

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Vă facem cunoscut că în ziua de.....2010, la ora.....în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, din Iași, B-dul D. Mangeron, nr. 71A, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul:

**VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE DIN INSTALAȚIA
DE ELECTROLIZĂ CU MEMBRANĂ SCHIMBATOARE DE IONI**

elaborată de doamna ing. Camelia Scripcariu (Popa), în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcatuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| - Prof.univ.dr.ing. IOAN MĂMĂLIĞĂ | președintele comisiei |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| - Prof.univ.dr.ing. MATEI MACOVEANU | conducător științific |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |
| - Prof.univ.dr.ing. DOMNICA CIOBANU | membru comisie |
| Universitatea de Stat Bacău | |
| - Prof.univ.dr. chim. NICOLAE BÎLBĂ | membru comisie |
| Universitatea „Al.I. Cuza” Iași | |
| - Prof.univ.dr.ing. ION BALASANIAN | membru comisie |
| Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă rugăm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Rector,

Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMĂ**

Secretar universitate,

Ing. **CRISTINA NAGÎȚ**

CUPRINS

A Introducere.....	7
B. Obiectivele tezei.....	8
Partea I. Studiu de literatură.....	10
Cap.1. Considerații generale.....	11
1.1. Dezvoltarea durabilă și problematica deșeurilor.....	11
1.2. Scurtă prezentare a procesului tehnologic de electroliză cu identificarea surselor de deșeuri.....	13
1.3. Caracterizarea șlamului de la purificarea saramurii pentru electroliză.....	16
Cap.2. Modalități de valorificare a carbonatului de calciu din șlamul de la electroliză.....	17
2.1. Carbonat de calciu pentru obținerea clorurii de calciu.....	17
2.2. Carbonat de calciu pentru obținerea sodei prin procedeul Leblanc.....	21
2.3. Carbonat de calciu pentru obținerea sodei prin procedeul Solvay.....	25
2.4. Carbonat de calciu pentru obținerea clorurii de var.....	29
2.5. Analiza comparativă a opțiunilor de valorificare a carbonatului de calciu din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză	33
2.6. Concluzii.....	37
Cap.3. Studii privind purificarea în scopul recuperării metalelor grele din soluții.....	38
3.1. Metode de îndepărtare a metalelor grele din soluții.....	39
3.2. Metode sorbtive de purificare.....	39
3.2.1. Sorbția, metodă de purificare.....	40
3.2.2. Adsorbția.....	41
3.2.3. Schimbul ionic.....	42
3.2.3.1. Structura și tipuri de rășini schimbătoare de ioni.....	43
3.2.3.2. Forme comerciale de rășini schimbătoare de ioni.....	45
3.2.3.3. Aplicații ale schimbătorilor de ioni în procese de purificare.....	45
3.2.3.4. Proprietățile schimbătorilor de ioni.....	49
3.2.3.5. Ingineria procesului de schimb ionic.....	53
3.2.3.6. Avantaje/dezavantaje ale schimbului ionic.....	57
Cap.4. Echilibre în procesele de schimb ionic.....	58
4.1. Echilibre de sorbție.....	58
4.1.1. Izoterme de sorbție.....	58
4.1.2. Termodinamica proceselor de sorbție.....	61

4.1.3. Cinetica proceselor de sorbție.....	62
4.2. Echilibre de precipitare.....	63
Partea a-II-a Contribuții personale.....	66
Cap.5. Materiale și metode.....	67
5.1. Materiale.....	68
5.2. Metodica de lucru.....	68
5.2.1. Pregătirea rășinii.....	68
5.2.2. Schimbarea formei ionice a rășinii.....	69
5.2.3. Metodica de lucru la sinteza CaCl_2 din șlam.....	69
5.2.4. Metodica de lucru în regim static.....	69
5.2.5. Metodica de lucru în regim dinamic.....	71
5.3. Metode de analiză.....	73
5.3.1. Determinarea fierului total.....	73
5.3.2. Determinarea concentrației soluției de CaCl_2	75
5.3.3. Determinarea carbonatului.....	77
5.3.4. Determinarea sumei de metale grele exprimate ca Pb.....	78
5.4. Metode de evaluare a experimentelor.....	80
5.4.1. Evaluarea cantitativă a reținerii Fe(II) pe rășină.....	79
Cap.6. Purificarea soluției de CaCl_2 34% pe schimbător Purolite S930.....	80
6.1. Studii în regim static ale proceselor de echilibru la îndepărtarea ionilor de Fe(II) din soluții sintetice de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930.....	80
6.1.1. Influența parametrilor de lucru.....	80
6.1.2. Echilibrul sorbției Fe(II) pe rășină Purolite S930.....	94
6.1.3. Cinetica sorbției Fe(II) din soluții de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930.....	104
6.1.4. Concluzii.....	106
6.2. Modelarea matematică și optimizarea procesului de sorbție a Fe(II) din soluții sintetice de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930.....	107
6.2.1. Alegerea criteriului de optimizare.....	108
6.2.2. Alegerea variabilelor de decizie.....	108
6.2.3. Modelarea matematică a procesului de schimb ionic.....	109
6.2.4. Optimizarea procesului de schimb ionic.....	117
6.2.5. Concluzii.....	120
6.3. Studii în regim dinamic ale proceselor de echilibru la îndepărtarea ionilor de Fe(II) din soluții sintetice de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930.....	120

6.3.1. Influența debitului asupra capacității de schimb.....	121
6.3.2. Influența concentrației inițiale a soluției asupra capacității de schimb.....	125
6.4. Recuperarea Fe(II) de pe rășină Purolite S930, desorbția.....	125
6.4.1. Desorbția în regim dinamic.....	126
6.5. Concluzii.....	127
Cap.7. Studiu de caz: Recuperarea și valorificarea deșeurilor de la EMSI.....	131
7.1. Recuperarea calciului din șlam.....	131
7.2. Purificarea soluției de CaCl_2 sintetizată din șlam cu recuperarea Fe(II).....	132
7.3. Valorificarea produselor recuperate din șlam.....	135
7.3.1. Valorificarea CaCl_2	135
7.3.2. Valorificarea soluției $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$	136
Cap.8. Concluzii generale ale tezei.....	136
Cap.9. Valorificarea rezultatelor cercetării.....	139
Listatabelor.....	141
Lista figurilor.....	143
Dicționar de termeni.....	146
Bibliografie.....	147
Anexe.....	151

A. Introducere

La faza de purificare chimică a saramurii utilizate ca materie primă în instalațiile de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni (MSI) de la Borzești și Râmnicu Vâlcea rezultă importante cantități de șlamuri anorganice. Aceste șlamuri conțin CaSO_4 , CaCO_3 , NaCl , Mg(OH)_2 , Ca(OH)_2 precum și metale grele provenite din sarea de zăcămint dar și din produsele chimice utilizate în procesul de purificare a saramurii. În prezent aceste șlamuri sînt depozitate în depozitele de deșeuri industriale (halde) determinînd o scădere a calității componentelor de mediu sol, apă subterană, apă de suprafață. (Popa C. et. al., 2009). Prezența metalelor grele în mediu reprezintă o preocupare majoră datorită proprietăților pe care acestea le prezintă: bioacumulare, persistență, non-biodegradabilitate, toxicitate. Acidifierea și debazificarea solurilor precum și degradarea complexului adsorbativ al acestora reprezintă efecte ale prezenței compușilor metalelor grele în sol care conduc mai departe la degradarea vegetației. Oxizii metalelor grele ce ajung prin intermediul curenților de aer în praful atmosferic și ploile acide ce conțin la rîndul lor metale solubilizate manifestă acțiune sinergetică distructivă asupra vegetației provocînd modificarea echilibrului ecologic. De semeni poluanții din sol pot ajunge în pînza freatică odată cu apa din precipitații.

Recuperarea unor componente chimice valorificabile precum și a metalelor grele din deșeurile industriale înainte ca acestea să fie descărcate la depozitul de deșeuri reprezintă un aspect important în controlul poluării mediului , o sursă secundară de materii prime dar și o componentă a dezvoltării durabile, resursele naturale avînd un caracter limitat.

B. Obiectivele tezei

Scopul acestei teze este de a propune realizarea unei soluții tehnice privind recuperarea și valorificarea componentului majoritar (carbonatul de calciu) din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză cu reducerea implicită a cantității de șlam evacuat către depozitul de deșeuri menajere și industriale și de a extinde utilizarea schimbătorului Purolite S930 pentru purificarea soluțiilor anorganice în vederea recuperării și valorificării fierului din soluția de clorură de calciu 34% obținută din acest șlam.

Obiectivele tezei au fost:

- 1) Recuperarea și valorificarea carbonatului de calciu din șlamul de la electroliză
- 2) Studiul sorbției ionilor Fe(II) din soluții de clorură de calciu 34% pe rășină chelatică Purolite S930 în vederea purificării acestuia privind conținutul în Fe(II):
- 3) Recuperarea și valorificarea fierului obținut cu ocazia purificării soluției de CaCl_2 pe schimbător Purolite S930.

Teza este structurată în două părți:

- partea I, cuprinzând studiul de literatură
- partea a-II-a, în care sînt prezentate realizările personale.

I. Obiectivele urmărite în studiul de literatură au fost:

A) Studiu privind recuperarea componentului majoritar carbonatul de calciu din șlamul de la electroliză, de preferință printr-o tehnologie deja utilizată în industrie- prin realizarea următorilor pași:

- ✓ Identificarea deșeurilor de la electroliză
- ✓ Identificarea posibilităților de valorificare a componentului majoritar din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză- carbonatul de calciu
- ✓ Analiza comparativă a posibilităților de valorificare a carbonatului de calciu din șlamul de la electroliză

B) Studiu privind purificarea prin procedeul cu schimbători de ioni, cu recuperarea componentelor de interes respectiv fierul și propunerea unui schimbător pentru studiul sorbției fierului din soluția de clorură de calciu.

II. În partea a-II-a de contribuții personale obiectivele urmărite au fost:

II.1. Studiul sorbției ionilor Fe(II) din soluții de clorură de calciu pe rășină chelatică Purolite S930:

A) Studii în regim static

- ✓ Studiul influenței parametrilor de lucru asupra procesului de sorbție;
- ✓ Determinarea capacității utile în regim statica rășinii chelatice Purolite S930 pentru ionii de Fe(II);
- ✓ Studiul echilibrului procesului de sorbție;
- ✓ Studiul termodinamicii procesului de sorbție;
- ✓ Studiul mecanismului cinetic al procesului de sorbție a ionilor Fe(II) pe rășina Purolite S930;
- ✓ Modelarea matematică a procesului de sorbție;
- ✓ Optimizarea procesului de sorbție;
- ✓ Studiul desorbției ionilor Fe(II) și regenerarea rășinii

B) Studii în regim dinamic

- ✓ Studiul influenței parametrilor de lucru asupra procesului de sorbție
- ✓ Studiul desorbției Fe(II) în regim dinamic

II.2. Recuperarea și valorificarea deșeurilor obținute din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză: calciul (legat sub forma de carbonat și hidroxid) și fierul

În rezumat sînt prezentate principalele rezultate obținute în urma studiilor proprii cuprinse în partea experimentală. Numerotarea tabelor, figurilor și a referințelor bibliografice corespund celor din teză.

Cap.5 Materiale și metode

5.1. Materiale

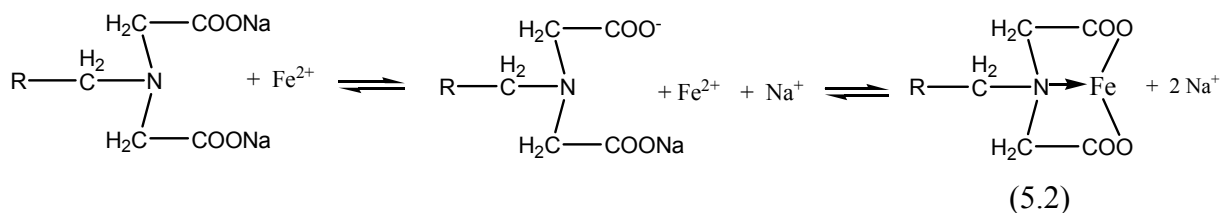
5.1.1. Schimbător Purolite S930

Purolite S930 este o rășină polistirenică, chelatică, macroporoasă cu grupare iminodiacetică, destinată îndepărtării cationilor metalelor grele din efluenții industriali.



Ionii metalelor grele pot fi separați din concentrații înalte de cationi univalenți (Na) și cationi comuni divalenți (Ca). Extragerea se poate realiza din soluții acide sau bazice, depinzând de natura metalului de extras (Șoreanu G., 2000).

Gruparea funcțională iminodiacetică în formă H^+ sau formă Na^+ va chelatiza ionii de metale grele prin atracție ionică la gruparea dicarboxilică și donarea unui electron de la azot.



Structura macroporoasă a rășinii asigură o bună difuzie a ionilor precum și o regenerare eficientă. Schimbătorul S930 se utilizează pentru extracția și recuperarea metalelor din minereuri, soluții galvanice, efluenți în care sînt prezente metale alcalino pămîntoase (Ca, Mg).

Se preconizează utilizarea lui în purificarea soluțiilor de săruri de metale tranziționale, pentru purificarea soluțiilor organice și anorganice conținînd metale grele.

Selectivitate : $\text{Cu} \gg \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} \geq \text{Cd} \geq \text{Co} > \text{Fe(II)} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg}$; secvența este valabilă pentru soluții neutre sau slab acide. Schimbările în secvența apar cu schimbarea pH-ului și prezența altor ioni. Rășina poate extrage și ioni trivalenți : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} (Lasanta și colab., 2005)

Proprietățile fizice și chimice ale rășinii Purolite S930 sînt redată în **Tabelul 5-1**:

Tabelul 5-1: Proprietățile caracteristice ale rășinii chelatice S930 utilizate

Structura matricii polimerice	Macroporos, stiren-divinilbenzen
Aspect	Granule sferice
Grupa funcțională	Iminodiacetică
Forma ionică de livrare	Na ⁺
Umiditate (în forma Na ⁺)	45-50%
Domeniu de pH(operare): formă H ⁺ , formă Na ⁺	2 – 6; 6 – 11
Temperatură maximă de operare	70°C
Dimensiunea granulelor	+ 1.0mm <10%, -0.3mm <1%
Capacitatea totală de schimb (volumetrică)	≥ 1,9 meq/mL

* Date de la producător: Purolite International Limited (Hounslow, UK)

5.1.2. Soluția sintetică de clorură de calciu 34%

Pentru studiile în regim static soluțiile se prepară individual pentru fiecare probă de 100 ml folosită în experimentare, prin cântărirea cantității corespunzătoare de CaCl₂ p.a (respectiv 37,77g CaCl₂ de concentra ie 90%) și dizolvare.

Pentru studiile în regim dinamic soluțiile de CaCl₂ se prepară în cantități mai mari, de 2-3 litri.

5.1.3. Soluția de stocare Fe²⁺ (2000mg/L)

Se prepară folosind sulfat feros, reactiv pentru analiză (FeSO₄.7H₂O), apă demineralizată și acid clorhidric p.a. (34%). Acidul clorhidric se adaugă în picături pina la un pH≈2 care împiedică precipitarea fierului.

5.1.4. Șlam de la purificarea saramurii pentru electroliză recoltat din depozitul de deșeuri menajere și industriale.

5.2. Metodica de lucru

5.2.1. Pregătirea rășinii

Pentru o raportare obiectivă a rezultatelor determinărilor rășina utilizată a fost uscată și păstrată în exicator. Uscarea s-a realizat în etuvă la 65 °C pînă la greutate constanta la 3 cîntăriri consecutive.

5.2.2. Schimbarea formei ionice a rășinii

Pentru trecerea rășinii primite de la producător din forma ionică Na^+ în forma H^+ s-a utilizat acid clorhidric 2N și apă demineralizată pentru spălare. Debitul de regenerare a fost de 1ml/minut, timpul de regenerare 40 de minute.

Spălarea s-a făcut cu apă demineralizată la un debit de 1ml/minut, pînă la un pH al eluatului mai mare de 5.

5.2.3. Metodica de lucru la sinteza CaCl_2 din șlam

O cantitate de șlam cîntărită și de concentrație cunoscută în Ca^{2+} este reacționată cu un volum determinat de acid clorhidric de concentrație cunoscută într-o autoclavă de laborator din sticlă. După un timp suficient pentru definitivarea reacției, amestecul este separat prin decantare simplă rezultînd clorură de calciu soluție și un șlam rezidual. Soluția de clorură de calciu astfel obținută este analizată pentru determinarea concentrației și a conținutului în metale. În vederea recuperării Fe(II) și a îndeplinirii condițiilor de calitate această soluție va fi supusă purificării prin schimb ionic.

5.2.4. Metodica de lucru în regim static

O cantitate cîntărită de schimbător uscat este pusă în contact cu un volum determinat din soluția unui electrolit conținînd ionii de schimb. După un timp, suficient pentru realizarea schimbului, se analizează concentrația ionilor din faza lichidă. Cantitatea ionilor reținuți rezultă ca diferență între cantitatea ionilor din afluent și efluent. Prin metoda statică se determină capacitatea totală și capacitatea utilă de schimb în condiții experimentale specifice (Tudor D. Ionescu, 1964).

În funcție de scopul experienței s-au variat cantitatea de rășină, volumul soluției, compoziția soluției și parametrii fizici ai acesteia.

Pentru studiul influenței parametrilor de lucru s-a lucrat cu probe sintetice de clorură de calciu de 100 ml și concentrații ale Fe^{2+} cuprinse între 20-400 mg/l care s-au pus în contact cu 0.1grame rășină schimbătoare Purolite S930 în formă sodiu (R-Na) și hidrogen (R-H) uscată la 65 °C și respective 60 °C.

Pentru aceasta, s-au preparat probe de soluții sintetice de clorură de calciu 34% și concentrație cunoscută de ion metalic (20-400mg/L) astfel: în baloane cotate de 100 ml s-a introdus cantitatea corespunzătoare de clorură de calciu p.a cîntărită la balanța analitică (37,77g CaCl_2 de concentrație 90%), s-a dizolvat cu apă demineralizată iar după răcirea soluției s-au adăugat volume controlate cuprinse între (1-20ml) de soluție Fe^{2+} (2000mg/L), corespunzător cu concentrația în Fe^{2+} dorită. S-a omogenizat după care baloanele cotate s-au

adus la semn cu apă demineralizată, iar soluția astfel obținută s-a transferat în flacoane iodometrice de 250ml cu dop rodat. S-a reglat pH-ul la valoarea dorită folosind soluție diluată de acid clorhidric 10% (v/v) sau soluție saturată de Ca(OH)_2 ; s-a utilizat un agitator magnetic și un pH-metru tip WTW.

În soluțiile astfel obținute s-a adăugat cantitatea dorită de schimbător, s-au omogenizat și s-au menținut sub agitare la temperatura (dorită) constantă pentru 24 de ore. În acest scop s-a folosit o platformă termostată de agitare automată a probelor „Orbital Shaking Incubator GFL 3031” cu o frecvență de agitare de 120 cicluri/minut.

După atingerea echilibrului (24 ore) soluția s-a separat de pe schimbător prin filtrare apoi s-a măsurat pH-ul final și s-a determinat concentrația fierului total, s-au făcut observații în privința culorii sau apariției precipitatelor.

Pentru determinările care au urmărit influența pH-ului s-a variat valoarea pH-ului soluției inițiale de clorură de calciu între 2 și 7, menținându-se la valoare constantă ceilalți parametri.

Pentru determinările care au urmărit influența concentrației Fe(II) în soluția inițială s-a variat concentrația acestuia între 20- 400 mg Fe(II)/L .

Pentru determinările care au urmărit stabilirea formei ionice a rășinii s-a lucrat cu rășină în formă H^+ și Na.

Pentru determinările care au urmărit influența dozei de rășină s-a variat cantitatea de schimbător între 0.05-0.2 grame.

Pentru studiul influenței timpului de contact s-au prelevat probe la intervale de timp bine definite, s-au filtrat și s-au analizat filtratul privind conținutul în fier total.

Pentru studiile termodinamice s-a repetat experimentul în condiții diferite de temperatură: 295, 303, 313 $^{\circ}\text{K}$.

În **Figura 5-1** este redată schema generală de lucru în regim static.

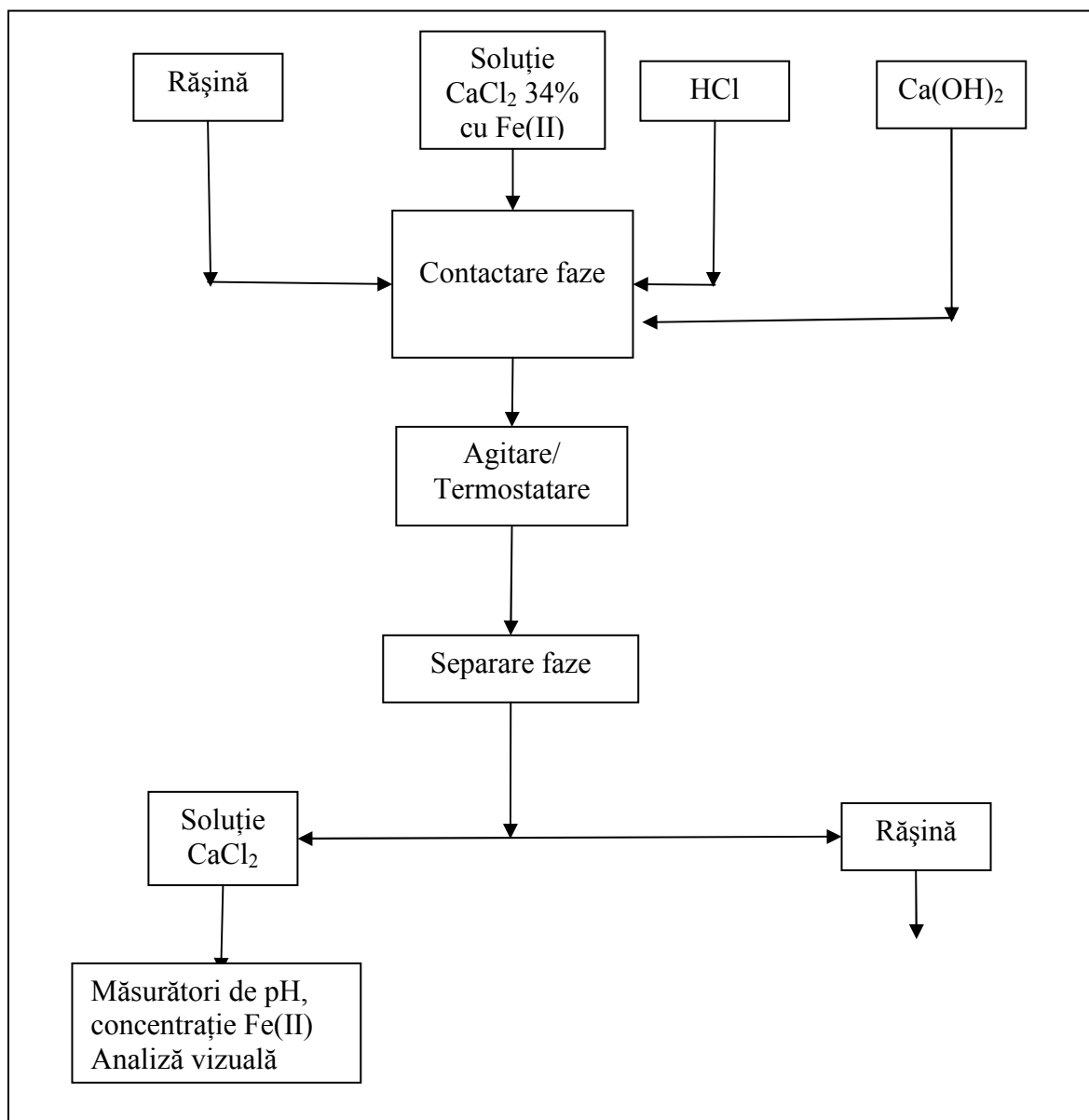


Figura 5-1: Schema de lucru în regim static

5.2.5. Metodica de lucru în regim dinamic

Pentru determinarea capacității utile în regim dinamic a rășinii Purolite S930 s-au efectuat experimentări ale procesului de sorbție într-o coloană de sticlă de diametru 1cm, prevăzută cu manta de termostatare, utilizând 4 grame de rășina (aproximativ 10,2ml) și variind condițiile de exploatare ale coloanei.

Instalația utilizată este prezentată în **Figura 5-2** și este compusă din:

1. Vas de stocare a soluției de Fe^{2+}
2. Agitator magnetic și plită
3. Pompa peristaltică pentru alimentarea coloanei cu schimbător și menținerea constantă a nivelului de lichid în coloană
4. Preaplin

5. Coloană din sticlă cu rășină schimbătoare
6. Vas de colectare soluție/probe
7. Termostat
8. Robinet de reglare și colectare

Soluția sintetică de clorură de calciu cu conținut controlat de fier(II) menținută sub agitare cu ajutorul agitatorului magnetic (1) în vasul de stocare (2) s-a alimentat pe la partea superioară a coloanei cu ajutorul pompei peristaltice (3). Debitul s-a reglat cu ajutorul pompei peristaltice, a robinetului de reglare (8) și cu ajutorul buclei de preaplin(4) care ajută la menținerea unui nivel de lichid constant în coloana cu rășină. Temperatura constantă în coloană se menține la valoarea dorită cu ajutorul apei care circulă de la termostatul (7) prin mantaua coloanei cu rășină ionică.

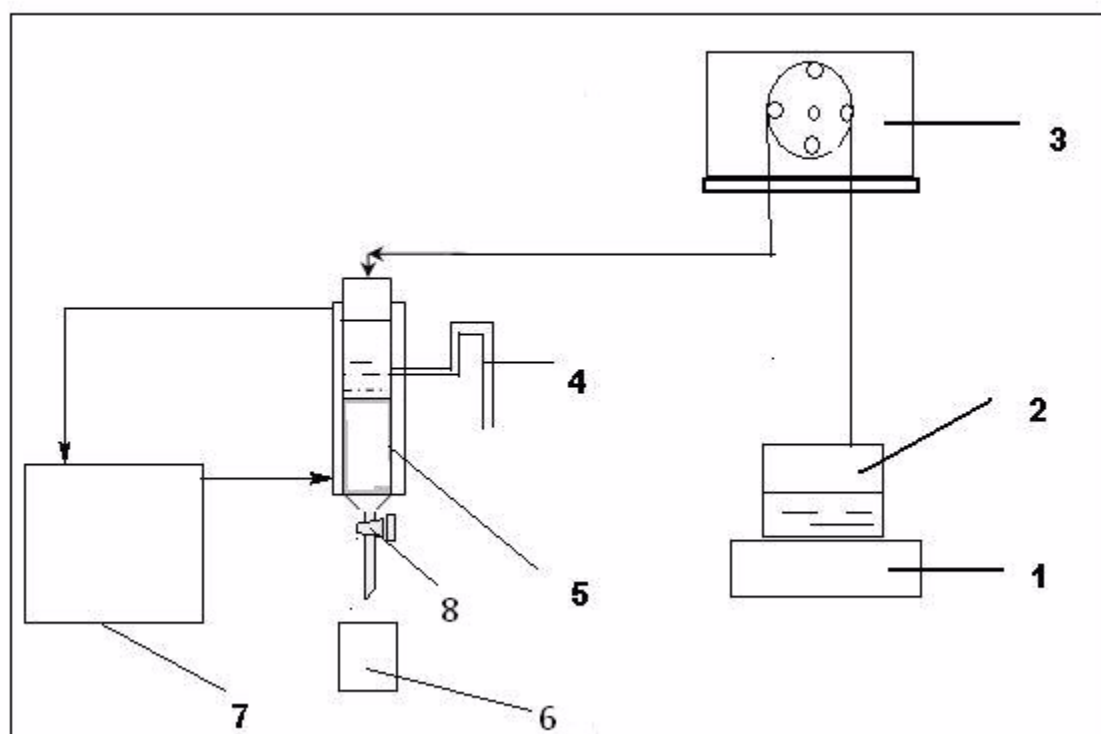


Figura 5-2: Schema instalației de lucru în regim dinamic

Pentru studiul în regim dinamic soluțiile sintetice de CaCl_2 34% cu conținut controlat în Fe(II) s-au preparat în cantități mai mari, de ordinul litrilor, astfel: în flacoane Erlenmayer s-a introdus cantitatea corespunzătoare de CaCl_2 p.a corespunzătoare pentru 1 litru de soluție (377.77g CaCl_2 de concentrație 90%), s-a dizolvat cu 600-700ml apă demineralizată și s-a răcit. S-a adăugat HCl pînă la pH=1-2 controlat la pH-metru și apoi volumul necesar de soluție de stocare Fe(II) de 2000mg/L (preparată din sulfat feros) corespunzător cu concentrația în Fe(II)

dorită. S-a omogenizat iar soluția astfel obținută s-a filtrat pe hîrtie de filtru pentru reținerea sulfatilor (care în regim dinamic ar colmata coloana cu schimbător); s-a spălat filtrul cu apă iar soluția obținută după filtrare s-a cules în balon cotate de 1 litru care mai apoi s-a adus la cotă cu apă demineralizată avînd grijă ca soluția finală să prezinte un pH acid pentru a evita precipitarea ionilor Fe(II) și Fe(III). În momentul utilizării s-a folosit cotă parte din această soluție care s-a adus la pH-ul de lucru dorit folosind soluție diluată de acid clorhidric 10% (v/v) sau soluție saturată de Ca(OH)₂ și s-a trecut în vasul de stocare al instalației de lucru în regim dinamic. S-a utilizat un agitator magnetic și un pH-metru tip WTW.

5.3. Metode de analiză

5.3.1. Determinare a fierului total exprimat ca Fe(II)

Concentrația fierului total din soluție (exprimat ca Fe²⁺) s-a determinat prin metoda spectrofotometrică conform SR ISO 805/1995 folosind un spectrofotometru Hach DR 2000.

Ionii de Fe³⁺ reduși la Fe²⁺ cu clorhidrat de hidroxilamină formează cu 1,10-fenantrolina în mediu de acetat de sodiu, un complex care se fotometrează la 510nm.

Reactivi necesari :

- acid clorhidric p.a
- amoniac soluție 25%
- soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu : s-au cîntărit la balanța analitică 272g

acetat de sodiu s-au dizolvat în 500ml apă, s-au adăugat 250ml acid acetic glacial, s-au transferat în balon cotate de 1000ml și s-a adus la semn cu apă demineralizată ;

- clorhidrat de hidroxil amină soluție 5g/L
- 1,10-fenantrolină, soluție 2.5g/L ;

Soluția etalon de fier s-a preparat din sulfat feros (FeSO₄·7H₂O, 98%, M=278)

Soluția etalon A : S-au cîntărit 0.506g FeSO₄·7H₂O reactiv p.a de concentrație 98% - echivalentul a 0.1g Fe(II)- care s-au dizolvat cu apă demineralizată ; S-au adăugat 2ml acid clorhidric p.a iar soluția s-a trecut cantitativ în balon cotate de 1000ml. S-a adus la semn cu apă demineralizată.

Soluție etalon B (soluția stocare) s-a preparat din soluția etalon A : 10 ml soluție etalon A s-au transferat în balon cotate de 100ml cu ajutorul unei pipete cotate, și s-a adus la cotă cu apă demineralizată. Aceasta este soluția folosită la trasarea curbei de etalonare.

Pentru trasarea curbei de etalonare, în baloane cotate de 100 ml s-au pregătit un număr de 8 probe folosind 1-8 ml soluție etalon B, s-au adăugat reactivii conform Tabelului 3.3 iar la

final s-a adus la cotă cu apă demineralizată. Probele s-au citit la spectrofotometru față de proba martor după 10 minute, la maximul de absorbanta 508nm.

Proba martor s-a preparat folosind aceleași cantități de reactivi redacte în **Tabelul 5-2**, cu excepția ml soluție etalon Fe^{2+} .

Tabelul 5-2: Determinarea spectrofotometrică fierului total exprimat ca Fe(II)

Nr. Probă	ml soluție etalon Fe^{2+}	ml HCl 34%	ml soluție tampon	ml soluție CHA	ml soluție o-FEN	mg Fe^{2+} /L	Absorbanta
1	1	2	25	5	5	0.1	0.073
2	2					0.2	0.118
3	3					0.3	0.178
4	4					0.4	0.224
5	5					0.5	0.273
6	6					0.6	0.315
7	7					0.7	0.369
8	8					0.8	0.425

Unde : CHA=clorhidrat de hidroxilamină, o-FEN=o-fenantrolină

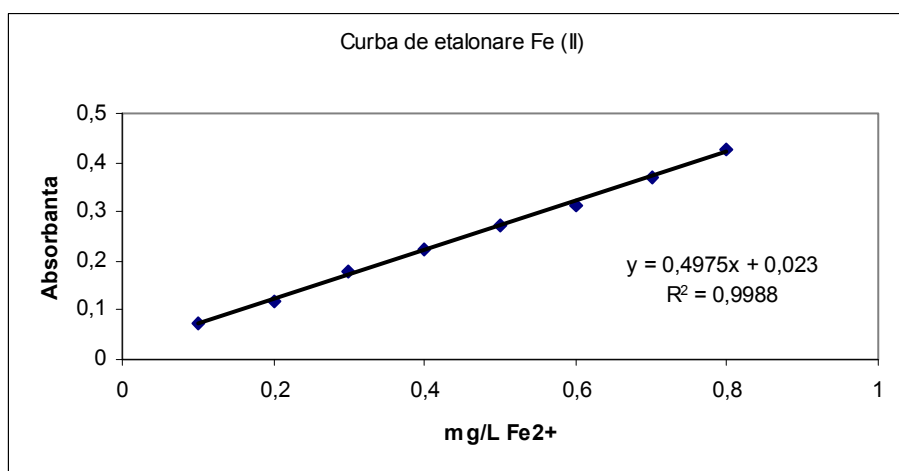


Figura 5-3 : Curba de etalonare Fe(II)

Pentru analiza probelor de filtrate de la determinări s-a luat cotă parte din filtrat care s-a prelucrat în mod similar cu probele etalon folosite la trasarea curbei de etalonare. S-a citit absorbanta față de proba martor, s-a interpolat pe curba de etalonare și s-a recalculat concentrația Fe^{2+} din filtrate ținând cont de ml luați în lucru la determinare și de diluție.

$$C = \frac{C_x}{V} \cdot D \quad (5-3)$$

Unde: C_x reprezintă concentrația de pe curbă corespunzătoare absorbantei citite la aparat în mg/L

V reprezintă ml de probă luați în lucru la determinare

D reprezintă diluția probei(cota)

5.3.2. Determinarea concentrației soluției de clorură de calciu

Concentrația soluției de clorură de calciu se determină prin metoda de analiză standardizată conform STAS 2073-75 „Clorură de calciu tehnică”.

Ionul de calciu din proba adusă în soluție se titrează la pH 12, cu EDTA (sarea de sodiu a acidului etilen-diamino-tetraacetic) în prezența indicatorului murexid, pînă la virarea culorii soluției din roșu în violet clar.

Reactivi necesari:

- Apă distilată;
- Soluție hidroxid de potasiu 1N preparată astfel: Se cântăresc 56 g hidroxid de potasiu, reactiv chimic pur și se dizolvă în 100 cm³ apă distilată, într-un pahar Berzelius, iar după răcire se transferă într-un balon cotat de 1000 cm³, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează
- Indicatorul murexid preparat astfel: 0,2 g de murexid se amestecă prin mojarare cu 20 g clorură de sodiu.
- Acid clorhidric 10% preparat prin diluția acidului de 34%
- EDTA soluție 0,1 M : se prepară conform ASTM E 200 – 91 astfel: se dizolvă 37,2 g sare disodică a acidului etilen diaminotetraacetic . 2 H₂O în apă suficientă într-un balon cotat de 1000 ml, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează.

Soluția de EDTA 0,1 M se etalonează pentru determinarea exactă a molarității conform STAS 2073 – 75.

Se cântăresc exact 10 g carbonat de calciu, uscat în prealabil în etuva la 105 ± 2°C (într-o fiolă de cântărire cu dop rodat) timp de 2 h și răcit în exicator. Se trec cantitativ într-un balon cotat de 1000 cm³ și se adaugă acid clorhidric picătură cu picătură, agitînd balonul pînă la completa dizolvare a carbonatului.

Se va evita excesul de acid clorhidric. Soluția din balon se răcește și se completează cu apă la semn. În trei vase conice de 300 cm³ se introduc, cu pipeta, cîte 10 cm³ din soluția de mai sus, se adaugă cîte 10 cm³ soluție de hidroxid de potasiu 1N , 80 cm³ apă distilată și 0,1 g murexid.

Se titrează cu soluție de EDTA 0,1 M până când culoarea soluției virează de la roșu la violet clar. Se face media celor trei titrări.

Molaritatea soluției de EDTA se calculează cu formula :

$$M_{EDTA} = \frac{m_{CaCO_3} \times P_{CaCO_3} \times V}{M_{CaCO_3} \times V_t \times V_{1000}} \times 1000 \quad [mol / l] \quad (5-4)$$

în care:

N_{EDTA} – molaritatea soluției de EDTA , în mol/l;

m_{CaCO_3} – masa de carbonat de calciu, în g;

P_{CaCO_3} – puritatea carbonatului de calciu;

V_{1000} – volumul de soluție din balonul cotat, ml ;

V – volumul de soluție supus titrării, în ml ;

M_{CaCO_3} – masa moleculară a carbonatului de calciu, g/mol.

V_t – volumul de EDTA 0,1M folosit la titrare, în ml.

Modul de lucru:

- Se cântăresc aproximativ 20 grame probă , într-o fiolă de cântarire cu dop rodat.
- Proba se trece cantitativ într-un pahar de laborator de 400 ml și se dizolvă cu 100 cm³ apă distilată.
- Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas și se încălzește pe baia de apă timp de o oră.
- Soluția obținută se filtrează pe un creuzet filtrant tip G3 (adus în prealabil la masa constantă prin uscare la etuva la 105 +2 °C) sau prin hîrtie de filtru de porozitate medie adusă la greutate constantă în aceleași condiții.
- Se spală creuzetul sau hîrtia de filtru cu apă fierbinte pînă la dispariția ionului clor din apele de spălare. Verificarea se face cu soluție de azotat de argint acidulat cu cîteva picături de acid azotic.
- Filtratul și apele de spălare se colectează într-un balon cotat de 100 cm³. După racire, soluția se aduce la semn cu apă .
- Cu o pipeta se iau 10 ml din soluția din balonul cotat, se trec într-un vas conic de 300 ml, se adaugă 80 ml apă distilată și 10 ml soluție de KOH , apoi 0,1g murexid .
- se titrează cu soluție de EDTA pînă la virarea culorii soluției de la roșu la violet clar.

Modul de calcul și exprimarea rezultatelor:

$$\% CaCl_2 = \frac{0.11099 \times M_{EDTA} \times V_t \times 100}{m} \times 100 \quad (5-5)$$

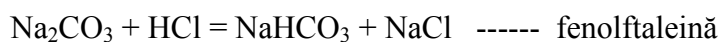
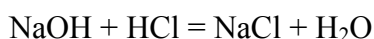
în care :

- M_{EDTA} – molaritatea soluției de EDTA folosită la titrare , în mol/l;
- $0.11099 \times M_{\text{EDTA}}$ – cantitatea de clorură de calciu, în g, corespunzătoare la 1 cm³ soluție de EDTA de concentrație exactă M_{EDTA} ;
- M_{CaCl_2} – masa moleculară a clorurii de calciu, în g/mol ;
- V_t – volumul de soluție de EDTA consumat la titrare, în ml ;
- $100 = \frac{1000}{10}$ - reprezintă raportul dintre volumul soluției din balonul cotat de 1000 cm³ și volumul luat în lucru pentru determinare ;
- m – masa probei luata în lucru, în grame

5.3.3. Determinarea carbonatului

Principiul metodei

Se titrează hidroxidul și jumătate din carbonat cu HCl în prezența de fenolftaleină , apoi cealaltă jumătate de carbonat cu HCl în prezența de metil orange.



Reactivi

-soluție HCl 0.1N

-FF 1% în etanol

-MO 0.1% în apă

Modul de lucru

Pentru probe lichide: într-un Erlenmayer de 300ml se transferă 100ml probă filtrată, se adaugă câteva picături de fenolftaleină și se titrează cu HCl 0.1N pînă la dispariția culorii roz. Se notează volumul de HCl folosit . Acest volum a titrat hidroxidul și jumătate din carbonat. Se adaugă câteva picături de MO și se continuă titrarea pîna la virajul culorii.

$$\text{NaOH (g/l)} = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0.004 \cdot 1000 / 100 \quad (5-6)$$

$$\text{NaOH(g/l)} = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0.04 \quad (5-7)$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g/l)} = 2V_2 * F * 0.0053 * 1000 / 100 \quad (5-8)$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g/l)} = 2V_2 * F * 0.0053 \quad (5-9)$$

V_1 = ml HCl 0.1N titrați în prezență de ff

V_2 = ml HCl 0.1N titrați în prezență de MO

Pentru probele de solide se ia o cantitate de probă, se dizolvă cu apă demineralizată, se filtrează și se trece în Erlenmayer de 300mL. În continuare se procedează ca la probele lichide.

STABILIREA FACTORULUI SOLUȚIEI DE HCL 0.1N (cu Na_2CO_3)

Se cântăresc trei probe Na_2CO_3 a câte 0.15-0.2g și se usucă la 250 °C la masă constantă aproximativ 4ore.

Probele se dizolvă în balon cotat de 100mL, se trec în Erlenmayer de 250mL, se adaugă 1-2 picături de metil oranj și se titrează cu HCl 0.1N de la galben la roz portocaliu. Soluția se încălzește la 80 grade pentru eliminarea CO_2 și se titrează în continuare la cald.

$$F = \frac{a}{v * 0.0053} * 1000 \quad (5-10)$$

a= grame CaCO_3 cântarite

v= mL HCl 0.1N folosiți la titrare

0.0053=cantitatea de carbonat ce corespunde la 1ml soluție HCl 0.1N

5.3.4. Determinarea sumei de metale grele exprimate ca Plumb SPECTROFOTOMETRIC UV-VIS - Metoda CODEX

Principiul metodei

În mediu alcalin, ionii metalelor grele formează cu ditizona un complex colorat determinat spectrofotometric la 510nm.

Reactivi necesari

- Soluție tampon : 1g cianură de potasiu, 0.3g citrat de amoniu, 0.3g sulfat de sodiu și 7.5ml NH_3 se introduc în balon cotat de 50ml, se dizolvă și se aduce la semn cu apă.

- Soluție de ditizonă : Se cântăresc cu precizie 0.0075g ditizonă se dizolvă cu cloroform proaspăt distilat și se aduce la semn la balon cotat de 250ml.

- Soluție etalon de plumb :

Soluția A : Într-un balon cotat de 100ml se cântărește cu precizie o sare de plumb, cantitate echivalentă cu 0.1g Pb se dizolvă și se aduce la semn cu apă demineralizată.

Soluția B : 1ml din soluția A se trece în balon cotat de 100ml și se aduce la semn cu apă demineralizată.

Aparatura

- spectrofotometru
- cuve colorimetrice

Prepararea soluției de comparație : deoarece se lucrează prin metoda liniei de bază, la fiecare set de analize se prepara soluția de comparație: într-un balon cotat de 50 ml se introduc 5ml din soluția B, se adaugă câteva picături de amoniac, 10ml tampon și 25ml soluție cloroformică de ditizonă. La fotometrare, această soluție va avea o extincție de 0.2-0.3 unități.

Modul de lucru

Într-o pîlnie de separare se introduce o cantitate de probă echivalentă la un conținut de 1mg/l metale grele, se adaugă 15-20ml apă distilată și amoniac pîna la pH=10-11 (cu roșu de fenol la roșu). Apoi 10ml soluție tampon și se agită, apoi se fac două extracții cu câte 25 ml soluție cloroformică de ditizonă. Se culege stratul cloroformic și se aduce la semn cu cloroform în balon de 50ml.

Se citește proba și soluția de comparație față de cloroform, în cuva de 0.5cm la 510 nm.

$$\text{Conținutul în metale grele \%} = \frac{E_p \cdot 0.1 / 100 \cdot 1 / 100 \cdot 5 / 50 \cdot D_p}{E_E \cdot m / 50} \cdot 100 \quad (5-11)$$

exprimate ca Pb

Unde : E_p = extincția probei

E_E = extincția etalonului

m = masa probei luate în lucru (g)

D_p = diluția probei (cînd este cazul)

5.4. Metode de evaluare a experimentelor

5.4.1. Evaluarea cantitativă a reținerii fierului(II) pe rășină Purolite S 930

Pentru aprecierea cantitativă a reținerii ionilor de metale pe schimbător s-au calculat:

- ✓ gradul de reținere

$$\text{Grad de reținere (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (5-12)$$

- ✓ cantitatea de ion metalic sorbit de rășină, q, în mg /g schimbător,

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (5-13)$$

unde : C_0 = concentrația inițială a ionului metalic în soluție (mg/L);

C_e = concentrația ionului metalic în soluția reziduală, la echilibru (mg/L);

V = volumul soluției (L);

m = masa schimbătorului (g)

Cap.6. Purificarea soluției de clorură de calciu 34% cu recuperarea componentului majoritar fierul(II) folosind schimbător PuroliteS930

6.1. Studii în regim static ale proceselor de echilibru la îndepărtarea ionilor de Fe(II) din soluții sintetice de CaCl₂ 34% pe rășină Purolite S930

6.1.1. Influența parametrilor de lucru

Pentru evaluarea eficienței schimbătorului S930 ca sorbent pentru soluțiile de clorură de calciu 34% ce conțin Fe(II) s-a studiat influența unor factori experimentali asupra procesului de sorbție: pH-ul, temperatura, concentrația soluției inițiale în Fe(II), masa de sorbent, timpul de contact.

6.1.1.1. Influența pH-ului soluției inițiale

Aciditatea soluției (pH-ul) este unul dintre cei mai importanți parametri în procesul de sorbție al metalelor din soluții: influențează disocierea grupelor funcționale, încărcarea electrică a suprafeței rășinii precum și speciația fierului în soluție.

Grupările funcționale iminodiacetice ale schimbătorului Purolite S930 fiind slab acide, disocierea acestora depinde de pH-ul soluțiilor. Rășinile chelatice prezintă o puternică dependență a capacității de schimb în funcție de pH (Gergely A. Și colab., 1992). De asemenea, rășina în formă sodică hidrolizează în soluții apoase crescând pH-ul la echilibru și favorizând totodată formarea și precipitarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi (Petru Bulai și colab., 2008). Stabilitatea chelaților formați este de asemenea dependentă de pH.



Pentru a testa influența pH-ului soluției inițiale asupra îndepărtării fierului din soluția de $CaCl_2$ 34% de către rășina Purolite S930 formă sodică s-a lucrat la 295 °K pe soluții de concentrație cuprinsă între 20-400 mg Fe(II)/L, cantitatea de schimbător 1g/L, volumul soluției 100 ml. Experimentările s-au făcut pe un domeniu de pH cuprins între 2-7 știind că în mediu alcalin fierul precipită ca hidroxid. pH-ul soluțiilor inițiale s-a realizat cu soluție de HCl sau $Ca(OH)_2$. Rezultatele experimentale privind influența pH-ului soluțiilor asupra sorbției Fe^{2+} dintr-o soluție de $CaCl_2$ 34% și concentrație inițială de 200mg Fe(II)/L pe schimbător Purolite S930-Na sînt prezentate în **Figura 6-1**.

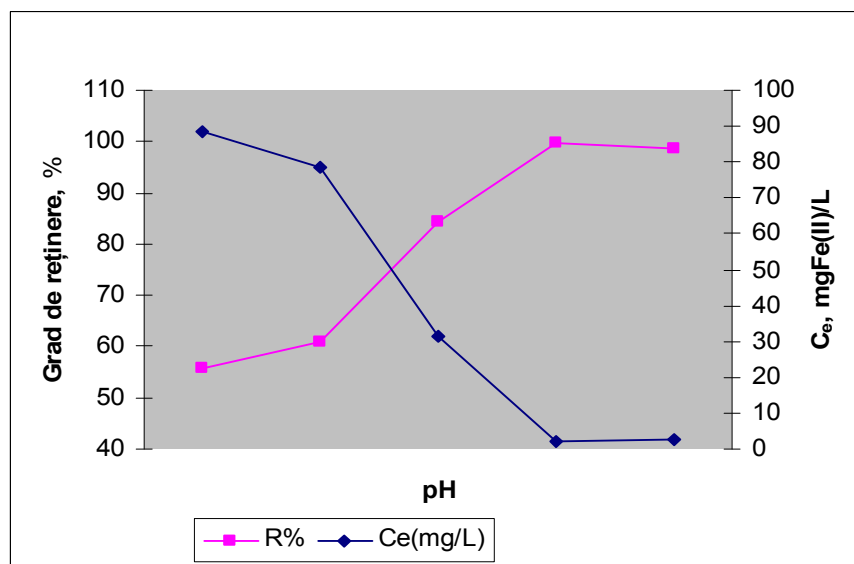


Figura 6-1: Influența pH-ului soluției asupra reținerii Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, $C_0=200\text{mgFe(II)/L}$, 1g schimbător, timp=24 ore, $T=295^\circ\text{K}$

Se observă că la valori scăzute de pH (pH=3) gradul de reținere al Fe(II) este mai scăzut (Grad de reținere = 55,8%, $C_e = 88,43 \text{ mgFe(II)/L}$) din cauza concurenței ionilor de H^+ la pozițiile active sorbtive ale schimbătorului. Cu creșterea pH-ului soluției crește și procentul de

reținere al Fe(II) concomitent cu reducerea concentrației acestuia în soluția la echilibru. Acest lucru se explică prin creșterea gradului de disociere a grupelor carboxilice odata cu creșterea pH-ului, crescând astfel disponibilitatea de interacțiune a acestora cu ionii metalici. În domeniul de pH studiat (2-7), valoarea maximă a procentului de reținere se atinge la pH=6, ($R=97\%$), după acest prag de pH concentrația Fe(II) în soluția reziduală rămânând aproximativ constantă ($C_e=2 \text{ mgFe(II)/L}$).

În **Figura 6-2 și 6-3** se observă dependența procentului de reținere al fierului pe schimbător funcție de pH-ul soluției inițiale, pentru diferite valori ale concentrației acestuia în soluțiile inițiale. Se poate observa că pentru domeniul de concentrație studiat, $C=20\text{-}400 \text{ mgFe(II)/L}$ (Figura 6-2), gradul de reținere este maxim la $\text{pH}\approx 6$, peste această valoare a pH-ului creșterea procentului de reținere fiind nesemnificativă.

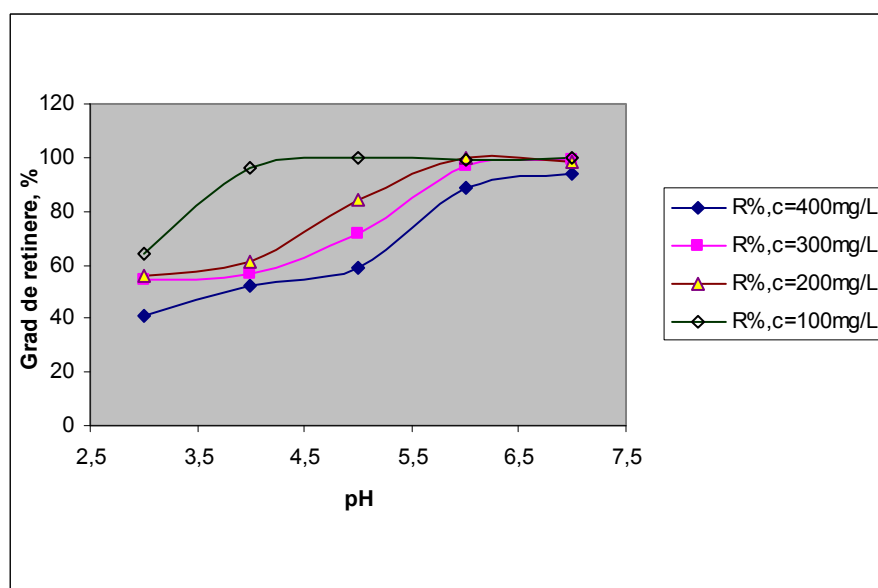


Figura 6-2: Dependenta Grad de reținere = $f(\text{pH})$
 pentru diferite valori ale concentrației fierului în soluția inițială;

Pentru intervalul de valori mai mici ale concentrației (20-100 mgFe(II)/L), rezultatele sînt redate în **Figura 6-3**. Odată cu scăderea concentrației fierului în soluția inițială, crește procentul de reținere al acestuia în domeniul de $\text{pH}=3\text{-}4$ de la 41% pentru $C_{0\text{Fe(II)}}=100\text{mg/L}$ la 84% pentru $C_{0\text{Fe(II)}}=20\text{mg/L}$, reținerea fiind maximă (peste 99%) la un $\text{pH}\approx 5$.

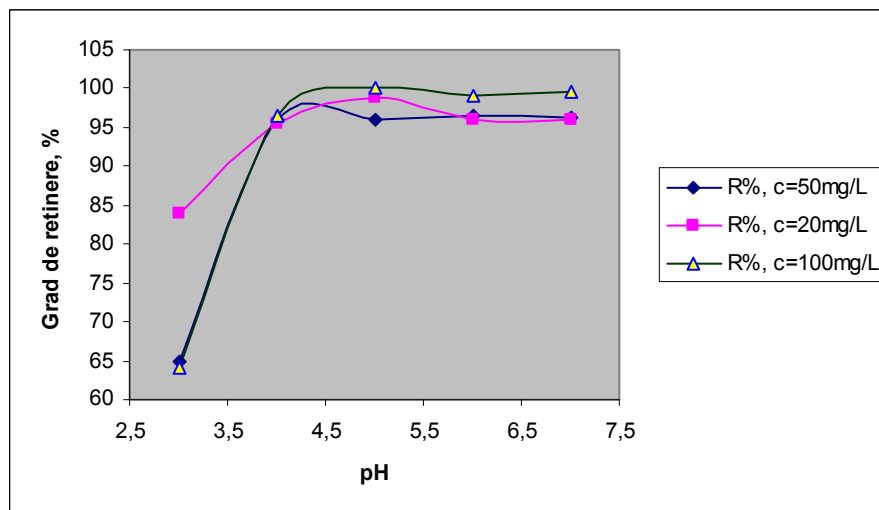


Figura 6-3: Dependența gradului de reținere = $f(\text{pH})$ pentru domeniul 20-100mgFe(II)/L în soluția inițială

Figura 6-4 redă capacitatea de sorbție a rășinii Purolite S930 formă sodiu pentru ionii de fier(II) din soluții sintetice de clorură de calciu 34% funcție de pH-ul soluției inițiale.

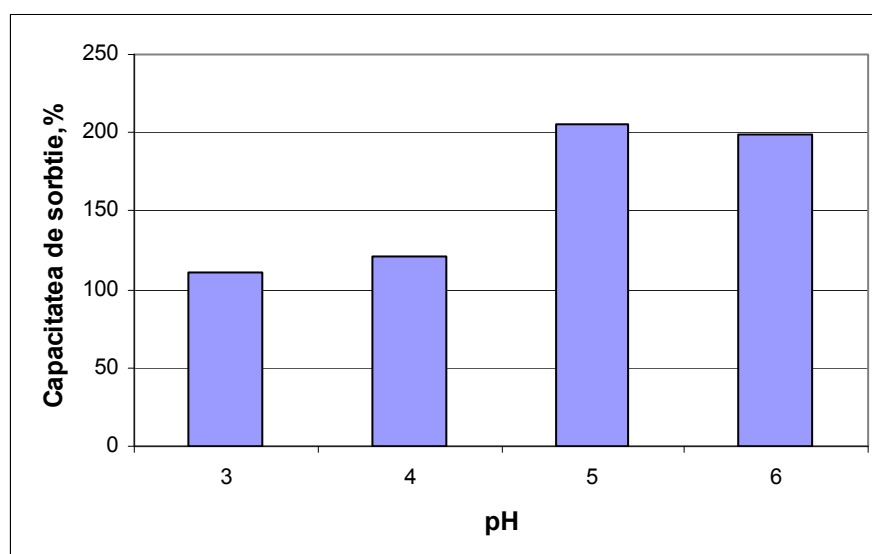


Figura 6-4: Efectul pH-ului soluției inițiale de CaCl_2 34% asupra capacității de sorbție a Fe(II) pe rășina Purolite S930-formă Na; $C_0 = 200 \text{ mgFe(II)/L}$, $T = 295 \text{ K}$, timp = 24 h, doza de rășină = 1g/L

Este evident că domeniul optim de pH pentru sorbția fierului(II) din soluția de CaCl_2 34% este slab acid-neutră, în jurul valorii de $\text{pH}=5$. Capacitatea de sorbție a Fe(II) crește de la 111,3 mg/g la 214,5mg/g la creșterea pH-ului de la valoarea 3 la 5.

Măsurînd pH-ul soluțiilor reziduale s-a observat că acestea se modifică, Rezultatele sînt redate în **Tabelul 6-1**. pH-ul soluției reziduale s-a notat cu pH_{final} .

Tabelul 6-1: Variația pH-ului soluției după contactarea cu schimbător

Purolite S930-Na, 1g schimbător/L, timp=24 ore, T=295 °K

$C_0(\text{mg/L})$	$\text{pH}_i=3$ pH_{final}	$\text{pH}_i=4$ pH_{final}	$\text{pH}_i=5$ pH_{final}	$\text{pH}_i=6$ pH_{final}
20	4.5	4.5	5.68	5.64
50	3.69	4.34	5.76	5.91
100	3.7	4.3	5.63	5.89
200	3.85	3.56	4.44	5.33
300	3.57	3.27	3.85	5.02
400	3.46	3.5	3.71	4.28

Pentru $\text{pH}_{\text{inițial}}=3$ se observă o creștere a pH-ului soluției reziduale față de cel inițial (scăderea acidității soluției la echilibru); la $\text{pH}=4$ și $\text{pH}=5$ se observă o creștere a pH-ului soluției reziduale față de cel inițial pentru intervalul concentrațiilor mici (20-100mg/L) și o scădere a pH-ului soluției reziduale (creșterea acidității soluției la echilibru) față de cel inițial pentru intervalul concentrațiilor mai mari (200-400mg/L). Diferența este cu atât mai pronunțată cu cât pH-ul și concentrația soluției inițiale este mai mare. La $\text{pH}=6$, indiferent de concentrația soluției inițiale, $\text{pH}=\text{ul}$ în soluția reziduală este mai mic.

În **Figura 6-5** și **Figura 6-6** este redată grafic variația pH-ului soluției reziduale, la echilibru, funcție de pH-ul soluției inițiale, pentru valorile concentrației din intervalul studiat.

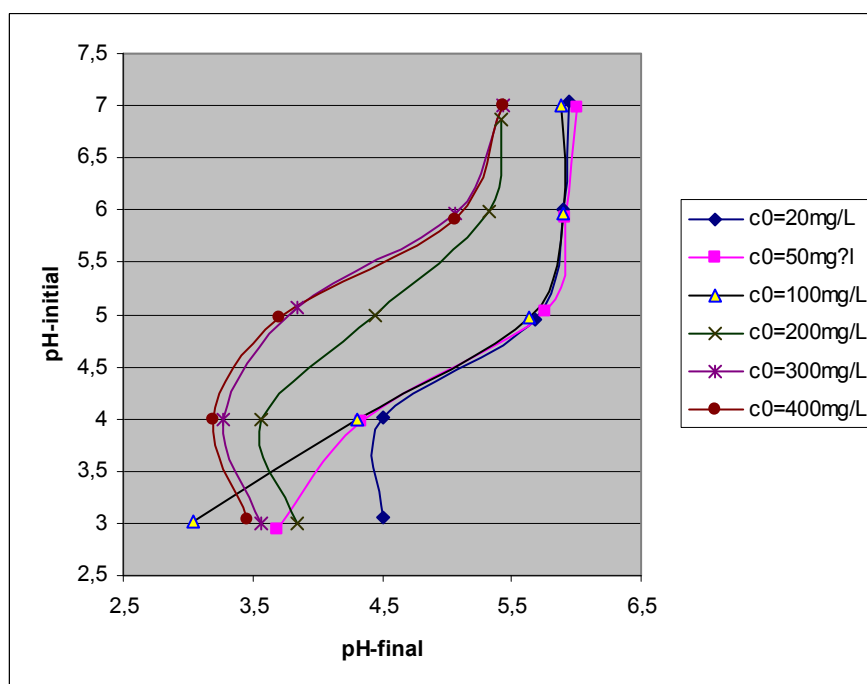


Figura 6-5: Variația $\text{pH}_f=f(\text{pH}_i)$ pentru diferite valori ale concentrației Fe(II) în soluția inițială

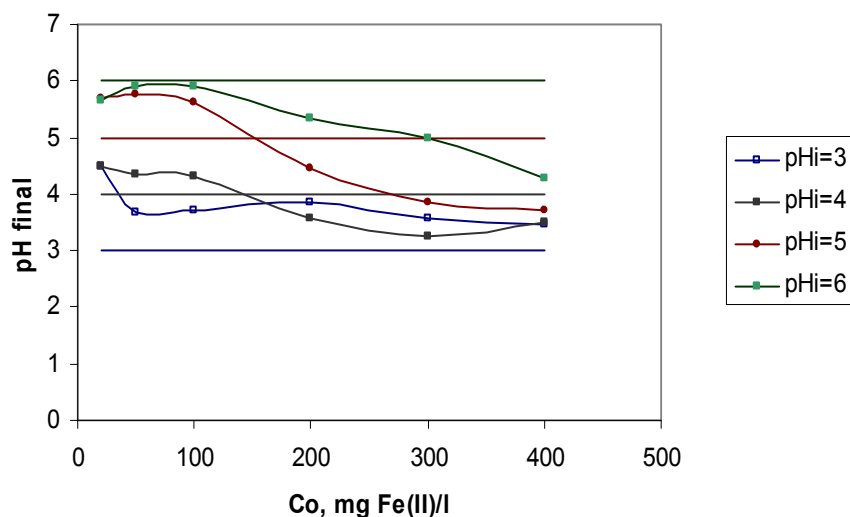
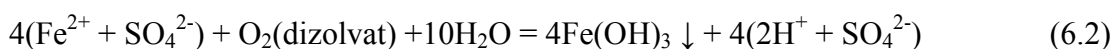


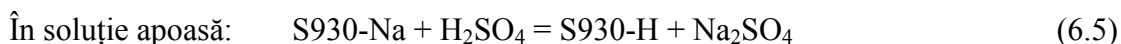
Figura 6-6: Dependența $pH_f = f(pH_i)$ pe domeniul de concentrație 20-400 mg Fe(II)/L în soluția inițială;

Coroborînd cu informațiile și observațiile de la punctul 6.1.1.2, explicația probabilă este trecerea Fe^{2+} în Fe^{3+} și apariția precipitatelor odată cu formarea în sistem a acidului sulfuric.

Fe^{2+} precipită la un $pH \approx 8$ iar Fe^{3+} la $pH \approx 3$, (Bernat et al., 2008).



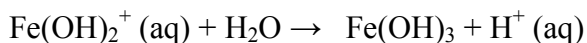
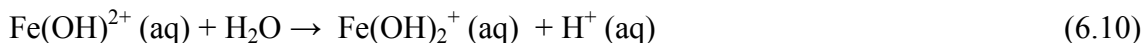
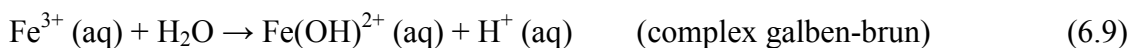
Acidul sulfuric pare a fi responsabil de scăderea pH-ului în soluția reziduală. Astfel:



De unde rezultă că pentru același pH inițial și aceeași concentrație a Fe(II) în soluția inițială, soluțiile de clorură de calciu reziduale vor fi mai acide față de cele apoase reziduale, lucru confirmat în **Tabelul 6-2**.

Acidul sulfuric neutralizează parte din clorură cu formare de acid clorhidric, imprimînd aciditate soluției reziduale, aciditate cu atît mai pronunțată cu cît concentrația de fier în soluția inițială este mai mare.

În plus, ionul Fe^{3+} se comportă ca un acid (John A. Page și colab., 1973):



(Acest lucru s-a verificat și experimental odată cu prepararea soluțiilor de CaCl_2 34% cu conținut variabil de Fe(II). Astfel: pH-ul soluției de CaCl_2 34% scade de la pH = 9 la pH = 4.5 odată cu creșterea concentrației în FeSO_4 de la 20 la 400 mg Fe(II)/L)

Ținând cont de valorile pH-ului obținute în soluțiile finale de CaCl_2 (**Tabelul 6-1**) și urmărind după acest raționament, rezultă că:

La probele pentru care pH-ul soluției reziduale este mai mare decât pH-ul inițial, îndepărtarea fierului are loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic;

La probele pentru care pH-ul soluției reziduale este mai mic decât pH-ul inițial, îndepărtarea fierului are loc atât prin schimb ionic cât și prin precipitare;

După cum se poate observa în **Tabelul 6-2** și **Figura 6-7**, comportamentul este asemănător (față de aceleași condiții) cu cel din soluții apoase, cu deosebirea că, în cazul soluțiilor apoase scăderea pH-ului în soluția reziduală față de cel inițial apare la pH=5 și tot în domeniul concentrațiilor mari;

Ținând cont și de datele din **Tabelul 6-3** unde este redat pH-ul la echilibru (final) în soluții apoase și soluții de clorură de calciu, pentru același pH al soluțiilor inițiale, o explicație a acestui comportament ar fi că în soluțiile apoase este favorizată hidroliza schimbătorului cu creșterea alcalinității soluției la echilibru.

Tabelul 6-2: Variația pH-ului după contactarea cu schimbător
Purolite S930-Na, 1g schimbător/L, timp=24 ore, T=295 °K, soluții apoase

$C_0(\text{mg/L})$	$\text{pH}_i=3$ pH_{final}	$\text{pH}_i=4$ pH_{final}	$\text{pH}_i=5$ pH_{final}
20	7.3	9.08	8.33
50	6.36	7.48	7.47
100	4.47	6.51	6.62
200	3.8	4.28	4.52
300	3.7	4.15	4.26
400	3.6	4.02	4.15

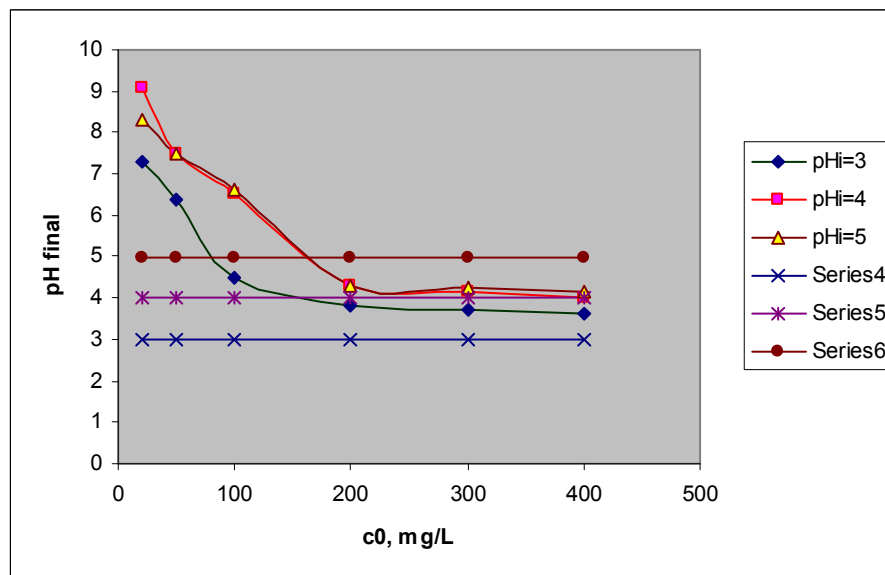


Figura 6-7: Dependenta $pH_f = f(pH_i)$ pe domeniul de concentrație 20-400 mg Fe(II)/L în soluția inițială; soluții apoase

Tabelul 6-3: Comparația pH-ului la echilibru în soluții de CaCl₂ 34% și soluții apoase, pentru aceleași valori de pH în soluția inițială

pH _i =4		pH _i =5	
pH _f solutii CaCl2	pH _f solutii apoase	pH _f solutii CaCl2	pH _f solutii apoase
4.5	9.08	5.68	8.3
4.34	7.47	5.76	7.47
4.3	6.51	5.63	6.62
3.56	4.28	4.44	4.32
3.27	4.15	3.55	4.26
3.5	4.02	3.71	4.15

Ca și concluzie finală, pH-ul optim pentru reținerea fierului pe rășina Purolite S930-Na este pH=5. La acest pH, pentru domeniul de concentrație inițială a fierului cuprinsă între 20-100 mgFe(II)/L procesul are loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic iar procentul de reținere este peste 99% ; pentru domeniul concentrațiilor mari (200-400 mgFe(II)/L) procesul are loc prin schimb ionic și precipitare, procentul de reținere fiind ceva mai mic (sub 90%).

6.1.1.2. Influența concentrației în fier(II)

În **Figura 6-8-a** este prezentată variația procentului de reținere a Fe(II) funcție de concentrația acestuia în soluția inițială, pentru un interval de pH al soluției inițiale cuprins între 3 și 7. Din **Figura 6-8** și **Tabelul 6-4** se poate observa că:

1) Valorile maxime pentru procentul de reținere ($\approx 99\%$) se obțin la $\text{pH} \approx 5$ pentru domeniul concentrațiilor mici (20-100 mgFe(II)/L). În **Tabelul 6-1** observăm că valorile pH-ului soluțiilor reziduale pentru acest interval sînt mai mari decît pH-ul inițial ($\text{pH}=5$), deci reținerea va avea loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic.

La aceeași valoare de pH (5), pentru intervalul de concentrație 200-400mg/L, reținerea scade la 84% la aproximativ 59% și va avea loc prin precipitare și schimb ionic ($\text{pH final} < 5$)

2) Valorile maxime pentru procentul de reținere ($\approx 99\%$) pentru domeniul de concentrații (200-400mgFe/L) se obțin la $\text{pH}=6$. Din **Tabelul 6-1** observăm că valorile pH-ului soluțiilor reziduale pentru acest interval sînt mai mici decît pH-ul inițial ($\text{pH}=6$), deci, gradele mari de îndepărtare a ionului fier(II) la $\text{pH} = 6$ indică faptul ca precipitarea este fenomenul preponderent.

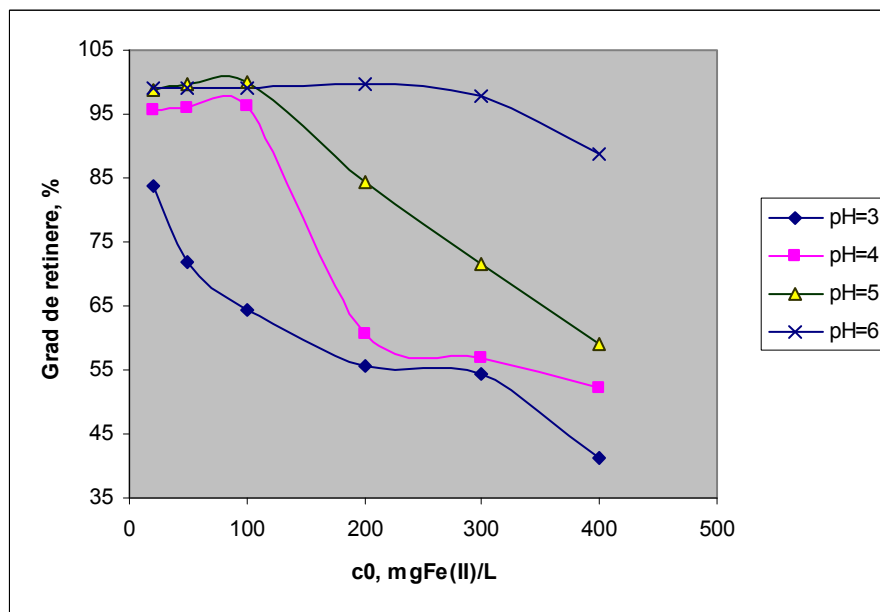


Figura 6-8-a: Influența concentrației inițiale în Fe(II) asupra gradului de reținere pe Schimbător Purolite S930-Na; 1 g schimbător/L, 24h

Tabelul 6-4: Influența concentrației inițiale asupra reținerii Fe(II)
pe Schimbător Purolite S930-Na; 1 g schimbător/L, 24h

C_0	Grad de reținere, %				
	pHi=3	pHi=4	pHi=5	pHi=6	pHi=7
20	83,9	95,65	98,75	99,1	96,5
50	72	96,04	99,63	99,12	96,3
100	64,23	96,4	100	99,1	99,7
200	55,78	60,75	84,35	99,8	98,7
300	54,3	56,94	71,66	97,94	99,5
400	41,37	52,3	59	88,67	94,2

În **Figura 6-8-b** este redată influența concentrației inițiale în Fe(II) a soluției asupra capacității de sorbție a rășinii. Se observă creșterea capacității de sorbție cu creșterea concentrației fierului(II) în soluția inițială. La creșterea concentrației Fe(II) în soluția inițială de la 20 la 400 mg/L, capacitatea de sorbție crește de la 19,7 la 235,5 mg/g.

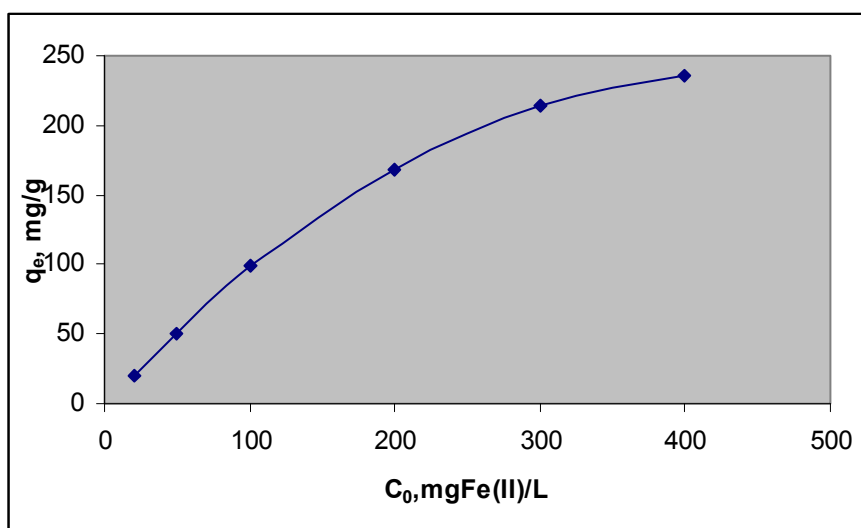


Figura 6-8-b: Influența concentrației inițiale în Fe(II) asupra capacității de sorbție a Fe(II) pe rășină Purolite S930-formă Na; $C_0 = 200$ mgFe(II)/L, $T = 295$ K, $t = 24$ h, doza rășină = 1 g/L

6.1.1.3. Influența dozei de rășină

Doza de rășină este un parametru important în procesul de sorbție. Pentru a studia influența dozei de rășină s-a lucrat pe o soluție de concentrație de 200 mgFe(II)/L și pH=5, variind concentrația de schimbător Purolite S930-Na între 0.5 și 2g/L. Rezultatele se regăsesc în **Figura 6-9**.

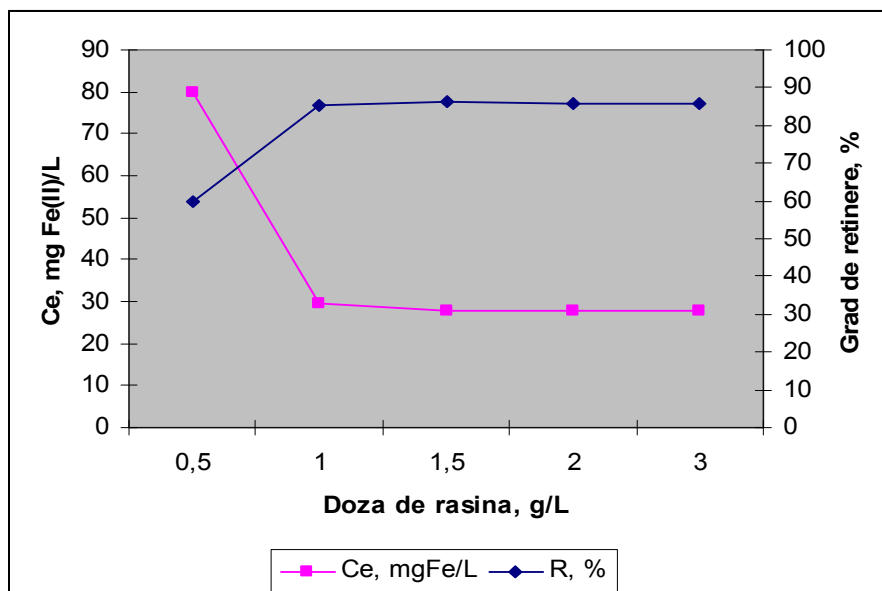


Figura 6-9: Variația procentului de reținere alFe(II)

funcție de doza de rășină utilizată;

$C_0 = 200 \text{ mg Fe(II)/L}$, $\text{pH} = 5$, $\text{timp} = 24\text{h}$, $T = 293 \text{ } ^\circ\text{K}$

Se poate observa că gradul de reținere crește cu creșterea dozei de rășină. Pentru o doză de 0.5g/L rășină gradul de reținere este de aproximativ 60% și crește la 85% pentru o doză de rășină de 1g/L.

Totodată, cantitatea de fier(II) sorbită pe unitatea de masă de sorbent descrește cu creșterea dozei de rășină, indicând o scădere a eficienței sorbentului, **Figura 6-10**. La creșterea dozei de rășină de la 1g/L la 2 g/L eficiența acestuia scade la jumătate.

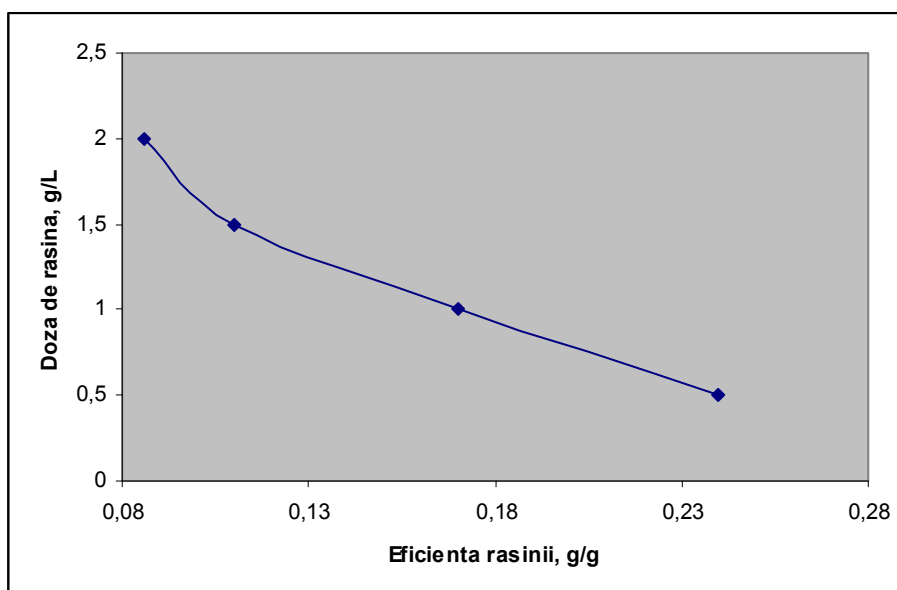


Figura 6-10: Eficiența rășinii funcție de doza de rășină utilizată

$C_0 = 200 \text{ mg Fe(II)/L}$, $\text{pH} = 5$, $\text{timp} = 24\text{h}$, $T = 293 \text{ } ^\circ\text{K}$

6.1.1.4. Influența timpului de contact

Efectul timpului de contact asupra sorbției Fe(II) pe rășină Purolite S930 formă sodică este prezentat în **Figura 6-11**. Experimentele s-au făcut folosind soluții de concentrație 200 mg Fe(II)/L la 295 °K; pH inițial=5,

Rezultatele experimentale demonstrează că în primele 60 de minute se reține jumătate din cantitatea de metal, după 5 ore este reținută peste 80% din cantitate iar după 20 de ore peste 92% Echilibrul se consideră atins după 24 de ore, creșterea timpului de contact peste această limită avînd un efect neglijabil asupra procentului de reținere.

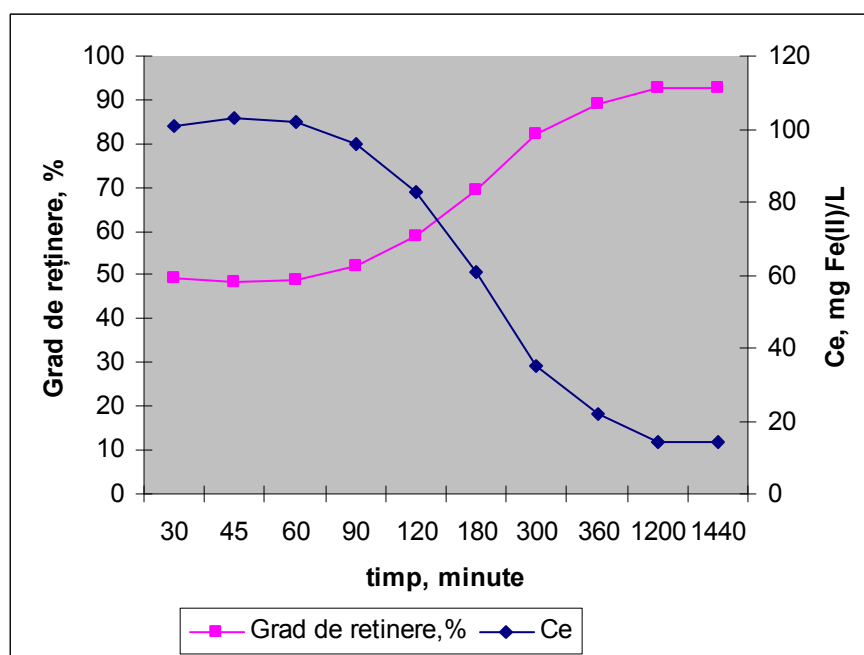


Figura 6-11: Influența timpului de contact asupra gradului de reținere a Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na, $C_0 = 200$ mg Fe(II)/L, pH = 5, $T = 295$ °K, doza rășină = 1g

6.1.1.5. Influența temperaturii

S-a studiat efectul influenței temperaturii asupra sorbției Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na în soluții de clorură de calciu 34%, $C_0 = 200$ mg Fe(II)/L, pH=5. S-a lucrat la 22, 30 și 40 °C. Dependența este redată în **Figura 6-12**.

Gradul de reținere al Fe(II) din soluția de CaCl₂ 34% crește cu creșterea temperaturii.

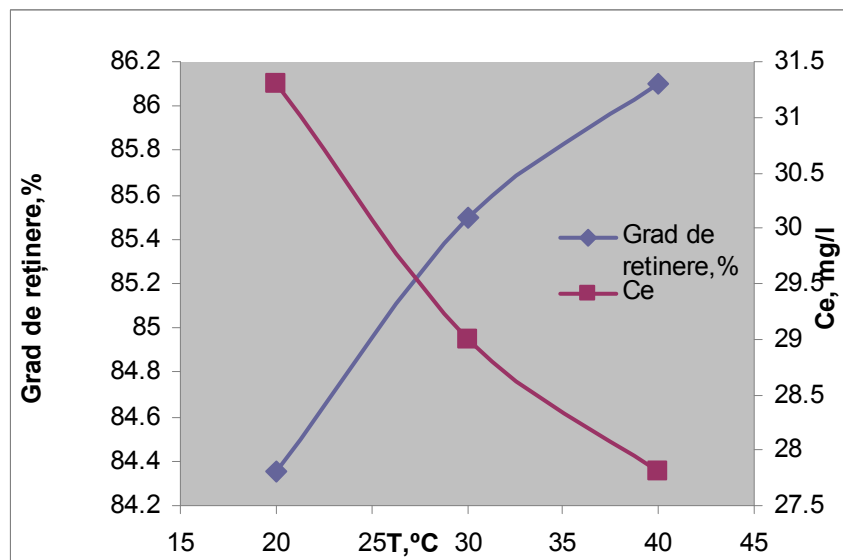


Figura 6-12: Influența temperaturii soluției asupra gradului de reținere a Fe(II) pe schimbător Purolite S930 formă ionică Na

$C_0 = 200$ mg Fe(II)/L, pH = 5, timp = 24h, doză rășină = 1 g/L

De asemeni și capacitatea utilă a rășinii crește cu creșterea temperaturii așa cum se observă în **Figura 6-13**. Odată cu creșterea temperaturii de la 22 la 40 °C capacitatea utilă a rășinii crește, peste această temperatură creșterea fiind nesemnificativă.

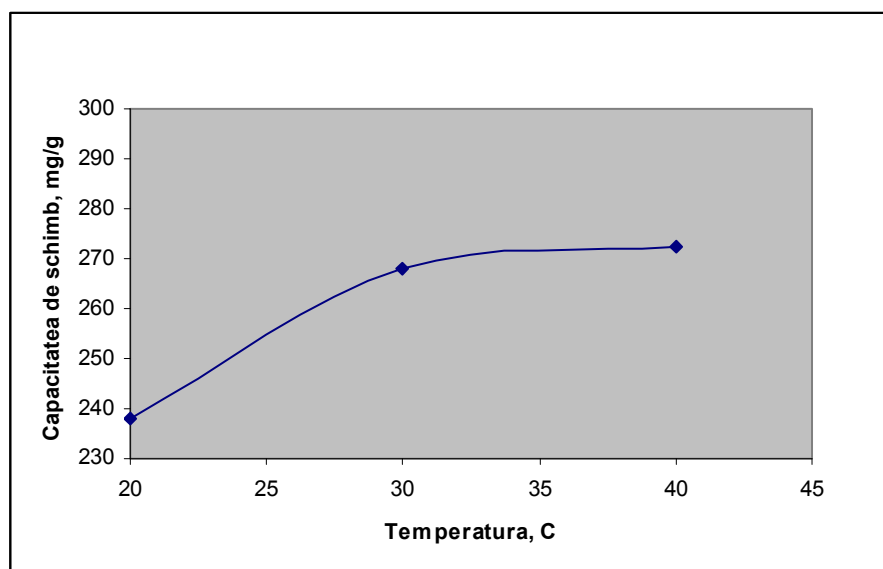
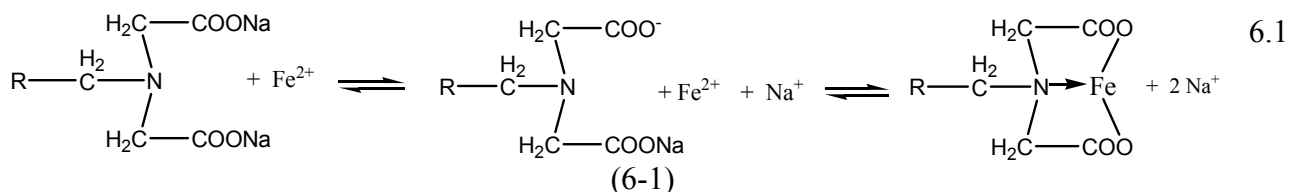


Figura 6-13: Influența temperaturii soluției asupra capacității utile a rășinii Purolite S930-Na pentru ionii Fe(II)

6.1.1.6. Influența formei ionice a rășinii

Rășinile chelatice cu grupări carboxilice și aminice prezintă selectivitate ridicată față de ionii metalelor grele. Sorbția ionilor metalici pe aceste rășini are loc printr-un proces de schimb ionic însoțit de formarea unei legături coordinative (Malla et al., 2002).



Pentru a afla care este forma ionică eficientă pentru reținerea Fe(II) din soluția de clorură de calciu 34% s-au făcut experimente pe soluții de clorură de calciu 34% de concentrație în Fe(II) cuprinsă între 20-400 mg Fe(II)/L, pentru pH=4 și pH=5, la T= 22 °C.

După cum se poate observa din **Tabelul 6-5**, gradul de reținere este mai mare pentru forma ionică Na.

Tabelul 6-5: Influența formei ionice a rășinii asupra reținerii Fe(II)
pe Schimbător Purolite S930; 1 g schimbător/L, 24h

	Grad de reținere, % pH=4		Grad de reținere, % pH=5	
	H ⁺	Na ⁺	H ⁺	Na ⁺
mgFe(II)/L				
20	80	95.65	93	98.75
50	67.8	96	84	99.6
100	54.2	96.4	72	99
200	44	60.7	60.2	84.35
300	38.8	57	56	71.66
400	-	52.3	45	59

6.1.1.7. Concluzii

Prezentul studiu privind influența factorilor experimentali asupra sorbției arată că rășina Purolite S930 este un sorbent potrivit pentru reținerea fierului din soluții de CaCl₂ 34%.

Capacitatea de sorbție a acestei rășini este considerabil influențată de pH-ul soluției supusă purificării, concentrația soluției inițiale, temperatura de lucru, timpul de contact, doza și forma ionică a rășinii (H⁺ sau Na⁺).

S-a ajuns la concluzia că pH-ul optim pentru reținerea fierului pe rășina Purolite

S930-Na din soluții de CaCl_2 34% este $\text{pH}=5$. La acest pH , pentru domeniul de concentrație inițială a fierului cuprinsă între 20-100 mgFe(II)/L procesul are loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic iar procentul de reținere este peste 99% ; pentru domeniul concentrațiilor mari (200-400 mgFe(II)/L) procesul are loc prin schimb ionic și precipitare, procentul de reținere fiind ceva mai mic (sub 90%).

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea dozei de rășină, doza optimă de rășină fiind de 1g/L soluție.

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea timpului de contact dintre rășină și soluție, echilibrul considerindu-se a fi atins după 24 ore.

Cantitatea de metal reținută scade cu creșterea concentrației Fe(II) în soluția inițială.

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea temperaturii.

Studiind comportamentul rășinii formă ionică acidă (S930-H) și sodiu (S930-Na) s-a ajuns la concluzia că gradul de reținere al Fe(II) pe rășină Purolite S930 este mai mare pentru forma Na.

Capacitatea de sorbție a rășinii crește cu pH -ul soluției inițiale, cu creșterea temperaturii și a concentrației Fe(II) și scade cu creșterea dozei de rășină.

Creșterea dozei de rășină scade eficiența schimbătorului.

6.1.2. Echilibrul de sorbție al Fe(II)

6.1.2.1. Izotermele de sorbție

Izotermele de sorbție descriu distribuția speciilor adsorbite între faza lichidă și faza solidă când sistemul atinge echilibrul. Analiza datelor experimentale la echilibru permit verificarea diferitelor modele de izoterme și estimarea capacității reale de sorbție în condiții date.

În **Figurile 6-14 și 6-15** sînt reprezentate izotermele de sorbție ale fierului(II) pe schimbător Purolite S930-Na în soluții de CaCl_2 34% de diferite valori ale pH -ului la 20°C .

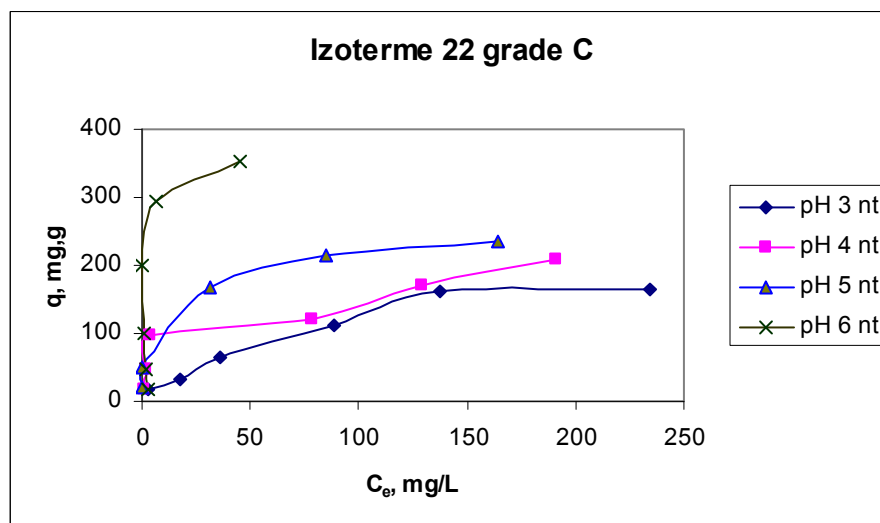


Figura 6-14: Izotemele de sorbție ale Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, soluții CaCl_2 34%

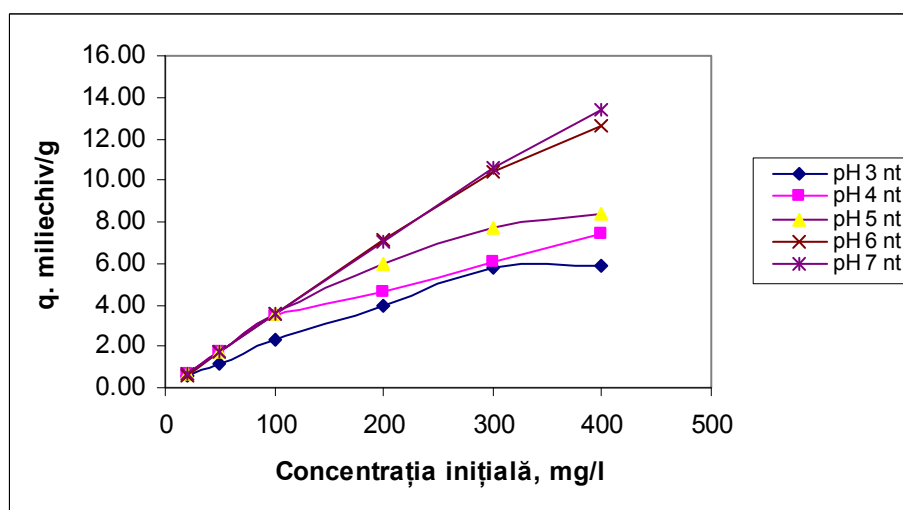


Figura 6-15: Izotemele de sorbție ale Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, soluții CaCl_2 34%

Datele experimentale obținute la condiția de echilibru s-au prelucrat folosind modelul izotermelor Freundlich, Langmuir și Dubinin, așa cum s-a prezentat în partea teoretică, la capitolul 4.

Modelul Freundlich descrie procesul de sorbție. S-a folosit ecuația liniarizată (4-2):

$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e$ unde K_F și $1/n$ sînt constante referitoare la capacitatea de adsorbție și intensitatea adsorbției; Acestea s-au determinat din panta și interceptul graficelor corespunzătoare, $\lg q = f(\lg C_e)$, (Sari et al., 2007).

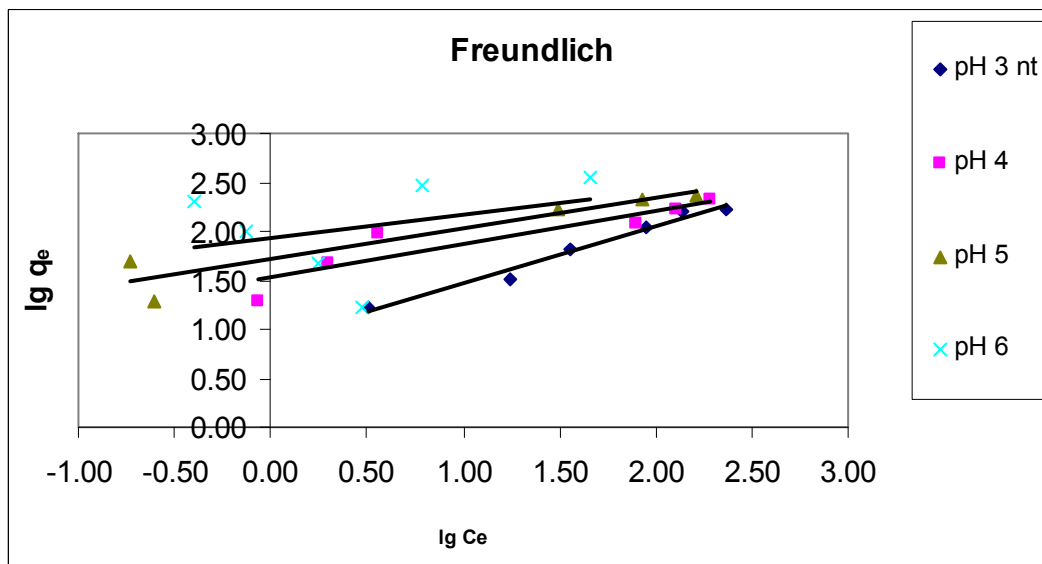


Figura 6-16: Modelarea datelor experimentale după izoterma Freundlich sorbția Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na

Modelul Langmuir permite estimarea capacității maxime de sorbție corespunzătoare acoperirii complete în monostrat (așa cum s-a prezentat la capitolul 4). Din cele patru tipuri de izoterme Langmuir, cele mai utilizate și care s-au folosit în interpretările din această lucrare sînt Langmuir 1 și Langmuir 2 :

$$\text{Langmuir 1 : } \frac{c}{q} = \frac{1}{q_0} c + \frac{1}{K_L q_0} \quad (4-5)$$

$$\text{Langmuir 2: } \frac{1}{q} = \left(\frac{1}{K_L q_0} \right) \frac{1}{c} + \frac{1}{q_0} \quad (4-6)$$

Unde : q_0 reprezintă capacitatea maximă de sorbție, corespunzătoare suprafeței sorbentului

K_L reprezintă o constantă ce exprimă energia de sorbție

Cu ajutorul datelor experimentale la echilibru s-au reprezentat aceste două tipuri de izoterme apoi folosind forma liniarizată a ecuațiilor Langmuir, din panta și interceptul graficelor respective s-au determinat constantele q_0 și K_L .

În **Figurile 6-17 și 6-18** sînt redată izotermele liniarizate Langmuir1 și Langmuir 2 pentru distribuția la echilibru a fierului(II) între fazele de rășină Purolite S930-Na și soluții de CaCl₂ 34%, pentru diferite valori ale pH-ului. (Obs: pentru pH=6 și pH=7 intervin procese de precipitare.)

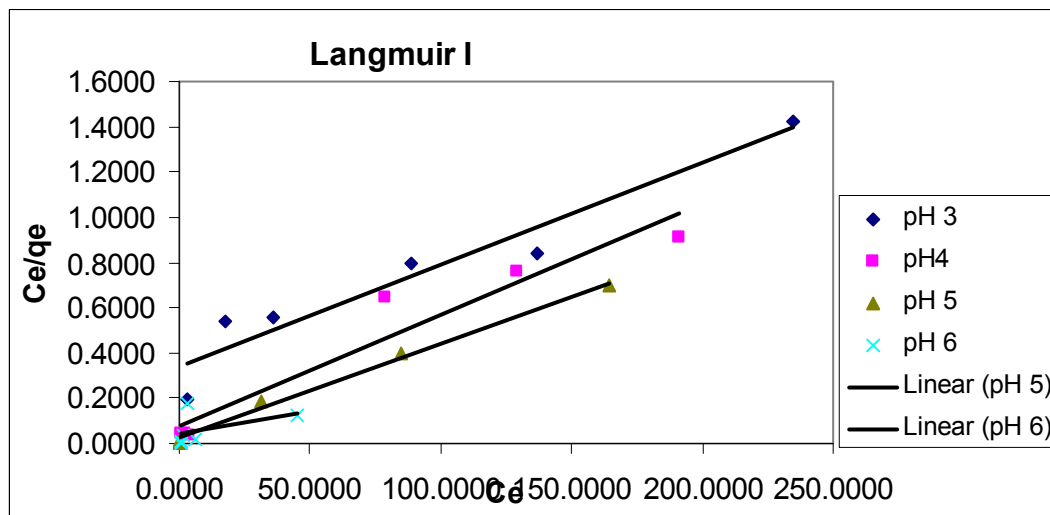


Figura 6-17: Modelarea datelor experimentale după izoterma Langmuir 1 sorbția Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na

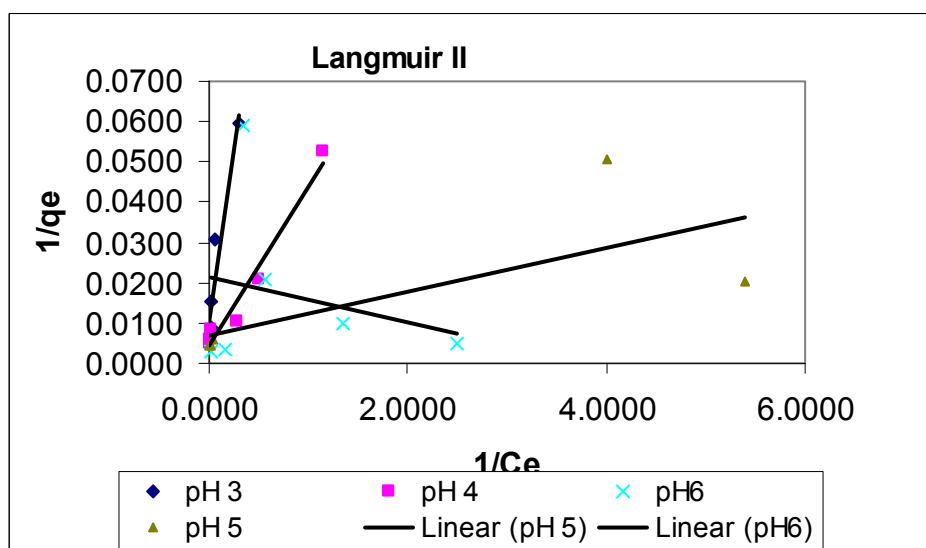


Figura 6-18: Modelarea datelor experimentale după izoterma Langmuir 2 sorbția Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na

Pentru a determina modelul care se apropie cel mai mult, care reprezintă cu fidelitate datele experimentale ale izotermei, s-a folosit analiza de regresie liniară prin care s-au determinat coeficienții de corelație R^2 . Rezultatele sînt sintetizate în **Tabelul 6-6**:

Tabelul 6-6: Constantele izotermelor Freundlich Langmuir și Dubinin la sorbția Fe pe rășină Purolite S930-Na, T=22 °C, pH=3, 4, 5, 6

	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6
Freundlich	$y=0,5835x+0,8876$ $R^2=0,9739$ $n=1,71$ $K_F=7,7196$	$y=0,3422x+1.5263$ $R^2=0,8231$ $n=2,92$ $K_F=33,5969$	$y=0,2023x+0,8887$ $R^2=0,567$ $n=4,92$ $K_F=77,5711$	$y=0,2309x+1,936$ $R^2=0,1097$ $n=4,33$ $K_F=86,2978$
Langmuir 1	$y=0,0045x+0,3361$ $R^2=0,9287$ $q_0=222,22\text{mg/g}$ $K_L=0,1071\text{L/mg} = 6000\text{ L/mol}$ $\Delta G= - 21337,27\text{ kJ/mol}$	$y=0,005x+0,0723$ $R^2=0,9375$ $q_0=200\text{ mg/g}$ $K_L=0,06915\text{ L/mg} = 3872,75\text{ L/mol}$ $\Delta G= - 20263,5\text{ kJ/mol}$	$y=0,0042x+0,0238$ $R^2=0,9941$ $q_0=238,1\text{ mg/g}$ $K_L=0,178\text{ L/mg} = 9974,04\text{L/mol}$ $\Delta G= - 22441,56\text{ kJ/mol}$	$y=0,0019x+0,0435$ $R^2=0,2177$ $q_0=526,3\text{mg/g}$ $K_L=0,0436\text{ L/mg} = 2445.97\text{L/mol}$ $\Delta G= - 19136,4\text{ kJ/mol}$
Langmuir 2	$y=0,1681x+0,0095$ $R^2=0,9156$	$y=0,0398x+0,0041$ $R^2=0,9662$	$y=0,0055x+0,0068$ $R^2=0,5189$	$y=0,0055x+0,0214$ $R^2=0,058$
Dubinin	$y=-0,0053x+7,30$ $\beta=0,006\text{mo l}^2/\text{J}^2$ $q_{\max}=793,14\text{ mg/g}$ $R^2=0,936$ $E=9,12\text{ kJ/mol}$	$y=-0,0027x+6,253$ $\beta=0,004\text{mo l}^2/\text{J}^2$ $q_{\max}=384,9\text{ mg/g}$ $R^2=0,992$ $E=11,18\text{ kJ/mol}$	$y=-0,0041x+5,953$ $\beta=0,002\text{mo l}^2/\text{J}^2$ $q_{\max}=519,57\text{ mg/g}$ $R^2=0,797$ $E=15,81\text{kJ/mol}$	$y=-0,0069x+6,676$ $\beta=0,005\text{mo l}^2/\text{J}^2$ $q_{\max}=1481,7\text{mg/g}$ $R^2=0,865$ $E=10\text{ kJ/mol}$

În **Figura 6-19** este redată reprezentarea grafică a variației constantei Langmuir (relația 4.4), ($R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$) ce exprimă intensitatea sorbției, funcție de concentrația metalului în soluția inițială (C_0 , mg/L) de clorură de calciu 34%, pentru domeniul de pH studiat, T=22 °C.

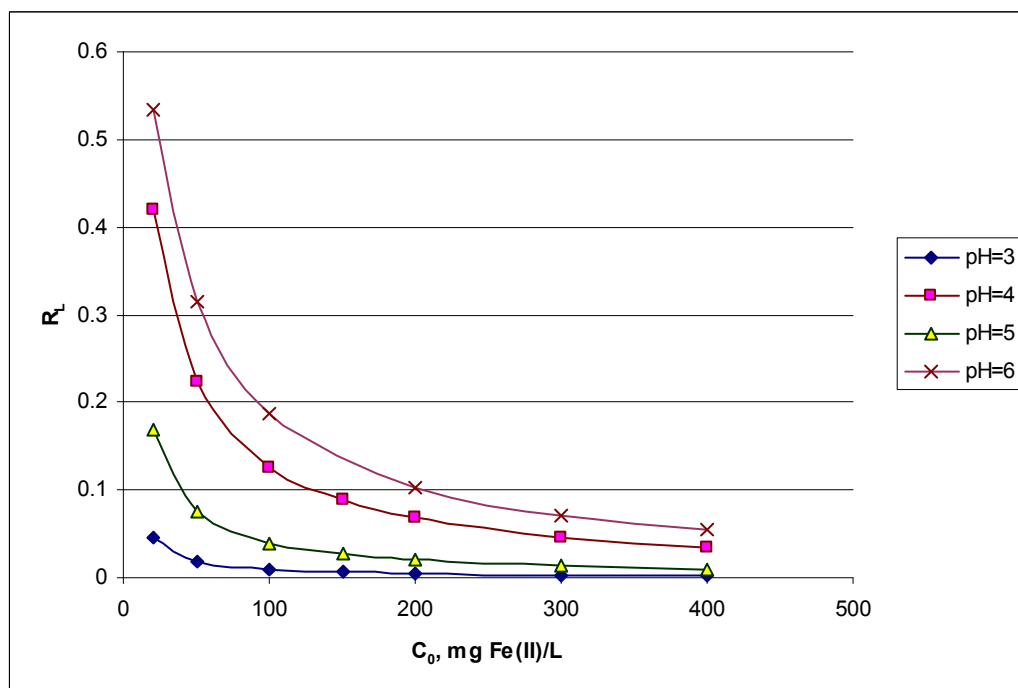


Figura 6-19: Variația constantei R_L cu concentrația metalului în soluția inițială,

Se observă că valoarea constantei Langmuir scade cu creșterea concentrației metalului din soluția inițială iar valorile R_L obținute ($0 < R_L < 1$) ne indică o izotermă favorabilă, rășina fiind un bun sorbent pentru reținerea ionilor de fier(II) din soluții de clorură de calciu 34%.

De asemenea, valoarea acestei constante scade și cu creșterea acidității soluției; observăm că pentru pH=3 valoarea acestei constante se apropie foarte mult de valoarea zero, spre de o izotermă de sorbție ireversibilă.

Constanta Freundlich (n) ce reflectă intensitatea sorbției are valori mai mari decît 1 ($n=1.71-4.92$) indicînd sorbție favorabilă

Variația energiei libere Gibbs s-a calculat cu ajutorul constantei K_L , relația

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

Unde: $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$; $T = 295 \text{ } ^\circ\text{K}$

Valorile negative indică spontaneitatea procesului și totodată afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de fier din soluție.

Valorile obținute pentru capacitatea la saturație $q_0=238 \text{ mg/g}$ rășină sînt comparabile cu cele regăsite în literatura de specialitate pentru Fe(III) pe alte tipuri de rășină -**Tabelul 6-7**- în soluții apoase (Riveros A., 2004),.

Tabelul 6-7: Capacități de saturație pentru Fe(III)
pe diferite tipuri de rășină

Metalul	Rășina	Capacitate, mg/g	Referința
Fe(III)	Amberlite IRC-50	200	P.A. Riveros 2004
Fe(III)	Amberlite IRC-76	235,2	P.A. Riveros 2004
Fe(III)	Dowex MAC-3	182,9	P.A. Riveros 2004
Fe(III)	Duolite C-433	231,5	P.A. Riveros 2004
Fe(III)	Duolite C-436	216,5	P.A. Riveros 2004
Fe(III)	Amberlite IRC-86	225,9	P.A. Riveros 2004

Valabilitatea modelului Freundlich și Langmuir pe intervalul 22-40 °C

Valabilitatea modelului Langmuir 1 a fost verificată pentru diferite temperaturi, datele fiind prelucrate în același mod. Experimentele s-au făcut pentru 30 și 40 °C. Izotermele pentru aceste temperaturi sînt redată în **Figura 6-20** rezultatele fiind sintetizate în **Tabelul 6-8**.

Valorile coeficienților de corelație (R^2) ne arată că și la aceste temperaturi datele obținute la sorbția Fe(II) pe Schimbător Purolite S930-Na verifică cel mai bine modelul Langmuir 1.

Valorile constantei Langmuir obținute ($0 < R_L < 1$) ne indică o izotermă favorabilă-**Figura 6-21**.

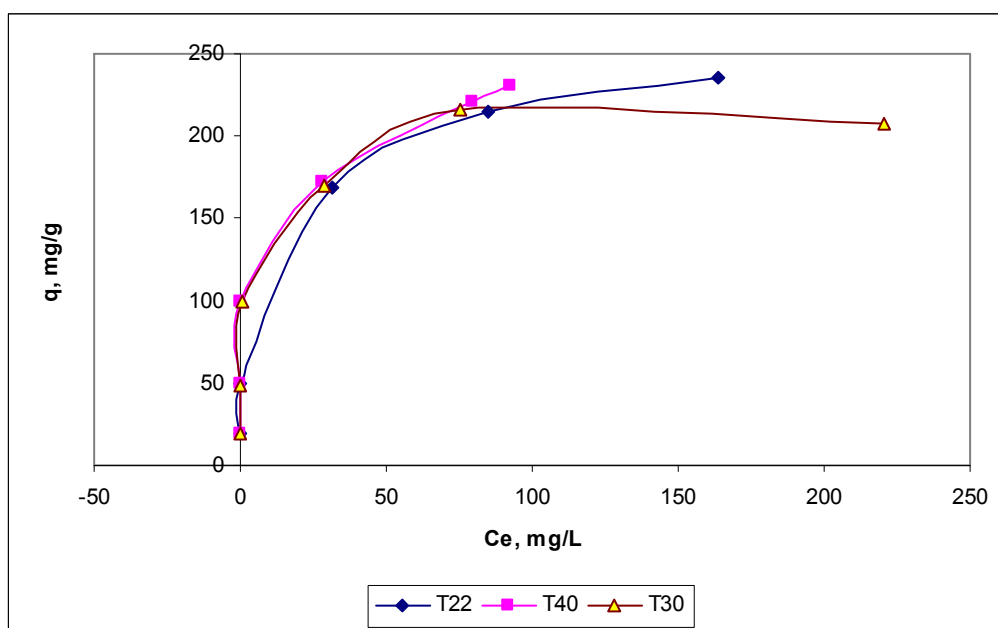


Figura 6-20: Izotermele de sorbție ale Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, la diferite temperaturi, soluții CaCl_2 34%

Tabelul 6-8: Constantele izotermelor Freundlich și Langmuir la sorbția Fe(II)
pe rășină Purolite S930-Na, T=22, 30, 40 °C, pH=5

	T=22°C	T=30°C	T=40°C
Freundlich	$y=0,2023x+0,8887$ $R^2=0,567$ $n=4,92$ $K_F=77,5711$	$y=0,271x+1,8024$ $R^2=0,8254$ $n=3,68$ $K_F=63,44$	$y=0,3089x+1.8207$ $R^2=0,788$ $n=3.24$ $K_F=66.17$
Langmuir 1	$y=0,0042x+0,0238$ $R^2=0,9941$ $q_o =238,1 \text{ mg/g}$ $K_L=0,178 \text{ L/mg} =$ $9974,04 \text{ L/mol}$ $\Delta G = - 22583,18$ J/mol	$y=0,0047x+0,0058$ $R^2=0,9396$ $q_o =267,8 \text{ mg/g}$ $K_L=0,183 \text{ L/mg} =$ $10265,62 \text{ L/mol}$ $\Delta G = - 23268,19$ J/mol	$y=0,0037x+0,0159$ $R^2=0,9378$ $q_o =272.3 \text{ mg/g}$ $K_L=0,206 \text{ L/mg} =$ $11540,46 \text{ L/mol}$ $\Delta G = - 24340,74$ J/mol
Langmuir 2	$y=0,0055x+0,0068$ $R^2=0,5189$	$y=0,0048x+0,0041$ $R^2=0,9904$	$y=0,0075x+0,0019$ $R^2=0,77$

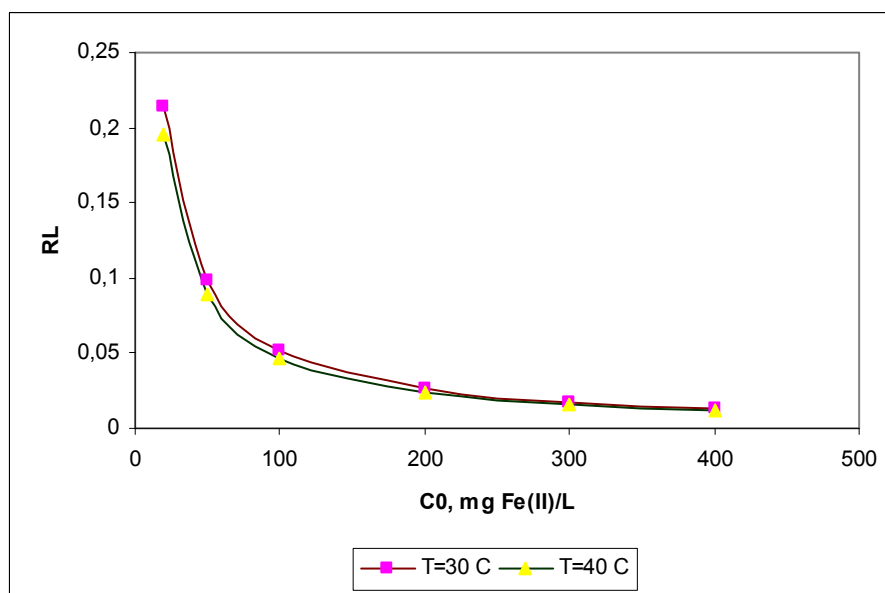


Figura 6-21: Variația constantei R_L cu concentrația metalului în soluția inițială, la diferite temperaturi

Modelul Dubinin permite determinarea naturii procesului de sorbție: fizică sau chimică- folosind datele experimentale la echilibru. Izoterma Dubinin este redată în **Figura 6-22**, iar parametrii izotermei se regăsesc în **Tabelul 6-6**.

Parametrii izotermei s-au calculat din reprezentarea grafică a ecuației $\ln q = f(\epsilon^2)$. Valoarea energiei libere obținute $E=15,81\text{kJ/mol}$ arată că procesul de sorbție decurge după un mecanism de schimb ionic.

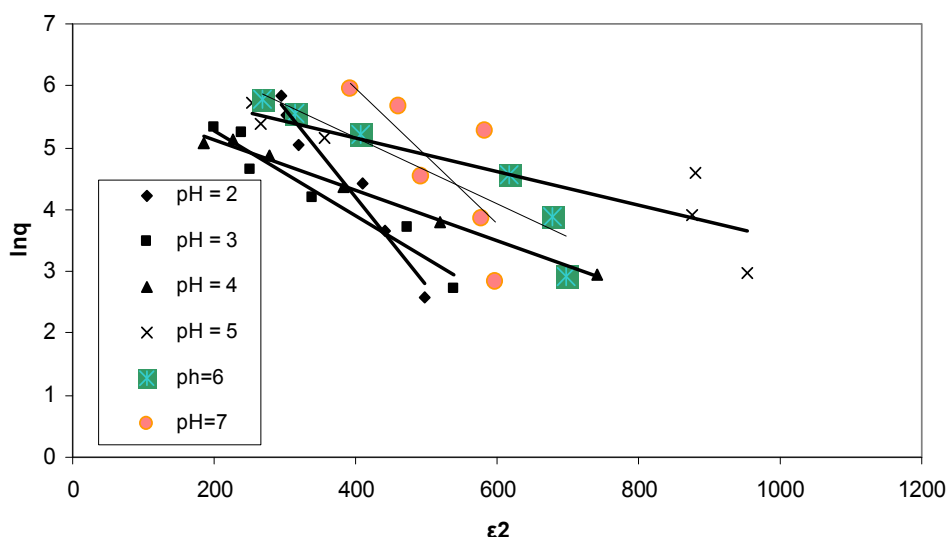


Figura 6-22: Izoterma Dubinin la sorbția Fe(II) din soluții sintetice de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930-Na, $T=22^\circ\text{C}$

Concluzii:

Valorile coeficienților de corelație ne indică faptul ca pe intreg intervalul de temperatură studiat datele obținute verifică cel mai bine modelul Langmuir 1.

Constantele Freundlich (n) au valori mai mari decit 1 pe intreg intervalul de temperatură studiat, deci sorbția fierului(II) pe schimbător Purolite S930-Na este favorabilă.

Valoarea energiei libere obținute prin interpretarea datelor la echilibru conform modelului Dubinin arată că procesul de sorbție decurge după un mecanism de schimb ionic.

Valorile negative obținute pentru energia liberă Gibbs indică spontaneitatea procesului și totodată afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de fier(II) din soluție, pentru întregul interval de temperatură studiat. Scăderea valorii energiei libere cu temperatura indică un proces de sorbție favorabil la temperaturi mai joase.

Capacitățile de saturație sînt comparabile cu cele regăsite în literatura de specialitate pentru Fe(III) pe alte tipuri de rășină, în soluții apoase. Capacitatea obținută pentru $\text{pH}=5$ are cea mai ridicată valoare.

În concluzie, putem afirma că rășina Purolite S930-Na este un bun sorbent pentru reținerea fierului din soluții de CaCl_2 34%.

6.1.2.2. Termodinamica sorbției ionului Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na din soluții CaCl_2 34%

Parametrii termodinamici: energia liberă Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0)

Variația energiei libere Gibbs a fost deja calculată – **Tabelul 6-8** și **Tabelul 6-9** – valorile obținute sînt mari și negative, indicîndu-ne un proces spontan.

Folosind valoarea constantei de sorbție Langmuir (K_L) pentru diferite temperaturi s-au calculat variația entalpiei și entropiei procesului de sorbție a Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na, conform Ecuției 4.7.

Din reprezentarea grafică a variației $\ln K_L$ funcție de $1/T$, **Figura 6-23**, s-au calculat valorile numerice pentru ΔH^0 și ΔS^0 din panta și respectiv interceptul la axă.

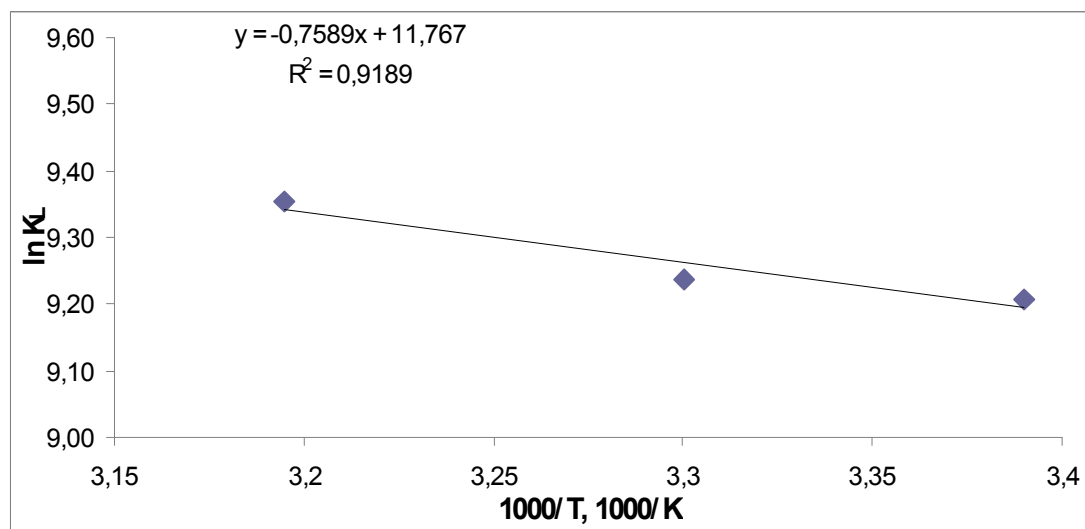


Figura 6-23: Variația constantei de sorbție K_L cu temperatura

În **Tabelul 6-9** se observă că la toate cele trei temperaturi la care s-a lucrat, valorile energiei libere Gibbs (ΔG^0) sînt negative ceea ce indică un proces spontan de sorbție din punct de vedere termodinamic. Scăderea valorii energiei libere Gibbs cu creșterea temperaturii indică o sorbție favorabilă cu creșterea temperaturii

Tabelul 6-9: Parametrii termodinamici caracteristici sorbției Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na

T, K ⁰	ΔG^0 , kJ/mol	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , J/mol.K
295	-22,58	6,31	97,83
303	-23,27		
313	-24,34		

Valorile ΔS^0 pozitive obținute reflectă creșterea dezordinii sistemului odată cu înlocuirea ionilor de schimb ($2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) și indică afinitatea sorbentului pentru ionii de Fe(II).

Valorile pozitive obținute pentru variația entalpiei de reacție (ΔH^0) confirmă natura endotermă a procesului de schimb. Procesul este favorizat de temperaturi ridicate (creșterea temperaturii favorizeaza constanta de viteza).

Valoarea mică a variației entalpiei arată că procesul de sorbție are loc predominant prin schimb ionic.

6.1.3. Cinetica procesului de sorbție a Fe(II) din soluții de CaCl_2 34%, pe schimbător Purolite S930-Na

În **Figura 6-24** este reprezentată curba cinetică la sorbția fierului pe schimbător Purolite S930-Na pentru o soluție de concentrație 200 mgFe(II)/L la 22°C pentru o doză de rășină de 1g/L.

Rezultatele experimentale demonstrează că în primele 60 de minute se reține jumătate din cantitatea de metal, după 5 ore este reținută peste 80% din cantitate iar după 20 de ore peste 92% din cantitatea de metal. Echilibrul se consideră atins după 24 de ore, creșterea timpului de contact peste această limită avînd un efect neglijabil asupra procentului de reținere.

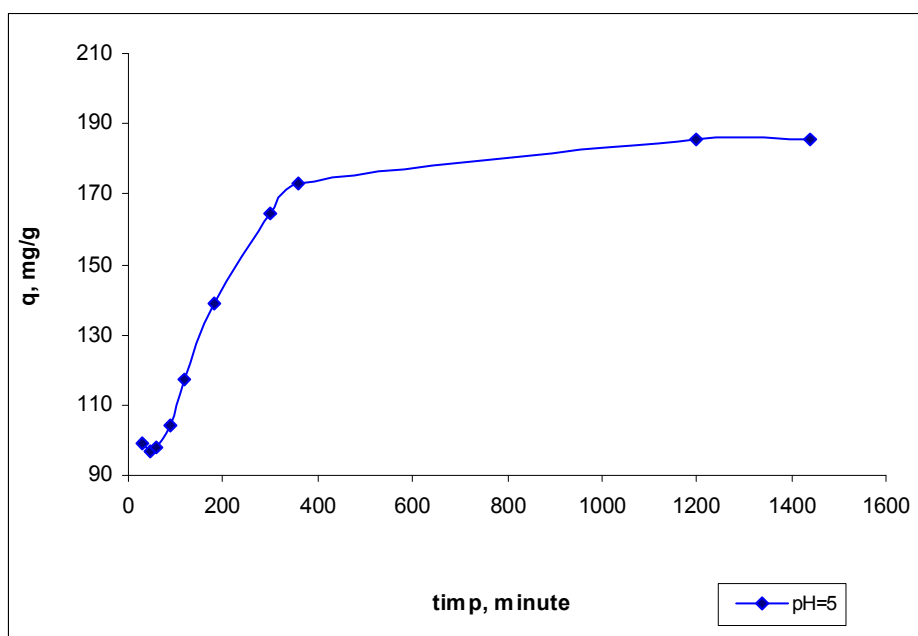


Figura 6-24: Curba cinetică la sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na
 $C_0 = 200 \text{ mg Fe(II)/L}$, $\text{pH} = 5$, $T = 295^0 \text{ K}$, doza rășină = 1g/L

Pentru a determina ordinul de reacție, datele experimentale s-au prelucrat după cele două modele cinetice cunoscute:

6.1.3.1. Modelul de ordin pseudo 1 (Lagergren) exprimat prin Ecuția (4.11);

$$\lg(q_0 - q) = \lg q_0 - \frac{k_1}{2.303} t$$

Unde:

q_0 și q reprezintă cantitatea de Fe(II) sorbită (mg/g) la echilibru și la timpul t (min)

k_1 este constanta de viteză de ordin pseudo 1 a sorbtiei (min^{-1}).

Constantele s-au calculat din reprezentarea grafică $\lg(q_0 - q) = f(t)$ ce este redată în **Figura 6-25** iar rezultatele se regăsesc în **Tabelul 6-10**.

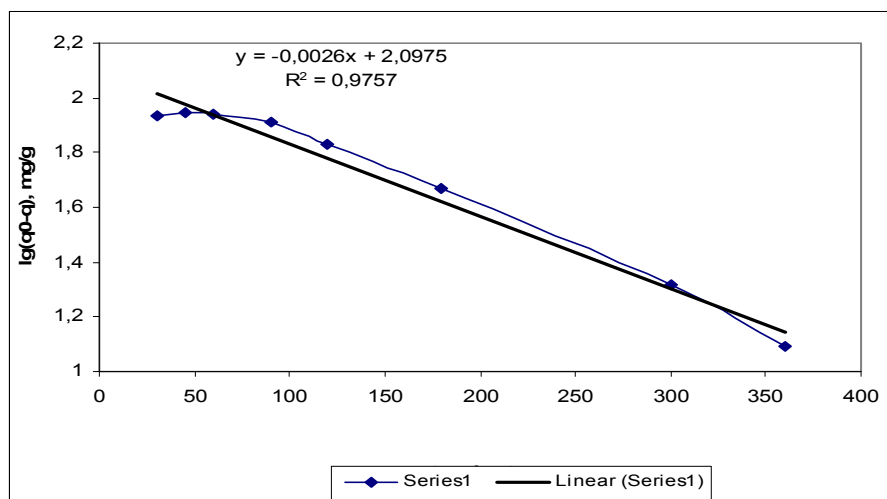


Figura 6-25. Modelul cinetic de ordinal 1 (Lagergren) la sorbtia Fe(II) schimbător Purolite S930-Na, $c=200\text{mgFe(II)/L}$, $T=295^{\circ}\text{K}$

6.1.3.2. Modelul de ordin pseudo 2 (Ho) exprimat prin Ecuția 4-12:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_0^2 \cdot k_2} + \frac{1}{q_0} t$$

Unde: k_2 este constanta de viteză de ordin 2 (g/mg.min) a sorbtiei

$q_0^2 \cdot k_2 = h$ reprezinta viteza inițială de sorbtie (mg/g.min)

Constantele s-au calculat din reprezentarea grafică $t/q = f(t)$ redată în **Figura 6-26** iar rezultatele se regăsesc de asemeni în **Tabelul 6-10**.

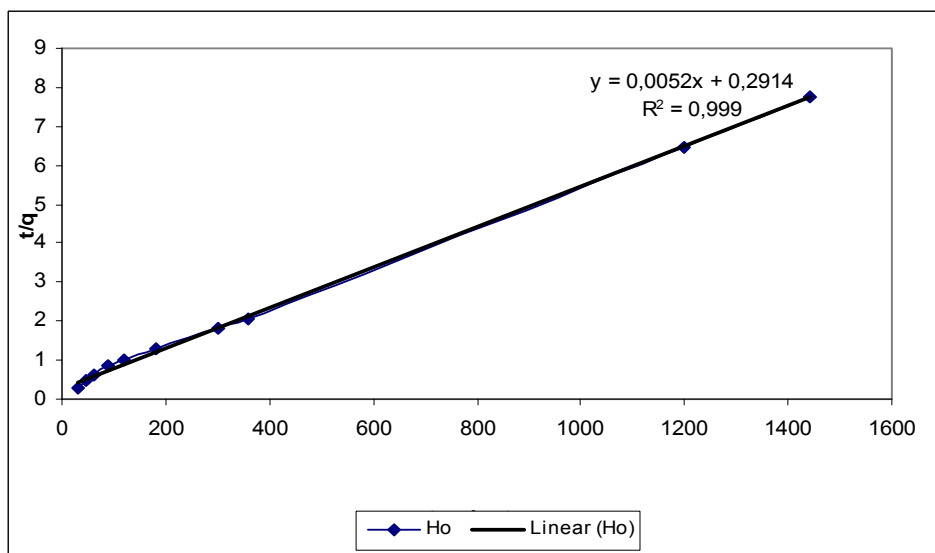


Figura 6-26: Modelul cinetic de ordinul 2 (H_o) pentru sorbția Fe(II) schimbător Purolite S930-Na, $c=200\text{mgFe/L}$, $T=295^\circ\text{K}$

Tabelul 6-10: Constantele cinetice la sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na

T ($^\circ\text{K}$)	Modelul de ordin pseudo 1			Modelul de ordin pseudo 2			
	k_1, min^{-1}	$q_0, \text{mg/g}$	R^2	$k_2, \text{g/mg min}$	$q_0, \text{mg/g}$	$h, \text{mg/g. min}$	R^2
$C_0 = 200 \text{ mg Fe(II)/L}$							
295	$5.98 \cdot 10^{-3}$	125.7	0.9757	$7.87 \cdot 10^{-6}$	192.3	3.43	0.9999

Comparînd valorile coeficienților de corelație putem spune că cinetica procesului decurge după modelul de ordin pseudo 2. Valoarea foarte mare a coeficientului de corelație (0,9999) indică faptul că acest model verifică foarte bine datele experimentale la sorbția Fe(II) pe schimbător purolite S930-Na. De asemeni și valoarea capacității de sorbție (q_0) pentru modelul de ordin pseudo 2 este mai apropiată de valoarea experimentală.

6.1.4. Concluzii

Din studiul echilibrului de sorbție a rezultat că rășina Purolite S930-Na este un bun sorbent pentru reținerea Fe(II) din soluția de CaCl_2 34%:

Constantele Freundlich (n) au valori mai mari decît 1 pe întreg intervalul de temperatură studiat, deci sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na este favorabilă.

Valorile coeficienților de corelație ne indică faptul că pe intervalul de concentrație (20-400 $\text{mgFe}^{2+}/\text{L}$) și temperatură (22°C - 40°C) studiate datele obținute verifică cel mai bine modelul Langmuir 1.

Valorile pentru constanta Langmuir (R_L) obținute ($0 < R_L < 1$) ne indică o izotermă favorabilă pentru întreg domeniul de temperatură studiat.

Valoarea energiei libere obținute prin interpretarea datelor la echilibru conform modelului Dubinin arată că procesul de sorbție decurge după un mecanism de schimb ionic.

Capacitățile de saturație obținute sînt comparabile cu cele regăsite în literatura de specialitate pentru Fe^{3+} pe alte tipuri de rășină și soluții apoase, capacitatea obținută pentru condiția de $\text{pH}=5$ avînd cea mai ridicată valoare, respectiv 238 mg/g.

Din studiul termodinamic a rezultat afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de fier(II) și natura endotermă a procesului de schimb.

Valorile negative obținute pentru energia liberă Gibbs indică spontaneitatea procesului și totodată afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de Fe(II) din soluție, pentru întregul interval de temperatură studiat (22°C - 40°C).

Valorile ΔS^0 pozitive obținute reflectă creșterea dezordinii sistemului odată cu schimbul ionic.

Valorile pozitive obținute pentru variația entalpiei de reacție (ΔH^0) confirmă natura endoterma a procesului de schimb. Procesul este favorizat de temperaturi ridicate (creșterea temperaturii favorizează constanta de viteză).

Cinetica procesului decurge după modelul de ordin pseudo 2. Conform acestui model determinanta de viteză poate fi sorbția chimică cu formarea de legături covalente sau electrostatice între sorbit și sorbent.

6.2. Modelarea matematică și optimizarea procesului de sorbție a Fe(II) din soluții de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930-Na

Optimizarea procesului constă în alegerea celei mai bune soluții în raport cu un criteriu definit inițial, dintr-o mulțime de soluții posibile. (Lucaci și Aghachi, 2002).

În procesele de schimb ionic modelarea și optimizarea se aplică de regulă pentru stabilirea unor parametri optimi de funcționare a coloanelor de schimb: pH-ul și concentrația soluțiilor de lucru, dimensiunile coloanei, înălțimea stratului de rășină (Curievici, 1980).

Etapele rezolvării unei probleme de optimizare sînt redată în **Figura 6-27**:

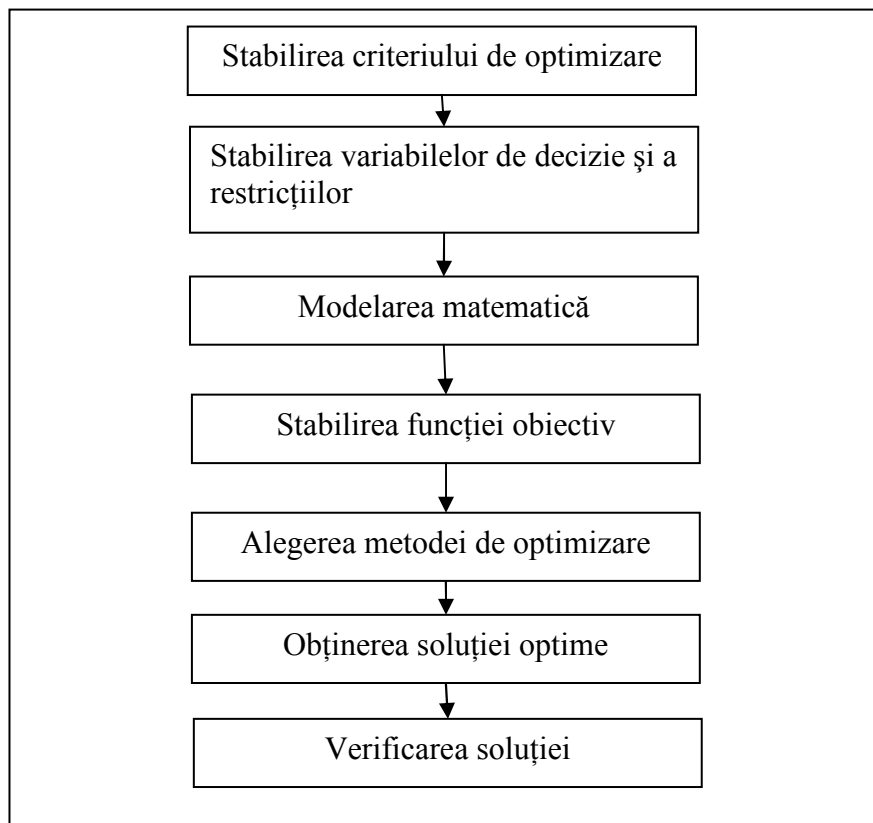


Figura 6-27: Etapele optimizării

6.2.1. Stabilirea criteriului de optimizare

Pentru un proces de schimb ionic, criteriile de optimizare utilizate pot fi: capacitatea utilă de schimb, gradul de recuperare al ionului de interes, volumul soluției epurate cu atingerea unor condiții de calitate impuse de standarde, prețul de cost.

Pentru optimizarea procesului de îndepărtare a ionului Fe(II) din soluția de clorură de calciu 34% s-a ales drept criteriu de optimizare **gradul de reținere** a rășinii chelatice de tip Purolite S930 în forma ionică Na.

6.2.2. Stabilirea variabilelor de decizie

Alegerea variabilelor de decizie servește pentru obținerea funcției obiectiv. Variabilele de decizie într-un proces de schimb ionic pot fi: pH-ul, temperatura și concentrația soluției de epurat, cantitatea de rășină, concentrația soluției de regenerare a rășinii.

Natura rășini schimbătoare, ionii din soluție, precum și soluția de regenerare impun restricții în optimizarea procesului de schimb. Rășina schimbătoare impune restricții privind domeniul de pH, temperatura de operare, natura soluției supusă schimbului ionic.

Natura ionilor din soluție impune restricții în ceea ce privește pH-ul și concentrația acestora pentru prevenirea proceselor de precipitare.

Recuperarea ionului metalic poate impune restricții în ceea ce privește natura, concentrația și debitul soluției de regenerare.

Pentru optimizarea criteriului **gradul de reținere** a rășinii chelatice de tip Purolite S930 în forma ionică Na pentru sorbția ionilor Fe(II), au fost alese următoarele variabile de decizie (numite și grade de libertate):

- z_1 – pH-ul
- z_2 – concentrația inițială a ionilor Fe (II) - exprimată în mg Fe (II)/L
- z_3 – doza de rășină utilizată în experimente-în grame

6.2.3. Modelarea matematică a procesului de îndepărtare a ionilor de Fe(II) din soluții de clorură de calciu 34% prin schimb ionic

Prin prelucrarea statistică a datelor experimentale se obțin modele empirice valabile pentru condițiile stabilite pe domeniul studiat.

Elaborarea modelului matematic este un proces de analiză de regresie ce se desfășoară în mai multe etape care constau în: obținerea datelor experimentale, prelucrarea statistică a datelor experimentale și interpretarea rezultatelor (Macoveanu et al., 1991).

Etapele procesului de elaborare a modelului matematic sînt:

- ✓ programarea experiențelor
- ✓ obținerea datelor experimentale
- ✓ testarea datelor experimentale
- ✓ stabilirea formei modelului
- ✓ calculul coeficienților modelului
- ✓ testarea semnificației modelului
- ✓ testarea adecvanței modelului
- ✓ obținerea modelului matematic

6.2.3.1. Programarea experiențelor

Pentru modelarea unui proces de schimb ionic poate fi folosită programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 (Macoveanu et al., 1991; Balan et al., 2009). Pentru un număr de trei variabile independente ($k = 3$) programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 (2^3) este reprezentată schematic în **Figura 6-28** (Bălan et al., 2009). Programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 poate conține cîte o observație în fiecare punct. Vom avea astfel $n_f = 2^k$ puncte conform matricei factoriale de bază (în care fiecare variabilă este variată cu nivelul ± 1 iar celelalte sunt menținute la nivelul de bază 0), $2k$ puncte axiale în care fiecare

variabilă este variată cu nivelul $\pm\alpha$ iar celelalte sunt menținute la nivelul de bază 0 și n_c experimente la nivelul de bază. Acest model este cunoscut ca modelul Khuri and Cornell dacă este respectată Ecuația 6.2 (Bradley, 2007):

$$(n_f + 2\alpha^2)^2 = n_f \cdot n \quad (6.2)$$

în care n reprezintă numărul total de experiențe calculat conform **Ecuației 6.3**:

$$n = n_f + 2k + n_c \quad (6.3)$$

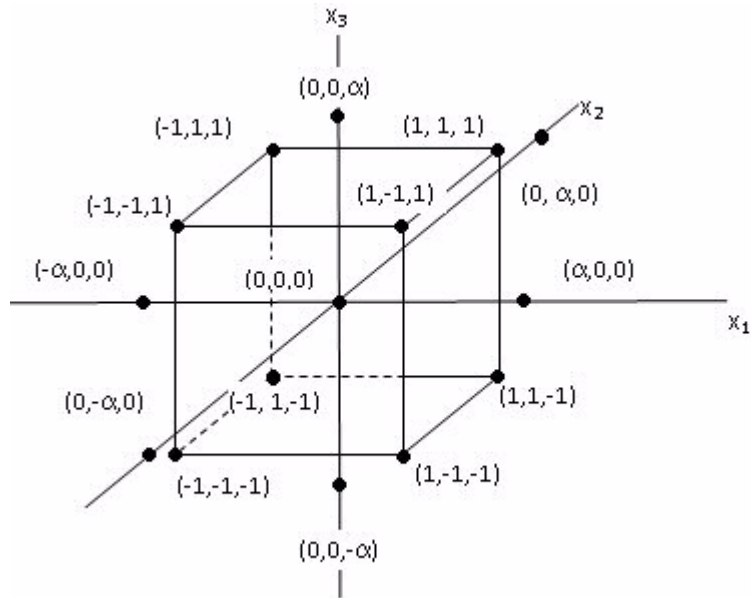


Figura 6-28: Programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 pentru 3 variabile independente

Pentru calcularea nivelului α se folosește Ecuația 6.4:

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{n_f \cdot n} - n_f}{2} \right)^{1/2} \quad (6.4)$$

Domeniul experimental și nivelele variabilelor independente (x_1 , x_2 , x_3) pentru modelarea procesului de reținere a ionilor Fe(II) pe rășina chelatică Purolite S930 forma ionică Na^+ , sînt prezentate în **Tabelul 6-11**.

Tabelul 6-11: Domeniul experimental și nivelele variabilelor independente

Variabila independentă	Codul	Nivelul variabilelor					Domeniul $\Delta = 2\alpha$
		-	-1	0	+1	+ α	
pH	z_1	2,8	3,0	4,0	5,0	5,2	2,4
C_0 , mg Fe (II)/L	z_2	12,4	50,0	225,0	400,0	437,6	425,3
Doza de rășină, g/L	z_3	0,39	0,50	1,00	1,50	1,61	1,2

Pentru un număr de 3 variabile independente (z_1 , z_2 , z_3) și $n_c = 2$ puncte la nivelul de bază 0 matricea factorială de bază pentru variabilele independente codificate (x_1 , x_2 , x_3) este

reprezentată în **Tabelul 6-12**. În acest tabel sînt prezentate și valorile criteriului de optimizare obținute în urma efectuării experimentelor programate prin planul experimental.

Tabelul 6-12: Programul experimental factorial de bază pentru 3 variabile independente

Nr. Experiment	pH		C ₀ , mg Fe/L		Doza de rășină a, g/l		Grad de reținere, % Valori experimentale
	Cod (x ₁)	Valoare (z ₁)	Cod (x ₂)	Valoare (z ₂)	Cod (x ₃)	Valoare (z ₃)	
1	+1	5	+1	400	+1	1,5	92,90
2	-1	3	+1	400	+1	1,5	40,00
3	+1	5	-1	50	+1	1,5	90,72
4	-1	3	-1	50	+1	1,5	80,14
5	+1	5	+1	400	-1	0,5	95,35
6	-1	3	+1	400	-1	0,5	49,50
7	+1	5	-1	50	-1	0,5	89,36
8	-1	3	-1	50	-1	0,5	89,90
9	+1,215	5,22	0	225	0	1	93,36
10	-1,215	2,79	0	225	0	1	35,80
11	0	4	+1,215	437,625	0	1	67,78
12	0	4	-1,215	12,375	0	1	77,05
13	0	4	0	225	+1,215	1,6075	72,33
14	0	4	0	225	-1,215	0,3925	60,31
15	0	4	0	225	0	1	60,70
16	0	4	0	225	0	1	62,56

Variabilele independente au fost codificate conform Ecuației 6.5(Bulai et al., 2009):

$$x_i = \frac{z_i - z_{i0}}{\Delta z} \quad (6.5)$$

unde x_i – reprezintă variabila codificată, z_i este valoarea variabilei necodificate corespunzătoare nivelului +1, z_{i0} reprezintă valoarea variabilei necodificate corespunzătoare nivelului de bază iar Δz valoarea nivelului +1.

6.2.3.2. Alegerea formei modelului

Programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 permite folosirea unui polinom de ordin 2 (Ecuația 6.6) pentru explicarea comportării sistemului studiat (Macoveanu et al.; 1991).

$$\hat{Y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (6.6)$$

în care $\hat{Y}$ reprezintă valoarea răspunsului pentru fiecare experiment, β_0 reprezintă termenul de intersecție, β_i reprezintă termenii liniari, β_{ii} reprezintă termenii pătratici și β_{ij} termenii de interacțiune a variabilelor x_1, x_2, x_3 .

6.2.3.3. Calculul coeficienților modelului

Coeficienții de regresie ai modelului empiric se calculează folosind Ecuația 6-7 (Ahnazarova and Kafarov, 1978; Claassen and Sandenbergh, 2006):

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (6.7)$$

în care b este matricea coeficienților de regresie, X este matricea variabilelor codificate, X^T transpusa matricii X, Y reprezintă matricea valorilor răspunsurilor.

Calculul coeficientului β_0

Pentru calculul coeficientului β_0 , se folosesc Ecuațiile 6.8, și 6.9, (Macoveanu et al.; 1991),

$$\beta_0 = \beta'_0 - \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \left(\frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2}{N} \right) \quad (6.8)$$

$$\beta'_0 = \frac{\sum_{u=1}^N x_{0_u} y_u}{\sum_{u=1}^N x_{0_u}^2} \quad (6.9)$$

Calculul coeficienților pentru efecte simple (i):

$$\beta_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u} y_u}{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2} \quad (6.10)$$

Calculul coeficienților pentru efectele pătratice (ii):

$$\beta_{ii} = \frac{\sum_{u=1}^N x'_{i_u} y_u}{\sum_{u=1}^N (x'_{i_u})^2} \quad (6.11)$$

$$x'_i = x_i^2 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2}{N} = x_i^2 - \bar{x}_i^2 \quad (6.12)$$

Calculul coeficienților pentru efectele de interacțiune (ij):

$$\beta_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u} x_{j_u} y_u}{\sum_{u=1}^N (x_{i_u} x_{j_u})} \quad (6.13)$$

În care $N = 16$ numărul total de experimente.

Valorile coeficienților polinomului calculați cu Ecuațiile 6.7 – 6.13, sînt prezentate în tabelul 4.13.

Tabelul 6-13: Valorile coeficienților polinomului

Funcția de răspuns	Valorile coeficienților polinomului									
	0	1	2	3	12	13	23	11	22	33
Q	59,69	16,32	-7,64	-0,52	11,09	2,27	-0,44	4,33	9,63	5,50

Modelul matematic va fi (Ecuția 6.14):

$$Y=59,69+16,32x_1-7,64x_2-0,52x_3+11,09x_1x_2+2,27x_1x_3-0,44x_2x_3+4,33x_1^2+9,63x_2^2-5,50x_3^2 \quad (6.14)$$

6.2.3.4. Testarea semnificației modelului

Semnificația coeficienților modelului de regresie se testează prin compararea valorii absolute a coeficienților $|\beta_i|$ cu intervalul de încredere calculat cu Ecuția 6.15 (testul Student).

$$\Delta\beta_i = t_{0,05;N} * S_\beta \quad (6.15)$$

În care $t_{0,05;N} = 2,12$ reprezintă valorile tabelate ale distribuției Student. S_β - dispersia coeficienților calculată cu Ecuția 6.16:

$$S_\beta = \frac{S_0}{\sqrt{N}} \quad (6.16)$$

În care S_0 – dispersia reproductibilității datelor experimentale, N – numărul total de puncte experimentale.

Coeficienții au efecte semnificative dacă se respectă Ecuția 6.17

$$|\beta_i| \geq |\Delta\beta_i| \quad (6.17)$$

Tabelul 6-14: Testarea semnificației modelului

Funcția de răspuns	Valorile testului Student									
	0	1	2	3	12	13	23	11	22	33
coeficient	59,69	16,32	-7,64	-0,52	11,09	2,27	-0,44	4,33	9,63	5,50
	3,02	0,85	0,85	0,85	0,99	0,99	0,99	1,34	1,34	1,34
	>	>	>	<	>	>	<	>	>	>

În urma calculării testului Student modelul matematic pentru capacitatea utilă a rășinii devine:

$$Y=59,69+16,32x_1-7,64x_2+11,09x_1x_2+2,27x_1x_3+4,33x_1^2+9,63x_2^2-5,50x_3^2 \quad (6.18)$$

Conform testului Student, efectele coeficienților x_3 și x_2x_3 sunt nesemnificative și au fost excluse din modelul obținut în urma regresiei datelor experimentale,

Compararea valorilor pentru gradul de reținere a rășinii, obținută experimental, cu cele calculate cu ajutorul modelului de regresie (Ecuția 6.18) este redată în **Figura 6-29**.

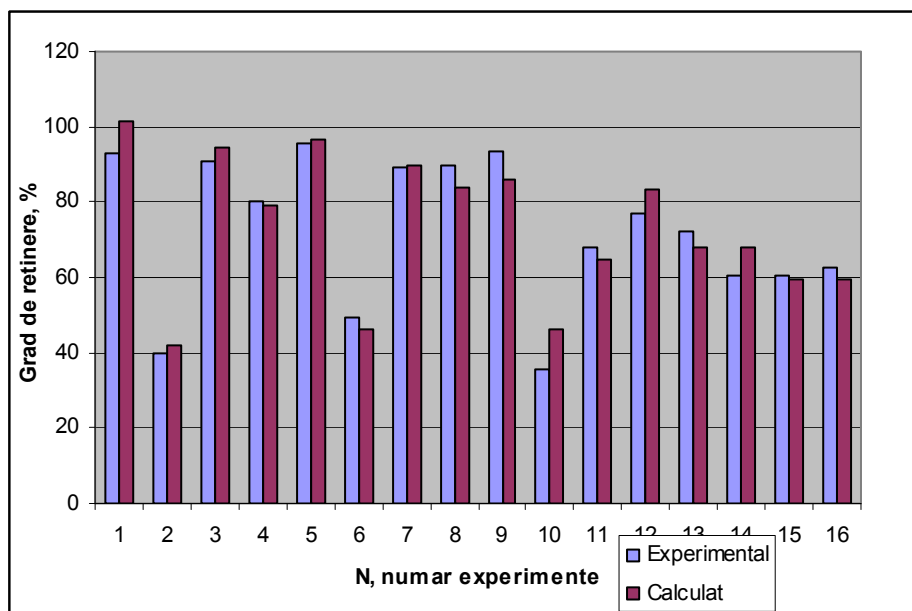


Figura 6-29-a: Compararea valorilor gradului de sorbție a rășinii obținută experimental cu cea calculată cu ajutorul modelului de regresie

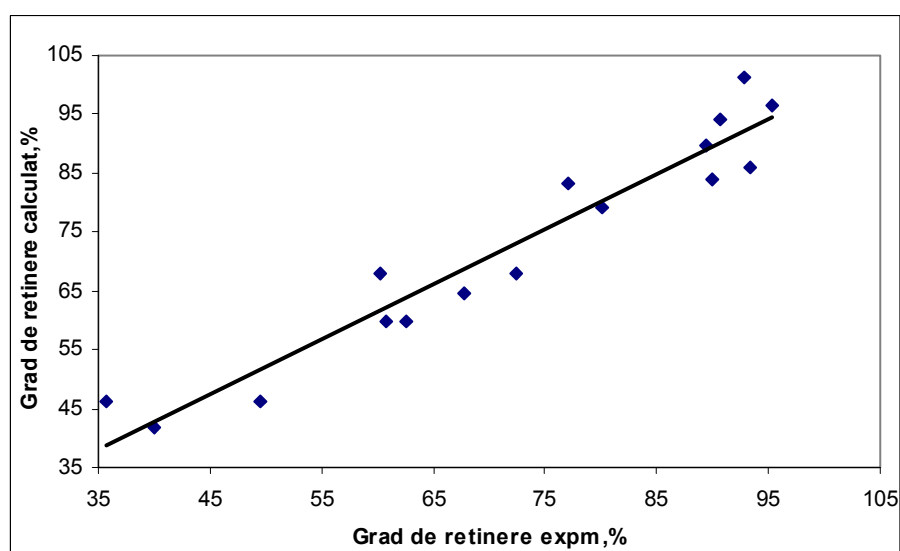


Figura 6-29-b: Compararea valorilor gradului de sorbție a rășinii obținută experimental cu cea calculată cu ajutorul modelului de regresie

Reprezentarea grafică a modelului de regresie rezultat în urma testării semnificației coeficienților este denumită suprafața de răspuns și este folosită pentru descrierea efectelor individuale și cumulative ale variabilelor alese.

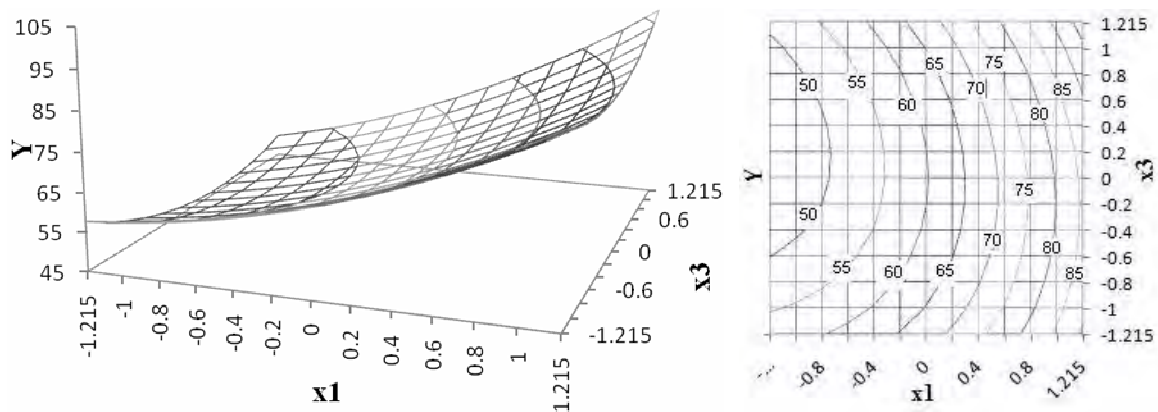


Figura 6-30: Graficul suprafeței de răspuns și curbele de nivel pentru efectul variabilei x_1 (pH-ul inițial al soluției) și x_3 (doza de rășină)

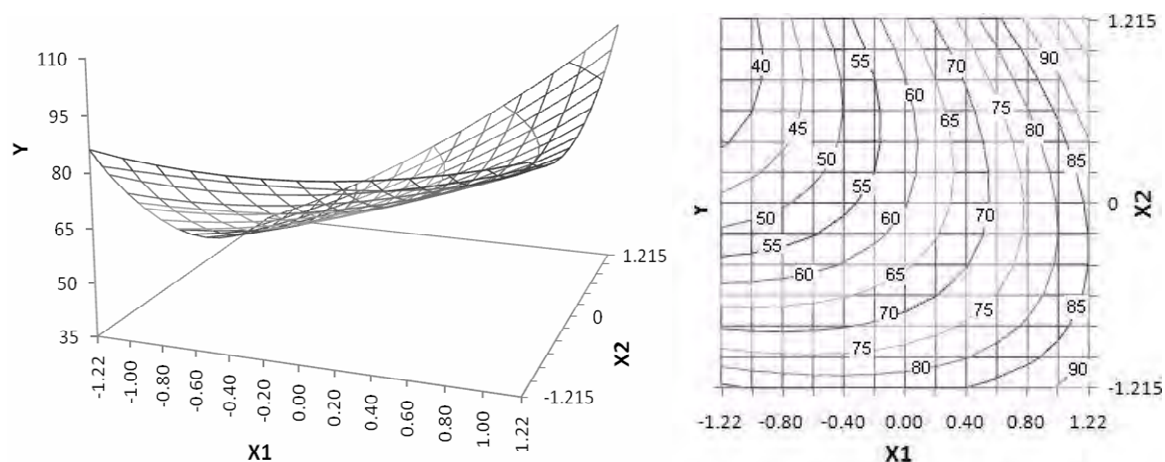


Figura 6-31: Graficul suprafeței de răspuns și curbele de nivel pentru efectul variabilei x_1 (pH-ul inițial al soluției) și x_2 (C_0 – concentrația inițială a soluției)

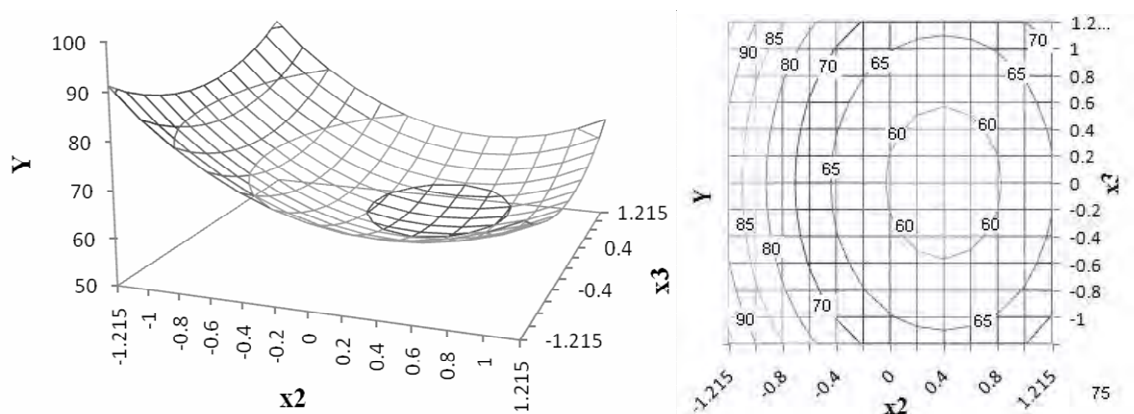


Figura 6-32: Graficul suprafeței de răspuns și curbele de nivel pentru efectul variabilei x_2 (C_0 – concentrația inițială a soluției) și x_3 (doza de rășină)

Suprafețele de răspuns și curbele de contur prezentate în **Figura 6-29, 6-30, 6-31 și 6-32** indică creșterea gradului de reținere a ionilor de fier(II) cu creșterea variabilei x_1 (pH). Pe de altă parte, creșterea variabilei x_2 (concentrația inițială a ionilor de fier) are un efect negativ asupra

răspunsului conducînd la grade de reținere mai mici. Pe domeniul studiat (0,5 – 1,5 g/L) variabila x_3 are o influență slabă asupra gradului de reținere a ionilor Fe(II).

6.2.3.5. Testarea adecvanței modelului

Testarea adecvanței modelului se realizează pentru determinarea posibilității de utilizare a modelului obținut pentru optimizarea (maximizarea) **Gradului de reținere a rășinii**. Testarea adecvanței modelului se realizează folosind testul Fischer (Macoveanu și alții, 1991; Lucaci și Aghachi, 2002). Testul Fischer constă în raportarea dispersiei datelor față de modelul de regresie (dispersia adecvanțelor, s_{conc}^2) la dispersia datelor experimentale față de medie (dispersia reproductibilității datelor, s_0^2)

Valoarea testului Fischer se calculează cu Ecuația 6.19.

$$F_c = \frac{S_{conc}^2}{S_0^2} \quad (6.19)$$

În care s_0^2 – reprezintă dispersia reproductibilității rezultatelor la nivelul de bază $x_1 = 0$, $x_2 = 0$ și $x_3 = 0$, iar s_{conc}^2 – reprezintă dispersia provocată de modelul calculat, calculate cu Ecuațiile 6.20 și 6.21:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (y_u - \bar{y})^2}{n-1} \quad (6.20)$$

$$S_{conc}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N \left(y_u - \bar{y}_{u_{exp}} \right)^2}{N - k'} \quad (6.21)$$

în care, k' – numărul coeficienților din ecuația de regresie.

Rezultatele testării adecvanței modelului sînt prezentate în **Tabelul 6-15**:

Tabelul 6-15: Testarea adecvanței modelului

s_0^2	s_{conc}^2	Nivel de încredere	gradele de libertate		Valoarea testului Fischer	
			f_1	f_2	F_C	$F_T(7,1)$
1,73	60,60	0,05	7	1	35,12	236,5

Testul Fischer a fost efectuat pentru un nivel de încredere de 0,05 (95%) și gradele de libertate $f_1 = 7$ și $f_2 = 1$, Valoarea testului Fischer calculată ($F_C = 35,12$) a fost comparată cu valoarea testului Fischer tabelată ($F_T(f_1, f_2) = 236,5$), Deoarece $F_C < F_T$, modelul matematic obținut este adecvat procesului de optimizare.

6.2.4. Optimizarea procesului

Ecuția de regresie rezultată a fost considerată funcția obiectiv ce trebuie maximizată ținând cont de următoarele restricții:

$$\max \{ \text{Grad de retenere } (x_1, x_2, x_3) \} \quad (6.22)$$

$$-\alpha \leq x_i \leq +\alpha, \quad i = 1 \dots 3; \quad \alpha = 1,215 \quad (6.23)$$

Soluția optimă a fost stabilită utilizând metoda gradientului (Curievici, 1980), Conform acestei metode căutarea punctului de optim a fost efectuată utilizând Ecuția 6,24:

$$x_i^{(k+1)} = x_i^{(k)} + m_i^{(k)} \cdot s_i^{(k)} \quad (6.24)$$

În care $m_i^{(k)}$ reprezintă direcția pasului, $s_i^{(k)}$ – reprezintă lungimea pasului de căutare iar k reprezintă numărul pasului de căutare. Direcția pasului de căutare a fost calculat utilizând Ecuția 6,25:

$$m_i^{(k)} = \frac{\left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial x_i} \right)_{\bar{x}=\bar{x}^{(k)}}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial x_i} \right)_{\bar{x}=\bar{x}^{(k)}}^2}} \quad (6.25)$$

Rezultatele obținute în urma aplicării metodei gradientului sînt prezentate în **Tabelul 6**. Căutarea optimului începe în punctul de bază $x^{(k=1)} = \{0; 0; 0\}^T$. Direcția pasului calculată pentru acest punct este $m^{(k=1)} = \{0,9057; -0,4238; 0,000\}^T$. Folosind lungimea pasului $s^{(k=1)} = \{0,5; 0,5; 0,5\}^T$ s-a determinat noul punct de optim local $x^{(k=2)} = \{0,4529; -0,2119; 0,000\}^T$. Pornind de la noul punct $x^{(k=2)}$ s-a făcut o nouă căutare pentru găsirea punctului de optim. Căutările au continuat prin ajustarea lungimii pasului de căutare astfel încât să se evite depășirea domeniului valid pînă în momentul în care eroare de calculare a funcției obiectiv a fost mai mică decît eroarea propusă $e = 1 \times 10^{-4}$. Conform datelor prezentate în **Tabelul 6-16** punctul de optim al funcției obiectiv a fost găsit după 15 pași.

Tabelul 6-16: Căutarea optimului prin metoda gradientului

k	pH			C ₀ , mg Fe(II)/l			Doza de rășină, g/l			R, mg/g
	x_1	m_1	s	x_2	m_2	s	x_3	m_3	s	
1	0,0000	0,9057	0,5000	0,0000	-0,4238	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	59,693
2	0,4529	0,9352	0,3000	-0,2119	-0,3501	0,6000	0,0000	0,0538	0,2000	69,564
3	0,7334	0,9169	0,2000	-0,4220	-0,3885	0,3000	0,0108	0,0908	0,1000	77,234
4	0,9168	0,9133	0,0950	-0,5385	-0,3909	0,3000	0,0198	0,1147	0,1000	82,435
5	1,0036	0,8820	0,0900	-0,6558	-0,4529	0,4000	0,0313	0,1300	0,1000	85,611
6	1,0830	0,8062	0,0500	-0,8370	-0,5738	0,3000	0,0443	0,1440	0,0010	89,463
7	1,1233	0,7075	0,0300	-1,0091	-0,6919	0,1750	0,0445	0,1439	0,0010	92,604
8	1,1445	0,6299	0,0050	-1,1302	-0,7637	0,0100	0,0446	0,1412	0,0010	94,787
9	1,1476	0,6259	0,0050	-1,1378	-0,7670	0,0075	0,0447	0,1413	0,0010	94,970
10	1,1508	0,6232	0,0050	-1,1436	-0,7692	0,0005	0,0449	0,1414	0,0010	95,126
11	1,1539	0,6244	0,0050	-1,1440	-0,7681	0,0005	0,0450	0,1419	0,0010	95,204

12	1,1570	0,6256	0,0010	-1,1444	-0,7671	0,0005	0,0452	0,1423	0,0010	95,282
13	1,1576	0,6256	0,0010	-1,1447	-0,7671	0,0005	0,0453	0,1424	0,0001	95,301
14	1,1583	0,6256	0,0001	-1,1451	-0,7670	0,0001	0,0453	0,1425	0,0001	95,321
15	1,1583			-1,1452			0,0453			95,324

Punctul de optim obținut a fost verificat experimental prin realizarea unui experiment cu următoarele condiții experimentale: z_1 (pH) = 5,16, z_2 (C_0) = 24,6 mg Cu(II)/l și z_3 (a) = 1,02 g rășină/l.

Rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul 6-17** de mai jos.

Tabelul 6-17: Condițiile optime ale procesului de sorbție a Fe(II) pe rășina chelatică Purolite S930 – Na (optimul experimental versus optimul calculat)

pH		C_0		a		Grad de reținere, % experimental	Grad de reținere, %, model
x_1	z_1	x_2	z_2 (mg/L)	x_3	z_3 (g/L)		
1.1583	5,16	-1.1452	24,6	0.0453	1,02	96,2	95,324

Punctul de optim se găsește în domeniul admis iar valoarea funcției obiectiv calculată cu modelul matematic a fost verificată experimental cu o eroare de 0.9%.

6.2.5. Concluzii la studiile efectuate în regim static

Studiul privind *influența factorilor experimentali* asupra sorbției au arătat că rășina Purolite S930 este un sorbent potrivit pentru reținerea fierului din soluții de CaCl_2 34%.

Capacitatea de sorbție a acestei rășini este considerabil influențată de pH-ul soluției supusă purificării, concentrația soluției inițiale, temperatura de lucru, timpul de contact, doza și forma ionică rășinii (H^+ sau Na^+).

pH-ul optim pentru reținerea fierului pe rășina Purolite S930-Na din soluții de CaCl_2 34% este pH=5. La acest pH, pentru domeniul de concentrație inițială a fierului cuprinsă între 20-100 mgFe(II)/L procesul are loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic iar procentul de reținere este peste 99% ; pentru domeniul concentrațiilor mari (200-400 mgFe(II)/L) procesul are loc prin schimb ionic și precipitare, procentul de reținere fiind ceva mai mic (sub 90%).

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea dozei de rășină, doza optimă de rășină fiind de 1g/L soluție.

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea timpului de contact dintre rășină și soluție, echilibrul considerindu-se a fi atins după 24 ore.

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea temperaturii.

Studiind comportamentul rășinii formă ionică acidă (S930-H) și sodiu (S930-Na) s-a ajuns la concluzia că gradul de reținere este mai mare pentru forma Na.

Din studiul echilibrului de sorbție a rezultat că rășina Purolite S930-Na este un bun sorbent pentru reținerea Fe(II) din soluția de CaCl₂ 34%:

Constantele Freundlich (n) au valori mai mari decât 1 pe întreg intervalul de temperatură studiat, deci sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na este favorabilă.

Valorile coeficienților de corelație ne indică faptul că pe intervalul de concentrație (20-400 mgFe²⁺/L) și temperatură (22 °C -40 °C) studiate datele obținute verifică cel mai bine modelul Langmuir 1.

Valorile pentru constanta Langmuir (R_L) obținute ($0 < R_L < 1$) ne indică o izotermă favorabilă pentru întreg domeniul de temperatură studiat.

Valoarea energiei libere obținute prin interpretarea datelor la echilibru conform modelului Dubinin arată că procesul de sorbție decurge după un mecanism de schimb ionic.

Capacitățile de saturație obținute sînt comparabile cu cele regăsite în literatura de specialitate pentru Fe³⁺ pe alte tipuri de rășină și soluții apoase, capacitatea obținută pentru condiția de pH=5 avînd cea mai ridicată valoare, respectiv 238 mg/g.

Din studiul termodinamic a rezultat afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de fier(II) și natura endotermă a procesului de schimb.

Valorile negative obținute pentru energia liberă Gibbs indică spontaneitatea procesului și totodată afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de Fe(II) din soluție, pentru întregul interval de temperatură studiat (22 °C -40 °C). Descreșterea variației energiei libere Gibbs cu temperatura ne indică faptul că sorbția este favorizată de temperaturi ridicate.

Valorile ΔS^0 pozitive obținute reflectă creșterea dezordinii sistemului odată cu schimbul ionic.

Valorile pozitive obținute pentru variația entalpiei de reacție (ΔH^0) confirmă natura endotermă a procesului de schimb. Procesul este favorizat de temperaturi ridicate (creșterea temperaturii favorizează constanta de viteză).

Cinetica procesului decurge după modelul de ordin pseudo 2. Conform acestui model determinanta de viteză poate fi sorbția chimică cu formarea de legături covalente sau electrostatice între sorbit și sorbent.

În urma **studiului de optimizare** a rezultat că pentru un grad de reținere maximă a Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34% de aproximativ 95% condițiile optime de operare sînt: pH=5,16; C₀=24,6 mgFe(II)/L; doza de rășină=1 g/L.

6.3. Studii în regim dinamic ale proceselor de echilibru la îndepărtarea ionilor de Fe(II) din soluții sintetice de CaCl₂ 34% pe rășină Purolite S930

Pentru stabilirea condițiilor experimentale în regim dinamic s-a ținut cont de rezultatele obținute cu ocazia studiilor în regim static. S-a lucrat pe instalația descrisă la punctul 5.2.5 Figura 5.2, pe coloană de laborator din sticlă folosind 4 grame de rășină Purolite S930 formă Na și debit de alimentare al coloanei de 2ml/minut, la pH 5. Deoarece pe parcursul experimentului au apărut fenomene vizibile de precipitare ale ionului fier(III) și de reținere a acestuia în stratul de rășină coloana funcționând ca un filtru pentru acesta și ca un schimbător pentru fierul(II), s-a variat pH-ul soluției spre valori mai mici, respectiv la pH 4. Apariția acestor precipitate se explică prin formarea Fe(III) cu ocazia oxidării (datorate oxigenului dizolvat) în soluția din vasul de alimentare al coloanei și precipitarea fierului la creșterea alcalinității sistemului de lucru cu ocazia schimbului ionic și atingerea pH-ului de precipitare pentru fier.

Păstrînd aceleași condiții de exploatare a coloanei, la această valoare a pH-ului s-au observat aceleași fenomene de precipitare ale ionului Fe(III) și colmatare a coloanei prin reținerea precipitatului în stratul de schimbător, cu observația că aceste fenomene au apărut după un timp mai îndelungat., lucru datorat scăderii vitezei de precipitare a ionului Fe(III) cu creșterea acidității soluției.

Ținînd cont că în determinările în regim static rășina în formă H⁺ a reținut ionii de Fe(II) dar gradele de reținere au fost mai mici, s-au făcut încercări și pe rășina forma H⁺ la pH 5, pH 4, pH 2,5. Din cauza creșterii acidității sistemului cu ocazia schimbului ionic, în timp apare fenomenul de precipitare a sulfaților și blocarea coloanei cu atît mai repede cu cît pH-ul soluției cu care se lucrează este mai acid. S-a procedat astfel: soluția de alimentare de concentrație 200mgFe(II)/L adusă la pH acid(1,5-2) pentru precipitarea sulfaților, s-a filtrat și s-a ajustat apoi cu acid clorhidric la un pH de lucru de 2,3 (ținînd cont de considerentele de mai jos). Coloana a funcționat dar rezultatele au fost nesatisfăcătoare: într-un timp relativ scurt (mai puțin de 10 minute) rezultă un eluat clorură de calciu cu concentrație ridicată în fier și anume, 66,77gFe(II)/L.

Deoarece așa cum s-a arătat la paragraful 4.2. Tabelul 4-2 într-o soluție de concentrație 200mgFe(II)/L , Fe(II) precipită la un pH≈7,7 iar Fe(III) (provenit din oxidarea Fe(II) în prezența oxigenului dizolvat) precipită la un pH≈2,5 iar rășina devine inactivă la un pH<1, se impune efectuarea experiențelor într-un interval de pH cuprins în domeniul (2-2,5). Ținînd cont și de faptul că la valori ale pH-ului sub 2 scăderea capacității rășinii este mult mai accentuată experiențele s-au efectuat pe rășină Purolite S930-formă Na la pH 2,3 al soluției, ajustat cu acid

clorhidric. Pentru evitarea fenomenelor de colmatare a coloanei cu sulfatii din soluție s-a procedat la filtrarea acesteia așa cum s-a specificat la paragraful 5.2.4.

În studiile efectuate s-a urmărit în regim dinamic, influența unor parametri asupra capacității utile de schimb și anume: influența debitului, a concentrației și a dozei de rășină. Domeniul de variație al debitului a fost între 0,5 și 2 mL/minut, intervalul de concentrație studiat a fost între 100-200 mg Fe(II)/L, iar doza de rășină folosită a fost de 4 g și 2 g. În toate determinările s-a lucrat la 22°C.

6.3.1. Influența debitului de alimentare asupra capacității de schimb

În vederea determinării capacității utile în regim dinamic a rășinii schimbătoare Purolite S930 pentru ionii Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34% s-au făcut experimente utilizând soluție de CaCl₂ 34% cu o concentrație a Fe(II) de 200 mg/L, doza de rășină de 4 grame (10,2 ml) variind debitul de alimentare al coloanei între 0,5-2 ml/minut; Condițiile experimentale sînt redată în **Tabelul 6-18:**

Tabelul 6-18: Condițiile experimentale la studiul influenței debitului de alimentare

Nr.	pH _i	T, °C	C ₀ , mg Fe(II)/L	Volum rășină, ml	Înălțimea stratului, cm	Timp, ore	Debit alimentare, ml/minut
1	2,3	22	200	10,2	13	0-60	0,5
2							1,0
3							2,0

Timpul de străpungere al coloanei și capacitățile utile a rășinii la străpungere (Q_s) sînt prezentate în **Tabelul 6-19**. Timpul de străpungere s-a determinat ca fiind timpul de funcționare al coloanei după care efluentul acesteia prezintă o concentrație a ionilor Fe(II) <10 mg/l (Conform STAS 2073-75- Clorură de calciu).

Timpul de epuizare al rășinii reprezintă timpul după care concentrația Fe(II) în eluat este egală cu concentrația acestuia în soluția inițială.

Din Tabelul 6-19 se poate observa scăderea volumului de soluție epurată și a timpului la străpungere cu creșterea debitului de alimentare al coloanei.

Tabelul 6-19-a: Capacitățile utile de schimb la străpungere ale rășinii Purolite S930 pentru sorbția ionilor Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34%

Nr.	Debit alimentare, ml/minut	Timp străpungere, minute	Volum soluție epurat, ml	Q _{utilă} de schimb la străpungere, mg/g
1	0,5	469	220,85	10,8
2	1,0	57	54	2,6
3	2,0	25	44	2,1

Tabelul 6-19-b: Capacitățile utile de schimb la epuizare ale rășinii Purolite S930 la sorbția ionilor Fe(II) din soluții de CaCl₂ 34%, regim dinamic

Nr.	Debit alimentare, ml/minut	Volum soluție trecut prin coloană, ml	Timp epuizare, ore	Qutilă de schimb la epuizare, mg/g
2	1,0	1957	32	179

Din reprezentarea grafică a dependenței capacității utile la străpungere funcție de debitul de alimentare **Figura 6-33**, se poate observa creșterea capacității la străpungere a rășinii Purolite S930-Na cu scăderea debitului de alimentare.

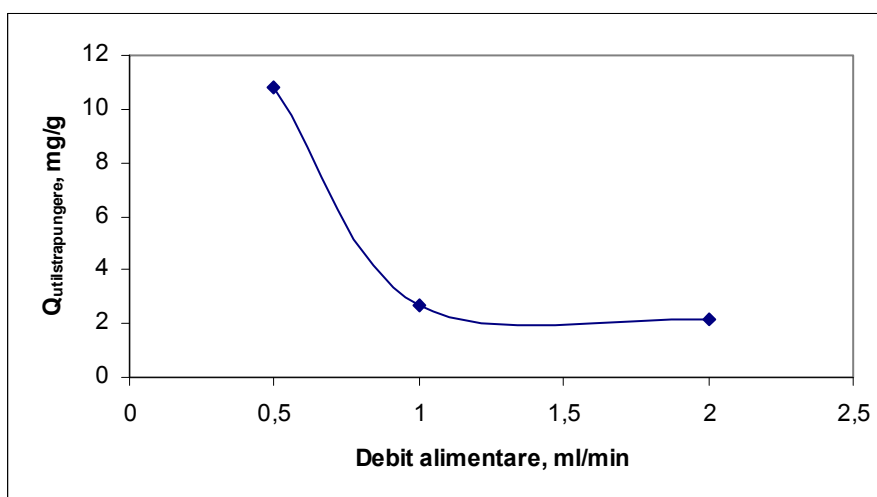


Figura 6-33: Variația capacității utile la străpungere cu debitul de alimentare al coloanei

În **Figura 6-34** este redată variația concentrației efluentului coloanei funcție de volumul de soluție trecut prin coloană iar în **Figura 6-35** este redată variația concentrației efluentului coloanei funcție de timpul de funcționare al acesteia.

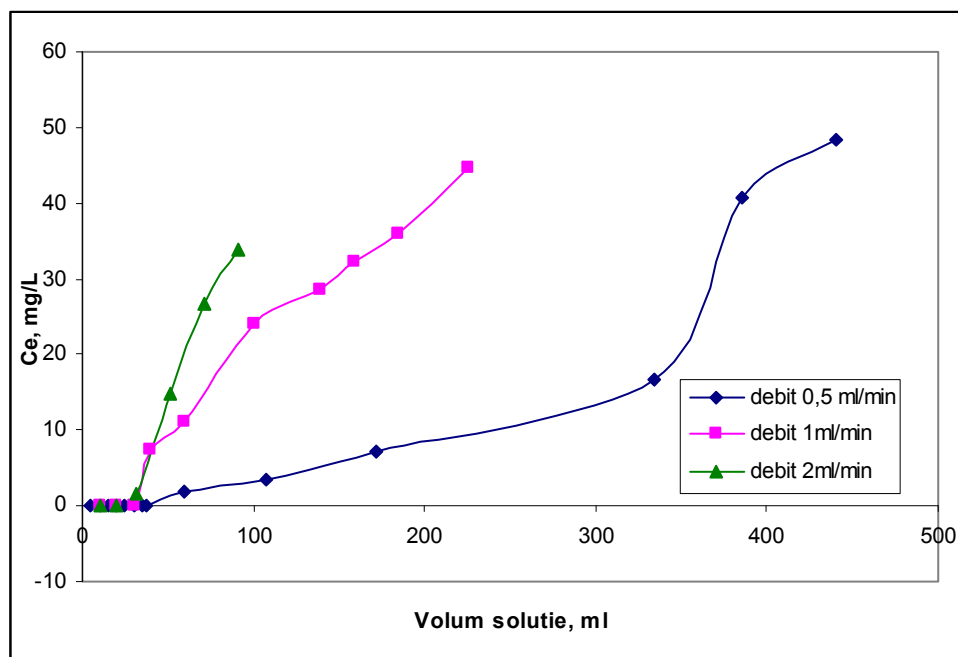


Figura 6-34: Variația concentrației efluentului coloanei funcție de volumul de soluție trecut prin coloană

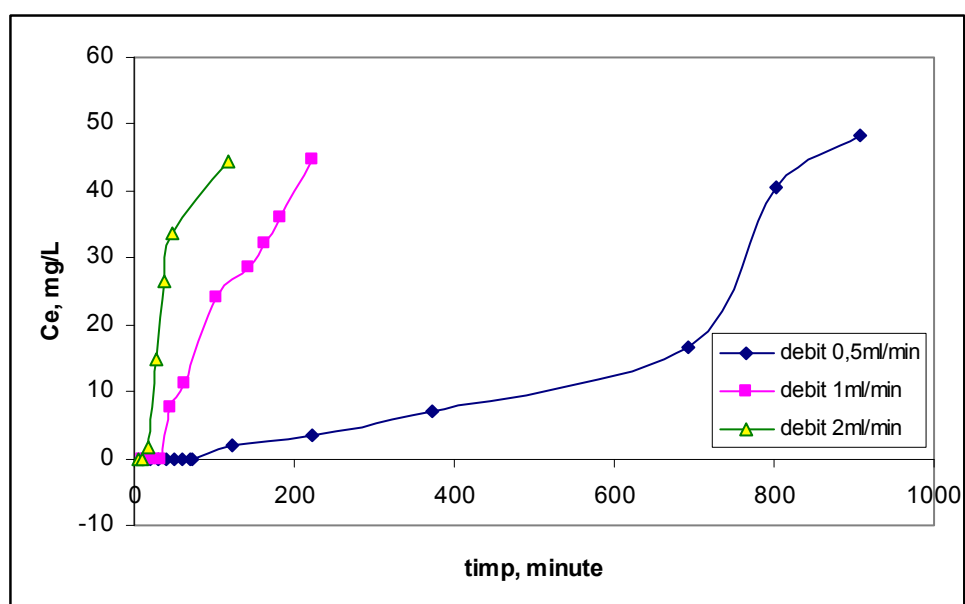


Figura 6-35: Variația concentrației efluentului coloanei în timp

6.3.2. Influența concentrației inițiale a soluției asupra capacității de schimb

Pentru studiul influenței concentrației soluției inițiale în procesul de sorbție a ionilor Fe(II) în regim dinamic pe rășină Purolite S930-Na, experimentele s-au făcut pe coloană utilizând o doză de 4g de rășină (10,2ml), debitul de alimentare al coloanei 2ml/minut și concentrație variabilă a Fe(II) în soluție așa cum este redat în **Tabelul 6-20**.

Tabelul 6-20: Condițiile experimentale la studiul inflenței concentrației inițiale a Fe(II) în soluția de CaCl₂ 34% de alimentare a coloanei

Ne exp.	pH _i	T, °C	Debit alimentare, ml/minut	Volum rășină, ml	Înălțimea stratului, cm	Timp, ore	C ₀ , mg Fe(II)/L
1	2,3	22	2	10,2	13	25-30	100
2							150
3							200

Timpii de străpungere ai coloanei și capacitățile utile a rășinii la străpungere (Q_s) sînt prezentate în **Tabelul 6-21**. Timpul de străpungere s-a determinat ca fiind timpul de funcționarea al coloanei după care efluentul acesteia prezintă o concentrație a ionilor Fe(II) <10 mg/l (Conform STAS 2073-75- Clorură de calciu tehnică).

Timpul de epuizare al rășinii reprezintă timpul după care concentrația Fe(II) în eluat este egală cu concentrația acestuia în soluția inițială.

Tabelul 6-21: Influența concentrației inițiale a Fe(II) în soluția de CaCl₂ 34% de alimentare a coloanei asupra capacității utile de schimb

Nr. exp.	C ₀ , mg Fe(II)/L	Timp străpungere, minute	Volum soluție epurat, ml	Qutilă de schimb la străpungere, mg/g
1	100	208	387	197
2	150	28	55	2,7
3	200	25	44	2,16

În **Tabelul 6-21** se observă scăderea capacității utile de schimb la străpungere a rășinii Purolite S930-Na cu creșterea concentrație soluției de alimentare al coloanei.

Pentru o doză de rășină de 4g (10,2ml) și un debit de alimentare al coloanei de 2ml/minut se observă scăderea volumului de soluție epurată și a timpilor de stăpungere cu creșterea concentrației Fe(II) în soluția de alimentare a coloanei.

De asemeni, din reprezentarea grafică a capacității utile la străpungere funcție de concentrația Fe(II) în soluția inițială de CaCl₂ 34% **Figura 6-36**, se observă creșterea capacității

utile la străpungere a rășinii Purolite S930-Na cu scăderea concentrației Fe(II) în soluția de alimentare a coloanei. Variația concentrației efluentului coloanei este redată în **Figura 6-37**.

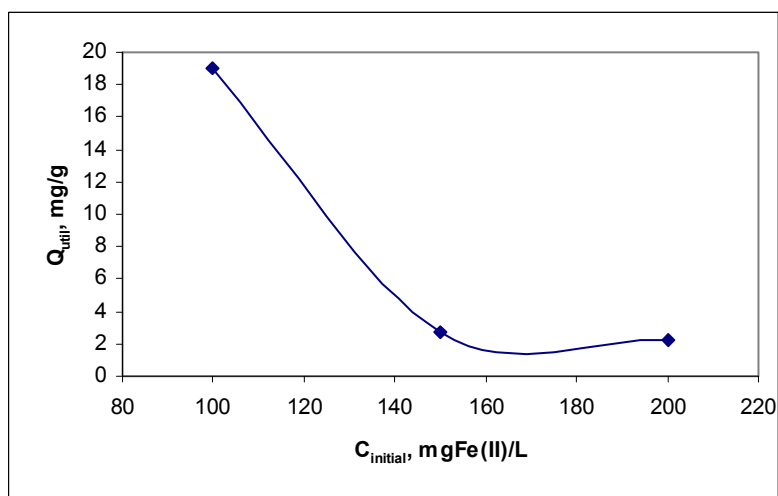


Figura 6-36: Variația capacității utile la străpungere cu concentrația Fe(II) în soluția de alimentare a coloanei

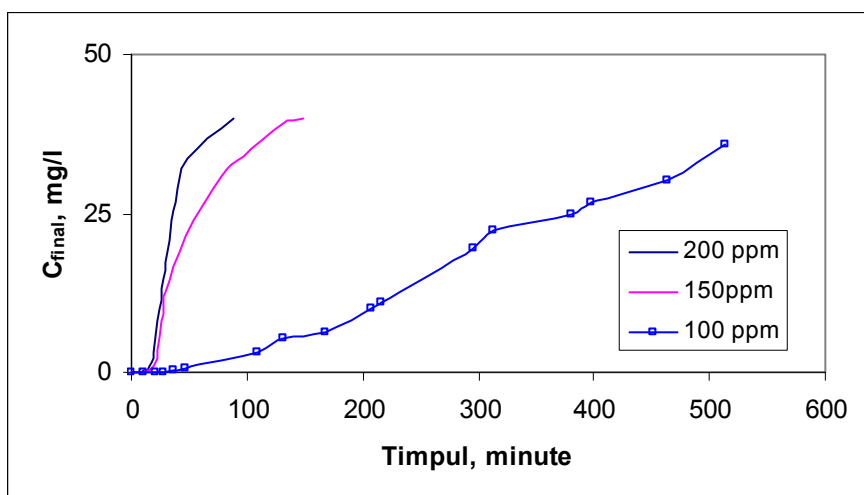


Figura 6-37: Variația concentrației efluentului coloanei în timp

6.4. Recuperarea Fe(II) de pe rășină Purolite S930-Na, studiul desorbției

Deoarece se urmărește recuperarea componentilor de interes sub formă de produse utilizabile pe platforma Borzești, se va studia desorbția/recuperarea fierului de pe rășină folosind ca agent de regenerare acidul clorhidric, pe platformă existînd deja o instalație pentru fabricarea clorurii ferice ce poate prelua soluțiile de $FeCl_2$ și $FeCl_3$. Odată cu recuperarea fierului de pe rășină prin desorbție are loc și regenerarea coloanei.

6.4.1. Recuperarea Fe(II) de pe rășină/desorbția în regim dinamic

Pentru desorbția Fe(II) în regim dinamic s-au făcut experimente în coloană utilizând 2 grame de rășină epuizată, agent de regenerare HCl 2N la un debit de alimentare al coloanei cu agent de regenerare de 0,3 ml/minut. Înălțimea coloanei cu schimbător 13cm, diametrul coloanei 1cm. Rezultatele sînt prezentate în **Tabelul 6-22**. În aceste condiții gradul maxim de concentrare al Fe(II) a fost 50.

Tabelul 6-22: Gradul de concentrare al Fe(II) în soluția eluată, 2g rășină, HCl 2N

Doza de rășină (g)	Debit alimentare, ml/minut	Vîrf de concentrație al Fe(II) în eluat, g Fe(II)/L	Concentrația maximă a eluatului, g Fe(II)/L	Grad de concentrare a Fe(II)
2	0,3	24,6	9,86	50

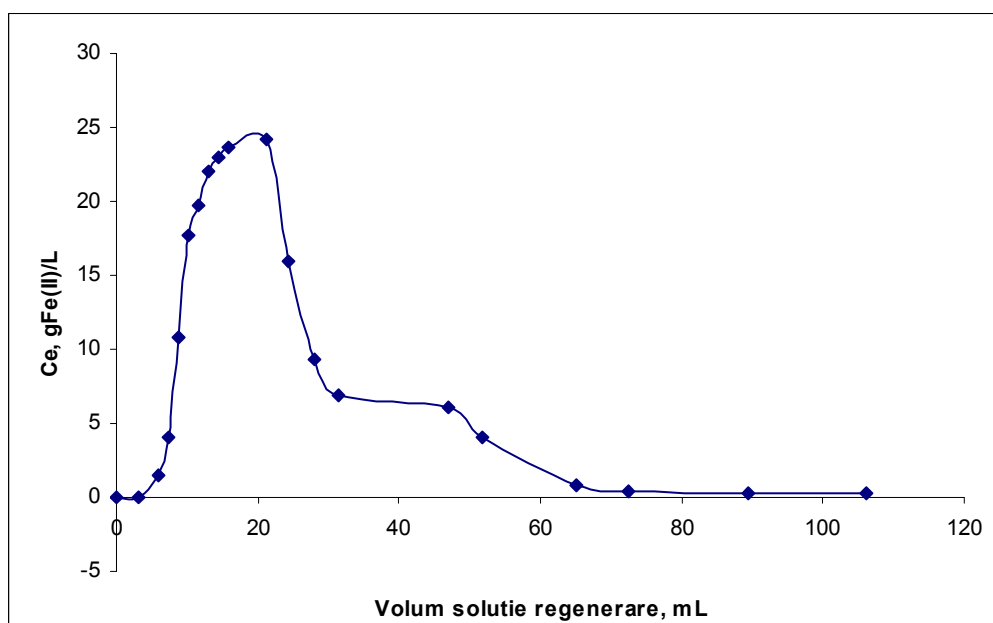


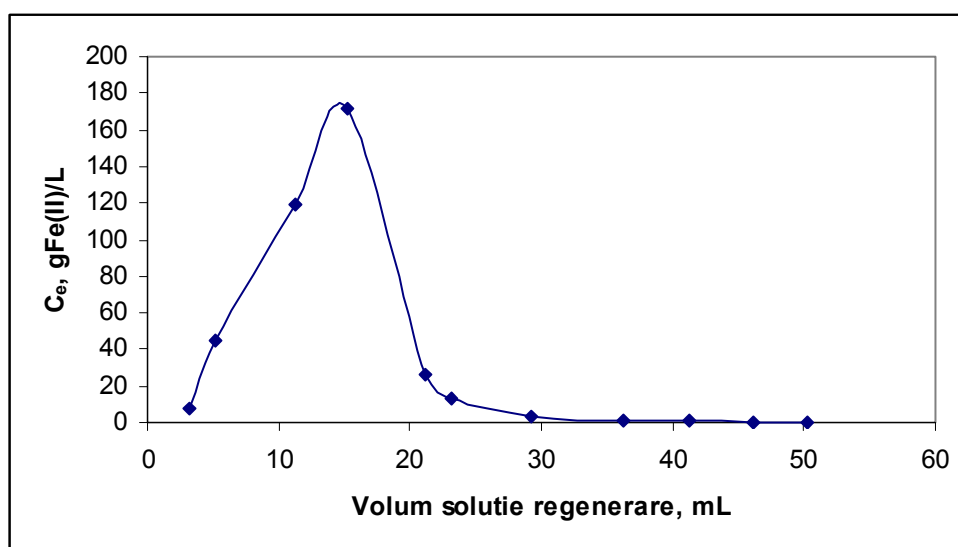
Figura 6-38: Variația concentrației efluentului funcție de volumul soluției de regenerare
2 g rășină, debit de alimentare al coloanei 0,3ml-minut HCl 2N

Crescînd cantitatea de rășină și concentrația acidului clorhidric la regenerare s-au obținut rezultate net superioare.

Rezultatele sînt prezentate în **Tabelul 6-23** și **Figura 6-39**. În aceste condiții gradul maxim de concentrare al Fe(II) a fost 520.

Tabelul 6-23: Gradul de concentrare al Fe(II) în soluția eluată, 4g rășină, HCl 10%

Doza de rășină (g)	Debit alimentare, ml/minut	Vîrf de concentrație al Fe(II) în eluat, g Fe(II)/L	Concentrația maximă a eluatului, g Fe(II)/L	Grad de concentrare a Fe(II)
2	0,3	172	104	520

**Figura 6-39:** Variația concentrației efluentului funcție de volumul soluției de regenerare, 4 g rășină, debit de alimentare al coloanei 0,3ml-minut HCl 10%

Pentru cazul în care se urmărește recuperare Fe(II) sub formă de soluție de concentrație cât mai ridicată se lucrează cu cantități de rășină cât mai mari, la debite de alimentare ale coloanei cât mai mici și concentrații ale acidului clorhidric ridicate, cele recomandate de producător pentru regenerarea coloanei (10%).

6.5. Concluzii

În urma studiilor efectuate în regim static și dinamic ale proceselor de echilibru la îndepărtarea ionilor de Fe(II) din soluții sintetice de CaCl₂ 34% pe rășină Purolite S930 au rezultat următoarele concluzii:

Studiile efectuate în regim static au relevat:

Studiile privind influența factorilor experimentali asupra sorbției au arătat că rășina Purolite S930 este un sorbent potrivit pentru reținerea fierului din soluții de CaCl₂ 34%.

Capacitatea de sorbție a acestei rășini este considerabil influențată de pH-ul soluției

supusă purificării, concentrația soluției inițiale, temperatura de lucru, timpul de contact, doza și forma ionică rășinii (H^+ sau Na^+).

pH-ul optim pentru reținerea fierului pe rășina Purolite S930-Na din soluții de $CaCl_2$ 34% în rgim static este pH=5. La acest pH, pentru domeniul de concentrație inițială a fierului cuprinsă între 20-100 mgFe(II)/L procesul are loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic iar procentul de reținere este peste 99% ; pentru domeniul concentrațiilor mari (200-400 mgFe(II)/L) procesul are loc prin schimb ionic și precipitare, procentul de reținere fiind ceva mai mic (sub 90%).

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea dozei de rășină, doza optimă de rășină fiind de 1g/L soluție.

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea timpului de contact dintre rășină și soluție, echilibrul considerindu-se a fi atins după 24 ore.

Cantitatea de metal reținută crește cu creșterea temperaturii.

Studiind comportamentul rășinii formă ionică acidă (S930-H) și sodiu (S930-Na) s-a ajuns la concluzia că gradul de reținere este mai mare pentru forma Na.

Capacitatea de sorbție a rășinii Purolite S930-Na crește cu pH-ul soluției inițiale, crește cu creșterea temperaturii și scade cu creșterea dozei de rășină.

Creșterea dozei de rășină scade eficiența schimbătorului.

Din studiul echilibrului de sorbție a rezultat că rășina Purolite S930-Na este un bun sorbent pentru reținerea Fe(II) din soluția de $CaCl_2$ 34%:

Constantele Freundlich (n) au valori mai mari decât 1 pe întreg intervalul de temperatură studiat, deci sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na este favorabilă.

Valorile coeficienților de corelație ne indică faptul că pe intervalul de concentrație (20-400 mgFe²⁺/L) și temperatură (22 °C -40 °C) studiate datele obținute verifică cel mai bine modelul Langmuir 1.

Valorile pentru constanta Langmuir (R_L) obținute ($0 < R_L < 1$) ne indică o izotermă favorabilă pentru întreg domeniul de temperatură studiat.

Valoarea energiei libere obținute prin interpretarea datelor la echilibru conform modelului Dubinin arată că procesul de sorbție decurge după un mecanism de schimb ionic.

Capacitățile maxime de saturație obținute sînt comparabile cu cele regăsite în literatura de specialitate pentru Fe³⁺ pe alte tipuri de rășină și soluții apoase, capacitatea obținută pentru condiția de pH=5 avînd valoarea de 192 mg/g.

Din studiul termodinamic a rezultat afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de fier(II) și natura endotermă a procesului de schimb.

Valorile negative obținute pentru energia liberă Gibbs indică spontaneitatea procesului și totodată afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de Fe(II) din soluție, pentru întregul interval

de temperatură studiat (22°C - 40°C). Descrescerea variației energiei libere Gibbs cu temperatura ne indică faptul că sorbția este favorizată de temperaturi ridicate.

Valorile ΔS^0 pozitive obținute reflectă creșterea dezordinii sistemului odată cu schimbul ionic.

Valorile pozitive obținute pentru variația entalpiei de reacție (ΔH^0) confirmă natura endotermă a procesului de schimb. Procesul este favorizat de temperaturi ridicate (creșterea temperaturii favorizează constanta de viteză).

Cinetica procesului decurge după modelul de ordin pseudo 2. Conform acestui model determinanta de viteză poate fi sorbția chimică cu formarea de legături covalente sau electrostatice între sorbit și sorbent.

În urma *studiului de optimizare* a rezultat că pentru un grad de reținere maximă a Fe(II) din soluții de CaCl_2 34% de aproximativ 95% condițiile optime de operare sînt: $\text{pH}=5,16$; $C_0=24,6 \text{ mgFe(II)/L}$; doza de rășină= 1 g/L .

Studiile efectuate în regim dinamic au relevat:

Capacitatea utilă la străpungere în condițiile date scade cu creșterea debitului de alimentare a coloanei și cu creșterea concentrației soluției de alimentare a coloanei.

Volumul de soluție epurată scade cu creșterea debitului de alimentare al coloanei și cu creșterea concentrației Fe(II) în soluția de alimentare a coloanei.

Capacitatea utilă pentru sorbția în regim dinamic este $Q_d=179 \text{ mgFe(II)/g}$

Recuperarea Fe(II) se face cu soluție de HCl deoarece soluția de $\text{FeCl}_3\text{-FeCl}_2$ se poate utiliza pe platforma Borzești la Instalația clorură ferică.

Pentru recuperarea Fe(II) sub formă de soluții cît mai concentrate se lucrează la debite mici. Utilizînd 4 g rășină, pentru un debit de alimentare al coloanei de $0,3 \text{ ml/minut}$ cu o soluție HCl 10% s-a obținut un grad de concentrare al Fe(II) de 520.

Cap.7. Recuperarea și valorificarea deșeurilor de la Instalația EMSI

7.1. Recuperarea calciului din șlamul de la electroliză

În studiul de literatură s-a identificat deșeul valorificabil din șlamul de la electroliză, respectiv carbonatul de calciu și s-a stabilit recuperarea acestuia sub formă de clorură de calciu prin tehnologia deja utilizată pe platforma Borzești prin reacția simplă cu acid clorhidric.

Tehnologia permite în același timp și recuperarea calciului legat sub formă de hidroxid care se găsește în șlam în concentrație mult mai mică decât legat sub formă de carbonat de calciu (1-2%).

Pentru a evalua gradul de recuperare al calciului conținut (în procent majoritar) sub formă de carbonat de calciu dar și sub formă de hidroxid de calciu și a caracteriza clorura de calciu obținută din șlamul de la electroliză, respectiv concentrația acesteia și conținutul în metale, s-au sintetizat în laborator 6 probe de clorură de calciu, prin tehnologia stabilită în studiul de literatură (cap.2.6) folosind șlam recoltat din depozitul de deșeuri industriale și acid clorhidric de 34%. S-a lucrat în autoclavă de laborator din sticlă.

În procesul tehnologic de obținere a clorurii de calciu, în faza finală se face neutralizarea cu oxid de calciu pînă la $\text{pH}=7,5-8$ și decantarea produsului. Deoarece procesul de sinteză permite neutralizarea pînă la o valoare a pH-ului convenabilă la faza de purificare pe coloană cu schimbători, pentru a păstra metalele în soluție și a favoriza recuperarea acestora nu s-a făcut neutralizarea produsului cu oxid de calciu, aceasta urmînd a fi făcută după purificare în vererea reglării pH-ului. Condițiile de lucru sînt cele specificate în **Tabelul 7-1**.

Tabelul 7-1: Condițiile de lucru la sinteza CaCl_2 din șlam

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Timp de reacție, ore	Timp de decantare, ore
22	8	16

În **Tabelul 7-2** sînt prezentate caracteristicile clorurii de calciu soluție sintetizată din șlam de la electroliză recoltat din puncte diferite din depozitul de deșeuri menajere și industriale (sj1-sj5) caracterizate în capitolul 1, Tabelul 1-1 și caracteristicile unei probe sintetizată dintr-o probă medie de șlam (sj 6). Conținutul în metale al șlamului este variabil și dependent de calitatea sării supusă la purificare și s-a determinat prin absorbție atomică.

Tabelul 7-2: Caracteristicile clorurii de calciu sintetizată din şlam

Parametru/sarja	Sj1	Sj2	Sj3	Sj4	Sj5	Sj6
CaCl ₂ (%)	34.92	35.41	34.4	36.6	34.94	34,2
pH	1,5	1	1	1	1,5	1
Fe (mg/L)	230	260	120	234	174	198
Ni (mg/L)	19.8	24.5	16.8	29	24.5	23
Sb (mg/L)	7.6	9	7.92	8.5	9.5	sld
Pb (mg/L)	7.6	8.85	6.82	8.6	7.8	8
Cr (mg/L)	4.2	3	3.7	1	4	3
Cd (mg/L)	3.2	1.58	2.63	1.57	1.11	2
Cu (mg/L)	2.8	1.5	2.52	1	2	2
Zn (mg/L)	7.6	1.1	1.21	0.5	0.5	2

În **Tabelul 7-3** este redat gradul de recuperare al calciului pentru cele 6 probe de CaCl₂ sintetizate. Se poate observa că în condiții de decantare simplă în laborator (timp de 16 ore) gradul de recuperare al calciului este cuprins între 65 și 70%.

Tabelul 7-3: Gradul de recuperare al calciului din şlam

Şarja	Şlam de la electroliză			CaCl ₂ sintetizată din şlam			Grad recuperare calciu
	Masa şlam(g)	Conţinut în Ca ²⁺ %	Conţinut în Ca ²⁺ (g)	Masa (g)	Concentraţie CaCl ₂ , %	Conţinut în Ca ²⁺ (g)	(%)
1	210	28,1	59	320,8	34,22	39,46	66,88
2	310	26	80,6	429	34,4	53	65,8
3	468	26,8	125,42	714	34,0	87,48	69,7
4	231	28,5	65,8	350	34,9	44,1	66,9
5	220	27,8	61,16	327	34,5	40,65	66,46
6	500	27,2	135,7	740	34,2	91,2	67,2

7.2. Purificarea soluției de CaCl_2 34% sintetizată din șlamul de la electroliză cu recuperarea fierului(II)

Pentru experimentarea purificării soluției de clorură de calciu privind conținutul în Fe(II) pe rășină Purolite S930 s-a utilizat șarja 6 în sinteza căreia s-au utilizat 500g șlam de la purificarea saramurii pentru electroliză recoltat din 10 puncte ale depozitului de deșeuri menajere și industriale (o probă medie). Sinteza s-a realizat în autoclavă de laborator din sticlă prevăzută cu agitator. Parametrii la faza de sinteză a clorurii de calciu din șlam se regăsesc în **Tabelul 7-1** iar caracteristicile acesteia în **Tabelul 7-2**. Soluția astfel obținută s-a purificat respectând condițiile redată în **Tabelul 7-4**.

Tabelul 7-4: Condițiile experimentale la purificarea soluției de CaCl_2 34,2% privind conținutul în Fe(II)

Ne exp.	pH _i	T, °C	Debit alimentare, ml/minut	Volum rășină, ml	Înălțimea stratului, cm	C ₀ , mg Fe(II)/L
1	2,3	22	0,52	10,2	13	198

Densitatea soluției CaCl_2 =1,258g/ml

Volumul soluției CaCl_2 =588ml

Volumul soluției la străpungere este de 230ml, concentrația soluției rezultate fiind 2,2mgFe(II)/L, **Tabelul 7-5**. Din punct de vedere al conținutului în Fe(II) pentru această valoare a concentrației soluția se încadrează la uz alimentar avînd un grad înalt de puritate. (Volumul la străpungere reprezintă volumul de soluție trecut prin coloană după care efluentul acesteia prezintă o concentrație a ionilor Fe(II) <10 mg/l impusă prin condiția de calitate).

Gradul de recuperare al fierului(II) este în acest caz 98,8%.

Tabelul 7-5: Gradul de recuperare al Fe(II) din soluția de CaCl_2

Nr.	Volumul soluției ml	C ₀ mgFe(II)/L	Volumul la străpungere, ml	C _f mgFe(II)/L	Grad de recuperare al Fe(II), %
Sj 6	588	198	230	2,2	98,8

Tabelul 7-6: Caracteristicile soluției CaCl₂ 34,2% după purificarea pe rășină Purolite S930

Nr.	mgFe(II)/L		pH		mgPb/L	
	C _f	C _{STAS}	pH _f	pH _{STAS}	C _f	C _{STAS}
Sj 6	2,2	<10	6	8	< 4	4-10

Șarja 6 a fost analizată prin absorbție atomică privind conținutul în metale. Din Tabelul 7-6 și Tabelul 7-7 se poate observa că rășina Purolite S930 realizează purificarea și privind conținutul celorlalte metale; în urma purificării soluția de clorură de calciu corespunde standardului de calitate uz alimentar privind conținutul în metale grele exprimate ca plumb

Rezultatele sînt în concordanță cu datele din literatură rășina prezentînd selectivitate pentru Cu, Hg, Pb, Ni, Z, Cd, Co, Mn și ioni trivalenți : Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Co³⁺ (Lasanta și colab., 2005). De subliniat că și în prezența acestor ioni pentru care rășina prezintă selectivitate ridicată gradul de reținere al Fe(II) este ridicat- respectiv 98,8%. Acest fapt se datorează concentrației ionice ridicate a soluției.

Tabelul 7-7: Caracteristicile soluției CaCl₂ purificată pe rășină Purolite S930
privind conținutul în metale grele

Parametru/ Sarja 6	Concentrație în proba inițială	Concentrație după purificare
Fe ²⁺ (mg/L)	198	2,2
Ni ²⁺ (mg/L)	23	1,41
Pb ²⁺ (mg/L)	8	<1
Cr ³⁺ (mg/L)	3	<0,023
Cd ²⁺ (mg/L)	2	<0,011
Cu ²⁺ (mg/L)	2	<0,011
Zn ²⁺ (mg/L)	2	<0,05

Schema operațiilor la recuperarea deșeurilor valorificabile calciu și fier(II) din instalația EMSI este redată în **Figura 7-1**

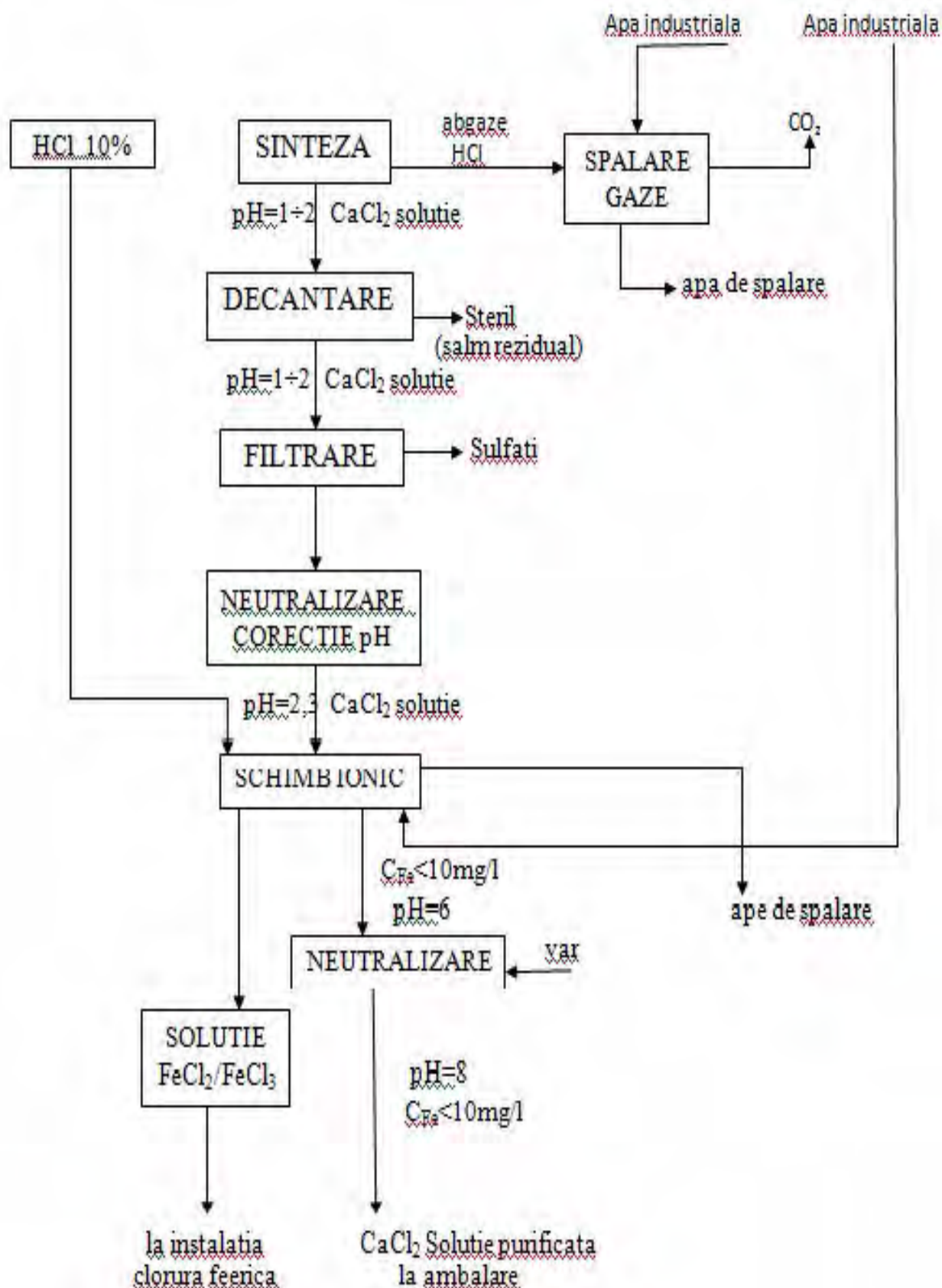


Figura 7-1: Schema de operații la recuperarea și valorificarea deșeurilor din șlamul de la EMSI

7.3. Valorificarea produselor recuperate din șlam

7.3.1. Valorificarea clorurii de calciu

Clorura de calciu soluție obținută din șlamul de la electroliză se poate valorifica așa cum se obține din proces sub formă de soluție 34% sau 35% sau poate fi calcinată și valorificată sub formă de granule sau pelleți. Clorura de calciu soluție se comercializează în concentrație de 34 și 35% de uz tehnic sau de 35% de uz alimentar. Clorura de calciu calcinată poate fi de uz tehnic sau alimentar și se comercializează sub formă de granule sau pelleți.

Proprietăți: Clorura de calciu calcinată se prezintă sub formă de cristale cubice, este solubilă în apă în proporție de 59,5% la 0 °C, iar la 100 °C 159%. Solubilă în alcool și acid acetic. Absoarbe NH₃ Punct de topire 780 °C, fierbe la temperaturi peste 1600 °C fără să se descompună. Prezintă mai mulți hidrați, stabili fiind hexahidratul CaCl₂ · 6H₂O. Acesta se prezintă sub formă de cristale incolore deliquescente solubile în apă la 20 °C, 536%. La 30 °C pierde 2 molecule de apă iar la 160 °C devine anhidră. Dizolvarea în apă se face cu scădere mare de temperatură. Amestecul de zăpadă și CaCl₂ în proporție 1/1,44 realizează temperatura de -54,9 °C, ceea ce face să fie utilizată la obținerea amestecurilor refrigerente.

Se folosește în: industria chimică, industria hârtiei, tehnica frigului, industria farmaceutică, industria alimentară, în construcții, metalurgie, exploatarea șoselelor și a pistelor pentru avioane.

Se utilizează:

- ✓ ca agent de uscare a gazelor și lichidelor
- ✓ ca agent de răcire
- ✓ ca accelerator pentru betoane,
- ✓ la combaterea poleiului, gheții și zăpezii
- ✓ la combaterea prafului pe drumuri și în minerit
- ✓ în construcția șoselelor
- ✓ la transportul și stocarea minereurilor pe timp de iarnă
- ✓ ca adaos în noroaiele de foraj
- ✓ la rafinarea zahărului
- ✓ ca aditiv alimentar

7.3.2. Valorificarea soluției de clorura ferică/clorură feroasă

Soluția de clorură ferică/clorură feroasă rezultată în urma procesului de purificare a soluției de clorură de calciu și eluție de pe coloana cu rășină de concentrație variabilă în Fe(II) poate fi valorificată în instalația de fabricare FeCl₃ de pe platforma Borzești care fabrică clorura ferică pornind de la oxizi de fier și acid clorhidric sau de la deșeuri de fier și clor. Clorura ferică soluție obținută industrial are o concentrație de 40%

Proprietăți: Clorura ferică se prezintă sub formă de cristale hexagonale negre-brune, este solubilă în apă în alcool, în eter. Punct de topire 282⁰C, punct de fierbere 315⁰C. Până la 750⁰C are moleculă dublă Fe₃Cl₆ iar peste această temperatură trece în FeCl₃. Este higroscopică. E folosită ca hemostatic, agent clorurant și agent oxidant slab.

Clorura ferică soluție se folosește : în electrotehnică la corodarea circuitelor imprimate și acoperiri electrotehnice, în metalografie, agent oxidant în industria chimică, coagulant pentru purificarea apei industriale și potabile, în industria farmaceutică.

Cap.8. Concluzii generale ale tezei

Obiectivul 1:Recuperarea și valorificarea carbonatului de calciu din șlamul de la electroliză.

Din analiza comparativă opțiunilor de valorificare a șlamului de la electroliză prin diferite tehnologii (ca sursă de calciu sau de carbonat) s-a demonstrat avantajul utilizării acestuia ca materie primă în sinteza clorurii de calciu prin tehnologia deja utilizată la Borzești. Prin această metodă se recuperează atât calciul legat sub formă de carbonat (component majoritar) dar și cel legat sub formă de hidroxid (1-2%). Gradul de recuperare al calciului din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză sub formă de clorură de calciu este peste 65%.

Clorura de calciu fabricată din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză se folosește așa cum rezultă din proces în concentrație de 34% , poate fi concentrată până la 35% sau poate fi trimisă la instalația de calcinare. Se folosește: ca agent de uscare al gazelor și lichidelor, ca agent de răcire, accelerator pentru betoane, la combaterea poleiului, gheții și zăpezii, la combaterea prafului pe drumuri și în minerit, în construcția șoselelor, la transportul și stocarea minereurilor pe timp de iarnă, ca adaos în noroaiele de foraj, la rafinarea zahărului, ca aditiv alimentar, ca inhibitor de coroziune.

Obiectivul 2: Studiul sorbției ionilor Fe(II) din soluții de clorură de calciu 34% pe rășină chelatică Purolite S930 în vederea purificării acesteia privind conținutul în Fe(II).

Studii în regim static

Studiile privind *influența factorilor experimentali* asupra sorbției au arătat că rășina Purolite S930-Na este un sorbent potrivit pentru reținerea fierului din soluții de CaCl_2 34%.

Gradul de reținere al Fe(II) din soluții de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930-Na crește cu creșterea valorii pH-ului soluției inițiale, cu creșterea timpului de contact, cu creșterea temperaturii și a dozei de rășină dar scade cu creșterea concentrației ionilor Fe(II) în soluția inițială.

pH-ul optim pentru reținerea fierului(II) pe rășina Purolite S930-Na din soluții de CaCl_2 34% este $\text{pH}=5$. La acest pH, pentru domeniul de concentrație inițială a fierului cuprinsă între 20-100 mgFe(II)/L procesul are loc preponderent sau chiar total prin schimb ionic iar procentul de reținere este peste 99% ; pentru domeniul concentrațiilor mari (200-400 mgFe(II)/L) procesul are loc prin schimb ionic și precipitare, procentul de reținere fiind ceva mai mic (sub 90%).

Studiind comportamentul rășinii formă ionică acidă (S930-H) și sodiu (S930-Na) s-a ajuns la concluzia că rășina reține ionii Fe(II) în ambele forme (S930-H și S930-Na) dar gradul de reținere este mai mare pentru forma Na.

Capacitatea de sorbție a Fe(II) din soluții de CaCl_2 34% pe rășină Purolite S930-Na crește cu creșterea valorii pH-ului în soluția inițială, cu creșterea temperaturii, cu creșterea concentrației Fe(II) în soluția inițială, cu creșterea timpului de contact și scade cu creșterea dozei de rășină. Capacitatea de sorbție în regim static a fost $q_s=192 \text{ mg/g}$.

Eficiența rășinii scade cu creșterea dozei.

Din studiul echilibrului de sorbție a rezultat că rășina Purolite S930-Na este un bun sorbent pentru reținerea Fe(II) din soluția de CaCl_2 34%:

Constantele Freundlich (n) au valori mai mari decât 1 pe întreg intervalul de temperatură studiat, deci sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na este favorabilă.

Valorile coeficienților de corelație ne indică faptul că pe intervalul de concentrație (20-400 $\text{mgFe}^{2+}/\text{L}$) și temperatură (22 $^{\circ}\text{C}$ -40 $^{\circ}\text{C}$) studiate datele obținute verifică cel mai bine modelul Langmuir 1.

Valorile pentru constanta Langmuir (R_L) obținute ($0 < R_L < 1$) ne indică o izotermă favorabilă pentru întreg domeniul de temperatură studiat.

Valoarea energiei libere obținute prin interpretarea datelor la echilibru conform modelului Dubinin arată că procesul de sorbție decurge după un mecanism de schimb ionic.

Din studiul termodinamic a rezultat afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de fier(II) și natura endotermă a procesului de schimb.

Valorile negative obținute pentru energia liberă Gibbs indică spontaneitatea procesului și totodată afinitatea ridicată a sorbentului pentru ionii de Fe(II) din soluție, pentru întregul interval de temperatură studiat (22°C - 40°C). Descreșterea variației energiei libere Gibbs cu temperatura ne indică faptul că sorbția este favorizată de temperaturi ridicate.

Valorile ΔS^0 pozitive obținute reflectă creșterea dezordinii sistemului odată cu schimbul ionic.

Valorile pozitive obținute pentru variația entalpiei de reacție (ΔH^0) confirmă natura endotermă a procesului de schimb. Procesul este favorizat de temperaturi ridicate (creșterea temperaturii favorizează constanta de viteză).

Cinetica procesului decurge după modelul de ordin pseudo 2. Conform acestui model determinanta de viteză poate fi sorbția chimică cu formarea de legături covalente sau electrostatice între sorbit și sorbent.

În urma ***studiului de optimizare*** a rezultat că pentru un grad de reținere maximă a Fe(II) din soluții de CaCl_2 34% de aproximativ 95% condițiile optime de operare sînt: $\text{pH}=5,16$; $C_0=24,6 \text{ mgFe(II)/L}$; doza de rășină= 1 g/L .

Studii în regim dinamic

Capacitatea utilă la străpungere în condiții date scade cu creșterea debitului de alimentare a coloanei și cu creșterea concentrației soluției inițiale de alimentare a coloanei.

Capacitatea utilă pentru sorbția în regim dinamic este $Q_d=179 \text{ mgFe(II)/g}$.

Volumul de soluție epurată scade cu creșterea debitului de alimentare al coloanei și cu creșterea concentrației Fe(II) în soluția de alimentare a coloanei. În regim dinamic procesul de schimb funcționează la $\text{pH } 2,3$.

Obiectivul 3: Recuperarea și valorificarea fierului obținut cu ocazia purificării soluției de CaCl_2

În vederea recuperării Fe(II) regenerarea coloanei s-a făcut cu HCl deoarece soluția de $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ se poate utiliza pe platforma Borzești la Instalația clorură ferică.

Pentru a obține grade cât mari de concentrare ale fierului se lucrează la debite cât mai mici, cantitate de rășină pentru regenerare cât mai mare. Utilizînd 4g de rășină, pentru un debit de alimentare al coloanei de $0,3 \text{ ml/minut}$ cu o soluție HCl 10% s-a obținut un grad de concentrare al Fe(II) de 520. Soluția de clorură ferică-clorură feroasă astfel obținută se poate concentra la 40% în instalația clorură ferică.

Prin îndeplinirea acestor trei obiective teza își aduce astfel un aport practic la rezolvarea

uneia dintre cele mai actuale probleme de poluare industrială la nivel național și anume cea creată prin depozitarea deșeurilor chimice industriale în depozitele de deșeuri care conduc inevitabil la poluarea mediului și la afectarea ecosistemului național, încadrându-se în domeniul ingineriei chimice și a protecției mediului.

Utilizarea metodei de purificare a soluției de clorură de calciu prin procedeul schimb ionic folosind schimbătorul Purolite S930 prezintă importanța practică în industrie. Metoda poate fi aplicată și pentru purificarea clorurii de calciu obținută industrial din carbonat de calciu, purificare care în prezent se face prin procedee chimice de precipitare, generatoare de șlamuri.

Cap.9. Valorificarea rezultatelor cercetării

Studiile aferente tezei de doctorat intitulată „*Valorificarea unor deșeuri industriale din Instalația de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni*” s-au desfășurat în două etape: etapa de master în managementul mediului în care s-a făcut un audit al deșeurilor din instalația de electroliză MSI de la Borzești și etapa doctorală în care s-a realizat studiul de literatură și cercetarea de laborator.

Rezultatele studiilor și cercetărilor efectuate au fost valorificate astfel:

- ✓ o lucrare de disertație intitulată „*Auditul deșeurilor din Instalația de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni*” prezentată în iulie 2007 în fața comisiei de disertație, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași;
- ✓ 1 proiect de cercetare științifică intitulat „*Valorificarea unor deșeuri industriale din Instalația de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni*” susținut în octombrie 2007 în fața unei comisii aprobate de Școala doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului;
- ✓ 2 rapoarte de cercetare prezentate în fața unei comisii aprobate de Școala doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului cu denumirea:
 - „Stabilirea condițiilor optime pentru desfășurarea proceselor de valorificare a unor deșeuri de la Instalația EMSI” susținut în noiembrie 2009
 - „Studii privind termodinamica și cinetica proceselor de valorificare a unor deșeuri de la Instalația EMSI” susținut în mai 2010
- ✓ 1 lucrare publicată în reviste cotate ISI
- ✓ 1 lucrare prezentată la conferințe internaționale și publicate în reviste cotate ISI
- ✓ 1 lucrare prezentată la conferințe naționale și publicată în volumul de lucrări
- ✓ 1 lucrare publicată în reviste avizate CNCSIS cotate B+

Lucrări publicate în reviste cotate ISI:

- 1) **Popa C.**, Bulai P., Macoveanu M., (2010), *The study of iron(II) removal from 34% calcium chloride solutions by chelating resin Purolite S930*, Environmental Engineering and Management Journal, **9**, 651-658;
- 2) Bulai P., Balan C., **Scripcariu C.**, Macoveanu M., (2009), *Equilibrium and Kinetic Studies of Copper (II) Removal on Purolite S930 Resin*, 5th International Conference on Environmental Engineering And Management (ICEEM), September 15 – 19 2009, Tulcea, Danube Delta, Romania, publicat în (2009), Environmental Engineering and Management Journal, **8**, 1103-1109;
- 3) **Popa C.**, Bulai P., Macoveanu M., (2010), *Equilibrium and kinetic studies of iron(II) removal from 34% calcium chloride solutions by chelating resin Purolite S930*, în curs de publicare;

Lucrări publicată în reviste avizate CNCSIS cotate B+;

- 1) **Scripcariu C.**, Mironeasa S., Bulai P., Macoveanu M., Identification and valorification possibilities of some waste products from ion exchange membrane electrolisys plant, *Annals of the Suceava University – Food Engineering*, **VIII**, 30-35 nr (2009).

Lucrări publicate în volumele unor conferințe, simpozioane:

- 1) Bulai P., **Scripcariu C.**, Macoveanu M., (2008), Îndepărtarea ionilor de Cu, Ni si Fe din apele uzate prin metode sorbtive, Zilele facultății de inginerie chimica si protecția mediului, Ediția a V-a, „Materiale si procese inovative”, Iași, 19-21 noiembrie (2008) ISBN 978 – 973 – 621 – 255 – 0, Ed. Politehniun, Iași, Pag 467 - 471

Lista tabelelor

Tabelul 1-1: Caracterizarea şlamului de la purificarea saramurii pentru electroliză.....	17
Tabelul 2-1: Condiţii de calitate pentru clorura de calciu conform normativelor în vigoare.....	20
Tabelul 4-1: Tipuri de izoterme frecvent utilizate.....	62
Tabelul 4-2: Producţii de solubilitate pentru fier.....	66
Tabelul 4-3: pH-ul de precipitare pentru diferite concentraţii ale fierului în soluţie.....	66
Tabelul 5-1: Proprietăţile fizice şi chimice ale răşinii Purolite S930.....	70
Tabelul 5-2: Determinarea spectrofotometrică a fierului total exprimat ca Fe(II).....	76
Tabelul 6-1: Variaţia pH-ului soluţiei după contactarea cu schimbător S930-Na, soluţii CaCl ₂	86
Tabelul 6-2: Variaţia pH-ului soluţiei după contactarea cu schimbător S930-Na, soluţii apoase.....	89
Tabelul 6-3: Comparaţia pH-ului la echilibru în soluţii CaCl ₂ 34% şi soluţii apoase pentru aceleaşi valori ale pH-ului în soluţia iniţială.....	90
Tabelul 6-4: Influenţa concentraţiei iniţiale a soluţiei asupra reţinerii Fe(II) pe schimbător S930- Na din soluţii CaCl ₂ 34%.....	91
Tabelul 6-5: Influenţa formei ionice a răşinii asupra reţinerii Fe(II) pe schimbător S930-Na din soluţii CaCl ₂ 34%.....	95
Tabelul 6-6: Constantele izotermelor Freundlich, Langmuir şi Dubinin la sorbţia Fe(II) pe schimbător S930-Na din soluţii CaCl ₂ 34%, T=22 ⁰ C, pH=3-6.....	100
Tabelul 6-7: Capacităţile de saturaţie ale fierului pentru diferite tipuri de răşină.....	102
Tabelul 6-8: Constantele izotermelor Freundlich şi Langmuir la sorbţia Fe(II) pe schimbător S930-Na din soluţii CaCl ₂ 34% pentru intervalul de temperatură 22-40 ⁰ C, pH 5.....	103
Tabelul 6-9: Parametrii termodinamici caracteristici sorbţiei Fe(II) pe schimbător S930-Na din soluţii CaCl ₂ 34%.....	106
Tabelul 6-10: Constantele cinetice la sorbţia Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na.....	109
Tabelul 6-11: Domeniul experimental şi nivelele variabilelor independente.....	113
Tabelul 6-12: Programul experimental factorial de bază pentru trei variabile independente.....	113
Tabelul 6-13: Valorile coeficienţilor polinomului.....	115
Tabelul 6-14: Testarea semnificaţiei modelului.....	116
Tabelul 6-15: Testarea adecvantei modelului.....	119
Tabelul 6-16: Căutarea optimului prin metoda gradientului.....	120
Tabelul 6-17: Condiţiile optime ale procesului de sorbţie a Fe(II) din soluţii CaCl ₂ 34%	

pe schimbător S930-Na	121
Tabelul 6-18: Condițiile experimentale utilizate la studiul influenței debitului de alimentare.....	124
Tabelul 6-19-a: Capacitățile utile de schimb ale rășinii Purolite S930 la sorbția ionilor Fe(II) din soluții de CaCl ₂ 34%, regim dinamic.....	125
Tabelul 6-19-b: Capacitățile utile de schimb la stăpungere ale rășinii Purolite S930 la sorbția ionilor Fe(II) din soluții de CaCl ₂ 34%, regim dinamic.....	125
Tabelul 6-20: Condițiile experimentale la studiul influenței concentrației inițiale a Fe(II) în soluția de CaCl ₂ 34% de alimentare a coloanei.....	127
Tabelul 6-21: Influența concentrației inițiale a Fe(II) în soluția de CaCl ₂ 34% de alimentare a coloanei.....	127
Tabelul 6-22: Gradul de concentrare al Fe(II) în soluția eluată, 2g rășină, HCl 2N.....	129
Tabelul 6-23: Gradul de concentrare al Fe(II) în soluția eluată, 4g rășină, HCl 10%.....	130
Tabelul 7-1: Parametrii de lucru la sinteza CaCl ₂ din șlam.....	133
Tabelul 7-2: Caracteristicile soluției de clorură de calciu sintetizată din șlam.....	134
Tabelul 7-3: Gradul de recuperare al calciului din șlam.....	134
Tabelul 7-4: Condițiile experimentale la purificarea clorurii de calciu.....	135
Tabelul 7-5: Gradul de recuperare al Fe(II) din soluția de clorura de calciu.....	135
Tabelul 7-6: Caracteristicile soluției CaCl ₂ 34,2% după purificarea pe rășină Purolite S930.....	136
Tabelul 7-7: Caracteristicile soluției CaCl ₂ purificată pe rășină Purolite S930 privind conținutul în metale.....	136

Lista figurilor

Figura 1-1: Schema fluxului tehnologic al instalației EMSI cu identificarea surselor de deșeuri.....	15
Figura 1-2: Bilanțul de materiale.....	16
Figura 2-1: Schema fluxului tehnologic de obținere a clorurii de calciu.....	19
Figura 2-2: Schema fluxului tehnologic de obținere a sodei după procedeul Leblanc.....	23
Figura 2-3: Schema fluxului tehnologic de obținere a sodei după procedeul Solvay.....	28
Figura 2-4: Schema fluxului tehnologic de obținere a clorurii de var.....	32
Figura 2-5: Analiza comparativă a opțiunilor de valorificare a carbonatului de calciu din șlamul de la purificarea saramurii pentru electroliză.....	34
Figura 3-1: Variația căderii de presiune cu tipul de rășină și rata debitului.....	53
Figura 3-2: Expansiunea patului de rășină ca rezultat al tipului de rășină și ratei debitului.....	54
Figura 3-3: Străpungerea stratului în timpul fazei de epuizare.....	57
Figura 4-1: Izotermele de sorbție Freundlich și Langmuir.....	60
Figura 4-2: Speciație fierului în apă.....	67
Figura 5-1: Schema de lucru în regim static.....	73
Figura 5-2: Schema de lucru în regim dinamic.....	74
Figura 5-3: Curba de etalonare a Fe(II).....	76
Figura 6-1: Influența pH-ului soluției asupra reținerii Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na.....	84
Figura 6-2: Dependența gradului de reținere de pH pentru diferite concentrații ale Fe(II) în soluția inițială.....	85
Figura 6-3: Dependența gradului de reținere de pH pentru domeniul de concentrație 20-100 mgFe(II)/L în soluția inițială.....	85
Figura 6-4: Efectul pH-ului soluției inițiale de clorură de calciu asupra capacității de sorbție a Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na.....	86
Figura 6-5: Variația pH _{final} funcție de pH _{inițial} pentru diferite valori ale concentrației Fe(II) în soluția inițială.....	87
Figura 6-6: Dependența pH-ului final al soluției de cel inițial pe domeniul de concentrație 20-400 mgFe(II)/L, soluții CaCl ₂ 34%.....	87
Figura 6-7: Dependența pH-ului final de cel inițial pe domeniul de concentrație 20-400	

mgFe(II)/L, soluții apoase.....	89
Figura 6-8-a: Influența concentrației Fe(II) în soluția inițială asupra gradului de reținere al acestuia pe schimbător Purolite S930-Na.....	91
Figura 6-8-b: Influența concentrației inițiale în Fe(II) asupra capacității de sorbție a Fe(II) pe rășină Purolite S930-formă Na; $C_0 = 200$ mgFe(II)/L, $T = 295$ K, $t = 24$ h, doza rășină = 1 g/L	92
Figura 6-9: Variația procentului de reținere, respectiv a concentrației Fe(II) rămas în soluție, funcție de cantitatea de rășină utilizată.....	92
Figura 6-10: Eficiența rășinii funcție de doza de rășină utilizată.....	92
Figura 6-11: Influența timpului de contact asupra gradului de reținere al Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na.....	93
Figura 6-12; Influența temperaturii soluției contact asupra gradului de reținere al Fe(II) pe rășină Purolite S930-Na.....	94
Figura 6-13: Influența temperaturii soluției asupra capacității utile a rășinii Purolite S930-Na.....	94
Figura 6-14: Izotermele de sorbție ale Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, soluții CaCl ₂ 34% ($q = \text{mg/g}$).....	97
Figura 6-15: Izotermele de sorbție ale Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, soluții CaCl ₂ 34% ($q = \text{mechiv/g}$).....	97
Figura 6-16: Modelarea datelor experimentale după modelul Freundlich la sorbția Fe(II) din soluții de CaCl ₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na.....	98
Figura 6-17: Modelarea datelor experimentale după modelul Langmuir 1 la sorbția Fe(II) din soluții de CaCl ₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na.....	99
Figura 6-18: Modelarea datelor experimentale după modelul Langmuir 2 la sorbția Fe(II) din soluții de CaCl ₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na.....	99
Figura 6-19: Variația constantei Langmuir (R_L) cu concentrația metalului în soluția inițială.....	101
Figura 6-20: Izotermele de sorbție ale Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na la diferite temperaturi, soluții CaCl ₂ 34%.....	102
Figura 6-21: Variația constantei Langmuir (R_L) cu concentrația metalului în soluția inițială, la diferite temperaturi.....	103
Figura 6-22: Izoterma Dubinin la sorbția Fe(II) din soluții sintetice de CaCl ₂ 34% pe rășină Purolite S930-Na, $T = 22^\circ\text{C}$	104
Figura 6-23: Variația constantei K_L cu temperatura.....	105
Figura 6-24: Curba cinetică la sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, $C_0 = 200$ mg Fe(II)/L, $\text{pH} = 5$, $T = 295^\circ\text{K}$, doza rășină = 1 g.....	107

Figura 6-25: Modelul cinetic de ordinal 1 (Lagergren) la sorbția Fe(II) pe schimbător Purolite S930-Na, $c=200\text{mgFe(II)/L}$, $T=295\text{ }^{\circ}\text{K}$	108
Figura 6-26: Modelul cinetic de ordinul 2 (Ho) pentru sorbția Fe(II) schimbător Purolite S930-Na, $c=200\text{mgFe/L}$, $T=295\text{ }^{\circ}\text{K}$	108
Figura 6-27: Etapele rezolvării unei probleme de optimizare.....	110
Figura 6-28: Programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 pentru 3 variabile independente.....	112
Figura 6-29-a: Compararea valorilor gradului de sorbție a rășinii obținută experimental cu cea calculată cu ajutorul modelului de regresie.....	116
Figura 6-29-b: Compararea valorilor gradului de sorbție a rășinii obținută experimental cu cea calculată cu ajutorul modelului de regresie.....	117
Figura 6-30: Graficul suprafeței de răspuns și curbele de nivel pentru efectul variabilei x_1 (pH-ul inițial al soluției) și x_3 (doza de rășină).....	117
Figura 6-31: Graficul suprafeței de răspuns și curbele de nivel pentru efectul variabilei x_1 (pH-ul inițial al soluției) și x_2 (C_0 – concentrația inițială a soluției).....	118
Figura 6-32: Graficul suprafeței de răspuns și curbele de nivel pentru efectul variabilei x_2 (C_0 – concentrația inițială a soluției) și x_3 (doza de rășină).....	118
Figura 6-33: Variația capacității utile la străpungere cu debitul de alimentare al coloanei.....	125
Figura 6-34: Variația concentrației efluentului coloanei funcție de volumul de soluție trecut prin coloană.....	126
Figura 6-35: Variația concentrației efluentului coloanei în timp (influența debitului)	126
Figura 6-36: Variația capacității utile la străpungere cu concentrația Fe(II) în soluția de alimentare a coloanei.....	128
Figura 6-37: Variația concentrației efluentului coloanei în timp (influența concentrației inițiale).....	128
Figura 6-38: Variația concentrației efluentului funcție de volumul soluției de regenerare, 2 g rășină, debit de alimentare al coloanei 0,3ml-minut HCl 2N.....	129
Figura 6-39: Variația concentrației efluentului funcție de volumul soluției de regenerare, 4 g rășină, debit de alimentare al coloanei 0,3ml-minut HCl10%.....	130
Figura 7-1: Schema de operații la recuperarea deșeurilor din șlamul de la EMSI.....	137

Diționar termeni

BAT-Best Available Techniques- Cele mai bune tehnici disponibile

Contraion – ion care compensează sarcina ionilor ficși, și care pot fi înlocuiți cu ioni de aceeași sarcină (coioni) din soluția exterioară

Capacitatea de schimb - reprezintă cantitatea de ioni de schimb (contraioni), exprimată în mmoli sau în miliechivalenți conținuți în unitatea de masă (gram) sau de volum (mL) al unui schimbător de ioni;

Capacitatea totală (teoretică) de schimb - este o măsură a numărului total de grupări ionizabile sau poziții de schimb ale unității de sarcină și se referă la întreaga cantitate de contraioni din schimbător.

Capacitatea utilă a rășinii – se referă numai la acea parte din contraioni care este implicată în procesul de schimb, în condiții specifice;

Deșeu - reprezintă orice substanța în stare solidă sau lichidă, provenită din procese de producție sau din activități casnice și sociale, care nu mai poate fi utilizată conform destinației inițiale și care, în vederea reutilizării sau limitării efectelor poluante necesită măsuri speciale de păstrare și depozitare.

Dezvoltare durabilă- dezvoltarea care corespunde necesităților prezentului fără a compromite posibilitatea generațiilor viitoare de a le satisface pe ale lor

Ioni ficși – ioni legați puternic de matricea rășinii, care nu pot migra din faza în care sînt localizați într-o altă fază; prezența lor determină încărcarea electrostatică, pozitivă sau negativă, a matricei;

Poluant- orice substanța lichidă, solidă, gazoasă sau sub formă de energie care introdusă în mediu modifică echilibrul constituienților acestuia și al organismelor vii și aduce daune bunurilor materiale.

Poluarea solului-acțiunea prin care omul sau natura produce modificări fizice, chimice sau biologice anormale care îi depreciază calitățile ca suport de mediu și de viață

Soluție sintetică – soluție obținută prin dizolvarea unor cantități cunoscute de substanță pură într-o cantitate cunoscută de apă demineralizată;

Soluție de stocare – soluție de concentrație cunoscută a unui ion metalic din care se iau cote părți în vederea diluării, pentru prepararea altor soluții de concentrație mai mici.

Bibliografie

- Abdelwahab O., (2007), *Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents*, Egyptian Journal of Aquatic Research , **33**,: 125-143;
- Aksakal O., Uzun H., Kaya Y., (2008), Removal of nickel from aqueous solution by Nordmann fir (*Abies nordmanniana* (steud.) Spach subsp. *Nordmanniana*) cones, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**, 359-363;
- Bălănescu G., 1964, *Dicționar de chimie*, Ed Tehnica, București
- Belsten M., Chirica M., (2006). *Effluents Treatment by Ion Exchange in Galvanic Industry Wastes*, Purolite International Guide, p 1-9;
- Bernata X., Fortuny A., Bengoa C., (2007). *Recovery of Iron(III) from aqueous streams. Desalination*, **221**: 413-418. On line at: <http://sciencedirect.com>
- Balan C., Bilba D., Macoveanu M., (2008), Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by sphagnum moss peat: Equilibrium study, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**, 17-23;
- Bulai P., Balan C.D., Bîlba D., Macoveanu M., (2008), Study of the copper (II) removal from aqueous solutions by chelating resin Purolite S930, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 213-218;
- Bulai P., C.Bălan, D.Bîlbă, M.Macoveanu, (2008). *Studiu privind îndepărtarea cuprului din soluții apoase folosind rășini chelatice*, Environmental Engineering and Management Journal.
- Bulai P., Balan C., Scripcariu (Popa) C., Macoveanu M., (2009), *Equilibrium and Kinetic Studies of Copper (II) Removal on Purolite S930 Resin*, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1103-1109;
- Bulai P., *Contribuții la epurarea avansată a apelor uzate cu conținut de cupru și fier*, (2009), Teză de doctorat, Facultatea de Chimie Industrială și Protecția Mediului, Iași
- Bulgariu L., Cojocaru C., Robu B., Macoveanu M., (2007), *Equilibrium isotherms studies for sorption of lead ions from aqueous solutions*, Environmental Engineering and Management Journal, **6**, 425-430.
- Bulgariu L., Rațoi M., Bulgariu D., Macoveanu M., (2009), *The sorption of lead(II) ions from aqueous solutions on peat: Kinetics study*, Environmental Engineering and Management Journal, **8**, 289-296;
- Caliman F.A., Gavrilăscu M., (2008), *Sorption of cationic dyes from aqueous solution onto natural clay. Equilibrium and kinetic study*, Environmental Engineering and Management Journal, **7**, 301-308 ;

- Chirica M., (2007). *Purolite A400 DL/4880- Schimbator Anionic Puternic Bazic Tip I*, Purolite International Guide , p 37-39;
- Cojocaru I., (2003), *Ecologie și Protecția ediului*, Editura Ecozone, Iași
- Constantin Calistru, Cornelia Leonte, (1972). *Tehnologia Substanțelor Anorganice*, Editura Didactică și Pedagogică București, p 479-524;
- Donald J. Pietrzyk, Clyde W. Frank,(1989), *Chimie analitică*, Ed. Tehnică București
- Gavrilescu M., (2005), *Reducerea poluanților la sursă și minimizarea deșeurilor*, Editura Ecozone, Iași;
- Gergely A., Bay E., Dumitrescu A., (1992), *Waste water Treatment and Electolytes Recovery in Galvanotechnics*, (in Romanian), Technical Press, Bucharest, 250-260;
- Gorduză L.D., Tofan L., Șuteu D., (2002). *Biomateriale, Biotehnologii, Biocontrol*, Editura Cermi, Iasi;
- Hamidi A., Adlan N., Ariffin S., (2007). *Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III) Removal from Water in Malaysi.*, Bioresource Techol., **99**: 1578-1583. On line at:<http://sciencedirect.com>
- Ho Y.S., (2006), *Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods*, Polish Journal of Environmental Studies, **15**, 81-86;
- Jercan E.,(1983). *Metode de separare în chimia analitică*, Editura Tehnică București – 1983;
- Jyo A., Kugara J., Trobradovic H., Yamabe K., (2004), Fibrous Iminodiacetic acid chelating cation exchangers with a rapid adsorption rate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 1599-1607;
- Kocaoba S., Orhan J., (2006). *Kinetics and Equilibrium Sudies of Heavy Metal Ion Removably Use of Natural Zeolite*. Desalination, **24**:1-10. On line at: <http://sciencedirect.com>
- Kirk-Othmer, (2001).*Encyclopedia of Chemical Technol.*, 4th Ed., Wiler Interscience, New York, **14**: 371-389;
- Kurniawan T., Chan G., Wai-Hung, Babel S., (2006). *Physico-chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals*. Chemical Engineering J., **118**: 83-98. On line at: <http://sciencedirect.com>
- Lasanta C., Ildefonso Caro, Luis Perez, (2005).*Theoretical model for ion exchange of iron(III) in chelatic resins: Application to metal ion removal from wine*, **60**: 3477-3486;
- Li-Chun L., Ruey-Shin J., (2005), *Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins*, Chemical Engineering Journal, **112**, 211–218;
- Ludușan N., (2009), Efectele acumulării metalelor grele în soluri asupra componentei biotice din depresiunea Zlatna, disponibil pe internet la : http://www.uab.ro/reviste_recunoscute/revcad/revcad_2007/27.ludusan_nicolae.pdf

- Lurie Ju., (1975), Handbook of analytical chemistry, Ed. Mir Publishers, Moscova, Rusia.
- Macoveanu M., (2006), *Politici și strategii de mediu*, Editura Ecozone Iasi
- M. Macoveanu, D. Bâlbă, N. Bâlbă, M. Gavrilescu, G. Șoreanu, (2002). *Procese de schimb ionic în protecția mediului*, Ed. Matrix Rom, București;
- Macoveanu M., Nicu V., Curievici I., (1991), *Bazele tehnologiei chimice: Metodologia elaborării modelelor matematice din industria chimică*, Ed IPI, Iași, România;
- Macoveanu M., (2005), *Metode și tehnici de evaluare a impactului ecologic*, Editura Ecozone, Iași
- Malla M. E., Alvarez M.B., Batistoni D.A., (2002), *Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger*, Talanta, **57**, 277-287;
- Nenitescu C. D., (1949). *Chimie Generală*, Editura Didactică și Pedagogică București;
- Page J. A., Robinson E. A., Brereton M. E., (1973), *Chemistry, Principles and Experiences*, (in Romanian), Technical Press, Bucharest, Romania, p 245-246. ;
- Popa G., Moldoveanu S., (1969), *Quantitative Chemical Analysis Using Organic Reagents*, (in Romanian), Technical Press, Bucharest, Romania;
- Popa C., (2007), *Auditul deșeurilor industriale din Instalația de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni*, Lucrare de disertație master Managementul mediului, Facultatea de Chimie Industrială și Protecția Mediului, Iași;
- Popa C., Bulai P., Macoveanu M., (2010), *The study of iron(II) removal from 34% calcium chloride solutions by chelating resin Purolite S930*, Environmental Engineering and Management Journal, **9**, 651-658;
- Păduraru C., Tofan L., (2008), *Investigation on the possibility of natural hemp fibers use for Zn(II) ions removal from wastewaters*, Environmental Engineering and Management Journal, **7**, 687-693;
- Riveros P.A., (2004), *The extraction of Fe(III) using cation-exchange carboxylic resins*, Hydrometallurgy, **72**, 279-290;
- Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M., (2007). *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay*, J. Hazard. Mater., **149**: 283–290;
- Sabău C., (1967). *Schimbul ionic- teorie și aplicații în chimia analitică*, Editura Academiei RSR-1967, p 11-82;
- Scripcariu(Popa) C., Mironeasa S., Bulai P., Macoveanu M., (2009), *Identification and exploitation possibilities of some waste products from ion exchange membrane electrolisys plant*, ANNALS of the Suceava University – FOOD ENGINEERING, year **VIII**, No1, 30-35.;
- Selvaraj R., Jei-Won Y., Younghun K., Yongju J., Yeong-Keong H., Won-Ho K., (2007),

Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, Journal of Hazardous Materials, **143**, 469-477;

Srivastava P., B. Singh B., Angove M.J., (2004). *Competitive adsorption of cadmium (II) onto kaolinite as affected by pH*, 3rd Australian New Zealand Soils Conference SuperSoil;

Strîmbeanu N., V.Rus, I. Ursoiu, (1999). *Schimbul ionic. Principii teoretice și aplicații în alimentările cu apă*, Editura Eurostampa, Timișoara, vol.I, p 101-125

Șoreanu. G, (2000), *Contribuții la studiul și optimizarea proceselor de schimb ionic aplicate în epurarea recuperativă a apelor de spălare din galvanotehnică*, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Facultatea Inginerie chimică și protecția mediului – teză de doctorat

Taleb M., Chaobane T., Maachi R., (2008). *Treatment of Heavy Metals by Ion exchangers and Nanofiltration*, Desalination, **221**: 249-255. On line at: <http://sciencedirect.com>

Teodosiu C., (2005). *Managementul integrat al mediului*, Ediția a-II-a, Editura Ecozone Iași.

Tudor D. Ionescu, (1964). *Schimbatori de ioni*, Editura Tehnica Bucuresti, pp 1-110;

Tuzen M., Uluozlu O.D., Usta C., Soylak M., (2007), Biosorption of copper(II), lead(II), iron(III) and cobalt(II) on Bacillus sphaericus-loaded Diaion SP-850 resin, *Analytica Chimica Acta*, **581**, 241–246;

Zhang Y., Chen J., Yan X., Feng Q., (2007). *Equilibrium and kinetics studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solutions*, J. Chem. Thermodyn., **39**: 862–865

Ullmann's, (1998). *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Ed., Electronic Release, New York, pp Calcium Chloride;

Ullmann's, (1998). *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Ed., Electronic Release, New York, pp ion exchangers;

Winnacker si Kugler, (1966). *Tehnologie Chimică Anorganică*, Editura Tehnica, p 367-384; 467-474;

Resins: brochures, data sheets, literature, technical data, available on internet at: <http://www.reskem.com/pages/resin-pdfs.php#purolite-cation-section>

STAS 2073-75. *Clorură de calciu tehnică*;

STAS 9475/7-74. *Schimbători de ioni; Determinarea capacității totale de schimb a cationilor*

SR ISO 805-1995, *Determinarea conținutului în fier-metoda spectrofotometrică*

FOOD CHEMICALS CODEX, Ed V, 2004

Dicționar de chimie, Ed Tehnică, 1964

Abrevieri

EMSI- reprezintă electroliza cu membrană schimbătoare de ioni
a - reprezintă cantitatea de rășină luată în lucru exprimată în g;
*C*₀ - reprezintă concentrația inițială a metalului exprimată în mg metal/L (ppm);
*C*_e - reprezintă concentrația la echilibru a metalului exprimată în mg metal/L (ppm) ;
E - energia liberă medie de sorbție, (kJ/mol);
*k*₁ - constanta de viteză a procesului de sorbție pentru modelul cinetic de ordin pseudo-unu;
*k*₂ - constanta de viteză a procesului de sorbție pentru modelul cinetic de ordin pseudo-doi;
K_F - constanta Freundlich, mg/g;
K_L - constanta Langmuir, L/mg;
pH_i - pH-ul inițial al soluției;
q- capacitatea de schimb, mg metal/g rășină sau mmoli metal/g rășină;
q_{max} , *q*₀- capacitatea maximă de schimb, mg metal/g rășină;
R - constanta universală a gazelor, J/mol.K;
R_L - parametru de echilibru Langmuir;
S930 - H – forma hidrogen a rășinii chelatice Purolite S930;
S930 - Na – forma sodiu a rășinii chelatice Purolite S930;
T = temperatura absolută, K;
t = temperatura în °C;
- o constanta care exprimă energia de sorbție (mol²/kJ²);
ΔG – variația energiei libere Gibbs;
ΔH – variația entalpiei;
ΔS – variația entropiei;
- potențialul Polany;
N – numărul de experiențe
RSM - Metodologia suprafeței de răspuns ;
b - matricea coeficienților de regresie;
- coeficienții ecuației de regresie;
k – numărul de variabile independente;
n_c -nr experiențe la nivelul de bază 0;
n_f – numărul de experiențe al programarea central compozițional ortogonală de ordin 2 conform matricei factoriale de bază;
*S*₀² – abaterea medie pătratică;
u – numărul iterației;
*x*₁, *x*₂, *x*₃ – variabilele independente codificate;
X - este matricea variabilelor codificate;
X^T - transpusa matricii *X*;
*z*₁, *z*₂, *z*₃ - variabilele independente;
Y - reprezintă matricea valorilor răspunsurilor;
+1, -1, +*α*, -*α*, 0 – nivele de variație a variabilei codificate;

Anexă

Rășina chelatică tip Purolite S930

Purolite S 930 este un polistiren macroporos bazat pe rășini chelatice, cu grupări iminodiacetice, creat pentru îndepărtarea cationilor de metale grele din efluenții industriali. Acești cationi pot fi separați din concentrații ridicate de cationi univalenți (ex.: sodiu), și de cationi bivalenți comuni (ex.: calciu). Îndepărtarea se poate face atât din soluții slab acide cât și din soluții slab bazice. Purolite S 930 își găsește utilizarea în procesele de extracție și recuperare a metalelor din zăcămintele, din soluțiile de la placările galvanice, băile de decapare, și alți efluenți chiar în prezența metalelor alcalino-pământoase (calciu și magneziu). Ulterior utilizări importante cuprind rafinarea soluțiilor sărurilor de metale prețioase și tranzitionale, și la purificarea prin îndepărtarea urmelor de metale din soluțiile apoase a unor substanțe organice sau anorganice.

Tabel A - 1 Caracteristici fizico chimice

Structura polimerică	Stiren-divinilbenzen macroporos
Aspectul și forma fizică	Sfere bej opace
Grupa funcțională	Iminodiacetic
Forma ionica	Na ⁺
Capacitatea totală, forma Na ⁺	2,4 eq/l
Umiditatea, forma Na ⁺	55-65%
Dimensiunile particulelor	0,425-1,2 mm
	5% max. < 0,425 mm
	a 5% max. > 1,2 mm
Umflarea, H ⁺ - Na ⁺	25%
Greutatea specifică	1,17
Greutate brută	710 – 745 g/l
Temperatura maximă de operare	70°
Domeniu de pH - forma Na ⁺ - forma H ⁺	6 – 11
	2 – 6
Debit recomandat	10 – 12 BV/h
Înălțimea stratului, - recomandat - minimum	1000 – 1200
	900
Schema instalației	2 paturi în serie
Debitul apei de spălare în contracurent	6-7 m/h la 12 – 15 ° C Pentru a obține o expansiune de 50% a stratului

Tabel A - 2.Regenerarea

– Etapa I: HCl 10%	2 BV in 30 – 40 minute	echicurent
– Clătire lentă: apă dedurizată	2 BV in 30 – 40 minute	echicurent
– Etapa II: NaOH 2 - %	3 BV in 45 – 60 minute	contracurent
– Clătire lentă: apă dedurizată	2 BV in 30 – 45 minute	contracurent
– Clătire rapidă: apă dedurizată	4 - 6 BV in 20 – 30 minute	echicurent

APLICATII

Purolite S930 este potrivit pentru îndepărtarea metalelor grele care sunt reținute conform următoarei ordini ale selectivității:

$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Na}$

Structura macroporoasă a rășinii asigură o difuzie excelentă a ionilor oferind astfel o epuizare și o regenerarea excelentă.