPF-Na în funcție de suprasaturarea relativă  $CaCO_3$ .

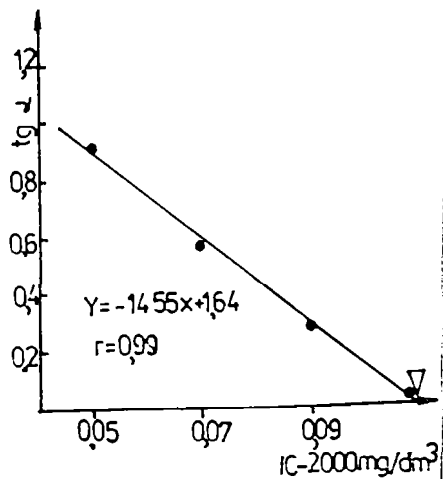
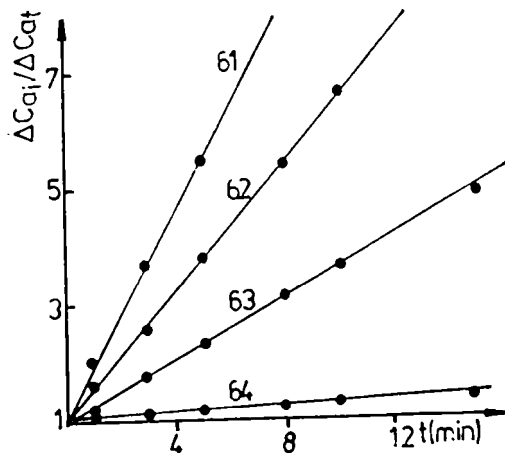
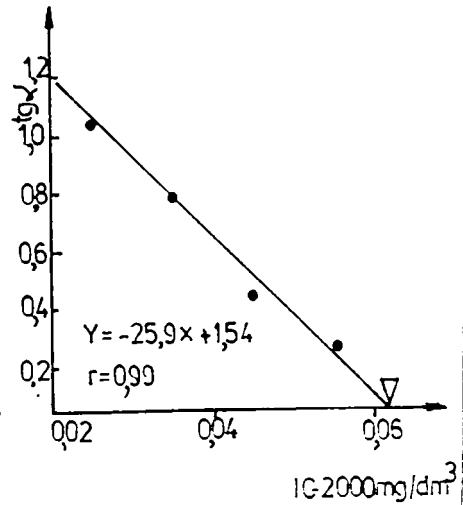
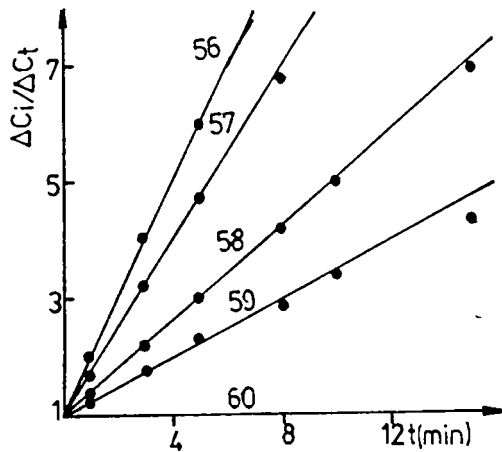
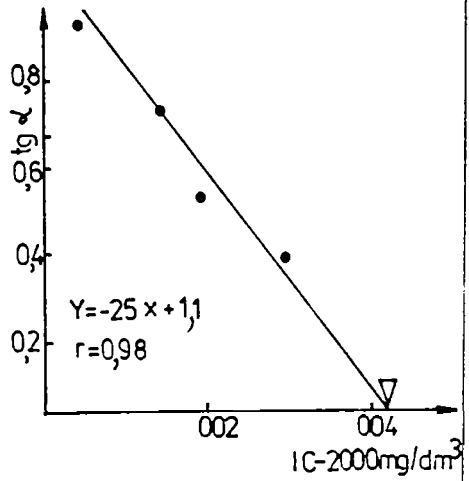
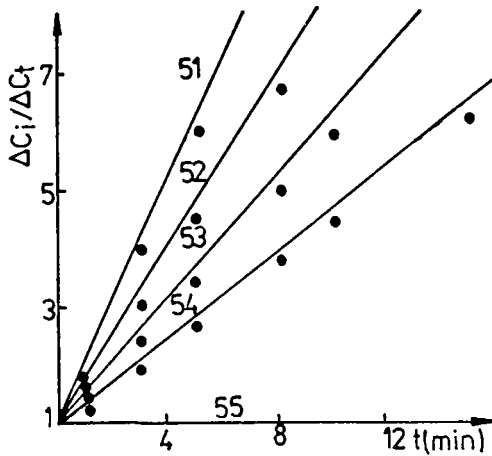


Fig. 430 Determinarea dozei de reactiv IC-2000 din date cinetice (proba 51-55 tab. 415)



În fig.4.29 sînt redat grafic rezultatele experimentale din tabelul 4.14. Din figură se constată o foarte bună corelare a datelor conform relației (4.24). Din panta dreptei rezultă coeficientul A din relația (4.24), ca fiind egal cu  $3,10 \cdot 10^6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^3 / \text{mol}^2$ . Așa după cum rezultă din tabelul 4.14 folosind pentru calculul dozei de tripolifosfat de sodiu relația (4.24), abaterile de la dozele experimentale nu depășesc 5,5%, în toate condițiile experimentale, prezentate în tabelul 4.14. Rezultă că ecuația (4.24) redă cu o precizie mai bună doza de tripolifosfat de sodiu, în funcție de caracteristicile apei hipertermale și condițiile de exploatare.

Este de remarcat dozele foarte mici de tripolifosfat de sodiu, necesare inhibării apelor hipertermale, doze cu mult mai scăzute, comparativ cu cele obținute de alți autori/42/ care au determinat doza de inhibitor prin conținerea apei hipertermale la o anumită temperatură (în apropierea punctului de fierbere) în vase deosebite, fără barbotare de dioxid de carbon, condiție în care are loc descompunerea bicarbonaților și desorbția dioxidului de carbon. La doze de 5-10 mg TPT folosite de alți autori/42/, precipită hidroxiapatita, așa cum este arătat în cap.4.7.

Dozele foarte mici de tripolifosfat, necesare inhibării precipitării carbonatului de calciu, chiar la supra-saturări foarte ridicate confirmă adsorbția acestuia la suprafața cristalelor de carbonat de calciu, blocînd creșterea cristalelor. Pe de altă parte însă tripolifosfatul de sodiu inhibă și rînzarea și creșterea germenilor, menținînd soluțiile supra-saturate de carbonat de calciu în stare stabilă.

Datorită faptului că doza de reactiv nu depinde de cantitatea de germeni adăugați, obținîndu-se aceleași doze (în condiții experimentale identice), atât pentru un adăug de  $0,4 \text{ g} / \text{dm}^3$ , cît și de  $0,2 \text{ g} / \text{dm}^3$  carbonat de calciu ne permite să afirmăm că doza determinată corespunde inhibării formării germenilor de cristalizare, suprafața cristalelor de însemînțare fiind blocată la doze inferioare celor determinate.

#### 4.8.2. Stabilirea relației de calcul a dozei de inhibitor în cazul folosirii reactivilor IC-29 C. Hexametazofat de sodiu, Ponilit CT.1, Ponilit Av1. Eficiența comparativă a reactivilor studiați.

Fiind cunoscute proprietățile de inhibare deosebite ale compuşilor organo-fosfați, de tipul acid etan - 1 - hidroxil, 1-difosfonic sau 1,2-dihidroxil-1,2-(dihidroxifosfonil)etan/111,72/, am studiat capacitatea de inhibare a formării crustelor de către un reac-

tiv indigen, din clasa fosfaților, produs într-o instalație pilot la Institutul de chimie Blaj Nepeca denumit IC-2000, avînd ca substanță acidul aminotrimetilenfosforic (ATP).

Pentru determinarea dozei de inhibitor, în funcție de caracteristicile apei, s-a folosit aceeași metodă cinetică ca și în cazul tripolifosfatului de sodiu. Curbele de variație a concentrației ionului de calciu, în funcție de timp nu au prezentat discontinuități caracteristice tripolifosfatului de sodiu. Cunoscută fiind stabilitatea termică a acestor reactivi [23], absența discontinuităților confirmă de compunerea tripolifosfatului la doze mici.

Condițiile experimentale sînt prezentate în tabelul 4.15, iar rezultatele experimentale în fig. 4.30. Rezultatele experimentale, pe baza datelor din fig. 4.30, sînt prezentate în tabelul 4.16. Pe baza datelor din tabelul 4.16, s-a determinat relația de calcul a dozei de reactiv IC-2000, în funcție de suprașaturarea relativă a carbonatului de calciu, fig. 4.31.

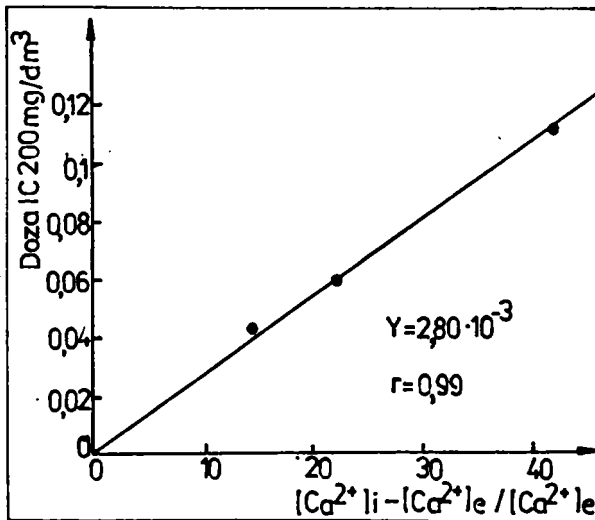


Fig. 4.31. Determinarea dozei de reactiv IC-2000 în funcție de suprașaturarea relativă a carbonatului de calciu.

Din figurile 4-30 și 4.31 se constată o bună corelare liniară a datelor experimentale. De asemenea, din fig. 4.31. rezultă o relație între doza de inhibitor și suprașaturarea relativă a carbonatului de calciu, relație de aceeași formă ca și în cazul folosirii tripolifosfatului de sodiu.

Din datele tabelului 4.16 se constată

$$D_{IC-2000} = 0,28 \cdot 10^{-2} \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e}{[Ca^{2+}]_e} \quad (4.25)$$

că eroarea relativă între doza determinată experimental și doza calculată cu relația (4.25) nu depășește 3,2%.

Di compararea relațiilor (4.25) și (4.23) rezultă că reactivul IC-2000 are o eficiență de aproximativ două ori mai ridicată. Dozele foarte mici, necesare inhibării precipitării carbonatului de calciu, sugerează și în acest caz o acțiune de suprafață similară cu

a tripolifosfatului/2o9/.

În tabelul 4.15. (probele 76-8o) și în fig.4.32, sînt prezentate condițiile și datele experimentale, obținute în cazul folosirii hexametafosfatului de sodiu.

**Tabelul 4.15.** Condițiile experimentale și dependența dozei de reactiv IC-2000 și hexametafosfatul de sodiu de caracteristicile apei.

Proba	t <sub>oc</sub>	PCO <sub>2</sub> ata	C <sub>HCO<sub>3</sub></sub> mg/dm <sup>3</sup>	C <sub>Ca<sub>1</sub></sub> mg/dm <sup>3</sup>	C <sub>Ca<sub>o</sub></sub> mg/dm <sup>3</sup>	Dosa de IC-2000 mg/dm <sup>3</sup>	Tgd	Dosa rezultată mg/dm <sup>3</sup>	Ref. în tabelul 4.16
61						0,005	0,9		
62						0,015	0,73		
63	8o	0,0645	26	12,45	0,8	0,02	0,51	0,042	XI
64						0,03	0,37		
65						0,05	0,0		
66						0,025	1,0		
67						0,035	0,75		
68	8o	0,0448	26	12,45	0,56	0,045	0,41	0,060	XII
69						0,055	0,25		
70						0,07	0,0		
71						0,05	0,92		
72						0,07	0,575		
73	8o	0,0234	26	12,45	0,29	0,09	0,275	0,112	XIII
74						0,11	0,03		
75						0,13	0,0		
76	Hexametafosfatul de sodiu					0,01	0,55		
77						0,15	0,4		
78	8o	0,1147	26	39	1,43	0,25	0,18	0,348	XIV
79						0,3	0,13		
80						0,5	0,0		

**Tabelul 4.16.** Dosa experimentală și calculată de IC-2000 în funcție de supraaturarea relativă a carbonatului de calciu.

Condițiile din tabelul 4.15	C <sub>Ca<sub>1</sub></sub> mg/dm <sup>3</sup>	C <sub>Ca<sub>o</sub></sub> mg/dm <sup>3</sup>	(C <sub>Ca<sub>1</sub></sub> -C <sub>Ca<sub>o</sub></sub> )/C <sub>Ca<sub>o</sub></sub>	Dosa exp. mg/dm <sup>3</sup>	Dosa calc. cu relația mg/dm <sup>3</sup>	Broarea %
XI.	12,45	0,8	14,56	0,042	0,041	-2,38
XII	12,45	0,56	21,23	0,060	0,0594	-0,09
XIII	12,45	0,29	41,93	0,112	0,115	+3,2

Prin compararea dozei de hexametafosfat de sodiu (XIV) cu doza de tripolifosfat de sodiu, rezultatul în aceleași condiții, se constată că tripolifosfatul de sodiu are o eficiență de 2ori mai mare, decât hexametafosfatul de sodiu. Spre deosebire de tripolifosfatul de sodiu, curbele de variație a concentrației ionului de calciu, în timpul cristalizării, nu prezintă discontinuități la temperatura de 80°C caracteristică tripolifosfatului de sodiu, ca urmare hexametafosfatul de sodiu este mai stabil și nu se decompune.

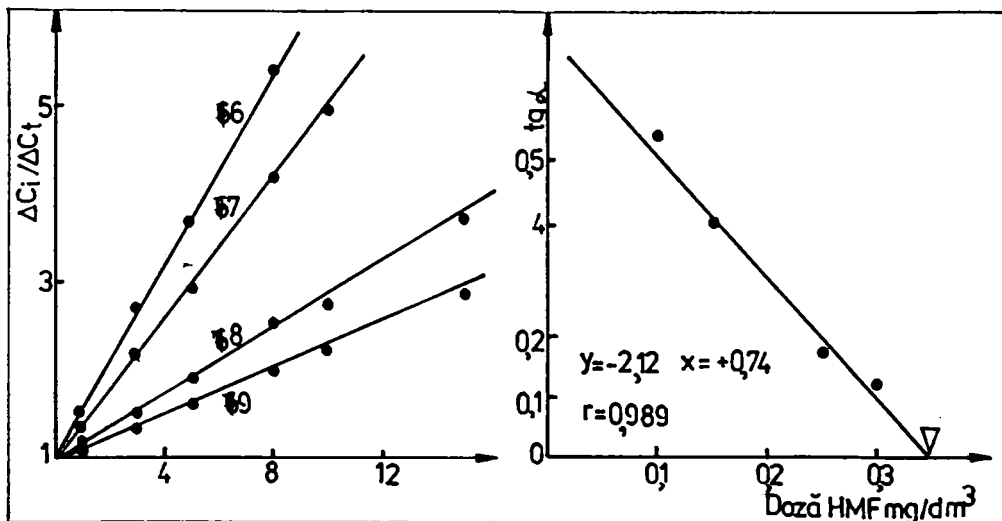


Fig.4.32.Determinarea dozei de hexametafosfat de sodiu din date cinetice(probleme 66-70 din tab.4.15).

Cunoscută fiind acțiunea de inhibare a unor polielectroliti brevetati în țară/42/, s-au studiat doi polielectroliti brevetati de Institutul de chimie macro-moleculară "Petru Poni" Iași, fiind cunoscuți sub denumirea de Ponilit GT-1 și Ponilit A-1. Polielectrolitul anionic Ponilit GT-1 este o sare de amoniu a copolimerului acetat de vinil-acid maleic. Se prezintă ca o soluție apoasă, cu o concentrație masică de 25-35%. Masa moleculară medie viscozometrică a copolimerului netransformat chimic este de  $0,9 \cdot 10^5$  -  $1 \cdot 10^5$ .

Polielectrolitul anionic, Ponilit A-1, este sarea de amoniu a copolimerului stiren-acid maleic. Se prezintă ca o soluție apoasă cu concentrația cuprinsă între 20-25%. Masa moleculară medie viscozometrică este de  $1,6 \cdot 10^5$  -  $2,1 \cdot 10^5$ . Produsul este omologat la Combinatul chimic Victoria. Din acești produși s-au preparat soluții cu concentrația de 1 mg substanță activă/cm<sup>3</sup>, care s-a dozat în vâscul de reacție.

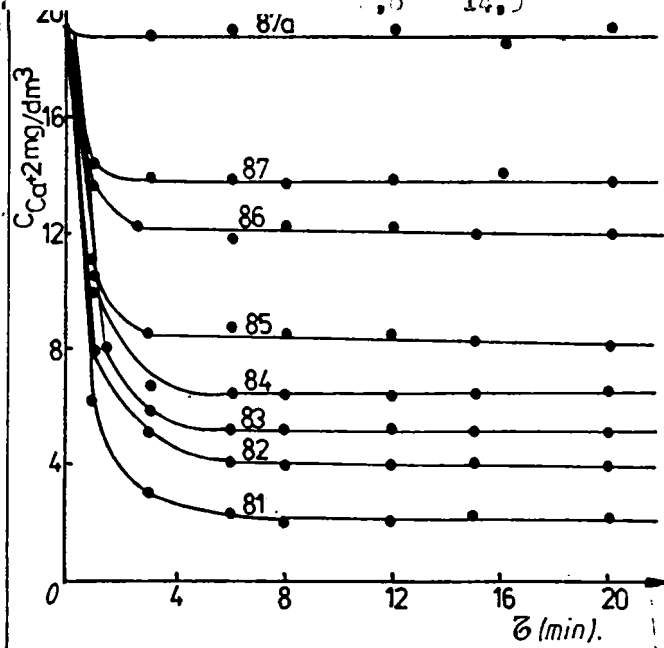
Condițiile experimentale și rezultatele cinetice obținute la folosirea reactivului PGT-1, sînt prezentate în tabelul 4.17.

În figura 4.33 sînt prezentate curbele de variație a concentrației ionului de calciu în timp, în prezența unor doze diferite de PGT-1.

Din figura 4.33 se constată că într-un timp scurt de 1-3 min. concentrația ionului de calciu scade brusc, după care scade foarte puțin, indiferent de doza adăugată, fenomenul fiind mai accentuat la doze mai mari. Această comportare nu a permis corelarea datelor

**Tabloul 4.17.** Condițiile experimentale și dependența concentrației în pulcior la toate distanțele de 0-1.

Proba	$t'$ sec	$p_{Ca^{2+}}$ ata	$\beta$	$C_{Ca^{2+}}$ mg/dm <sup>3</sup>	$C_{Ca^{2+}}$ mg/dm <sup>3</sup>	$C_{Ca^{2+}}$ mg/dm <sup>3</sup>	$t'$ sec	$C_{Ca^{2+}}$ mg/dm <sup>3</sup>	Notă
81				0,15	2,0				
82				0,6	3,9				
83				0,3	5,0				
84	00	0,0045	20	10,5	2,0	0,5	5,35		V
85				1,5	6,4				
86				2,0	11,0				
87				2,2	12,1				
88				1,5	2,5				
89	00	0,0045	30	10,45	1,0	0,8	5,00		VI
90				1,5	6,3				
91				1,7	8,5				
92				0,2	3,6				
93	00	0,1147	20	10,5	0,4	1,43	10,43		VII
94				0,0	1,5				
95				1,3	10,7				
96				0,5	2,0				
97	00	0,1147	20	30,0	1,0	1,43	10,50		VIII
98				1,5	11,2				
99				2,2	12,1				
100				0,2	4,4				
101	70	0,007	20	20,75	0,4	1,00	10,7		IX
102				0,0	10,1				
103				0,8	12,2				
104				0,0	3,0				
105	00	0,035	20	20,75	4,0	0,20	1,00		
106				0,0	12,3				
107				0,0	14,0				



1.4.35.0 - 100%  
 concentrație de  
 pulcior de pulcior  
 în funcție de timp  
 și distanță de 0-1.

81-0,15 - 2/3  
 82-0,3 - 1/3  
 83-0,0 -  
 84-0,0 -  
 85-1,0 -  
 86-2,0 -  
 87-2,2 -  
 88-0,0 -  
 89-0,0 -

INIC  
 SA  
 CENTRALA

experimentale, prin relațiile cinetice stabilite în capitolul 4.7.2. și ca urmare, doza de inhibitor nu s-a stabilit conform celor arătate în cazul tripolifosfatului de sodiu. Deși la concentrații scăzute de reactiv, datele obținute în primele opt minute, pot fi corelate cu relația (4.21), dreptele rezultate conform acestei relații intersecționează ordonată la valori cu atât mai mari cu cât concentrația reactivului PGT-1 este mai mare. Valori ale ordonatei la origine mai mari de zero rezultă, atunci când crește valoarea concentrației calciului la echilibru. Această observație și variația concentrației ionului de calciu în timp, conform datelor din fig. 4.33, sugerează un mecanism diferit de acțiune la acest reactiv. Valorile foarte apropiate ale tangentei la curbele de variație a ionului de calciu în primele minute, la doze foarte diferite de inhibitor, indică o slabă reducere a vitezei de creștere a cristalelor de carbonat de calciu, respectiv o scăzută acțiune asupra proceselor de suprafață, care intervin în cristalizarea carbonatului de calciu. Variația foarte mică a concentrației de calciu în a doua parte a experimentului se datorează modificării concentrației de echilibru a ionului de calciu, ca urmare a interacțiunii dintre acest ion și polielectrolit, explicabilă datorită prezenței grupelor carboxilice din polimer.

Variația constantelor de viteză la concentrații mici, în raport cu doza de polielectrolit PGT-1, indică totuși, și un mecanism de inhibare a proceselor de suprafață.

Ca urmare a celor arătate se poate aprecia că reactivul PGT-1 acționează în mică măsură asupra constantei de viteză și în mai mare măsură asupra concentrației de echilibru a ionului de calciu. Pornind de la aceste constatări s-a determinat doza de reactiv necesară inhibării carbonatului de calciu, în funcție de concentrația ionului de calciu la "palier" ( $C_{Ca^{2+}}^p$ ), determinată după 20 de minute.

Reprezentând grafic dependența concentrației la "palier" a ionului de calciu, în funcție de doza de reactiv s-a obținut corelări liniare bune (fig. 4.34). Dreptele rezultate intersecționează ordonată la valori foarte apropiate de concentrația de echilibru a ionului de calciu, determinată în funcție de condițiile experimentale din fig. 4.7. Panta dreptelor din fig. 4.34, reprezintă cantitatea de ioni de calciu complexați de un miligram de reactiv (L). În tabelul 4.17 sînt indicate condițiile experimentale, corespunzătoare datelor reprezentate în fig. 4.34. Din datele tabelului 4.17 rezultă și influența condițiilor experimentale asupra mărimii  $M$ . Se constată că eficiența reactivului, dată de mărimea  $M$  ( $\text{mg Ca}^{2+}/\text{mg PGT-1}$ ), variază mult cu presiunea parțială a dioxidului de carbon, care determină concentra-

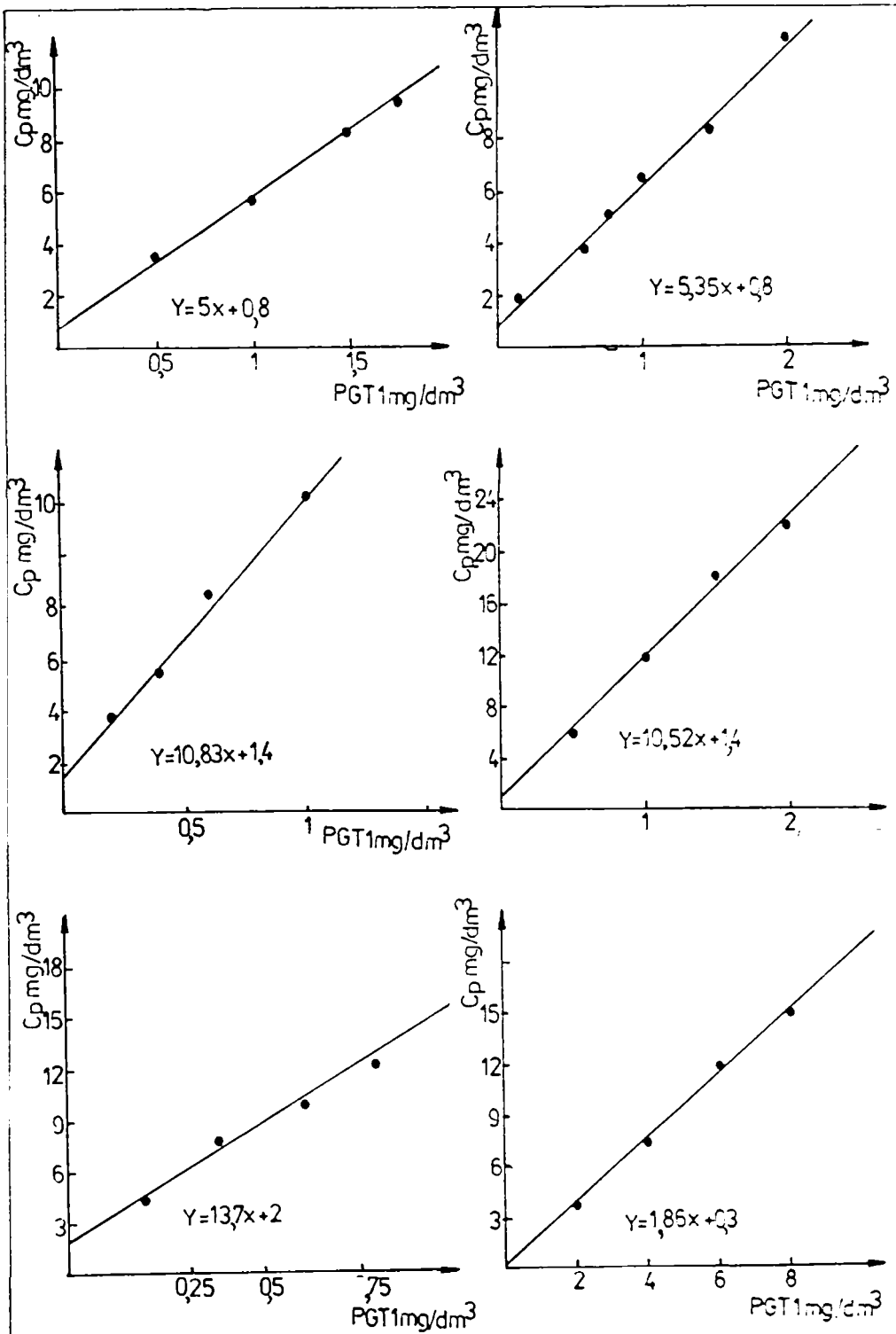


Fig.4.34) Variația conc. calciului la palier (Cp) în funcție de doza de pelin GT1

ția ionului de carbonat, cu temperatura și mai puțin cu concentrația ionului de calciu.

Din valoarea suprasaturăției ionului de calciu și mărimea "L" s-a determinat prin raportare doza de reactiv PGT-1 necesară inhibării cristalizării carbonatului de calciu în soluție pentru anumite condiții date. Aceste doze sînt prezentate în tabelul 4.18.

**Tabelul 4.18** - Dependența dozei de Ponilit GT-1 în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu.

Ref. la tabel	$C_{Ca_i}$ mg/dm <sup>3</sup>	$C_{Ca_e}$ mg/dm <sup>3</sup>	$(C_{Ca_i} - C_{Ca_e}) / C_{Ca_e}$	$\frac{t_{Ca^{2+}}}{mg\ PGT-1}$	Doza PGT-1 mg/dm <sup>3</sup>	Doza calc. mg/dm <sup>3</sup>	Diferența %
4.17							
XV	19,5	0,8	23,37	5,35	3,49	3,5	+0,4
XVI	12,45	0,8	14,56	5,0	2,33	2,18	-0,6
XVII	19,5	1,43	12,64	10,83	1,66	1,80	+0,0
XVIII	39	1,43	26,27	10,52	3,60	3,9	+0,3
XIX	20,75	1,36	9,58	13,7	1,37	1,43	+4,0
XX	20,75	0,28	73,1	1,86	11,0	10,96	-0,03

Pe baza datelor din tabelul 4.18 s-a reprezentat grafic doza de reactiv PGT-1 în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu fig.4.35.

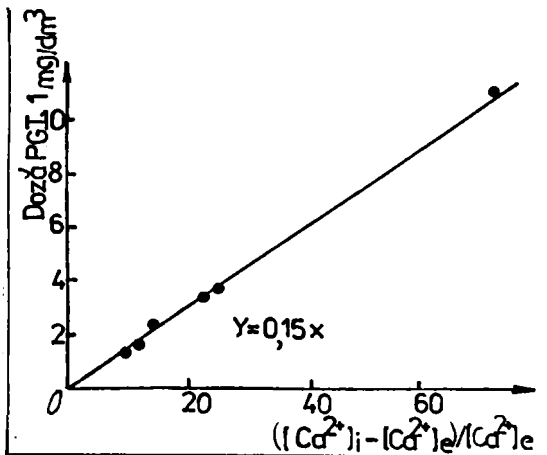


Fig.4.35. Variația dozei de Ponilit GT-1 în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu.

În figura 4.35, se constată o bună corelare liniară a dozei de polielectrolit Ponilit GT-1 în funcție de suprasaturarea relativă a carbonatului de calciu, rezultând relația:

$$D_{PGT-1} = 0,15 \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_e}{[Ca^{2+}]_e} \text{ mg PGT-1/dm}^3 \quad (4.26)$$

Relația permite determinarea dozei de reactiv în funcție de caracteristicile apei. Comparativ cu relația determinată pentru tripolifosfatul de sodiu rezultă o doză de 2,4 ori mai mare. Doza rezultată în aceste condiții de temperatură este mult mai ridicată



decît doza stabilită la temperaturi mai scăzute. Aceasta se datorează unor legături relativ slabe între polielectrolit și ionul de calciu.

O comportare foarte asemănătoare s-a stabilit și în cazul polielectrolitului Ponilit A-1, dar la doze de 2,96 ori mai ridicate decît polielectrolitul Ponilit GT-1.

Cu totul nesatisfăcător s-a comportat dibutilftalatul, care deși influențează viteza de precipitare a carbonatului de calciu reduce doze foarte mari pentru inhibarea precipitării. Rapoartele prezentate în tabelul 4.19 permit aprecierea relativă a reactivului IC-2000 a eficienței reactivilor studiați.

Tabelul 4.19. - Raportul dintre dozele de reactivi și doza reactivului IC-2000

=====

Raportul dozilor

---

<u>IC-2000</u> <u>IC-2000</u>	<u>EPF</u> <u>IC-2000</u>	<u>ILP</u> <u>IC-2000</u>	<u>PGT-1</u> <u>IC-2000</u>	<u>PA-1</u> <u>IC-2000</u>
1,0	2,05	4,1	53,6	160

=====

Din tabelul 4.19 se constată că eficiența reactivilor care conțin fosfor (IC-2000, EPF, ILP) este mult mai ridicată, decît a reactivilor de tip polielectrolit (PGT-1, PA-1). Eficiența scăzută a polielectrolitilor se explică prin mecanismul diferit de acțiune a acestora. Astfel, pe cînd reactivii pe bază de fosfor inhibă creșterea cristalelor de carbonat de calciu, prin adsorbție pe suprafața cristalelor, polielectroliții reduc viteza de creștere a cristalelor de carbonat de calciu prin creșterea concentrației de echilibru a ionului de calciu, datorită complexării acestui ion. Efectul de adsorbție pe suprafața cristalelor de carbonat, deși prezent, este redus la temperaturi ridicate, datorită probabil legăturii slabe ce se stabilește între suprafața cristalului și molecula de polielectrolit.

În tabelul 4.20 s-au prezentat dozele din reactivii studiați necesare inhibării precipitării carbonatului de calciu, la un număr de opt conde din S-V țării.

Se remarcă, cantitățile mici de reactivi necesare inhibării formării cructelor de carbonat de calciu, îndeosebi în cazul inhibitorilor pe bază de fosfor. Datorită cantităților extrem de mici de inhibitori IC-2000, EPF și ILP, nu există pericolul poluării apelor de suprafață cu acți compuși, în cazul în care apele hipertermale nu sînt reinjectate în zăcîmînt. Datorită dozelor foarte scăzute este indicată injecția soluțiilor acestor compuși la adîncimi mai frîdate pentru a asigura în zona de depunere omogenizarea apei.

Tabelul 4.20.

Sona da	$[Ca^{2+}]$	$P_{CO_2} \cdot 10^2$ ata	$[Ca^{2+}]$	Doze mg/cm <sup>3</sup>				
	mg/l cm <sup>3</sup>		$[Ca^{2+}]_e$	TPF	IC-000	HMF	PGT-1	PA-1
4608	0,55	2,98	31,3	0,18	0,09	0,36	4,7	14,1
4633	0,55	2,76	17,3	0,1	0,048	0,2	2,6	7,8
4636	0,82	2,88	15,4	0,09	0,043	0,18	2,3	7,9
4607	0,38	6,76	3,75	0,02	0,01	0,04	0,56	1,68
4632	0,55	2,22	18,57	0,11	0,06	0,22	2,8	8,4
4645	0,4	1,66	43,3	0,25	0,12	0,5	6,5	19,5
1654	0,2	1,94	3,0	0,017	0,008	0,034	0,45	1,35
1675	0,12	0,97	3,8	0,02	0,01	0,04	0,57	1,71

Deși tripolifosfatul de sodiu se descompune cu o viteză relativ ridicată, poate fi utilizat pînă la temperaturi de 60°C, deoarece timpul de staționare a apei hipertermale, pînă la răcirea ei nu depășește 15'.

Hexametafosfatul de sodiu deși este necesar în doze mai mari nu se descompune la aceste temperaturi cu viteză apreciabilă.

Reactivul IC-2000 foarte activ, dar mai dificil de obținut și la un cost mai ridicat, este indicat în cazul apelor hipertermale cu temperaturi ridicate.

5. CONSTATĂRI LA CARACTERIZAREA ȘI APLICAREA METODELOR DE TRATAREA APELOR DE LA COMPLEXELE ZOOTECNICE ÎN VEDEREA REDUCERII ALCALINITĂȚII ȘI A UTILIZĂRII LOR ÎNTRU IRIGAȚII.

Dezvoltarea intensivă a producției zootehnice a impus adoptarea unor măsuri și tehnologii noi de creștere și îngrijire a animalelor în complexe de tip industrial, capabile să furnizeze cantități însemnate de carne, lapte ouă.

Aceste complexe, rentabile economic, pun însă probleme importante pentru protecția mediului, împotriva poluării cu gaze rău mirositoare, degajate în atmosferă și cu dejecții pe care le evacuează zilnic în cantități mari/243/.

Dejecțiile rezultate din complexele zootehnice sînt alcătuite, în general, din fecale, resturi de hrană, material de asternut, urină, iar în cazul complexelor de creștere și îngrijire a porcilor și apa de spălare încăleată cu diverse substanțe chimice folosite ca agenți de spălare și dezinfecție.

Factorii care limitează transformarea acestor ape reziduale în ape convenționale curate sînt, în primul rînd, de ordinul economic: costuri de investiții și de exploatare ridicate, pentru instalațiile de epurare (mecanică, chimică și biologică), ceea ce afectează rentabilitatea sectoarelor economice, iar în al doilea rînd, eficacitatea de epurare este necâtădăătoare în cazul unor anumite grupe de apă uzată/243/.

Realizarea unor stații de epurare a apelor provenite de la complexele de porcine, numai cu treaptă mecanică și apoi distribuirea pe sol/244/, conduce la simplificarea procesului de epurare a apelor, la creșterea siguranței în exploatare și la reducerea cheltuielilor de epurare.

5.1. Decantarea apelor reziduale de la complexele de creșterea animalelor ca apă de irigații. Indicii de calitate ceruți apelor de irigații.

Apele decantate de la complexele de creștere a porcilor se justifică a fi utilizate ca și ape pentru irigații datorită următoarelor aspecte/245/:

- deși epurarea apelor reziduale este un proces foarte costisitor, implicînd procese mecanice, fizico-chimice și biologice, de cele mai multe ori, epurarea nu este cătădăătoare pentru ca apa să devină convențional curată;

- majoritatea acestor ape conțin elemente fertilizante și substanțe organice cu acțiune de îngrășămint și amendament;

- solul, prin însușirile sale fizico-chimice și biologice, are capacitatea ridicată de epurare a apelor reziduale, prin distrugerea totală a agenților toxici și patogeni din aceste ape.

Procesul de epurare care are loc în sol constă, în esență, în mineralizarea, prin intermediul microorganismelor, a materiei organice introduse în stratul arabil și neutralizarea în cea mai mare parte a compuşilor nocivi pentru plante și animale. Odată cu distrugerea substanțelor poluante are loc și o sporire a capacității de producție a solului prin umectare și fertilizare/247/.

Cercetările experimentale/248/au scos în evidență faptul că irigarea cu ape reziduale decantate, asigură producții echivalente celor obținute în tehnologia culturilor irigate cu apă convențional curată și cu îngrășăminte chimice în doze necesare producțiilor maxime.

Cu toate că aceste ape, prin compoziția lor, au o valoare fertilizantă ridicată, ele nu pot fi folosite în acest scop, decât parțial sau diferențial.

Conform datelor din literatura de specialitate/243/se poate face aprecierea că apele reziduale decantate, de la complexele de porci, au un potențial de salinizare și alcalinizare ridicat. Aceste pericole sînt mai accentuate pe soluri cu textură grea și mai atenuate pe soluri cu textură ușoară și mijlocie.

Îmbunătățirea calității apei, din punct de vedere al compoziției chimice și înlăturarea pericolului de salinizare a solului poate fi realizată în următoarele moduri:

- diluarea cu apă convențional curată pentru reducerea concentrației de săruri în limitele prevăzute de normativele în vigoare;

- micșorarea conținutului ionului de sodiu prin raționalizarea consumului de sare în rațiile alimentare și mai ales prin înlocuirea produselor sodice, pentru dezinfectia adăposturilor cu alte substanțe nedăunătoare solului și plantelor agricole;

- amendarea solului cu gips și fosfogips pentru substituirea carbonatului de sodiu cu sulfat de sodiu, sare mai puțin nocivă plantelor agricole;

- tratarea apei cu reactivi chimici ieftini, în vederea corectării unor indici de calitate ai apei, metodă propusă și studiată de noi.

Calitatea apei de irigație se stabilește pe baza unor indici

de calitate. Acești indici pot fi obținuți prin măsurători directe, conductibilitate, conținut de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , sau pot fi indici complecși calculați pe baza unor date analitice (cum ar fi indicele MAS, CSR, Priklonski etc).

La caracterizarea apelor s-au folosit toți indicatorii existenți în literatura de specialitate consultată/249,250,251,253/, cît și cei dați de STAS R 9450-73 pentru calitatea apei de irigație.

Pe baza acestor indici, apele de irigație se încadrează în două tipuri de clase:

- 1)- Clase de salinizare (C)
- 2)- Clase de alcalinizare (S)

Stabilirea clasei de salinizare, cît și a celei de alcalinizare se face pe baza unor indici. Numărul indicilor, care concurează la stabilirea clasei diferă de la o sursă bibliografică la alta.

1.- Laboratorul de salinizare al SUA/249/propune clasificarea apelor de irigație după conductibilitatea electrică (CE) și raportul de absorbție a sodiului (RAS). Funcție de mărimea acestor indici apele de irigație sînt grupate în 16 clase de calitate, de la  $\text{C}_1\text{S}_1$  pînă la  $\text{C}_4\text{S}_4$ . Clasele sînt stabilite numai în funcție de cei doi indici, deși se recomandă și folosirea carbonatului de sodiu rezidual (CSR).

Limitele de salinitate se stabilesc pe baza determinării conductometrice a conținutului total de săruri din apă/256/.

În ce privește aprecierea calității apelor de irigație după indicile CSR, același laborator consideră că apele care au indicele  $\text{CSR} < 2,5$  mval/l sînt moderat și bune, iar cele care au indicele  $\text{CSR} < 1,25$  sînt bune pentru irigație.

2.- Un alt criteriu de clasificare a apelor de irigație, elaborat de URSS, utilizează coeficientul de irigație  $k_p$ , care după Priklonski și Laptev poate fi calculat cu ajutorul următoarelor relații/253,249/:

- cînd în apă se află dizolvate cloruri și sulfatați, astfel încît  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$  dar  $\text{Na}^+ < (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$  :

$$k_p = \frac{288}{\text{Na}^+ + \text{Cl}^-} \quad (5.1.)$$

- pentru apele în a căror reziduu mineral predomină clorurile  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$  :

$$k_p = \frac{288}{5 \text{Cl}^-} \quad (5.2)$$

- atunci cind in apă sînt dizolvate cloruri, sulfatai, bicarbonați,  $Na^+ > (Cl^- + SO_4^{2-})$  ;

$$k_p = \frac{200}{10 Na^+ - 5 Cl^- - 9 SO_4^{2-}} \quad (5.3)$$

In toate aceste formule cu simbolurile chimice ale ionilor s-au notat concentrațiile lor in mval/l.

După valoarea acestui coeficient, apele de irigație se pot încadra in 4 clase de calitate/253/:

Tabelul 5.1. Calitatea apelor de irigație după Prikłonski.

$k_p$	Calitatea apei pentru irigații	Mențiuni privind folosirea apei.
18	bună	Se poate folosi la irigație fără restricție.
18-6	satisfăcătoare	Pe soluri grose puțin permeabile, sînt necesare măsuri împotriva acumulării sărurilor in sol.
5,9-1,2	nesatisfăcătoare	Se poate folosi numai pe soluri bine drenate, natural sau artificial.
1,2	rea	Nu se poate folosi pentru irigații

3.- Conform normelor STAS R 9450-73, apa de irigație se clasifică in funcție de indicatorii prezentați in tabelul 5.2. in 4 clase de salinizare:

Indicele CSR -menționat in tabelul 5.2. se calculează cu ajutorul relației/253/:

$$CSR, (mval/l) = (HCO_3^- + CO_3^{2-}) - (Ca^{2+} + Mg^{2+}) \quad (5.4)$$

in care simbolurile chimice reprezintă concentrațiile ionilor respectivi in mval/l.

Tabelul 5.2. -Clasele de salinizare conform STAS R-9450-73.

Clasa de salinizare	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
Cloruri ( $Cl^-$ ) mg/dm <sup>3</sup> , max.	40	120	370	810
Sulfatai ( $SO_4^{2-}$ ) mg/dm <sup>3</sup> , max.	100	320	100	2200
Conductivitate electrică la 25°C, $\mu_{cm}^{-1}$	0,25	0,72	2,25	5,0
Reziduu salin, mg/dm <sup>3</sup> , max.	160	500	1500	3250
Indice CSR, mval/dm <sup>3</sup> , max	0,63	1,25	1,90	2,50

In conformitate cu STAS R 9450-73 apa pentru irigații se clasifică in funcție de indicii prezentați in tabelul 5.3., in trei clase de alcalinizare.

Tabelul 5.2.- Clasele de alcalinizare conform STAS R-9450-73

Clasa de alcalinizare	C <sub>1</sub>			C <sub>2</sub>			C <sub>3</sub>			C <sub>4</sub>		
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
Indice SAR, max.	0,2	15,3	22,5	6,1	12,2	18,3	4	9	14	2,5	6,7	11
Conținut de sodiu (Na <sup>+</sup> ), mg/dm <sup>3</sup> , max.	47	48	50	120	145	150	215	340	400	240	520	75
Conținut de calciu și magneziu (Ca <sup>2+</sup> + 1,65 Mg <sup>2+</sup> ) mg/dm <sup>3</sup>	2	1	0,4	30	11	5	200	110	60	720	47	32

Indicele SAR se calculează cu ajutorul următoarei relații/250/:

$$SAR = \frac{(Na)}{\sqrt{(Ca + Mg)}} \quad (5.5)$$

în care simbolurile chimice redau concentrațiile acestor ioni în mgval/dm<sup>3</sup> apă.

5.2. Caracterizarea fizico-chimică a apelor reziduale, rezultate în zootehnie, a apelor de diluție și a mestecului acestora.

La complexele zootehnice de creștere a porcinelor rezultă un volum mare de apă reziduală, cu o mare încălzire organică și minerală, caracteristici care fac ca metodele de epurare, după cum s-a arătat, să fie uneori neeconomice. O rezolvare a problemei constă în folosirea acestor ape de irigații, procedeu adoptat și la complexele zootehnice din județul Timiș. Datorită salinității foarte ridicate, aceste ape nu pot fi folosite direct la irigații fără a afecta calitatea solului. Singura metodă economică constă, în acest caz, în diluarea acestor ape cu ape de suprafață. Apele reziduale, după decantarea mecanică, sînt amestecate cu apă de suprafață, după care sînt înmagazinate în bazine de stocare. Suspensiile separate (nămolul) va fi supuse fermentării anaerobe, în vederea obținerii biogazului.

Pentru stabilirea indicilor de calitate, a metodelor posibile de îmbunătățire a lor, apele folosite au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic, avîndu-se în vedere îndeosebi caracteristicile, care intervin în calculul indicilor de calitate ceruți apei pentru irigații. În acest scop au fost colectate probe de apă pe parcursul unui an din cele trei categorii de apă de diluție, reziduală și apă de amestec.

Principalele caracteristici fizico-chimice și indici de calitate pentru irigație, a apei de diluție, sînt prezentați în tabelul 5.4.

**Tabelul 5.4.-Caracteristicile fizico-chimice și indicii de calitate pentru irigație, a sursei de apă pentru diluție.**

Caracteristici	I	II	III	IV	V	VI	VII
	11,04	6,00	26,6	7,07	19,07	25,09	10,10
Na <sup>+</sup> mval/dm <sup>3</sup>	5,58	3,74	4,96	7,95	3,4	2,51	2,4
NH <sup>+</sup> "	0,16	0,27	0,22	0,11	0,16	0,0	0,33
Ca <sup>2+</sup> "	4	3,8	4,9	4,5	3,5	4,0	4,0
Mg <sup>2+</sup> "	5,2	5,1	4,85	4,25	4,9	3,9	4,6
Cl <sup>-</sup> "	2,35	1,75	1,4	1,45	1,45	2,2	2,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> "	2,65	1,29	0,71	2,95	1,65	0,5	1,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> "	9,78	9,6	12,6	12,3	0,7	7,7	7,5
p mval/dm <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-
pH	8,25	8,42	8,22	7,59	7,70	8,13	7,43
Conductibilitate (mS/cm)	1,24	1,32	1,61	1,48	1,18	1,07	1,07
Salinitate (mg/dm <sup>3</sup> )	1078,6	933,6	1123	1267	869	758	800
Salinitate (NH <sub>4</sub> , HCO <sub>3</sub> ) (mg/dm <sup>3</sup> )	1066	912,6	1105	1258	856	560	610
k <sub>p</sub>	14,25	16,9	7,95	6,3	24,2	25,4	23,0
C.A.R. mval/dm <sup>3</sup>	2,6	1,78	3,51	3,8	1,66	1,27	1,16
C.S.R. (NH <sub>4</sub> , HCO <sub>3</sub> ) mval/dm <sup>3</sup>	0,42	0,43	2,63	3,44	-0,14	-0,2	-1,33
Ca <sup>2+</sup> + 1,65 Mg <sup>2+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	184,2	178,2	195,2	175,1	168,2	158,1	170,2
Clasa	C <sub>3S2</sub>	C <sub>3S2</sub>	C <sub>3S2</sub>	C <sub>3S2</sub>	C <sub>3S2</sub>	C <sub>3S2</sub>	C <sub>3S2</sub>

Apele se caracterizează printr-o salinitate relativ ridicată, conferită înosebi de prezența ionului bicarbonat în cantități mari. Dintre cationi predomină Ca<sup>2+</sup> și Mg<sup>2+</sup>. Prezența bicarbonaților în concentrații apropiate de 10 mval/dm<sup>3</sup> nu este caracteristică apelor de suprafață. Concentrația mare a ionului bicarbonat reflectă o poluare accentuată a acestei surse de apă, în amonte de punctele de folosire.

Datorită salinității ridicate, reflectată și de conductibilitatea acestor ape, conform STAS R 9450-73, fac parte din clasa de salinizare C<sub>3</sub> și clasa de alcalinizare S<sub>2</sub>. Clasa de alcalinizare este determinată de conținutul mare de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>, reclamat de clasa C<sub>3S1</sub>, neatins în nici unul din cazuri (tabelul 5.3. și 5.4.)

Deși ceilalți indicatori: MS, CSR, k<sub>p</sub> corespund unor ape bune



**Tabelul 5.4.** Caracteristicile fizico-chimice și indicii de calitate pentru irigație, a sursei de apă pentru diluție.

Caracteristici	I 11,04	II 6,60	III 26,06	IV 7,07	V 19,07	VI 25,09	VII 10,10
Na <sup>+</sup> mval/dm <sup>3</sup>	5,58	3,74	4,96	7,95	3,4	2,51	2,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> "	0,16	0,27	0,27	0,11	0,16	0,0	0,33
Ca <sup>2+</sup> "	4	3,8	4,9	4,5	3,5	4,0	4,0
Mg <sup>2+</sup> "	5,2	5,1	4,85	4,25	4,9	3,9	4,6
Cl <sup>-</sup> "	2,35	1,75	1,4	1,45	1,45	2,2	2,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> "	2,65	1,29	0,71	2,95	1,65	0,5	1,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,78	9,6	12,6	12,3	8,7	7,7	7,5
p	-	-	-	-	-	-	-
pH	8,25	8,42	8,22	7,59	7,70	8,13	7,43
Conductibilitate (mS/cm)	1,24	1,32	1,61	1,48	1,18	1,07	1,07
Salinitate S mg/dm <sup>3</sup>	1078,6	933,6	1123	1267	869	758	800
Salinit. S <sup>o</sup> (-NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ) mg/dm <sup>3</sup>	1066	912,2	1105	1258	856	560	610
k <sub>p</sub>	14,25	16,9	7,95	6,3	24,2	24,2	23,0
S.A.R. mval/dm <sup>3</sup>	2,6	1,70	3,51	3,8	1,66	1,27	1,16
C.C.R. <sup>o</sup> mval/dm <sup>3</sup>	0,42	0,43	2,63	3,44	-0,14	-0,2	-1,33
Ca <sup>2+</sup> + 1,65Mg <sup>2+</sup> mg/dm <sup>3</sup>	184,2	178,2	195,2	175,1	168,2	158,1	170,2
Clasa	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>

pentru irigație, din cauza salinității ridicate, apele pot fi, conform STAS R 9450-73, folosite numai în cazul unor amenajări speciale, pentru spălări și drenaj, pe soluri permeabile și plante tolerante la salinitate. Potențialul de alcalinitate este moderat. Conform clasificării după conductibilitate și indicii de calitate (fig. 5.1) apele fac parte din clasa C<sub>3</sub>S<sub>1</sub>.

Din cele prezentate rezultă că aceste ape nu pot realiza prin amestec cu ape mai salino, clase de salinitate mai mici de C<sub>3</sub>.

Caracteristicile și indicii de calitate, calculați pentru apele reziduale decantate, sînt prezentați în tabelul 5.5. Din tabelul 5.5. rezultă o puternică încălzire salină a acestor ape, reflectată de salinități cuprinse între 4,4 și 9 g/dm<sup>3</sup> și conductibilitate între 5,8 și 10,7 mS/cm,

**Tabelul 5.5. Caracteristicile fizico-chimice a apelor reziduale decantate.**

Caracte- ristici	I 11,04	II 5,6	III 26,06	IV 7,07	V 19,09	VI 25,09	VII 10,10
Na <sup>+</sup> mval/dm <sup>3</sup>	52,5	48,4	51,9	26,2	43	39,9	10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> "	40	35	35	32,5	29,3	25	25,9
Ca <sup>2+</sup> "	8,4	8	7	4,8	5	5,4	6
Mg <sup>2+</sup> "	5,2	6	5	7	5	6,6	6
Cl <sup>-</sup> "	7,4	8	7,8	7,6	9	9,2	5,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> "	3,85	1,4	1,51	1,08	1,55	2,7	1,8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> "	94,86	88	82	62,4	72	64	49,6
p "	-	-	2,6	1,6	2,1	10	9,2
pH	7,5	8,02	8,47	8,27	8,42	8,77	8,63
Conductibi- litate (mS) <sub>25°C</sub>	9,8	10,7	10	9,15	8,6	6,95	5,8
Salinit. <sub>25°C</sub> mg/dm <sup>3</sup>	9056	7695	7201	5360	6465	5796	4409
Salinit. <sub>25°C</sub> (-NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ) mg/dm <sup>3</sup>	5896	4930	4436	2792	4150	2773	2908
k <sub>p</sub>	0,63	0,67	0,75	1,34	0,77	0,9	1,9
K	3,86	3,45	3,69	2,23	4,33	3,24	1,58
C.S.R.	20,2	18,32	18,32	10,9	19,3	15,94	7,81
C.S.R. mval/dm <sup>3</sup>	81,26	74	70	50,6	62	52	37,6
C.S.R. (-NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ) mval/dm <sup>3</sup>	41,26	39	35	18,1	32,7	13,1	11,7
Ca <sup>2+</sup> +1,6Mg <sup>2+</sup> mg/dm <sup>3</sup>	272,2	200,2	240,2	236,3	300,4	240,3	240,2

Mineralizarea deosebit de mare se datorește în special prezenței în cantități mari a bicarbonaților de sodiu și amoniu, care constituie caracteristica principală a acestor ape. Date de remarcă, de asemenea concentrația mare a ionului de clor. Datorită prezenței masive a ionului HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> și a ionului de sodiu în special, nici unul din indicatorii de calitate nu recomandă folosirea acestor ape la irigații.

Atât după STAS R 9450-73, cât și după alte criterii, aceste ape nu se încadrează în nici o clasă de salinitate și nici o clasă de alcalinitate.

**Tabelul 5.6.** Caracteristicile fizico-chimice și indici de calitate a apelor de amestec.

Caracteristici	I 11,04	II 5,06	III 26,06	IV 7,07	V 19,07	VI 25,09	VII 10,10
Na <sup>+</sup> mval/dm <sup>3</sup>	7,06	7,78	4,24	5,75	6,37	3,9	4,0
MH <sub>4</sub> <sup>+</sup> "	0,5	0,16	2	0,66	0,38	0,05	0,027
Ca <sup>2+</sup> "	3	3,25	2,25	2,3	3,25	3,5	4
Mg <sup>2+</sup> "	5,4	4,45	5,25	5,45	5,5	4,8	4,25
Cl <sup>-</sup> "	2,4	2,7	2,4	2,4	2,4	2	1,96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> "	1,3	2,7	1,84	1,6	2,1	1,1	1,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> "	11,7	10	9,5	9,5	9,6	9,1	9,1
p	-	-	-	0,2	-	-	-
pH	8,05	8,18	8,22	8,27	8,1	8,04	7,70
Conductibilitate (mS/cm)	1,32	1,69	1,44	1,44	1,45	1,16	1,15
Salinit. S mg/dm <sup>3</sup>	1152,9	1137,2	955	985	1030,8	900	906
Salinit. S <sup>o</sup> (-MH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ) mg/dm <sup>3</sup>	1112	1124	837	932	1000	557	590
k <sub>p</sub>	6,14	7,33	20,5	9,27	8,82	15,4	15
S.A.R.	3,46	5,51	3	2,93	3,25	1,92	1,96
C.S.R. mval/dm <sup>3</sup>	3,36	2,3	2	1,75	1,85	0,8	0,85
C.S.R. <sup>o</sup> mval/dm <sup>3</sup> (MH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> )	2,86	2,14	0	1,09	1,47	0,74	0,82
Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> mg/dm <sup>3</sup>	168,2	154,1	159,2	155,2	155,2	166,2	165,1
Clasa			C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>

Folosirea directă a acestor ape este cu totul neindicată. Pentru folosirea lor se impune fie o diluție, fie un tratament care să conducă la îmbunătățirea caracteristicilor, fie un procedeu combinat.

Caracteristicile fizico-chimice și indici de calitate, pentru apa de amestec, rezultată prin diluarea apelor reziduale cu apă de diluție, în raport de 1:10, sînt prezentate în tabelul 5.6.

Din datele tabelului 5.6. rezultă că apele diluate au caracteristici apropiate de cele de diluție, atât în privința conținutului salin, cât și a celorlalți componente.

Se remarcă scăderea practică totală a ionului NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, prezent în concentrații mari în apele reziduale, explicabilă dacă se admite

nitrificarea lui. De asemenea, se constată un conținut mai scăzut al ionului de  $\text{Ca}^{2+}$ , decît în apa de diluție. Acest fapt se datorește cu certitudine precipitării  $\text{CaCO}_3$  în bazinul de stocare, fapt reflectat și de pH-ul ridicat al apei.

Din datele tabelului 5.6, rezultă că la probele III-VIII, apa de amestec face parte din aceeași clasă de salinizare și alcalinizare cu apa de diluție.

În cazul probelor I și II, apa corespunde conform STAS R 9450-73 unei calități total neacceptabile, atît în ceea ce privește salinitatea cît și alcalinitatea. Cauza o constituie indicatorul CSR, respectiv prezența bicarbonaților alcalini peste valorile permise.

În concluzie, din investigațiile făcute rezultă că nu în toate cazurile apa folosită la irigații a îndeplinit caracteristicile minime impuse apei de irigație.

Datorită variației în timp, atît a caracteristicilor apei de diluție, cît și a celor reziduale, este dificil a stabili cauza nerealizării indicilor de calitate. O analiză a acestor aspecte se va face în continuare, folosind caracteristicile apelor reziduale și de diluție, stabilite în același timp.

### 5.3.1. Bunătățirea indicilor de calitate a apei de irigații prin diluție. Stabilirea raportului de diluție în funcție de indicii de calitate ai apei pentru irigații.

După cum s-a arătat, calitatea de irigare a unei apei se apreciază printr-un număr mare de indicatori, unii determinați direct prin analiză, alții prin calcul. O metodă de îmbunătățire a indicilor de calitate constă în diluarea apelor reziduale cu ape convențional curate. Acest procedeu presupune stabilirea raportului de amestec. Pentru a stabili raportul de amestec, este necesară cunoașterea indicilor de calitate a apei reziduale și a apei brute. Vom nota cu indicele "1" caracteristicile apei reziduale și cu "2" caracteristicile apei de diluție.

Cunoscînd volumul  $V_1$ , în care concentrația unui component este  $c_1$  și un volum de diluție  $V_2$ , în care concentrația este  $c_2$ , rezultă:

$$V_1 c_1 + V_2 c_2 = (V_1 + V_2) c$$

de unde :

$$c = \frac{c_1 + V_2 c_2 / V_1}{1 + V_2 / V_1}$$

Notînd  $B = V_2 / V_1$ , rezultă :

$$c = \frac{c_1 + Bc_2}{1 + B} \quad (5.6)$$

in care c = concentrația componentului considerat în amestec

Indicele de calitate MAS este definit de relația 5.5. în care înlocuind relația 5.6. rezultă

$$MAS = \frac{c_1 Na + Bc_2 Na}{\sqrt{\frac{1+B}{2} c_1 Ca + c_1 Mg + B(c_2 Ca + c_2 Mg)}} \quad (5.7)$$

din care rezultă:

$$B = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4aa}}{2a}$$

in care:

$$b = MAS^2 \cdot c \text{ (II)} - 4c_1 Na \cdot c_2 Na$$

$$a = MAS^2 \cdot c_2 \text{ (II)} - 2c_2^2 Na$$

$$c = MAS^2 \cdot c_1 \text{ (II)} - 2c_1^2 Na$$

in care:

$$c \text{ (II)} = c_1 \text{ (II)} + c_2 \text{ (II)}$$

$$c_1 \text{ (II)} = c_{1Ca} + c_{1Mg}$$

$$c_2 \text{ (II)} = c_{2Ca} + c_{2Mg}$$

Dacă  $c_{Na} > (c_{Cl} + c_{SO_4})$ , care <sup>este</sup> întâlnit mai frecvent în cazul apelor studiate, indicele Priklonski este dat de relația 5.3. în care înlocuind relația 5.6., rezultă:

$$k_p = \frac{200(1+B)}{10c_{1Na} - 5c_{1Cl} - 9c_{1SO_4} + B(10c_{2Na} - 5c_{2Cl} - 9c_{2SO_4})} = \frac{1+B}{1/k_{p1} - B/k_{p2}}$$

din care rezultă:

$$B = \frac{k_p/k_{p1} - 1}{1 - k_p/k_{p2}} \quad (5.8)$$

in care:

$k_p$  - indicele Priklonski dorit

$B = V_2/V_1$ , raportul volumelor de diluție

$k_{p1}$  - indicele Priklonski a apei reziduale

$k_{p2}$  - indicele Priklonski a apei de diluție

Salinitatea apei de amestec S, în funcție de salinitatea apei re-

reziduale  $S_1$  și a apei de diluție  $S_2$ , rezultă din :

$$S = \frac{S_1 + BS_2}{1 + B}$$

de unde rezultă :

$$B = \frac{S_1 - S}{S - S_2} \quad (5.9)$$

în care:  $S, S_1, S_2$  - salinitatea dorită, a apei reziduale, respectiv a apei de diluție.

Cu o relație de aceeași formă se calculează raportul de diluție (B) în funcție de ceilalți indicatori, de exemplu CaCl:

$$B = \frac{CaCl_1 - CaCl}{CaCl - CaCl_2} \quad (5.10)$$

în care:  $S, S_1, S_2, CaCl_1, CaCl_2$  - carbonatul de sodiu residual al apei de amestec și de diluție.

Pe baza relațiilor stabilite s-a calculat și s-a reprezentat grafic dependența raportului de diluție (B) în funcție de indicatorii  $CaCl, S_p, S$  și  $CaCl$ .

Rezultatele sînt prezentate în fig. 5.2, 5.3, 5.4 și 5.5. pentru proba I din tabelul 5.5. și proba I de apă de diluție din tabelul 5.4.

După cum rezultă din figurile 5.2-5.5, prin diluție în raport de 1:10 indicele orului nu corespunde unei ape cu calități bune pentru irigații. Indicatorii Priklonski, CaCl și salinitatea corespund unei apei nesatisfăcătoare pentru irigații, în ceea ce privește indicatorii CaCl și Priklonski.

În fig. 5.4 și 5.5. s-au reprezentat trei curbe de variație (1, 2, 3). Cele trei curbe corespund unui amestec a apei reziduale (proba I tab. 5.5) cu apă de diluție (proba I, tab. 5.4) cu (1) și fără a se ține seama de bicarbonații de sodiu (2) și respectiv unui amestec, în care se folosește ca apă de diluție - apă de sepa (3), care are caracteristicile mult superioare ( $CaCl=0,8, S=0,0104 \text{ mg/dm}^3$ ), caracteristicile apei de diluție (proba I, tab. 5.4).

Cum era de așteptat, excluderea  $MgHCO_3$  conduce la obținerea unor indici mai favorabili.

Prin definiție, indicele CaCl prezintă carbonatul de sodiu rezidual, dat de relația:

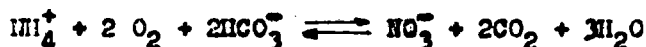
$$CaCl = (C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}}) - (C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}})$$

fiind valabilă, dacă alți cationi, cu excepția celor de sodiu, calciu

și magneziu nu sînt prezenți în apă. În cazul în care sînt prezenți și ionii de amoniu, cum este cazul apelor reziduale studiate (în care concentrația ionului de amoniu este de ordinul zecilor de milivali) propunem relația:

$$CSR^* = (C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{+2}}) - (C_{Ca^{+2}}) - (C_{Ca^{+2}} + C_{Mg^{+2}} + C_{NH_4^+}) \quad (5.11)$$

În cazul în care nitrificarea ionului de amoniu are loc în bazinul de stocare conform reacției:



propunem modificarea indicatorului CSR, pentru ape reziduale cu conținut ridicat de ion de amoniu, conform relației:

$$CSR^* = (C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{+2}}) - (C_{Ca^{+2}} + C_{Mg^{+2}} + 2C_{NH_4^+}) \quad (5.12)$$

În toate relațiile,  $C_x$  semnifică concentrația ionului X în  $mg/l/dm^3$ .

Din fig. 5.4. rezultă că reducerea salinității prin diluție, este mult mai accentuată la folosirea apei de Deza ca și apă de diluție. Aceasta se datorează salinității ridicate a apei de diluție (tab. 5.4). La același efect se constată, la diluția cu apă de Deza a apei reziduale, asupra indicatorului CSR. Aceste observații indică, că indicele CSR, în cazul apelor reziduale, studiate, nu poate fi modificat sensibil, nici cînd sînt folosite ape de diluție cu indici mult superiori.

În tabelul 5.7. sînt prezentați indicii de calitate a apei rezultate prin amestecarea apelor reziduale (tab. 5.5) cu apă de diluție (tab. 5.4), pentru toate cele 7 seturi de probe și la diferite rapoarte de diluție, indici calculați cu relațiile 5.6-5.10.

Comparînd indicatorii obținuți la un raport de diluție de 1/10, cu cei determinați pe probele de apă de amestec din bazinele de stocare (tab. 5.6), se constată o bună concordanță în privința unor indicatori cum ar fi:  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^{2+}$ , RAS și valori mult mai mari, în cazul celor calculați pentru salinizare, conductibilitate,  $k_p$ , CSR.

Valorile acestor indicatori se apropie, dacî din expresiile lor se scade valoarea bicarbonaților de amoniu. De altfel, concentrația ionului de amoniu în probele de apă din bazinele de stocare (tab. 5.6.), sînt mult mai mici decît cele rezultate din apele inițiale prin diluție.

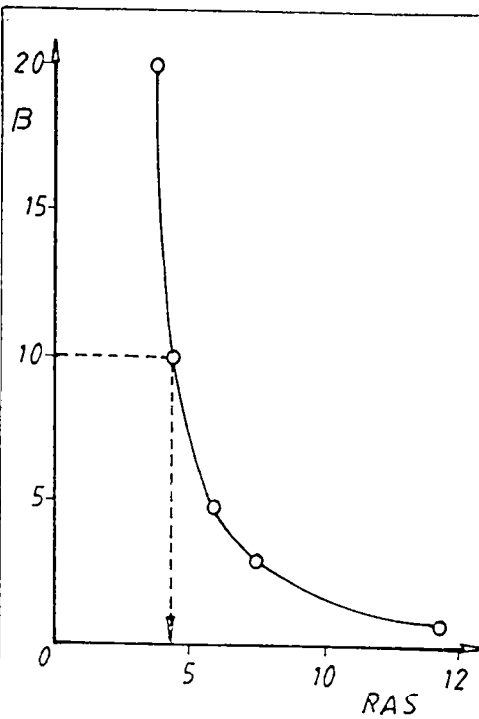


FIG.52. Dependența raportului de diluție (B) în funcție de indicele RAS a apei de amestec.

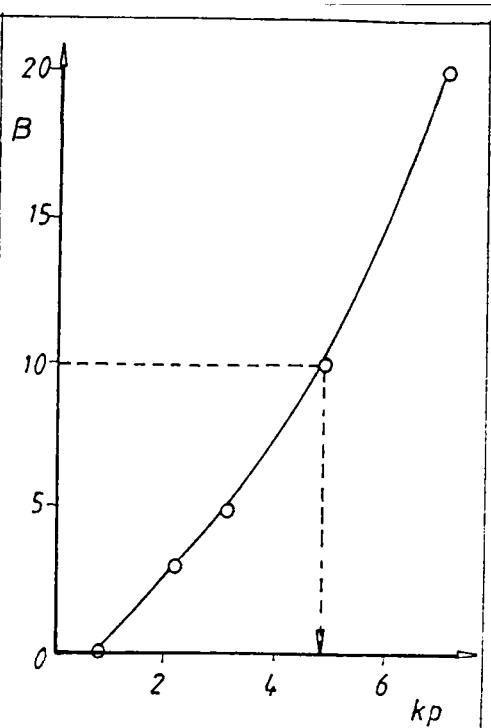


FIG.53. Dependența raportului de diluție (B) în funcție de indicele FRILMSHI a apei de amestec.

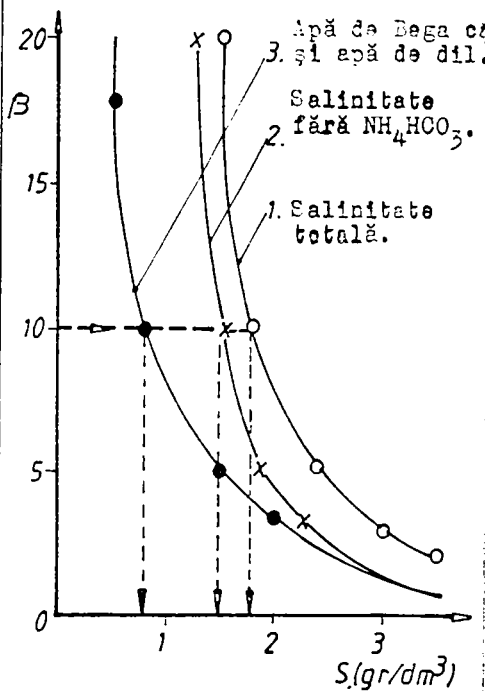


FIG.54. Dependența raportului de diluție (B) în funcție de salinitatea (S) a apei de amestec.

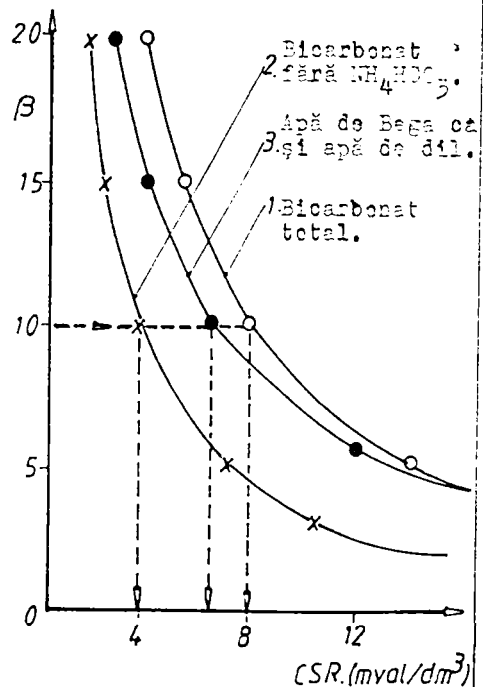


FIG.55. Dependența raportului de diluție (B) în funcție de Carbonatul de Sodiu rezidual (CSR).



**Tabelul 5.7.-Valorile indicilor de calitate a apei de irigații în funcție de raportul de diluție(1) în cazul probelor de apă din tabelele 5.4 și 5.5.**

Indicele Gradul de diluție $B=V_2/V_1$		I	II	III	IV	V	VI	VII
A p a								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
R.A.S.	0	20,2	18,32	18,32	10,9	19,3	15,94	7,81
	3	7,63	6,61	7,35	5,74	6,34	5,40	3,01
	5	6,01	5,07	5,68	5,11	5,35	4,14	2,41
	10	4,49	3,60	4,14	4,52	3,39	2,86	1,95
	20	3,60	2,74	3,24	4,18	2,57	2,11	1,57
	30	3,28	2,43	2,92	4,06	2,28	1,89	1,43
$k_p$ (Briklonski)	0	0,63	0,67	0,75	1,34	0,77	0,9	1,9
	3	2,22	3,40	2,31	3,27	2,81	3,25	6,09
	5	3,10	3,35	3,03	6,91	3,99	4,59	6,07
	10	4,81	6,90	4,22	4,71	6,43	7,31	7,67
	20	7,0	7,05	5,43	5,36	9,08	11,1	15,04
	30	8,4	9,49	6,05	5,64	12,21	13,52	16,93
Salinitate (B) ( $g/cm^3$ )	0	9,056	7,69	7,20	5,36	6,46	5,79	4,40
	3	3,07	2,62	2,64	2,29	2,27	2,02	1,70
	5	2,41	2,06	2,14	1,97	1,8	1,6	1,4
	10	1,80	1,55	1,68	1,66	1,38	1,22	1,13
	20	1,46	1,26	1,41	1,46	1,14	0,990	0,972
	30	1,34	1,15	1,32	1,4	1,05	0,921	0,910
Salinitate (B') (-ml $HCO_3$ ) ( $g/cm^3$ )	0	5,69	4,93	4,43	2,79	4,15	2,72	2,90
	3	2,27	1,92	1,94	1,64	1,68	1,10	1,18
	5	1,87	1,50	1,66	1,51	1,41	0,921	0,993
	10	1,51	1,28	1,51	1,40	1,16	0,797	0,819
	20	1,30	1,10	1,26	1,33	1,01	0,663	0,719
	30	1,22	1,04	1,21	1,31	0,962	0,630	0,684
C.S.R. (mval/ $dm^3$ )	0	81,26	74	70	50,6	62	52	37,6
	3	26,75	19,03	19,64	15,31	19,73	13,15	10,15
	5	14,03	12,92	14,04	11,39	10,56	8,80	7,10
	10	7,91	7,36	8,95	7,83	5,91	4,91	4,33
	20	4,42	4,19	6,05	5,79	3,24	2,67	2,74
	30	3,18	3,06	5,02	5,07	2,29	1,87	2,18
CSH <sup>0</sup> (mval/ $dm^3$ ) (- $MH_4CO_3$ )	0	41,26	39	35	18,1	32,7	13,1	11,7
	3	10,63	10,07	10,72	7,11	8,28	3,13	1,92
	5	7,23	6,80	8,03	5,88	5,57	2,0	0,84
	10	4,13	3,94	5,57	4,77	3,10	1,0	-0,16
	20	2,36	2,27	4,17	4,14	1,69	0,43	-0,71
	30	1,74	1,67	3,67	3,91	1,19	0,23	-0,9
$Ca^{2+}+1,65$ ( $mg/dm^3$ )	0	272,2	260,2	240,2	236,3	300,4	240,3	240,2
	3	206,2	203,7	200,5	190,4	201,3	178,7	187,7
	5	190,9	195,2	202,7	185,3	190,2	171,8	181,9
	10	192,2	187,5	193,4	180,7	180,2	165,6	176,6
	20	188,4	183,1	197,3	178	174,5	162	173,5
	30	187	161,5	196,7	177,1	172,5	160,9	172,5
$Na^+$ (mval/ $dm^3$ )	10	266,4	179,3	212,2	221,1	161,1	134,1	89,85
Conduct. ( $mg/cm$ )	10	2,02	2,17	2,37	2,18	1,85	1,60	1,50
$NO_3^-$ ( $mg/cm$ )	10	129,16	62,4	37,57	133,4	78,7	34,87	61,04
$Cl^-$ (m/ $dm^3$ )	10	99,72	82,29	70,35	71,32	75,84	100,69	90,76

Pe baza celor arătate, rezultă că :

- procesul de diluție a apelor reziduale cu cele de amestec, nu este un simplu proces fizic. După amestecare, au loc procese fizico-chimice care în final conduc la scăderea conductibilității și salinității în special, datorate, conform părerii autorilor, nitrificării ionului de amoniu și descompunerii unei părți din bicarbonații prezenți. Se propune modificarea relației (5.4) de calcul al indicatorului CSR conform relației (5.11) sau (5.12).

- prin diluție (1:10) se îmbunătățesc în mod deosebit o serie de indicatori cum ar fi: conductibilitatea, salinitatea, CSR,  $k_p$ , apele trecînd în urma diluției din ape total improprii, în ape folosibile, în anumite condiții la irigare.

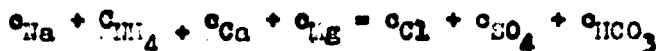
- după diluție, în raport de 1:10 o serie de indicatori depășesc valorile admise (CSR,  $k_p$ ). Aceasta se datorează în special prezenței în cantități mari a bicarbonaților de sodiu.

- folosirea unor grade mai mari de diluție de 1:10 nu sînt indicate din cauza poluării saline puternice a sursei de apă pentru diluție. Rezultate mult mai bune s-ar obține prin prevenirea poluării acestor ape în amonte de punctul de folosire a lor ca și apă de diluție.

#### 5.4. Cercetări privind posibilitățile de îmbunătățire a indicilor de calitate ai apelor.

După cum s-a arătat, indicii care determină în majoritatea cazurilor clasa de salinizare și alcalinizare sînt: CSR și suma ionilor de calciu și de magneziu. De asemenea, s-au constatat valori mici pentru indicatorul de irigare Prichonki.

Din relația de definiție a indicatorului Prichonki (5.3) și relația de electroneutralitate :



rezultă :

$$k_p = \frac{28,8}{0,5c_{Cl} + 0,1c_{SO_4} + c_{HCO_3} - c_{NH_4} - c_{Ca} - c_{Mg}} \quad (5.13)$$

c = concentrația ionului în milival/dm<sup>3</sup>

Din această expresie rezultă că mărimea indicatorului  $k_p$  se poate realiza fie prin micșorarea concentrației anionilor, fie prin mărirea concentrației cationilor care intervin în relație.

Tot din această relație rezultă că o micșorare a concentrației ionului bicarbonat cu 1 mval/dm<sup>3</sup> este echivalentă cu o micșorare a ionului sulfat cu 10 mval/dm<sup>3</sup>, respectiv a ionului de clorură cu 2 mval/dm<sup>3</sup>.

**Observație:** În formula indicatorului Priklonski, în cazul în care  $c_{\text{Na}} > (c_{\text{Cl}} + c_{\text{SO}})$ , la numitor avem concentrația dată de suma  $\text{NaHCO}_3 + 0,5 \text{NaCl} + 0,1 \text{Na}_2\text{SO}_4$  (în mval). Aceasta sursează ideea, după care autorul consideră efectul  $\text{NaHCO}_3$  de 2 ori mai mare decât a  $\text{NaCl}$  și de 10 ori mai mare decât a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

De asemenea, relația (5.13) pune în evidență că prezența bicarbonatului de amoniu nu afectează calitatea apei. Pe această bază și pe baza mecanismului de nitrificare se propune modificarea CBR conform relațiilor (5.11) și (5.12).

Pe baza acestor considerații rezultă că și în cazul indicatorului Priklonski ca și a indicelui CBR, metoda recomandată pentru îmbunătățirea acestor indici constă în reducerea concentrației ionului bicarbonat din apă. Pornind de la aceste observații s-au studiat în continuare, metodele de debicarbonatare a apelor reziduale.

Metodele de debicarbonatare cunoscute și aplicate în prezent în tehnologia tratării apelor sînt: /45,195/.

1. Debicarbonatarea prin adăos de acid;
2. Debicarbonatarea cu schimbători de ioni;
3. Debicarbonatarea cu hidroxid de calciu.

Deși diferite ca principiu, costuri de investiții și exploatare, toate aceste metode se folosesc în prezent în tehnologia apei. Aplicarea uneia sau alteia din aceste metode este determinată, în cea mai mare măsură, de calitatea apei supuse tratării și calitatea cerută apei tratate.

Dintre caracteristicile cele mai importante, care determină alegerea uneia sau alteia dintre metode, sînt: conținutul de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și raportul dintre concentrația  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{HCO}_3^-$ . În toate cazurile, apele studiate s-au caracterizat printr-un mare conținut de  $\text{HCO}_3^-$ , un raport scăzut  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  (o concentrație mult mai mare a ionului bicarbonat în raport cu concentrația ionului de calciu).

Metoda indicată în literatură și folosită practic în cazul apelor a căror conținut în bicarbonați depășește pe cel al ionului de calciu constă în debicarbonatarea cu schimbători de ioni /45,200,301/.

Deși aplicarea metodei ar rezolva în practică totalitatea problemelor folosirii apei reziduale ca apă de irigație metoda este neutilizabilă, însă datorită următoarelor inconveniente majore:

- 1 - apa trebuie să fie practic lipsită de suspensii și coloidi

ceea ce implică operații costisitoare și neeconomice.

2 - investiții mari, consum mare de reactivi și problema evacuării apelor de reținerare.

#### 5.4.1. Indepărtarea bicarbonaților din apele reziduale rezultate în acțiunile prin adăos de acid.

Procedoul constă în tratarea apei cu un acid (sulfuric, clorhidric etc).

Ca urmare a acestui tratament, bicarbonații trec în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ . Dioxidul de carbon se elimină din sistem prin desorbție, în apă rămân sărurile acidului folosit.

Indicatorii de calitate a apei de irigație sunt luați în considerare anterior și care ar fi afectați sunt: conductibilitatea, salinitatea,  $k_p$ , CSR, conținutul de sulfat, ceilalți indicatori: RAS, concentrația ionului de calciu și magneziu rămânând neschimbați.

În privința salinității, conform reacției dintre  $\text{NaHCO}_3$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rezultă că prin introducerea a 48 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  în apă, din apă se degajă  $\text{CO}_2$ , corespunzător la 61 mg  $\text{HCO}_3^-$ , conducând la o scădere a salinității cu 13 mg/eval acid adăugat.

Luând în considerare relația, dintre conductibilitate și salinitate (relația de proporționalitate), rezultă că la scăderea salinității se reduce și conductibilitatea apelor.

În concluzie, adăosul de acid sulfuric, deși nesemnificativ, (datorită salinității și conductibilității mari a apei), micșorează salinitatea apei.

Influența adăosului de acid asupra indicatorului CSR este evident, favorabilă, afirmativă pe rezultat din relația de definiție a C.S.R.

$$\text{C.S.R.} = (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$$

( ) - concentrația ionilor, în mval/dm<sup>3</sup>

În relația de mai sus și reacția dintre acid și bicarbonați, rezultă o scădere a CSR cu cantitatea echivalentă de acid.

Efectul asupra indicelui de calitate (la irigație) Priklonski, rezultă și în acest caz din relația de definiție a acestuia. Cum în toate cazurile analizate  $c_{\text{Na}} > (c_{\text{Cl}} + c_{\text{SO}_4})$ , relația de calcul este:

$$k_p = \frac{288}{10 c_{\text{Na}} - 5 c_{\text{Cl}} - 9 c_{\text{SO}_4}}$$

$c_x$  - concentrația ionului X, în mval/dm<sup>3</sup>.

Conform relației, este evident că un adăos de acid mărește  $k_p$ , îmbunătățindu-se calitatea apei.

și substanțial la îmbunătățirea unor indicatori de calitate a  
apei de irigație.

Calculul cantității de acid se face în funcție de scăpul  
mărit, respectiv de indicatorul de calitate ce urmează a fi im-  
bunătățit pe de o parte, iar pe de alta, de valoarea impusă acestui  
indicator după tratare.

După cum s-a arătat, descompunerea bicarbonaților cu un acid  
afectează favorabil indicolo CSR și Prilionski.

Indicelo CSR este conform STAS R 9450-73 unul din indica-  
torii care determină clasa de salinitate. Reducerea acestui indice  
se impune atunci când el determină clasa de salinitate, iar toți  
ceilalți indicatori (cloruri, sulfatați, conductibilitate, reziduu se-  
lin) corespund unei clase inferioare.

De exemplu, dacă se consideră proba de apă reziduală I, cu  
caracteristicile din tabelul 5.15, rezultă că indicatorii de sali-  
tate, conductibilitate, C.R. ai apei depășesc valorile maxime im-  
puse. În acest caz, prin adăos de acid sulfuric s-ar îmbunătăți  
indicelo CSR, dar datorită salinității și conductibilității ridi-  
cate apa face parte tot din aceeași clasă de salinitate. Ca urmare  
în acest caz nu se poate îmbunătăți numai prin adăos de acid, clasa  
de salinitate.

Situația este identică în cazul probelor I-V din tabelul  
5.5, condiții în care apa nu poate fi folosită direct la irigații.

Măsura economic impusă, cum se realizează de altfel în pre-  
zent, constă în diluarea prin amestecare a acestor ape.

În tabelul 5.8, sînt prezentate caracteristicile probei I  
din tabelul 5.7, la un raport de diluție 1:10.

Caracteristicile care deterină clasa de salinitate a apei  
reziduale diluate, sînt prezentate în tabelul 5.8.

**Tabelul 5.8. Caracteristicile apei reziduale diluate (1:10)**

Indicatorul	U	Valoarea	Clasa de salinitate conf. STAS R 9450-73
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	99,72	C <sub>2</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	129	C <sub>2</sub>
Conductibilitate electrică	ms/cm <sub>3</sub>	2,02	C <sub>2</sub>
Reziduu salin	g/dm <sup>3</sup>	1,8	C <sub>4</sub>
Reziduu salin (CaH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	g/dm <sup>3</sup>	1,51	C <sub>3</sub>
C.S.R.	mval/dm <sup>3</sup>	7,31	C <sub>4</sub>
C.S.R. <sup>o</sup> (CaH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	mval/dm <sup>3</sup>	4,13	C <sub>4</sub>

Din relație rezultă de asemenea, că folosirea acidului sulfuric este mai eficientă, deoarece un adăos de 1 mval  $H_2SO_4$  este echivalentă în acest caz cu un adăos de 9/5 mval/HCl.

Din tabelul 5.5. reiese că ionul de clorură este în cantitate mult mai mare, decât ionul de sulfat, în apele studiate. Ca urmare, un adăos de acid clorhidric poate depăși mai ușor limitele de concentrație impuse ionului  $Cl^-$ .

Așa după cum rezultă din relațiile de definiție a indicelui  $k_p$ , prin adăos de acid se poate trece de la inegalitatea  $c_{Na} > (c_{Cl} + c_{SO_4})$  la inegalitatea  $c_{Na} < (c_{Cl} + c_{SO_4})$ , când relația de calcul a indicelui  $k_p$  devine:

$$k_p = \frac{288}{c_{Na} + 5 c_{Cl}}$$

Trecerea de la prima relație la a doua are loc când  $c_{Na} = c_{Cl} + c_{SO_4}$  ca urmare un adăos suplimentar de  $SO_4^{2-}$  peste cel care corespunde relației  $c'_{SO_4} = c_{Na} - c_{Cl}$  nu conduce la îmbunătățirea indicelui Priklonoki.

Din punct de vedere al acestui indicator, adăosul maxim de acid rezultă din relația :

$$c_{H_2SO_4} = c_{Na} - c_{Cl} - c_{SO_4} \quad (5.14)$$

$c'_{SO_4}$  - concentrația ionului sulfat în apă după adăos de acid (mval/dm<sup>3</sup>);

$c_{SO_4}$  - concentrația ionului  $SO_4^{2-}$  în apa inițială (mval/dm<sup>3</sup>)

$c_{H_2SO_4}$  - cantitatea de acid adăugată (mval/dm<sup>3</sup>)

Adăosul de acid sulfuric are ca efect creșterea conținutului ionului sulfat din apă. Concentrația ionului sulfat este în funcție de salinitate, conform STAS R 9450-73, la anumite valori, în funcție de clasă de salinitate. În acest motiv, la calculul necesarului de acid sulfuric, se va ține seama de limitele indicate, cu toate că, în conformitate cu coeficientul de irigare Priklonoki efectul dăunător al bicarbonatului de sodiu este de 10 ori mai ridicat, decât al sulfatului de sodiu și se recomandă calculul necesarului de acid sulfuric conform relației ( 5.14).

Din cele arătate rezultă că folosirea acidului sulfuric la tratarea apelor reziduale, prin prisma tuturor indicatorilor de calitate folosiți la caracterizarea apelor este binevenită, contrar

Din tabelul 5.8. se constată că indicele CSR<sup>o</sup>(4,13) este mult mai mare, decât cel maxim admis pentru clasa de salinitate (C<sub>4</sub> -2,5), iar rezidul salin cu puțin peste cel admis pentru clasa C<sub>3</sub> și ca urmare apa nu poate fi folosită la irigații.

Printr-un tratament cu acid sulfuric clasa de salinitate poate fi redusă la C<sub>3</sub>. Necesarul de acid în acest scop va fi de 4,13-1,9 = 2,23 mval/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> apă amestec sau 2,23 x 11 = 24,5 mval/dm<sup>3</sup> apă brută reziduală.

Concentrația sulfatilor, fără adăos, conform tabel 5.8. este de 129 mg/dm<sup>3</sup>, iar după adăos 236 mg/dm<sup>3</sup>, concentrația care corespunde clasei de salinitate C<sub>2</sub>. Astfel, apa, în urma tratamentului trece în clasa de salinitate C<sub>3</sub> și grupa de salinitate S<sub>2</sub>, situație în care poate fi folosită la irigații, în urma tratării.

În tabelul 5.9. sînt prezentate cantitățile necesare de acid pentru tratarea celor 7 probe de apă colectate :

Tabelul 5.9. Indici de calitate și cantitățile de acid necesare apelor de amestec.

Indicatorul	Apă diluată în raportul 1:1						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/dm <sup>3</sup>	129,16	62,40	37,57	133,44	78,76	34,87	61,04
Cl <sup>-</sup> "	99,72	82,29	70,35	71,32	75,84	100,69	98,76
Conduct. mS/cm	2,02	2,17	2,37	2,18	1,85	1,60	1,50
Salinitate S <sup>o</sup> (-NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ) g/dm <sup>3</sup>	1,51	1,28	1,41	1,40	1,16	0,757	0,819
C.S.R. <sup>o</sup> mval/dm <sup>3</sup> (-NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> )	4,13	3,94	5,57	4,77	3,10	1,0	-0,14
Clasa de salini- zare C <sub>x</sub>	dep. STAS	dep. STAS	dep. STAS	dep. STAS	dep. STAS	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>
Cantit. de acid sulfuric, mval/dm <sup>3</sup> pt. apă nediluată	24,5	22,4	40,4	31,57	13,2	0	0
CSR <sup>o</sup> după tratare cu acid, mval/dm <sup>3</sup>	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1	-0,14
Clasa de salinis. și alcalinis. după tratare cu acid C <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>

Din tabelul 5.9. rezultă că prin adăos de acid sulfuric la apa brută, în cantitățile cuprinse între 0-40 mval/dm<sup>3</sup> apă brută (în medie 18,6 mval/dm<sup>3</sup>) apele trec în clasa de salinitate și alcalini-  
zare C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> devinând din ape total neindicat pentru irigare, în ape  
utilizabile cu amenajări speciale pentru apărare și drenaj pe soluri  
permeabile și plante tolerante la salinitate și la un potențial de

alcalinizare moderat.

Limitarea la clasa de salinizare C<sub>3</sub> în urma tratării cu acid se datorește salinității ridicate a apei de diluție.

În datole tabelului 5.7 rezultă cu indicatorul Priklonski variază la un grad de diluție 1:10(B=10), pentru cele 7 probe de apă considerate, între 4,22 și 7,76 valori care corespund unor calități nesatisfăcătoare sau satisfăcătoare a apei pentru irigații.

Așa după cum s-a arătat și în acest caz, valorile nesatisfăcătoare se datoresc prezenței bicarbonaților în apă. Pentru calculul necesarului de acid la trecerea apei dintr-o clasă de salinizare în alta se pot folosi relațiile propuse de noi:

$$k = \frac{1 + B}{1/k_1^2 + B/k_2} \quad (5.15)$$

$$k_1^2 = \frac{288}{10 c_{Na} - 5 c_{Cl} - 9 c_{SO_4}^{\#}} \quad (5.16)$$

$$c_{H_2SO_4}^6 = c_{SO_4}^{\#} - c_{Cl}^{\#}$$

în care:

k - coeficientul Priklonski k<sub>p</sub> dorit

k<sub>1</sub><sup>#</sup> - coeficientul Priklonski (k<sub>p</sub>)<sup>#</sup> a apei reziduale după tratare cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

c<sub>1</sub> - concentrația, mval/dm<sup>3</sup> (a apei reziduale)

k<sub>2</sub> - coeficientul Priklonski a apei de diluție

- raportul de diluție

c<sub>SO<sub>4</sub></sub><sup>#</sup> - concentrația ionului SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> după tratare cu acid sulfuric a apei reziduale.

c<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub><sup>6</sup> - necesarul de acid pentru realizarea coeficientului Priklonski dorit (mval/dm<sup>3</sup> apă reziduală).

Considerând proba I de apă reziduală tab.5.5. și proba I de apă de diluție tab.5.4. și un indice de irigare Priklonski k=6, minim pentru o calitate satisfăcătoare, la un grad de diluție B=10, din relația (5.15) rezultă:

$$k_1^{\#} = \frac{k}{1 + B \cdot k/k_2} = \frac{6}{1 + 10 \cdot 6/14,25} = 0,88$$

din relația (5.16) rezultă:

$$9 c_{SO_4}^{\#} = 10 c_{Na} - 5 c_{Cl} - 288/k_1^{\#}$$

cum: c<sub>Na</sub> = 52,5 mval/dm<sup>3</sup>; c<sub>SO<sub>4</sub></sub><sup>#</sup> = 3,85 mval/dm<sup>3</sup>; c<sub>Cl</sub> = 7,4 mval/dm<sup>3</sup>



$$^{\circ}\text{SO}_4 = 10,52,5/9-5,7,4/9-288/9,0,80 = 17,86 \text{ mval/dm}^3$$

$$^6\text{H}_2\text{SO}_4 = 17,86-3,85=14 \text{ mval/H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3 \text{ apă reziduală}$$

După cum s-a arătat, folosirea acidului sulfuric este mai indicată, din toate punctele de vedere, decât a acidului clorhidric. Dar cu rezultate mai bune, atunci când apa de irigare se utilizează la irigarea unor soluri deficitare în azot, se poate folosi și acidul azotic, sau un amestec de acid sulfuric și acid azotic.

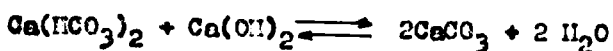
Costul tratării se reduce mult, atunci când se utilizează acizi reziduali. Utilizarea lor însă este posibilă numai dacă nu conțin impurități nocive plantelor sau solului.

Cantitatea de acid necesară, poate fi adăugată, atât apei reziduale brute, cât și apei de amestec. Dacă primul caz prezintă avantajul unei dozări mai leucioasă a acidului, în cel de al doilea caz se poate realiza un control direct, mai precis al calității apei obținute.

#### 5.4.2. Îndepărtarea bicarbonaților din apele reziduale rezultate în soterhnic prin precipitarea carbonatului de calciu.

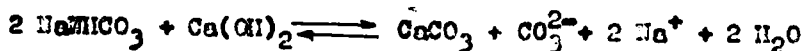
Îndepărtarea bicarbonaților din apă, prin precipitarea carbonatului de calciu, este metoda cea mai utilizată la tratarea apelor industriale.

În principiu, metoda constă în dozarea în apă a unei anumite cantități de hidroxid de calciu, când are loc reacția:



Din reacție rezultă că în un adăos de  $2 \text{ mval/dm}^3 \text{ Ca}(\text{OH})_2$  precipită din apă  $2 \text{ mval/dm}^3 \text{ HCO}_3^-$ , concomitent cu  $4 \text{ mval/dm}^3$  carbonat de calciu.

Ca urmare, micșorarea alcalinității prin adăos de var, conform reacției, nu este posibilă decât în măsura în care în apă există cantitatea echivalentă de ioni de calciu. Dacă cantitatea echivalentă de hidroxid de calciu adăugată depășește concentrația ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  din apă, are loc reacția:



reacție din care rezultă că, deși precipită carbonatul de calciu, alcalinitatea apei nu se reduce, alcalinitatea bicarbonatică trecând într-o cantitate echivalentă de alcalinitate carbonatică.

După cum rezultă din tabelul 5.5, concentrația ionului de calciu în apa reziduală, pentru cele 7 probe de apă caracterizate, a fost cuprinsă între 4,8 și 8,4  $\text{mval/dm}^3$ , iar a ionului de bicarbonat între

94,86 și 49,6 mval/cm<sup>3</sup>. Ca urmare, datorită concentrației scăzute în ioni de calciu a apei reziduale, alcalinitatea nu poate fi redusă în limitele cerute de trecerea într-o altă clasă de calinizare prin tratare cu hidroxid de calciu. De asemenea, reducerea concentrației ionului de calciu ar înrăutăți clasa de alcalinizare a apei.

Din aceste motive, aplicarea metodei usuale de debicarbonatare a apei reziduale cu var nu poate fi realizată în cazul apelor studiate.

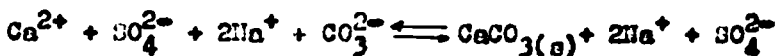
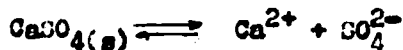
Ca urmare, au fost experimentate metode adiacente. În acest caz, pornind de la deficiențele apelor reziduale, respectiv concentrația scăzută a ionului Ca<sup>2+</sup>, s-a urmărit mărirea conținutului acestui ion, prin adăos de săruri de calciu cu și fără Ca(OH)<sub>2</sub>.

Sărurile de calciu, care ar putea fi folosite sînt sulfatul de calciu, azotatul de calciu și clorura de calciu. Fiecare din ele prezintă dezavantaje, fie în privința folosirii, fie în privința efectelor anionului asupra calității apei tratate.

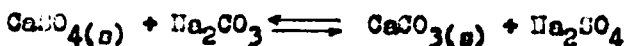
#### 5.4.2.1. Tratarea apei reziduale rezultate în sodechimie cu sulfat de calciu.

Metoda constă în principiu, în tratarea apei cu sulfat de calciu, sau sulfat de calciu și var. Sulfatul de calciu puțin solubil, este înesă mult mai solubil, decît carbonatul de calciu. Ca urmare la introducerea în apă a sulfatului de calciu, acesta se dizolvă în limita de solubilitate (care diforă în funcție de gradul de hidratare și temperatură și tîria ionică a apei) și ca urmare, crește concentrația ionului sulfat și a ionului de calciu din apă. În prezența ionului de carbonat, ionul de calciu precipită, formînd carbonatul de calciu, dacū sînt îndeplinite condițiile cinetice de formare a germozilor și de creștere a cristalozilor.

Procezoale care au loc pot fi redote prin ecuațiile:



reacția globală fiind:



ionii de sulfat înlocuind în apă ionii de carbonat.

Creșterea conținutului sulfatului de calciu în apă conform tabelozilor 5.2; 5.3 afectează favorabil indicele de calitate a apei (IAS, CSR, Frikłonski) a apei de irigație cu excepția calinității și conținutului ionului sulfat. Prin adăosul la dizolvarea CaSO<sub>4</sub>

a precipitării carbonatului de calciu, salinitatea poate fi menținută practic constantă. Cînd o parte din salinitatea carbonatică este înlocuită cu salinitatea sulfatică se îmbunătățesc indicatorii CSR și Prilonski. Avînd în vedere că la majoritatea apelor de acestec (tab. 5.9) clasa de salinizare este determinată de indicele CSR, atît tratarea cu sulfat de calciu, cît și precipitarea carbonatului de calciu influențază favorabil asupra calității apei de irigație.

Pe baza celor arătate, este posibilă îmbunătățirea indicilor de calitate a apei reziduale de la crescătorile industriale de porci, folosind sulfat de calciu. În acest scop s-a utilizat un minereu natural, care din analiza de difracție cu raze X s-a dovedit a fi  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ghips), avînd ca impurificatori majori cuarț și feldspat (ortoclas). Prin analiză chimică s-a stabilit un conținut de 80,53  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în minereu. Cantități variabile, raportate la  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pur, s-au adăugat unor volume de 250 ml apă reziduală. Suspensia, de ghips în apă a fost menținută prin agitare mecanică. Probe de apă au fost colectate, din timp în timp și după filtrare s-a determinat în filtrat concentrația ionului de calciu și de magneziu (complexanometrie) și de amoniac, alcalinitatea față de metilorange.

**Tab. 5.10.** - Principalele caracteristici și indici de calitate pentru irigații a apei reziduale înainte și după tratare cu 1,3 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$

Caracteristici	mgol/dm <sup>3</sup>								ms mg/dm <sup>3</sup>				
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CSR	CSR'	RAS	k <sub>p</sub>	c	S
inițial	6,8	5,8	23,8	21,6	48	4,9	4,5	36	14,4	9,7	1,66	5,6	4,6
dupa tratare	11,8	5,2	23,8	21,6	38	4,9	19,5	21,6	0,0	5,5	7,58	4,66	

În tabelul 5.10 sînt prezentate principalele caracteristici ale apei reziduale folosite.

Variația principalelor caracteristici în timp, la un adăos variabil de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sînt prezentate în fig. 5.6.

Din fig. 5.6. rezultă că viteza de solubilizare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  este proporțională cu cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , după cum era de așteptat. Cantitatea de ghips dizolvată crește în primele patru ore de agitare, după care rămîne practic constantă. Cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvată depășește limitele de solubilitate a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/14$ . Acesta se explică prin tîria ionică ridicată a apei reziduale, prin formarea în decursul a perechilor de ioni  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_3$  /141,211/ și prin precipitarea carbonatului de calciu. Solubilitatea sulfatului de calciu este depășită, la doze mari de 3 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$ , condiție

in care, așa după cum rezultă din fig.5.6.b, carbonatul de calciu precipită în cantități mari.

Este de remarcat (fig.5.6.a) viteza relativ mică de dizolvare a ghipsului. Sînt necesare indiferent de cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  un timp de 4 ore, pentru a se ajunge la "palier", ceea ce constituie principalul inconvenient al procedeului.

Deoarece viteza de dizolvare este mult mai mare în apă distilată, viteza scăzută de dizolvare, după părerea noastră, se explică prin prezența substanțelor organice în cantități mari în apa reziduală, substanțe care inhibă procesul de dizolvare și de precipitare a  $\text{CaCO}_3$  pe suprafața cristalelor de ghips, observație confirmată și de variația mică a cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dizolvate la timp de dizolvare mai mari de 4 ore, respectiv după precipitarea abundentă a carbonatului de calciu (la proba 5 și 10 din fig.5.6.a și b). Dizolvarea ghipsului este încetită de precipitarea carbonatului de calciu. Precipitarea carbonatului de calciu presupune variația alcalinității față de metilorange. Din fig.5.6.b rezultă, indiferent de doza de ghips, o scădere lentă a alcalinității în decurs de 2 ore, după care la doze mai mari de ghips urmează o scădere bruscă a alcalinității, determinată de precipitarea carbonatului de calciu, precipitare care, după cum rezultă din fig.5.6.b are loc cu viteză mare numai la cantități, mai mari de  $3 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$ . Precipitarea carbonatului de calciu este totuși lentă avînd loc într-un timp mai mare de 4 ore. Cele două procese, dizolvarea ghipsului și precipitarea carbonatului de calciu, decurg concomitent dar cu viteze diferite. În faza inițială (fig.5.6.b) viteza de dizolvare a ghipsului este mare, iar a precipitării  $\text{CaCO}_3$  este mică. Pe măsura creșterii concentrației ionului de calciu, vitezele se modifică și devin egale, după aproximativ 3 ore de reacție (fig.5.6.b), cînd concentrația ionului de calciu este maximă. După acest timp de reacție, viteza de precipitare a carbonatului de calciu este mai mare, decît viteza de dizolvare a ghipsului, atît datorită vitezei de precipitare, cît mai ales scăderii vitezei de dizolvare, scădere cauzată probabil de precipitarea  $\text{CaCO}_3$  pe cristalele de ghips.

Curba de variație a randamentului de dizolvare, în funcție de cantitatea de ghips adăugată (fig.5.7.), prezintă un punct de inflexiune corepunzător cantității de  $4 \text{ g CaSO}_4/\text{dm}^3$ . Această modificare a pantei este determinată de precipitarea carbonatului de calciu.

Abscisa punctului de inflexiune indică, în cazul apei studiate cantitatea minimă de  $\text{CaSO}_4$  la care are loc creșterea vitezei de precipitare a  $\text{CaCO}_3$ .

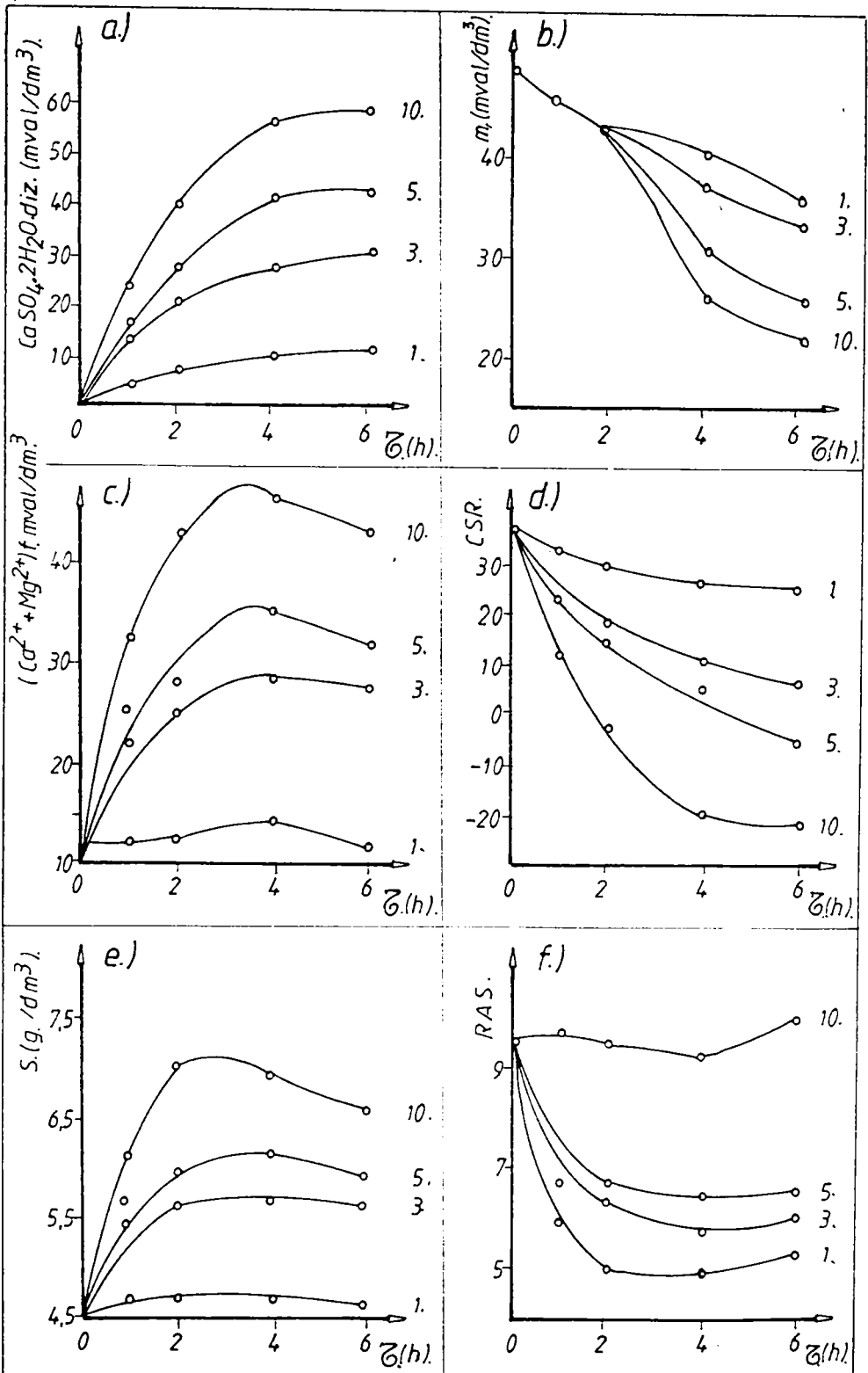


FIG. 5.6. VARIATIA IN TEMP A UNOR INDICI:  
 a). Cantitatea de ghips dizolvată; b). Alcalinitatea "m"; c). Concentrația ionilor de Ca și Mg; d). CSR; e). Salinitate; f). RAS, la doze de 1, 3, 5, 10 gr.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O/dm}^3$ .

Variația indicelui CSR în timp (fig. 5.6.a), deși inversă (deocrescătoare), urmează variația cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvate (fig. 5.6.a). Aceasta deoarece precipitarea carbonatului de calciu, în aceste condiții nu afectează valoarea indicelui CSR, observație reflectată și de relația de definiție a acestui indice.

Dependența salinității, în funcție de timp (fig. 5.6.a), prezintă un maxim, determinat de viteza de desfășurare a celor două procese, dizolvarea  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și precipitarea  $\text{CaCO}_3$ . Cu excepția probei (1) (fig. 5.6.c) salinitatea finală a apei este mai mare, decât salinitatea inițială crescând cu creșterea dozei de chips, dar creșterea este mai mică, decât creșterea corespunzătoare a cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvate. Valorile, sensibil egale ale salinității inițiale și finale, în cazul probei 1, se datorează precipitării unei cantități echivalente de  $\text{CaCO}_3$  cu cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvată precipitare favorizată de desorbția  $\text{CO}_2$  în timpul agitării. Cantitatea de carbonat de calciu precipitată tinde spre o valoare constantă, odată cu creșterea cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adăugată (fig. 5.8), ceea ce se datorează te concentrației scăzute a ionului carbonat.

Raportul de adsorbție a sodiului (RAS), care definește după standardele americane clasă de alcalinizare, este influențat favorabil (fig. 5.6.f) de creșterea (cantității) concentrației ionului de calciu în apă, motiv pentru care scade cu creșterea cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvate, dar crește odată cu precipitarea carbonatului de calciu. Astfel, cu, la precipitarea unei cantități echivalente de  $\text{CaCO}_3$  cu cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvată, indicele RAS nu se modifică (proba 1 fi. 5.6-f).

Din fig. 5.8. poate fi determinată cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  necesară realizării unui anumit indice CSR' (modificat). Astfel, pentru un indice CSR' final egal cu zero, care corespunde unei clase  $C_1$  de calinizare rezultă o doză de 1,3 mg  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$ . Pentru această doză de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ceilalți indicatori sînt prezentați în tab. 5.10. Din tabel rezultă că în urma tratării cu 1,3 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$  a apei reziduale inițiale, valorile indicatorilor CSR, Pricklonski s-au modificat astfel, încît prin prisma valorilor lor apa reziduală se transformă din total nesatisfăcătoare în apă bună pentru irigații. Pe ansamblu, indicatorilor, datorită salinității ridicate, apa este improprie pentru irigații, se impune în acest caz diluarea ei. Calculul raportului de diluție se va face în acest caz numai în funcție de salinitate, ceilalți indicatori vor corespunde clasei de calinizare și alcalinizare a apei de diluție.

Timpu mare necesar dizolvării  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nu recomandă tratarea întregii cantități de apă reziduală cu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este mai economică tratarea unei părți din apă cu doze mari și amestecarea acesteia cu apa brută.

Calculul dozei de ghips se face cu aceleași relații, cu care se calculează doza de acid, având în vedere că un milival de acid corespunde tot unui milival de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , atât în cazul indicatorilor, CBR, cât și a indicatorului Friklonski. Se va avea însă în vedere puritatea ghipsului și randamentul de dizolvare.

#### 5.4.2.2. Tratarea apei reziduale de la fermele zootehnice cu sulfat de calciu și hidroxid de calciu.

După cum s-a arătat în cap. 5.4.2.1., deși tratarea cu sulfat de calciu conduce la obținerea unor efecte deosebit de favorabile, în privința îmbunătățirii indicilor de calitate ai apei pentru irigație, metoda prezintă inconvenientul unei viteze mici de dizolvare a ghipsului. O cauză a acestui inconvenient, după cum s-a arătat, e constituția precipitărea  $\text{CaCO}_3$ , pe cristalele de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , blocând suprafața de cristalizare și ca urmare influențând viteza de dizolvare. Cunoscut fiind că energia de activare a cristalizării  $\text{CaCO}_3$ , pe cristale de carbonat deja formate este mai mică, decât pe o altă suprafață, ne-am propus să determinăm precipitarea carbonatului de calciu prin tratarea apei cu hidroxid de calciu, înainte de introducerea ghipsului. Datorită conținutului mare în bicarbonați și a concentrației relativ mari a ionului de calciu, din date preliminare a rezultat o nucleație spontană a carbonatului de calciu la un adăos de 10 mval  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{dm}^3$ . Pornind de la aceste observații s-a adăugat inițial apei reziduale 10 mval  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{dm}^3$ , iar după 10 minute cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Rezultatele experimentale obținute, procedând identice ca și în cazul în care s-a adăugat numai ghips (cap. 5.4.2.1), sînt prezentate în fig. 5.9.

Caracteristicile apei după adăosul de hidroxid de calciu sînt prezentate în tabelul 5.11.

Caracteristicile apei după tratare cu 10 mval  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sînt prezentate în tabelul 5.11.

Din fig. 5.9.a, rezultă că precipitarea carbonatului de calciu are loc cu viteză mare, chiar de la începutul procesului, spre deosebire de cazul în care nu s-a utilizat hidroxid de calciu (fig. 5.6.b).

Datorită formării germinilor de cristalizare a  $\text{CaCO}_3$ , în soluție, aspect pus în evidență prin scăderea bruscă a pH-ului la adăos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , precipitarea  $\text{CaCO}_3$  pe suprafața cristalelor de ghips nu are

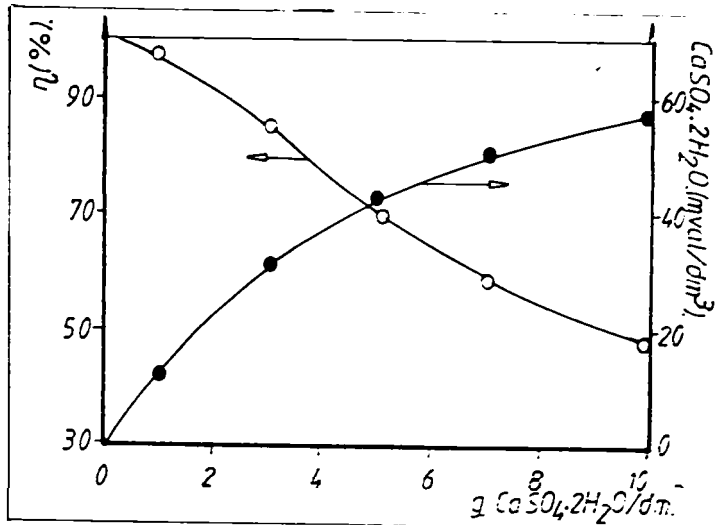


Fig. 5.7. Variația randamentului de dizolvare și a cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvate în funcție de cantitatea de cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adăugată ( $t=6 \text{ h}$ )

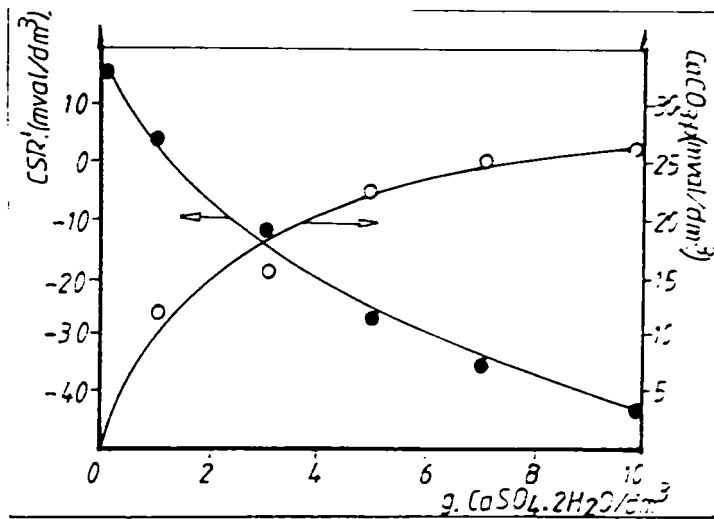


Fig. 5.8. Variația indicelui CSR' (modificat) și a cantității de  $\text{CaCO}_3$  precipitate în funcție de cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adăugată ( $t=6 \text{ h}$ )



**Tabloul 5.11** -Caracteristicile, indicilor de calitate pentru irigații a apei reziduale după adaos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  și după tratare cu  $0,75\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$

Caracteristici	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	"m"	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	CSR	CSR'	RAS	$k_p$	S
	mgval/dm <sup>3</sup>											
inițial	16,8	5,2	23,8	21,6	52	4,9	4,5	30	8,4	7,17	1,66	4,9
după trat. cu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,1	5,2	23,8	21,6	38,3	4,9	12,0	21,6	0	8,13	2,73	4,3

loc și ca urmare, așa cum s-a prevăzut, viteza de dizolvare a sulfatului de calciu crește (fig. 5.9.a și fig. 5.6.a). Creșterea vitezei de dizolvare a sulfatului de calciu, micșorează timpul de colubilizare de la 4 ore la 2 ore în cazul adnosului de var.

Reșeritor la viteza celor două procese (dizolvarea  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și precipitarea carbonatului de calciu) din fig. 5.9.c rezultă următoarele:

- la un adaos de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mai mic de  $3 \text{ g}/\text{dm}^3$ , viteza de precipitare a carbonatului de calciu este mai mare în fază inițială decât viteza de dizolvare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pentru ca după un timp de 0,5-1 h, raportul vitezelor să se inverseze. La doze mari de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , în prima fază a procesului, viteza de dizolvare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  este mai mare, decât viteza de precipitare a  $\text{CaCO}_3$ . Indiferent de doza de ghips, vitezele celor două procese devin egale după două ore de reacție. La timpuri mai mari de reacție, viteza precipitării carbonatului de calciu este mai mare, datorită în special reducerii drastice a vitezei de colubilizare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Deși timpul de colubilizare a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la un adaos de  $10 \text{ mgval Ca}(\text{OH})_2/\text{dm}^3$  s-a înjumătățit, totuși limitativ al procesului, din punct de vedere cinetic, rămâne viteza de precipitare a  $\text{CaCO}_3$  deoarece precipitarea  $\text{CaCO}_3$  urmează încă aproape dizolvarea  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Din fig. 5.11 rezultă că mășirea dozei de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  peste  $5 \text{ g}/\text{dm}^3$  nu conduce la creșterea sensibilă a cantității de sulfat de calciu dizolvat, ca urmare, conform datelor experimentale, nu se indică folosirea unei doze de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mai mare de  $5\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$ , la un adaos de  $10 \text{ mgval Ca}(\text{OH})_2/\text{dm}^3$ .

Din fig. 5.9.a rezultă că scăderea salinității la valoarea inițială nu este posibilă, numai în măsura în care se adaugă o cantitate de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  echivalentă sulfatului de calciu dizolvat (curba 1).

Din fig. 5.9.d, f rezultă o îmbunătățire a indicilor de calitate pentru irigații a apei reziduale, CSR și RAS, acționând oarec-

lui în care nu s-a adăugat hidroxid de calciu. Salinitatea apei (fig. 5.9.e) după tratare, este mai mică decât în cazul tratării cu  $\text{CaSO}_4$  fără tratare cu var, observație determinată de precipitarea în mai mare măsură a carbonatului de calciu (fig. 5.1e și 5.8).

Cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  necesară pentru reducerea indicelui  $\text{Ca}^{2+}$  (modificat), la valoare nulă este de  $0,75 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{dm}^3$  (fig. 5.1e), valoare la care principalii indici de calitate a apei reziduale tratate sînt prezentați în tab. 5.11. Din tabel rezultă că în urma tratării cu  $0,75 \text{ g/dm}^3$  și  $10 \text{ g/dm}^3 \text{ Ca(OH)}_2$ , indicatorul Friklonski și salinitatea nu corespund unei ape satisfăcătoare pentru irigații. Dacă indicatorul Friklonski poate fi îmbunătățit prin mărirea dozei de ghips salinitatea nu poate fi redusă economic decât prin diluție.

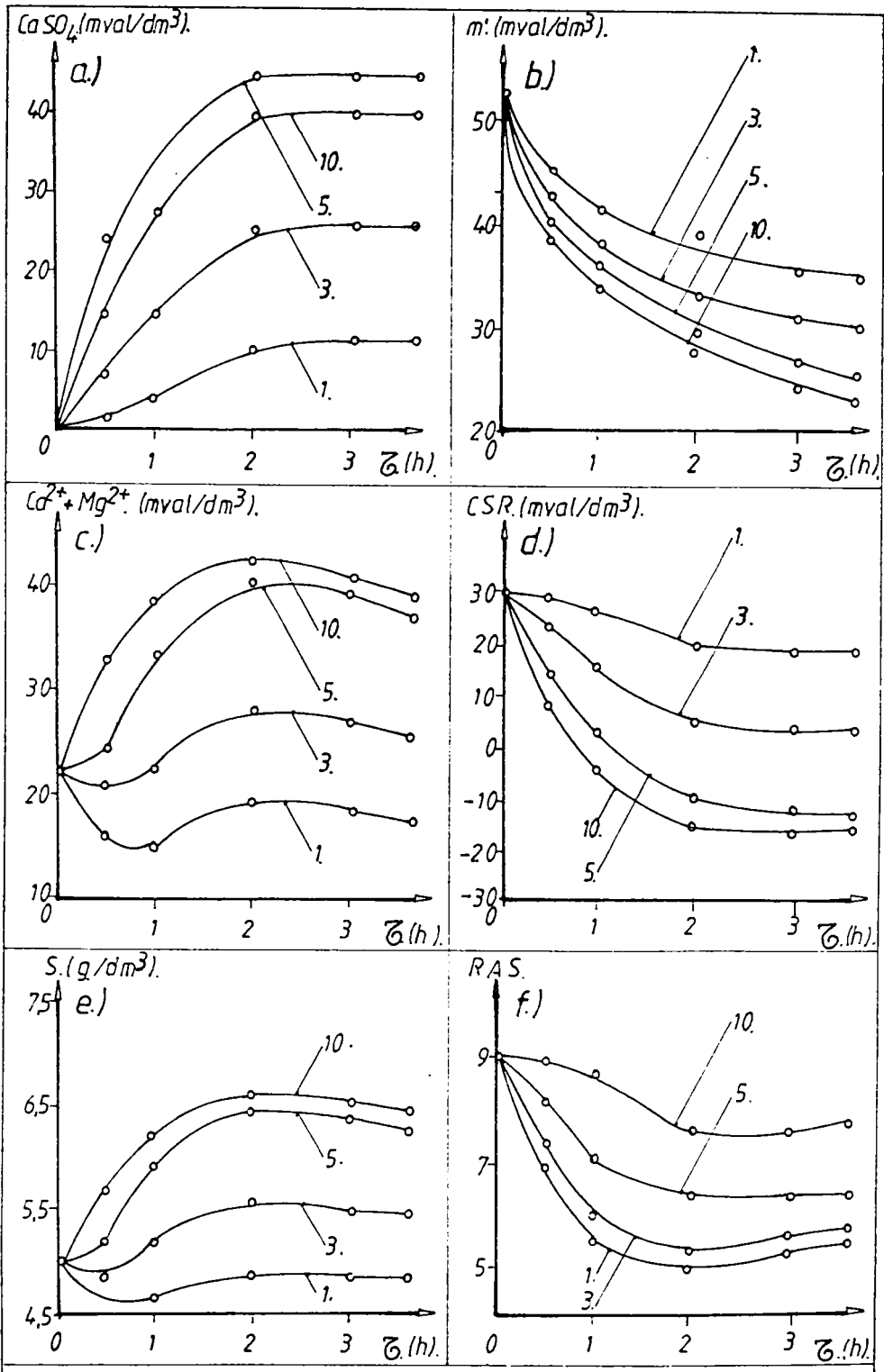
Din rezultatele experimentale prezentate rezultă că, tratarea prealabilă a apei cu hidroxid de calciu, în vederea formării germenilor și cristalelor de carbonat de calciu, înainte de introducerea sulfatului de calciu reduce timpul de dizolvare a sulfatului de calciu de la 4 ore la 2 ore. Reducerea timpului de dizolvare se explică prin aceea că în lipsa cristalelor de  $\text{CaCO}_3$ , acesta nuclează și precipită pe cristalele de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  blocînd suprafața acestora. Observația este confirmată de datele experimentale. Astfel, în prezența cristalelor de  $\text{CaCO}_3$ , precipitarea carbonatului de calciu are loc pe cristalele de  $\text{CaCO}_3$ , unde energia de activare este mai mică, evitîndu-se astfel blocarea suprafeței cristalelor de sulfat de calciu.

Prin dizolvarea sulfatului de calciu, salinitatea apei crește. Menținerea salinității poate fi realizată numai prin adăos de hidroxid de calciu, în cantitate echivalentă cu sulfatul de calciu dizolvat, și precipitarea carbonatului de calciu.

În cazul tratării cu hidroxid de calciu și ghips se recomandă tratarea numai a unei părți din apă cu o cantitate mai mare de ghips ( $5 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{dm}^3$ ) urmată de amestecarea celor două fluxuri în raport cu indicii de calitate ceruți apei reziduale pentru a fi folosiți la irigații.

#### 5.4.2.3. Tratarea apelor reziduale cu săruri solubile de calciu și hidroxid de calciu.

Folosirea sulfatului de calciu, deși optimă, din anumite puncte de vedere, așa după cum s-a arătat, prezintă inconvenientul unui proces tehnologic mai complex, datorită fazei de solubilitate a sulfatului de calciu și precipitării carbonatului de calciu. O parte



VARIATIA IN TIMP A UNOR INDICI:  
**FIG. 5.9** a).Cantitatea de ghips dizolvată; b).Alcalinitatea "m";  
 c).Concentrația ionilor de Ca și Mg; d).CSR; e).Salinitatea (S);  
 f).RAS. la doze de 1, 3, 5, 10 gr.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și 10 m valii  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{dm}^3$ .

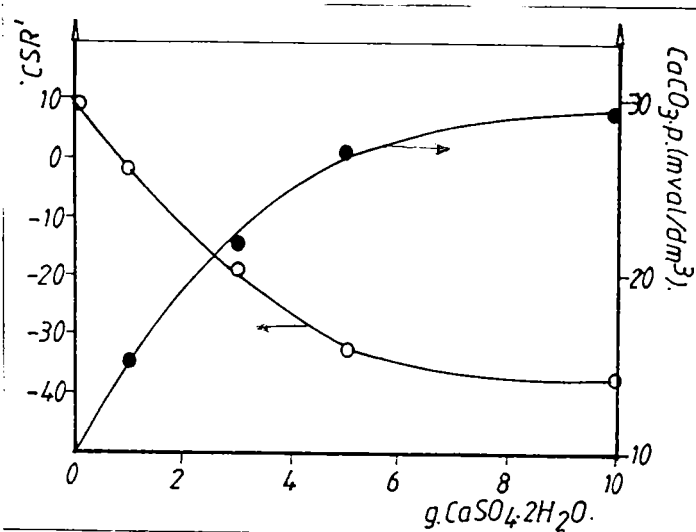


Fig. 5.10. Variația indicelui CSR' și a cantității de carbonat de calciu precipitate în funcție de cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adăugată ( $t=4$  h)

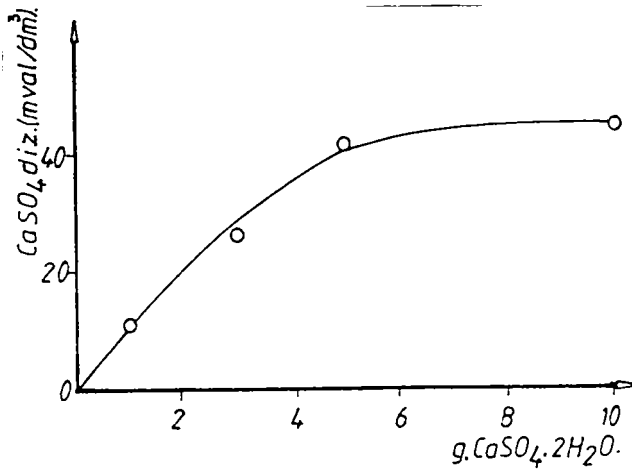


Fig. 5.11. Variația cantității de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvate în funcție de cantitatea de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adăugată ( $t=4$  h)

din aceste inconveniente pot fi evitate, folosind săruri solubile de calciu. Dintre sărurile solubile pot fi luate în considerare, după părerea noastră, cu inconvenientele ce urmează a fi arătate,  $\text{CaCl}_2$  și  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Folosirea clorurii de calciu este limitată de creșterea concentrației în cloruri. Clorura de sodiu, așa după cum reiese din relația 5.13 dedusă de noi a coeficientului de iri are Prickonaki, are un efect de 2 ori mai scăzut, decât bicarbonatul de sodiu, dar are un efect conform aceleiași relații de 5 ori mai dăunător, decât sulfatul de sodiu, la aceleași concentrații echivalente. De asemenea, concentrația admisă a ionului de clorură este mai scăzută, decât în cazul ionului sulfat.

Pornind de la aceste considerații este de dorit folosirea  $\text{CaCl}_2$  atunci când apa de diluție și apa reziduală cu un conținut mai scăzut în cloruri.

Folosirea  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  este recomandată atunci, când se urmărește administrarea de îngrășăminte cu azot solubile, odată cu apa de irigație. Evident folosirea  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  este contraindicată, dacă conținutul de azot din sol depășește pe cel necesar culturii. Acesta ar fi motivul care limitează folosirea  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

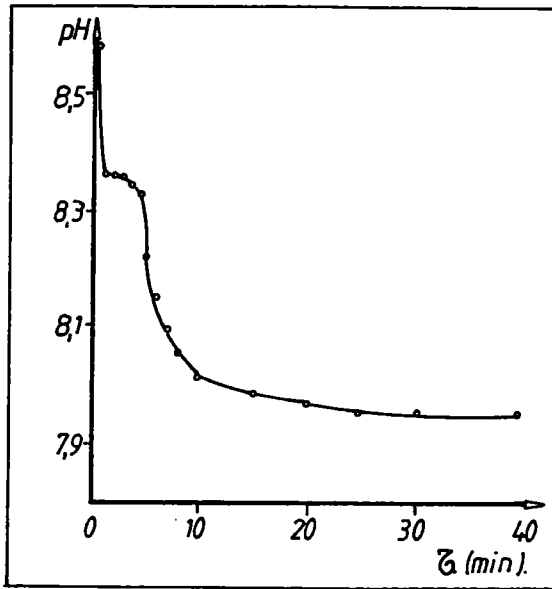
La folosirea sărurilor de calciu dizolvate, etapa care controlează procesul este precipitarea carbonatului de calciu. Precipitarea este limitată de viteza de cristalizare a carbonatului de calciu, care conform datelor din literatură este dată de relația/100/:

$$v = k.G.([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - L^0)$$

În condiții date ( $k, G, L^0$ ) viteza este determinată de concentrația  $[\text{Ca}^{2+}]$  și  $[\text{CO}_3^{2-}]$  fiind evident cu atât mai mare cu cât concentrația lor este mai mare. Viteza poate să scadă însă și ca urmare a blocării cristalelor de carbonat de calciu formate. În acest caz, este dificilă realizarea precipitării carbonatului de calciu, nu dozarea reactivilor.

Având în vedere că apa studiată are un  $\text{pH} = 8,5-8,7$  și conține cantități apreciabile de carbonat ( $9,2 \text{ mval/dm}^3$ ), s-a experimentat și în acest caz debicarbonatarea, prin simplu adăos de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sau  $\text{CaCl}_2$ .

În figura 5.12 este prezentată variația  $\text{pH}$ -ului apei la un adăos de  $20 \text{ mval Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ . Din figură rezultă că după un salt brusc al  $\text{pH}$ -ului datorat acidității libere a soluției adăugate, urmează un palier care corespunde timpilor de inducție, care însoțesc formarea microcristalelor de  $\text{CaCO}_3$ . Are loc apoi scăderea  $\text{pH}$ -ului, corespunzător precipitării carbonatului de calciu.



Din datele prezentate în fig. 5.12 rezultă că alcalinitatea ( $n$ ) s-a redus cu  $7,6 \text{ mval/dm}^3$ , mult mai puțin, decât scăderea urmărită ( $20 \text{ mval/dm}^3$ ). Causa constă în concentrația scăzută a ionului  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ca urmare, produsul  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  este mai mic și practic viteza scade. Se impune și în acest caz un adaos complementar de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Ca urmare, în continu-

Fig. 5.12. Variația pH-ului funcție de timp la care s-a studiat pre-un adaos de  $20 \text{ mval Ca}^{2+}/\text{dm}^3$ ;  $n_1 = 45,6 \text{ mval/dm}^3$ ;  $n_2 = 38 \text{ mval/dm}^3$ ;  $\text{Ca}_1^{2+}$  și  $\text{Ca}_2^{2+}$  și  $20 \text{ mval/dm}^3$  și un adaos de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Ca(OH)}_2$ , în cantități echivalente, și unui exces de clorură de calciu.

**Tab. 5.12.A -** Variația unor indicatori în urma tratării apei reziduale cu cantități echivalente de hidroxid de calciu și de o sare solubilă de calciu.

Indicator $\text{mval/dm}^3$	Doza de var și $\text{Ca}^{2+}$ în cantități echivalente ( $\text{mval/dm}^3$ )				
	0	10	20	30	40
$\text{Ca}^{2+}_{\text{final}}$	5,6	3,2	0,0	6,8	5,6
$\text{Ca}^{2+}_{\text{pp}}$	0	28,4	37,6	58,8	80
$n_{\text{final}}$	45,4	34,0	27,2	18,4	8
$n_1 - n_2$	0,0	11,4	18,2	27,0	37,4
$\text{CSR}_{\text{final}}$	37,6	24,0	13,2	5,6	-3,6
$\text{CSR}'_{\text{final}}$ ( $-\text{H}_2\text{NCO}_3$ )	11,7	2,1	-0,9	-16,5	-25,7

În fig. 5.12.A este prezentată dependența indicelui CSR în funcție de doza de reactiv ( $\text{Ca(OH)}_2$  și  $\text{Ca}^{2+}$ , în cantitate echivalentă). Din figură rezultă că punctele se înscriu satisfăcător pe o dreaptă a cărei pantă este de 1,06, apropiată de valoarea teoretică 1. Valoarea pantei reflectă faptul că scăderea indicelui CSR este echivalentă cu cantitatea de reactivi adăugați.

Cantitatea de reactiv ( $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca}^{2+}$ ), exprimată în  $\text{mval/dm}^3$  apă reziduală, pentru a realiza indici de calitate CSR-Prilonski

ceruți, după diluție de 1:10, se calculează cu aceeași relații și în mod identic ca și în cazul folosirii acidului sulfuric.

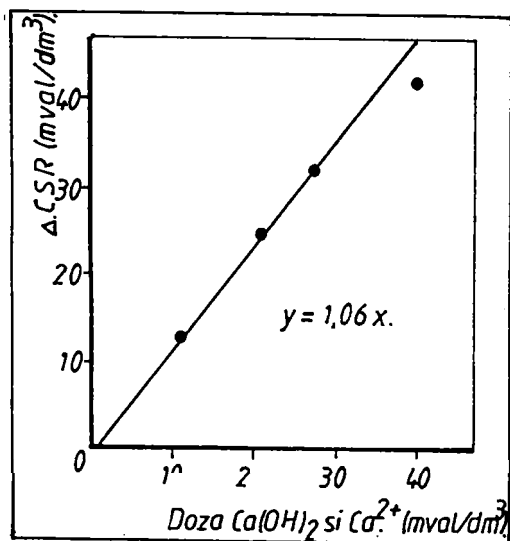


Fig. 5.12.A-Variația indicelui CSR în funcția de doza de Ca(OH)<sub>2</sub> și Ca<sup>2+</sup> adăugați în cantități echivalente.

mval de exemplu) sînt necesari 10 mval acid sulfuric, prin metoda cu acid, sau 10 mval Ca(OH)<sub>2</sub> + 10 mval Ca<sup>2+</sup>.

Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 5.12 pun în evidență că, la tratarea cu o sare de calciu și hidroxid de calciu, în doze echivalente se reduce indicatorul CSR, în condițiile menținerii sau scăderii chiar a salinității. Durata procesului se reduce practic la 30 de minute.

Spre deosebire de debicarbonatarea cu acid, cînd se obține o apă bogată în CO<sub>2</sub>, la debicarbonatarea cu var și Ca<sup>2+</sup> se obține o apă slab alcalină. De aici rezultă că prima metodă este recomandată la irigarea solurilor alcaline, iar a doua la irigarea solurilor acide.

După cum rezultă din tabelul 5.12.A concentrația ionului de calciu nu se modifică sensibil. Ca urmare, prin această metodă nu se modifică indicatorul SAR, iar indicatorul CSR se modifică numai în măsura în care scade bicarbonații prezente în apă. Din acest motiv s-a experimentat debicarbonatarea cu adăos suplimentar de Ca<sup>2+</sup> în raport cu doza de Ca(OH)<sub>2</sub>.

În tabelul 5.12.B sînt prezentate rezultatele obținute la folosirea a 20 mval/dm<sup>3</sup> Ca(OH)<sub>2</sub> și cantități variabile de Ca<sup>2+</sup>, peste valoarea echivalentă a hidroxidului de calciu.

Salinitatea apei, în urma tratării cu CaCl<sub>2</sub> și valoarea, iar în urma tratării cu Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și valoarea rămîne practic constantă, dar salinitatea se modifică din cea dată de NaHCO<sub>3</sub> în salinitate dată de NaCl, respectiv NaNO<sub>3</sub>.

Cum 2x84 g NaHCO<sub>3</sub> sînt înlocuiți cu 2x55,5 g NaCl, rezultă o reducere a salinității (ΔS) dată de relația:

$$\Delta S = D \cdot 42 \text{ mg/dm}^3$$

în care: D = doza de Ca(OH)<sub>2</sub> în mval/dm<sup>3</sup> apă

Din cele arătate rezultă că pentru reducerea indicelui CSR cu o anumită valoare (10

Taboulul 5.12.3.

Indicatori mval/dm <sup>3</sup>	Doza de Ca <sup>2+</sup> mval/dm <sup>3</sup>			
	4g	5g	6g	8g
Ca <sup>2+</sup> final	8	11,8	16,6	32,2
Ca <sup>2+</sup> precipitat	37,6	43,8	49,0	53,4
m <sub>final</sub>	27,2	21,6	16,4	12,0
m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub>	18,2	23,4	29,0	33,4
CSR <sub>final</sub>	13,2	3,8	-6,2	-26,2
CSR <sub>final</sub> (-NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> )	-8,9	-18,3	-28,2	-48,3
CSR	24,4	33,8	43,8	63,8

Din tabel reiese că alcalinitatea și pH-ul după cum era de așteptat, scad odată cu creșterea excesului de Ca<sup>2+</sup>.

Dacă notăm cu B excesul de Ca<sup>2+</sup>, față de Ca(OH)<sub>2</sub> rezultă că variația indicelui CSR este dată de relația:

$$CSR = X + B$$

unde: X - cantitatea de Ca(OH)<sub>2</sub> în mval/dm<sup>3</sup>

B - excesul de Ca<sup>2+</sup> față de doza de Ca(OH)<sub>2</sub>

Deși efectul sărurilor reactive asupra indicelui CSR conform relației este același, mecanismul este diferit. Adăosul de Ca<sup>2+</sup> mărește conținutul în ioni de calciu al apei și implicit micșorează indicele CSR, cu o cantitate echivalentă, dar mărește în aceeași măsură alcalinitatea apei, pe când Ca(OH)<sub>2</sub> reduce conținutul în bicarbonați și implicit indicatorul CSR micșorând însă salinitatea apei.

Sărurile de calciu pot fi folosite atunci, când indicii specifici salinității permit acest lucru.

Influența adăosului de săruri solubile de calciu în exces, față de doza de var, asupra indicatorului Friklonski, rezultă din expresia de calcul modificată de noi a acestui indicator:

$$k_p = \frac{28,0}{0,1 \cdot c_{SO_4} + 0,5 \cdot c_{Cl} + c_{HCO_3} - c_{NH_4} - c_{Ca} - c_{Mg}}$$

$c_x$  - concentrația ionului în mval/dm<sup>3</sup>

Din această relație rezultă că, dacă se folosește un exces de săruri de calciu, față de doza de var,  $k_p$  se modifică indiferent de natura sării, chiar dacă  $c_{HCO_3}$  nu se modifică, efectul cel mai puternic fiind atribuit Ca(OH)<sub>2</sub> apoi CaSO<sub>4</sub> și în ultimul rând CaCl<sub>2</sub>.

Metoda se recomandă, în cazul în care există pericolul de alcalinizare, fără ca salinitatea să depășească limitele permise și când se urmărește administrarea suplimentară a îngrășămintelor cu azot.



Prin utilizarea sărurilor solubile se reduce considerabil timpul necesar tratării apelor. Astfel, dacă la tratarea cu sulfat de calciu și var se acceptă un timp de reacție de 3 ore, la folosirea sărurilor solubile de calciu și a varului, același efect se obține în 30 de minute.

## 6. CONCLUZII

Cercetările întreprinse asupra tratării apelor din circuitele termoenergetice, a apelor hipertermale și a apelor reziduale rezultate la fermele zootehnice au condus la o serie de contribuții cu caracter original, teoretic și aplicativ, dintre care menționăm :

1. S-a demonstrat influența hotărâtoare a cineticii precipitării carbonatului de calciu, asupra eficienței debicarbonatării apei. În acest sens s-a studiat cinetica cristalizării omogene și heterogene a carbonatului de calciu. Pe baza datelor experimentale s-a dovedit imposibilitatea debicarbonatării apei la temperaturi scăzute în absența cristalelor de  $\text{CaCO}_3$  recirculate. Pentru studiul "cineticii heterogene" a cristalizării carbonatului de calciu s-a elaborat un algoritm și un program de calcul al concentrației ionilor, prezenți în apă la un moment dat, din valorile pH-ului în acel moment și caracteristicile inițiale ale apei. Algoritmul de calcul ia în considerare modificarea tării ionice, odată cu precipitarea  $\text{CaCO}_3$ . Datorită vitezei mari de cristalizare, studiul cineticii cristalizării carbonatului de calciu, prin măsurarea pH-ului s-a dovedit singura metodă de studiu a cineticii debicarbonatării apei cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Folosind această metodă s-a determinat constantele de viteză în intervalul de temperatură 5-40°C. Valorile constantelor de viteză, determinate în condițiile debicarbonatării apelor de suprafață sînt mai mici decît cele determinate pe ape sintetice. S-a stabilit că aceasta se datorește impurităților prezente în apă, impurități care modifică solubilitatea carbonatului de calciu. Valoarea energiei de activare determinată, concordă bine cu valorile prezentate în literatură. Valoarea mare a energiei de activare confirmă că cinetica procesului este determinată de procese de suprafață.

2. Rezultatele experimentale, referitoare la randamentul de debicarbonare, au condus la valori care diferă de la o sursă de apă la alta. Din studiile noastre a rezultat influența foarte mare pe care o au impurificatorii prezenți în apă asupra randamentului debicarbonatării apei cu hidroxid de calciu. S-a stabilit influența negativă a fosfaților și polifosfaților, asupra procesului de debicarbonare,

de asemenea, posibilitatea eliminării acestor influențe prin coagulare cu sulfat de  $\text{CaSO}_4$  demonstrat că datorită desfășurării concomitente a celor două procese, ele se influențează reciproc. În acest sens se recomandă completarea metodei clasice de determinare a dozei de coagulant (în apă cu sulfat feros) prin adăugarea la probele de apă a cristalelor de  $\text{CaCO}_3$ , concomitent cu urmărirea conductibilității apei.

3. Considerațiile teoretice și cele practice de laborator au fost verificate pe trei instalații pilot și o instalație industrială. Rezultatele obținute au confirmat importanța deosebită a prezenței în sens de reacție a nămolului recirculat, în condițiile unei dozări corecte a reactivilor. De asemenea, s-a evidențiat importanța condițiilor hidrodinamice de decantare, precum și rezultatele superioare obținute în decantearele de tip suspensional. Lipsa nămolului recirculat, sau insuficiența lui în zona de reacție, compromite, atât procesul de coagulare cu sulfat feros, cât și debicarbonatarea apei.

4. Din analiza teoretică a debicarbonatării apelor caracterizate prin  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot \text{CO}_2$ , rezultă ineficiența debicarbonatării cu var. Folosirea maselor ionice carbonilice prezintă dezavantajul unei capacități utile de schimb scăzute. Pornind de la cauzele termodinamice și cinetice ale acestei comportări a maselor ionice, s-au studiat și propus două metode, care au fost brevetate, având ca efect creșterea capacității utile de schimb cu 44-65%, în condițiile unor investiții neînsemnate. Unul din procese a fost aplicat industrial.

5. Pentru a evita efectele nedorite din sistemele de răcire cu apă, este necesară tratarea apei cu reactivi eficienți, care să provoace o poluare cât mai scăzută a emisarilor. În acest sens s-a elaborat o metodă cinetică originală, pentru determinarea eficienței unor reactivi de inhibare a crustelor cu reactivi indigeni. De asemenea, s-a stabilit pentru prima dată un parametru caracteristic apei și condițiilor de exploatare, în funcție de care se poate corela doza de reactiv de inhibare a formării crustelor de  $\text{CaCO}_3$ .

Au fost caracterizați din punct de vedere al capacității de inhibare a  $\text{CaCO}_3$ , un număr de 11 inhibitori, dintre care la polielectroliti fabricați sau în curs de fabricare în țară. Pentru un număr de 5 reactivi au fost stabilite relații de calcul a dozei, în funcție de parametrul "A" stabilit de noi și definit de relația:

$$A = ([\text{Ca}^{2+}]_i [\text{CO}_3^{2-}]_i \cdot f_1 / L - 1)$$

S-a demonstrat că reactivii organici acționează asupra cine-

ticii cristalizării  $\text{CaCO}_3$ , atît <sup>prin</sup> pentru micșorarea constantei de viteză cit și prin mărirea concentrației ionului de calciu la echilibru ceea ce s-a explicat prin complexarea ionului de calciu de către acești reactivi. Pe baza acestor constatări, din determinările cinetice s-a stabilit doza de reactivi necesară complexării, stabilindu-se relație liniară pentru calculul dozei, în funcție de parametrul "A".

6. Dacă folosirea reactivilor studiați permite exploatarea circuitelor de răcire în mediu slab basic, condiții în care procesele de coroziune se reduc, folosirea ionului de zinc ca și în inhibitor de coroziune nu este posibilă. Pornind de la constatarea că inhibitorii organici complexază ionul de calciu, s-a stabilit eficiența acestora asupra prevenirii precipitării ionului de zinc. În acest sens s-a demonstrat posibilitatea stabilizării ionului de zinc, folosind polielectroliti fabricați în țară. Pentru prima oară s-a stabilit o relație de calcul a dozei de polielectrolit, necesară stabilizării ionului de zinc, în funcție de caracteristicile apei și regiunii de funcționare a instalației.

Rezultatele cercetării sînt în curs de experimentare industrială, aplicarea lor practicî conducînd la creșterea siguranței în exploatarea a instalațiilor termoelectrice, în condițiile unor însemnate economii de reactivi și implicit a scăderii potențialului de poluare a emisurilor cu reactivi de tratare.

7. Compoziția chimică a apelor hipertermale au o influență majoră, asupra condițiilor tehnico-economice de utilizare a acestora. În acest sens au fost caracterizate apele, provenite de la un număr de 34 sonde din S.V.-ul țării stabilindu-se următoarele:

- din punct de vedere al tipologiei hidrochimice, apele sînt în principal de tip "bicarbonat-sodice", cu tendința de trecere, uneori accentuată, spre "clorurat-sodice", fiind asemănătoare cu apele din N-V-ul țării;

- apele caracterizate prin:  $\text{HCO}_3^- \geq \text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = 0$ ;  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ , aparțin, din punct de vedere al dinamicii săcîmintului, tipului denumit "stagnant", caracterizat printr-o dinamică extrem de lentă și ca urmare printr-o compoziție relativ constantă.

Au fost analizate, de asemenea, gazele care însoțesc apa hipertermală, folosind o metodă originală. Datorită conținutului ridicat de metan, ele constituie un potențial energetic important.

8. Un fenomen nedorit, frecvent întîlnit în exploatarea apelor hipertermale, este formarea crustelor de carbonat de calciu, ca urmare a destabilizării apei. S-a stabilit mecanismul destabilizării apelor hipertermale din S.V.-ul țării, demonstrîndu-se că destabilizarea are

loc ca urmare a nucleerii metanului și apei a desorbției dioxidului de carbon. Pe baza mecanismului de destabilizare sînt propuse unele măsuri pentru a preveni sau reduce formarea crustelor de carbonat de calciu.

9. Pe baza datelor termodinamice au fost elaborate pentru prima oară monograme de calcul a  $pH$ -ului de echilibru,  $CO_2$  de echilibru și a concentrației de echilibru a ionului de calciu, pentru tîriri ionice caracteristice apelor hipotermale. Acestea permit, empiric, stabilirea caracterului incrustant sau agresiv al apelor hipertermale. De asemenea, s-a propus pentru prima oară un criteriu, pentru stabilirea capacității de incrustare a apei hipertonale, în funcție de compoziția ei și de condițiile de exploatare, denumit de noi potențial de incrustare. Datele experimentale și de exploatare a instalațiilor industriale au confirmat justetea acestui criteriu. Acest criteriu permite stabilirea oportunității și metodei de prevenire a formării crustelor de  $CaCO_3$ , în funcție de caracteristicile apei și regimul de exploatare al instalațiilor.

10. Pentru prima dată a fost studiată cinetica precipitării carbonatului de calciu în condițiile de exploatare a apelor hipertermale. Pe baza mecanismului de destabilizare a apelor hipertermale, stabilit de noi s-a conceput și realizat o instalație de laborator, care permite realizarea condițiilor de pe întregul traseu al apei hipertermale. Folosind această instalație s-a studiat cinetica "cristalizării" omogene, a  $CaCO_3$ , stabilindu-se relații între timpul de inducție și viteza inițială a cristalizării  $CaCO_3$ . Relațiile obținute sînt în concordanță cu cele propuse de alți autori, care au folosit alte metode și în condiții cu totul diferite.

Pe baza rezultatelor obținute s-a studiat eficiența unor inhibitori de crustă, stabilindu-se cu acceția acțiunează, atât asupra duratei timpilor de inducție, cît și a vitezei de cristalizare a carbonatului de calciu. De asemenea, s-a propus o metodă originală de studiu calitativ a eficienței inhibitorilor de crustă.

Cinetica "cristalizării heterogene", mai apropiată de condițiile industriale și mult mai reproductibilă, a fost studiată pentru prima dată, între  $65-80^\circ C$ , stabilindu-se că ordinul de reacție este egal cu 2, în raport cu concentrația ionului de calciu la potențiale de depunere măi mici de 10 și de ordinul unu la potențiale mai mari de depuneri. Energia de activare stabilită corespunde cristalizării aragonitului, pe cristalole de calcit adăugate ca germeni de cristalizare. Totuși, acest polimer nu s-a pus în evidență prin difracție cu raze X, din cauza cantității mici de aragonit cristalizat,

în raport cu cantitatea de calciu adăugată, ceea ce nu exclude formarea lui. Valoarea ridicată a energiei de activare indică un control al vitezei de cristalizare de către procesele de suprafață.

Modificarea ordinului de reacție, în funcție de potențialul de depunere sugerează posibilitatea nucleației secundare. Pornind de la această observație s-a propus o relație cinetică, care deși corelează bine rezultatele experimentale pe întreg domeniul potențialelor de depunere, conduce la valori dispartice ale constantelor de viteză.

11. Pentru prevenirea formării crustelor de  $\text{CaCO}_3$  în instalațiile de exploatare a apelor hipertermale au fost studiați un mare număr de inhibitori. Deși mecanismul de acțiune și proprietățile de inhibare sînt cunoscute, nu au fost stabilite relații de calcul a dozei de inhibitor în funcție de caracteristicile apei și de regimul de exploatare. Pe baza cineticii cristalizării heterogene a  $\text{CaCO}_3$  s-a stabilit o metodă originală, pentru stabilirea dozei de inhibitor în condițiile exploatării apei hipertermale.

Din dozele de reactiv, stabilite într-o mare diversitate de condiții și pe baza datelor termodinamice s-a stabilit o relație de calcul a dozei în funcție de caracteristicile apei. Relațiile de calcul au fost stabilite pentru un număr de patru reactivi produși în țară (Tripolifosfat de sodiu, Hexametrafosfat, IC-2000, Polinit ST-1). În cazul reactivilor IC-03, Tributylfosfat și Polinit A-1 s-a constatat o capacitate scăzută de inhibare.

Relațiile stabilite cu aplicabilitate practică imediată, permit de asemenea, stabilirea eficienței relative a inhibitorilor de cruste.

12. S-au efectuat studii privind posibilitatea folosirii apelor reziduale, rezultate la complexele industriale de creștere a porcilor, ca și ape pentru irigații. Din studiile privind caracterizarea acestor ape a rezultat o puternică încălcare salină ( $4,4-9 \text{ g/dm}^3$ ), conferită în special de bicarbonații de sodiu și amoniu. Datorită salinității ridicate, conținutului ridicat de bicarbonați, aceste ape sînt total improprii pentru irigații, conform recomandărilor existente. Pentru a fi utilizate ca ape de irigații se recomandă diluarea lor. În acest scop s-au stabilit relații de calcul pentru raportul de diluție în funcție de toți indicii de calitate ceruți apelor de irigație.

13. S-a demonstrat că în timpul staționării apei reziduale diluate, are loc nitrificarea ionului de amoniu, nitrificare însoțită de descompunerea unei părți din carbonații alcalini. Pe baza acestor

observații se propune modificarea relației de calcul a indicelui CSR, prevăzută de standardele în vigoare.

14. După diluție, o serie de indici depășesc valorile admise. Aceasta se datorește în special prezenței în cantități mari, în apă, a bicarbonatului de sodiu. Pe baza acestor observații s-a studiat posibilitatea practică de îndepărtare a bicarbonaților alcalini din aceste ape. S-a arătat că datorită compoziției și folosirii specifice, debicarbonatarea apei reziduale de la creșterea porci prezintă particularități specifice. Ca urmare au fost studiate metode specifice, prezentate parțial, pentru prima oară în acest studiu. Astfel au fost determinate condițiile debicarbonatării cu acid, stabilindu-se criteriile de alegere a acidului, relațiile de calcul a dozei în funcție de natura indicatorului urmărit a fi îmbunătățit. S-a stabilit că prin adăos de acid, apele, după diluție în raport 1:10 se încadrează în clasa de salinizare a apei de diluție.

Debicarbonatarea cu var nu are eficiență, datorită conținutului foarte ridicat în apă a ionilor de bicarbonat, în raport cu cea a ionilor de calciu. Din aceste motive s-a studiat pentru prima dată posibilitatea folosirii acestei metode, utilizând variante apropiate cum ar fi: debicarbonatarea prin adăos de săruri de calciu cu și fără adăos de var. Dintre compuși de calciu, potențial folosibili s-au luat în considerare  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sare puțin solubilă,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{CaCl}_2$ . Au fost stabilite avantajele și dezavantajele folosirii acestor săruri, condițiile de realizare a procesului de debicarbonatare. Referitor la folosirea ghipsului s-au desprins următoarele: prin adăos de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cu sau fără var, procesul redevine un timp mare de desfășurare, din cauza blocării dizolvării ghipsului de către precipitatul de carbonat de calciu, care se formează pe suprafața cristalelor de ghips. Timpul se reduce considerabil dacă înaintea introducerii  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se adaugă  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , care determină nucleația  $\text{CaCO}_3$  în masa soluției.

Metoda de debicarbonatare cu ghips poate fi aplicată în practica tratării apelor reziduale de la complexe de creștere a porcilor, în vederea folosirii lor ca apă pentru irigații.

Adăosul de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  în cantități echivalente, îmbunătățește indicii de calitate fără a modifica salinitatea apei.

15. Prezenta teză se bazează pe sinteza și sistematizarea unui material teoretic și experimental cuprins în 4 brevete de invenție, 19 lucrări științifice publicate și 8 lucrări comunicate la congrese și simpozioane naționale și cu participare internațională.

## B I B L I O G R A F I E

1. BROWN, L., CHANDLER, W., FLAVIN, C., POLLOCK, C., POSTEL, S., WOLF, E., "Probleme globale ale omenirii", Ed. Tehnică, București 1988, p.208.
2. DORIAN, D., "Mileniul II, ultimul sfert de oră", Ed. Politică, București 1988, p.111.
3. BONNEFOUS, E., "Omul sau natura?", Ed. Politică, București 1976, p.245.
4. x x x "Probleme globale și viitorul omenirii", Ed. Politică, București 1982, p.49.
5. GABOR, D., COLOMBO, V., KING, A., GALLI, R., "Și ieșim din epoca risipei", Ed. Politică, București 1983, p.118.
6. KIELLAND, J., J. Amer. Chem. Soc., 59, 1933, p.1675.
7. LARSON, T., BUSWELL, M., J. Amer. Water Works Assn., 34, 1942, p.1667.
8. HARNED, H.S., DAVIES JR, R., J. Amer. Chem. Soc., 65, 1943, p.2030
9. HARNED, H.S., SCHOLDS, S.R., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p.1706
10. HARNED, H.S., HAMER, J.W., J. Amer. Chem. Soc., 51, 1929, p.2194.
11. LANGELIER, W.F., J. Amer. Water Works Assn., 36, 1944, p.170.
12. POWELL, S.T., Ind. and Eng. Chem., 37, 1945, p.842.
13. LOEWENTHAL, R.E., MARAIS, G.R., "Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application", Ann Arbor Science, 1982.
14. STUMM, W., MORGAN, J.J., "Aquatic Chemistry", Wiley-Interscience, 1970.
15. ELLIS, A.J., Amer. J. Sci., 257, 1959, p.217.
16. HISSEL, J., Trib. Cebedeau, nr.424, 1979, p.55.
17. BARDY, J.A., PERE, C., Trib. Cebedeau, nr.412, 1978, p.113.
18. LEGRAND, L., POIRIER, G., de ROY, P., "Les equilibres carboniques et l'equilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles", Ed.

Byrolles, Paris 1981.

19. SONTHEIMER, M., RUDEK, R., "Untersuchungen zum Korrosionsschutz in Trinkwasserleitungen", Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, Heft 14, 1980.
20. SONTHEIMER, M., SPINDLER, P., ROHMAN, V., "Wasserchemie für Ingenieure", D.V.G.W. - Forschungsstelle am Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, 1980.
21. LANGMUIR, D., Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 1968, p.835.
22. GREZEC, G., C. R. Acad. Sci., 260, 1965, p.869.
23. PISIGAN JR, R.A., SINGLEY, J.E., J. Amer. Water Works Assn., 77, nr.10, 1985, p.83.
24. MERRILL, D.A., SANKS, R.L., J. Amer. Water Works Assn., 69, nr. 11, 1977, p.593.
25. MERRILL, D.A., SANKS, R.L., J. Amer. Water Works Assn., 69, nr. 12, 1977, p.634.
26. MERRILL, D.A., SANKS, R.L., J. Amer. Water Works Assn., 70, nr. 1, 1978, p.12.
27. PISIGAN JR, R.A., SINGLEY, J.E., J. Amer. Water Works Assn., 77, nr.10, 1985, p.92.
28. ANDERSON, R., BERRY, D., Water Resources Res., 17, 1981, p.1571
29. PATTERSON, J.W., ALLEN, H.E., SCALA, J.J., J. Water Poll. Control Fed., 49, 1977, p.2397.
30. PERIERAS, J., Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, nr.386, p.22-35.
31. GROHMANN, A., Vom Wasser, 1971, p.19.
32. GROHMANN, A., Vom Wasser, 38, 1973, p.81.
33. BOUSQUET, G., Trib. Cebedeau, nr.410, 1978, p.11.
34. MILLETTE, J.R., J. Amer. Water Works Assn., 72, 1980, p.262.
35. CALDWELL, D.H., LAWRENCE, W.B., Ind. Eng.Chem., 45, 1953, p.535
36. OTTLIK, F., "Hévízek vízkövalási és agresszivitási hajlamának meghatározása", Budapest, 1985.



37. LANGELIER, W.F., J. Amer. Water Works Assn., 28, 1936, p.1500.
38. GROHMANN, A., Vom Wasser, 33, 1971, p.97.
39. GROHMANN, A., G.J.F. (Wasser, Abwasser), 115, 1974, p.53.
40. JENKINS, S.R., MOORE, R.G., J. Amer. Water Works Assn., 69, 1977, p.56.
41. STCHOUZKOY, T., Bull. de l'association de geographes Français, nr. 389-90, p.215.
42. IOSIFESCU, L., CHITANU, G., CARPOV, A., Hidrotehnica, 29, nr.5, 1984, p.143.
43. DIETER, H., Wasser-Abwasser, 33, nr.110, 1969, p.1059.
44. HASIGAN, I.D., "Grafice și elemente de calcul grafic", Ed. Stiintifică, București 1964.
45. WELD, H.D., "Kühlwasser", Vulkan Verlag, Essen 1970.
46. ANGOT, A., "Complemente de matematici", Ed. Tehnică, București 1965.
47. GALSTER, H., Mitteilungen, 71, 1961
48. PECULEA, M., "Apa grea", Scrisul Românesc, Craiova 1984.
49. THOMAS, J.F., TRUSSELL, R.R., J. Amer. Water Works Assn., 62, 1970, p.245.
50. TENU, A., "Zăcămintele de ape hipertermale din nord vestul României", Ed. Acad. R.S.R., București 1981.
51. GIROU, A., ROQUES, H., Ann. Spéléol., 27, 1972, p.273.
52. ROQUES, H., Ann. Spéléol., 20, 1965, p.47.
53. GIROU, A., ROQUES, H., Bull. de l'association de geographes Français, nr.389-90, 1971, p.227.
54. GIROU, A., ROQUES, H., Ann. Spéléol., 27, 1972, p.577.
55. ROQUES, H., Mémoires et Documents, 4, 1967, p.113.
56. ROQUES, H., GIROU, A., Mémoires et Documents, 15, 1974, p.27.
57. DRAGONZ, D., DUVAL, F., GIROU, A., ROQUES, H., Ann. Spéléol., 30, 1975, p.629.
58. CAILLEAU, P., JACQUIN, C., GIROU, A., ROQUES, H., Rev. Institut.

- Français Petrol., 34, 1979, p.83.
59. GIROU, A., ROQUES, H., *Chimie Ind.-Genie-Chimique*, 106, 1973, p.845.
60. GIROU, A., ESCLAMADON, J., HUMBERT, L., ROQUES, H., *Bull. Mineral*, 105, 1982, p.301.
61. ESPARZA, A., GIROU, A., ROQUES, H., *Water Res.*, 14, 1980, p.1459
62. GIROU, A., GARDENT, R., ROQUES, H., *Trib. Cebedeau*, nr.479, 1983, p.409.
63. GIROU, A., ESPARZA, A., ROQUES, H., *Trib. Cebedeau*, nr.426, 1979, p.211.
64. ESCLAMADON, J., GIROU, A., HUMBERT, L., "Cristallisation-Déformation-Dissolution de Carbonates", 17-18 nov. 1980, Bordeaux, p.199.
65. CAILLEAU, P., DRAGONE, D., GIROU, A., ROQUES, H., "Cristallisation-Deformation-Dissolution de Carbonates", 17-18 nov. 1980 Bordeaux, p.81.
66. ROQUES, H., GIROU, A., *Water Res.*, 8, 1974, p.907.
67. ROQUES, H., *Ann. Spéol.*, 21, 1964, p.255.
68. GIROU, A., ROQUES, H., *Ann. Spéol.*, 26, 1971, p.331.
69. RUBINA, A., "Himia Promaglenosti Stocinai Vod", *Ximia, Moscova* 1983, p.27-43.
70. CAPRON, B., "Dissolution d'un lit de cristaux de calcite naturelle soumis à une charge", *these, Toulouse*, 1983.
71. KOUTSOUKOS, P.G., KONTOYANNIS, C.G., *J. Crystal Growth*, 69, 1984, p.367.
72. XYLIS, A.G., KOUTSOUKOS, P.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 33, 1987, p.1477.
73. KOUTSOUKOS, P.G., KONTOYANNIS, C.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80, 1984, p.1181.
74. GIANNIMARAS, E.K., KOUTSOUKOS, P.G., *J. Colloid Interface Sci.* 116, 1987, p.423.

75. KOUTSOUKOS, P.G., AMJAD, Z., NANCOLLAS, G.H., J. Colloid Interface Sci., 83, 1981, p.599.
76. KOUTSOUKOS, P.G., AMJAD, Z., TOMSON, M.B., NANCOLLAS, G.H., J. Amer. Chem. Soc., 102, 1980, p.1553.
77. ELLIOT, M.N., Desalination, 8, 1970, p.221.
78. ELLIOT, M.N., Desalination, 6, 1969, p.87.
79. RANCK, J.P., Desalination, 6, 1969, p.75.
80. BRICE, J.C., J. Crystal Growth, 1, 1967, p.161.
81. BRICE, J.C., J. Crystal Growth, 1, 1967, p.213.
82. JACKSON, K.A., J. Crystal Growth, 5, 1969, p.13.
83. JACKSON, K.A., J. Crystal Growth, 3,4, 1968, p.507.
84. VUUREN, L.R.J. și colab., Water Res., 1, 1967, p.463.
85. BLACK, A.P., CHRISTMAN, R.F., J. Amer. Water Works Assn., 53, 1961, p.737.
86. MINTON, G.R., CARLSON, J.A., J. Water Poll. Control Fed., 48, 1976, p.1697.
87. FOLKMAN, Y., WACHS, A.M., Water Res., 7, 1973, p.419.
88. GOODARZ-NIA, I., MOTAMEDI, M., J. Crystal Growth, 48, 1980, p.125.
89. MERRIL, J.T., JORDEN, R.M., J. Water Poll. Control Fed., 47, 1975, p.2783.
90. FAIVRE, R., C. R. Acad. Sci. Paris, 222, 1966, p.140.
91. SCHAID, L.R., MCKINNEY, R.E., J. Water Poll. Control Fed., 41, 1969, p.1250.
92. PLUMMER, L.N., WIGLEY, T.M.L., PARKHURST, J.L., Amer. J. Sci., 273, 1973, p.179.
93. PLUMMER, L.N., WIGLEY, T.M.L., Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1976, p.191.
94. HAUTALA, E., RANDALL, J., GOODBAN, A., WAISS JR., A., Water Res., 11, 1977, p.243.
95. MOEDRITZER, K., IRANI, R.R., J. Org. Chem., 31, 1966, p.1603.

96. PEIRANO, L.E., J. Water Poll. Control Fed., 49, 1977, p.568.
97. Le BOICE, J.N., THOMAS, J.F., J. Water Poll. Control Fed., 47, 1975, p.2246.
98. FERGUSON, J.F., JENKINS, D., STUMM, W., Water, 67, 1970, p.279
99. FERGUSON, J.F., JENKINS, D., EASTMAN, J., J. Water Poll. Control Fed., 45, 1973, p.623.
100. REDDY, M.M., NANCOLLAS, G.H., J. Colloid Interface Sci., 36, 1971, p.166.
101. NANCOLLAS, G.H., REDDY, M.M., J. Colloid Interface Sci., 37, 1971, p.824.
102. NANCOLLAS, G.H., PURDIE, N., Quart. Rev.(London), 18, 1964, p.1
103. KAZMIERCZAK, T.F., TOMSON, M.B., NANCOLLAS, G.H., J. Phys. Chem., 86, 1982, p.103.
104. NANCOLLAS, G.H., SAWADA, K., J. Petrol. Technol., 34, 1982, p.645:
105. REDDY, M.M., WANG, K.K., J. Crystal Growth, 50, 1980, p.470.
106. REDDY, M.M., J. Crystal Growth, 41, 1977, p.287.
107. NANCOLLAS, G.H., REDDY, M.M., Sec. Petrol. Eng. J., nr.4, 1974 p.117.
108. NANCOLLAS, G.H., Trans. Faraday Soc., 57, 1961, p.2272.
109. LITTLE, J.M.S., NANCOLLAS, G.H., Trans. Faraday Soc., 66, 1970 p.3103.
110. CAMPBELL, J.R., NANCOLLAS, G.H., J. Phys. Chem., 73, 1969, p.1735.
111. REDDY, M.M., NANCOLLAS, G.H., Desalination, 12, 1973, p.61.
112. REDDY, M.M., Verh. Internat. Verein. Limnol., 19, 1975, p.429.
113. NANCOLLAS, G.H., Adv. Colloid Interface Sci., 10, 1979, p.215.
114. REDDY, M.M., NANCOLLAS, G.H., J. Crystal Growth, 35, 1976, p.33
115. LEUNG, W.H., NANCOLLAS, G.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1978, p.1871.
116. NANCOLLAS, G.H., GARDNER, G.L., J. Crystal Growth, 21, 1974, p.267.

117. MARSHALL, R.W., NANCOLLAS, G.H., J. Phys. Chem., 73, 1969, p.3838.
118. LIU, T.S., NANCOLLAS, G.H., J. Colloid Interface Sci., 44, 1973, p.422.
119. CHUGHYI, A., MARSHALL, R.W., NANCOLLAS, G.H., J. Phys. Chem., 72, 1968, p.208.
120. CHRISTOFFERSEN, J., CHRISTOFFERSEN, M.R., CHRISTERSEN, S.B., NANCOLLAS, G.H., J. Crystal Growth, 62, 1983, p.254.
121. NANCOLLAS, G.H., J. Crystal Growth, 3,4, 1968, p.335.
122. BISCHOFF, J.L., FYFE, W.C., Am. J. Sci., 266, 1968, p.65.
123. BISCHOFF, J.L., Am. J. Sci., 266, 1968, p.30.
124. BISCHOFF, J.L., J. Geophys. Res., 73, 1968, p.3315.
125. KITANO, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1962, p.1980.
126. KITANO, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1962, p.1973.
127. KITANO, Y., HOOD, D.W., J. Ocean. Soc. Japan, 13, 1962, p.141.
128. KITANO, Y., HOOD, D.W., Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1965, p.29.
129. KITANO, Y., OKUMURA, M., IDOGAKI, M., Geochem. J., 9, 1975, p.75.
130. CASSFORD, G.E., HOUSE, W.A., PETHYBRIDGE, A.D., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 79, 1983, p.1617.
131. HOUSE, W.A., TUTTON, J.A., J. Crystal Growth, 56, 1982, p.699.
132. HOUSE, W.A., J. Chem.Soc., Faraday Trans. I, 77, 1981, p.341.
133. HOUSE, W.A., Colloids Surfaces, 2, 1981, p.119.
134. KHARIN, V.M., Russ. J. Phys. Chem., 43, 1974, p.1618.
135. MORSE, J.W., Am. J. Sci., 274, 1974, p.97.
136. BERNER, R.A., MORSE, J.W., Am. J. Sci., 274, 1974, p.108.
137. BERNER, R.A., Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1975, p.489.
138. PACKTER, A., J. Chem. Soc., A, 1968, p.859.
139. JOHNSON, R.A., O'ROURKE, J.D., J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p.2124.

140. SMALLWOOD, P.V., *Colloid Polymer Sci.*, 225, 1977, p.994.
141. WIECHERS, H.N.S., STURROCK, P., MARAIS, G.R., *Water Res.*, 9, 1975, p.835.
142. STURROCK, P.L.K., BENJAMIN, L., LOEWENTHAL, R.E., MARAIS, G.R., *Water and South Africa*, 2, 1976, p.101.
143. KITANO, Y., KANAMORI, N., OOMORI, T., *Geochem. J.*, 4, 1971, p.183.
144. McCAULEY, R.F., *J. Amer. Water Works Assn.*, 50, 1958, p.721.
145. TERJESSEN S.G., ERGA, O., THORSEN, G., VE, A., *Chem. Eng. Sci.* 14, 1961, p.277.
146. SJOBERG, D.L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1976, p.441.
147. SCHNEL, O., MULLIN, J.W., *J. Crystal Growth*, 60, 1982, p.239.
148. SCHNEL, O., KRPAKA, M., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 39, 1979, p.2520.
149. FERGUSON, R.J., *Mat. Perf.*, 23, nr.11, 1984, p.25.
150. KAMIYA, K., SAKKA, S., TERADA, K., *Water. Res. Bull.*, 12, 1977, p.1095.
151. GRYZENSKI, P.M., *J. Phys. Solids.*, 1, 1967, p.365.
152. SARIG, S., KAHANA, F., *J. Crystal Growth*, 35, 1976, p.145.
153. SARIG, S., GINIO, J., *J. Phys. Chem.*, 80, 1976, p.256.
154. WRAY, J.E., DANIELS, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1973, p.2031.
155. TURNBULL, A.G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1973, p.1593.
156. HULL, H., TURNBULL, A.G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1973, p.685.
157. KATZ, A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1973, p.1563.
158. MARUSCAK, A., BAKER, C.G.J., BERGOUIGNOU, M., *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 1971, p.819.
159. MÜLLER, F., RAJAGOPALAN, G., *Z. Physik. Chem. NF*, 94, 1975, p.237.
160. MÜLLER, P., *Z. Anal. Chem.*, 268, 1974, p.28.
161. BARBER, J.M., M. LONE, P.G., LARSON, R.J., *Chem. Geology*, 16,

1975, p.239.

162. TOWE, K.M., MALONE, P.G., *Nature*, 226, 1970, p.348.
163. MEYER, H.J., *J. Crystal Growth*, 66, 1984, p.639.
164. FLEISCH, H., *J. Crystal Growth*, 53, 1981, p.120.
165. TAKANO, B., ASANO, Y., WATANUKI, K., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 72, 1980, p.197.
166. CORSARO, G., RITTER, H.S., HRUBIK, W., STEPHENS, H.L., *J. Amer. Water Works Assn.*, 43, 1956, p.683.
167. LARSON, T.C., *J. Amer. Water Works Assn.*, 49, 1957, p.1531.
168. MARTENS, C.S., HARRISS, R.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1970, p.621.
169. VAN WAZER, J.R., "Phosphorus and its Compounds", 1, Interscience Publishers Inc., New York 1958.
170. SCHWARZENBACH, G., ANDEREGG, G., *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p.1229.
171. VETTER, R.J., *J. Pet. Tech.*, nr.3, 1972, p.207.
172. RALSTON, P.H., *J. Pet. Tech.*, nr.3, 1969, p.129.
173. PYTKOWICZ, R.M., *J. Geol.*, 73, 1965, p.196.
174. PYTKOWICZ, R.M., *Am. J. Sci.*, 273, 1973, p.515.
175. SCHNEIDER, W., *Mineralogical Mag.*, 40, 1970, p.579.
176. SUREAU, J.F., *Bull. Soc. France Mineral Crist.*, 97, 1974, p.300.
177. FOLK, R.L., LAND, L.S., *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 59, 1975, p.60.
178. FOLK, R.L., *J. Sed. Petrol.*, 44, 1974, p.40.
179. GUPTA, V.S., DUTTA, B.K., *Technology*, 2, 1965, p.101.
180. MIURA, M., NAONO, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1965, p.492.
181. CRAWFORD, J.E., SMITH, B.R., *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 1966, p.623.
182. SMITH, B.R., ALEXANDER, A.S., *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 1970, p.31.

183. SMITH, B.R., SWEET, F., Desalination, 9, 1971, p.277.
184. VAN ROSMAREN, G.A., VAN DER LEEDE, M.C., Crystal Res. Technol., 17, 1982, p.627.
185. MCCARTNEY, E.R., ALEXANDER, S.E., J. Colloid Sci., 13, 1958, p.383.
186. KUNTZE, R.A., Nature, 211, 1966, p.406.
187. SENS SMITH, D.R., PETREY, E.Q., Desalination, 13, 1973, p.87.
188. DAVEY, R.J., MULLIN, J.W., J. Crystal Growth, 29, 1975, p.45.
189. DAVEY, R.J., J. Crystal Growth, 29, 1975, p.212.
190. WINLAND, H.D., J. Sed. Petrol., 39, 1969, p.1579.
191. LAILANN, R.W., J. Sed. Petrol., 48, 1978, p.337.
192. FRIEDMAN, G.M., AMIEL, A.J., SCHNEIDERMAN, N., J. Sed. Petrol., 44, 1974, p.816.
193. SIMKINS, K., Nature, 211, 1964, p.492.
194. CLOUD, P.D., Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1962, p.867.
195. LECOINTRE, G., GIROU, A., "Traitement de l'eau des réfrigérants atmosphérique de grande puissance", Société hydrotechnique de France, XVI Journées de hydraulique, Paris 16-18 sept. 1980.
196. PACETOR, A., J. Phys. Chem., 62, 1958, p.1025.
197. COCECI, V., PETCA, G., "Utilizarea apelor geotermale", Timișoara 17-18 iunie 1982, p.22-35.
198. COCECI, V., PETCA, G., Bul. Stiinț. Teh. Inst. Pol. "Traian Vuia" Timișoara (seria chimie), 24, nr.1, 1979, p.13.
199. COCECI, V., LÖRINCZI, E., PETCA, G., BONOMI, E., Brevet R.S.R. nr.65136-1977.
200. COCECI, V., NEGULESCU, L., PETCA, G., Brevet R.S.R. nr.65207-1977.
201. COCECI, V., NEGULESCU, L., TAUBERT, R., MARTIN, A., VLAD, L., DALEA, V., HUSZ, W., LÖRINCZI, E., PETCA, G., Brevet R.S.R. nr.65137-1976.
202. COCECI, V., PETCA, G., Brevet R.S.R. nr. 95520-1988.



203. COCHECI, V., LĂRINCZI, E., BONOMI, H., PETCA, G., BURTICA, G., Bul. Stiinț. Teh. Inst. Pol. "Traian Vuia" Timișoara (seria chimie), 24, nr.2, 1979, p.4.
204. COCHECI, V., PETCA, G., Bul. Inst. Pol. Iași (seria chimie), 26, nr.12, 1980, p.105.
205. COCHECI, V., PETCA, G., DALEA, V., Bul. Stiinț. Teh. Inst. Pol. "Traian Vuia" Timișoara (seria chimie), 27, nr.1, 1982, p.51.
206. COCHECI, V., PETCA, G., ILEA, M., Bul. Stiinț. Teh. Inst. Pol. "Traian Vuia" Timișoara (seria chimie), 31, nr.2, 1986, p.5.
207. COCHECI, V., PETCA, G., DALEA, V., "Contribuții la caracterizarea fizico-chimică a unor ape geotermale din județele Arad și Timiș", Al II-lea Congres național de chimie, București 1981
208. COCHECI, V., PETCA, G., GLÜCK, E., Rev. Roumaine Chim., 1989, sub tipar.
209. COCHECI, V., PETCA, G., GLÜCK, E., Rev. Roumaine Chim., 1989, sub tipar.
210. COCHECI, V., MARTIN, A., NEGULESCU, L., VLAD, L., LĂRINCZI, E., DALEA, V., PETCA, G., BURTICA, G., Lucrări Teh. Stiințifice "Cîntarea României" Timișoara 1977.
211. COCHECI, V., PETCA, G., Simpozion "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", 2, Timișoara 4-6 oct. 1984, p.185-189.
212. COCHECI, V., PETCA, G., ACKERMAN, M., Ibidem, p.209-213.
213. COCHECI, V., PETCA, G., ACKERMAN, M., Ibidem, p.213-217.
214. COCHECI, V., PETCA, G., Ibidem, p.233-237.
215. COCHECI, V., PETCA, G., Ibidem, p.237-241.
216. COCHECI, V., PETCA, G., Ibidem, p.241-245.
217. COCHECI, V., PETCA, G., Ibidem, p.253-257.
218. COCHECI, V., PETCA, G., EPURE, R., Ibidem, p.263-267.
219. COCHECI, V., PETCA, G., Ibidem, p.267-271.

220. COCHECI, V., PETCA, G., *Ibidem*, p.271-275.
221. CALDIN, E.F., *J. Chem. Soc.*, 63, 1959, p.3345.
222. NIELSEN, A.E., *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p.1654.
223. NIELSEN, A.E., *Kristall. Tech.*, 4, 1969, p.17.
224. HILLIG, W.B., TURNBULL, D., *J. Chem. Phys.*, 34, 1956, p.914.
225. DOREMUS, R.H., *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p.1068.
226. DAVIES, C.W., JONES, A.L., *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p.812.
227. VAN LEEUWEN, C., BLOMEN, L.J.M.J., *J. Crystal Growth*, 46, 1979, p.36.
228. VAN LEEUWEN, C., *J. Crystal Growth*, 46, 1979, p.91.
229. COCHECI, V., "Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicații la epurarea apelor reziduale industriale", Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia", Timișoara 1971.
230. NEGULESCU, E., "Contribuții la tratarea apelor alcaline pentru alimentarea cazanelor de abur", Teză de doctorat, I.P. "Traian Vuia", Timișoara 1982.
231. x x x "Water Treatment Handbook", Degremont 1979.
232. MATUSEVICI, ., "Cristalizarea din soluții în industria chimică", Ed. Tehnică, București 1971.
233. MIKROYANNIDIS, J., TSOLIS, A.K., GOURGHOTIS, D.J., *Phosphorus Sulfur*, 13, 1972, p.279.
234. REITEMEIER, R.F., AYERS, A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p.538.
235. SCHONAICH, F., *Gas/Wasser Wärme*, 12, 1958, p.38.
236. SPEED, D.E., *Water Sewage Works*, 105, 1953, p.538.
237. SCHONFELD, E., *J. Amer. Water Works Assn.*, 56, 1964, p.767.
238. FREEFMAN, A.J., *Mat. Perf.*, 23, nr.11, 1984, p.9.
239. WINTERS, E.A., *Mat. Perf.*, 24, nr.2, 1985, p.19.
240. BOFFARDI, B.P., *Mat. Perf.*, 23, nr.11, 1984, p.17.
241. HOOTS, J.E., CRUCIL, G.A., *Mat. Perf.*, 26, nr.4, 1987, p.17.

242. LUPU, A., CONSTANTINESCU, M., DRIMUS, I., "Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor", Ed. Tehnică, București 1982
243. x x x "Surse suplimentare și posibilități de economisire a apei în sistemele de irigație", București 1980, p.55-75.
244. DRAGOS, I., Simpozion "Folosirea rațională și protecția apelor în localități, industrie și agricultură", 3, Constanța 1982, p.413-416.
245. DORNDANU, A., "Conceptii moderne în fertilizarea organică a solului", Ed. Ceres, București 1984, p.165-174.
246. IONESCU-SISESTI, V., "Irigarea culturilor", Ed. Ceres, București 1982.
247. IONESCU-SISESTI, V., NASTA, S., RAUTA, C., Producția Vegetală, Cereale și Plante Tehnice, nr.9, 1981, p.31.
248. IONESCU-SISESTI, V., NASTA, S., RAUTA, C., Producția Vegetală, Cereale și Plante Tehnice, nr.8, 1981, p.38.
249. MAIANU, A., "Salinizarea secundară a solului", Ed. Academiei R.S.R., București 1964, p.74-76, 220-221.
250. BORLAN, Z., HERA, C., "Metode de apreciere a stării de fertilitate a solului în vederea folosirii raționale a îngrășămintelor", Ed. Ceres, București 1973, p.420-426.
251. BLIDARU, V., FRICOP, S., VEHRY, A., "Irigații și drenaje", Ed. Didactică și Pedagogică, București 1973, p.400-433.
252. BLITZ, I., TROFIN, P., "Studii privind stadiul actual și posibilitățile de rezolvare favorabilă a problemelor stațiilor de epurare de la crescătoriile de porci", I.C.I.T.A., București 1972.
253. SANDU, G., VAS, I., MLADIN, M., "Salinitatea solurilor și cultura plantelor", Ed. Ceres, București 1986, p.73-120.