



UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ
ŞCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ



RECUPERAREA ZINCULUI DIN APE REZIDUALE PRIN SCHIMB IONIC ŞI ELECTRODEPUNERE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific

Prof. univ. dr. ing. ILEA PETRU

Doctorand

Ing. GÎLCĂ EMILIA IULIANA



UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ
ŞCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ



Ing. GÎLCĂ EMILIA IULIANA

RECUPERAREA ZINCULUI DIN APE REZIDUALE PRIN SCHIMB IONIC ŞI ELECTRODEPUNERE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Comisie

Preşedinte:

Prof. univ. dr. ing. CRISTEA VASILE MIRCEA, Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca

Conducător științific:

Prof. univ. dr. ing. ILEA PETRU, Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca

Referenți:

Prof. univ. dr. ing. SAMIDE ADRIANA MIOARA, Universitatea din Craiova

Prof. univ. dr. ing. DAVIDESCU CORNELIU MIRCEA, Universitatea Politehnica Timișoara

Conf. univ. dr. ing. MĂICĂNEANU SANDA ANDRADA, Universitatea Babeş-Bolyai
Cluj-Napoca

Susținerea publică: 20 Noiembrie 2015



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA
BABEȘ - BOLYAI

Mulțumiri

Mulțumesc conducătorului științific al acestei teze, domnului Prof. dr. ing. ILEA PETRU pentru oportunitatea de a studia această temă și pentru îndrumările în elaborarea tezei de doctorat.

Mulțumiri și deosebită recunoștință doamnei Conf. dr. ing. MĂICĂNEANU ANDRADA pentru sprijinul și îndrumările oferite care au avut un rol semnificativ în formarea mea profesională.

Doresc să mulțumesc domnului Prof. dr. BUND ANDREAS, precum și întregului său colectiv pentru ospitalitatea deosebită și ajutorul acordat de-a lungul stagiului de cercetare efectuat la Universitatea Tehnică din Ilmenau, Germania.

Mulțumesc domnului Conf. dr. ing. DORNEANU SORIN-AUREL și doamnei Prof. dr. MUREȘAN LIANA MARIA pentru sfaturile și ajutorul acordat.

Mulțumesc tuturor membrilor comisiei de doctorat pentru răbdarea de a analiza lucrarea de față, precum și pentru sugestiile oferite.

Mulțumiri doamnei Ing. Mateiu Adriana, doamnei tehnician Okos Ligia și a colegilor: Alina, Nicoleta, Carmen, Raluca, Irina, Horațiu.

Mulțumesc proiectului „POSDRU/159/1.5/S/132400” pentru finanțarea ultimului an de doctorat.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc familiei și prietenului meu, Radu.

Cluj-Napoca, 2015

Gîlcă Emilia



PARTENERI
:



ACADEMIA
ROMÂNĂ FILIALA
CLUJ



UNIVERSITATEA
DIN BUCUREȘTI



UNIVERSITATEA
„ALEXANDRU IOAN CUZA”
din IAȘI



UNIVERSITATEA de VEST
din TIMIȘOARA

CUPRINS

Lista simbolurilor utilizate.....	5
INTRODUCERE.....	9
PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC.....	12
1. TEHNICI DE TRATARE A APELOR REZIDUALE DE LA ZINCAREA	
TERMICĂ.....	13
1.1. Aspecte generale privind poluarea cu zinc	13
1.2. Zincarea termică.....	13
1.2.1 <i>Influența procesului de zincare termică asupra mediului.....</i>	<i>15</i>
1.2.2 <i>Procedee de tratare a apelor reziduale provenite de la zincarea</i>	
<i>termică.....</i>	<i>15</i>
2. CARACTERISTICI ȘI APLICAȚII ALE TEHNICILOR DE SCHIMB IONIC	
FOLOSITE ÎN EPURAREA APELOR REZIDUALE.....	20
2.1. Etapele schimbului ionic și clasificarea schimbătorilor de ioni.....	20
2.2. Utilizarea schimbătorilor de ioni pentru îndepărtarea ionilor de zinc din soluții	
apoase.....	23
2.3. Modelarea la echilibru a procesului de adsorbție în regim discontinuu.....	25
2.3.1. <i>Izotermele Langmuir și Freundlich.....</i>	<i>26</i>
2.3.2. <i>Izotermele Dubinin-Radushkevich și Temkin.....</i>	<i>27</i>
2.4. Modelarea cinetică a procesului de adsorbție în regim discontinuu.....	28
2.4.1. <i>Modelele cinetice pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi.....</i>	<i>28</i>
2.4.2. <i>Modelul difuziei interne și externe</i>	<i>29</i>
2.4.3. <i>Modelele cinetice Bangham, Dumwald-Wagner și Elovich.....</i>	<i>31</i>
2.5. Termodinamica procesului de adsorbție în regim discontinuu.....	31
2.6. Modelarea cinetică a procesului de adsorbție în regim continuu.....	32
2.6.1. <i>Modelele cinetice Thomas și Yoon-Nelson.....</i>	<i>32</i>
2.6.2. <i>Modelele cinetice Adam-Bohart și Wolborska.....</i>	<i>33</i>

2.6.3. Modelul Clark.....	33
3. RECUPERAREA ZINCULUI DIN APE REZIDUALE PRIN ELECTRODEPUNERE CATODICĂ	34
4. TEHNICI DE INVESTIGARE A SISTEMELOR STUDIATE.....	36
4.1. Spectrometria de absorbție atomică	36
4.2. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier	37
4.3. Voltametria ciclică	38
4.4. Microscopia optică.....	38
4.5. Microscopia electronică de baleiaj	39
4.6. Difrakția de raze X	39
PARTEA A II-A CONTRIBUȚII PERSONALE.....	40
5. CERCETĂRI PRIVIND REȚINEREA IONILOR DE ZINC PE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE ANIONI ÎN REGIM DISCONTINUU.....	41
5.1. Materiale și aparatură.....	41
5.2. Influența parametrilor privind reținerea zincului pe rășini schimbătoare de anioni.....	43
5.2.1. Testarea rășinilor schimbătoare de anioni.....	43
5.2.2. Influența vitezei de agitare.....	44
5.2.3. Influența cantității de rășină	45
5.2.4. Influența concentrației inițiale de zinc	47
5.2.5. Influența granulației	48
5.2.6. Influența temperaturii	49
5.2.7. Influența acidității soluției.....	50
5.2.8. Performanța rășinii schimbătoare de anioni.....	52
5.3. Metodologia lui Taguchi pentru planificarea experimentelor	52
5.3.1. Influența parametrilor și analiza ANOVA.....	53

5.3.2. Selecția nivelelor și estimarea răspunsului optim.....	57
5.3.3. Testul de confirmare.....	58
5.4. Evaluarea parametrilor specifici izotermelor de adsorbție și interpretarea lor...	58
5.5. Evaluarea parametrilor specifici modelelor cinetice și interpretarea lor.....	61
5.6. Evaluarea parametrilor termodinamici.....	67
5.7. Concluzii parțiale.....	68
6. CERCETĂRI PRIVIND REȚINEREA IONILOR DE ZINC PE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE ANIONI ÎN REGIM CONTINUU.....	70
6.1. Materiale și aparatură.....	70
6.2. Influența parametrilor.....	71
6.2.1. Capacitatea de reținere a rășinilor schimbătoare de anioni.....	71
6.2.2. Influența cantității de rășină.....	72
6.2.3. Influența concentrației.....	73
6.2.4. Performanța rășinii schimbătoare de anioni.....	74
6.2.5. Analiza FTIR.....	76
6.3. Modelarea cinetică a procesului de reținere.....	77
6.4. Caracterizarea zonei de adsorbție.....	79
6.5. Mecanismul de control al procesului.....	81
6.6. Concluzii parțiale.....	82
7. CUPLAREA SISTEMULUI SCHIMB IONIC - ELECTRODEPUNERE CATODICĂ.....	84
8. RECUPERAREA ZINCULUI DIN SOLUȚIILE REZULTATE DE LA REGENERAREA RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE ANIONI.....	86
8.1. Materiale și aparatură.....	87
8.2. Voltametrie ciclică și hidrodinamică.....	87
8.3. Influența parametrilor privind electrodepunerea zincului.....	91
8.3.1. Influența materialului catodic.....	91

8.3.2. Influența timpului de depunere.....	92
8.3.3. Influența vitezei de rotație	94
8.3.4. Influența temperaturii.....	95
8.3.5. Influența densității de curent.....	96
8.3.6. Influența impurităților.....	98
8.4. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj a depozitelor de zinc.....	99
8.5. Caracterizarea prin difracția cu raze X a depozitelor catodice de zinc.....	101
8.6. Concluzii parțiale.....	102
CONCLUZII GENERALE.....	104
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ.....	106
BIBLIOGRAFIE.....	108
ANEXE.....	121

La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Protecția mediului, diminuarea cantității de ape reziduale industriale, reciclarea și reducerea costurilor reprezintă preocupări majore la nivel mondial. Scopul principal al tezei de doctorat cu tema „Recuperarea zincului din ape reziduale prin schimb ionic și electrodepunere” este de a identifica o variantă aplicabilă pentru recuperarea Zn din soluțiile rezultate de la zincarea termică.

Relevanța temei de cercetare este susținută de faptul că procesul de zincare termică produce un volum considerabil de soluții cu concentrație ridicată de acid clorhidric impurificat cu metale, care poate fi refolosit după recuperarea componentelor valoroase. Ca urmare, s-au propus două direcții de cercetare:

- reținerea Zn prin schimb ionic
- recuperarea Zn prin electrodepunere

Analiza literaturii de specialitate a condus la concluzia că dintre metodele clasice de epurare a apelor uzate, schimbul ionic reprezintă o alternativă viabilă și eficientă. Utilizarea repetată, prin cicluri schimb ionic-regenerare precum și faptul că prin această tehnică se poate scădea concentrația ionilor de metale grele micșorează impactul costului ridicat al schimbătorilor de ioni.

Există o literatură bogată care se referă la utilizarea rășinilor schimbătoare de cationi pentru îndepărtarea ionilor de metale grele din ape reziduale dar sunt mult mai puține referințe legate de utilizarea rășinilor schimbătoare de anioni în același scop. Utilizarea rășinilor schimbătoare de anioni creează tot odată premisele unei selectivități superioare în tratarea apelor reziduale ce conțin metale grele dizolvate sub formă de cationi și anioni. Acest aspect este important pentru cercetările dezvoltate în cadrul acestei teze în vederea reținerii Zn din efluenții rezultați de la zincarea termică. Deoarece Zn dizolvat în acești efluenți formează complecși cu sarcină negativă se poate întrevădea posibilitatea reținerii lui pe rășini schimbătoare de anioni în condițiile în care sunt prezenți în soluție și cationi ai altor metale grele.

Teza de doctorat este structurată astfel:

➤ **Partea I: Studiu bibliografic** care cuprinde patru capitole, în care este realizată o cercetare bibliografică privind tema tezei de doctorat.

➤ **Partea a II a: Contribuții personale** care cuprinde 4 capitole în care sunt prezentate în detaliu rezultatele cercetărilor experimentale.

Capitolul 1 al tezei de doctorat tratează aspecte generale cu privire la impactul procesului de zincare termică asupra mediului și modalități de tratare a efluenților rezultați, unde se identifică ca tehnică viabilă și eficientă, schimbul ionic.

În **capitolul 2** se detaliază tehnica de schimb ionic, precum și cele mai cunoscute și aplicate modele de caracterizare a procesului la echilibru și din punct de vedere cinetic, modele folosite în partea a doua a tezei de doctorat.

În **capitolul 3** sunt prezentate aspecte generale privind recuperarea Zn din ape reziduale prin electrodepunere catodică.

În **capitolul 4** sunt descrise tehnicile avansate de caracterizare: spectroscopia IR cu transformată Fourier, microscopia electronică de baleiaj, microscopia optică și difracția de raze X.

În **capitolele 5 și 6** sunt prezentate și prelucrate, prin modele la echilibru și cinetice, rezultatele experimentale privind reținerea Zn din soluții acide folosind rășini schimbătoare de anioni.

În **Capitolul 7** se evidențiază rezultatele experimentale privind creșterea concentrației de Zn într-un volum mai mic de soluție prin regenerarea rășinilor schimbătoare de anioni.

În **Capitolul 8** se prezintă în detaliu rezultatele obținute privind recuperarea Zn prin electrodepunere catodică din soluții sintetice ce simulează concentrația metalului obținută de la regenerarea rășinii schimbătoare de anioni.

În finalul lucrării sunt prezentate concluziile generale, activitatea științifică, bibliografia și anexele.

Noutatea și originalitatea rezultatelor constă în testarea a diferite rășini schimbătoare de anioni existente pe piață, pentru reținerea Zn sub formă de complex, $ZnCl_4^{2-}$, urmată de recuperarea acestuia prin electrodepunere catodică din soluțiile rezultate în urma concentrării metalului.

Pentru a atinge obiectivul acestei teze, de a reține și apoi electrodepone Zn din apele reziduale și tehnologice, provenite de la zincarea termică, au fost stabilite următoarele studii:

- reținerea Zn dintr-o soluție acidă folosind rășini schimbătoare de anioni, atât în regim discontinuu cât și continuu;
- aplicarea a diferite modele ale procesului de schimb ionic în condiții de echilibru;
- evaluarea parametrilor cinetici și identificarea etapei determinante de viteză;
- cicluri repetate de schimb ionic-regenerare ale rășinii schimbătoare de anioni pentru a demonstra menținerea performanțelor acestora;
- creșterea concentrației de Zn într-un volum redus de soluție prin regenerarea rășinii schimbătoare de anioni;
- măsurători privind electrodepunerea Zn din soluțiile rezultate de la regenerarea rășinii schimbătoare de anioni în vederea recuperării metalului.

Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 4 articole în reviste cotate ISI (*Central European Journal of Chemistry, Water Science and Technology, Desalination and Water Treatment, Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*) un articol publicat în *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, și participarea la 5 manifestări științifice naționale și internaționale.

Cuvinte cheie: analiza ANOVA, electrodepunere, izoterme, modele cinetice, rășini schimbătoare de anioni, regenerare, Taguchi, termodinamică, zincarea termică, ZnCl_4^{2-} ;

5. CERCETĂRI PRIVIND REȚINEREA IONILOR DE ZINC PE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE ANIONI ÎN REGIM DISCONTINUU

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute privind comportamentul rășinilor anionice sub aspectul capacității acestora de a reține Zn sub formă de complex din ape sintetice. Experimentele s-au realizat în regim discontinuu luându-se în considerare diferiți parametri.

De asemenea, s-au prezentat în detaliu rezultatele obținute privind modelarea la echilibru și modelarea cinetică a procesului folosind cele mai comune izoterme de adsorbție și modele cinetice existente în literatura de specialitate.

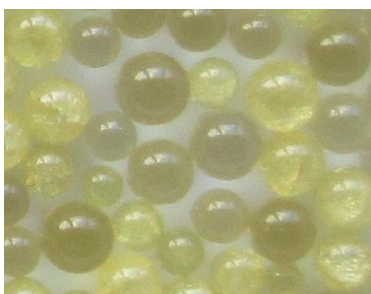
Pentru descrierea echilibrului de adsorbție s-au aplicat izotermele de adsorbție Langmuir (formele 1 - 5), Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin, iar pentru a determina etapa determinantă de viteză a procesului de reținere s-au aplicat modelele cinetice pseudo-ordin întâi, pseudo-ordin doi (formele 1 - 4), difuzia internă și externă, Elovich, Bangham și Dumwald-Wagner.

Rezultatele, în ceea ce privește valorile obținute pentru capacitatea calculată de reținere a rășinii, au fost supuse unei verificări prin aplicarea celor mai comune funcții de eroare descrise în literatura de specialitate.

5.1. Materiale și aparatură

În cercetarea experimentală s-a urmărit capacitatea rășinilor schimbătoare de anioni de reținere a Zn sub formă de complex, $ZnCl_4^{2-}$.

Rășinile utilizate în experimentele proprii sunt prezentate în Figura 5.1.



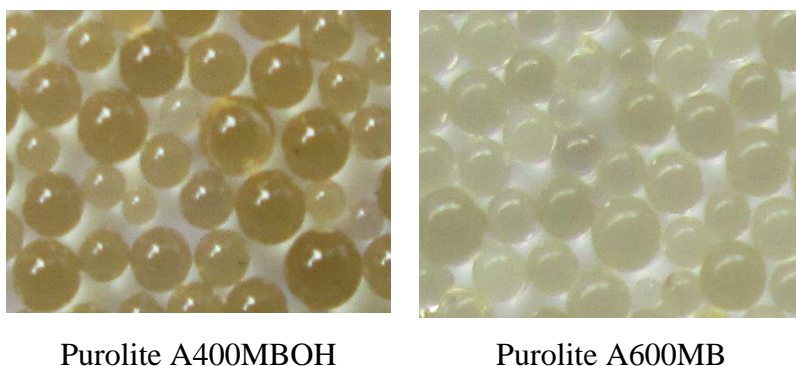
Amberlite IRA410



Purolite A103S



Purolite NRW700



Purolite A400MBOH

Purolite A600MB

Figura 5.1 Rășinile schimbătoare de anioni folosite în experimente.

Soluțiile sintetice cu concentrații cuprinse între 300 - 1100 mg Zn/L au fost preparate prin dizolvarea $ZnCl_2$ în apă bidistilată. Pentru a asigura formarea complexilor de Zn, volume controlate de HCl (1M) au fost adăugate la prepararea soluțiilor.

5.2. Influența parametrilor privind reținerea zincului pe rășini schimbătoare de anioni

5.2.1. Testarea rășinilor schimbătoare de anioni

Pentru a compara randamentul de reținere a rășinilor anionice în regim discontinuu, acestea au fost testate în condiții identice, prin punerea în contact, timp de 300 minute, a 5 g de rășină cu 100 mL soluție având o concentrație de 500 mg Zn/L, sub agitare la 500 rpm.

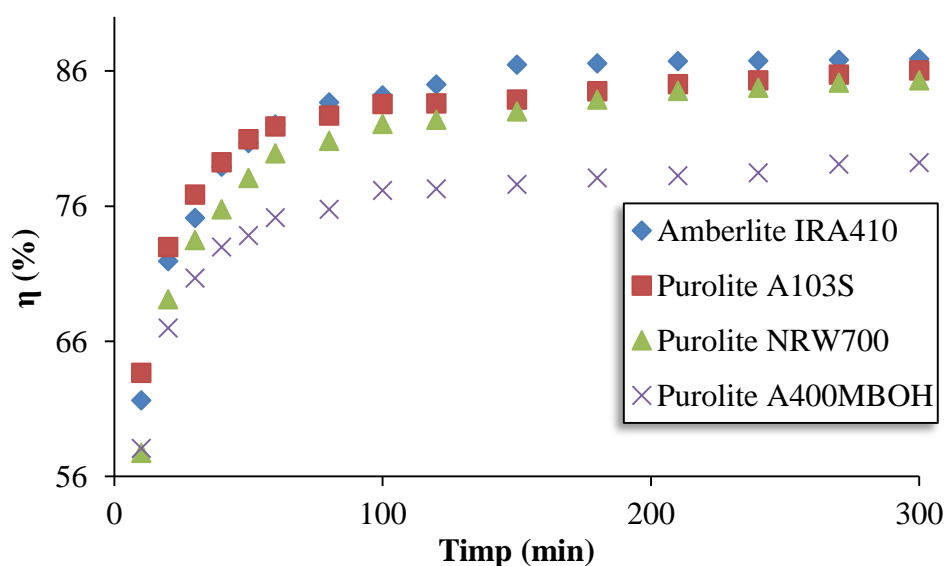


Figura 5.3 Evoluția în timp a randamentului de reținere a Zn pe diferite rășini schimbătoare de anioni; $C_0 = 500$ mg Zn/L, $m = 5$ g, $V = 100$ mL, 500 rpm.

În primele 100 minute se observă o creștere semnificativă a randamentului (Figura 5.3), urmată de o tendință de plafonare până la atingerea echilibrului. În aceste condiții, s-a obținut un randament maxim de reținere de 87 % pentru rășina Amberlite IRA410 și un minim de 79 % pentru rășina Purolite A400MBOH. Pe baza valorilor obținute în ceea ce privește randamentul de reținere a Zn de către rășinile schimbătoare de anioni studiate s-a dedus următoarea serie: Amberlite IRA410 > Purolite A103S > Purolite NRW700 > Purolite A400MBOH. Pe baza acestor rezultate s-a decis ca următoarele teste să fie realizate cu ajutorul rășinii Amberlite IRA410.

5.2.2. Influența vitezei de agitare

Experimentele au fost realizate prin punerea în contact a 5 g Amberlite IRA410 cu o soluție de 500 mg Zn/L (100 mL) timp de 300 min la diferite viteze de agitare: 100, 300 și 500 rpm. În Figura 5.4 este prezentată evoluția în timp a concentrației de Zn, la diferite viteze de agitare.

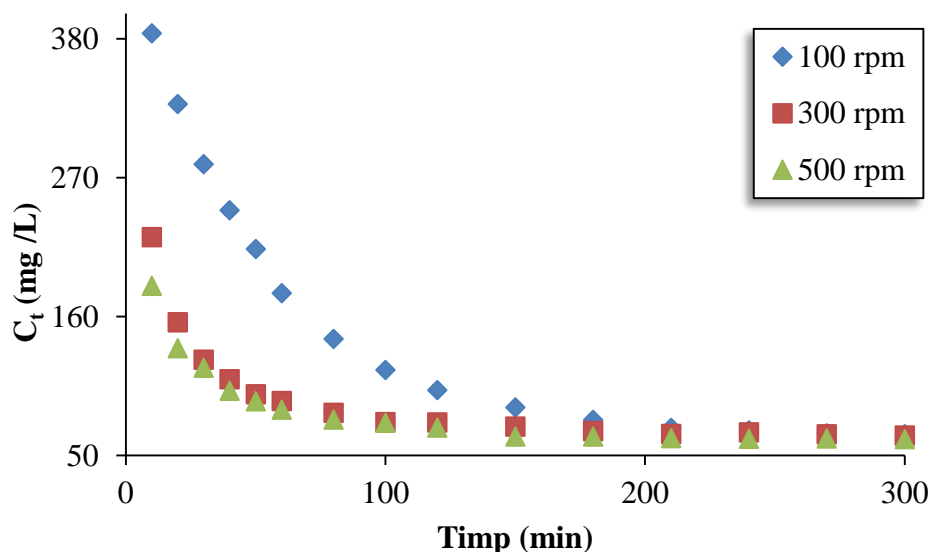


Figura 5.4 Evoluția în timp a concentrației de Zn la diferite viteze de agitare;

$C_0 = 500$ mg Zn/L, $m = 5$ g (Amberlite IRA410), $V = 100$ mL.

Așa cum se poate observa din Figura 5.4, în primele 150 min, procesul este puternic influențat de creșterea vitezei de agitare de la 100 la 300 rpm, iar o viteză de agitare mai mare, de 500 rpm, determină o modificare mai redusă a vitezei de adsorbție. De asemenea, s-a

constatat că după 150 minute nu mai există diferențe semnificative în privința randamentului de reținere, însă, pentru atingerea echilibrului este necesar un timp de contact al rășinii cu soluția de până la 300 minute. În aceste condiții, s-a obținut o modificare ușoară a randamentului de reținere, la viteze de agitare cuprinse între 100 - 500 rpm.

5.2.3. Influența cantității de rășină

Acest tip de experimente au fost derulate până la atingerea echilibrului prin punerea în contact a unei cantități de rășină Amberlite IRA410 (1 - 5 g) cu 100 mL soluție (500 mg Zn/L), la o viteză de agitare de 500 rpm, rezultatele obținute fiind prezentate în Figura 5.6.

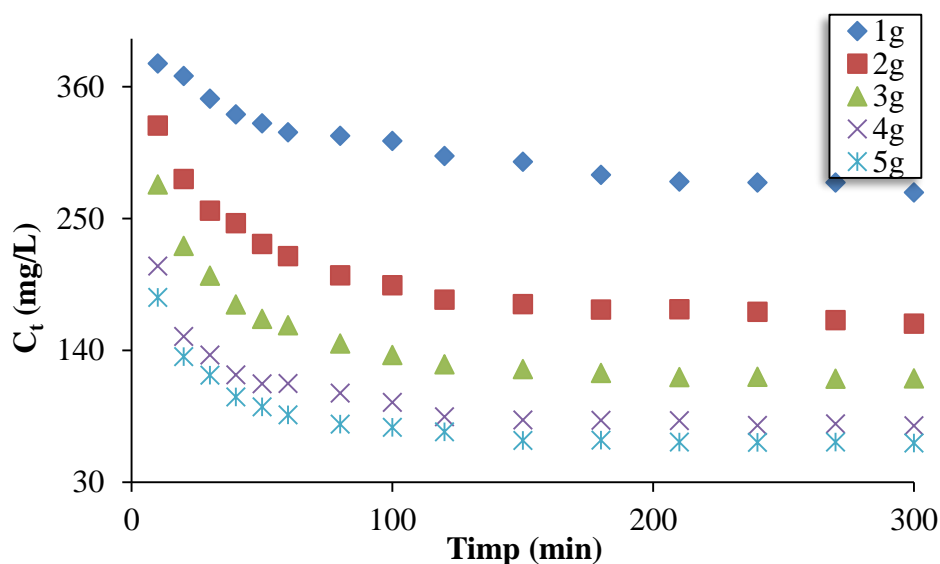


Figura 5.6 Evoluția în timp a concentrației de Zn pentru diferite cantități de rășină;
 $C_0 = 500 \text{ mg Zn/L}$, $V = 100 \text{ mL}$, 500 rpm.

Conform așteptărilor, o creștere a cantității de rășină a condus la o scădere rapidă a concentrației în primele 50 minute și la o creștere a randamentului de reținere de la 45 (1 g) la 87 % (5g).

5.2.4. Influența concentrației inițiale de zinc

Experimentele s-au realizat folosind o cantitate de 5 g rășină Amberlite IRA410 pusă în contact cu 100 mL de soluție având diferite concentrații cuprinse între 300 - 1100 mg Zn/L, rezultatele obținute fiind prezentate în Figura 5.8.

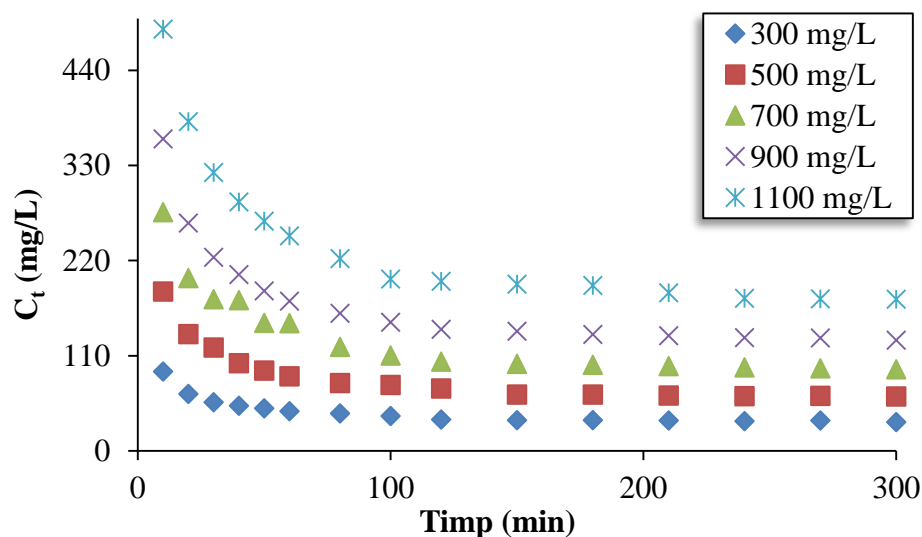


Figura 5.8 Evoluția în timp a concentrației de Zn pornind de la diferite concentrații inițiale; $m = 5$ g, $V = 100$ mL, 500 rpm.

În intervalul de concentrație studiat, reținerea Zn a fost rapidă în primele 10 min, după care viteza, a scăzut ușor până la atingerea echilibrului. În aceste condiții s-a obținut o capacitate de reținere cuprinsă între 5.6 mg/g pentru concentrația de 300 mg Zn/L (89 %) și 19.3 mg/g (85 %) pentru concentrația de 1100 mg Zn/L.

Rezultatele prezentate în aceste secțiuni de subcapitol au fost publicate în *Central European Journal of Chemistry* 12(8) (2014) 821-828, Removal of zinc ions as zinc chloride complexes from strongly acidic aqueous solution by ionic exchange, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.

5.2.8. Performanța rășinii schimbătoare de anioni

Pentru a studia performanța rășinii, s-au realizat experimente succesive prin punerea în contact a 5 g rășină (Amberlite IRA410) cu o soluție de 500 mg Zn/L timp de 300 minute.

După fiecare etapă de schimb ionic, rășina a fost spălată de câteva ori cu o soluție de HCl pentru a îndepărta urmele de Zn și apoi a fost pusă în contact cu un volum de 200 mL apă bidistilată timp de 24 ore. Rezultatele obținute după 6 cicluri de schimb ionic-regenerare sunt prezentate în Figura 5.16.

Randamentul de reținere a Zn a scăzut până la al treilea ciclu de schimb ionic-regenerare, după care s-a menținut o valoare constantă la următoarele 3 cicluri. Prin urmare, performanțele rășinii schimbătoare de anioni nu au scăzut foarte mult.

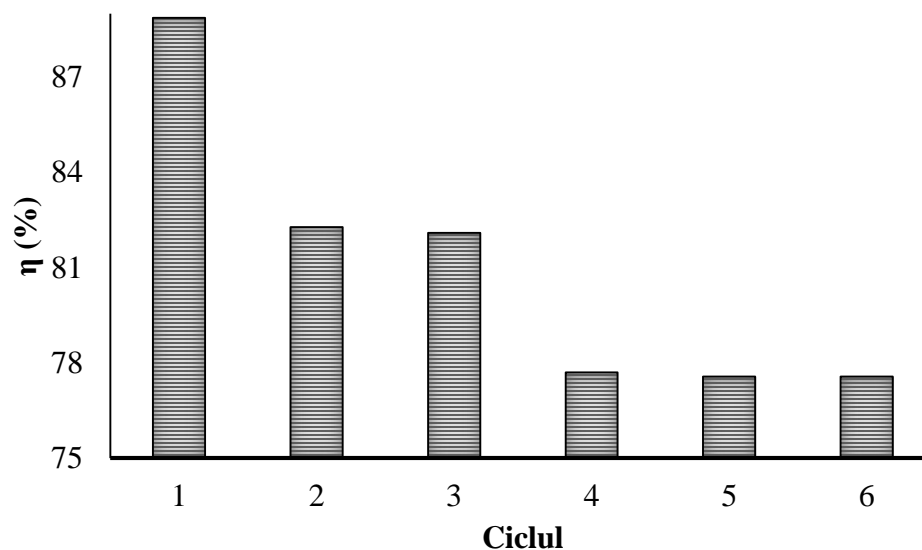


Figura 5.16 Evoluția randamentului de reținere a rășinii Amberlite IRA410 pe parcursul a 6 cicluri de schimb ionic-regenerare; $C_0 = 500$ mg Zn/L, $m = 5$ g, $V = 100$ mL, 500 rpm.

Rezultatele prezentate în această secțiune au fost publicate în *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia LX 3* (2015) 173-181, Column and batch regeneration studies for zinc removal on different anionic exchange resins, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.(a).

5.4. Evaluarea parametrilor specifici izotermelor de adsorbție și interpretarea lor

Măsurătorile experimentale au fost prelucrate în vederea stabilirii celor mai potrivite modele pentru caracterizarea procesului de schimb ionic investigat. Astfel, au fost testate modelele izotermelor Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1906), Dubinin-Radushkevich (Dubinin & Radushkevich, 1947) și Temkin (Tempkin & Pyzhev, 1940).

Pe baza coeficientului de corelare (Tabelul 5.6) se constată că, față de modelul Langmuir, model Freundlich caracterizează mai bine procesul de reținere a Zn pe rășina Amberlite IRA410 la concentrații cuprinse între 300 - 1100 mg Zn/L.

Tabelul 5.6 Valorile parametrilor caracteristici izotermelor folosite.

Tipul de izoterma	Parametrii caracteristici			R ²
	Simbol	U.M.	Valoarea	
Langmuir	q _{max}	mg/g	43.47	0.980
	K _L	L/mg	0.18	
Freundlich	s	-	1.29	0.984
	K _F	mg ^(1-1/n) L ^{1/n} /g ¹	0.37	
Dubinin-Radushkevich	β	mol ² /kJ ²	9·10 ⁻⁹	0.984
	E _L	kJ/mol	7.45	
Temkin	A _T	L/g	2.15	0.966
	G	J/mol	1·10 ⁻⁴	

Valoarea Energiei libere, (E_L) a izotermei Dubinin-Radushkevich și valoarea constantei de adsorbție, G, a izotermei Temkin indică o adsorbție fizică a complexilor de Zn pe rășina Amberlite IRA410.

Rezultatele prezentate în acest subcapitol au fost publicate în *Central European Journal of Chemistry* 12(8) (2014) 821-828, Removal of zinc ions as zinc chloride complexes from strongly acidic aqueous solution by ionic exchange, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.

5.5. Evaluarea parametrilor specifici modelelor cinetice și interpretarea lor

În vederea stabilirii celor mai potrivite modele cinetice pentru reținerea complexilor de Zn pe rășina Amberlite IRA410 au fost testate modelele pseudo-ordin întâi (Lagergren, 1898), pseudo-ordin doi (formele 1 - 4) (Ho & McKay, 1999; Ho & McKay, 2000), difuzia internă (Weber & Morris, 1963), difuzia externă (Boyd et al., 1947), modelul Elovich (Elovich, 1959), Bangham (Bangham & Burt, 1924) și Dumwald-Wagner (Dunwald & Wagner, 1934).

Constantele de viteză și coeficienții de corelație (R²) obținuți pentru modelul cinetic pseudo-ordin întâi, respectiv pseudo-ordin doi sunt prezentați în Tabelul 5.7. Prin compararea coeficienților de corelație obținuți, s-a observat că modelul cinetic pseudo-ordin doi (prima formă) descrie cel mai bine procesul de reținere.

Tabelul 5.7 Constantele de viteză pentru modelul pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi.

Model cinetic	Parameterii	U.M.	300	500	700	900	1100
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Pseudo-ordin întâi	k_1	1/min	0.010	0.015	0.014	0.012	0.017
	$q_{e,calc}$	mg/g	0.62	1.54	2.44	2.71	5.05
	R^2		0.825	0.909	0.937	0.854	0.889
Pseudo-ordin doi	k_2	g/mg·min	0.057	0.025	0.015	0.013	0.008
1	$q_{e,calc}$	mg/g	5.66	8.49	13.69	16.15	19.72
	R^2		1	1	0.99	1	1
2	k_2	g/mg·min	0.065	0.026	0.018	0.014	0.009
	$q_{e,calc}$	mg/g	5.63	8.46	13.55	16.12	19.53
	R^2		0.993	0.994	0.973	0.998	0.989
3	k_2	g/mg·min	0.625	0.099	0.026	0.014	0.006
	$q_{e,calc}$	mg/g	5.61	8.38	13.48	15.99	19.36
	R^2		0.980	0.974	0.946	0.984	0.965
4	k_2	g/mg·min	0.063	0.026	0.018	0.014	0.009
	$q_{e,calc}$	mg/g	5.64	8.48	13.69	16.15	19.61
	R^2		0.755	0.894	0.891	0.969	0.969
	$q_{e,exp}$	mg/g	5.61	8.34	13.47	15.92	19.31

Pentru a verifica rezultatele obținute, în cazul celor două modele cinetice, s-au luat în considerare funcțiile de eroare pentru a identifica diferențele dintre valorile q_e calculate și cele experimentale. În cazul reținerii Zn pe rășina Amberlite IRA410, cele patru forme ale modelului cinetic pseudo-ordin doi prezintă cele mai mici valori de eroare (Tabelul 5.8), iar modelul cinetic pseudo-ordin întâi cele mai ridicate. Prin urmare, modelul cinetic pseudo-ordin doi descrie cel mai bine procesul de reținere.

Tabelul 5.8 Valorile funcțiilor de eroare pentru modelul cinetic pseudo-ordin întâi și doi.

Funcția	Modelul cinetic				
	Pseudo-ordin întâi	pseudo-ordin doi			
		1	2	3	4
HYBRID	311	0.14	0.05	0.004	0.10
ARE	2351	0.86	0.91	0.97	0.87
MPSD	176	3.79	2.36	0.69	3.29
r_s	0.80	0.99	0.99	0.99	0.99
SRE	627	0.28	0.26	0.26	0.27
X²	40	0.01	0.007	0.0006	0.01
S.E.	6.62	0.78	0.75	0.77	0.77
RMSE	6.16	0.14	0.08	0.02	0.11
ERRSQ/SSE	570	0.29	0.10	0.009	0.21

Constantele de viteză k_{ip} , și valorile ordonatei la origine pentru cele trei regiuni ale difuziei interne pentru concentrații cuprinse între 300 - 1100 mg Zn/L sunt prezentate în Tabelul 5.9. Se poate observa că viteza de reținere a fost mai mare în prima regiune și a scăzut ușor în celelalte două regiuni, unde moleculele de Zn au fost adsorbite de porii rășinii. În cazul reținerii Zn pe rășina considerată, difuzia internă nu este etapă determinantă de viteză deoarece valorile ordonatei la origine sunt mai îndepărtate de valoarea 0.

Tabelul 5.9 Constantele de viteză pentru difuzia internă la diferite concentrații.

		Regiunea 1 10 - 40 minute		Regiunea 2 40 - 100 minute		Regiunea 3 100 - 300 minute	
C₀	D_i	k_{ip}	R²	k_{ip}	R²	k_{ip}	R²
mg/L	cm²/s	mg/g·min^{0.5}		mg/g·min^{0.5}		mg/g·min^{0.5}	
300	$8.1 \cdot 10^{-7}$	1.20	0.925	1.82	0.973	3.08	0.773
500	$5.2 \cdot 10^{-7}$	0.83	0.952	1.23	0.941	2.07	0.666
700	$5.3 \cdot 10^{-7}$	0.52	0.917	0.75	0.973	1.28	0.991
900	$5.6 \cdot 10^{-6}$	0.43	0.945	0.64	0.985	1.08	0.977
1100	$4.2 \cdot 10^{-6}$	0.37	0.979	0.53	0.999	0.89	0.929
Ordonata la origine		3.73 - 9.24		4.89 - 14.3		5.47 - 18.06	

Constantele de viteză k_{fd} , și valorile ordonatei la origine pentru modelul difuziei externe pentru concentrații cuprinse între 300 - 1100 mg Zn/L sunt prezentate în Tabelul 5.10. Difuzia externă devine mai importantă în procesul de adsorbție deoarece valorile ordonatei la origine sunt mult mai apropiate de valoarea 0.

Tabelul 5.10 Constantele de viteză pentru difuzia externă la diferite concentrații.

C₀	k_{fd}	Ordonata la origine	R²
(mg/L)	(1/min)	-	-
300	52.66	2.12	0.895
500	37.72	1.39	0.982
700	41.72	1.55	0.972
900	47.47	1.69	0.958
1100	33.69	1.08	0.933

Modelele Bangham și Dumwald-Wagner au fost aplicate pentru a verifica dacă difuzia internă este etapa determinantă de viteză a procesului de reținere a Zn pe rășina Amberlite IRA410. Parametrii cinetici ai modelelor sunt prezentați în Tabelul 5.11.

Tabelul 5.11 Parametrii cinetici pentru reținerea Zn pe rășina Amberlite IRA410.

Model	Parametrii	U.M.	300	500	700	900	1100
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Elovich	α	mg/g·min	2.54	2.00	2.14	2.12	1.90
	β	-	0.29	0.63	0.97	1.18	1.68
	R²		0.874	0.884	0.908	0.871	0.904
Bangham	K₀	-	0.50	0.51	0.51	0.51	0.52
	x	dm/g	0.05	0.09	0.08	0.08	0.10
	R²		0.853	0.856	0.885	0.840	0.876
Dumwald-Wagner	K	1/min	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
	R²		0.883	0.964	0.974	0.963	0.931

În cazul modelului Bangham s-au obținut coeficienți de corelație mici, fapt ce sugerează că difuzia internă nu este etapă determinantă de viteză.

În cazul modelului Dumwald-Wagner valorile coeficienților de corelație identifică, difuzia internă ca etapă determinantă de viteză la concentrații cuprinse între 500 - 1100 mg Zn/L.

Pe baza coeficienților de corelație obținuți din ecuația lui Elovich (Tabelul 5.11) s-a constatat că adsorbția chimică nu are loc, prin urmare procesul de reținere a complexilor este unul fizic.

O parte din rezultatele prezentate în această secțiune au fost publicate în *Central European Journal of Chemistry* 12(8) (2014) 821-828, Removal of zinc ions as zinc chloride complexes from strongly acidic aqueous solution by ionic exchange, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.

6. CERCETĂRI PRIVIND REȚINEREA IONILOR DE ZINC PE RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE ANIONI ÎN REGIM CONTINUU

În acest capitol s-au prezentat rezultatele obținute privind reținerea Zn sub formă de complex din ape sintetice în regim continuu luând în considerare diferiți parametri.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate folosind modelele cinetice: Thomas, Adam-Bohart, Clark, Yoon-Nelson și modelul Wolborska existente în literatura de specialitate. Pentru a caracteriza zona de adsorbție în regim continuu s-a aplicat conceptul zonei de transfer de masă.

6.1. Materiale și aparatură

Cele patru rășini folosite în experimentele anterioare au fost testate în regim continuu pentru a investiga capacitatea de reținere a acestora.

Pentru realizarea experimentelor s-a folosit o coloană cu diametrul, $\phi = 12$ mm, și lungimea, $L = 210$ mm. Coloana a fost echipată cu o frită de sticlă, ca suport, pentru a preveni pierderea granulelor de rășină în timpul operării. Schema de realizare a experimentelor este prezentată în Figura 6.1.

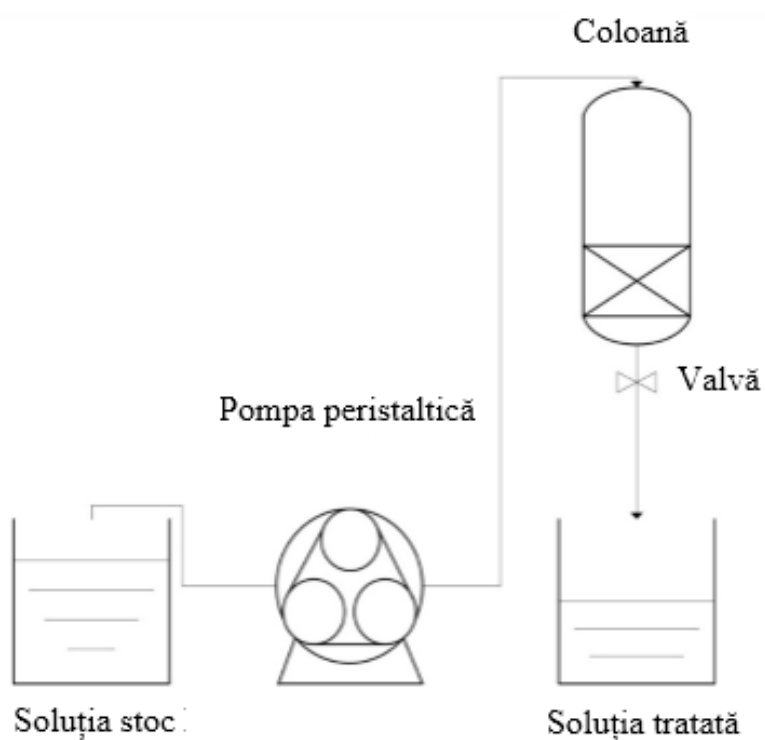


Figura 6.1 Schema de realizare a experimentelor.

Soluția sintetică cu concentrații între 300 și 1100 mg Zn/L s-a trecut prin coloană continuu de sus în jos cu un debit de 1.36 mL/min folosind o pompă Reglo Digital (Ismatec, Elveția). Toate experimentele au fost realizate la temperatura camerei (23 ± 2 °C). Eșantioane cu un volum de 20.5 mL au fost colectate din soluția tratată din 15 în 15 minute la ieșirea din coloană și analizate.

6.2. Influența parametrilor

6.2.1. Capacitatea de reținere a rășinilor schimbătoare de anioni

Cele patru rășini au fost testate în aceleași condiții folosind 2 g rășină și o concentrație de 1000 mg Zn/L (Figura 6.2).

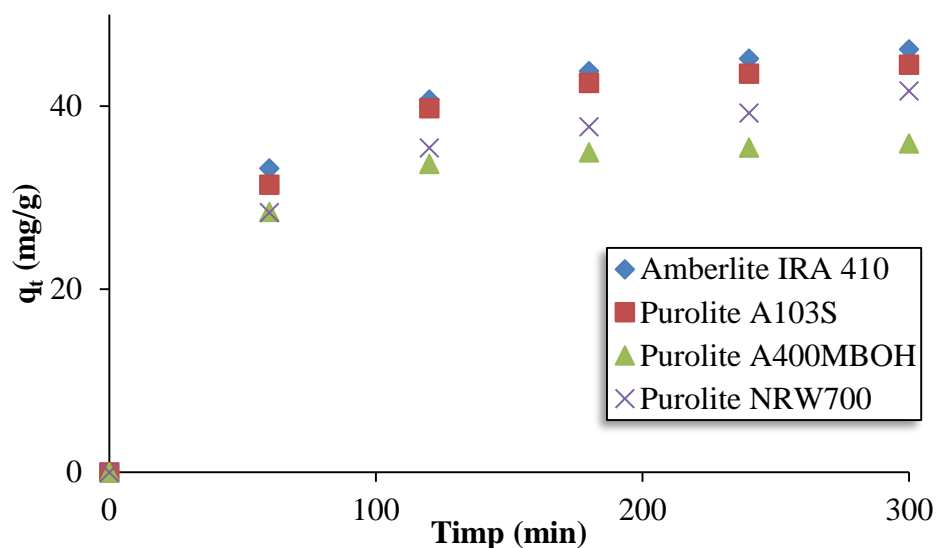


Figura 6.2 Evoluția în timp a capacității de reținere a rășinilor schimbătoare de anioni;
 $m = 2$ g, $Q = 1.36$ mL/min, $C_0 = 1000$ mg Zn/L.

Rezultatele arată că cea mai mare valoare pentru capacitatea de reținere a fost de 45 mg/g (Amberlite IRA410) și cea mai mică de 36 mg/g (Purolite A400MBOH). Privind valorile obținute s-a dedus următoarea serie de reținere a Zn: Amberlite IRA410 > Purolite A103S > Purolite NRW700 > Purolite A400MBOH iar următoarele experimente s-au realizat folosind rășina Amberlite IRA410.

6.2.2. Influența cantității de rășină

În figura 6.3 sunt prezentate curbele de rupere pentru reținerea Zn pe rășina Amberlite IRA410 la diferite cantități de rășină 1 - 6 g (diferite înălțimi ale stratului de rășină, 18 - 108 mm), la o concentrație de 500 mg Zn/L.

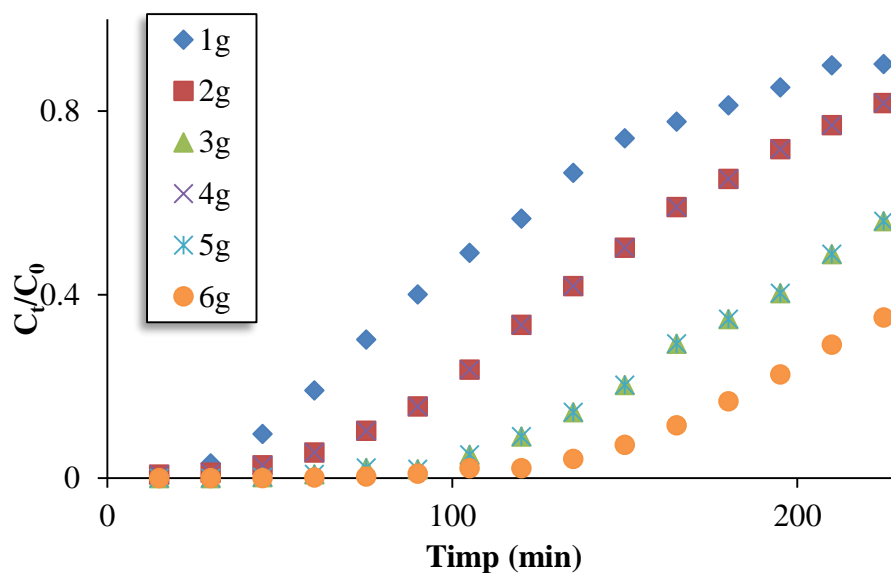


Figura 6.3 Curbele de rupere pentru reținerea Zn pe rășina Amberlite IRA410 la diferite cantități de rășină; $m = 5$ g, $Q = 1.36$ mL/min, $C_0 = 500$ mg Zn/L.

Așa cum era de așteptat, la concentrația de 500 mg Zn/L, reținerea Zn a fost foarte rapidă în primele minute, după care, concentrația la ieșirea din coloană a crescut în timp ce rășina se epuiza.

6.2.3. Influența concentrației

Experimentele s-au realizat pentru concentrații diferite (300 - 1100 mg Zn/L) folosind o cantitate identică de rășină (5 g). Curbele de rupere pentru reținerea Zn la diferite concentrații sunt prezentate în Figura 6.4.

În acest interval de concentrație, reținerea Zn a fost rapidă în primele 15 min, după care viteza de reținere a scăzut progresiv (concentrația la ieșirea din coloană a crescut) în timp ce rășina se satura (la apropierea de punctul de străpungere viteza de reținere este foarte mică).

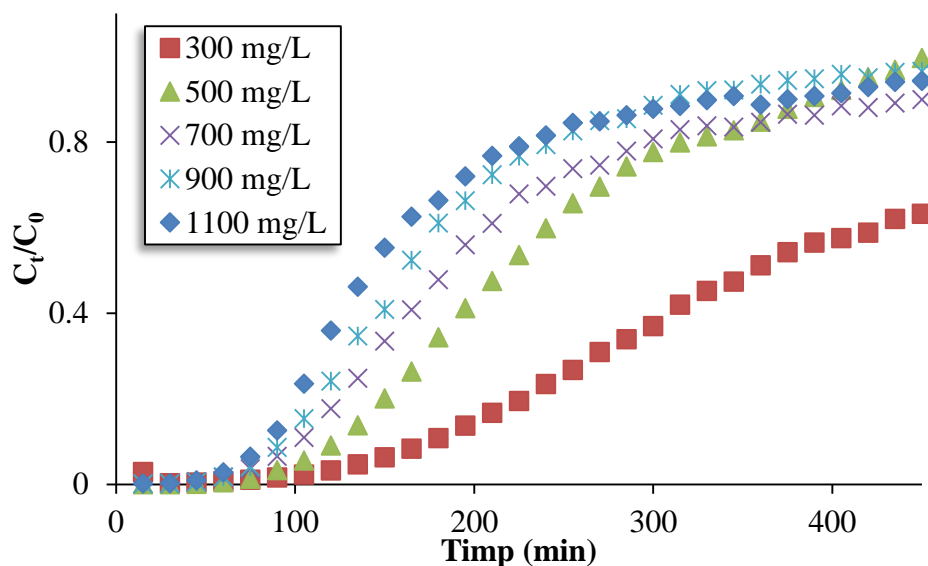


Figura 6.4 Curbele de rupere pentru reținerea Zn pe rășina Amberlite IRA410 la diferite concentrații inițiale; $m = 5$ g, $Q = 1.36$ mL/min.

În Tabelul 6.1 sunt prezentate valorile timpul de formare a curbei de rupere (t_b) la un timpul de străpungere (t_s) de 7.5 h pentru diferite concentrații, unde se poate observa că valorile t_b scad odată cu creșterea concentrației de Zn.

Tabelul 6.1 Valorile timpul de formare a curbei de rupere și a capacității de reținere la diferite concentrații inițiale.

C_0	t_b	q_t
mg/L	h	mg/g
300	2.50	28.32
500	2.25	30.10
700	2.00	39.57
900	1.75	37.43
1100	1.50	45.26

Valorile capacității de reținere au crescut odată cu creșterea concentrației de la 28 mg/g (300 mg Zn/L) la 45 mg/g (1100 mg Zn/L). Concentrațiile ridicate duc la saturarea mai rapidă a rășinii, prin urmare la o scădere a timpului de formare a curbei de rupere.

6.2.4. Performanța rășinii anionice în regim continuu

Curbele de rupere pentru reținerea Zn pe rășina Amberlite IRA410 timp de șase cicluri de schimb ionic-regenerare sunt prezentate în Figura 6.5. Capacitatea de reținere a rășinii a scăzut ușor în timp ce s-a mărit numărul de cicluri de utilizare.

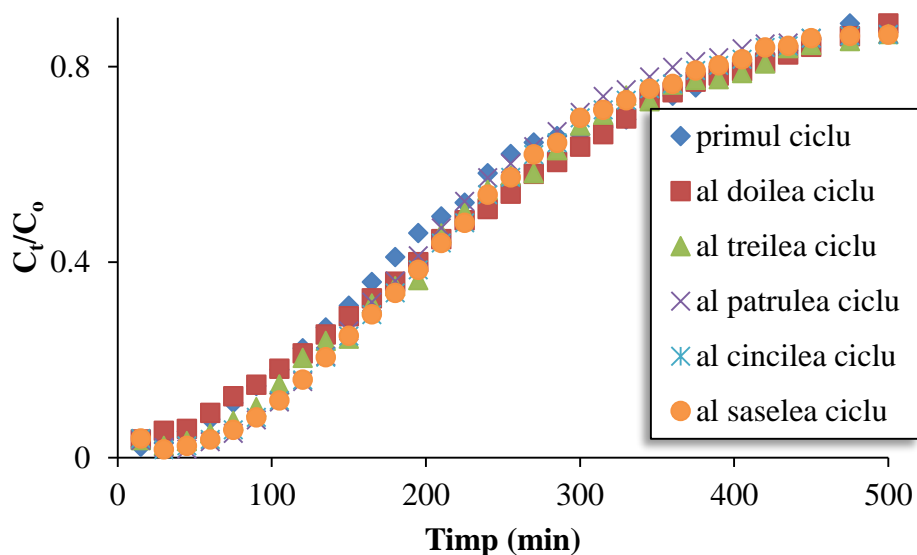


Figura 6.5 Curbele de rupere pentru reținerea Zn timp de șase cicluri de schimb ionic-regenerare; $m = 5$ g, $Q = 1.36$ mL/min, $C_0 = 500$ mg Zn/L.

Prin compararea curbelor de rupere pentru cele șase cicluri se poate observa că forma acestora rămâne neschimbată, ceea ce demonstrează posibilitatea utilizării repetate a rășinii.

După fiecare ciclu de schimb ionic rășina epuizată a fost regenerată cu apă. Concentrația Zn în timpul regenerării este dată în Figura 6.6. Rezultatele arată că în primele minute concentrația este foarte ridicată, după care scade progresiv până la regenerarea completă a rășinii.

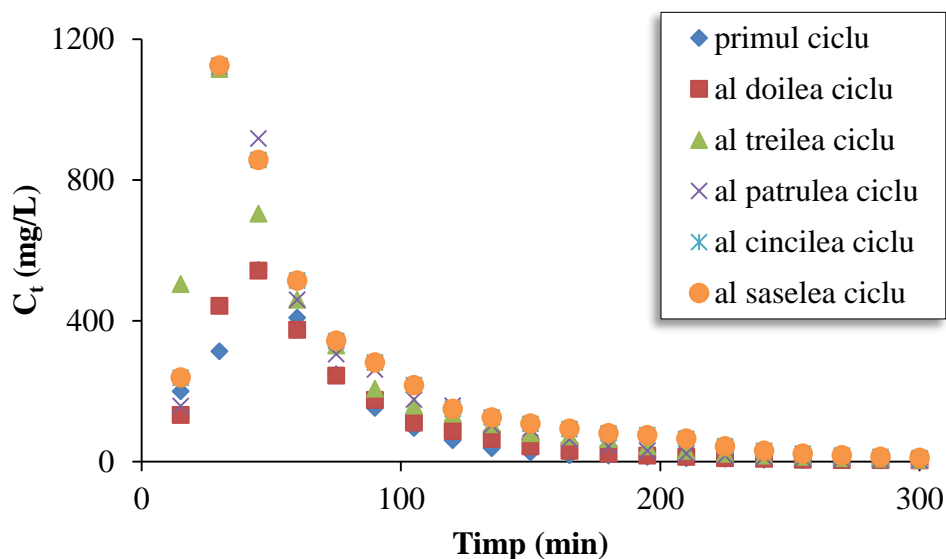


Figura 6.6 Concentrația Zn în timpul ciclurilor de regenerare în regim continuu;
 $m = 5 \text{ g}$, $Q = 1.36 \text{ mL/min}$.

Rezultatele prezentate în această secțiune au fost publicate în *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia LX 3* (2015) 173-181, Column and batch regeneration studies for zinc removal on different anionic exchange resins, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.(a).

6.2.5. Analiza FTIR

Pentru a urmări procesul după schimbul ionic s-a utilizat analiza FTIR. Soluția sintetică cu o concentrație de 500 mg Zn/L s-a trecut prin coloană continuu de sus în jos cu un debit de 1.36 mL/min timp de 450 minute. Regenerarea rășinii schimbătoare de anioni s-a realizat cu apă timp de 250 minute în aceleași condiții.

În Figura 6.7 s-a reprezentat spectrul FTIR pe rășina Amberlite IRA410 proaspătă și după reținerea Zn. Picurile indică, în special, grupele funcționale OH, C–H, C–O, grupa aminelor secundare, carboxil și –C–C–, care au avut un rol important în reținerea Zn.

Pe rășina proaspătă (Figura 6.7a) s-a obținut un pic la lungimea de undă de 3403.95 cm^{-1} datorită vibrațiilor de întindere ale grupării –OH. O ușoară deplasare a picului se poate observa în Figura 6.7b corespunzătoare înlocuirii grupelor în timpul procesului de schimb ionic. Picurile din regiunea $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ se pot atribui vibrațiilor de întindere a grupelor –CH₂ și –CH₃. Picul la lungimea de undă de 1610.36 cm^{-1} pe rășina proaspătă indică regiunea C=C,

corespunzătoare benzenului din matricea rășinii. După schimbul ionic se poate observa o ușoară deplasare a acestui pic (1630 cm^{-1}). Regiunea corespunzătoare lungimilor de undă între $1520 - 1000\text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor de îndoire a grupării C–H și a vibrațiilor de întindere a grupării C–O. De asemenea, picurile din regiunea $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$ se datorează deformărilor C–H în divinilbenzen iar cele din regiunea $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$ corespund grupării C–O respectiv –C–C– (Nidheesh et al., 2012; Malkoc & Nuhoglu, 2007; Singare et al., 2011; Awwad & Salem, 2014).

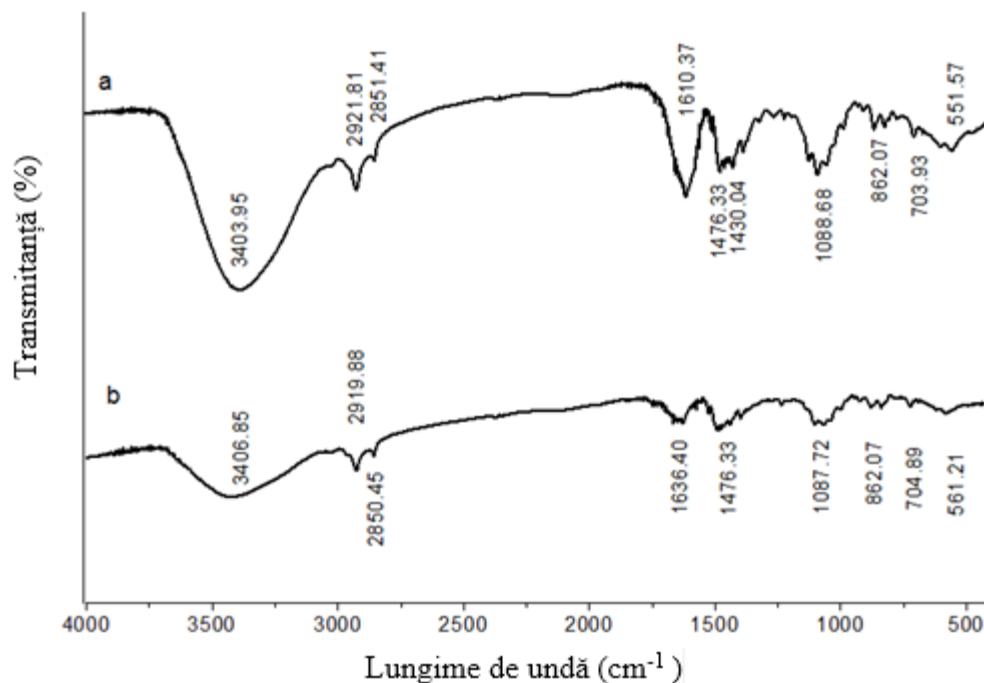


Figura 6.7 Spectrul FTIR al rășinii Amberlite IRA410; (a) proaspătă, (b) după reținerea Zn.

6.3. Modelarea cinetică a procesului de reținere

Modelele cinetice: Thomas (Thomas, 1944), Adam-Bohart (Bohart & Adams, 1920), Clark (Clark, 1987), Yoon-Nelson (Yoon & Nelson, 1984) și Wolborska (Wolborska, 1989) au fost luate în considerare pentru reținerea Zn în regim continuu.

Valorile parametrilor modelelor cinetice aplicate sunt prezentate în Tabelul 6.2. În cazul modelului Thomas, valorile k_{TH} au crescut până la o valoare de 5 g de rășină, după care, au scăzut ușor la o creștere ulterioară a cantității. În contrast, valorile k_{TH} au scăzut odată cu creșterea concentrației inițiale a Zn.

Valorile parametrului k_{AB} (modelul Adams-Bohart), au scăzut cu o creștere a concentrației inițiale și a cantității de rășină. Pe baza coeficienților de corelație obținuți se poate aprecia că modelul nu este aplicabil în cazul acestor date experimentale.

Tabelul 6.2 Parametrii modelelor cinetice Thomas, Adams-Bohart, Clark la diferite cantități de rășină și concentrații inițiale.

	Thomas			Adams-Bohart			Clark		
m/C_0	q_0	$k_{TH} \cdot 10^{-5}$	R^2	$k_{AB} \cdot 10^{-5}$	N_0	R^2	H	$r \cdot 10^{-2}$	R^2
g/mg/L	mg/g	L/min·mg		L/mgmin	mg/L			1/min	
1/500	2.66	3.11	0.82	0.61	86.20	0.50	0.37	1.3	0.85
2/500	30.93	4.22	0.80	2.05	35.15	0.55	0.01	1.5	0.88
3/500	26.76	6.51	0.91	3.70	22.40	0.70	0.04	2.3	0.98
4/500	25.63	6.29	0.97	4.32	18.76	0.88	0.35	1.9	0.99
5/500	25.76	8.56	0.90	7.82	15.27	0.86	0.92	1.9	0.97
6/500	24.56	8.07	0.95	7.62	14.26	0.94	0.98	1.7	0.98
5/300	31.04	4.39	0.92	3.47	20.79	0.86	0.33	0.8	0.96
5/700	46.97	2.49	0.83	1.58	37.79	0.67	0.10	1.1	0.92
5/900	49.41	2.41	0.86	1.32	43.65	0.62	0.21	1.4	0.95
5/1100	57.12	1.75	0.78	1.01	50.68	0.57	0.11	1.2	0.88

În studiile realizate în regim discontinuu, s-a demonstrat că modelul Freundlich a fost validat pentru reținerea Zn pe rășina Amberlite IRA410, fapt ce permite folosirea constantei modelului ($s = 1.29$) pentru a calcula parametrii modelului cinetic Clark.

Parametrii modelului Clark sunt prezentați în Tabelul 6.2. Pe baza rezultatelor obținute se poate spune că modelul oferă o corelație acceptabilă a datelor experimentale în cazul concentrației și cantității de rășină. De asemenea, pentru reținerea Zn, s-a aplicat modelul cinetic Yoon-Nelson și modelul Wolborska (Tabelul 6.3) la care s-au obținut coeficienți de corelație mici, demonstrând că cele două modele nu fitează datele experimentale.

Dintre cele 5 modele testate, doar modelul Clark a indicat o aplicare satisfăcătoare în cazul reținerii Zn pe rășina Amberlite IRA410, concluzie ce este susținută de valorile mai mari ale coeficienților de corelație.

Tabelul 6.3 Parametrii modelului cinetic Yoon-Nelson și a modelului Wolborska pentru diferite cantități de rășină și concentrații inițiale.

Modelul	Yoon-Nelson			Wolborska		
	m/C_0	k_{YN}	τ	R^2	$h (x 10^{-3})$	N_0
g/mg/L	1/min	min	-	1/min	mg/L	-
1/500	0.01	4.06	0.820	1.9	316.91	0.505
2/500	0.02	95.95	0.801	2.6	129.26	0.557
3/500	0.03	123.93	0.919	3.0	82.38	0.706
4/500	0.03	158.10	0.972	2.9	69.00	0.884
5/500	0.04	198.09	0.902	4.3	56.15	0.864
6/500	0.03	224.35	0.954	3.9	52.43	0.942
5/300	0.01	357.92	0.922	2.65	76.45	0.869
5/700	0.01	253.35	0.839	2.19	138.93	0.670
5/900	0.02	218.95	0.867	2.12	160.51	0.628
5/1100	0.01	216.05	0.789	1.89	186.32	0.575

6.4. Caracterizarea zonei de adsorbție

Pentru a caracteriza zona de adsorbție privind reținerea Zn în regim continuu, se poate aplica conceptul zonei de transfer de masă (mass transfer zone, MTZ). Trei caracteristici determină zona transferului de masă: capacitatea fracționară (W), înălțimea zonei transferului de masă (H_z) și viteza de deplasare a zonei (U_z) (Namane & Hellal, 2006; Hanen & Abdelmottaleb, 2013).

În cazul în care valoarea capacității fracționară, $W = 1$, adsorbantul este saturat, iar dacă $W = 0$, adsorbantul nu conține moleculele adsorbite (Namane & Hellal, 2006). În intervalele de concentrații și cantități studiate, valorile lui W au fost între 0.6 - 0.8 respectiv 0.4 - 0.9, prin urmare rășina nu a fost complet saturată.

Pe baza datelor obținute se poate menționa că fenomenul de adsorbție a avut loc între 7.90 - 8.56 cm (Tabelul 6.4) în domeniul concentrației și între 1.70 - 4.75 cm în domeniul cantității studiate.

Tabelul 6.4 Parametrii de operare a coloanei de reținere a Zn pentru diferite concentrații și cantități de rășină utilizate.

C₀	H_b	W	H_z	U_z	t_f	t_z	Saturație
mg/L	cm		cm	cm	h	h	%
300	9	0.67	7.66	1.53	1.62	5	72
500	9	0.73	7.73	1.47	1.39	5.25	77
700	9	0.78	7.83	1.42	1.18	5.5	81
900	9	0.82	7.94	1.38	0.98	5.75	85
1100	9	0.87	8.00	1.33	0.75	6	89
500	1.8	0.98	1.70	0.48	0.05	3.5	99
500	3.6	0.95	3.24	0.99	0.14	3.25	96
500	5.4	0.92	4.18	1.52	0.19	2.75	94
500	7.2	0.84	4.75	2.11	0.34	2.25	90
500	10.8	0.46	2.41	3.22	0.39	0.75	88

Așa cum se poate observa în Tabelul 6.4 timpul necesar pentru formarea zonei de transfer de masă (t_f) a crescut semnificativ la o concentrația de 300 mg Zn/L iar la o creștere ulterioară a concentrației valoarea sa scade. Prin urmare este necesar un timp de 1.62 h pentru formarea zonei de transfer de masă la o concentrație de 300 mg Zn/L și un timp mai mic, mai puțin de o oră la concentrații în domeniul 900 - 1100 mg Zn/L. Pe baza valorilor obținute din Tabelul 6.4, la o concentrație de 1100 mg Zn/L procentul de saturare este de aproximativ de 89 %, o scădere ulterioară a concentrației va duce la o scădere a procentului (la concentrația de 300 mg Zn/L s-a obținut doar un procent de 72 %). În cazul cantității, procentul de saturare crește odată cu scăderea acesteia.

6.5. Mecanismul de control al procesului

Valoarea parametrului mecanic indică difuzia externă ca etapă determinantă de viteză la valori mai mici de 1 și difuzia internă ca etapa determinantă de viteză la valori mai mari de 1. (Inglezakis & Zorpas, 2012).

Pe baza rezultatelor prezentate în Tabelul 6.5, difuzia internă este determinantă de viteză la concentrații cuprinse între 300 - 900 mg Zn/L și difuzia externă la concentrații mai mari de 1100 mg Zn/L.

Tabelul 6.5 Parametrii cinetici pentru estimarea mecanismului de control.

C_0	c	ζ	$Sc \cdot 10^2$	$k_f \cdot 10^{-5}$	a_u	Re
mg/L	g/s·cm ³	-	-	cm/s	1/cm	-
300	0.02	4.72	226.08	11.48	76.5	0.05
500	0.01	10.57				
700	0.01	11.24				
900	0.14	1.52				
1100	1.09	0.19				

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în *Water Science and Technology* 71(11) (2015) 1646-1653, Kinetics analysis of zinc sorption in fixed bed column using a strongly basic anionic exchange resin, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.

7. CUPLAREA SISTEMULUI SCHIMB IONIC-ELECTRODEPUNERE CATODICĂ PRIN REGENERAREA RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

Un aspect esențial în procesul de schimb ionic pentru reducerea costului și care trebuie luat în considerare este reprezentat de abilitatea sistemului de concentrare a metalului în soluția obținută de la regenerarea rășinii.

În acest caz, s-au testat, în aceleași condiții, cinci rășini schimbătoare de anioni (5 g) prin punerea lor în contact cu un volum de 400 mL soluție de 500 mg Zn/L timp de 300 minute cu scopul de a le epuiza. Rezultatele obținute în urma acestor experimente sunt prezentate în Figura 7.1.

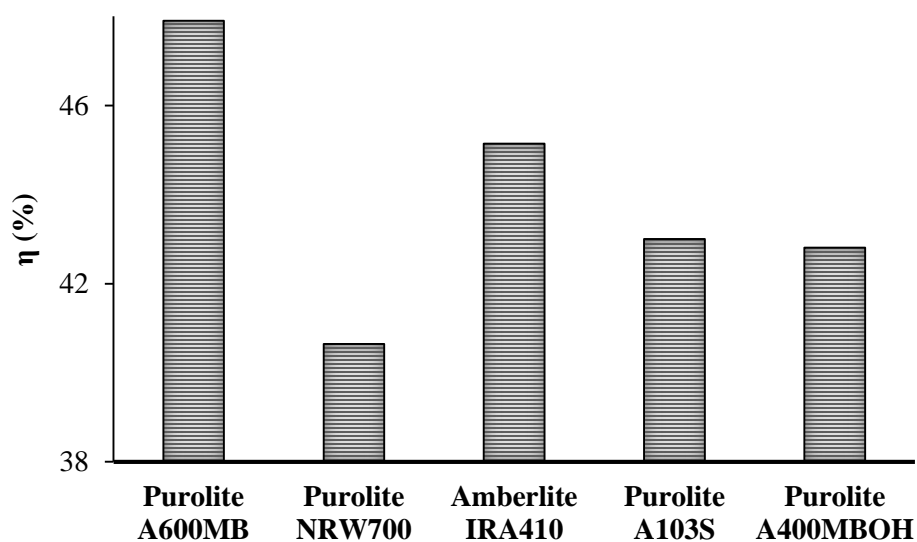


Figura 7.1 Evoluția randamentului de reținere a Zn folosind diferite rășini schimbătoare de anioni, $m = 5$ g, $V = 400$ mL, $C_0 = 500$ mg Zn/L.

Așa cum se poate observa din Figura 7.1, cel mai bun randament de reținere a metalului s-a obținut pe rășina Purolite A600MB iar cel mai scăzut pe rășina Purolite A400NRW700.

Luând în considerare faptul că rășina Purolite A600MB a prezentat o capacitate de regenerare mai bună decât celelalte rășini, și că, cel mai adesea, Fe este prezent în apele reziduale rezultate de la zincarea termică s-a decis realizarea unor experimente suplimentare de schimb ionic-regenerare folosind această rășină și o soluție bimetalică Fe-Zn.

Experimentele s-au realizat prin punerea în contact, pentru 300 min, la o viteză de agitare de 500 rpm, a unor cantități de 5 g de rășină Purolite A600MB cu 400 mL soluție ce au conținut Fe (1000 mg Fe/L) și Zn (500, 700 și 900 mg Zn/L). Așa cum se poate observa, în Figura 7.2, în acest interval de concentrație, reținerea Zn este rapidă în primele 10 minute, după care viteza de reținere scade. În cazul testelor efectuate în prezența Zn, concentrația Fe a rămas constantă în timpul experimentelor, deoarece, în mediu acid, acesta nu formează complecși cu sarcină negativă și, prin urmare, nu poate fi reținut de rășina anionică. Capacitatea de reținere a rășinii a fost de 5.02 mg/g (48 %) în cazul concentrației de 500 mg Zn/L și de 6.48 mg/g (37 %) pentru concentrația de 900 mg Zn/L.

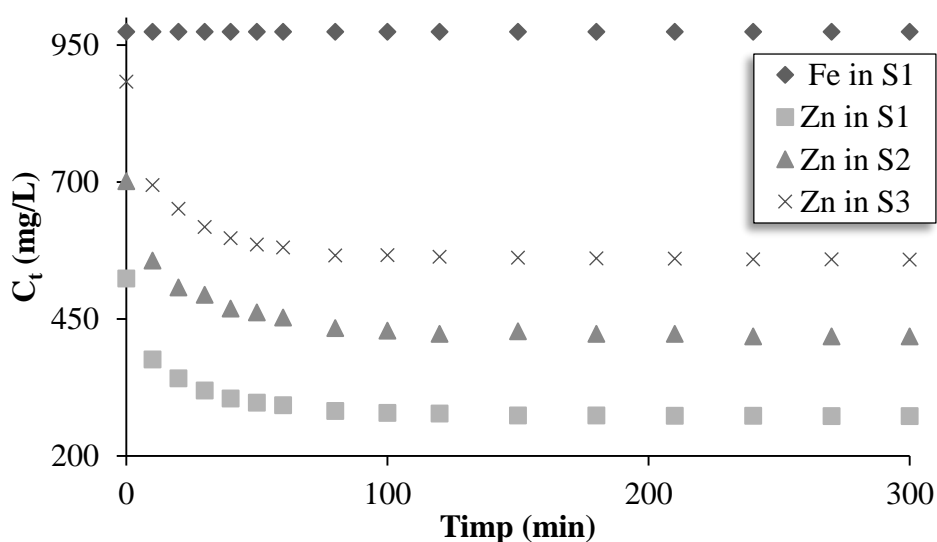


Figura 7.2 Evoluția în timp a concentrației de Zn pe rășina Purolite A600MB în prezența Fe (S1 = 1000 mg Fe/L + 500 mg Zn/L; S2 = 700 mg Zn/L + 1000 mg Fe/L; S3 = 900 mg Zn/L + 1000 mg Fe/L).

Rășinile epuizate au fost puse în contact cu un volum de 80 mL apă pentru regenerare. Prin urmare, s-a obținut o concentrare a metalului în volume mai mici, corespunzătoare unor concentrații cuprinse între 1.3 - 1.8 g Zn/L. Având în vedere faptul că această apă reziduală nu poate fi deversată se impune o tratare în vederea recuperării Zn prin electrodepunere catodică.

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia LX 3 (2015) 173-181*, Column and batch regeneration studies for zinc removal on different anionic exchange resins, autori: Gîlcă E., Măicăneanu A., Ilea P.(a).

CONCLUZII GENERALE

Studiul de literatură a inspirat cercetările din cadrul tezei spre utilizarea unei metode combinate (schimb ionic-electrodepunere) pentru tratarea unor ape reziduale și tehnologice în vederea reținerii și reciclării Zn.

Obiectivele propuse în prima parte a tezei de doctorat, au fost atinse în partea a doua, de contribuții personale unde s-au evidențiat următoarele aspecte:

➤ pe baza randamentului de reținere a Zn din soluții sintetice în regim discontinuu și continuu, s-a dedus următoarea serie a rășinilor schimbătoare de anioni: Amberlite IRA410 > Purolite A103S > Purolite NRW700 > Purolite A400MBOH;

➤ pe baza rezultatelor obținute în urma aplicării metodologiei lui Taguchi pentru planificarea experimentelor s-au identificat condițiile optime de reținere a Zn pe rășina Amberlite IRA410: 900 mg Zn/L, 293 K, 1 g rășină, 2 M HCl, 100 rpm;

➤ valoarea procentului de contribuție a indicat cantitatea de rășină, ca fiind parametrul cu cea mai mare influență asupra procesului de reținere a Zn;

➤ izotermele Dubinin-Radushkevich, Temkin precum și modelul cinetic Elovich au indicat un proces fizic de reținere;

➤ modelul cinetic pseudo-ordin doi descrie cel mai bine procesul de reținere;

➤ modelul cinetic Dumwald-Wagner a identificat, difuzia internă ca etapă determinantă de viteză la concentrații mai mari de 500 mg Zn/L;

➤ parametrii termodinamici au indicat o reacție endotermică ce caracterizează procesul de reținere a Zn pe rășina Amberlite IRA410 în condițiile investigate;

➤ valorile obținute în cazul parametrilor investigați în regim continuu au indicat un comportament clasic: odată cu creșterea cantității de rășină capacitatea de reținere a scăzut iar odată cu creșterea concentrației capacitatea de reținere a crescut;

➤ coeficienții de corelație obținuți în urma aplicării modelelor cinetice specifice schimbului ionic în regim continuu au indicat o liniaritate mai bună în cazul modelului Clark, în timp ce pentru modelul Adam-Bohart, Yoon-Nelson și Wolborska o liniaritate nesatisfăcătoare;

➤ prin aplicarea conceptului zonei de transfer de masă s-au identificat parametrii caracteristici procesului de schimb ionic în regim continuu în cazul reținerii Zn sub formă de

complex pe rășina Amberlite IRA410 pornind de la diferite concentrații și cantități de rășină (înălțimi ale stratului);

➤ valoarea parametrului mecanic a indicat ca etape determinante de viteză atât difuzia internă cât și cea externă;

➤ testele de electrodepunere a Zn din soluții sintetice au evidențiat posibilitatea de recuperare a metalului cu randamente de curent cuprinse între 85 - 95 %;

➤ caracterizarea avansată a depozitelor obținute au indicat o creștere dendritică a cristale hexagonale de Zn.

Printre elementele de originalitate prezentate în teza de doctorat se poate menționa:

➤ reținerea Zn dintr-o soluție acidă folosind rășini schimbătoare de anioni, fapt imposibil de obținut cu o rășină schimbătoare de cationi;

➤ studiul influenței parametrilor operaționali asupra reținerii Zn, în regim discontinuu și continuu, folosind rășini schimbătoare de anioni;

➤ creșterea concentrației de Zn într-un volum redus de soluție prin regenerarea rășinilor schimbătoare de anioni;

➤ studiul comportării rășinilor schimbătoare de anioni folosind modele la echilibru și modele cinetice în regim discontinuu și continuu;

➤ determinarea parametrilor optimi ai procesului de reținere a Zn în regim discontinuu folosind metodologia lui Taguchi de planificare a experimentelor și analiza ANOVA;

➤ studiul performanțelor electrodului cilindric rotitor privind electrodepunerea catodică a Zn în diferite condiții;

➤ caracterizarea avansată a depozitelor obținute folosind microscopia electronică de baleiaj, difracția de raze X, și microscopia optică.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

Articole publicate în reviste cotate ISI

- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ilea P., Removal of zinc ions as zinc chloride complexes from strongly acidic aqueous solution by ionic exchange, *Central European Journal of Chemistry* 12(8) (2014) 821 - 828
- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ilea P., Kinetics analysis of zinc sorption in fixed bed column using a strongly basic anionic exchange resin, *Water Science and Technology* 71(11) (2015) 1646 - 1653
- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ilea P., Column and batch regeneration studies for zinc removal on different anionic exchange resins, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia LX 3* (2015) 173 - 181
- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ghirișan A., Petru Ilea, Kinetic modeling and error analysis for zinc removal on a weak base anion exchange resin, *Desalination and Water Treatment* DOI:10.1080/19443994.2015.1101018

Articole în curs de publicare în reviste cotate ISI

- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Imre-Lucaci Á., Ilea P., $ZnCl_4^{2-}$ sorption on Amberlite IRA410 using Taguchi design of experiments, *Chemical Engineering Communication* - în recenzie
- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ilea P., Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for zinc sorption as $ZnCl_4^{2-}$, *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)* - în curs de evaluare

Alte articole

- Gîlcă E.**, Rușolan A., Măicăneanu A., Ilea P., Removal of zinc ions as zinc chloride complexes using Purolite A103S resin, *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society* (1) (2014) 66 - 73

Comunicări prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale

- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ilea P., Removal of zinc ions from aqueous solution by ion exchange, *18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, 4 - 7 September, 2013, Sinaia, Romania, prezentare orală
- Gîlcă E.**, Rușolan A., Măicăneanu A., Ilea P., Kinetics studies for zinc sorption on Purolite A103S resin, *The 10th ELSEDIMA International Conferences* 18th – 19th September 2014, Cluj-Napoca, Romania, poster
- Gîlcă E.**, Măicăneanu A., Ilea P., Design of experiments for zinc removal as zinc chloride complexes on an anion exchange resin using Taguchi method, *20th International Conference on Chemistry*, 6 - 9 November 2014, Cluj - Napoca, poster
- Gîlcă E.**, Vlaic C., Bund A., Dorneanu S.-A., Măicăneanu A., Petru I., Zinc electrodeposition from diluted aqueous solution. Effect of temperature and current density *3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*, 25-28 August 2015, Ljubljana, Slovenia, poster
- Gîlcă E.**, Rușolan A., M. Andrada, Ilea P., Zinc sorption on Purolite A103S resin. Thermodynamic study. *The XXXIII-nd Romanian Chemistry Conference*, 1 - 3 October 2014, Căciulata, Romania, prezentare orală

Alte activități relevante programului de cercetare științifică

Realizarea unui stagiu de cercetare extern pe o perioadă de 2 luni sub îndrumarea Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Andreas Bund de la Institut für Werkstofftechnik Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Technische Universität Ilmenau, Germania

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Awwad A. M., Salem N. M., Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves, *Journal of Saudi Chemical Society* 18 (2014) 486 - 493.
- Bangham D. H., Burt, F. P., (1924) The Behaviour of Gases in Contact with Glass Surfaces, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Containing Papers of A Mathematical and Physical Character* 105 (732) 481 - 488.
- Bohart G. S., Adams E. Q., Behavior of charcoal towards chlorine, *Journal of the Chemical Society* 42 (1920) 523 - 529.
- Boyd G. E., Adamson, A. W., Myers, L.S. Jr. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions on organic zeolites. *Journal of the American Chemical Society* 69 (1947) 2836 - 2842.
- Clark R. M., Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems, *Environmental Science and Technology* 21 (1987) 573 - 580.
- Dubin M. M., Radushkevich L. V., The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences USSR, Physical Chemistry Section* 55 (1947) 331 - 337.
- Dunwald H., Wagner C., Diffusions of gases in solids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* B24(1) (1934) 53 - 58.
- Elovich S. J., (1959) Proceedings of the second international congress on surface activity, edited by J.H. Schulman. Academic Press, Inc. New York, 11 253 - 261.
- Freundlich H. M. F., Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 385 - 470.
- Gilcă E. (a), Măicăneanu A., Ilea P., Column and batch regeneration studies for zinc removal on different anionic exchange resins, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia* LX 3 (2015) 173 - 181.
- Gilcă E., Măicăneanu A., Ilea P., Kinetics analysis of zinc sorption in fixed bed column using a strongly basic anionic exchange resin, *Water Science and Technology* 71(11) (2015) 1646 - 1653.

- Gilcă E., Măicăneanu A., Ilea P., Removal of zinc ions as zinc chloride complexes from strongly acidic aqueous solution by ionic exchange, *Central European Journal of Chemistry* 12(8) (2014) 821 - 828.
- Hanen N., Abdelmottaleb O. Modeling of the dynamics adsorption of phenol from an aqueous solution on activated carbon produced from olive stones. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* 4, (2013) DOI:10.4172/2157-7048.1000153.
- Ho Y. S., McKay G., The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34 (2000) 735 - 742.
- Ho Y. S., McKay G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451 - 465.
- Inglezakis V. J., Zorpas A. (2012) Fundamentals of ion exchange fixed bed operations. In: Ion Exchange Technology I: Theory and Materials, (Inamuddin, M. L. ed). Springer Science+ Business Media B.V., New York, pp. 121 - 161
- Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, Band*, 24(4) (1898) 1 - 39.
- Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11) (1916) 2221 - 2295.
- Malkoc E., Nuhoglu Y. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials B135* (2006) 328 - 336.
- Namane A., Hellal A., The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 618 - 625.
- Nidheesh P. V., Gandhimathi R., Ramesh S. T., Anantha Singh T. S., Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column, *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 6(1) (2012) 18 - 29.
- Singare P. U., Lokhande R. S., Madyal R. S., Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins, *Open Journal of Physical Chemistry* 1 (2011) 45–54.
- Tempkin M. I., Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim.USSR* 12 (1940) 327 - 356.
- Thomas H. C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society* 66 (1944) 1466 - 1664.

- Weber W. J., Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31 - 60.
- Wolborska A., Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Research* 23 (1989) 85 - 91.
- Yoon Y. H., Nelson J. H., Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time, *American Industrial Hygiene Association Journal* 45 (1984) 509 - 516.