

UNIVERSITATEA TEHNICA TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

LIVIU IOAN HAIAS

**EPURAREA RECUPERATIVA A APELOR
REZIDUALE INDUSTRIALE, DE LA PRELUCRA-
REA SI VALORIFICAREA CONCENTRATELOR
NEFEROASE**

TEZA DE DOCTORAT

CONDUCATOR STIINTIFIC:
Prof.dr.ing. VASILE COCHECI
Membu corespondent al Academiei Române.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA

24941

- 1994 -

Autorul își exprimă și pe această cale gratitudinea și profunde recunoștințe față de **Prof. dr. ing. V. Coheci m.c. al Academiei Române**, îndrumătorul întregii activități științifice al prezentei teze de doctorat.

De asemenea autorul mulțumește sincer cadrelor didactice din cadrul disciplinei de Tehnologie Chimică Generală a Facultății de Chimie Industrială Timisoara cu care a colaborat, colegilor și personalului tehnic din cadrul laboratorului de cercetări metalurgice "CEPRONEF" SA Baia Mare și factorilor de răspundere în probleme de poluare de pe platformele metalurgiei neferoase Baia Mare, Copsa Mică și Zlatna, cu ajutorul cărora a realizat o parte din lucrările cuprinse în prezenta lucrare de doctorat.

INTRODUCERE

În societatea contemporană, cerintelor de bunuri materiale din ce în ce mai numeroase și mereu superioare calitativ, li se adaugă multiple preocupări, foarte dificile și complexe, privind păstrarea sănătății individului și implicit a mediului ambiant.

A crescut frecvența aparițiilor de noi impurificatori, s-au descoperit noi efecte nedorite și noi interferențe ale celor cunoscuți, s-a micșorat de la un an la altul, volumul resurselor recirculabile de apă, flagelul poluării arătându-și continuu alte și alte fețe.

Problema poluării mediului ambiant fiind una din problemele globale, reprezintă în același timp și una din problemele fundamentale ale epocii contemporane, care cere soluții imediate, înainte ca distrugerea echilibrului ecologic să capete dimensiuni generale în special în domeniul apei, atmosferei și solului.

Dezvoltarea omenirii a fost și este strâns legată de existența apelor mari și mici, dulci și sărate, sursa naturală, esențială dar și un element primejdios, putând duce la dezastre și suferințe.

Problema apei sub toate aspectele ei economice și sociale se situează de aceea printre preocupările de prim ordin pentru omenire. Dificultatea problemei constă atât în satisfacerea societății umane atât cu cantitățile necesare de apă, cât și cu asigurarea calității apelor naturale.

Impurificarea apelor naturale este consecința supraîncărcării ciclului natural, prin deversarea directă sau indirectă de substanțe naturale dar mai ales sintetice.

Metalele grele constituie un grup aparte de substanțe toxice, prezente în multe ape reziduale industriale; se evacuează săruri de metale grele din industria siderurgică, chimică, textilă, extractivă, din metalurgia neferoasă și prelucrătoare ca și de la prepararea minereurilor.

Ajunse în râurile receptoare, acestea produc tulburări ale echilibrului fizico-chimic și biologic, cu consecințe negative asupra tuturor folosințelor în aval de punctul de deversare, inhibând în același timp procesul natural de autoepurare.

Introducerea unor ape reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele în instalațiile biologice de epurare poate de asemenea compromite eficiența acestora, datorită distrugerii populațiilor de microorganisme.

Cresterea producției de metale neferoase, utilizarea lor extensivă în domeniul tehnic ca și în cel casnic și faptul că anumite concentrații ale compusilor unor metale neferoase pot avea efecte grave asupra entităților biologice din apă, constituie indicatori ai creșterii importanței măsurilor ce trebuie luate împotriva poluării de către metalurgia neferoasă.

De aceea sarcinile celor care lucrează în domeniu, legislatori, juristi, chimiști, inginerii, medici, biologi, etc., sunt dificile în prevenirea poluării, prin înlăturarea sau cel puțin reducerea la minim a efectelor indezirabile asupra oricărui sector al mediului ambiant.

Dificultățile sunt legate atât de stabilirea unor standarde corespunzătoare ale calității apei potabile privind concentrațiile unor elemente în urme, cât mai ales în prevenirea contaminării surselor de apă cu acești impurificatori, nebiodegradabili, prin tehnologii avansate de epurare.

Acest din urmă aspect cu multiple implicații tehnologice, trebuie să acorde atenție următoarelor două direcții:

- recuperarea metalelor sau a compusilor metalici;
- procese de epurare avansată, procese de recirculare, regenerare, etc., prin perfecționarea metodelor existente dar și găsirea unor variante performante.

Subevaluarea pericolelor prezentate de impactul apelor reziduale cu mediul înconjurător a fost prea dureroasă pentru omenire, ca astăzi să nu se întreprindă toate măsurile de stopare a acestor pericole, indiferent de costurile lor și de amploarea studiilor efectuate.

CAP. I. ACTIUNEA TOXICA A METALELOR GRELE ASUPRA OMULUI SI ASUPRA FAUNEI SI FLOREI ACVATICE

Avantajele tehnice si economice ale utilizării diferitelor metale neferoase, au condus la folosirea tot mai largă a acestora, din care nu putine ajung odată cu apele reziduale generate, în emisari. Productia acestor metale în 1990 [1] a fost, zinc 7,1 mil. tone, plumb 5,7 mil. tone, nichel 0,86 mil. tone, cadmiu 0,002 mil tone.

Prezenta ionilor metalelor grele sau a "metalelor grele" cum le vom numi uzual în diverse situatii ale circuitului hidrologic, nu constituie o noutate, ci din păcate o certitudine, care datează pe planetă de câteva decenii. Astfel încă din anul 1930, se semnalează în câteva orase americane, incidente în procesele de epurare a apelor reziduale municipale, datorită prezentei unor compusi ai cromului, proveniti din tăbăcării. Totodată se pune în evidentă actiunea toxică a acestor compusi asupra filtrelor lente, având ca rezultat sterilizarea si în final încetarea oricărei activități biologice, concomitent cu cresterea volumului de nămol.

Atentia asupra efectelor nedorite ale metalelor grele, în statiile de epurare, a început să se focalizeze în jurul anilor 1940 - 1950, când literatura de specialitate se îmbogătește cu numeroase studii [2].

Problemele studiate în continuare, au abordat aspecte privind influenta unor parametri tehnologici, asupra continutului rezidual de metale grele, în efluentul statiilor, dar si în nămolul activ. Ultimul aspect este deosebit de important, tinând seama că depozitarea acestor nămoluri pe sol, a constituit sursa poluării unor ape subterane, precum si recolte scăzute de sfeclă de zahăr, pe soluri infestate cu asemenea nămoluri [3].

Importanta proceselor de epurare a apelor reziduale, a cunoscut în a doua jumătate a secolului nostru, o atentie tot mai mare, rolul lor fiind determinant în asigurarea unui circuit hidrologic normal, ca sursă permanentă de apă [4-6].

În conditiile prevenirii poluării, sursele de apă reprezintă o reutilizare continuă a apelor naturale, în scop potabil sau pentru irigatii, cerință ce nu poate

fi realizată fără o epurare corespunzătoare a apelor reziduale ce urmează a fi deversate [7].

Necesitatea folosirii apelor nepoluate are un considerabil impact în dezvoltarea unor criterii și standarde corespunzătoare în privința calității, fie pentru protecția alimentărilor cu apă, fie pentru controlul reutilizării efluenților într-o mare varietate de folosințe. Prezența metalelor grele este inevitabilă în bazinele receptoare. Ținând seama de faptul că odată cu sărăcirea resurselor subterane, apele de suprafață reprezintă o sursă tot mai importantă, de alimentare, există o tendință accentuată spre reutilizarea apei atât în mod direct cât și indirect [1,8].

Datorită naturii proceselor de epurare a apelor reziduale, acumularea conținutului mineral este inerentă în cazul reutilizării apelor. Ca urmare, metalele grele constituie unul dintre principalele efecte nedorite asupra mediului înconjurător, datorită pe de-o parte toxicității lor directe, iar pe de altă parte nebiodegradabilității lor [9,10].

În aceste condiții fiecare stat sau organizație are standarde de apă potabilă și reziduală, cu limitarea concentrației admisibile de impurificatori. Creșterea exigentelor legislației, privind concentrațiile maxime admisibile de ioni ai metalelor grele, au condus în unele cazuri la valori apropiate sau chiar identice cu cele pentru apa potabilă, de exemplu: Cd, Cr, Pb, Hg, Se [5].

Pentru majoritatea ionilor toxici (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se) concentrațiile maxime indicate de OMS sunt identice cu cele ale Consiliului Comunității Europene (CEE), pe când standardele EPA, sunt mai severe pentru Cd și Hg iar cele rusești sunt mai severe pentru Se și mai puțin severe pentru Pb [8].

Conceptul de concentrație sigură a unui contaminant toxic, în apa potabilă, este dificil de evaluat datorită absenței datelor privitoare la efectul asupra sănătății, în special pentru concentrații scăzute de metal.

Riscul carcinogenetic este general acceptat și nu are un prag și ca urmare orice concentrație detectabilă sau nu, prezintă risc asociat [11].

EPA a elaborat o listă de criterii asupra calității apei, care include estimări ale concentrațiilor de poluanți care nu vor afecta sănătatea oamenilor [12]. De exemplu concentrațiile pentru As și Be, au factori de risc cancerigen crescuți, sunt atât de scăzute, încât nu ating limitele detectabile cu metodele analitice disponibile [11].

Creșterea concentrației de metale grele în apa consumată, influențează direct rata acumulărilor în corpul uman. Commins [13] estimează contribuția consumului de apă, la acumularea de metale grele în corpul uman, astfel: la un consum de 3 l pe zi și concentrații care se încadrează în limitele admisibile în

mod obisnuit, poate contribui cu 8% Cr si 30 % Pb din acumulare. La concentratii ceva mai ridicate, contributia sus mentionată poate creste cu 43 % pentru Cr si 89% pentru Pb.

Fată de aceste pericole, există pe plan mondial tendinta de a înlocui recomandările OMS si ale CCE, mult prea largi în cazul unor poluanti metalici, prin ghiduri de standarde privind calitatea apei potabile. Un astfel de ghid "**Guidelines for drinking water quality**" [14] recomandă concentratii de ioni metalici în apa potabilă, care nu pot fi depăsiți reprezentând limite minime de calitate si pe care legislatiile nationale se pot baza.

Obiectivul acestor ghiduri, a fost definirea calitatii unei ape, care poate fi consumată în siguranță timp mai îndelungat.

Se prezintă mai jos date comparative ale concentratiilor unor ioni metalici, recomandate de OMS, CCE, ghidul mentionat si STAS 1342/91 [38].

Metal	International (OMS)		CCE	Ghid	STAS 1342/91
	Conc. max. dorită [mg/l]	Conc. max. admisă [mg/l]	Conc. max. admisă [mg/l]	Conc. max. admisă [mg/l]	Conc. max. admisă [mg/l]
Cd	-	0,01	0,01	0,005	0,005
Cr	-	-	0,05 (Cr ⁺⁶)	0,05 (Cr total)	0,05 (Cr ⁺⁶)
Pb	-	0,1	0,1	0,05	0,05
Cu	0,05	1,5	0,05	1,00	0,05(Cu ²⁺)
Zn	5,00	15,0	5,00	5,00	5,00

Majoritatea valorilor ghidului (ca si ale STAS de altfel) sunt mai severe decât recomandările internationale, pe care se prevede a le înlocui. De exemplu, valorile pentru Pb au fost înjumătățite în ghid, deoarece concentratiile de 0,1mg Pb în apa potabilă au condus la concentratii în sânge, care depășesc nivelul admis de 0,03 mg/ml la un număr important de copii.

Este estimată contributia plumbului din apa potabilă, la o treime din valoarea ingerată de copii desi dependenta dintre plumbul sanguin si continutul ingerat cu apa nu este bine fundamentat [8].

Grupul de elemente tranzitionale si post tranzitionale frecvent denumite "**metale grele**" ce cuprinde: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, precum si metaloizi As si Se reprezintă impurificatori frecventi ai canalizărilor municipale.

Unii autori folosesc denumirea de "metale toxice", terminologie, care prin proprietatile fizico - chimice nu este un metal greu dar a cărui toxicitate se apropie de cea a metalelor grele.

Se cunoaste deasemenea si tentativa de folosire a termenului de "**elemente exotice**", termen ce cuprinde Ag, Bi, Co, Mn, Mo, Sb, Sn, Te, Ti si toate prezente în apele reziduale municipale si în mediu înconjurător în general, ca rezultat al activității omului [8].

Pericolele pe care le reprezintă creșterea concentrației acestor elemente toxice, în mediul înconjurător si care a determinat apariția în ultimii ani a unei abundente legislații, a condus si la folosirea de noi termeni. Astfel multe din elementele mentionate si clasificate drept "**poluanți prioritari**" de către **Agentia de protecție a mediului ambiant** din U.S.A. (EPA) si carora li s-a acordat statutul de substante periculoase de către **Comisia Comunității Europene** (CCE), în ideea că o legislație mai severă poate conduce la micșorarea poluării surselor de apă. Legislația se referă la limite admisibile atât în apele de suprafață, ape reziduale deversate si apa potabilă.

Definirea termenului de "metale grele" este controversată în literatura de specialitate, datorită criteriilor diferite de abordare: proprietati fizico - chimice sau biologice.

Dacă ne raportam doar la greutatea specifică drept criteriu de definire, valoarea pentru aceste elemente este aproximativ 5 g/cm^3 sau mai mare [15], totusi termenul este frecvent utilizat în strânsă legătură cu toxicitatea sa în mediul ambiant. Includerea în această categorie a unor nemetale are această explicație.

Clasificările variate ale metalelor grele, din punct de vedere al ecologistilor, se bazează deci fie pe proprietatile lor fizico - chimice, fie pe cele biologice.

Clasificările chimice au la bază concepția tradițională de acid sau bază, iar cele biologice se bazează si pe toxicitatea specifică a metalului [16].

Majoritatea cercetătorilor sunt de acord că, efectul toxic în soluții diluate (hipotonice) se datorește aproape în exclusivitate cationului. La concentrații mari, anionul și presiunea osmotică a soluției acționează ca factori adiționali.

Legătura dintre presiunea osmotică a soluției metalelor grele și gradul lor de toxicitate a condus la ideea că acțiunea toxică a metalelor este determinată de ușurința cu care acestea formează compusi cu substanțele protoplasmice, și anume cu proteinele.

Azotatii metalelor grele (Cu, Zn, Ni, Cd) sunt mai toxici decât sulfatii acestora, în solutii echimoleculare. Legătura dintre presiunea osmotică a solutiei metalelor grele și gradul lor de toxicitate, a sugerat ideea că toxicitatea ionilor este determinată în mare măsură de usurinta cu care acestia formează compusi cu substantele protoplasmatiche. Nu este însă de neglijat nici actiunea ionilor asupra enzimelor [17] în estimarea toxicității. Dacă în concentratii mici, unii ioni (Fe, Cu, Zn, etc.) sunt componentii normali ai enzimelor celulare, în concentratii mari provoacă perturbarea echilibrului enzimatic, devenind dăunatoare [18].

Toxicitatea unui metal sau compus metalic, este definită ca și capacitate intrinsecă de a cauza prejudicii, incluzând potential cancerigen, mutagen și efecte teratogene [19].

Organismul viu este un sistem cu autocontrol, care tinde să-si păstreze integralitatea cu ajutorul diferitelor mecanisme, între care esential este metabolismul.

Efectul nociv al substantelor toxice, manifestat asupra individului va rezulta, prin urmare, din interferenta proceselor metabolice în anumite puncte ale acestora, iar perturbarea metabolismului duce la tulburări ale functiilor de relatie și de reproducere.

Toxicitatea metalelor se poate manifesta fie în forme acute, fie cronice. Toxicitatea acută cuprinzând toate efectele adverse produse de o administrare a impurificatorului toxic într-o singură sau mai multe doze, pe durata de 24 h.

Autoepurarea apelor, proces natural dependent de activitatea bacteriilor, protozoarelor, algelor, etc., este frânată de prezenta substantelor toxice, care tind să reducă acest proces prin oprirea dezvoltării microorganismelor. Măsura în care procesul de autoepurare este inhibat, depinde de natura, gradul de toxicitate și concentratia ionului.

Toxicitatea acută, este evaluată în mod obișnuit pe animale, testele standard utilizate referindu-se la doza letală, care determină moartea a 50% populatiei respective.

Măsura potentialului de toxicitate, similar celui a pH-ului referitor la concentratia ionului de hidrogen, a fost postulata de Luckey și Venugopol [20] și anume pT este logaritmul cu semn schimbat al concentratiei molare de substantă toxică. Se consideră astfel, o toxicitate redusă pentru $pT < 0,5$, moderată $pT = 5,0 - 7,0$ și ridicată $pT > 7,0$.

Testele de toxicitate, efectuate în laboratoare, pot prevedea valori informationale asupra efectelor metalelor prin expunere în conditii acute sau cronice,

dar rezultatele unor asemenea teste, nu pot fi extrapolate la om, din cauza unor interferente si sunt într-o mare măsură rezolvate de epidemiologie. Relevante în acest sens sunt studiile epidemiologice privind efectele otrăvirilor cu Cd si Hg din Japonia în 1955 respectiv 1956.

Boala itai - itai, a fost initial diagnosticată în gospodăriile din nordul Japoniei, unde se consuma apa provenită dintr-un râu poluat cu Cd. Boala, caracterizată prin decalcifiere si în final prin fracturarea oaselor, s-a produs după o acumulare de peste 15 mg/Kg timp de 30 de ani [21].

Toxicitatea amestecului de săruri ale unor metale, poate fi mai mare decât suma toxicității celor două săruri luate independent. Acest efect s-a constatat de exemplu la : NiSO_4 si ZnSO_4 ; CuSO_4 si ZnSO_4 ; CuSO_4 si NiSO_4 s. a.

Un exemplu de actiune antagonică întâlnim la amestecul de Pb si Cu. *Gasterosteus* moare dupa 24 ore într-o solutie ce contine 1 mg Pb / dm³, iar dacă i se adaugă 50 mg Ca / dm³ el mai trăiește încă 10 zile.

Alti factori determinanti ai toxicității metalelor sunt: temperatura, pH-ul, durezza, cantitatea de oxigen dizolvat, cantitatea de CO₂, continutul în materii organice, turbiditatea, viteza apei, specia, starea fiziologica a organismului [23]. În acest sens, se semnaleaza asa numitele "efecte paradoxale" când concentratii mici de metal toxic pot fi mai vătămătoare decât concentratii superioare, ca urmare a unor efecte de chelatizare, modificări de pH, etc.

Deosebit de important este faptul că poluarea cu metale grele, este persistentă, efectul lor putându-se manifesta ani în sir dupa ce cauza poluării a încetat.

Pestii sunt cei mai mult folositi în experimentările toxicologice, nu numai pentru că reprezintă o productie valoroasă a apelor, dar si pentru că posedă o sensibilitate apreciabilă față de majoritatea substantelor toxice.

S - a demonstrat în laborator, că actiunea toxică a metalelor grele asupra pestilor este datorată, în cea mai mare măsură actiunii iritante locale a acestora asupra epiteliului branhial, cu influență negativă asupra schimbului de gaze, care în final se întrerupe complet, urmat de fenomenul secundar de paralizie. Un simptom foarte frecvent este asfixia, însoțită de mărirea frecvenței respiratorii, care obligă pestii să se ridice la suprafata apei pentru a înghiti oxigen. Aceste simptome sunt urmate de o slăbire a mișcărilor, de paralizie si ataxie, adică un efect combinat al lipsei de oxigen si al acumulării de CO₂ în sânge [24].

În cazul intoxicatiilor cu ioni ai metalelor grele, moartea pestilor se produce deci prin acumularea dioxidului de carbon, care determină pierderea excitabilității centrului respirator, instalarea paraliziei progresive si mai ales a activi-

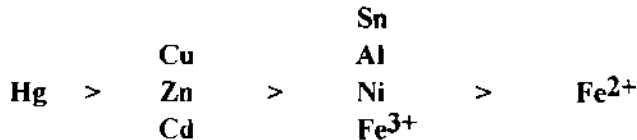
tății cardiace.

În râurile poluate cu metale grele, s-a constatat reducerea numărului de specii și de indivizi. Nu există bioindicatori specifici pentru metale grele dar s-a remarcat o oarecare gradatie a diferitelor grupe și specii de organisme, în ceea ce privește rezistența lor față de un anumit ion metalic.

Astfel sensibilitatea organismelor față de ionul Pb scade în următoarea ordine: pesti, moluste, macrocrustacee, viermi oligocheti, larve de trichoptere.

În privința limitelor de toxicitate, datele de literatură sunt destul de controversate, așa după cum s-a văzut, ca urmare a metodelor diferite de experimentare utilizate de diferiți autori, speciilor de organisme, testele utilizate, etc.

După DOURDOFF și KATZ [25], se poate aprecia, ordinea de descrescere a toxicității unor ioni metalici în raport cu mediul înconjurător astfel:



toxicitatea față de microorganismele acvatice [1]:



iar cea față de microorganismele din apele reziduale:



Plantele acvatice au proprietatea de a acumula metalele grele din apă (Cu, Zn) constituind agenți de detoxicare iar prin analiza cenusii lor se poate identifica și metalul care a impurificat apa.

Marea reactivitate a ionilor metalici și prezența lor continuă în mediul înconjurător a obligat formele primitive ale vieții să elaboreze diferite metode de apărare sau sisteme de detoxicare. Ambele tendințe se regăsesc în capacitatea mare de legare a ionilor metalici de diverse proteine. Această legare poate fi temporară, pentru transport sau puternică, de natură covalentă, astfel că noul complex metal-proteine are o funcție diferită de cea a componentelor [24].

Din punct de vedere al concentrației și rolului în organism, ionii metalici

se clasifică în mai multe grupe:

- macroelemente esențiale: **Na, K, Mg, Ca**, care se găsesc în concentrații mari și sunt menționate la nivelele fiziologice cu ajutorul mecanismelor homeostazice;

- microelemente esențiale: **Fe, Zn, Cu, Ni, Cr, Mo, Mn, V, Se, Si**, s.a. care se găsesc în concentrații sub 0,01%;

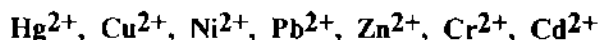
- microelemente posibil esențiale: **Ba, Be, Rb, Sr, Ti**;

- elemente toxice: **Pb, Hg, Cd, As, Se**, s.a. [26].

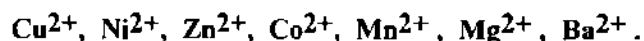
Datorită răspândirii acestor ioni în mediul ambiant, asimilarea lor de către organismele vii este inevitabilă.

În timp ce la macroelementele din prima grupă s-au elaborat mecanisme homeostazice multiple și eficiente de menținere a concentrației lor în sânge, în cazul microelementelor există alte forme de adaptare în scopul micșorării toxicității metalelor, ca formarea de complecși cu proteine, aminoacizi, acizi organici [26,27].

Pentru grupările $-NH_2$ din aminoacizi, afinitatea în ordinea crescândă se prezintă astfel:



iar afinitatea pentru $-COO^-$ astfel:



În cazul reacțiilor enzimatiche la care participă acizii nucleici, prezența ionilor metalici asigură realizarea complexului enzimă - substrat precum și specificitatea procesului. Acesta este motivul pentru care studiile privind influența metalelor grele asupra epurării biologice cu nămol activ au rezultate atât de controversate, în literatura de specialitate [28]. Solubilitatea sărurilor, a hidroxizilor, multitudinea de complecși, interacțiunea dintre ei, fac extrem de dificilă aprecierea etapelor tehnologice ale procesului sus amintit.

Revenind la studiile epidemiologice privind toxicitatea metalelor grele asupra organismului uman, vom ilustra aceste efecte majore a câtorva dintre metalele grele, ce prezintă interes în această lucrare.

Plumbul. Riscurile toxicologice și epidemiologice ale plumbului, sunt relativ bine cunoscute dar mereu actualizate de organisme internaționale (OMS, s.a.).

Prezenta în apa potabilă este întâmplătoare, rezultând din contaminarea sursei de apă sau a coroziunii conductelor din rețeaua de distribuție. Este spectaculoasă în acest sens, grava intoxicație din 1983 cu plumb în Franța, unde în numai opt luni s-au semnalat 150 cazuri.

Funcțiile fiziologice sunt cunoscute: absorbția în aparatul gastrointestinal este mai redusă decât cea prin inhalare și reprezintă 10% pentru adulți și respectiv 53% pentru copii [28], variind în funcție de vârstă, de natura compusilor plumbului, de prezenta sau absenta hranei, de duritatea apei.

În organism, plumbul este reținut în cortexul renal, în ficat, după care este depozitat în oase pentru care are o mare afecțivitate, formând fosfați prin dislocuirea calciului din hidroxiapatită. Concentrația plumbului în oase, crește în cea mai mare parte a vieții; concentrația medie la bărbați, este de aproximativ 165 mg putând crește în funcție de activitatea profesională până la 566 mg [29].

Otrăvirea acută sau clasică a adulților cu plumb se manifestă prin anemie, tulburări de nutriție, renale, encefalice, determinate de concentrația plumbului în sânge la valori de aproximativ 0,6 mg/l sau mai puțin [8]. Boala profesională, cunoscută sub denumirea de saturnism este cunoscută din antichitate, ca urmare a folosirii intensive a uneltelor casnice plumbuite.

Plumbul poate fi asociat cu efectul schimbării de comportament și al scăderii intelctului la copii, dar relațiile de dependență sunt departe de a fi elucidate.

Administrarea orală la animale, a dus în laborator la inducerea cancerului, dar aceasta nu a determinat concluzia unui efect carcinogenetic la om [30]; dar cu certitudine este un element embriotoxic și teratogenic.

Plumbul se elimină din organism foarte lent, probabil și datorită capacității sale mari de a se lega de diferite proteine și săruri organice, prin grupări -SH, -NH₂, -COOH.

Un mare număr de procese fiziologice fundamentale sunt afectate de plumb, cum ar fi de exemplu micșorarea secrețiilor glandulare, inhibarea precursorilor hemoglobinei, prin inhibarea enzimei δ ALAD.

Măsurarea concentrației acesteia în urină și ser este un indicator al efectelor biologice ale plumbului.

Plumbul are o perioadă de înjumătățire de câțiva ani dar este dificil de cuantificat cu exactitate această perioadă, datorită depozitelor din oase și din țesuturile moi [8].

În consecință, pericolul pe care îl prezintă atât pentru populațiile de micro-organisme acvatice, cât și pentru sănătatea omului, organismele specializate impun limite severe pentru concentrația Pb în apa potabilă dar și pentru apele de suprafață, și ca urmare implicit pentru efluenții reziduali.

Cromul. Este un element esențial, deoarece anumite specii formează factorul de toleranță al glucozei, fiind foarte răspândit în mediul înconjurător sub forma sărurilor cu toxicitate scăzută [8, 22].

Absorbția Cr^{3+} în organismul uman, prin ingerare este scăzută, de la 0,5 la 1%, prezenta alimentelor întârziind absorbția. Cromul inhalat pe cale respiratorie, se fixează de proteinele tesutului pulmonar de unde trece în sânge și se fixează de proteinele plasmatiche.

Urina este principala cale de eliminare a cromului din corpul uman (7 - 10 $\mu\text{g}/\text{zi}$) și reprezintă aparent cel mai sigur indiciu al expunerii [31].

Efectele toxice ale cromului depind de natura compusilor; cele mai multe fiind cauzate de compusii Cr^{6+} care se acumulează în sânge și apoi este transportat în ficat, rinichi, splină, glande endocrine [32]. Prin inhalare sau contact cutanat produce dermatite, ulceratii ale pielii, iritații faringiene, bronșite, conjunctivite, corozionea septului nazal și o creștere a sensibilității alergice [33]. Doza letală pentru acidul cromic este de 1 - 2 g iar pentru cromati aproximativ 5 g.

Studiile mai recente, demonstrează că deși cromul este preluat în sânge sub formă hexavalentă, el este redus intracelular la crom trivalent, care devine agent genotoxic în complexii finali, care se formează [35].

SCROEDER și LEE [36] sugerează posibilitatea oxidării ocazionale a Cr^{3+} și respectiv reducerii Cr^{6+} , în condiții naturale și ca urmare standardele care limitează concentrația cromului ar trebui să se refere doar la cel total, valoarea cromului hexavalent nefiind concludentă.

În contradicție cu acești autori, alții recomandă reglementarea concentrației admisibile, astfel încât să se stabilească atât concentrația Cr^{3+} , oligoelemente esențiale pentru om dar și a Cr^{6+} , mult mai toxic [37]. Propunerea este controversată din motive care includ dificultățile analitice ale determinării Cr^{6+} pe de o parte și ușurința conversiei Cr^{3+} la Cr^{6+} pe de altă parte, în condițiile oxidative ale clorinării apei potabile.

STAS 1342 / 1991, de apă potabilă limitează concentrațiile maxime a Cr^{6+} la valoarea de 0,05 mg/l [38].

Cadmiul. Compusii lui sunt toxici recunoscuți, producând simptome acu-

te sau cronice indiferent de calea de pătrundere în organism, care este dotat cu mecanisme homeostazice de reglare a nivelului de cadmiu.

Absorbția prin ingerare este în general scăzută (4,7 - 7 %) putând însă crește în condițiile unei alimentații sărace în calorii.

Cadmiul tinde să se concentreze în peretii intestinului subțire, probabil în mucoasa celulară dar transportul de aici nu mai este bine elucidat [39]. Eritrocitele contin cadmiul legat în proporție de aproximativ 60% ca metalotionina, o metaloproteină cu greutate moleculară mică [40]. Cadmiul se absoarbe în tesuturi, concentrându-se în ficat, rinichi, splină [26, 41]. Acumularea excesivă a cadmiului în cortexul renal, eventual în ficat, reduce resorbția proteinelor generând proteinuria și creșterea concentrației de proteine cu masă moleculară mică în urină.

Timpul de înjumătățire biologică în rinichi a fost estimat de la 10 la 40 de ani și în ficat de la 5 la 10 ani. Eliminarea din organism se face mai ales prin urină dar în cantități extrem de mici [39].

Administrarea la animale, pe cale experimentală în laborator, induce cancer, dar acest efect nu a fost constatat la om ca de altfel și efectul teratogenic și embriotoxic. Este nonmutagenic dar a fost demonstrată interacțiunea sa cu substanțe cunoscute mutagene [34].

În intoxicațiile cronice cu cadmiu, este frecventă anemia, ca rezultat al metabolismului antagonic între Cd - Fe și Cd - Cu. Antagonismul normal este astfel distrus și are loc înlocuirea Zn-ului cu Cd în structura unor enzime specifice [42].

Se cunoaște totodată efectul de inhibare a sintezei acizilor nucleici și al unor proteine, indus de Cd între alte metale.

Datele din literatură privind dozele de cadmiu sunt foarte controversate, cu certitudine însă ingerarea zilnică (alimente, apă) a 0,2 - 0,4 mg Cd este suficientă pentru a atinge limitele critice în rinichi [43]. STAS limitează concentrația cadmiului în apa potabilă la 0,005 mg/l, valoare identică cu cea propusă de ghidul internațional și care reprezintă doar jumătate din limita existentă actual în indicațiile OMS și CCE.

Zincul. Este un element esențial și benefic în organismul uman; necesarul zilnic ridicându-se la 10 - 20 mg. Este absorbit în duoden, prin intermediul unor liganzi în proporție de 20 - 30 %, în funcție de conținutul de zinc, calciu și proteine administrat și de vârsta organismului [8, 32].

Zincul este necesar în sinteza unor proteine și are de asemenea importanță

în sinteza și metabolismului proteinelor, a acizilor nucleici și în diviziunea celulelor mitotice, de aceea deficiența lui la copii provoacă întârzierea creșterii [32].

Diferența dintre zincul esențial și cel toxic este largă; astfel de exemplu un exces de zinc în sânge poate lega albumina [44].

Simptomele intoxicației cu zinc sunt vomă, deshidratarea, greață, amețeli iar în forme cronice, febră, anemie severă, scăderea în greutate, deformări articulare, rigiditate în mers. Dozele emetice în apă, variază între 675 și 2.280 mg/l [45].

Pentru animale și plante zincul este un element esențial; toxicitatea lui pentru animalele acvatice este influențată de factorii de mediu: pH, temperatură, duritate, conținutul în oxigen dizolvat, prezenta altor ioni metalici cu acțiune antagonistă sau sinergică cu zincul. Hipertensiunea indusă de cadmiu poate fi redusă de zinc iar toxicitatea cadmiului în apa potabilă trebuie să fie sub raportul molar $Cd / Zn = 1/4 \dots 1/1$ [46].

Intoxicatiile cu zinc sunt absolut accidentale dar sinergismul mamiferelor în prezenta unor metale mai toxice a dus la limitarea concentrației lui în apa potabilă la max. 5 mg/l.

Cuprul. Primul metal extras și folosit de om este și astăzi cel mai frecvent utilizat după fier. El intervine într-o serie de procese biochimice redox și enzimatice, vitale pentru organismele vii, ca activator sau inhibitor.

Cu proteinele din organismele vii, cu rol de stocare dar și transport de oxigen, formează importante sisteme redox și enzimatice [47].

Rolul biologic al cuprului în sângele mamiferelor, se traduce prin oxidarea glutationului, cisteinei și acidului ascorbic precum și activarea glicolizei. În organism, cuprul absorbit se leagă strâns de globulină, dând un complex numit ceruloplastină cu rol de oxidază iar tirozinaza pare un proteinat de cupru.

Cuprul este absorbit parțial în tractul intestinal (40 până la 70 %) parțial, ca și la zinc absorbția variază cu concentrația inițială. Timpul de înjumătățire în corpul uman este de 80 zile și reprezintă maxim 75 - 100 mg [48]. Cuprul absorbit este transportat în sânge și stocat normal în mușchi, ficat și în tesuturile cerebrale. În caz de toxicitate acută, cuprul este reținut în creier, ficat, stomac, urină. Simptomele intoxicației acute sunt: ulceratii gastrice, hemolize, icter, necroze hepatice. Toxicitatea cronică este determinată de interferențe dar se cunoaște că prin consumarea unei ape cu conc. de 0,8 mg/l Cu, se poate ajunge la apariția rubeolei la copii [49].

Cuprul este un oligoelement esential pentru cresterea plantelor si are un rol major în functionarea unor enzime vegetale în sinteza clorofilei. Absenta cuprului în sol conduce la cloroza plantelor; totodatã cuprul este toxic pentru unele plante agricole începând cu concentratii de 0,1 mg/l. Efectul advers poate fi înlăturat prin adaus de var sau îngrãsăminte fosfatice [22].

Cu tot efectul său benefic, cuprul poate afecta gustul apei (peste 1 mg/l) iar administrarea oralã prelungitã poate provoca afectiuni ale ficatului, astfel cã limitele admise în apa potabilã, conform STAS 1342 / 1991 este de 0,05 mg/l, identicã cu cea a OMS si CCE.

Studiile de corelatie între starea sãnãtãtii si caracteristicile mediului dar în special cele privind calitatea apei potabile au cãpãtat în ultimul timp o amploare deosebitã. Epidemii si catastrofe ecologice au speriat pe bunã dreptate planeta dar elucidarea cauzelor si mai ales a efectelor asupra sãnãtãtii sunt departe de a fi rezolvate.

Pe lângã efectele toxice, prezenta metalelor grele în apã prezintã interes economic, în domeniul recuperãrii. În acest sens lucrarea abordeazã aspecte legate de metalurgia neferoasã, o sursã aproape inepuizabilã de reziduuri valoroase, în special în procedeele hidrometalurgice. Acestea din urmã sunt capabile sã recupereze materii prime diverse chiar si cu un continut mai scãzut în elemente utile [50].

O rezolvare judicioasã a prezentei metalelor grele în apele reziduale implicã atât aspecte economice, recuperative cât si ecologice, de purificare superioarã a tuturor efluentilor reziduali.

CAP. II. PROVENIENTA SI CARACTERIZAREA APELOR REZIDUALE DIN METALURGIA NEFEROSA

Metalurgia neferosă ca ramură a metalurgiei extractive, realizează extragerea și prelucrarea tuturor celorlalte metale în afară de fier, adică a metalelor neferoase și a aliajelor acestora [51, 52, 59].

Metodele prin care se extrag metalele din minereurile, sau concentratele respective, necesită un complex de procese metalurgice, bazate pe procedee fizico-chimice. Aceste procedee de extragere a metalelor neferoase aplicate în practica industrială pot fi grupate în trei categorii [51]:

- procedee pirometalurgice;
- procedee hidrometalurgice, sau metalurgia în soluții apoase;
- procedee electrometalurgice.

Întrucât materia primă a metalurgiei neferoase prezintă un caracter de mare complexitate mineralogică, iar elementele utile se află sub formă predominantă de sulfuri, a făcut ca extracția pirometalurgică să fie prioritară, iar procedeele hidrometalurgice sau electrometalurgice să intervină separat, sau în fluxul tehnologic, doar în proporție redusă [53].

Apele reziduale de pe platformele metalurgiei neferoase, provin din operațiile de purificare umedă a gazelor de ventilație și a gazelor sulfuroase, de la obținerea sărurilor anorganice a metalelor neferoase, din procesele electrometalurgice de rafinare a metalelor, de la spălarea reziduurilor insolubile, spălarea utilajelor, a pardoselilor, etc. [57].

Din multitudinea apelor reziduale de pe platformele metalurgice, în cele ce urmează se va analiza proveniența apelor evacuate de principalele industrii pirometalurgice, electrometalurgice și chimice aferente obținerii cuprului, plumbului și zincului existente pe platformele noastre industriale.

2.1. Ape reziduale din metalurgia neferoasă

Din metalurgia neferoasă de bază face parte industria cuprului, plumbului, zincului și a sărurilor aferente acestor metale.

În cele ce urmează vor fi analizate principalele caracteristici ale apelor reziduale evacuate de la obținerea metalelor neferoase, respectiv a apelor generate pe fluxul de purificare și de valorificare a subproduselor lor.

Apele reziduale, rezultate din metalurgia neferoasă, sunt ape care în general prin conținutul ridicat de elemente poluante, necesită epurarea lor, unele putând fi dirijate spre epurări recuperative, iar altele spre epurări avansate.

În prezent ele sunt colectate în comun și dirijate la stațiile de epurare centralizată a platformei metalurgice, nerealizându-se satisfăcător nici recuperarea elementelor utile și nici o epurare corespunzătoare, care să se încadreze în normele de deversare în emisari [57, 59].

2.1.1. Procesele tehnologice de bază din metalurgia Cu, Zn, Pb și formarea apelor reziduale industriale din aceste domenii.

Pentru stabilirea specificității și compoziției apelor reziduale, provenite din metalurgia neferoasă se vor analiza pe scurt tehnologiile generatoare de ape reziduale existente pe platformele principale ale metalurgiei cuprului, zincului și plumbului din țara noastră.

Metalurgia cuprului. În metalurgia cuprului se folosesc în prezent pe plan mondial procedeele pirometalurgice și hidrometalurgice, funcție de compoziția chimică, compoziția mineralogică și gradul de finete al materiei prime [51-53].

Cea mai mare parte din producția de cupru (cca. 70 %) se realizează prin procedee pirometalurgice, deoarece materia primă care se pretează acestor procedee (sulfuri) se găsește în zăcămintele masive, atât la noi cât și pe plan mondial [51, 53].

Schema tehnologică generală de obținere a cuprului prin procedeul pirometalurgic este redată în fig. 2.1. [51, 53, 55, 56].

Principala tehnologie de valorificare a concentratelor sulfuroase de cupru, cu max. 3 - 4 % Pb + Zn, pe platformele metalurgice de la noi din țară se poate considera topirea în suspensie (procedeul Outokumpu - Finlanda).

Fazele tehnologice principale (fig. 2.2.) constau în uscarea concentratelor cuproase, topirea în suspensie cu obținerea unei mase cuproase și a unei zguri, respectiv a unor gaze sulfuroase cu un conținut de 6 - 12 % SO₂, care sunt purificate uscat și umed în vederea obținerii acidului sulfuric.

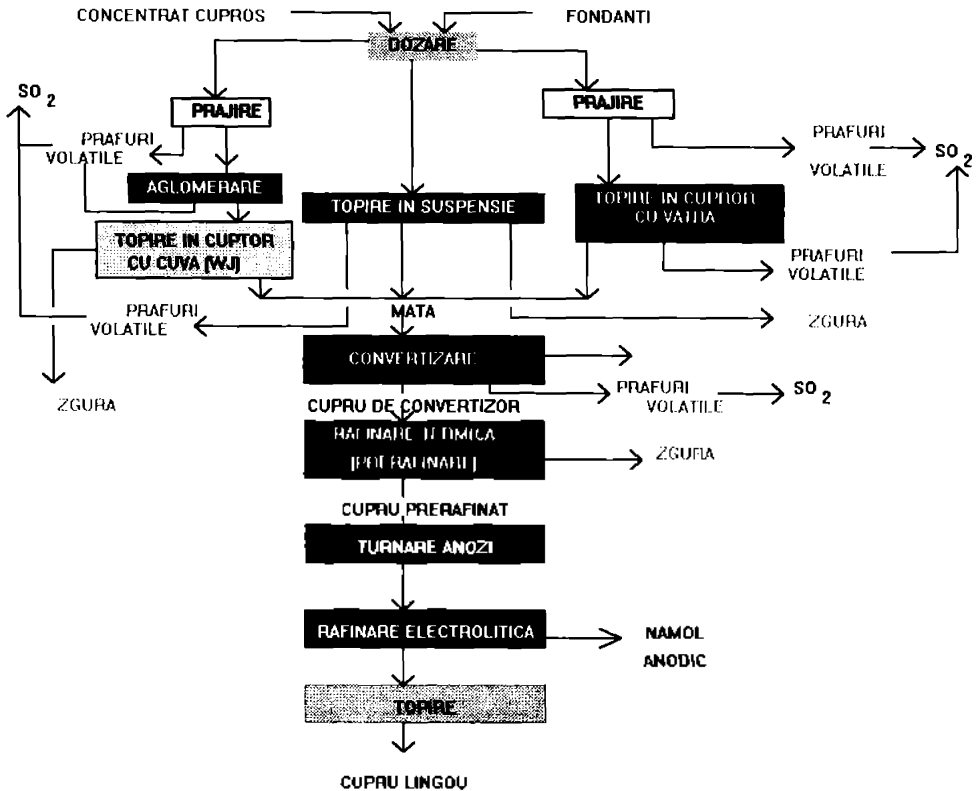


Fig. 2. 1. Schema tehnologică aplicată în pirometalurgia cuprului.

Mata cuproasă parcurge faza de convertizare și rafinare termică cu obținerea cuprului brut, iar zgura cuptorului de topire și a convertizorului, este dirijată spre decuprare prin flotatie. Cuprul rafinat termic și electrolic, respectiv turnat în bare, reprezintă produsul finit.

Din acest procedeu de fabricație rezultă la purificarea umedă, nămoluri plumbo-cuproase, respectiv selenioase și ape reziduale, iar la rafinarea electrolică, electrolit epuizat și ape reziduale ale căror analize medii sunt prezentate în tabelul 2.1. [57].

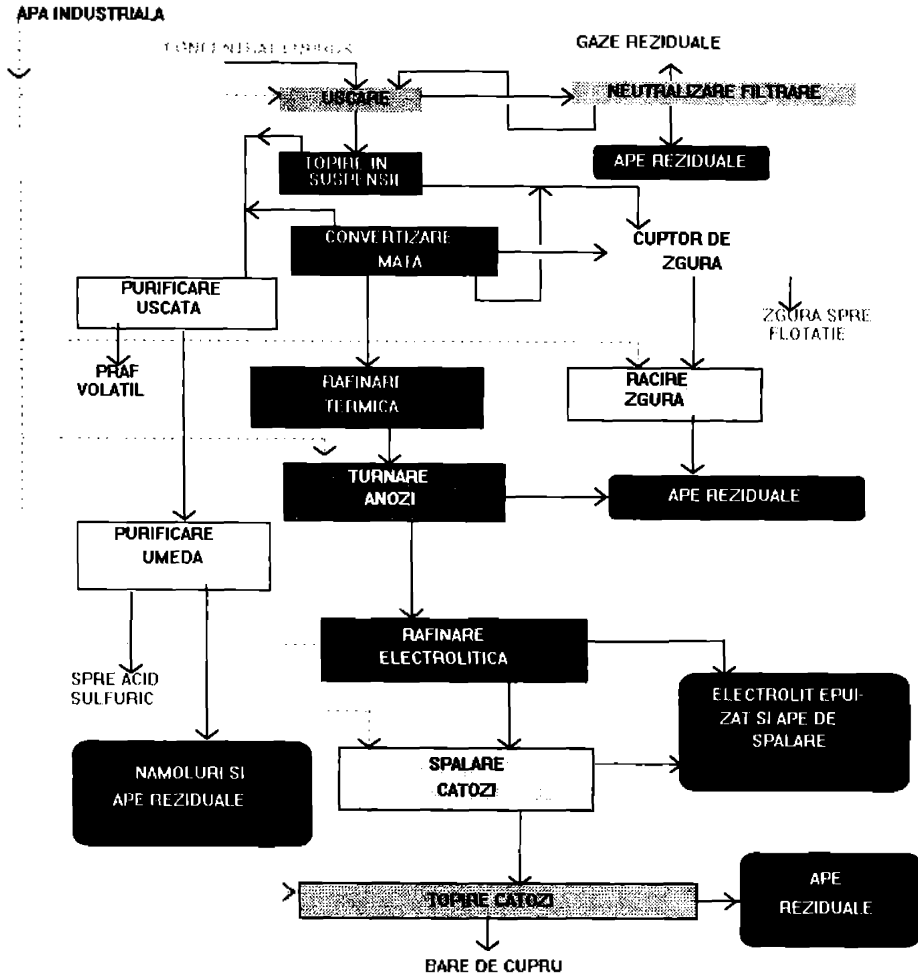


Fig. 2. 2. Schema de principiu a valorificării concentratelor cuproase, sulfuroase și a formării apelor reziduale.

Concentratele cuproase cu conținut ridicat de plumb și zinc (6-8%) se prelucrează în amestec cu concentratele aurifere în cuptorul cu vatră, obținându-se cupru negru de convertizor, acid sulfuric și pelete plumbo-zincoase. [51, 56, 58]

Tabelul nr.2.1.

Compozitia apelor evacuate în procesul de valorificare a concentratelor cuproase, zincose si plumboase [57,59]

Provenienta apelor reziduale Valoriile medii de continut ale principalilor impurificatori [mg / dm³]

	Cu	Zn	Pb	As	Ni	Cd	Fe	H ₂ SO ₄	Suspensii	Rez. fix	pH
- Uscarea concentratelor cuproase	138	47,5	4,2	-	-	-	300	14,5	2160	2590	3,9
- Purificarea umedă a gazelor sulfuroase	>8173	>2134	5,6	>9075	-	292	>9895	>51320	-	>25021	0,1-0,5
- Răcire zgură	0,05	0,2	-	-	-	-	-	20	-	-	6,7
- Turnare anozii	0,08	0,2	-	-	-	-	-	15	2400	-	6,4
- Electrolit epuizat	>30270	390	-	>2100	890	-	58,2	120.000	-	10.500	-
- Ape de spălare catozi,cuve si pardoseală	1460	240	-	250	42,1	-	39	19.520	-	15.000	0,1-0,9
- Ape spălare pard. top. catozi	-	-	2,8	6,5	-	-	-	-	-	5.250	-
- Ape rez. prajire - convertizare	0,2	3,1	0,3	0,3	-	-	6	13,5	-	290	0,5
- Ape de spălare gaze sulfuroase prăjire	30	130	5,19	150	-	0,52	1580	6870	-	-	1,2
- Ape de spălare gaze sulfuroase convertizare	140	>27900	4,35	2880	-	120	37	1960	-	-	2,33

Cele mai importante operatii (fig. 2.3.), sunt: uscarea, prăjirea, topirea, convertizarea, granularea cuprului, purificarea uscată și umedă, respectiv peletizarea prafulor volatile.

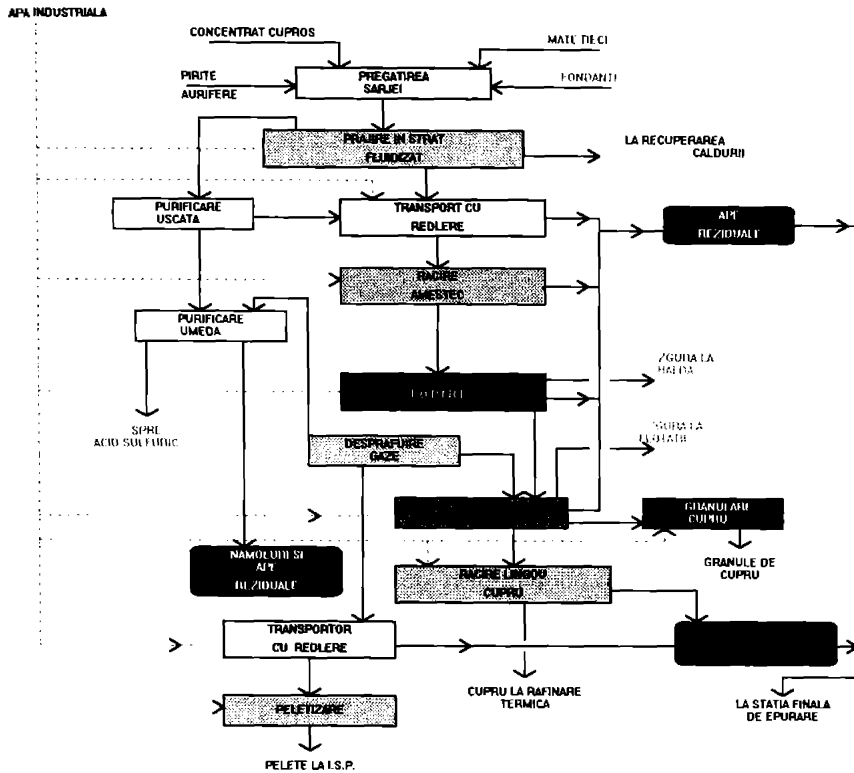


Fig. 2.3. Schema de principiu a prelucrării concentratelor cuproase bogate în Pb și Zn și a formării apelor reziduale.

Prăjirea se efectuează într-un cuptor de prăjire în strat fluidizat. În urma acestei operații se obține concentratul prăjit și gaze cu conținut ridicat de SO_2 , dirijate după fazele de purificare la obținerea acidului sulfuric.

Topirea concentratelor se face în cuptoare cu vatră, principalele produse rezultate fiind mata lichidă, zgura și gazele care se evacuează în atmosferă.

Mata lichidă se prelucrează în convertizor rezultând cupru brut, zgură, pra-

furi volatile si gaze sulfuroase, care se valorifică partial în instalatiile de acid sulfuric.

Cuprul brut este prelucrat în continuare conform fluxului tehnologic, redat în fig. 2.2. Zgura de la topire, cât si zgura de la convertizare se supune operatiei de decuprare avansată prin flotatie.

O parte din cuprul brut este granulat si redirijat la obtinerea sulfatului de cupru pentahidrat.

În cadrul fluxului descris se utilizează apa industrială la răcirea cămășilor (jachetilor) cuptorului de topire, a blocurilor de cupru turnate, a redlerelor, a lagărelor si ventilatoarelor de SO₂, respectiv la stropirea pardoselilor si la formarea peletelor rezultând ape reziduale, având continuturile medii redate în tabelul 2.1. [57].

Ape reziduale puternic impurificate rezultă la purificarea umedă a celor două categorii de gaze sulfuroase (de la prăjirea în strat fluidizat si de la convertizare), reținând prafurile volatile sub formă de nămoluri. Caracteristicile principale a acestor ape reziduale sunt prezentate în tabelul 2.1.

Metalurgia zincului. Concentratele zincoase, plumbo-zincoase si plumboase sunt prelucrate pirometalurgic prin tehnologia I.S.P. (Imperial Smelting Proces) în vederea obtinerii zincului ca principal produs si a plumbului, ca produs secundar (fig. 2.4.), implicând un continut maxim de cupru în amestecul de sarjă de 1% [51, 54].

În principiu, tehnologia constă în primă fază din peletizarea concentratelor si fondantilor, prăjirea aglomerantă a peletelor formate cu obtinerea unui aglomerat prăjit si a unor gaze sulfuroase, care se valorifică după purificarea uscată si umedă ca acid sulfuric. Aglomeratul cu continut de metale, sub formă de oxizi este introdus pentru reducere într-un cuptor cu cuvă, în prezentă de cocs preîncălzit la 700° C si var. Zincul se evaporă în interiorul fumalului condensându-se într-o ploaie de plumb.

Plumbul se colectează la baza fumalului, fiind evacuat odată cu zgura în antecreuzet, separându-se la partea inferioară si expediindu-se la decuprare, respectiv rafinare electrolitică, iar zgura la granulare.

Zincul condensat în ploaia de plumb, este separat de acesta prin răcire la 440° C, fiind trimis din sistemul de separare la masina de turnare.

Gazele tehnologice, care părăsesc condensatoarele sunt spălate în două turnuri în echicurent si perpendicular pe trecerea gazelor. Apa de spălare impre-

ună cu particulele reținute trec în două gondole, care au rolul de etansare și colectare.

În continuare gazele parcurg dezintegratoarele Theissen, iar apele de spălare cu pulberea albastră separată (Zn 30 - 40 %, Pb 20 - 30 %, SiO_2 1,2 - 2,5 %) sunt dirijate spre îngrosătoarele Dörr. [51,57]

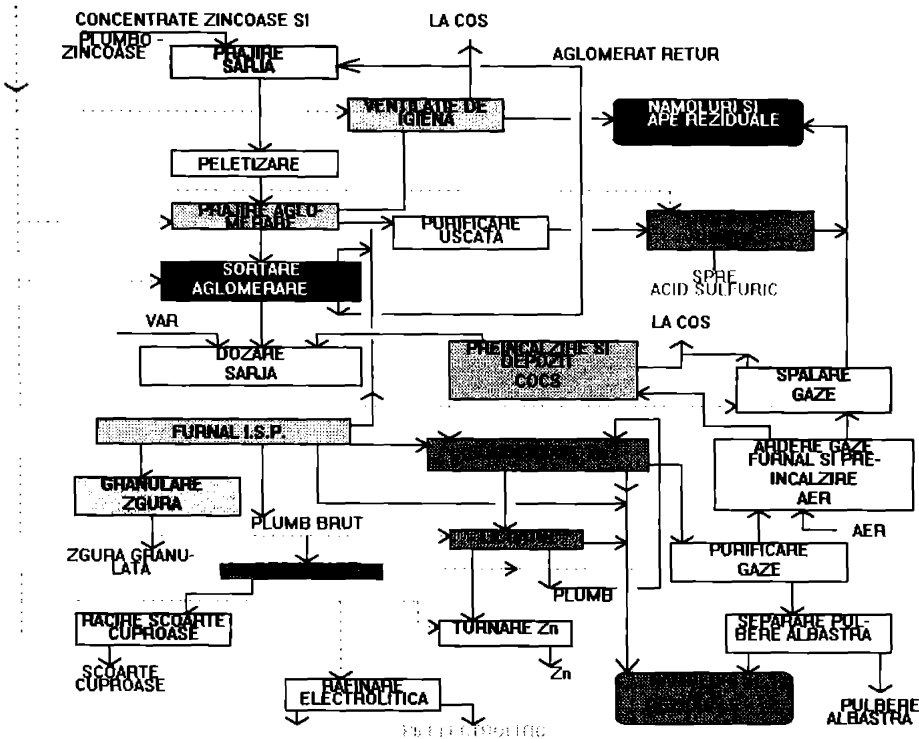


Fig. 2. 4. Schema de principiu a valorificării concentratelor zincose și plumbo-zincoase respectiv modul de formare a apelor reziduale.

De la fazele de peletizare, prăjire aglomerantă și din aria de sarjare, rezultă gaze care spălate în scrubere produc ape reziduale și nămoluri, acestea fiind dirijate spre decantoarele îngrosătoare Dörr. De asemenea similar rezultă apă de la preîncălzirea cocsului, de la instalații de separare a plumbului de zinc și de la vârful furnalului.

Caracteristicile apelor reziduale, rezultate de la ventilația de igienă, aglomerare furnal, cât și a apelor rezultate din purificarea gazelor tehnologice sunt re-

date în tabelul 2.1. [57]

Metalurgia plumbului. Prelucrarea concentratelor plumboase împreună cu intermediarele plumbo - cuproase se realizează prin topirea reducătoare în cuptoare cu cuvă Water - Jacket, materia primă împreună cu fondanții fiind peletizată și aglomerată (fig. 2.5.) [51, 56 - 58]

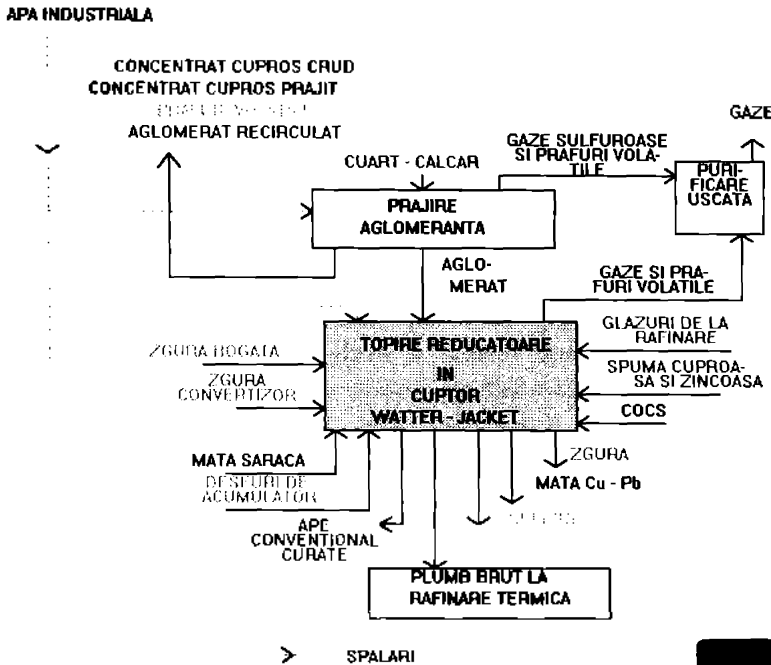


Fig. 2. 5. Schema de principiu a valorificării concentratelor plumbo - cuproase, intermediarelor cupro - plumboase și concentratelor cuproase, respectiv modul de formare al apelor reziduale.

Topirea se execută în scopul reducerii oxidului de plumb din aglomerat la plumb metallic, a cuprului în mată și colectarea componentilor sterili în zgură.

Plumbul brut este supus operațiilor de rafinare termică și electrolică, rezultând ca produs finit, alături de plumbul obținut prin tehnologia I.S.P.

Mata săracă după o topire de concentrare se valorifică ca mată cupro - plumboasă, conform tehnologiei Outokumpu.

Prafurile volatile antrenate cu gazele arse și captate în filtre și în canalul de fum se returnează în procesul de peletizare.

Apele reziduale a acestei tehnologii nu sunt contaminate, putând fi deversate direct în emisar, principala lor caracteristică fiind pH - ul de 6,4 - 6,8, conținutul de SO_4^{2-} variind între 78 și 206 mg / dm³, respectiv reziduul fix de cca. 250 mg / dm³. [57, 59]

2. 1. 2. Caracteristicile apelor uzate din meralurgia neferoasă și influența lor asupra receptorilor.

Indiferent de procedeele utilizate, metalurgia neferoasă este o mare consumatoare de apă industrială și implicit o sursă de ape reziduale industriale puternic impurificate.

Fazele de purificare umedă a gazelor sulfuroase, respectiv a gazelor ventilatiei de igienă, determină separarea unor nămoluri, conținând compusi de arsen, cupru, plumb, cadmiu, zinc, etc., care se regăsesc în apele de spălare, respectiv în purja de ape reziduale a acestor operații de purificare. [57, 59]

Gradul de impurificare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, depinde în principal de eficiența și starea instalațiilor de purificare uscată a gazelor sulfuroase. Complexitatea mineralogică a materiei prime din metalurgia neferoasă produce o impurificare foarte avansată a apelor de spălare a gazelor, a instalațiilor și a pardoselii, cu acid sulfuric, în săruri metalice, dioxid de sulf, etc.

Examinând valorile principalilor parametri care determină compoziția apelor reziduale evacuate în procesul de valorificare a concentratelor cuproase, zincoase și plumboase (tabelul 2.1.) se remarcă marea diversitate a compoziției și concentrației lor.

Astfel, apele reziduale de la uscarea concentratelor cuproase, cu caracter acid (pH = 3,9) au un conținut ridicat în Cu (139 mg/l), Zn (47,5 mg/l) și Pb (4,2 mg/l) concomitent cu prezenta suspensiilor și a impurificării cu fier.

Cea mai mare concentrație în ioni de Cu, Zn, și Pb o prezintă însă apele reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase, de exemplu Cu > 8.731 mg/l, Zn > 2.134 mg/l, alături de valori ridicate ale concentrațiilor arsenului, cadmiului și fierului. Aceste ape foarte toxice au și un puternic caracter acid, respectiv o concentrație a acidului sulfuric rezidual de 51.320 mg/l.

Electrolitul epuizat, este impropriu denumit apă reziduală, datorită concentrațiilor în elemente poluante, ce caracterizează o soluție tehnologică:

Cu > 30.270 mg/l, Zn \approx 390 mg/l, As \approx 2.100 mg/l, etc. și unde recuperarea elementelor utile se impune înainte de epurarea propriu-zisă.

Apele reziduale de la spălarea catozilor, a cuvelor și pardoselii, au un caracter puternic acid (pH = 0,1 - 0,95) și concentrații ridicate în ioni de Cu, Zn, As, Ni, Fe și acid sulfuric.

Ape reziduale diluate, cu caracter foarte slab acid și concentrații reduse în ioni metalici, sunt cele rezultate la răcirea zgurii precum și cele de la turnarea de anozii, unde însă conținutul în suspensii are valori relativ ridicate.

Dintre celelalte categorii de ape reziduale, se remarcă cele de la spălarea gazelor sulfuroase de la convertizare, extrem de concentrate în ioni metalici în special Zn > 27.900 mg/l și As > 2.880 mg/l, cele de la spălarea gazelor sulfuroase, prăjire ca și cele de la prăjire - convertizare.

Deversarea apelor reziduale din metalurgia neferoasă în bazinele acvatice naturale, determină modificări importante în cadrul biocenozelor; receptorului în care sunt evacuate aceste ape reziduale neepurate avansat, devine doar un canal de scurgere fără viață [60]. Poluarea apelor cu metale grele ridică probleme deosebite, legate de bioconcentrare, metabolizare și circulația lor în cadrul ecosistemelor, inhibând în același timp și procesul de autoepurare [60].

Apele evacuate din producția de acid sulfuric a platformelor metalurgice sunt toxice de asemenea, pentru fauna acvatică, datorită conținutului de săruri de arsen trivalent și metale [61].

CAP. III. STADIUL ACTUAL AL EPURĂRII APELOR REZIDUALE DE PE PLATFORMELE METALURGICE NEFEROASE.

Metalurgia metalelor neferoase este axată pe prelucrarea concentratelor selective și colective de metale neferoase, valorificarea subproduselor, recircularea deșeurilor și prelucrarea secundară și terțiară a metalelor și aliajelor acestora [62, 63].

Întrucât materia primă a metalurgiei neferoase grele prezintă o mare complexitate mineralogică, iar elementele utile se află sub formă predominantă de sulfuri, a făcut ca extractia pirometalurgică să fie dominantă, fazele hidro- sau hidroelectro-metalurgice să intervină separat, sau în fluxul tehnologic în proporție mai redusă [64].

Ca o consecință a prezentei sulfurilor, se impune valorificarea dioxidului de sulf rezidual, în instalațiile de fabricare a acidului sulfuric, implicând în instalațiile de desprăfuire umedă a gazelor sulfuroase separarea unor nămoluri, care conțin substanțe solubile în apă, ca arsen, cadmiu, cupru, zinc, etc., și acestea regăsindu-se în apele reziduale, acestea având un pronunțat caracter toxic.

Indiferent de procedeele practicate, industria metalurgiei neferoase este o mare consumatoare de apă și implicit o sursă de ape reziduale industriale puternic impurificate.

Platformele metalurgiei neferoase grele în ansamblu, prin tehnologiile practicate, generează însemnate cantități de ape reziduale cu un potențial de poluare ridicat a mediului acvatic.

Impuritățile specifice, funcție de tehnologia de bază, care le generează sunt: aciditatea ridicată, conținutul variabil de ioni metalici poluanți (Cu, Zn, Pb, Cd, As, Sb, Ni, Cr, Fe, CN, etc.), indicatori de mineralizare și conținut ridicat de suspensii, provenite din nămolul rezultat la purificarea umedă a gazelor reziduale și tehnologice, specifice proceselor pirometalurgiei cuprului, plumbului și zincului [64].

Principalele consumuri de apă industrială sunt solicitate de purificarea și ră-

cirea umedă a gazelor, răcirea și spălarea subproduselor, a produselor intermediare, a produselor finite, reziduurilor insolubile, utilajelor, pardoseliilor, etc.

În prezent totalul apelor reziduale generate pe platformele metalurgice, parcurg stațiile de epurare centralizate pentru întreaga platformă, sau grupuri de instalații de pe o platformă ce produce volume mari de ape reziduale și care au anexate instalațiile proprii de epurare.

Actualmente prin tehnologiile de epurare a apelor uzate, generate pe platformele metalurgice de la noi, nu se realizează nici o epurare avansată și nici o recuperare satisfăcătoare a metalelor utile antrenate [65, 66].

Pentru justificarea afirmației anterioare, se vor prezenta sumar instalațiile de epurare ce deservește cele trei platforme a metalurgiei neferoase din țară.

3. 1. Prezentarea și analiza instalațiilor de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă.

Instalațiile de epurare a apelor reziduale ale întreprinderilor metalurgice neferoase au un circuit deschis la emisar, fiind stații mecanico - chimice de epurare, care utilizează ca reactivi de coagulare, varul tehnic și sulfatul feros.

Platformele metalurgiei plumbului și zincului realizează actualmente epurarea apelor reziduale în două stații de epurare și anume:

- stația de epurare a apelor provenite din cadrul I.S.P. (ape de la furnal și ape de la aglomerare) cu un debit total de cca. 500 mc/h, epurate mecanic și chimic cu lapte de var și sulfat feros;
- stația de epurare centralizată final a apelor provenite de la:
 - instalațiile de acid sulfuric;
 - instalațiile de săruri de Cd, Zn și Sb.

Caracteristicile apelor reziduale, intrate în stațiile de epurare a furnalului I.S.P., sunt în medie următoarele:

- debit	600 mc/h;	- plumb	4,9 mg/dm ³ ;
- suspensii	190 mg/dm ³ ;	- cadmiu	0,44 mg/dm ³ ;
- rez. fix	259 mg/dm ³ ;	- pH	6,5 mg/dm ³ ;
- zinc	187 mg/dm ³ ;	- produse petroliere	lipsă.

Caracteristicile apelor reziduale intrate în stațiile de epurare sunt în medie următoarele:

- debit	300 mc/h;	- plumb	4,2 mg/dm ³ ;
- suspensii	1350 mg/dm ³ ;	- cadmiu	2,5 mg/dm ³ ;
- rez. fix	3300 mg/dm ³ ;	- arsen	0,83 mg/dm ³ ;

- zinc 530 mg/dm³; - pH 2,5 - 3

Instalatia de epurare a apelor reziduale de la I.S.P., este reprezentată schematic în fig. 3.1. realizând în prima etapă o separare gravitațională a particulelor de pulbere albastră, provenite de la spălarea gazelor tehnologice și a nămolurilor provenite de la aglomerare și ventilatia de igienă, aflate în suspensie, prin utilizarea drept separatoare solid - lichid a decantoarelor radiale (1),(2),(3) și (4).

Supernatantul îngrosătoarelor Dörr, intră la treapta de tratare chimică, alături de sulfatul feros și hidroxidul de calciu, parcurgând la un pH = 9 camera de neutralizare - reacție (5) și decantoarele longitudinale (6) cu deversarea supernatantului final în emisar.

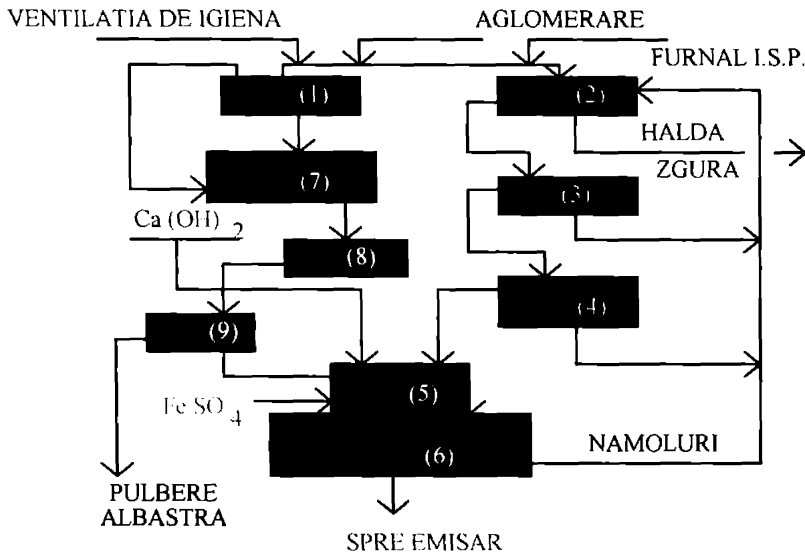


Fig. 3. 1. Fluxul tehnologic de epurare existent la instalatia I.S.P.

Nămolul decantoarelor longitudinale (6) este recirculat în Dörr - ul (2), iar după îngrosare alături de cca. 1/3 din pulberea albastră este dirijat la halda de zgură. Pulberea albastră (0,92 - 1,22 % Cu; 25,5 - 27,27 % Pb; 32,7 - 39,96 % Zn; 0,27 - 0,54 % As; 4,5 - 6,28 % Fe), cca. două treimi, parcurge îngrosătorul (7), vasul de reacție (8) și se separă cu ajutorul filtrului rotativ (9).

Distributia apelor reziduale și parcurgerea stației de separare gravitațională, este defectuos realizată, iar introducerea agenților de coagulare și alcalinizare, sulfatul feros și laptele de var, conduc la obținerea unui efluent final cu un

reziduu fix mărit, cu un pH alcalin și cu suspensii, nepermițând recircularea acestuia în tehnologia de bază.

Stafia de epurare finală reprezentată schematic în fig. 3.2., deservește platforma metalurgiei plumbului și zincului, epurând totodată apele generate la valorificarea subproduselor acestor metalurgii.

Apele acide care parcurg deznisipatorul (1) și intră împreună cu laptele de var în bazinele de reacție (2), trecând în decantoarele dreptunghiulare (orizon-

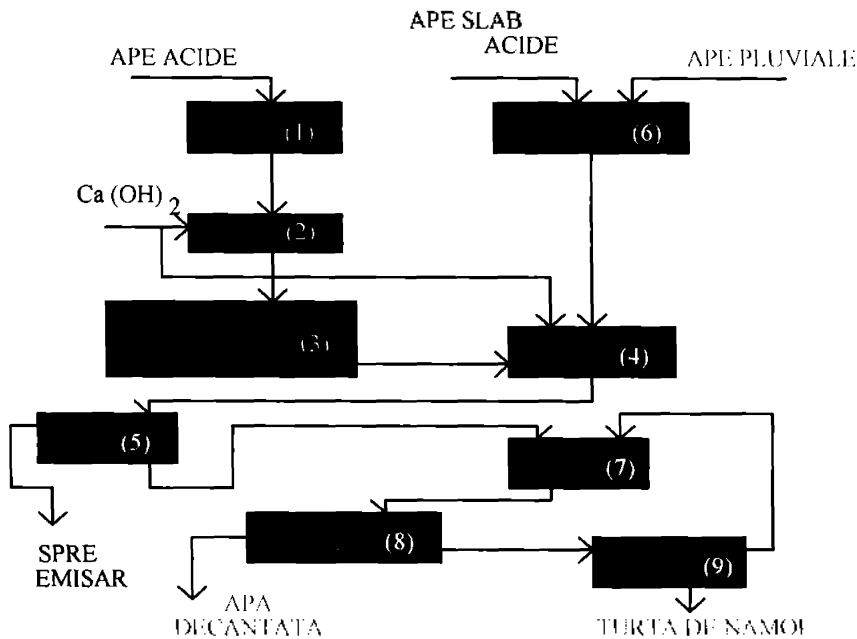


Fig. 3.2. Stafia de epurare finală a apelor reziduale de pe o platformă a metalurgiei plumbului.

tales) (3). Supernatantul decantoarelor (3), alături de apele slab acide și apele pluviale stocate în (6), constituie debitul de alimentare al camerelor de jonctiune-amestec (4). Corectarea pH-ului la valoarea 9 se realizează în camere de jonctiune - amestec, cu lapte de var, iar amestecul se deversează la decantoarele suspensionale (5).

Supernatantul decantoarelor suspensionale constituie apa curată, care este deversată în emisar la ora actuală, fiind prevăzută prin proiect o fază de filtrare rapidă cu nisip cuarțos. Această fază nu este folosită, datorită ineficienței ei

în reținerea ionilor metalici neferosi (vezi cap 9.).

Nămolurile decantoarelor suspensionale sunt dirijate în bazinul de nămol subtire (7), respectiv în îngrosătorul Dorr (8) și sunt separate cu ajutorul fitru-ului cu discuri (9), până la o umiditate de 55 - 60 %. Apa filtrată se recirculă în bazinul de nămol subtire (7), iar supernatantul îngrosătorului (8), este dirijat la bazinul de ape decantate.

Nămolurile decantoarelor orizontale, deși diluate cu sulfatului de calciu, au următoarele conținuturi de elemente utile: 0,3 - 0,5 % Cu; 13 - 60 % Pb; 1,07 - 11 % Zn; 0,3 - 2,6 % Fe; 0,16 - 0,85 % Cd; 1,51 - 1,7 % Ca și o umiditate de 91 - 94 %.

Conținuturile de nămol prezente în afluentul instalației, încărcarea ionică deosebit de mare, precum și utilizarea unei mase filtrante neadecvate conduce la opturarea capacității de epurare a stației finale și la obținerea unui efluent final care nu permite atingerea parametrilor de calitate ai apelor epurate impuși prin acorduri și legislația în vigoare.

Pe o altă platformă a metalurgiei neferoase cu un profil complex cuprinzând pirometalurgia cuprului și plumbului, respectiv obținerea unor săruri anorganice, stația finală de epurare prelucrează apele reziduale, rezultate din următoarele activități sau din instalații principale:

- fabrica de acid sulfuric;
- instalația de obținere a sărurilor anorganice de Mg, Fe, Cu și pulberii de aluminiu.

S-au luat în considerare bineînțelele numai sursele de ape reziduale care sunt în legătură cu stația de epurare finală.

Caracteristicile apelor reziduale intrate în stația finală de epurare a platformei sunt în medie următoarele:

- debit	440 m ³ /h;	- zinc	210 mg/dm ³ ;
- suspensii	1700 mg/dm ³ ;	- plumb	3,6 mg/dm ³ ;
- rez. fix	4400 mg/dm ³ ;	- pH	0,5 - 1; etc.

Stația de neutralizare redată în fig. 3. 3., realizează epurarea apelor a căror caracteristici medii au fost redată mai sus.

Apele pluviale sunt colectate centralizat în bazinul de retenție (1), iar apele chimic impure în bazinul de omogenizare (2), ambele fiind dirijate prin pompare în bazinele de reacție (3) și (4) pentru neutralizarea acidului sulfuric cu lapte de var 20 %, printr-un sistem de dozare automată, în prima traptă (3), până

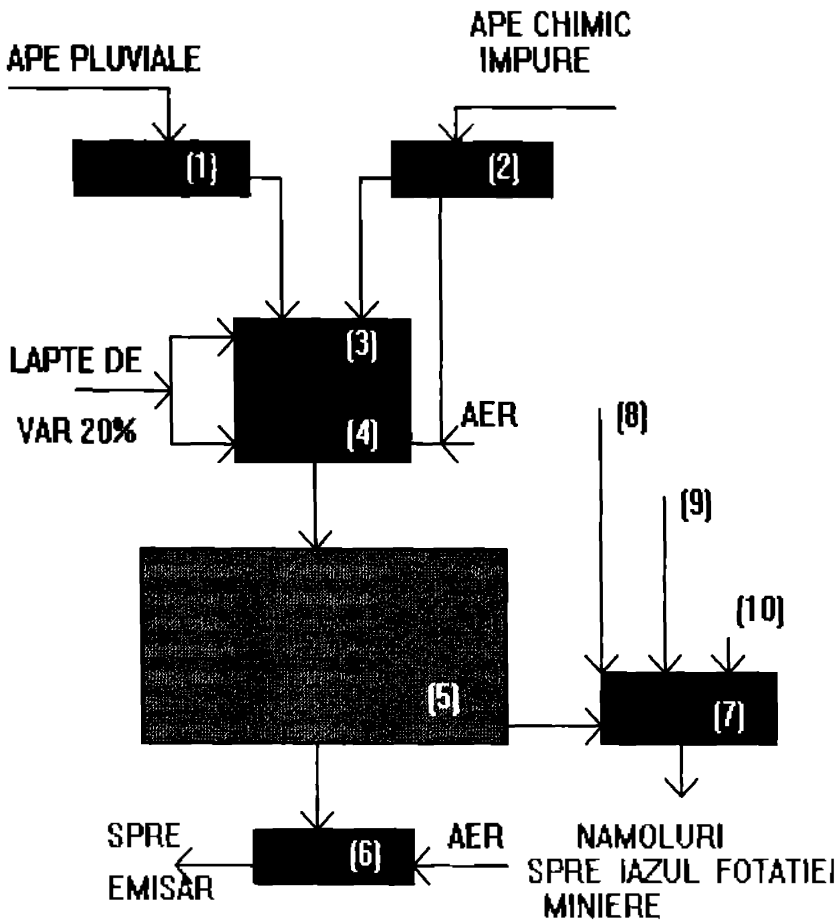


Fig. 3. 3. Stația de neutralizare - epurare ape chimic impure a unei platforme metalurgice neferoase complexă.

la $\text{pH} = 5$, respectiv în treapta a doua (4) cu lapte de var 5 % până la pH 8,5 - 9. Apa este introdusă apoi în decantoarele orizontale (5) pentru separarea produselor de neutralizare - precipitare, iar supernatantul decantoarelor (5) este dirijat spre filtrele rapide cu nisip cuarțos (6) rezultând apa epurată care este deversată în emisar.

Produsul de neutralizare - precipitare este dirijat în bazinul de omogenizare stocare nămol (7), alături de nămolurile rezultate din instalațiile de acid sulfuric (8), sulfat de magneziu (9) și de fier (10), urmând a fi evacuate de pe platformă în vederea stocării prin pompare pe iazul flotatiei miniere.

În ansamblu, tehnologia aplicată este perturbată de cantitățile mari de nămoluri intrate în instalație precum și de încărcarea mare cu ioni poluanți a apelor chimic impure, iar similar ca și la alte instalații faza de filtrare este impracticabilă, apele epurate final neputând fi recirculate, având conținuturi ridicate de ioni poluanți.

Platforma metalurgiei cuprului, realizează epurarea apelor reziduale prin trei stații de epurare care realizează neutralizarea apelor reziduale acide, dezarsenierea apelor reziduale rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase din metalurgia cuprului, respectiv epurarea unitară a tuturor apelor reziduale a platformei, provenite de la instalațiile de pulbere de cupru, cementare, bare de cupru, oxizi de plumb și laminate, seleniu, pământ decolorant respectiv a apelor dezarseniate sau epurate distinct de conținutul inițial organic a xantogenatilor de sodiu

Tehnologia aplicată în stația finală de epurare, respectiv în stația de neutralizare ape acide constă în neutralizarea cu lapte de var, respectiv precipitarea sub formă de hidroxizi a ionilor metalici, urmată de separarea lor sub formă de nămol în decantoare și depozitarea în iazul de decantare din sectorul minier (sulfat de calciu, arseniti și arseniați de calciu și alți compusi funcție de compoziția apei supuse epurării).

Caracteristicile medii a apelor reziduale intrate în instalația de dezarseniere sunt următoarele:

- debit	150 - 240 m ³ / zi;	- sulfat	7000 - 40000 mg/dm ³ ;
- arsen	2000 - 25000 mg/dm ³ ;	- fier	23000 - 35000 mg/dm ³ ;
- cupru	100 - 20000 mg/dm ³ ;	- plumb	0,5 - 3 mg/dm ³ ;
- zinc	100 - 2500 mg/dm ³ ;	- pH	0,1 - 1; etc.

Apele reziduale epurate centralizat prin stațiile de epurare, au la intrare următoarele caracteristici medii:

- debit	300 m ³ /h;	- fier	203 mg/dm ³ ;
- suspensii	67,3 mg/dm ³ ;	- zinc	36 mg/dm ³ ;
- rezidu fix	3663 mg/dm ³ ;	- plumb	3,46 mg/dm ³ ;
- cupru	186 mg/dm ³ ;	- sulfat	3139 mg/dm ³ ;
- arsen	105 mg/dm ³ ; etc.		

Stația de neutralizare a apelor acide existentă pe platformă, realizează epurarea apelor reziduale a instalației de acid sulfuric ce provin de la fazele de uscare, contact, răcire și depozitare, fiind impurificate în special cu acid sulfuric și doar accidental datorită infiltratiilor cu ioni metalici neferosi.

Instalațiile de epurare a platformei metalurgiei cuprului sunt redată schematic în fig.3.4. și cuprinde cele trei categorii de ape reziduale cu cele trei stații

de epurare.

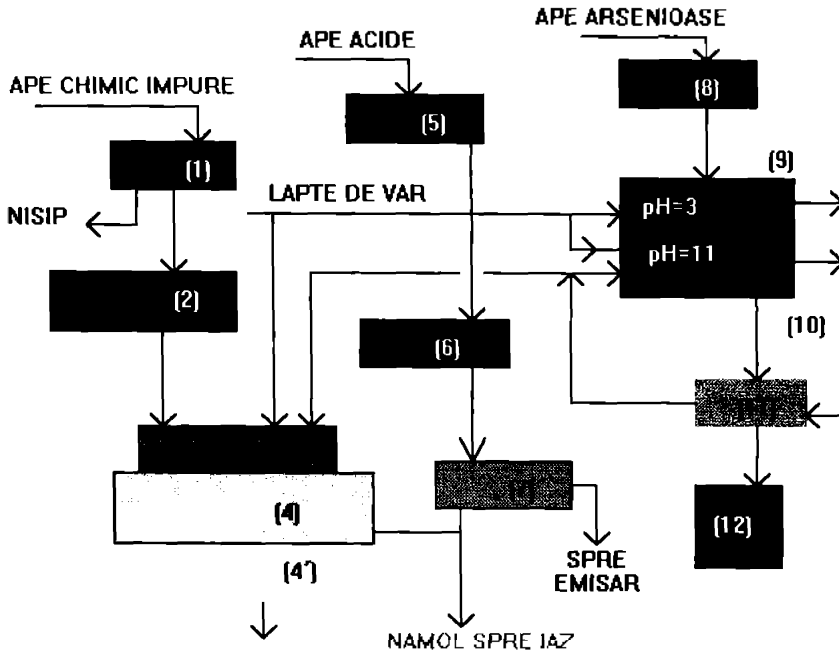


Fig. 3. 4. Statiile de dezarseniere, neutralizare și epurare centralizată a apelor reziduale de pe platforma metalurgiei cuprului.

Apele chimic impure parcurg deznisipatorul (1), bazinele de stocare - omogenizare (2) și cu apele dezarseniate camerele de reacție - neutralizare (3), respectiv decantoarele longitudinale (4) și filtrele rapide cu nisip (4') deversându-se în emisar, iar nămolul stației de epurare finală și a stației de neutralizare ape acide este dirijat spre deshidratare și stocare pe iazul flotatiilor de minereuri neferoase.

Apele acide parcurg bazinul de stocare - omogenizare (5), bazinele de neutralizare (6), decantoarele radiale (7) respectiv supernatantul acestora este dirijat spre emisar.

Pentru apele arsenioase a fazei de purificare umedă a gazelor sulfuroase s-a prevăzut a se realiza colectarea și stocarea lor (8), o treaptă primară de neutralizare până la $\text{pH} = 3$ (9) cu separarea sulfatului de calciu, separat prin

filtru rotativ cu vid (11) și o treaptă finală de precipitare, până la un $\text{pH} = 11$, (10) cu separarea produsului de precipitare prin filtrare (11) și stocarea acestuia în bazinele special amenajate (12), iar filtratul este dirijat spre stația finală de epurare aducându-și aportul la neutralizarea apelor chimic impure, care se neutralizează până la $\text{pH} = 9$.

Actualmente instalația de dezarseniere nu este inclusă în fluxul de epurare, datorită imposibilității aplicării tehnologiei redată mai sus, fapt datorat conținutului mare de ioni metalici neferoși și a ineficienței fazei de separare a apelor reziduale arsenioase de nămolurile plumbo-cuproase, respectiv plumbo-selenioase separate din gazele sulfuroase a metalurgiei cuprului.

Pentru apele chimic impure deznisiparea este doar parțial eficientă, stocarea este realizată impropriu fără posibilități de colectare mecanizată a cantităților mari de nămoluri acumulate, camerele de reacție nu realizează un timp suficient de reacție, respectiv încărcarea ionică mare a apelor reziduale produce cantități mari de nămoluri ce opturează faza de decantare reducându-și eficiența.

Filtrarea prin nisip cuarțos, în cadrul tuturor stațiilor de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă s-a dovedit ineficientă și în consecință și în cazul enumerat mai înainte nu este folosită.

Pentru o platformă specific hidro-electrometalurgică apele chimic impure a instalației de dioxid de mangan electrolitic sunt dirijate spre o stație finală de epurare, prelucrând ape cu următoarele caracteristici medii:

- debit	65 m ³ /h;	- cupru	3,17 mg/dm ³ ;
- suspensii	217 mg/dm ³ ;	- plumb	3,47 mg/dm ³ ;
- rez. fix.	5547 mg/dm ³ ;	- fier	186 mg/dm ³ ;
- mangan	3754 mg/dm ³ ;	- sulfati	2900 mg/dm ³ ;
- pH	1; etc.		

Tratarea cu var recomandată, realizează precipitarea hidroxidului de mangan și neutralizarea acidității.

Fluxul tehnologic de epurare este redat schematic în fig. 3.5.

Apele chimic impure s-a prevăzut a fi colectate în bazinul de omogenizare (1), iar menținerea în suspensie a particulelor fine se face prin barbotare cu aer. Apele parcurg bazinul de linistire (2) fiind dirijate prin pompă în bazinul de neutralizare (3), alături de laptele de var până la un $\text{pH} = 11,5$. Amestecul este dirijat în bazinele de aerare (4), deversându-se în decantorul radial (5).

Supernatantul decantorului radial (5) va fi separat de suspensiile fine prin parcurgerea bateriei de filtre rapide, echipate cu nisip cuarțos (6), iar filtratul obținut constituie sursa de apă necesară spălării filtrelor, respectiv sursa de apă necesară bazinului de tratare plan (8), apa fiind acumulată în bazinul de

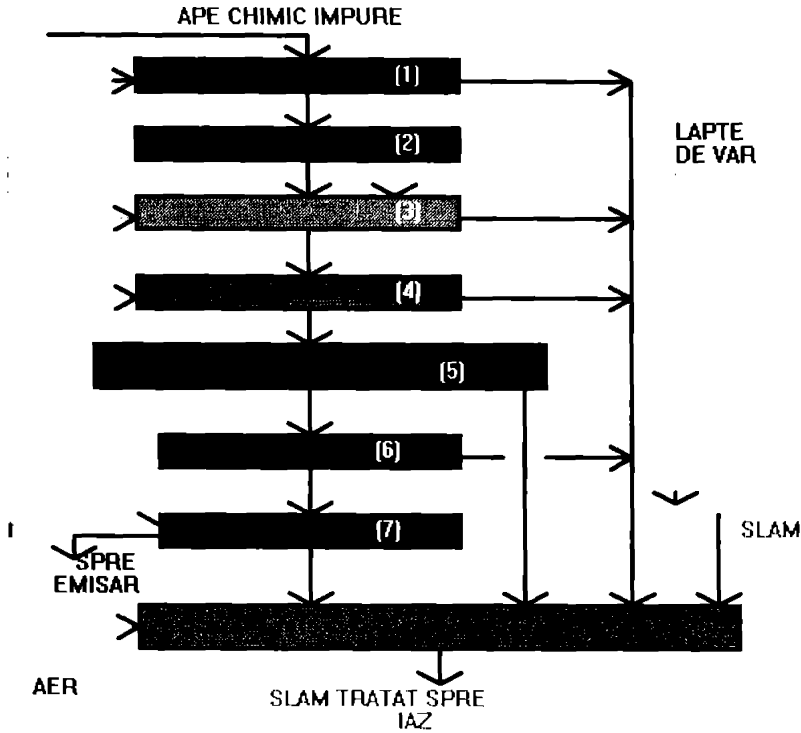


Fig. 3. 5. Stația de epurare a apelor chimic impure a unei instalații de săruri de mangan.

apă tratată (7). Excesul de apă este deversat în emisar.

Nămolul separat în decantorul radial (5), alături de slumul instalației și nămolul rezultat din (1), (3) și apele de spălare de la filtre (6), se colectează în bazinul de tratare a slamului (8) tratându-se pentru corectarea pH - lui cu lapte de var.

Slamul tratat la un raport $S : L = 1 : 7 - 1 : 10$, este pompat spre iazul flo-tatiei miniere.

Fată de situația prezentată și prevăzută în proiect, fluxul tehnologic practicat actualmente este redat în fig. 3.6.

Apele chimic impure sunt colectate în bazinul de omogenizare (1). După o perioadă de 12 - 14 zile 60 - 65 % din volum este ocupat de slam, care este scos periodic prin escavare, iar apele acumulate sunt dirijate prin pom-

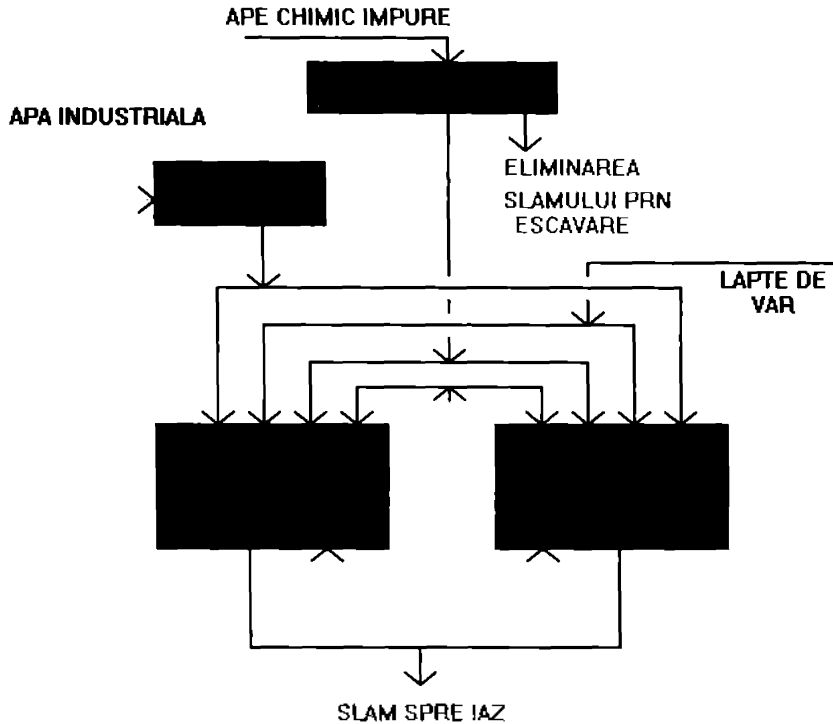


Fig. 3.6. Stația actuală proiectată spre epurarea apelor chimic impure a unei instalații de săruri de mangan.

pare în rezervoarele de tratare a slamului (2) prevăzute cu agitare.

Slamul din secție, rezultat în urma solubilizării manganului este dirijat în rezervoarele de tratare (2), adăugându-se lapte de var până la atingerea pH-ului de 11,5.

Pentru stabilirea raportului de diluție $S : L = 1 : 7 - 1 : 10$, necesar vehiculării, se dozează apă industrială fie direct, fie din bazinul de tratare slam (3). Slamul tratat este pompat periodic spre iazul de steril al stației miniere.

Statia actuală este total modificată față de prevederile din proiect întrucât apar următoarele deficiențe în exploatare:

- bazinul de omogenizare nu își exercită rolul, ca de altfel la toate stațiile de epurare enumerate, întrucât cantitățile mari de slamuri și nămoluri, deversate odată cu apele chimic impure îl transformă într-un decantor, opturându-i volumul cu cca. 10 - 65 % din capacitate;

- conductele de aer pentru barbotare - omogenizare sunt imposibil de exploatat;

- pentru această instalație, cât și pentru instalațiile cu afluenți bogati în slam și nămol, vehicularea mai departe prin pompe a apelor nu se poate realiza din cauza opturării gurilor de aspirație;

- încărcarea deosebit de mare, atât cu suspensii, cât și ionică a apelor chimic impure, duce la obturarea bazinelor de neutralizare cu slamul antrenat, cât și cu produsele de precipitare și neutralizare rezultate;

- decantoarele în continuarea fluxului, având afluentul lor cu o încărcare ridicată în suspensii se opturează cu nămolurile obținute devenind impracticabile pentru scopul de decantare;

- încărcarea mare a supernatantului decantoarelor cât și masa de nisip cuarțos, impropie separării hidroxizilor coloidal și sulfatului de calciu, fac inefficientă etapa de filtrare, nepracticându-se aceasta în majoritatea stațiilor de epurare.

3. 2. Chimismul proceselor de epurare, a apelor reziduale din metalurgia neferoasă.

Având în vedere caracteristicile apelor reziduale specifice metalurgiei neferoase se impune spre epurare, în paralel neutralizarea acidității și separarea ionilor metalici neferoși sub forma unor produse insolubile separabile prin decantare și filtrare.

Din analiza anterioară a stațiilor de epurare existente pe platformele metalurgiei neferoase, a reeșit utilizarea predominantă a laptelui de var drept agent de neutralizare și precipitare, realizându-se în principal următoarele reacții generale [62]:



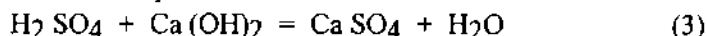
și respectiv:



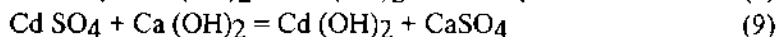
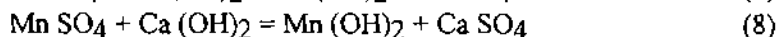
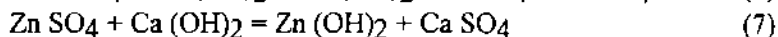
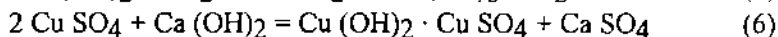
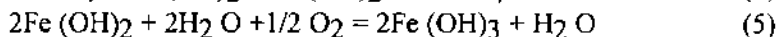
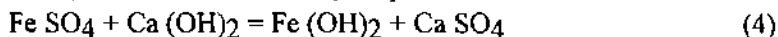
în care:

Me^{z+} - reprezintă ionii metalici poluanți (Cu, Zn, Pb, Cd, As, Sb, Ni, Cr, Fe, etc.)

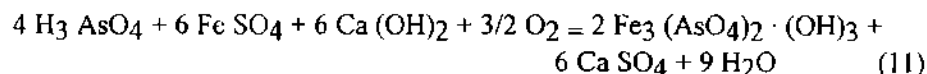
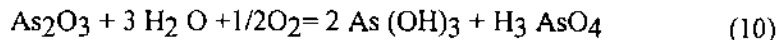
Prima etapă de neutralizare se realizează pentru eliminarea acidității produse de către acidul sulfuric prin reacția:



Paralel cu prima etapă și respectiv la valori de pH mai ridicate, sau în jurul celui neutru, au loc reacțiile de precipitare:



iar specific pentru arsen:



Din reacțiile de mai sus se poate observa că, la un pH alcalin se separă din apele reziduale toate elementele sub formă de precipitate, care se retin prin decantare și filtrare. Separarea arsenului este posibilă numai în prezența sulfatului feros, existent de altfel în toate apele reziduale ale metalurgiei neferoase.

În timp ce, însă neutralizarea este o reacție simplă care decurge foarte rapid, la precipitarea metalelor intervin o serie de particularități, dintre care se pot aminti: [67]

- precipitarea diferitelor metale are loc la diferite domenii de pH;
- unele metale formează hidroxizi amfoteri, care la depășirea anumitor valori de pH trec din nou în soluție ca hidrocomplexi;
- precipitarea și solubilitatea unor metale se poate influența mult prin alegerea agentului de neutralizare;
- solubilitatea precipitatelor depinde de natura și concentrația altor metale precipitate;
- solubilitatea precipitatelor este influențată de concentrația ionică totală din apa reziduală, etc.;

Prin analiza continuturilor initiale ridicate de ioni poluanti existenti în apele reziduale si respectiv prin continuturile remanente de ioni poluanti din apele reziduale epurate, reiese că aceste particularități nu au fost analizate suficient, valorile continuturilor unor ioni poluanti depășind parametrii de deversare admis prin legislatie. Cauzele depășirii valorilor admise se datorează valorilor ridicate de ioni metalici neferosi în apele reziduale initiale intrate în statiile de epurare, valori ce apropie aceste ape spre bariera unor ape tehnologice si nu reziduale, concentratia ionică totală având o influență nefavorabilă asupra solubilității precipitatelor.

Paralel cu încărcarea ionică mare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, apare o necorelare între capacitatea de sedimentare si încărcarea deosebit de mare cu suspensii a întregului flux de epurare, obținându-se supernatanti cu cantități însemnate de suspensii nedecantate opturând fluxul tehnologic în continuare si totodată apa epurată nu poate fi recirculată.

Prin această prezentare sumară a statiilor de epurare si a chimismului procesului de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, reiese necesitatea reanalizării întregului flux de epurare si a tehnologiilor de epurare a apelor de pe platformele metalurgice. [64]

Cap. IV. METODE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE CU CONTINUT DE IONI AI METALELOR NEFEROASE

Unele consideratii teoretice.

Cu toate măsurile la care se face apel, în vederea eliminării pericolului poluării mediului înconjurător, anual imense cantități de metale grele ajung direct sau indirect în apă, atmosferă, sol: cca. 20 tone cupru, 270 tone zinc și cadmiu, 60 - 70 tone plumb. [68, 69, 70, 71]

Perfectionarea procedeeleor de epurare a apelor reziduale este una din cele mai importante posibilități în vederea recuperării unor metale grele dar și generarea în natură a unor efluenți înalt purificați.

Epurarea apelor reziduale industriale face parte din sistemul de măsuri de conservare a calității apelor pentru prevenirea poluării, baza protecției resurselor de apă. Ținând seama de faptul că, autoepurarea apelor este în mare măsură dependentă de activitatea bacteriilor și a altor microorganisme, este evident că prezența substanțelor toxice va tinde să reducă acest proces natural, distrugând organismele sau oprind dezvoltarea lor. Măsura în care procesul de autoepurare naturală este inhibat depinde de natura, gradul de toxicitate și concentrația poluanților, adică măsura în care el a fost eliminat din apă în treptele de epurare uzinale sau în stația orășenească.

Deoarece metalele grele prezintă pericol și pentru treptele biologice de epurare, este indispensabil ca reducerea concentrației lor să se facă în această etapă, adică în faza uzinală de recuperare și / sau purificare avansată.

Conceptul de operații sau procese unitare introdus pentru prima oară în industria chimică în 1915 de către Little [72], a fost transferat datorită utilității sale în conducerea rațională a proceselor tehnologice și deci și în domeniul tratării apei de alimentare respectiv a epurării apelor reziduale. Rezultatul principal a fost o mai bună înțelegere a proceselor care intervin în prelucrarea apei, elaborarea unor modele matematice și a unor modele fizice simple ale mecanismelor de tratare și epurare, îmbinarea celor mai eficiente procese pentru obținerea unei calități dorite a efluentului tehnologic.

Produsul urmărit al unei stații de tratare trebuie să fie o apă de calitate superioară, care corespunde unor folosințe iar acela al unei stații de epurare, un efluent acceptabil, care să nu înrăutățească calitatea resurselor naturale de apă.

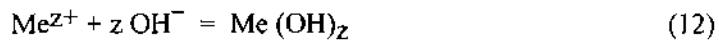
În continuare se vor examina unele dintre cele mai importante procese naturale, care intervin în epurarea apelor reziduale din metalurgia neferoasă: precipitarea, coagularea, schimbul ionic, electrodializa, cristalizarea, procedee cu membrane, absorbția, evaporarea, distilarea. Clasificarea lor în metode recuperative și de epurare avansată este în mare măsură convențională, ținând seama că există procese care pot fi incluse într-una cât și în cealaltă categorie.

Precipitarea.

Precipitarea este procesul fizico-chimic de transformare a ionilor din soluții în combinații greu solubile - precipitate.

Precipitarea este, de regulă, rezultatul unor reacții chimice dar ea poate avea loc și în urma schimbării unor condiții fizice, de exemplu: micșorarea solubilității unei sări prin mărirea concentrației unui ion comun, schimbarea stării de oxidare, modificarea temperaturii, etc.

Procesul se explică frecvent prin insolubilizarea unor compusi ai metalelor grele, în special prin transformarea lor în hidroxizi cu solubilitate scăzută, la anumite valori ale pH-ului, folosind hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu, hidroxid de calciu:



Combinațiile formate în acest mod sunt greu solubile și se pot separa prin sedimentare sau filtrare, solubilitatea lor exprimându-se prin produsul de solubilitate:

$$a_{\text{Me}^{z+}} \cdot a_{(\text{OH}^{-})} \cdot z = k_c \cdot a_{\text{Me}(\text{OH})_z} = L_H \quad (13)$$

unde:

L_H – produs de solubilitate la temperatura dată pentru hidroxid;

a – activitatea ionilor;

Îndepărtarea metalelor grele în timpul sedimentării primare este importantă din două motive:

- se poate realiza o recuperare preliminară a impurificatorului;
- se reduce încărcarea în metale grele a treptei biologice și / sau crește eficiența globală a instalației de epurare cu perspectiva deversării unui efluent acceptabil.

Cele mai importante particularități ale procesului [73] sunt:

- precipitarea metalelor are loc în diferite domenii de pH;
- unele metale formează hidoxiziamfoteri, care la depășirea anumitor valori ale pH - ului trec din nou în soluție;
- precipitarea și solubilizarea pot fi influențate mult prin alegerea agentului de precipitare;
- solubilitatea precipitatelor este influențată de prezența și de concentrația altor ioni din soluție și de concentrația electrolitului.

Neutralizarea unei ape cu conținut de metale, se poate reprezenta pe baza unei titrări potentiometrice: după neutralizarea acizilor minerali prezenți, are loc un salt de pH, până când începe un nou consum de agent de neutralizare, care indică formarea hidroxidului metalic. Excesul de alcalii în continuare determină un nou salt de pH. (fig. 4.1.)

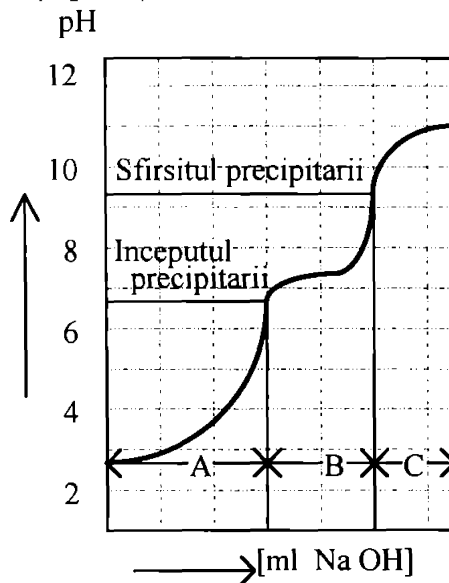


Fig. 4. 1. Curba de titrare a unei solutii acide cu un continut de metal.

Aparitia saltului înainte de punctul de echivalență indică formarea unor

săruri bazice, respectiv amestecuri de săruri bazice și hidroxizi.

Precipitatele care se formează este de dorit să aibe o solubilitate cât mai redusă, o structură care să permită o ușoară spălare și filtrare; să fie cât mai puțin impurificate cu ioni străini. [67, 71, 74]

După precipitare se observă în general, modificări ale pH - ului spre valori mai scăzute, cu atât mai mult cu cât precipitatele sunt mai voluminoase și cu cât pH - ul de precipitare este mai aproape de neutru.

Principala cauză este adsorbția agenților de neutralizare pe suprafața activă a produsilor de precipitare. Aceste scăderi de pH, care în funcție de natura și concentrația metalelor precipitate pot fi până la două unități de pH, fapt care trebuie avut în vedere la reglarea pH - ului de precipitare, pentru a evita redizolvarea hidroxizilor mai puternic bazici prezenti. Această comportare se observă în special la instalațiile continue, pH - ul la ieșirea din instalație fiind mai mic decât pH - ul de neutralizare, iar valorile normale de concentrație sunt depășite, în special la compuşii divalenti.

Apele reziduale, sunt de cele mai multe ori soluții diluate, pentru care legea acțiunii maselor, ca și cea a produselor de solubilitate este valabilă.

În general odată cu creșterea pH - ului, solubilitatea hidroxidului metalic scade, în raport cu valoarea produsului de solubilitate.

$$\frac{[\text{Me}^{z+}] \cdot [\text{OH}^-]^z}{[\text{Me}(\text{OH})_z]} = L_H \quad (14)$$

În tabelul 4. 1. se dau câteva valori ale solubilității unor hidroxizi metalici. [81, 83]

Tabelul 4. 1.

Compusul	L_H
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-30}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$3 \cdot 10^{-19}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4,5 \cdot 10^{-17}$
$\text{Pb}_2 \text{O} \cdot (\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$

Jenkins [83], a stabilit concentrația reziduală a cuprului între 0,5 - 100 ppm, în raport cu concentrația inițială și pH. La pH = 6 precipită doar 20 % iar la pH 7 - 8, 80%. La soluții concentrate de săruri disociabile, conform teoriei fizico - chimice a solubilității, cu cât concentrația compusilor metalici dintr - o apă reziduală este mai mare, cu atât crește și concentrația anionilor. Neutralizarea solicită cantități echivalente de agent neutralizant iar hidroxizii metalici formați se vor găsi în echilibru cu soluția de concentrație corespunzătoare de sare neutră.

Ionii acestei soluții acționează asupra ionilor precipitați, exercitând asupra acestora forțe de atracție. [73]

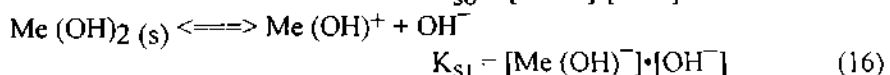
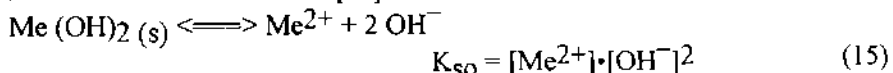
O soluție concentrată de sare neutră are o influență mai puternică decât una diluată. La precipitarea hidroxizilor metalici din soluție, concentrația electroliului în jurul precipitatului, conținând sare neutră disociată, este mai mare în ioni de metal, decât în cazul precipitării dintr-o soluție mai puțin concentrată.

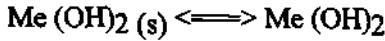
Fiecare metal are o curbă caracteristică de solubilitate, în funcție de pH, dar prezenta altor săruri afectează valoarea teoretică a pH - ului. Factorul de interes principal îl constituie concentrația ionilor metalici în supernatantul bazinului de sedimentare; o parte a metalului este în soluție iar o altă parte rămâne în suspensie cu alte cuvinte concentrația remanentă, care se va regăsi în efluentul stației de epurare.

Cercetări experimentale au stabilit că, pentru ape reziduale cu conținut de metale grele, [75] valorile uzuale ale pH pentru neutralizare de 8 - 8,5 limitează concentrația cuprului în soluție la 0,2 - 0,4 ppm, pentru Zn 1,0 - 3,0 ppm iar pentru Ni 0,5 - 1,0 ppm dacă aceste metale se găsesc fiecare singure în soluție, în concentrații inițiale bine determinate. În cazul unui amestec de nichel și zinc, concentrația nichelului în soluție tinde să scadă, odată cu ridicarea pH - ului spre pH = 10 (cu toate că reversul micșorează aplicarea în prezenta cromului) (fig. 4. 2.).

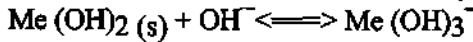
Solubilitatea hidroxidului unui metal este dată de produsul de solubilitate și de ecuații ce descriu relații între speciile solide de hidroxizi metalici în echilibru cu ionii solubili, liberi, de metal, sau speciile de hidroxizi.

Ecuațiile generale de mai jos pot fi folosite pentru descrierea solubilității hidroxidului unui metal bivalent [73].

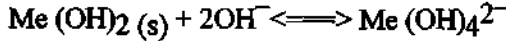




$$K_{s2} = [\text{Me}(\text{OH})_2] \quad (17)$$



$$K_{s3} = [\text{Me}(\text{OH})_3^-] \cdot [\text{OH}^-] \quad (18)$$



$$K_{s4} = [\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (19)$$

În cazurile practice, procesul este mult mai complex și mai puțin cunoscut. Astfel, spre exemplu este destul de puțin cunoscută influența conținutului

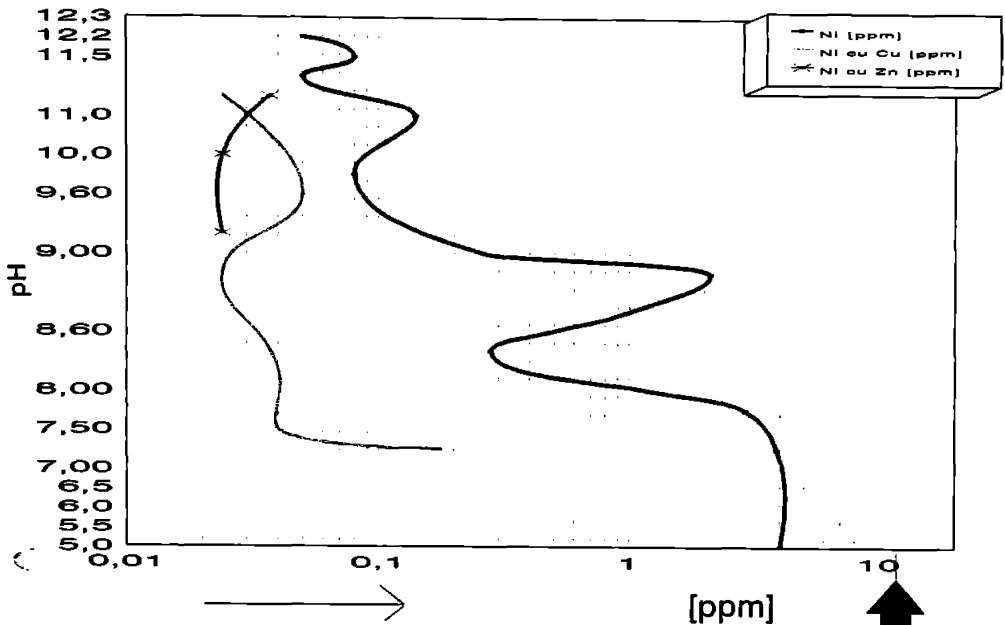


Fig. 4.2. Concentrația reziduală de Ni^{2+} în soluție după tratamentul cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Concentrația inițială a nichelului 12 ppm.

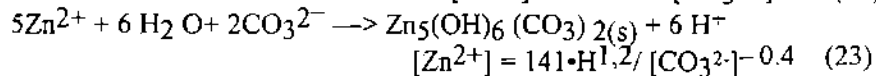
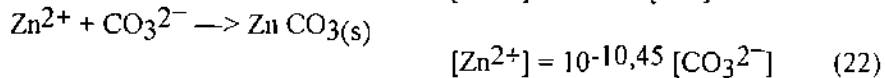
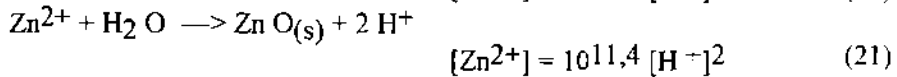
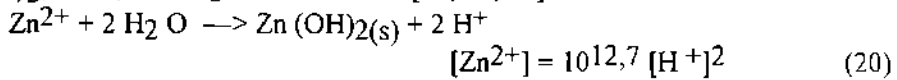
de CO_2 dizolvat (din atmosferă sau conținut în NaOH sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$) asupra solubilității unor compusi metalici din apele reziduale [76, 77]

Formarea complexilor metalo-carbonați, foarte solubili poate reduce eficiența precipitării pe când precipitarea carbonatilor care sunt mai puțin solubili decât hidroxizii face mai eficientă precipitarea [78].

S-a demonstrat practic, că la concentrații de 0,2 - 5,0 $T(\text{CO}_2)$ ($T(\text{CO}_2)$ - concentrația totală în CO_2), lucrând în sisteme deschise la precipitarea cu

NaOH, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ și $Cu_2(OH)_2CO_3$ care se formează alături de hidroxizi, sunt mai solubili decât aceștia din urmă, micșorând randamentul precipitării. Deși de exemplu solubilitatea carbonatilor bazici de Zn: a fost studiată $[Zn_5(OH)_6(CO_3)_4]$ [79], rolul acestui compus solid în controlul solubilității compusilor din apele naturale dar și a celor reziduale nu este pe deplin elucidat.

Cu ajutorul difracției razelor X s-a putut stabili că precipitarea hidrozincitului, poate mări solubilitatea zincului în echilibrul, care se formează între $Zn(OH)_2$, ZnO, $ZnCO_3$ și hidrozincit [78, 80, 84] conform reacțiilor:



În afara efectului direct asupra solubilității speciilor care se formează la precipitare, s-a constatat în cazul formării hidrozincitului și a unui efect benefic de îmbunătățire a depunerii și a filtrabilității precipitatelor.

În unele cazuri (Zn, Pb, Cr) la precipitarea hidroxizilor se obțin soluții coloidale, care nu sedimentează și nu pot fi filtrate. Dacă însă alături de aceste metale se găsesc și metale ale căror hidroxizi flocoleză bine (Fe, Al) atunci se realizează precipitarea și sedimentarea comună a coloizilor cu acești hidroxizi.

Frecvent în practica industrială se realizează recuperarea unor metale grele, sub formă de hidroxizi, prin adăugarea unui reactiv de coagulare sau a adjuvanților de coagulare care măresc viteza de depunere a precipitatului.

Cinetica precipitării. Separarea dintr-o soluție suprasaturată a unei substanțe solide, depinde de condițiile în care are loc formarea de germeni și creșterea cristalelor.

Viteza de formare a germenilor crește exponențial cu temperatura și suprasaturarea conform relației [85]:

$$V_k = k \cdot \exp [- (\Psi / K \cdot T)^3 \cdot (2 / S)^2] \quad (24)$$

unde:

Ψ – energia de rețea pentru fiecare particulă;

K – constanta lui Boltzman;

T – temperatura în °K;

S – suprasaturatia.

O relatie exponentială, asemănătoare, arată că dacă creșterea cristalelor (germenilor) este controlată de difuzie, mărimea cristalelor depinde de solubilitate și de suprasaturatie:

$$V_w = k \cdot \exp [- (\Psi / KT)^2 \cdot (1 / S)] \quad (25)$$

unde:

V_w – viteza de creștere a germenilor.

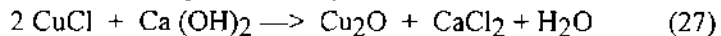
Pentru substanțele utile precipitate din soluție, ce urmează să fie separate pentru valorificare, este indicat să se aleagă condiții de precipitare, care să ducă la valori mari de formare și creștere a germenilor.

Altă modalitate de realizare a precipitării în afara celei chimice este cea realizată prin modificarea stării de oxidare, bazată pe solubilitățile diferite ale compusilor în diferite stări de oxidare.

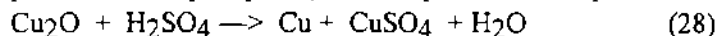
Precipitarea cuprului din soluții diluate, prin reducerea ionilor Cu^{2+} la Cu^0 , are o mare însemnătate practică. Acțiunea CuCl_2 asupra Cu duce la:



produs greu solubil. Pentru că compusul cupros nu este stabil, în reacția cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se formează oxidul cupros [86, 87]



Deoarece sărurile cuproase ale oxiacizilor disproporționează ușor, la tratarea cu H_2SO_4 a produsului de precipitare, rezultă pulbere de cupru și CuSO_4 :



sau chiar: $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sarea Sevroltz) ce poate fi precipitată din soluții de sulfat de cupru, prin adaos de săruri solubile ale acidului sulfuric ca Na_2SO_4 sau NaHSO_4 [85, 89].

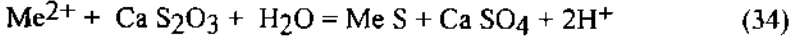
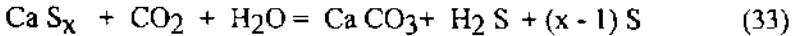
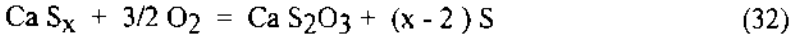


Prin încălzirea soluției, pentru distilarea acetonitrilului - adăugat pentru mărirea solubilității - sulfatul cupros disproporționează cu formarea de CuSO_4 și Cu pulbere.

Substanțele solide dizolvate se pot separa din soluții și prin micșorarea solubilității. Gradul de saturatie al fiecărei substanțe dizolvate este constant pentru anumite valori ale presiunii și temperaturii [88].

Prin răcirea sau încălzirea soluției, solubilitatea sărurilor unor metale poate scădea până la limita separării din soluție.

torul polisulfurii de calciu în concentrații de 1 - 45 %. Reacția decurge în prezența O_2 sau CO_2 [92, 93]:

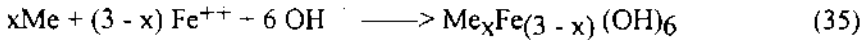


Metoda este costisitoare tocmai prin consumul de O_2 respectiv CO_2 . Autorul aduce îmbunătățiri metodei printr-o variantă originală de obținere a $Ca S_x$ (vezi cap.5.2.).

Unul din principiile fundamentale ale precipitării, îl constituie creșterea eficienței prin facilitarea reacției chimice în prezența unor particule deja formate. În consecință cele mai multe cazuri de precipitare utilizate în tratarea și epurarea apei sunt realizate prin injectarea reactivilor chimici în apa conținând deja nămol precipitat [96].

O metodă recuperativă de precipitare a metalelor grele din apele reziduale, aplicată în ultimul timp în Japonia, se bazează pe formarea feritelor.

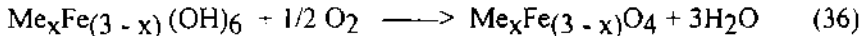
Principiul procedurii, constă în combinarea ionilor de fier bivalenți cu metalele grele din apa reziduală în mediu bazic:



unde:

Me = Mn, Cu, Cd, Zn, Cr, Pb.

Produsul intermediar se oxidează în anumite condiții și se descompune:



Feritele care s-au format dau naștere la structuri cristaline de spinel, care precipită și se pot separa ușor prin filtrare sau pe cale magnetică.

Metoda este avantajoasă permitând separarea simultană a diferitelor metale grele reziduale și mai ales datorită înlăturării Cr^{6+} , foarte dificil prin alte metode [94].

Coagularea.

Apele reziduale, se caracterizează în general printr-un conținut ridicat de suspensii fine, inclusiv coloidale, care chiar după o prealabilă precipitare, pot produce deranjamente uneori grave în etapele următoare de epurare, în conducte, și final în receptor.

Continutul de suspensii sau turbiditatea apei, apare astfel ca un factor esential nu numai în cazul alimentărilor cu apă dar și în cazul epurării apelor reziduale.

Separarea particulelor în suspensie, cu dimensiuni cuprinse între $5 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ m are loc în următoarele procese:

- aglomerarea particulelor în suspensie în apele naturale;
- coagularea particulelor în suspensie;
- bioflocularea;
- conditionarea reziduurilor;
- infiltrarea;
- precipitarea.

Rareori particulele fine și coloidale pot fi separate prin sedimentare, datorită în general dimensiunilor lor foarte mici și încărcării electrice. Diferitele filtre disponibile pot reține doar particulele în suspensie grosieră, nu și pe cele foarte fine sau coloidale (fig. 4. 3.) [97, 98].

Acestea din urmă pot fi eliminate doar prin prezenta reactivilor chimici, adică prin procesul fizico - chimic de coagulare. Aplicat la început doar în uzinele de potabilizare, pentru îmbunătățirea funcționării filtrelor rapide, procesul cunoaște astăzi o spectaculoasă extindere și în domeniul epurării apelor reziduale. În anumite cazuri ea poate constitui și o metodă de epurare, în toate cazurile ea reprezintă însă o treaptă de mare importanță în tratarea și epurarea avansată a apelor [99, 100]. Lista impurificatorilor în eliminarea cărora coagularea s - a dovedit eficientă, este practic imposibil de alcătuit, în acest domeniu intrând atât compusi organici cât și anorganici, biotici sau abiotici, singuri sau în amestecuri foarte complexe.

Un domeniu deosebit de vast pentru aplicarea cu succes a coagulării s - a dovedit acela al metalurgiei meferoase, unde posibilitățile sunt foarte mari [101, 102, 103].

Datorită mecanismelor complexe care au loc în coagulare, intervin simultan cu precipitarea și procese de adsorbție, coprecipitare, complexare.

Prof.dr.ing. Vasile Cochechi și colaboratorii [104] prin studiile întreprinse, au extins sfera termenului de coagulare definindu - l ca: procesul fizico - chimic complex de tratare a apelor cu reactivi chimici, în vederea eliminării particulelor fine și coloidale din apă, având loc totodată și eliminarea în măsură mai

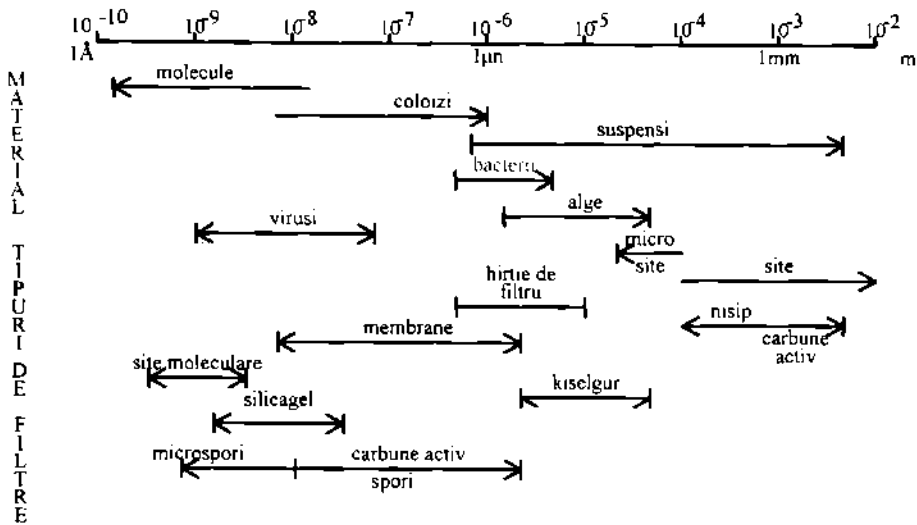


Fig. 4.3. Schema proceselor de eliminare a turbidității în tehnologia apei.

mică sau mai mare, a unor poluanți prezenți în apă și a microorganismelor.

Definiția se bazează pe efectele multiple pe care le are coagularea și care depășesc doar efectul de limpezire.

Principali componente ai sistemului dispers, asupra cărora intervin reactivii de coagulare sunt coloizii, sisteme disperse corpusculare, cu o suprafață de separare apreciabilă [105] și cu particularități specifice.

Sistem coloidal propriu-zis, poate fi considerat orice sistem format din cel puțin două componente (dintre care una în stare condensată) separate printr-o suprafață mare, astfel organizată încât să fie independentă geometric. Practic suprafețele superficiale ale particulelor coloidale sunt extrem de mari, de ordinul $m^2 \cdot g^{-1}$, cărora le corespund și energii superficiale specifice foarte mari, de ordinul $10^9 \text{ erg} \cdot g^{-1}$ ceea ce conferă proprietăți cu totul deosebite. Indiferent dacă sunt liniare sau globulare, particulele coloidale au o structură complexă, stratificată, având drept rezultat încărcarea electrică a acestei faze de soluție. Nucleul de particole solide încărcate electric împreună cu stratul de contraioni alcătuiesc micela.

În concepția actuală, contraionii sunt dispuși atât în stratul fix Helmholtz, cât și în cel difuz Gouy-Chapman, în interiorul căruia conform teoriei lui Stern se găsește un al treilea strat de contraioni, mai compact de grosime δ ,

dat de relatia [99]:

$$\delta = \frac{\epsilon}{4 \pi \epsilon_S} (\Psi_0 - \Psi) \quad (37)$$

unde:

- ϵ – constanta dielectrică;
- ϵ_S – încărcarea electrică superficială;
- Ψ_0 – potentialul stratului Helmholtz;
- Ψ – potentialul electric termodinamic total.

În concordanță cu această imagine și cu toate rezultatele experimentale, micela în repaus este neutră dar la deplasarea particulei în raport cu soluția, ia naștere o diferență de potențial la limita de separare a stratului difuz, denumit potențial electrocinetic sau potențial zeta și care se notează ξ sau PZ. El reprezintă doar o parte a potențialului electrodinamic total, și reprezintă potențialul stratului de contraioni, pătruns prin alunecare în stratul Stern [104].

Forțele de la interfețe și energiile potențiale ale speciilor moleculare sau ionice, joacă un rol important, atât în stabilirea sistemelor coloidale cât și în destabilizarea lor [106, 107].

Procesele care duc la distrugerea sistemelor coloidale se pot clasifica în:

- procese de sedimentare, determinate de faptul că particulele fazei disperse se pot separa, prin depunere sau flotare, în funcție de raportul dintre masa specifică a acestor particule și mediul de dispersie;
- procese de coagulare, constând în mărirea particulelor fazei disperse, respectiv micșorarea gradului de dispersie ca urmare a alipirii sau contopirii lor [104].

Corespunzător acestor categorii de stabilități, s-au definit noțiunile de stabilitate cinetică și stabilitate la agregare.

Stabilitatea cinetică este rezultatul interacțiunii forței gravitaționale, mișcării browniene și a difuziunii. În cazul particulelor mici, difuziunea poate evita sedimentarea și de aceea în acest caz, influența forței gravitaționale se manifestă numai la stabilirea unui strat de echilibru de sedimentare [99].

În condițiile invariabilității gradului de dispersie și a factorilor exteriori constanți, sistemul poate păstra un timp nelimitat un echilibru de sedimentare

stationar. Prin aglomerarea particulelor mici, viteza lor de sedimentare crește conform legii lui Stokes, cu pătratul razei particulei. Datorită faptului că sistemele coloidale sunt de obicei polidisperse, se depun în primul rând particulele cu dimensiuni mai mari, observându-se la atingerea echilibrului o variație puternică a concentrației cu înălțimea [108].

Stabilitatea la agregare reprezintă capacitatea unui sistem coloidal de a-și menține gradul de dispersie, adică de a se opune mării lui, respectiv se opune mării dimensiunilor particulelor disperse, prin alipire. Distrugerea stabilității la agregare este însoțită de mărirea turbidității. Sistemele coloidale pot fi caracterizate ca fiind stabile din punct de vedere cinetic, însă mai puțin stabile în privința agregării, deoarece sub influența factorilor externi, particulele își pot modifica dimensiunile.

Eliminarea suspensiilor din apă, cu ajutorul reactivilor chimici urmărește distrugerea stabilității la agregare, ceea ce atrage după sine distrugerea stabilității cinetice, urmată de sedimentare sau flotare. Legea lui Stokes pentru o mișcare laminară, arată că atât sedimentarea cât și flotarea are o viteză de depunere proporțională cu diametrul particulelor coloidale:

$$V = \text{prop.} \frac{d^2 (\rho - \rho_w)}{\mu} \quad (38)$$

unde:

ρ - densitatea particulei;

ρ_w - densitatea apei;

μ - vâscozitatea.

Dacă diferența ($\rho - \rho_w$) este negativă, de exemplu în cazul particulelor de ulei, rezultă o viteză negativă, de ridicare prin flotatie [97].

Coagularea ca și filtrarea este rezultatul a două procese independente: destabilizarea și transportul. Destabilizarea sistemelor coloidale urmărește transformarea sistemelor stabile în sisteme instabile, folosind reactivi de coagulare.

Procesul de transport are rol de a aduce în contact particulele destabilizate, favorizând ciocnirile eficace sau elastice.

Mecanismul acestor procese, în special al destabilizării sistemelor coloidale, a fost intens disputat și controversat între specialiști în ultimii 30 de ani.

În realitate, în condiții externe de variație a practicii epurării unor sisteme coloidale foarte diverse, este posibil oricare din mecanismele pe care le vom descrie în continuare.

a. Mecanismul destabilizării prin forțe fizice. Este cel mai frecvent întâlnit în cazul sistemelor coloidale apropiate de cele teoretice și în care are loc comprimarea dublului strat electric, ca urmare a atracției electrostatice între ioni adsorbiți pe nucleul solid și contraioni. Procesul decurge cu micșorarea PZ și atinge destabilizarea optimă când $PZ = 0$.

Cantitatea de coagulant, necesară destabilizării, se supune regulii lui Schultze - Hardy, conform căreia capacitatea de coagulare este determinată de valența ionului metalic al coagulantului [99].

Această capacitate scade spre ioni monovalenți. Dacă se consideră această capacitate egală cu 1, a celor divalenti este de 20 - 80 de ori mai mare iar a celor trivalenți de 200 - 1000 de ori mai mare. Coagulanții care determină aceste mecanisme sunt cationi sau chiar anioni nehidrolizabili.

Dacă destabilizarea nu decurge după acest mecanism, procesul nu respectă rigorile lui: coagularea optimă nu are loc la $PZ = 0$ iar la supradozare se produce restabilizarea sistemului. Acesta este motivul pentru care mecanismul restabilizării prin forțe fizice a fost adesea incriminat și anume atunci când procesul a decurs după alte modele.

Coagularea, bazată pe destabilizarea prin forțe fizice se numește coagulare nespecifică sau coagulare prin contraioni, pentru a sublinia prin înșasi termenul folosit mecanismul implicat.

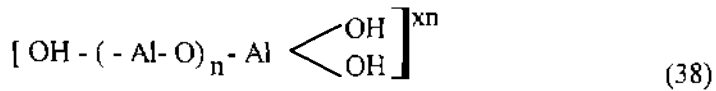
b. Mecanismul destabilizării prin forțe de adsorbție. Acest model, are loc prin micșorarea potențialului superficial, prin adsorbția contraionilor, a produsilor de hidroliză a ionilor metalici polivalenți sau a polielectrolitilor cu sarcină opusă la suprafața particulelor coloidale. Prin acest mecanism este posibilă la doze mari de coagulant, restabilizarea dispesiei coloidale, cu inversarea sarcinii coloizilor.

c. Mecanismul destabilizării prin forțe chimice. Principiul acestui model este formarea punților de legătură prin adsorbția polimerilor rezultati prin hidroliza coagulanților la suprafața particulelor coloidale. Această adsorbție nu acoperea toată suprafața ci numai unele puncte, restul moleculei rămânând îndreptată spre soluție și putând interacționa cu alte puncte libere sau cu alți polimeri formând punțile de legătură, care împânzesc sistemul coloidal, provocând aglomerarea.

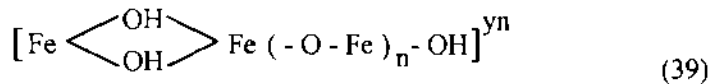
Unii autori folosesc pentru acest mecanism termenul de floclurare iar pentru reactivii implicați, termenul de floclulanți.

Coagularea și / sau floclurarea sunt tratamente fizico - chimice ale apei, care preced faza de separare lichid - solid, având drept efect, creșterea unor agregate ușor separabile.

Ca și în modelul anterior, reactivii sunt de regulă poliioni macromoleculari, polielectroliti respectivi hidroxocomplecși polinucleari ca de exemplu:



sau:



Destabilizarea optimă, are loc în cazul ultimelor două modele, doar atunci când numai o parte a locurilor de adsorbție ale suprafeței particulelor sunt acoperite; saturarea întregii suprafețe produce restabilizarea dispersiei. Între cantitatea de coagulant necesar și concentrația superficială a fazei solide există o relație de dependență liniară, definită în literatură [104].

Cunoscând aceste mecanisme, în practica coagulării se pot evita esecurile unei dozări incorecte: subdozarea, restabilizarea sau supradozarea cu coprecipitare.

Procesul de destabilizare cuprinde în primă fază hidroliza coagulantilor, care în funcție de pH, conduce la hidroxocomplecși mono- sau polinucleari responsabili de desfășurarea procesului.

Importanța menținerii sub control a valorii pH - ului optim, determină direct eficiența hidrolizei și implicit a întregului proces.

Cooprecipitarea, (precipitarea) sau coagularea de antrenare, reprezintă un caz particular de coagulare, bazat pe înglobarea particulelor coloidale în precipitate voluminoase, care se depun ca sediment.

În fig. 4.4., se evidențiază influența unor parametrii: turbiditate, doza de coagulant, concentrația superficială asupra mecanismului de coagulare, respectiv trecerea de la coagularea propriuzisă la precipitare.

Procesul de transport. Are rolul de a aduce particulele destabilizate în contact, favorizând ciocnirile acestora și având loc astfel aglomerarea lor.

În funcție de mărimea particulelor care suferă transportul, contactul între particole se realizează fie pe baza mișcării browniene, fie pe baza gradientilor de viteză [104].

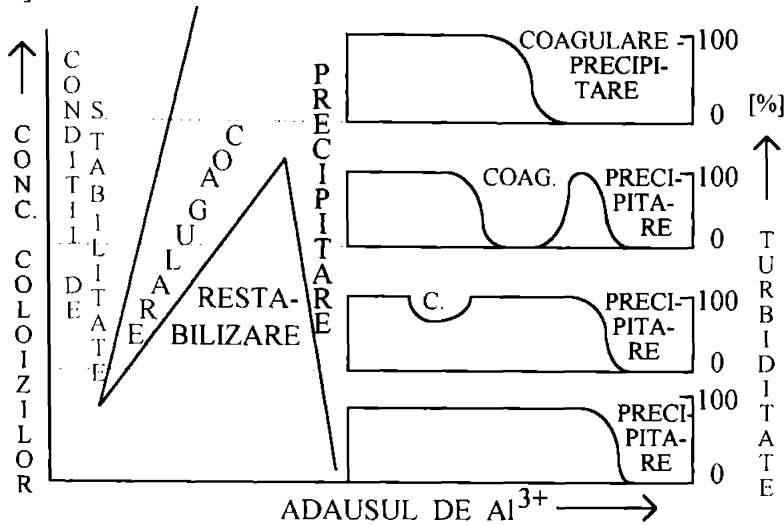


Fig. 4. 4. Curbele schematice de coagulare [97].

În consecință, gradul de turbulență al mediului, precum și faza în care se găsește procesul, determină transportul. În faza incipientă, când particulele destabilizate au dimensiuni mici, comparabile cu cele ale moleculelor, transportul este asigurat de mișcarea browniană; el se situează în faza pericinetică și se numește transport pericinetic.

Odată cu avansarea procesului, particulele cresc în diametru și mișcarea browniană nu mai poate asigura transportul, datorită coeziunii relativ slabe între diferitele porțiuni de flocule formate astfel încât pentru realizarea transportului este necesară o anumită turbulență, realizată de gradientii de viteză. Procesul se situează în faza ortocinetică și se numește transport ortocinetic [99].

Pornind de la ipoteza că faza de destabilizare este foarte rapidă și deci că faza de transport este determinantă pentru viteza procesului, viteza procesului în ansamblu este dictată de parametrii fizici, pe când parametrii chimici determină eficacitatea lui.

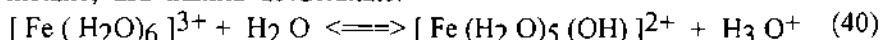
Forțele care pot acționa în procesul complex al coagulării sunt: forțe de atracție sau respingere columbiană, forțe de formare a unor legături chimice, cum ar fi forțele van der Waals - London, legături de hidrogen, forțe de

împânzire a particulelor prin punți de molecule polimere; forțe de adsorbție sau pur și simplu înglobarea particulelor în precipitate voluminoase. În funcție de condițiile date predomină una sau alta din aceste forțe, fiind preponderent unul din mecanismele descrise.

Coagularea este influențată de un număr însemnat de factori, dintre care cei mai importanți sunt:

- natura coagulantului și a coloizilor prezenți în apă;
- pH de coagulare;
- temperatura;
- alcalinitatea;
- potențialul ξ ;
- condiții tehnice de realizare.

Reactivii de coagulare se adaugă în apă în stare solidă, dizolvați sau prehidrolizați și generați electric (electrocoagulare). Cei mai folosiți agenți de coagulare sunt sărurile de fier și de aluminiu, care hidrolizează în apă. Produsii de hidroliză în funcție mai ales de pH polimerizează formând hidroxocomplecși mono- sau polinucleari încărcati electric sau neutri. Hidroliza ionilor metalici hidratați are loc prin eliminarea protonilor din moleculele de apă, coordonate la ionul metalic, așa numita acvaciditate:



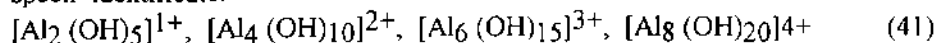
și decurge până când toate moleculele de apă coordonate la ionul metalic eliberează protoni, procesul oprindu-se odată cu precipitarea hidroxidului [99].

Au fost propuse scheme de hidroliză, dar durata speciilor extrem de redusă nu a permis punerea în evidență a tuturor speciilor de hidroliză. Pe de altă parte, echilibrele care se stabilesc depind în foarte mare măsură de pH, hidroliza fiind un proces reversibil în care starea de echilibru este determinată de concentrația ionilor de hidrogen. Pe de altă parte, produsii de hidroliză pot reacționa între ei, într-un proces practic nelimitat și prin pierderea de H^+ se formează legături "oxo", respectiv prin acceptare, legături "ol".

Fenomenele acestea denumite "oxolatiune", respectiv "olatiune", determină formarea hidroxocomplecșilor "polinucleari condensati" sau "policationi".

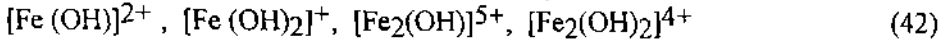
În numeroase studii potentiometrice, crioscopice, de difuziune, cinetice, etc. [99], s-a urmărit determinarea raportului Al/OH și elucidarea compoziției speciilor hidrolizate.

Exemplificăm dintre acestea, pentru raportul $\text{Al}/\text{OH} = 1/2,5$ următoarele specii identificate:



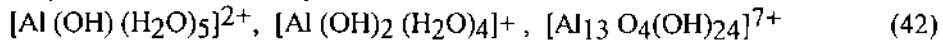
dintre care principalul produs s - a considerat cel cu sarcina +3, la $\text{pH} < 4$ [104].

La hidroliza sărurilor de fier, s - au pus în evidență hidroxocomplecșii mononucleari asemănători cu cei semnalati pentru Al și de asemenea:



dar în domeniul de pH în care are loc obisnuit tratarea apelor și pentru concentrații de 10^{-3}M , produsul principal de hidroliză este $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Rakotonarivo, s.a. [109] au stabilit că policationul " Al_{13} ", obținut prin hidroliza clorurii de aluminiu cu hidroxid de sodiu este componentul major al unor coagulanți - floculanți, el având un rol important în eficiența eliminării colorizilor și a materiilor organice. Din studiul complexării speciilor monome și polimere în prezența ionului solicitat s - au pus în evidență prin măsurători spectroscopice în UV vizibil speciile:



Un coagulant tot mai frecvent utilizat PCBA (poli-clorura bazică de aluminiu) are ca specii initiale tot $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ alături de ionul Al^{3+} [110].

Policationul " Al_{13} " este o moleculă formată dintr - un atom de aluminiu coordinat tetraedric cu 12 atomi de aluminiu coordinați octaedric.

Diluarea policationului " Al_{13} ", la pH cuprins între 5 și 8 nu - i modifică structura iar precipitatele formate la pH peste 6, sunt constituite din polimeri " Al_{13} " [111].

Hidroloza ionilor metalici în soluții este foarte mult complicată de prezența unor ioni străini precum și de intense fenomene de adsorbție. Astfel anionii bazici, capabili de complexare, concurează cu ioni OH^- în formarea hidroxocomplecșilor metalici, intrând în structura acestora, formând noi edificii cu pH optim de coagulare mai mare sau mai mic, în funcție de bazicitatea anionului prezent.

Interacțiunea ionilor metalici cu oxizi hidratați SiO_2 , Al_2O_3 și MnO_2 sunt de asemenea fenomene frecvente și deosebit de importante în desfășurarea procesului de coagulare și în chimismul coloidal în general. Adsorbția la interfața oxizilor hidratați este descrisă și interpretată de diverse teorii.

a. Modelul Gouy - Chapman - Stern - Graham care atribuie fenomenul, adsorbției specifice electrostatice [112].

b. Modelul adsorbție - hidroliză care susține că adsorbția ionului metalic hidrolizabil este determinată de prezența speciilor hidrolizate [113].

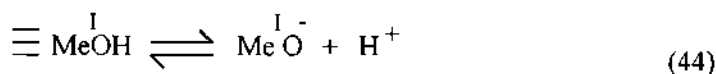
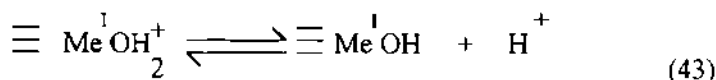
c. Modelul interacțiunii ioni - solvent, consideră energia coulombiană, cea de solvatare, și energia interacțiunii chimice ca pe o apropiere a ionului la interfață, care implică scăderea sarcinii electrice a hidroxocomplecșilor, micso-

rează interacțiunea ion-metal și reprezintă o barieră a apropierii ionilor multipli încărcati de suprafață [114].

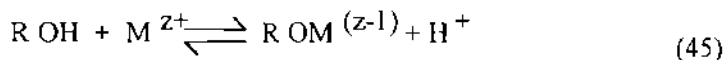
d. Modelul schimbului ionic care presupune că adsorbția cationitului la suprafața grupărilor Me-OH, are loc prin înlocuirea protonilor [115].

e. Modelul formării suprafețelor complexe, în care grupările $\equiv \text{Me}-\text{OH}$, sau $=\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ sunt tratate în mod similar ca și grupările funcționale în polielecroliti [116].

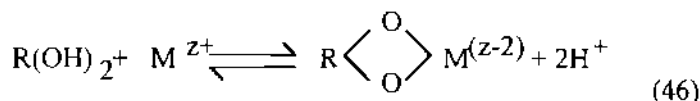
Suprafețele oxizilor metalici hidratați sunt în general acoperite de grupări OH; dependența pH-sarcină a unui oxid, rezultă din transferul de protoni la această suprafață.



Ionul OH^- liber este un ligand puternic pentru ionii metalici iar grupele OH^- legate de nemetale, formează ușor ioni complecși (fosfat, carbonat, carboxilic).



sau:



De exemplu acidul silicic formează complecși cu multi cationi bi- și tri-valenți. Evident că grupările $\equiv \text{Si OH}$ și $=\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ în acidul polisilicic și pe suprafața SiO_2 amorf, formează astfel de complecși.

Deoarece multi cationi metalici pot fi adsorbiți pe oxizi hidratați, împotriva respingerii electrostatice, energia interacțiunii chimice trebuie să depășească valoarea energiei de interacțiune coulombiană [117].

Adsorbția Pb^{2+} de exemplu pe Al_2O_3 hidratat deși încărcat pozitiv, în anumite condiții de pH - poate fi foarte eficace.

În anumite condiții de pH, Pb^{2+} nu hidrolizează într-o măsură substanțială.

Este un exemplu al multitudinii de procese fizico-chimice care au loc la adăugarea reactivilor de coagulare și care determină deseori rezultate contradictorii, ca urmare a condițiilor diferite de aplicare.

Odată cu extinderea aplicării procesului de coagulare și gama reactivilor a cunoscut, o diversificare care permite o sferă mai largă de aplicare și o eficiență ridicată. În această categorie, se încadrează coagulanții obținuți din unele deseuri industriale și care conțin mai multe elemente active. Pentru acești coagulanți, Prof. dr. ing. V. Coheci și colaboratorii au introdus denumirea de **coagulanți anorganici complecși**, brevetati și denumiți după principalele elemente pe care le conțin: FERALTI, FERAL, etc. sau / și după proveniență: FERALSI - FLOT, FERALSI - MIN, FERALSI - FIN.

Spre deosebire de coagulanții tradiționali care conțin doar un singur element activ al coagulării, cei complecși conțin cel puțin trei elemente active (Fe, Al, Ca, Mg, Ti) alături de silicea activă, unul dintre cei mai eficienți adjuvanți. Costul lor este redus având în vedere valorificarea unor deseuri industriale care ele însele constituie agenți de poluare.

Coagulanți anorganici complecși s-au dovedit deosebit de eficienți într-o multitudine de cazuri practice, avantajele lor fiind exemplificate în partea aplicativă a prezentei lucrări.

Dintre semnalările din literatură privind aplicarea cu succes a coagulării apelor reziduale conținând ioni ai metalelor neferoase se dau în continuare câteva exemple: Peters s.a. [118], semnalează efectele benefice ale coagulării urmată de flotare cu aer în epurarea apelor reziduale cu conținut de metale grele, obținând randamente de eliminare de peste 94 % iar Stalidis [119] stabilește un proces continuu de precipitare - coagulare a amestecului Cu S, Zn, S.

Epurarea apelor reziduale de pe o platformă a metalurgiei neferoase [120] prin electrocoagulare cu electrozi de Al a permis obținerea unor randamente de eliminare a metalelor grele de peste 90 %. Tot prin electrocoagulare, dar de data aceasta cu electrozi de grafit insolubili s-a realizat epurarea unor ape reziduale care urmau să realimenteze prin recirculare o uzină constructoare de mașini [121].

Marshall a recuperat cadmiul în proporție de 95,4 % prin precipitare - coagulare cu var; cuprul cu CaCl_2 , iar plumbul cu sulfat ferros la $\text{pH} = 9$ [122].

Un brevet SUA se referă la îmbunătățirea recuperării zincului din apele reziduale de la spălarea gazelor de furnal (unde prezenta masivă a CO_2 determină solubilitatea Zn) cu ajutorul "silicei active" drept floculant [123].

Eliminarea avansată a ionilor de Cd, As, Cr, Pb, Hg și Ag din apă prin tratare cu sulfat ferros s-a dovedit mai convenabilă decât cu sulfat de aluminiu în obținerea unei calități convenabile a apei potabile [124].

În acest scop Agenția pentru protecția mediului utilizează în Ohio, Cincinnati

nati, un pilot pentru tratarea avansată a apelor în scop potabil, prin coagulare [125].

Gianocchio [126] demonstrează că prin coagulare cu clorură ferică la pH cuprins între 6,5 și 7, se elimină As(V), Cr(III) și Pb; mai mult de 50 % din Se(IV) și Zn și între 24 - 50 % din Cd, Cu, Hg. Creșterea pH - ului la 7,5 - 8,5 duce la creșterea Cd și Hg remanent dar scade concentrația Se(IV) remanent.

Truitt și Weber [127] realizează cu sulfat de aluminiu reducerea concentrației Cd, Cu și Zn cu 14,93 respectiv 53 %.

Datorită cantităților remanente relativ ridicate, mulți autori au studiat efectul de eliminare a metalelor grele de - a lungul întregului proces de tratare.

Sorg și Logsdon [124] în investigarea acestor procese la scară pilot, au raportat rezultatele la întreg ansamblul coagulare - sedimentare, stabilind că cea mai mare parte din metalul remanent se opune oricărui alt tratament.

Un exemplu concludent al importanței raportării eficienței la toate fazele procesului este redat în tabelul 4. 2.

În fig. 4. 5., 4. 6., 4. 7. sunt prezentate spre exemplificare aplicații industriale ale procesului de precipitare - coagulare, pentru ape reziduale cu conținut

Tabelul 4. 2.

Eliminarea ionilor metalici prin coagulare, comparativ cu
coagulare + dublă filtrare.

Metal	Coagulant	pH	Coagulare [%] reducere	Coagulare + dublă filtrare [%] reducere
Cd	Al	7,8	37	52
Cd	Fe	7,9	52	63
Cr(III)	Al	7,3	77	96
Cr(VI)	Al	7,5	9	14
Cr(III)	Fe	7,4	86	96
Cr(VI)	Fe(II)	8,0	61	80
Pb	Al	7,6	74	95
Pb	Fe	7,5	80	97

de metale grele, în cadrul unor tehnologii de mare succes în Suedia și alte țări, de către firma specializată Boliden [128].

În fig. 4.5. se prezintă o tehnologie flexibilă de epurare a apelor reziduale și a condensatelor impurificate din industria acidului sulfuric, obținut din pirită

precum și a altor ape reziduale cu conținut de Hg, As, Cd și alte metale grele.

Se remarcă un tratament în două trepte; în prima treaptă o precipitare cu Na OH și var iar în treapta a doua tratare cu sulfat feros.

Impuritățile prezente în efluentul primei trepte sunt coprecipitate cu sulfat feros iar excesul de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ este recirculat în treapta I-a de precipitare.

Tot în două trepte este și tratamentul prezentat în fig. 4.6., unde în prima fază, precipită sulfurile metalelor grele care după decantare sunt centrifugate. Apele reziduale epurate sunt tratate în continuare cu lapte de var pentru eliminarea fluorurilor.

În fig. 4.7., firma Boliden prezintă o tehnologie eficientă de precipitare a sulfurilor metalelor grele, într-o gamă foarte variată de condiții practice. Metoda se adresează apelor foarte impurificate și include două trepte: în prima precipită sulfurile metalelor grele care sunt astfel recuperate. Treapta a doua operează asupra unui conținut scăzut de metale grele și reprezintă deci o fază de epurare avansată prin tratare cu sulfat feros iar nămolul rezultat este recirculat în prima treaptă de precipitare contribuind la creșterea vitezei de sedimentare.

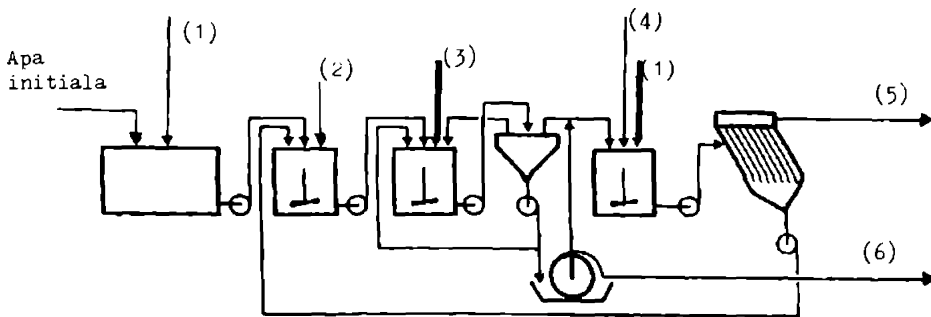


Fig. 4.5. Tehnologie Boliden de epurare a apelor reziduale provenite din etapa de purificare a gazelor sulfurase, rezultate de la prajirea piritelor. 1- Agent oxidant; 2- Na OH; 3- Var; 4- Sulfat feros; 5- Efluent; 6- Produs stabilizat.

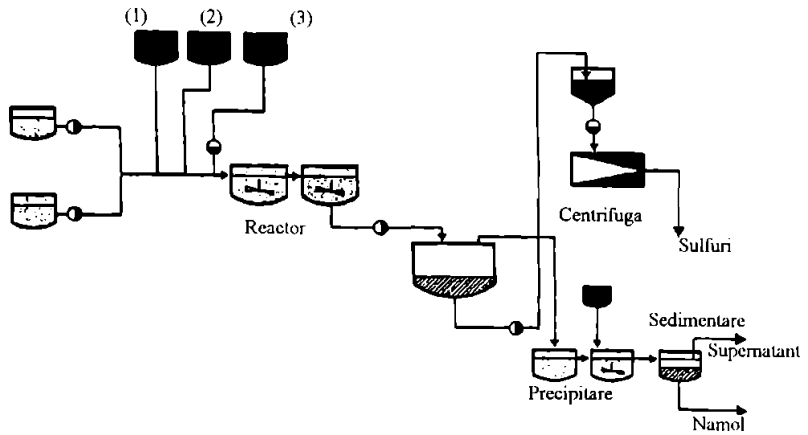


Fig. 4. 6. Procedeu de tratare în două trepte. 1- H_2SO_4 ; 2- $NaOH$; 3- Na_2S .

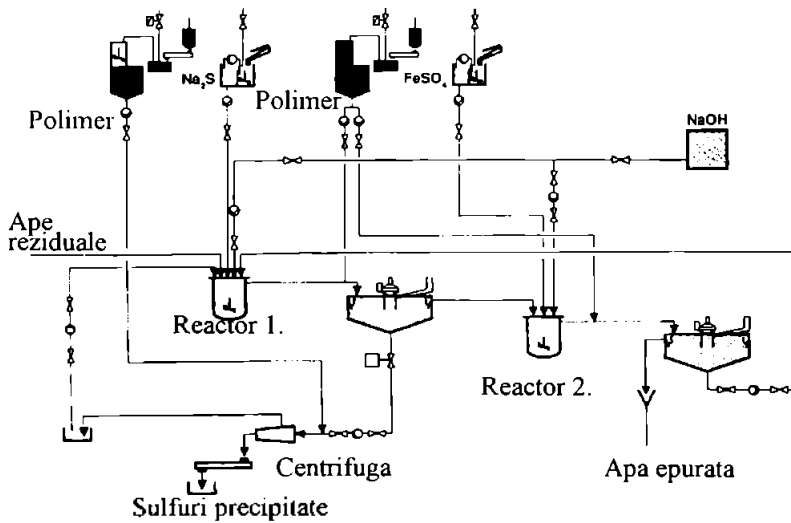


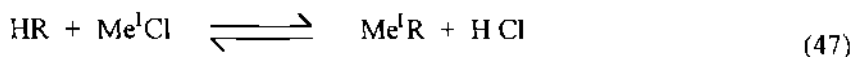
Fig. 4. 7. Tehnologie de epurare a apelor reziduale cu separarea metalelor grele ca sulfuri.

Schimbul ionic.

Schimbătorii de ioni sunt substanțe insolubile în apă și solvenți organici, în structura cărora se găsesc grupe active ionogene, capabile să difuzeze ioni în soluțiile de electrolit cu care vine în contact, în schimbul ionilor cu aceeași sarcină pe care îi rețin din soluțiile respective. După natura ionilor care se schimbă, există schimbători de ioni cationici sau cationiti, schimbători de ioni anionici sau anioniti și schimbători amfoteri, iar după starea fizică, sunt schimbători lichizi sau solizi.

Schimbători de cationi se comportă ca polielectroliti acizi, realizând schimbul între ionii H^+ , din structura lor chimică, cu cationii din soluțiile de electroliti, putând fi reprezentați schematic sub forma: HR sau H -cationit, unde R^+ este un macrocation [129].

În urma schimbului ionic, în prezența unei sări:



cationitul acid ia forma de "sare" ($Me R$) a acidului HR , prin reacția de schimb sau extracție.

Reacția de schimb fiind reversibilă, arată posibilitatea trecerii unui cationit de la forma de sare $Me R$, la forma acidă, prin schimbul cationic realizat în prezența soluției unui acid. În acest mod se realizează regenerarea cationitilor acizi.

Aplicarea procedurii de schimb ionic în contracurent, în special la recuperarea sau eliminarea unor ioni, care se află în concentrații mai mari, câștigă din ce în ce mai mult teren [130].

Astfel se cunosc aplicațiile practice ale recuperării cromului hexavalent prin schimb ionic, a nichelului și cuprului [131, 132, 133, 134].

Procedul cu ioniti solizi, care lucrează în contracurent este aplicabil numai în anumite limite, datorită degradării prin frecare și a antrenării particulelor de ionit. În plus la concentrații mari, durata de funcționare este foarte scurtă.

Aceste dezavantaje dispar, în mare măsură, în cazul ionitilor lichizi, când coeficientul de repartitie devine avantajos și numărul treptelor de separare este redus, pentru un anumit grad de extracție.

Un astfel de ionit trebuie să respecte următoarele cerințe:

- solubilitate redusă în apă și ridicată în solvenți organici;
- selectivitate înaltă;

- lipsa tendinței de emulsionare;
- să fie ușor regenerabil;
- să aibă un pret redus.

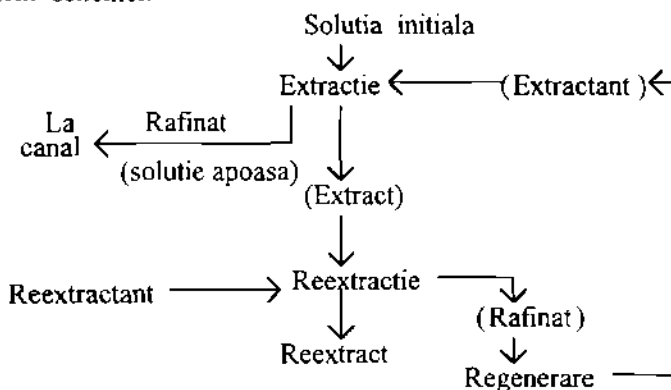
Spre deosebire de ionizii solizi, cei lichizi sunt solubili în dizolvanti organici, care pot realiza schimbul ionic în contact cu soluțiile de electrolit.

Pentru efectuarea schimbului ionic se folosește soluția ionitului respectiv într-un solvent organic de obicei (petrol lampant) care se amestecă prin agitare cu soluția de electrolit.

După efectuarea schimbului ionic, cele două faze apoasă și organică nemiscibile, se separă ușor prin decantare, centrifugare, etc.

Faza organică, conținând ionitul lichid, saturat cu ionii reținuți din faza apoasă, se regenerază folosind ca agent de regenerare soluția apoasă a unui electrolit adecvat. Ionii extrasi de ionitul lichid, sunt cedati soluției de regenerare de unde sunt recuperați.

Tehnica schimbului în fază lichidă este identică cu tehnica extracției, numărul treptelor de extracție este însă mult mai mic, datorită coeficienților de distribuție foarte ridicați realizați în procesul de schimb ionic. În operația ulterioară de reextracție, se realizează, procesul invers, de trecere a metalului extras, din faza organică în faza apoasă. Faza organică se recirculă în ciclul extracției, conform schemei:



Schimbătorii de ioni lichizi se împart în două grupe: ioniti lichizi simpli, care funcționează întocmai ca cei solizi (fig. 4. 8.) și ioniti lichizi, care acționează și ca agenți complexanți, proprietate ce le conferă o mare selectivitate.

Multi ioni metalici formează complecși cu moleculele organice chelatanze (liganzi, agenți de cheletizare) oferind o posibilitate de clasificare. Schimbul

ionic bazat pe reactii de complexare se realizează pe schimbări de ioni chelati-
zati prin procese mai complexe decât schimbul de ioni.

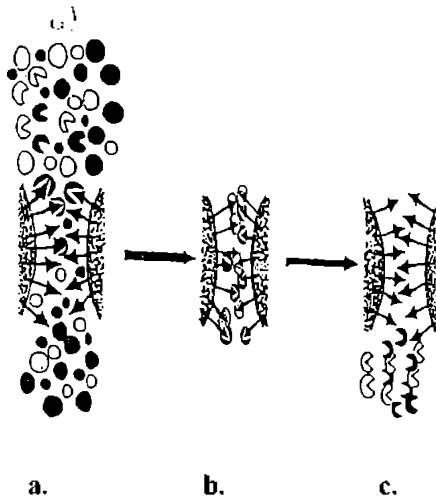
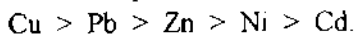


Fig. 4. 8. Reprezentarea schematică a schimbului ionic clasic.
(a - adsorbția; b - spălarea; c - desorbție).

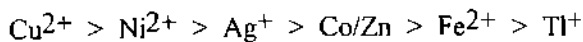
Tinând seama de acest aspect, cationitii se pot clasifica după grupările
ionogene și modul de fixare în:

- SO₃H - puternic acid
- COOH - slab acid
- NH - CH₂ - COOH - răsină chelată
- CH₂ - COOH
- N
- CH₂ - COOH - rasina chelata.

Ordinea de fixare pe rășini slab acide cu selectivitate scăzută:



iar ordinea de fixare pe rășini cu care formează complecși și au selectivitate ri-
dicată: [135]



Eficacitatea unui schimbător de ion depinde de compoziția lui în soluție.

Prezența unor agenți chelatizanti aditionali solubili poate modifica performantele lor. În consecință pentru a fi eficace, un schimbător de ion trebuie să lege metalul mai puternic decât o fac substanțele aditionale. În contrast, la epurarea apelor reziduale se impune eliminarea cantitativă a tuturor compusilor metalici [135].

Chelatizantii pot fi constituiti din atomi puternic si / sau slabi liganzi; clasificându - se în liganzi mono- si polifunctionali.

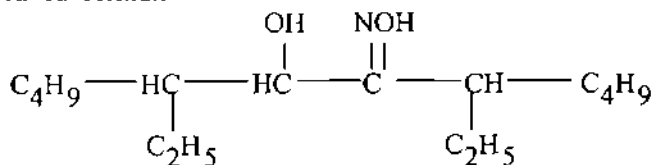
Poliaminele derivate de la etilenimine (etilendiamină, dietilentriamină, etc.) sunt compusi slab bazici.

Poliaminele cu mai mult de 3 N, posedă două tipuri de coordinare a atomilor: în amine primare si secundare. Azotul fiind un atom puternic, (poli)aminele leagă preferential metalele grele: Cu, Ni, s.a. Multe metale alcaline, alcalino - pământoase, fier, aluminiu, nu au afinitate pentru azot. Răsinile poliaminice formează astfel o gamă largă de schimbători de ioni pentru recuperarea metalelor în prezența ionilor inofensivi sau toxici.

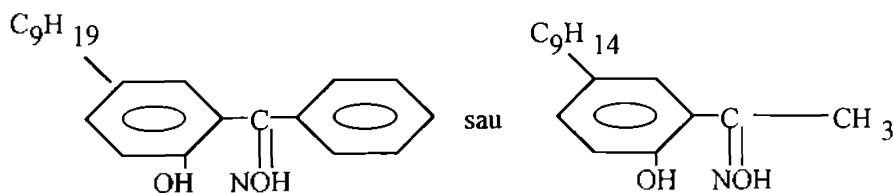
Extractia cu solvenți, aplicată industrial de nu prea multă vreme, a fost utilizată la început exclusiv pentru extragerea unor metale rare si disperse, cum ar fi: uraniu sau pentru separarea de exemplu a niobiului de tantal.

Aplicarea industrială a extractiei cuprului a devenit posibilă odată cu sinteza unor reactivi de înaltă specificitate, care formează cu Cu, complecsi interni solubili în petrol.

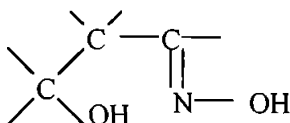
Primul reactiv comercial specific pentru cupru a fost hidroxioxima alifatică cu formula:



urmată apoi de o fenol - amină.

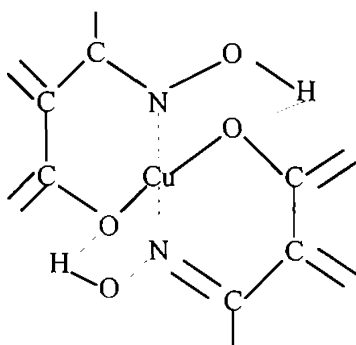


Toti acești reactivi au o structură asemănătoare:



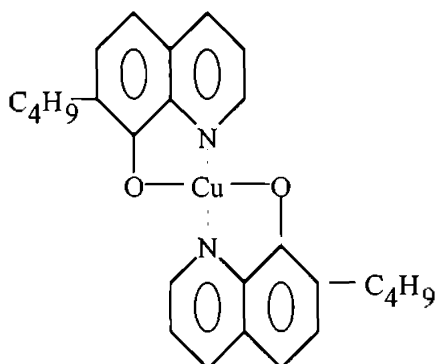
care formează cu ionii de cupru un complex intern de forma CuR_2 .

Modul de legare al cuprului în acești complecși poate fi schematizat în felul următor:



cuprul participând la două cicluri de șase atomi de carbon, cunoscute ca foarte stabile, cu atât mai mult complexul este întărit de încă două cicluri de cinci atomi, la care deasemenea participă și cuprul.

Un reactiv asemănător, fabricat de firma ASHLAND CHEMICALS & Co. din Canada, complexează cuprul prin formarea unui compus cu două cicluri de cinci atomi [133, 136]:



Atât reactivul cât și complexul de cupru este solubil într-un produs petrolier cu punct de inflamabilitate ridicat, de tipul petrolului lampant, solvent care trebuie să aibe o anumită compoziție din punct de vedere al conținutului de parafine, naftene și aromatice. Conținutul de hidrocarburi aromatice, trebuie să fie de minimum 2 %, dar să nu depășească 20 %. Asemenea produse sunt

comercializate sub diverse denumiri si având selectivități diferite pentru diferiti ioni metalici si caracteristici bine determinate (densitate relativă, continutul de aromatice, începutul si punctul final de distilare, culoarea, etc.) [137, 138, 139].

Pentru realizarea schimbului ionic lichid - lichid, atât la extractie cât si la reextractie este necesar ca cele două faze, apoasă si organică, să aibe o suprafață de contact cât mai mare. În vederea realizării acesteia, cele două faze trebuie să fie dispersate una în cealaltă, lucru care se realizează printr - o agitare intensă cu o turbină.

Pentru realizarea echilibrului dintre cele două faze este necesar un timp de contact variabil, functie de eficienta agitatorului, de temperatura de lucru, de concentratia reactivului în solvent precum si de natura solventului utilizat.

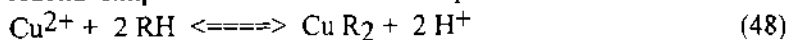
După realizarea echilibrului de extractie, cele două faze în amestec, trebuie lăsate să se separe prin simplă decantare, datorită diferenței greutății lor specifice, fiind totodată necesar ca cele două faze în amestec să nu formeze o emulsie stabilă.

Viteza de separare a fazelor este influentată de aceiasi factori ca si viteza de extractie sau reextractie, adică eficienta agitatorului, temperatură, concentratia reactivului si natura solventului utilizat [133].

Un factor important este continutul de hidrocarburi aromatice asa cum s-a mai precizat. Un continut ridicat de hidrocarburi aromatice are un efect negativ asupra vitezei de extractie si reextractie. Totusi hidrocarburile aromatice sunt necesare pentru asigurarea unei bune solubilități a reactivului, respectiv a complexului de solventul organic. Natura solventului influentează deasemenea capacitatea de încărcare, selectivitatea; totodată solventului i se impune să aibă o volatilitate si toxicitate scăzute.

Schimbul ionic are loc, datorită faptului că între cele două faze nemiscibile în contact, se realizează un echilibru de distributie al speciilor ionice prezente, functie de afinitatea celor două faze față de specia ionică în cauză.

Se definește coeficientul de distributie ca fiind raportul dintre concentratiile molare ale unei specii chimice în cele două faze, la echilibru. Spre exemplu, pentru reactia simplificată de extractie a cuprului:



acest coeficient este:

$$D = \frac{[\text{Cu}_{\text{org.}}]}{[\text{Cu}_{\text{aq.}}]} \quad (49)$$

iar constanta de echilibru:

$$K = \frac{[\text{Cu R}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H R}]^2} \quad (50)$$

Prin logaritmare și gruparea termenilor se obține relația:

$$\log D = \log K + 2\text{pH} + 2 \log [\text{RH}] \quad (51)$$

Pentru un anumit reactiv (deci $\log K = \text{const.}$), cu o anumită concentrație în solventul organic ($\log \text{RH} = \text{const.}$) prin reprezentarea grafică în funcție de pH - ul fazei apoase se obține o dreaptă. Din această reprezentare se pot alege parametrii de utilizare ai reactivilor pentru faza de extracție și pentru cea de reextracție.

Selectivitatea extractantului pentru un anumit ion metalic se exprimă prin coeficientul de selectivitate. De exemplu pentru cupru, acesta reprezintă raportul dintre coeficientul de distribuție a cuprului, respectiv a celuilalt element:

$$S = \frac{D_{\text{Cu}}}{D_{\text{metal}}} \quad (52)$$

respectiv:

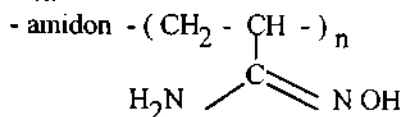
$$\log S = \log D_{\text{Cu}} - \log D_{\text{metal}} \quad (53)$$

Reprezentând grafic $\log D_{\text{Cu}}$ în funcție de pH și $\log D_{\text{metal}}$ în funcție de pH se obține câte o dreaptă pentru fiecare element. Cu cât cele două drepte obținute pentru concentrații identice de metal sunt mai deplasate pe verticală una față de alta, cu atât reactivul este mai selectiv. O îmbunătățire a performanțelor schimbătorilor de ioni chelatici a condus la fabricarea rășinilor chelatrice amino și poliamino hidrofile (geluri poliacrilamidice) și hidrofobe (macro-poroase polistiren divinilbenzenice).

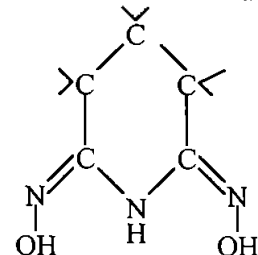
Difuziunea metalului în macroporii rășinii nu este afectată doar de hidrofobicitatea polimerului, dar și de presiunea osmotică [136]. O creștere a coeficientului de adsorbție a metalelor s-a obținut recent prin sintetizarea rășinilor peliculare policarboxilice, care permit de exemplu o bună separare a cuprului de nichel [140]

Cercetări mai recente semnaleză apariția unor derivați aminooximici pe bază de amidon modificat, prin reacția acilonitrilului cu amidon, catalizat de ioni de ceriu, având o mare capacitate de schimb ionic pentru Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Metalul poate fi recuperat prin regenerarea schimbătorului cu HCl diluat. Amidonul insolubil poate fi modificat în sensul introducerii unor grupe

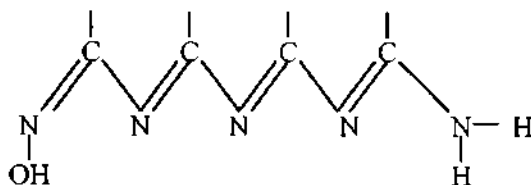
functionale carboxil, xantat, hidrazidă, etc. [141, 142, 143] în structuri ciclice sau liniare conform schemei:



Amidooxime conținând amidon modificat:



structura ciclică



structura liniară.

Aplicarea schimbătorilor de ioni solizi în tehnologia de recuperare a metalelor grele din apele reziduale s-a dovedit de două ori mai costisitoare decât precipitarea, de exemplu cu CaO, în special la debite mari de ape reziduale. O variantă care pare să câștige teren mai ales ca procedeu de epurare avansată, este aceea a utilizării tufului vulcanic care prezintă în mod natural grupe ionogene, ale căror ioni mobili pot fi schimbați cu ionii din soluție. Numeroase studii [144] au demonstrat însă că este foarte dificilă convertizarea zeolitilor în forma ionică singulară, în compoziția lor intrând procente variabile de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO, FeO, H₂O și având masa moleculară peste 900.

Capacitatea clinoptilolitelor de a reține ioni metalici din soluții apoase este limitată de prezenta concentrațiilor mari de calciu [145]. Capacitatea și selectivitatea clinoptilolitelor pentru ionii metalici poate fi îmbunătățită prin pretratare, de exemplu pentru ionii metalici ea crește în condițiile pretratării cu ioni K [144].

Adsorbția.

Substanțele solide au proprietatea de adsorbție pe suprafața lor molecule, atomi sau ioni. Procesul este spontan și el micșorează potențialul izobar al suprafeței, adică pe suprafața adsorbantului se adsorb substanțe care micșorează tensiunea lor superficială în raport cu mediul înconjurător [146].

Bazele teoretice ale adsorbției au fost puse de J. W. Gibbs, întemeietorul termodinamicii suprafețelor și adsorbției în 1876. Mai târziu Langmuir (1916) descoperă mecanismul cinetico-molecular al adsorbției și natura fizico-chimică a fenomenului, plecând de la teoria lui Gidds. Concentrația substanțelor repartizate între două faze, la suprafața lor de separare, este însoțită aproape întotdeauna și de o concentrare în interiorul fazelor, mecanismul concentrării fiind cel mai des și fizic și chimic. De aceea pe lângă denumirea de adsorbție (propusă pentru prima dată de Bois Raymond în 1891) aceste fenomene se mai desemnează și sub numele mai general de sorbtie [147].

Adsorbția propriu zisă, adsorbția fizică (nespecifică) și adsorbția chimică se deosebesc prin forțele intermoleculare care acționează în stratul superficial.

În funcție de modul de realizare, adsorbția se clasifică în statică și dinamică, discontinuă și continuă.

Una dintre cele mai importante caracteristici ale adsorbantilor este coeficientul de adsorbție sau adsorbția relativă care se exprimă în unități de masă la unitatea de suprafață. Un gram de cărbune activ are o suprafață interioară a porilor de 200 - 500 m².

Procesul de adsorbție este caracterizat prin echilibrul de adsorbție, care exprimă repartitia cantitativă de echilibru a substanțelor adsorbite între adsorbant și mediul din care se face adsorbția și prin cinetica de adsorbție care urmărește mecanismul procesului și viteza cu care se desfășoară acesta.

Raportul de distribuție al unei substanțe între adsorbant și mediul din care se face adsorbția, la o temperatură dată și după un timp de contact suficient pentru stabilirea echilibrului este o măsură a echilibrului de adsorbție și se exprimă prin izoterma de adsorbție [148]. Caracterul izotermei de adsorbție depinde mai ales de natura adsorbantului și a adsorbitului. Astfel de exemplu mărirea porilor adsorbantului este factorul determinant al pantei izotermei.

S-au elaborat diferite teorii pe baza cărora s-au propus ecuații care să exprime izotermele de adsorbție.

- Relația empirică a lui Freundlich:

$$a = k \cdot c^{1/n} \quad \text{sau} \quad \log a = \log k + 1/n \log c \quad (54)$$

în care:

a - cantitatea adsorbită;

c - concentrația la echilibru;

k, n - parametri empirici, constanți pentru un anumit adsorbant la temperatura dată.

Această ecuație nu prevede nici saturarea, nici adsorbția totală. Din această cauză nu a putut fi lămurită panta la stabilirea unei izoterme mai generale, fondată pe teoria termodinamică a stratului de adsorbție.

- Ecuația lui Langmuir:

$$a = k \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (55)$$

unde k și b sunt constante pentru o izotermă dată.

Verificarea teoriei lui Langmuir a permis pentru prima dată să se determine direct prin adsorbție și suprafața specifică a corpurilor adsorbante. Această determinare este exactă doar atunci când stratul de adsorbție este monomolecular.

Extinderea teoriei lui Langmuir prin luarea în considerare a mai multor straturi de adsorbție a condus la:

- Teoria BET (Brunauer, Emmet, Teller) [149]:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{b x}{(1-x)(1-x+bx)} \quad (56)$$

unde:

V - volumul de adsorbant;

V_m - volumul de adsorbant din primul strat monomolecular;

x - fracția molară;

b - constantă.

Filtrarea pe cărbune activ sau alte materiale adsorbante poate fi aplicată în epurarea apelor reziduale fie după coagulare - filtrare fie direct ca tratament secundar. Efectul cărbunelui activ asupra eliminării ionilor metalici în absența materiilor organice este relativ scăzut după unii autori. Astfel Lindstedt s.a. [150] a surprins o reducere de 96 - 98 % pentru câțiva ioni studiați. (Tabelul 3.3.)

Tabelul 3.3.

Metal	pH	Concentrația		Reducere [%]
	înainte de cărbune activ	înainte de cărbune activ [mg/l]	după cărbune activ [mg/l]	
Cd	7,6	0,00070	9.10 ⁻⁶	98,7
Cr	7,6	0,049	0,00171	96,5

Explicatia nu este cunoscută dar se presupune că prezenta materiilor organice în apele reziduale serveste ca si coadsorbant de legătură între ionii metalici si cărbunele activ.

Adsorbția metalelor grele si a cianurilor pe oxizi de magneziu si de aluminiu a fost deasemenea studiată. Adsorbantul este aparent neregenerabil si totodată toxic. Pentru cresterea adsorbției Fe, Hg si Pb pe materiale celulozice (bumbac, iută, rumegus, etc.) se utilizează adaosuri de coloranti organici [151].

Huang si Vane [152] au demonstrat retinerea arsenului din solutii diluate prin complexare cu fier adsorbit pe cărbune activ. Cărbunele s-a regenerat cu săruri de fier. Multe semnalări bibliografice fac referiri la adsorbția metalelor grele pe floccule de hidroxid feric [153, 154] sau în pat fluidizat pe gelatină de oase [155]. O solutie interesantă pentru îndepărtarea Cr(VI) si Zn din solutii diluate o reprezintă adsorbția pe materiale cu proprietăți magnetice [156].

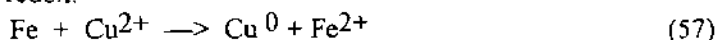
Cementarea.

Procedeeul constă în principiu în punerea în contact a solutiei unui metal dizolvat cu un metal mai reducător astfel ca metalul de recuperat să precipite.

În acest mod se recuperează Ag din băile fotografice de fixare, metalele mai reducătoare utilizate fiind Zn, Mg, Fe, Al, Cu [156].

Cementarea este un procedeu cu aplicabilitate potentială semnificativă atât pentru solutii concentrate cât si diluate de cupru (0,3 până la 3 g/l) [158].

Procesul implică percolarea unei solutii de cupru printr-un pat de deseuri de fier. Procesul redox:



cauzează depunerea cuprului cu solubilizarea echivalentă a fierului. Cuprul se poate recupera ca metal relativ pur, reprezentând o scădere importantă a costurilor de tratare. Astfel, într-o instalatie pilot, solutii cu concentratia de 34 - 220 mg/l, prin cementare concentratia lor a scăzut la 0,2 - 0,84 mg/l [73].

O variantă brevetată în Franta [159] se caracterizează prin adăugarea de Al la solutiile de cupru, în prezenta unor halogenuri în concentratie de 0,1 - 10 g/l care servesc drept activatori.

*

*

*

Alte procedee mai puțin traditionale de eliminare a metalelor grele care deocamdată se încadrează mai ales în domeniul cercerărilor de laborator si mai rar aplicatiilor industriale sunt procese de membrană, adsorbția metalelor grele

pe alge, s. a. care pot constitui fie alternative în sine, fie părți integrate dintr-un proces complex.

Dintre procedeele de separare cu membrană, care permit separarea substanțelor dizolvate fără schimbarea fazei se pot cita: electroliza, osmoza inversă și mai rar ultrafiltrarea.

Aplicarea acestora în domeniul epurării apelor reziduale cu conținut de ioni metalici este posibilă, datorită progreselor realizate în sinteza polimerilor, ca și în cunoașterea teoretică a proceselor de membrană.

Osmoza inversă caracterizată prin consumuri scăzute de energie, permite folosirea apei în circuit închis și recuperarea avantajoasă a unor produse utile [160]. Utilizată pentru prima dată în scopul recirculării apelor și pentru concentrarea unor soluții, osmoza inversă este un proces de separare printr-o membrană sub presiune, într-un flux purificat și altul concentrat, prin trecerea selectivă a apei prin porii microscopici ai unei membrane semipermeabile.

Electrodializa este o operațiune unitară în care curentul electric potentează separarea componentilor, prin plasarea alternativă a unor membrane selective cationice și anionice, perpendicular pe fluxul curentului electric [161].

Capaccio și Gingras [162] recomandă pentru îndepărtarea urmelor de zinc un tratament complex incluzând schimbul ionic, osmoza inversă și electrodializa. Pentru reținerea Cr și Zn din soluții foarte diluate Teramota [163] folosește membrane lichide iar Molinari [164] investighează în același scop performanța și stabilitatea unor suporturi polipropilenice poroase pentru membrane lichide, cu o durată de până la 70 ore.

Studii efectuate de Rockstraw și Scamehorn [165] au urmărit stabilirea parametrilor care influențează reținerea prin electrodializă a Cd din ape reziduale: concentrația Cd, pH, concentrația NaCl.

Avantajele osmozei inverse includ investiții și costuri de investiție reduse, fără a neglija însă faptul că membranele pot fi aplicate doar în domeniul de pH = 3,5 - 12, iar procesul nu poate realiza concentrații ridicate [166].

Cap. V. CONTRIBUTII LA SINTEZA UNOR AGENTI DE COAGULARE SI REACTIVI DE EPURARE

Dacă particolele grosiere, aflate în suspensie, într-un fluid, se pot separa gravitațional, cu viteze depinzând de proprietățile lichidului și de caracteristicile lui, cele fine și mai ales cele coloidale necesită un adăug de reactivi chimici, care să permită formarea de flocoane mai mari și cu viteză de depunere crescută.

Procesul acesta, fizico-chimic, cunoscut în tehnologia apelor sub numele de coagulare, proces complex, care concomitent cu limpezirea, conduce și la eliminarea din apă a unor impurificatori de natură minerală sau organică, în stare dispersă sau chiar dizolvată, precum și un efect dezinfectant, coagularea devenind indispensabilă atât stațiilor de tratare, cât și de epurare a apelor reziduale.

Fie în procedeele de preepurare, care în mare măsură sunt procese de recuperare, fie în fazele de epurare avansată când conduc la efluenți deversabili în receptorii naturali, coagularea constituie procedeul cel mai frecvent folosit și reprezintă cel puțin jumătate din costurile de tratare.

Cresterea consumului de reactivi de coagulare pe de o parte și deficiențele semnalate în cazul unor reactivilor clasici, au impulsionat preocupările pentru obținerea unor coagulanți ieftini, eficace și ușor accesibili.

Sunt bine cunoscute în acest sens, studiile efectuate de colectivul de cercetare din Timisoara, condus de Prof. dr. ing. V. Coheci, care au permis elaborarea unor tehnologii de preparare a coagulanților anorganici complecși, din diferite reziduuri industriale, și cunoscuți sub numele de FERAL, FERIL, FERALTJ, etc. [167, 168, 169]. Ei conțin mai multe elemente active ale procesului de coagulare și totodată silice activă, au o sferă largă de aplicare, eficiență sporită și costuri scăzute [99, 170].

5.1. Elaborarea și caracterizarea unor noi coagulanți anorganici complecși și aplicarea lor în epurarea recuperativă a unor ioni metalici neferosi.

Sectorul minier și metalurgic, generează deseuri cu conținut ridicat în elemente active ale procesului de coagulare, care pot constitui materii prime pentru obținerea a coagulanților [171].

În lucrarea de față sunt prezentate condițiile optime de preparare a coagulantilor anorganici complecși din steril de flotatie, nămoluri ale stațiilor de epurare a apelor de mină, stabilindu-se pH-ul optim de hidroliză pentru acești coagulanți cât și pentru un coagulant anorganic complex, obținut din apele reziduale ale instalației de pământ decolorant [172 - 174].

Materia primă, utilizată la prepararea coagulantului denumit de noi FERALSİ - FLOT, este constituită din steril de flotatie cu următoarea compoziție: 3,25 % Fe; 4,48 % Al; 34,8 % SiO₂; 0,72 % Ca; 0,0012 % Mg, etc., iar pentru prepararea coagulantului FERALSİ - MIN, s-a utilizat nămol cu: 18,32 % Fe; 5,74 % Al; 4,86 % SiO₂; 21,4 % Ca; 0,046 % Mg, etc.

Pentru extracția elementelor active ale coagulării, drept reactiv de solubilizare, s-a utilizat acid sulfuric, stabilindu-se concentrația optimă, raportul optim de solubilizare, temperatura și timpul optim de solubilizare.

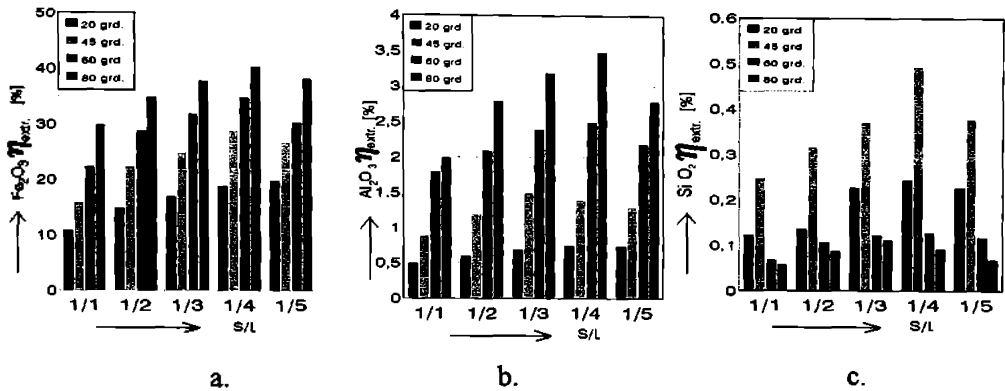


Fig. 5. 1. Stabilirea raportului optim de solubilizare.

a. - Fe₂O₃; b. - Al₂O₃; c. - SiO₂.

Raportul optim de solubilizare la prepararea coagulantului FERALSİ - FLOT, rezultat din datele experimentale din fig. 5.1., este de 1/4, la o temperatură optimă de 60°C.

Concentrația optimă a reactivului de solubilizare și timpul optim de extracție, conform datelor experimentale din fig. 5.2., sunt de 50 % H₂SO₄, respectiv de 240 min.

Pentru coagulantul FERALSİ - MIN, din datele experimentale centralizate în fig. 5.3. și 5.4., rezultă următoarele condiții optime: raport S/L de 1/4, pentru temperatura de 45°C, concentrația a reactivului de solubilizare de 30 %,

respectiv un timp de extractie de 90 min.

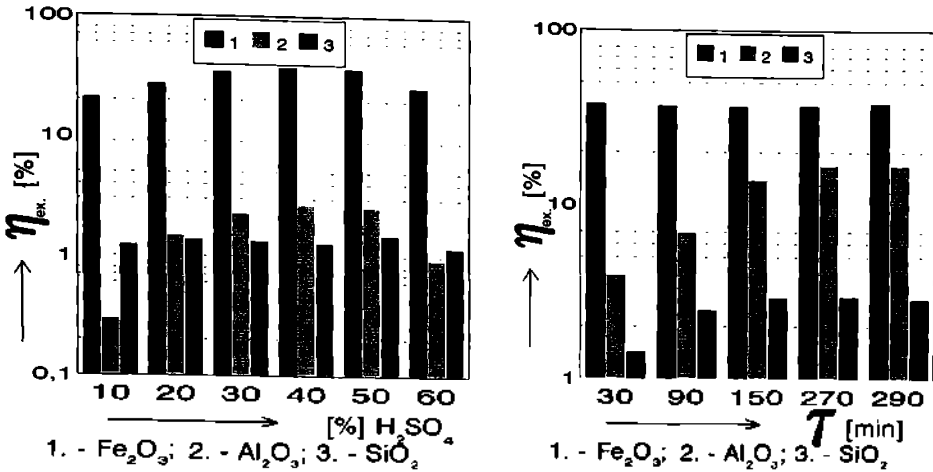


Fig. 5.2. Stabilirea concentratiei optime a reactivului de solubilizare si a timpului optim de extractie.

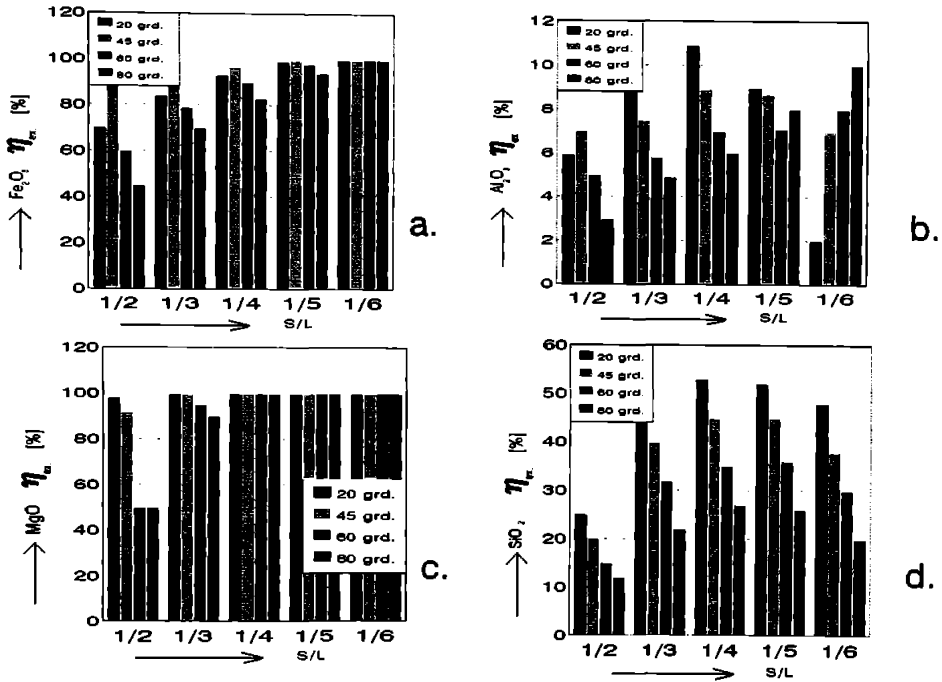


Fig. 5.3. Stabilirea raportului optim de solubilizare
a. - Fe_2O_3 ; b. - Al_2O_3 ; c. - SiO_2 ; d. - MgO .

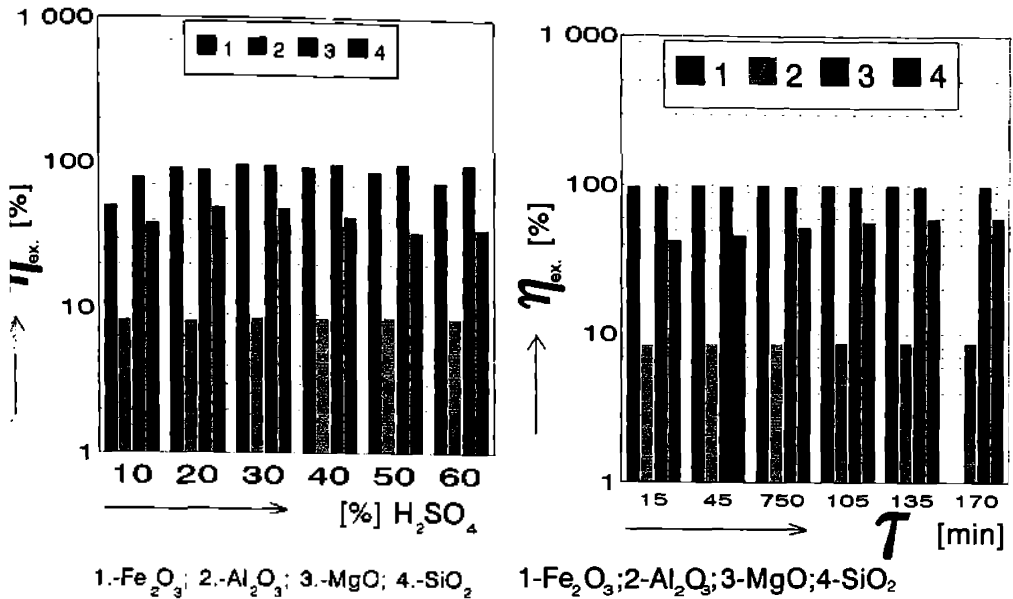


Fig. 5. 4. Stabilirea concentratiei optime a reactivului de solubilizare si timpul optim de extractie.

Coagulantii complexi, obtinuti la parametrii optimi au următoarele conținuturi:

- FERALSI - FLOT: 3,10 g Fe / dm³; 1,77 g Al / dm³; 0,59 g Ca / dm³; 0,42 g Mg / dm³ sub formă de sulfati si 3,24 g SiO₂ / dm³.
- FERALSI - MIN: 48,21 g Fe / dm³; 1,32 g Al / dm³; 3,15 · 10⁻³ g Mg / dm³ si 6,38 g SiO₂ / dm³.
- FERALSI - FIN: 3,32 g Fe / dm³; 1,33 g Al / dm³; 0,59 g Ca / dm³; 0,1 g Mg / dm³; sub formă de sulfati si 0,37 g SiO₂ / dm³.

Determinarea pH-ului optim de hidroliză al coagulantilor s-a realizat folosind metoda Packham, utilizându-se o instalatie originală [167] si reprezentându-se pentru diferite valori ale pH-ului, turbiditatea în unități convenționale, în functie de timp. Valoarea turbidității după un minut s-a folosit ca măsură a gradului de hidroliză, reprezentându-se în fig. 5.5.

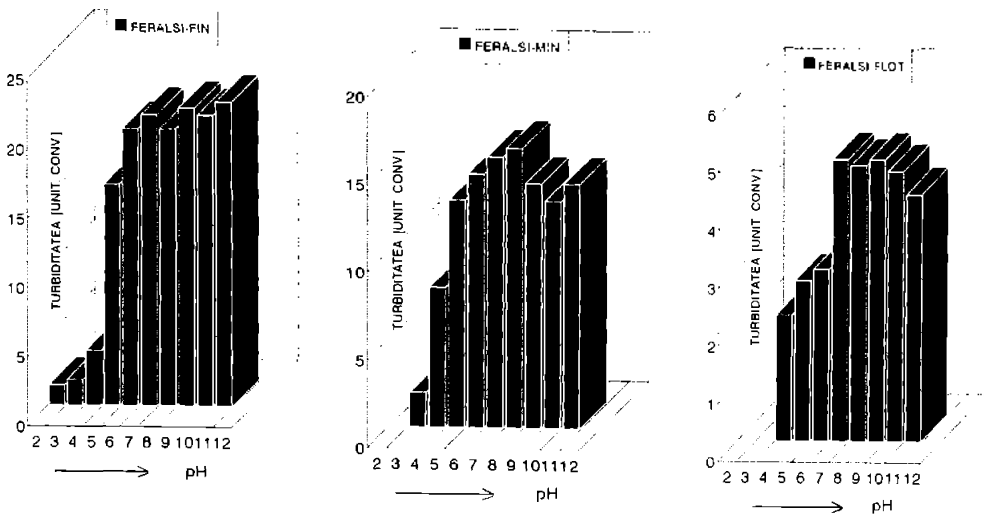


Fig. 5. 5. pH - ul optim de hidroliză.

Valorile pH - ului optim de hidroliză pentru coagulanții anorganici studiați sunt:

7,5 - 8,5 pentru FERALSİ - FLOT;

6,5 - 7,5 pentru FERALSİ - MIN;

6,3 - 7,5 pentru FERALSİ - FIN;

pH - ul de coagulare variază în limite largi între 3 și 12 pentru toți coagulanții studiați, iar pH - ul optim de coagulare în domeniul 5,5 - 10,5, de preferință 9.

Numeroase aplicații ale acestor coagulanți, în special în domeniul epurării apelor reziduale din metalurgia neferoasă vor fi prezentate în capitolele următoare.

Spre exemplificare, pentru a evidenția eficiența lor, se prezintă rezultatele obținute la tratarea unei ape de suprafață.

La tratarea unei ape de suprafață cu o turbiditate inițială de 175°SiO_2 , s - a obținut reducerea turbidității sub 10°SiO_2 cu o doză de sulfat de aluminiu de $0,1$ echivalenți gram / dm^3 , respectiv $0,043$ echivalenți gram / dm^3 FERALSİ-FIN, ceea ce reprezintă 43 % din doza de sulfat de aluminiu.

Prin tratarea unei ape de suprafață cu turbiditatea inițială de 115°SiO_2 , doza necesară de sulfat de aluminiu a fost de $0,04$ echivalenți gram, cea de FERALSİ-MIN de numai $0,025$ echivalenți gram, adică 62,5 % din doza de sulfat de aluminiu, iar doza de FERALSİ-FLOT de $0,189$ echivalenți gram,

adică 47,36 %.

Concluzii.

Din cercetările întreprinse rezultă posibilitatea obținerii unor coagulanți anorganici complecși din deseurile industriale menționate, prezentând o serie de avantaje, dintre care menționăm:

- efect superior de coagulare datorită prezentei mai multor ioni activi ai procesului de coagulare, precum și a silicei active, și care se manifestă prin doză mai redusă comparativ cu coagulanții tradiționali și viteză de sedimentare mai mare;
- domeniul pH-ului de coagulare mult mai larg și specific pentru apele din metalurgia neferoasă;
- cost scăzut și posibilități de valorificare a unor deseuri, care pun probleme de stocare sau deversare;
- proces simplu de fabricare; pentru ușurarea și ieftinirea transportului, coagulanții pot fi uscați prin evaporarea apei conținute;

5.2. Obținerea și caracterizarea polisulfurii de calciu obținută din concentrate sulfuroase indigene.

Precipitarea metalelor grele ca sulfuri s-a dovedit deosebit de eficientă, atât datorită produsului lor de solubilizare foarte mic, dar și faptului că în comparație cu hidroxizii, sulfurile sunt insensibile la prezența majorității agenților chelatizanti, constituind premise pentru realizarea unei eficiențe mari a eliminării lor din soluții apoase.

În România, sulful elementar este un produs deficitar și scump, astfel că folosirea sulfurilor respectiv a polisulfurii de calciu pentru epurarea apelor reziduale s-a dovedit greu acceptabilă din punct de vedere economic.

O metodă originală de preparare a polisulfurii de calciu, propusă și brevetată de noi [175] realizează valorificarea sulfurului din concentrate sulfuroase cu 50 - 60 % S, obținându-se o polisulfură de calciu tehnică, foarte avantajoasă, atât din punct de vedere economic cât și tehnic. Ea poate fi utilizată drept reactiv de epurare a apelor reziduale cu conținut de metale neferoase, dar și în alte scopuri, de exemplu drept fungicid în pomicultură. Se știe că polisulfura

de calciu rezultă prin fierberea laptelui de var cu sulf, când are loc reacția simplificată:



în care x ia valorile: 2 - 7.

Soluțiile conțin în afară de polisulfură de calciu și tiosulfat de calciu și sunt colorate de la galben până la roșu portocaliu, cu atât mai intens cu cât conținutul de sulf este mai mare [176].

Se cunoaște de asemenea posibilitatea preparării polisulfurii de calciu la concentrații de 1 până la 45 %, din 0,2 până la 9 părți calciu și 0,8 până la 36 părți sulf [177]. Aceste procedee prezintă dezavantajele prin faptul că necesită folosirea sulfurii elementare, în procesul de sinteză.

Procedeul de sinteză, original propus de autori, elimină consumul de sulf elementar și folosește drept agent sulfurant, un concentrat sulfuros cu conținut de 50 - 60 % S, care se introduce în amestecul de reacție în proporție de 30 g/l lapte de var. Conform schemei din fig. 5.6. se obține o soluție concentrată

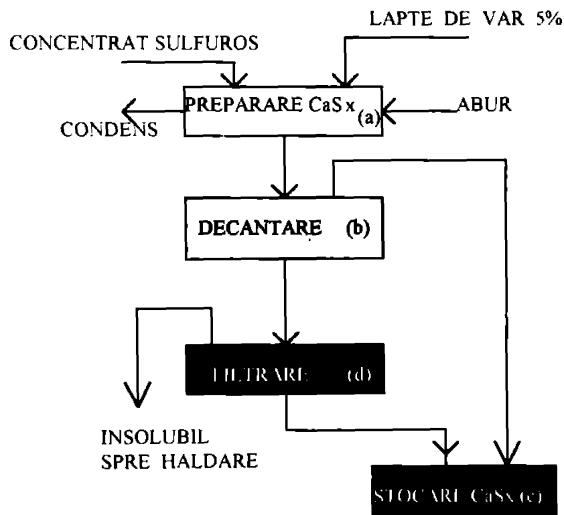


Fig. 5.6. Schema fluxului tehnologic de obtinere a $Ca S_x$.

cu un conținut de $18,4 \text{ g S/dm}^3$ și $6,96 \text{ g Ca/dm}^3$.

Procesul tehnologic. Într-un reactor de oțel, prevăzut cu agitator tip ancoră și cu manta de încălzire cu abur (a) se introduc 90 kg concentrat sulfuros cu 50 - 60 % S, 3.000 kg lapte de var 5%, iar amestecul se fierbe 15

min. la temperatura de 90 - 100 °C. Produsele de reactie se decantează în vasul de stocare - decantare (b), sifonându - se 2/3 din polisulfura de calciu limpede obținută, care se stochează într - un rezervor de stocare (c).

Restul de 1/3 din continut se filtrează printr - un filtru plan cu vid (d), separându - se insolubilul și se obțin în total 2.460 dm³ soluție de polisulfură de calciu, cu un continut de 18,4 g S /dm³ ; 6,96 g Ca /dm³ la un pH = 12 și având o culoare galben aurie. Insolubilul, constând în sterilul concentratului sulfuros și al laptelui de var, se dirijează spre haldă.

Concluzii: Prepararea polisulfurii de calciu din concentrate sulfuroase prezintă următoarele avantaje:

- diminuează costurile materiei prime și implicit a produsului finit;
- procedeul permite valorificarea sulfurii din concentrate sulfuroase cu continut de 50 - 60 % S;
- în condiții optime de lucru, se obține o soluție concentrată de polisulfură de calciu, cu un continut de 18,4 g S /dm³ ; 6,96 g Ca /dm³ , care se poate folosi cu succes la precipitarea metalelor grele din apele reziduale și în alte scopuri.

Cap. VI. EPURAREA RECUPERATIVA SI AVANSATA A APELOR REZIDUALE DIN METALURGIA NEFEROASA.

Stabilirea fluxurilor optime de epurare recuperativă a apelor reziduale de pe platformele metalurgiei neferoase.

Unul dintre dezideratele stringente ale protecției calității mediului ambiant și în același timp al valorificării surselor de elemente utile este găsirea soluției optime pentru satisfacerea concomitentă a celor două deziderate.

Actualmente prin tehnologiile de epurare a apelor uzate generate pe platformele metalurgice de la noi, nu se realizează nici epurarea avansată și nici recuperarea satisfăcătoare a metalelor utile continute de acestea [65, 66, 99].

Din studiul bilanțului privind debitele și continuturile apelor uzate, rezultate în procesele metalurgiei neferoase, reiese existența a două categorii de ape, care obișnuit nu sunt dirijate la o prelucrare separată. Prima categorie reprezintă cca. 20 % din debitul total de ape reziduale și conține cca. 95 % din metalele utile antrenate, pe când cealaltă categorie, reprezentând restul de debit conține aproximativ 5% din totalul de metale utile antrenate [64, 66].

În scopul recuperării metalelor utile, continute în aceste ape, propunem prelucrarea separată a celor două categorii de ape conform schemei din fig. 6.1. [65].

Având în vedere repartitia ionilor metalici, pentru recuperarea lor se impune epurarea apelor uzate concentrate.

Apele reziduale din metalurgia neferoasă se caracterizează printr-un conținut ridicat de cupru, zinc, cadmiu ca elemente utile funcție de tehnologia de bază care le generează, precum și printr-o aciditate ridicată (de obicei acid sulfuric) și un conținut ridicat de arsen [65, 66].

Datorită acestor particularități utilizarea unor metode recuperative descrise în literatura de specialitate, devin greu utilizabile.

Astfel, procedeele electrochimice, prin extracție, de schimb ionic, cementare și de difuzie nu pot rezolva epurarea recuperativă.

Procedeele prin evaporare și adsorbție devin deasemenea greu utilizabile datorită consumului mare de energie calorică și de materiale adsorbante.

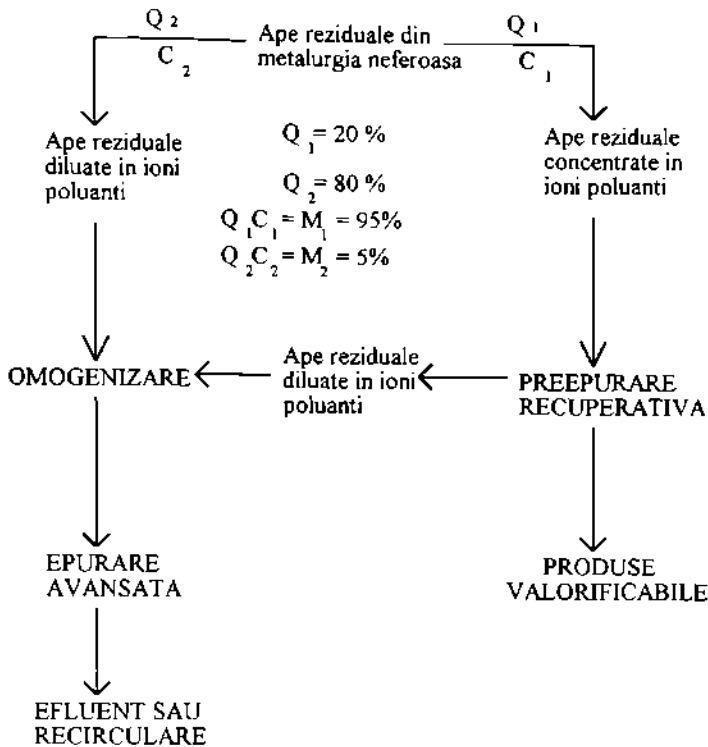


Fig. 6. 1. Schema propusă pentru prelucrarea apelor reziduale din metalurgia neferoasa.

Metodele de epurare prin precipitare reprezintă procedee recuperative, care pot fi utilizate în cazul apelor din metalurgia neferoasă.

Precipitarea cationilor din aceste ape reziduale se poate realiza ca: hidroxizi, carbonati, sulfati, etc. Alegerea agentului de precipitare fiind determinată de o serie de conditii cum ar fi aciditatea apei uzate, natura cationului poluant si natura precipitantului.

Combinatiile formate în acest fel sunt greu solubile si se pot separa prin sedimentare sau filtrare.

Precipitarea cationilor având loc în diferite domenii de pH, este posibilă separarea acestora în mai multe trepte. Această precipitare este impusă de necesitatea obtinerii unor precipitate cu continut ridicat de metale, care să poată fi reutilizate în tehnologiile metalurgice.

Valorile optime ale pH -ului de precipitare a câtorva metale neferoase, mai frecvent întâlnite în apele reziduale din metalurgia neferoasă sunt redată în

tabelul nr. 6. 1. [73,178, 179,]

Având în vedere aceste valori, se recomandă ca pH - ul de precipitare final să corespundă cu pH - ul optim de precipitare al elementului predominant din apa reziduală respectivă.

Tinând cont de aciditatea liberă și de continutul de arsen din apele reziduale din metalurgia neferoasă, este necesară eliminarea prealabilă a acidității libere și a arsenului [66].

Pentru îndepărtarea eficientă a arsenului prin precipitare cu var, acesta trebuie adus la forma pentavalentă, care are în aceste combinații, produse de solubilitate de cca. 10 ori mai mici decât compusul similar al arsenului trivalent [180].

După separarea sulfatului de calciu, care de altfel înglobează și majoritatea arsenului conținut, apele pot trece la etapele următoare de precipitare.

Având în vedere că hidroxizii metalelor grele sunt de regulă precipitate gelatinoase, greu separabile și voluminoase, considerăm oportună precipitarea lor sub formă de carbonați sau sulfuri.

Precipitarea sub formă de carbonați sau sulfuri asigură o bună separare, realizând totodată și recuperarea sulfului prin recircularea precipitatelor în procesele pirometalurgice.

După separarea precipitatelor, din procesul recuperativ rezultă ape necorespunzătoare pentru o deversare directă în emisar, necesitând ca și apele diluate o epurare avansată.

Conform produselor de solubilitate ale compusilor precipitați, acestea ar trebui să asigure încadrarea în limitele legale de deversare a apelor reziduale, totuși conținutul lor final, depășește cu mult aceste valori, datorită faptului că o parte a precipitatelor formate rămân în apă sub formă coloidală.

Încadrarea în normele legale este condiționată de destabilizarea sistemului coloidal, ceea ce se poate realiza cu ajutorul coagulantilor anorganici clasici și mai ales cu cei complecși, deoarece aceștia din urmă conțin mai multe elemente active ale procesului de coagulare [99, 172, 173, 174].

Cele prezentate mai sus în legătură cu recuperarea unor ioni metalici din apele reziduale concentrate din metalurgia neferoasă, reprezintă unele considerații pentru rezolvarea epurării recuperative a apelor din metalurgia cuprului, plumbului și zincului.

Tabelul nr. 6. 1.

METALUL	pH
Mn ²⁺	9,5 - 10
Cu ²⁺	10
Zn ²⁺	8,4 - 9,5
Cd ²⁺	10
Pb ²⁺	6,3
Ni ²⁺	9,5 - 11
Sn ²⁺	4,2

Epurarea avansată a apelor reziduale, alături de preepurarea recuperativă, trebuie să constituie o tehnologie unitară de tratare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă.

Concluzii:

- Din studiul bilantului privind debitele și concentrațiile apelor reziduale din procesele metalurgice neferoase, rezultă necesitatea separării lor în ape reziduale concentrate și ape reziduale diluate;

- Apele reziduale concentrate în ioni metalici se supun tratamentului recuperativ, prin precipitare;

- Apele reziduale diluate, se supun în final epurării avansate pentru a reduce concentrația elementelor poluante la limita admisă pentru deversare.

Cap. VII. PROCEDEE DE PREEPURARE RECUPERATIVA A APELOR REZIDUALE CONCENTRATE DIN METALUR- GIA NEFEROASA.

7. 1. Procedee recuperative de epurare a apelor reziduale cu continut de cupru.

7. 1. 1. Preepurarea recuperativă a cuprului din apele reziduale cu ajutorul apelor reziduale conținând xantogenati.

Necesitățile din ce în ce mai mari de metale neferoase și rare, materiile prime din ce în ce mai complexe impun o valorificare superioară, prin perfecționarea continuă a tehnologiilor de obținere și a recuperării cât mai economice a acestor elemente din orice sursă.

Pe o platformă a metalurgiei cuprului, două categorii importante de ape reziduale concentrate, una în ioni de cupru, cealaltă în xantogenati, sunt dirijate separat spre epurare, fără recuperarea elementelor utile conținute. Astfel, apele concentrate în cupru sunt trimise, alături de cele diluate spre a fi în final neutralizate cu var, obținându-se ape epurate respectiv nămoluri nevalorificate, datorită concentrației finale scăzute de cupru la care se ajunge, prin formarea alături de hidroxidul de cupru și a celui de fier, a sulfatului de calciu.

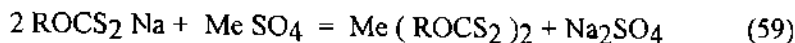
În procesul de fabricare a xantogenatilor, rezultă cantități mari de ape reziduale cu un conținut de 20 - 150 g xantogenati / dm³ și 5 - 10 g hidroxid de sodiu / dm³, care actualmente sunt epurate distructiv, utilizându-se reactivi de epurare cu regim special de manipulare și având un pronunțat caracter corosiv (clorul gazos) [181, 182].

Pe de altă parte pierderile de xantogenati sunt foarte mari, ducând la diminuarea producției.

În procesul pirometalurgic de valorificare a concentratelor cuproase, rezultă gaze sulfuroase, care implică în scopul valorificării o purificare uscată și umedă, ultima realizându-se în două trepte de spălare în contracurent a gazelor sulfuroase cu apa, respectiv o purificare în filtre electrice umede. Aceasta este sursa celor două categorii de ape reziduale: diluate și concentrate [184].

Înlocuirea tehnologiei de epurare de mai sus cu o variantă care să permită valorificarea unor elemente valoroase Cu, S, a constituit obiectul unor studii îndelungate ale autorului [181, 182, 183].

Bazându - ne pe proprietățile sărurilor acidului xantogenic de a reactiona cu cationii metalelor grele, formând precipitate greu solubile, conform reacției:



s - a studiat posibilitatea precipitării xantogenatilor din aceste ape reziduale cu ioni ai metalelor grele, utilizându - se în acest scop ape reziduale din metalurgia neferoasă, care contin ioni ai metalelor grele. Rezultă astfel pentru primele o epurare avansată, iar pentru a doua categorie de ape reziduale o epurare recuperativă [181]. Prin acest procedeu nou elaborat de noi, în principiu apa reziduală cu continut de etil- sau butilxantogenat de sodiu, se tratează cu apa reziduală cu continut de ioni de cupru în cantități corespunzătoare asigurării unui raport stoichiometric între xantogenati si ionii de cupru, precipitatul se filtrează, iar apele epurate continând încă sulfat de sodiu, se răcesc la 0° C pentru cristalizarea sulfatului de sodiu, apoi după separarea acestuia prin centrifugare, se aduce pH - ul apei la valoarea 7 prin tratare cu lapte de var. Din precipitatul de xantogenati se poate recupera cuprul fie cu acid sulfuric sau pe cale termică se poate transforma în oxid cupros.

Alături de precipitarea ionilor metalici neferosi ca săruri ale acizilor xantogenici, continutul ridicat de hidroxid de sodiu contribuie la reducerea acidității apelor reziduale iar aciditatea la definitivarea procesului de epurare avansată a xantogenatilor [184].

Se prezintă în continuare spre exemplificare, rezultatele obtinute.

În cadrul cercetărilor s - a utilizat o apă reziduală având un continut de 45 g xantogenat de sodiu /dm³ si un pH de 12, respectiv o apă reziduală din metalurgia neferoasă cu 11,65 g Cu / dm³ ; 3,74 g Zn / dm³ ; 0,33 g Cd / dm³ ; 0,49 g Bi / dm³ ; 1,56 · 10⁻² g Pb / dm³ ; 10,57 g As / dm³ ; 99,36 g H₂SO₄ / dm³ si un pH de 0,8.

Amestecându - se sub agitare apele reziduale cu xantogenati si apele reziduale din metalurgia neferoasă la rapoartele 1 / 0,75 până la 1 / 6, s - au obtinut rezultatele prezentate în figura 7. 1.

Desi la raportul 1 / 0,75 se obtine o epurare avansată a apelor reziduale cu xantogenati pentru realizarea unei preepurări cât mai avansate a apelor reziduale din metalurgie se recomandă raportul 1 / 6.

Continuturile finale a apei reziduale preparate sunt: $0,15 \text{ g Cu / dm}^3$; $0,58 \text{ g Zn / dm}^3$; $0,05 \text{ g Cd / dm}^3$; $0,02 \text{ g Bi / dm}^3$; $0,62 \cdot 10^{-2} \text{ g Pb / dm}^3$; $1,67 \text{ g As / dm}^3$; $13,23 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$ si un pH de 1,2.

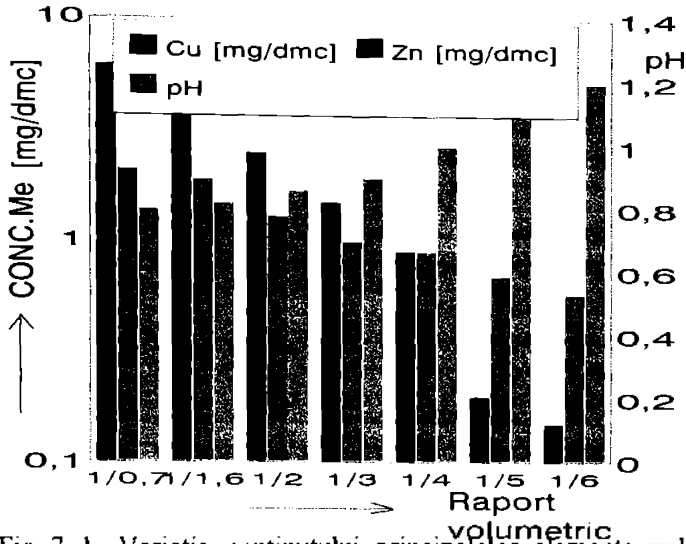


Fig. 7. 1. Variatia continutului principalelor elemente poluante în effluentul final si pH - ul.



Fig. 7. 2. Xantogenat de cupru.
(mărire de 16800 ori)

Nămolul rezultat prin precipitarea care a avut loc la raportul optim 1/6 are următoarea compozitie: 28,9 % Cu; 0,31 % Zn; 31,25 % S; 0,86 % Bi; $5,15 \cdot 10^{-2}$ % Cd; $1,65 \cdot 10^{-2}$ % Pb; 0,5 % Fe; 0,39 % As, respectiv o umiditate de 30 %.

Studii de microscopie electronică efectuate asupra precipitatelor de xantogenati de cupru, cu un aparat tip TESLA BS - 613, la o mărire de 16800 ori fig. 7.2. si de 50200 ori fig. 7.3., reliefează acumularea pe cristalele de sulfat de sodiu a unui precipitat amorf care înglobează ionii metalici neferosi.

Precipitatele rezultate pot fi separate relativ usor prin filtrare, iar prin continuturile ridicate în metale utile, cu precădere cuprul si sulful, produsul de

precipitare poate fi valorificat în pirometalurgia cuprului alături de concentratele cuproase, recuperându - se astfel cuprul, iar sulful este valorificat ca dioxid de sulf.



Fig. 7. 3. Xantogenat de cupru
(mărire de 50200 ori)

Concluzii:

Procedeul de epurare recuperativă propus de noi, prezintă următoarele avantaje:

- realizează o epurare avansată și economocă a apelor reziduale cu xantogenati fără cheltuieli suplimentare de reactivi pentru epurare, utilizând în acest scop amestecarea acestora cu o altă apă reziduală;
- recuperează cuprul și sulfului din apele reziduale din metalurgia neferoasă, respectiv din apele reziduale cu xantogenati;
- evită impurificarea atmosferei industriale cu produse toxice de reacție, cum este cazul procedeelor clasice de epurare;
- înlătură unii reactivi de epurare cu regim special de manipulare și având un pronunțat caracter coroziv (clorul gazos);
- instalații simple de tratare, necesitând cheltuieli minime de investiții;
- cantități mult mai reduse de agenți de neutralizare a apelor epurate.

7. 1. 2. Procedeul de recuperare a cuprului cu polisulfură de calciu.

Metalurgia neferoasă în general este axată pe prelucrarea concentratelor selective și colective de metale neferoase și a unor produse secundare provenite din alte sectoare cum sunt: prafuri volatile, cenuri, cementuri, nămoluri din industria acidului sulfuric, etc.

Prezența elementelor utile în materiile prime sub formă de sulfuri a făcut ca extracția pirometalurgică să fie predominantă, fazele hidro - sau hidroelectro - metalurgice să intervină separat sau în fluxul pirometalurgic în proporție redusă.

Metalurgia neferoasă, prin tehnologiile practicate generează însemnate cantități de ape reziduale cu un potențial ridicat de poluare a mediului acvatic. Im-

puritățile specifice acestor ape sunt: aciditatea ridicată, conținutul variabil de ioni poluanți (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{n+} , Ni^{2+} , SO_4^{2-} , CN^- , etc.) și indicatori de mineralizare, conținut ridicat de suspensii, provenite din nămolul rezultat la purificarea umedă a gazelor de la instalația de acid sulfuric, furnal I.S.P., etc.

Din studii de bilant, privind debitele și conținuturile de agenți poluanți din apele reziduale rezultate în procesele metalurgice neferoase, a rezultat existența a două categorii de ape care însă nu sânt dirijate la prelucrare separată.

Prelucrarea actuală a acestor ape se realizează unificat pe platformele metalurgice, fără a se realiza o epurare avansată și o recuperare satisfăcătoare a metalelor utile conținute.

Pentru eliminarea acestor inconveniente s-a propus prelucrarea separată a celor două categorii de ape (vezi cap. 6. 2.).

Pentru asigurarea limitelor admise deversării și pentru recuperarea metalelor utile se impune stabilirea unor noi tehnologii de epurare, constând într-o preepurare recuperativă a apelor concentrate și o epurare finală avansată a apelor preepurate și a celor diluate.

Conform situației existente în metalurgia neferoasă, este normal ca elementele utile poluante din apele reziduale să fie separate și valorificate sub formă de sulfuri. Pe de altă parte datorită produsului de solubilitate mic al sulfurilor metalice, se realizează o preepurare avansată a apelor reziduale, fără a necesita epurări ulterioare costisitoare [65].

Drept agent unic de precipitare, s-a ales polisulfura de calciu produs eficient, ușor de preparat, având un pret de cost scăzut.

Principiul procedurii.

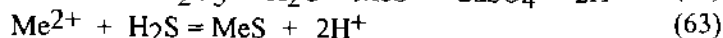
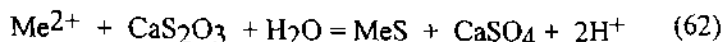
Prepararea polisulfurii de calciu la concentrații de 1 - 45 % Ca S_x , este cunoscută din literatură [92].

Acest reactiv s-a utilizat în scopul precipitării selective a cuprului și zincului din apele reziduale concentrate, rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase din metalurgia cuprului și zincului.

Literatura de specialitate [93, 185, 186] descrie următoarele reacții ce au loc la epurarea avansată a unor ape reziduale diluate cu conținut de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} prin utilizarea drept unic agent de epurare Ca S_x :

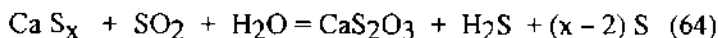


respectiv în etapa a doua de precipitare a metalelor poluante:

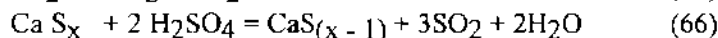


Întrucât aceste reacții necesită aportul unei barbotări de aer (O_2) respectiv dioxid de carbon, apar cheltuieli suplimentare de energie.

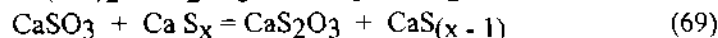
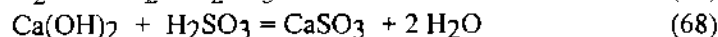
Din cercetările noastre a rezultat că dioxidul de sulf prezent în apele reziduale studiate, poate înlocui O_2 respectiv dioxidul de carbon necesar reacțiilor (60) și (61). Deși apele sânt acide nu apar degajări de H_2S la adăugarea Ca S_x , având loc următoarele reacții:



respectiv reacțiile (62) și (63), iar ca reacții secundare:



În prezența SO_2 și a Ca(OH)_2 din CaS_x , mai pot avea loc reacțiile:



Aceste reacții, au o pondere minoră deoarece pH-ul final nu variază mult, rămânând sub valoarea de 1 - 1,5, pH la care nu au loc formări de hidroxizi insolubili ai metalelor poluante prezente.

Modul de lucru. Apele reziduale supuse procesului de epurare, provin de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase din metalurgia neferoasă având compoziția: 13,74 g Cu / dm³; 4,22 g Zn / dm³; 5,15 g Fe / dm³; 0,2 g Sb / dm³;

0,005 g Pb / dm³; 104,58 g H₂SO₄ / dm³, la un pH de 0,13 și miros caracteristic de dioxid de sulf.

Epurarea recuperativă cu CaS_x se realizează în două etape:

- separarea cuprului prin precipitare cu CaS_x soluție 10 %;
- separarea zincului din apele decuprate și neutralizate cu Ca(OH)₂, prin precipitare cu CaS_x soluție 10 %.

Probele de apă tratate cu agentul de precipitare s-au supus agitării cu un agitator cu palete tip LR - 40.

Măsurătorile de pH s-au realizat cu un pH-metru OP - 208, iar determinările de concentrație prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu un aparat de tip Jarell ASH 850 AA.

Doza optimă de precipitare a cuprului.

Cantitatea optimă de CaS_x 10 %, s-a stabilit prin încercări. Rezultatele obținute sunt redată în fig. 7.4.

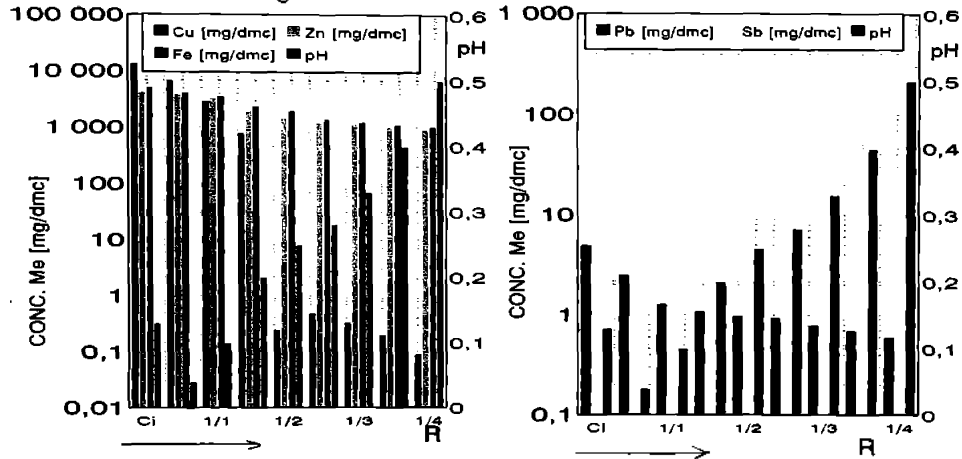


Fig. 7.4. Stabilirea dozei optime de CaS_x.

Analiza rezultatelor obținute indică un raport optim R = apă reziduală / CaS_x de 1 / 2,5.

Apa reziduală preepurată are următoarele conținuturi remanente: 0,5 mg Cu / dm³; 1230 mg Zn / dm³; 1430 mg Fe / dm³; 43 mg Sb / dm³; 0,94 mg Pb / dm³; 2570 mg H₂SO₄ / dm³ și un pH de 0,28.

Precipitatul format are următoarea compoziție: 10,5 % Cu; 0,46 % Zn; 0,26 % Fe; 0,46 % Sb; 12,2 % Ca; 38,96 % S; 6,67 · 10⁻³ Pb.

Doza optimă a agentului de neutralizare.

Apa reziduală parțial decuprată, cu un $\text{pH} < 1$, conține peste 99,5 % din zincul initial. Pentru precipitarea acestuia cu CaS_x , este necesar un $\text{pH} \geq 4$. Ca agent de neutralizare s-a utilizat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2M. În acest sens s-a realizat o titrare pH - metrică cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, doza optimă pentru un pH de 4,5 fiind de 11,0 g CaO / dm^3 , obținându-se o apă reziduală având compoziția: Cu - lipsă; 13 mg Sb / dm^3 ; 1220 mg Zn / dm^3 ; 0,92 mg Pb / dm^3 ; 843 mg / dm^3 ; 120 mg $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$ respectiv un precipitat de sulfat de calciu cu 0,001 % Cu; 0,001 % Zn; 0,2 % Fe; 0,01 % Sb; 0,01 % Pb; 4,02 % Ca.

Doza optimă de precipitare a zincului.

Pentru stabilirea dozei optime a agentului de precipitare s-au folosit raporturi $R = \text{apă preepurată și preneutralizată} / \text{CaS}_x$ cuprinse între 1/0,05 și 1/0,4. Din rezultatele reprezentate în fig. 7.5., reiese drept optim raportul

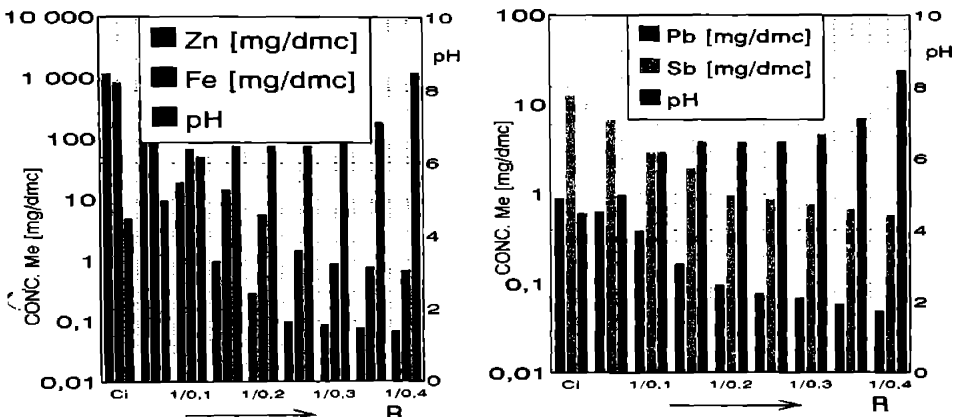


Fig. 7.5. Stabilirea dozei optime de CaS_x în faza de dezincare.

$R = 1 / 0,25$, obținându-se o apă finală epurată având: 0,1 mg Zn / dm^3 ; 1 mg Fe / dm^3 ; 0,08 mg Sb / dm^3 ; 0,07 mg Pb / dm^3 și un pH de 6,6. Precipitatul obținut prin continuturile mari de zinc permite valorificarea acestuia prin tehnologiile existente (7 % Zn; 12,6 % Ca; 27,4 % S) sau poate fi dirijat datorită formei de precipitare, ca sulfură, la o tehnologie de îmbogățire prin metoda flotatională.

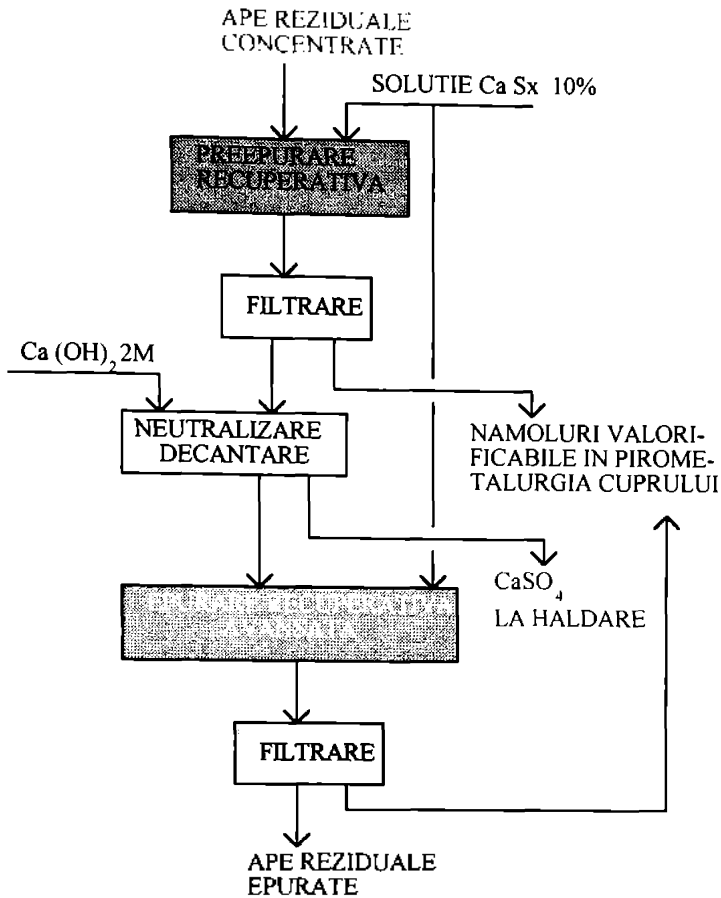


Fig. 7. 6. Fluxul optim de epurare recuperativă a apelor reziduale concentrate de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase

Concluzii [62].

Prin studiul de preepurare recuperativă cu CaS_x rezultă următoarele concluzii:

- epurarea recuperativă avansată a apelor reziduale din metalurgia neferoasă impune o prelucrare separată a apelor concentrate prin tehnologii de preepurare recuperativă, iar a apelor diluate împreună cu apele concentrate preepurate prin tehnologii de epurare avansată;

- epurarea recuperativă avansată a apelor concentrate studiate, se poate realiza printr-o tehnologie conform fluxului tehnologic prezentat în fig. 7.6.;
- eliminarea cuprului din apele reziduale cu CaS_x se realizează până la o limită de $0,5 \text{ mg} / \text{dm}^3$, la un raport optim $R = 1 / 2,5$;
- apele decuprate la un $\text{pH}=1$, sunt neutralizate cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ până la un pH de 4,5 având un conținut de $11,0 \text{ CaO} / \text{dm}^3$;
- eliminarea zincului sub formă de sulfură se realizează la un raport optim $R = 1 / 0,25$;
- precipitatele obținute atât cele cuproase cât și cele zincoase, pot fi dirijate spre valorificare prin tehnologii cunoscute;
- apele finale epurate, se încadrează în normele legale de deversare în emisar.

7.1.3. Cercetări privind valorificarea elementelor utile din soluții de electrolit epuizat și din apele de spălare de la electroliza cuprului.

Rafinarea electrolică a cuprului este unul din procedeele electrochimice cele mai vechi, folosite pe scară industrială, în prezent fiind aplicat la circa 90 % din producția mondială de cupru [187, 189].

Extinderea procedurii la acest nivel a fost determinată de doi factori: necesitatea unei purități ridicate a metalului pentru unele sectoare ale industriei, în special industria electronică și pe de altă parte posibilitatea extragerii unor elemente valoroase cum sânt: aurul, argintul, platina, seleniul și telurul.

Procedeele de rafinare electrolică constă în dizolvarea anodică a cuprului rafinat termic, electrolitul fiind o soluție care conține sulfat de cupru și acid sulfuric ca și componente majore.

Impuritățile din anozii de cupru trec în soluție sau se depun pe fundul celulei sub formă de nămol.

Aceste impurități pot fi grupate astfel [187 - 191]:

- a. elemente mult mai electronegative decât Cu , ce nu se pot depune la catod: Zn , Fe , Ni , etc. Concentrația lor în electrolit nu trebuie să depășească $5 \text{ g Fe} / \text{dm}^3$, $20 \text{ g Ni} / \text{dm}^3$ și $25 \text{ g Zn} / \text{dm}^3$, deoarece provoacă o scădere a solubilității sulfatului de cupru, care dacă apare sub formă de cristale, poate ajunge în compartimentul catodic sau poate produce pasivarea parțială a anozilor.
- b. elemente puțin mai electronegative decât cuprul, cum sunt: Bi , As , Sb ,

etc., care trec în soluție iar în anumite condiții ajung în nămol sub formă de hidroxizi (Sb, Bi, etc.) sau se pot descărca la catod. Aceste elemente impun purificarea electrolitului astfel ca nivelul acestora în soluție să nu depășească $1,2 \text{ g Sb / dm}^3$, $2,5 \text{ g Bi / dm}^3$ și 12 g As / dm^3 [187, 188, 191].

Nămolul plutitor conține compuși ai acestor elemente și poate fi antrenat mecanic în depozitul catodic.

c. elemente care ajung în nămolul anodic sub formă de metale sau compuși, care se depun cum sunt: aurul, argintul, seleniul, telurul, staniu și plumbul [191].

În timpul electrolizei, electrolitul se îmbogățește în ioni de cupru și în impurități solubile, iar concentrația în acid sulfuric scade [187].

Pentru a menține compoziția optimă a electrolitului și impuritățile la un nivel admisibil, se practică operații de corectare, printre care și scoaterea periodică a unei cantități de electrolit, respectiv a apelor de spălare, care antrenează cantități importante de elemente utile.

Electrolitul purjat are un conținut de:

$38 - 51 \text{ g Cu / dm}^3$;	$1,2 - 1,7 \text{ g Ni / dm}^3$;
$0,029 - 0,035 \text{ g Fe / dm}^3$;	$0,05 - 0,06 \text{ g Zn / dm}^3$;
$1,24 - 3,85 \text{ g As / dm}^3$;	$80 - 180 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$; etc.

Literatura de specialitate semnaleză posibilități de recuperare a cuprului, atât din electrolitul impurificat, cât și din apele de spălare [189, 190, 192].

Dezavantajele acestor tehnologii constau în consumuri mari de curent electric, producerea unui cupru spongios, obținerea unui sulfat de cupru, care înglobează impuritățile din electrolit.

Recircularea cementului cupros prin fazele pirometalurgice implicând pierderi de metale, poluarea mediului ambiant, randamente de extracție mici, etc.

Spre deosebire de tehnologiile existente, noi [174, 192] am propus o tehnologie, care asigură obținerea unor produse finite deficitare și ușor valorificabile, recuperarea integrală a Cu, Ni și Zn-ului, utilizarea unor reactivi ieftini, realizând totodată și reducerea poluării mediului ambiant [193].

Fluxul tehnologic propus (figura 7.7.) constă în:

- separarea celor două categorii de soluții;
- reducerea cuprului bivalent la cupru monovalent;
- hidroliza clorurii cuproase cu apa de spălare și valorificarea clorurii cuproase obținute ca: clorură cuproasă anhidră, clorură cuprică, oxid cupros, oxid cupric sau oxiclurură de cupru;

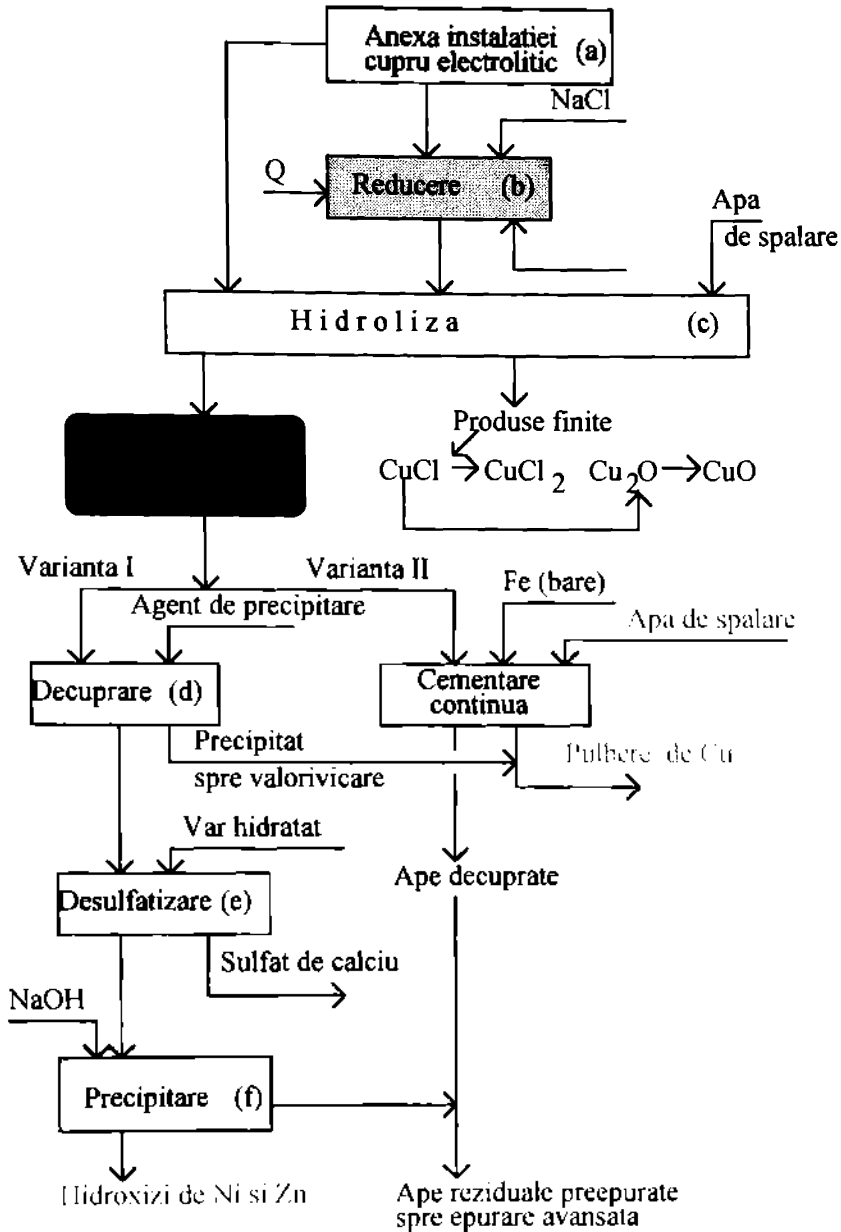


Fig. 7.7. Fluxul tehnologic propus.

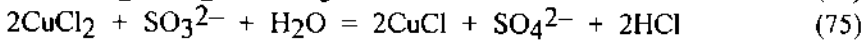
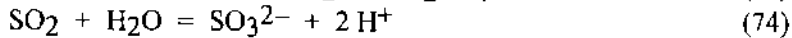
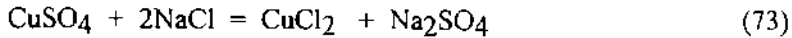
d. precipitarea cuprului rezidual din solutiile partial decuprate cu sulfură de sodiu;

e. reducerea în continuare a acidității cu var hidratat;

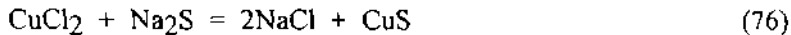
f. precipitarea nichelului și zincului cu hidroxid de sodiu, obținându-se în final, o apă preepurată [193].

Electrolitul impurificat se amestecă cu NaCl în cantitate dozată pentru menținerea raportului molar $\text{Cu} : \text{NaCl} = 1 : 2,5$, urmat de reducerea CuCl_2 din amestecul de reacție la CuCl în intervalul de temperatură de $70 - 80^\circ\text{C}$ și de diluare cu apă la un raport $1 : 8$ pentru separarea CuCl din complexul solubil CuCl , CuSO_4 , NaCl .

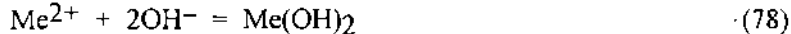
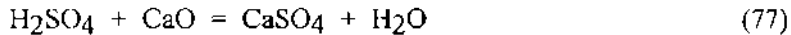
Reacțiile chimice care au loc în procesul de reducere sunt:



Precipitarea cuprului remanent se realizează conform reacției:



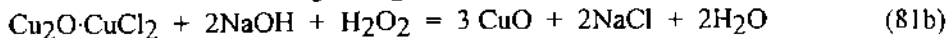
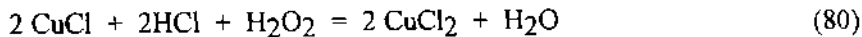
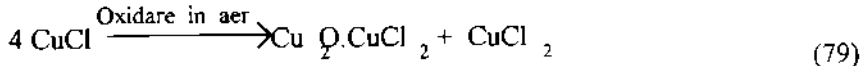
Neutralizarea acidității și precipitarea nichelului, respectiv a zincului are loc conform reacțiilor:



în care $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}$.

Cementarea cuprului din soluții de cloruri este bine cunoscută și practică industrial în țară.

Obținerea clorurii cuprice, a oxidului cupros și cupric, se realizează conform reacțiilor:



În cadrul experimentărilor s-a utilizat electrolit epuizat având:

$46,97 \text{ g Cu} / \text{dm}^3$; $1,35 \text{ g Ni} / \text{dm}^3$, $2,10 \text{ g As} / \text{dm}^3$ și $120 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$, respectiv ape de spălare cu: $1,46 \text{ g Cu} / \text{dm}^3$; $0,042 \text{ g Ni} / \text{dm}^3$; $0,24 \text{ g As} / \text{dm}^3$; și $4,6 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$.

În urma reducerii cuprului cu dioxid de sulf, hidroliza se realizează cu apa de spălare la un raport 1/4, separându-se cu un randament de 70 % clorură cuproasă, care după spălare și uscare în atmosferă inertă are un conținut de 63,5 % Cu, respectiv 98,62 % CuCl.

Soluția este dirijată la precipitarea cu sulfură de sodiu (în varianta I) rezultând un precipitat cu: 35 % Cu, 0,35 % Ni, 25,93 % S, respectiv o apă decuprată cu: 15,4 mg Cu / dm³, 17,9 mg As / dm³, 260 mg Ni / dm³, 11,6 mg Zn / dm³ și 33.130 mg SO₄²⁻ / dm³.

Prin neutralizare cu var hidratat și precipitare finală cu hidroxid de sodiu, rezultă o apă preepurată cu 0,1 mg Cu / dm³, 0,7 mg Ni / dm³, 0,1 mg As / dm³, 0,3 mg Pb / dm³, 10.260 mg SO₄²⁻ / dm³ și un pH de 9,4.

Randamentul global de valorificare a cuprului în acest caz este de 99,0 %, iar a nichelului în concentratul de hidrați de 70,46 %, restul înglobându-se în precipitatele de sulfură, respectiv de calciu.

Clorura cuprică rezultă prin oxidarea clorurii cuproase umede cu aer, respectiv cu H₂O₂ în soluție de HCl, conform fluxului tehnologic din fig. 7.7. Produsul finit are un conținut de 98,4 % Cu / dm³ și 147 g Cl / dm³.

Pentru obținerea oxidului cupric se utilizează clorura cuproasă preoxidată cu aer din prima fază și oxidată final în mediul alcalin cu apă oxigenată, rezultând după o fierbere - filtrare - uscare și calcinare la 95°C, respectiv la 100°C și 500 °C, un produs finit având 78,72 % Cu și 97,55 % CuO. Randamentul global în acest caz pentru cupru este de 96,14 %.

Oxidul cupros obținut conform fluxului tehnologic din fig. 7.7. rezultă cu un randament de 99,52 %, având după uscare în atmosferă inertă 86,47%Cu, respectiv 97,28 % Cu₂O.

* * *

O altă variantă, brevetată și prezentată în fig. 7.8. [175] prevede reducerea cuprului bivalent la cupru monovalent cu sulfid de sodiu sau cupru deseu. După diluare, pentru separarea CuCl din complexul solubil CuCl₂, CuSO₄, NaCl, după filtrare și separarea (îndepărtarea) SO₄²⁻, stabilizarea cu clohidrat de hidroxilamină, CuCl este prelucrat în continuare pentru obținerea Cu₂O, CuCl₂ sau CuO. Filtratul și apele de spălare ale CuCl, după eliminarea Cu remanent se preneutralizează cu lapte de var la pH = 1,5 - 3 sau cu var hidratat și se neutralizează final cu NaOH, până la pH = 9,5 - 10, pentru separarea hidroxizilor de Zn, Ni, etc.

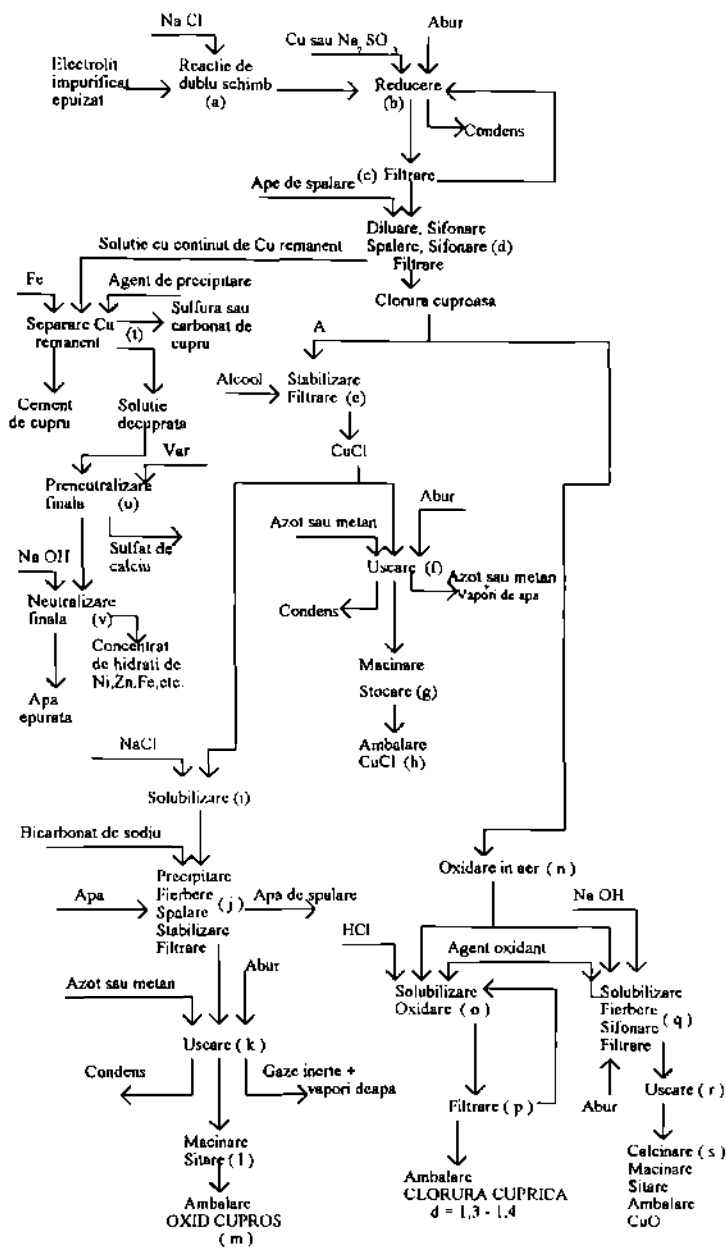


Fig. 7. 8. Fluxul tehnologic propus.

Concluzii

Tehnologia de recuperare a elementelor utile din electrolitul epuizat și din apele reziduale realizează:

- valorificarea superioară a cuprului sub formă de produse finite deficitare;
- separarea nichelului și zincului în produse valorificabile;
- preepurarea recuperativă a soluțiilor, obținându-se un efluent final fără metale grele poluante la un $\text{pH} = 9,5$;
- eliminarea consumului de sulfat de cupru necesar obținerii compusilor de cupru, rezultând și o reducere a costurilor de fabricație a acestora;
- diminuarea poluării mediului.

7.1.4. Extractia lichid - lichid aplicată la recuperarea cuprului din apele reziduale rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase.

Aplicarea schimbătorilor de ioni lichizi, în procesele de recuperare a metalelor grele, și - a dovedit superioritatea în raport cu alte metode fizico-chimice, realizând atunci când se folosesc extractanți specifici, o separare foarte bună a unui component din amestec, la costuri avantajoase [135]

În scopul recuperării cuprului din apele reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase, din cadrul instalației de acid sulfuric din metalurgia cuprului, ape cu care se pierd anual cca. 50 t cupru, s-a optat și pentru varianta extractie.

Din examinarea valorilor privind compoziția chimică a acestor ape prezentată în tabelul 7.1., rezultă un conținut în cupru destul de mare și o aciditate ridicată [194].

Având în vedere acest fapt și ținând seama de prezența arsenului în concentrații mari se impune separarea cuprului de ceilalți ioni metalici existenți [195].

Pentru realizarea procesului de extractie a cuprului s-au folosit schimbătorii de ioni lichizi indigeni de tip 5 nonil-2hidroxiacetofenon-oxima.

Deoarece pentru realizarea extractiei cu schimbători de ioni lichizi este necesar ca pH -ul apelor reziduale, să fie aproximativ 3, prima etapă în prelucrare a acestora a fost operația de preneutralizare.

Determinările experimentale au stabilit ca agent de neutralizare optim varul hidratat. Nămolul rezultat în urma procesului de neutralizare se separă prin decantare.

Tabelul nr. 7.1.

În continuare apele preneutralizate sunt trecute la faza de extracție a cuprului cu schimbători de ioni lichizi de tipul menționat.

Pentru realizarea unui contact intim dintre faza organică (reprezentată de schimbătorul de ioni) și faza apoasă (reprezentată de apa reziduală) sistemul a fost agitat mecanic.

După extracția cuprului s-a trecut la separarea celor două faze: faza organică îmbogățită în cupru și faza apoasă.

Caracteristici	U.M.	Valoare
Culoare	-	albastră
Miros	-	de SO ₂
pH	unități	0,33
Temperatură	°C	20
H ₂ SO ₄	g / dm ³	104,58
Cu	g / dm ³	7,9
Zn	g / dm ³	3,9
Cd	g / dm ³	0,56
As	g / dm ³	10,1
Fe	g / dm ³	4,24
Bi	g / dm ³	0,55
Pb	g / dm ³	0,0065

Faza apoasă care nu este altceva decât apa reziduală preepurată a fost trecută la o nouă fază de epurare avansată, iar faza organică îmbogățită în cupru este trecută la procesul de extracție a cuprului.

Ca reextractant se folosește soluția de acid sulfuric de concentrație 200 g H₂SO₄ / dm³.

Pentru realizarea procesului de reextracție se recurge din nou la operația de agitare pentru favorizarea contactului dintre faze.

Reextracția se realizează în trei etape. Fiecare reextractant se recirculă îmbogățindu-se continuu în cupru. Rezultatele experimentale sunt prezentate în fig. 7.9.

Randamentele de extracție a cuprului în cei trei reextractanti, cât și randamentul global sunt prezentate în fig. 7.10.

După cum rezultă din fig. 7.10., randamentul de extracție al cuprului în reextractantul R₁ scade, datorită acumulării în timp a impurităților.

În același timp în reextractantul R₂ și R₃ randamentul de extracție crește continuu, ajungând la o valoare maximă, după care începe să scadă datorită aceluiași fenomen de acumulare a impurităților.

Randamentul global de extracție a cuprului se menține la valori ridicate de peste 99 %.

Rezultă, asadar că primul reextractant, R₁ se va scoate din circuit după a 5-a recirculare având 57,81 g Cu / dm³ și 140 g H₂SO₄ / dm³.

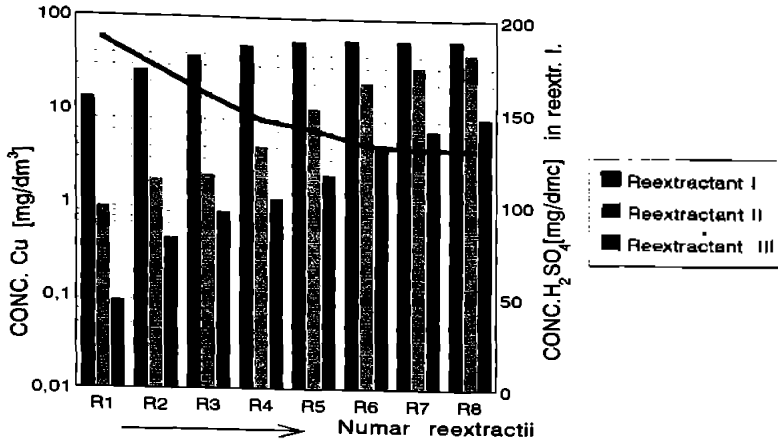


Fig. 7.9. Variatia continutului în cupru, în etapele de reextractie.

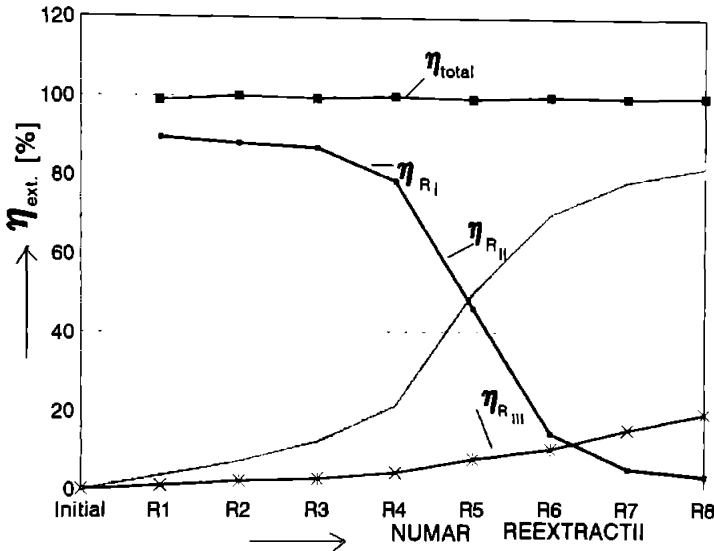


Fig. 7.10. Variatia randamentului de extractie a Cu functie de etapele de reextractie.

Locul reextractantului R₁ va fi luat de reextractantul R₂ respectiv R₃. Ca reextractant în treapta a treia de reextractie se va folosi solutia mămă rezultată în urma procesului de cristalizare si care în prealabil este trecută printr-o fază de dilutie.

Reextractantul R₁ cu un continut de 50 - 60 g Cu / dm³, este trecut la o

fază de evaporare, pentru a se ajunge la o concentrație de cca. 80 g Cu / dm^3 și $\rho = 1,44 \text{ g / cm}^3$, când poate fi trecut la faza de cristalizare în vederea obținerii sulfatului de cupru pentahidrat.

Cristalizarea se realizează prin răcirea cu apă a soluției concentrate.

Prin filtrare și centrifugare se obține sulfat de cupru produs finit cu un conținut de 98,5 % CuSO_4 și soluția mamă cu $25,7 \text{ g Cu / dm}^3$ și $441 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$.

Înainte de a fi trecută la o nouă fază de îmbogățire soluția mamă se diluează până la un conținut de $200 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$.

Concluzii

- din apele reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase se poate recupera cuprul sub formă de sulfat de cupru de puritate 98,5 % prin extracție cu 5 nonil-2 hidroxi - acetofenonoximă.

7.2. Recuperarea zincului din apele reziduale rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase din metalurgia zincului.

a. Preepurarea recuperativă.

În scopul valorificării gazelor sulfuroase rezultate în urma prăjirii în strat fluidizat a concentratelor cuproase impurificate cu Zn și Pb, alături de pirite, respectiv a gazelor de la faza de convertizare a matelor cuproase, funcționează din 1975 o fabrică de acid sulfuric.

Actualmente se realizează pentru fiecare masă de gaze o purificare umedă separată, iar nămolurile rezultate în ambele fluxuri de purificare sunt colectate centralizat. Parțial după îngrosare, în decantoare, se amestecă cu prăjitul separat la purificarea uscată a gazelor rezultate de la cuptorul de prăjire în strat fluidizat, depozitându-se, iar parțial alături de apele reziduale sunt dirijate prin sistemul de canalizare a stației de epurare centralizată a întreprinderii.

Prin tehnologia practică nu se realizează nici o valorificare a metalelor utile continute în nămoluri, respectiv nici o separare satisfăcătoare a nămolurilor din apele reziduale, ducând la opturarea sistemului de canalizare respectiv a stației de epurare, rezultând o diminuare a capacității acesteia.

Importanța economică a metalelor neferoase continute (Pb, Zn, Cu, etc.) în

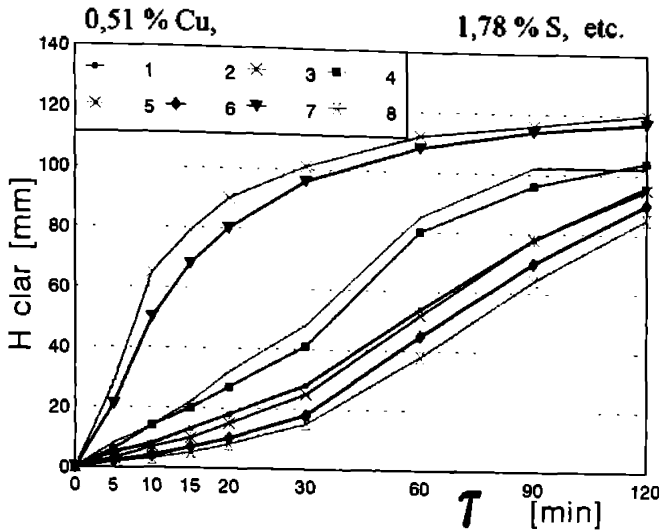


Fig. 7. 11. Stabilirea flocculantului optim la doza de 10 g flocculant / m³.

1. Medasol 7530G (A) 46,3%
2. Medasol 7530 (A) 66%
3. Medasol 2420 (A) 43,2%
4. Medasol 2400 (N) 43,2%
5. POLIAS 300
6. Medasol C24 (C) 4,7%
7. Praestol
8. Fără flocculant.

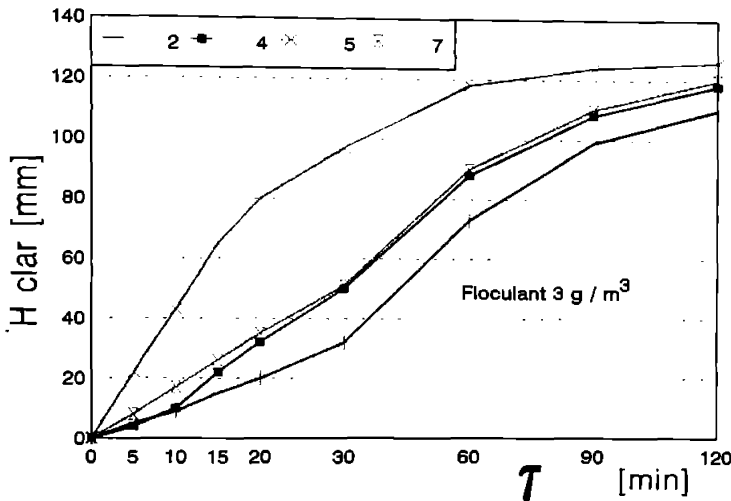


Fig. 7. 12. Stabilirea flocculantului optim. 2. Medasol 7530 (A) 66%; 4. Medasol 2400 (N) 43,2%; 5. POLIAS 300; 7. Praestol.

Polisulfura de calciu utilizată și sintetizată potrivit brevetului nostru a avut următoarea compoziție:

18,32 g S / dm³, și 7,52 g Ca / dm³, respectiv un pH = 12,5.

pH-ul optim de precipitare rezultat este de 6,5, respectiv un consum de 0,79 dm³ soluție CaS_x / 0,1 dm³ apă reziduală, iar concentrațiile reziduale de poluanți, în aceste condiții au fost:

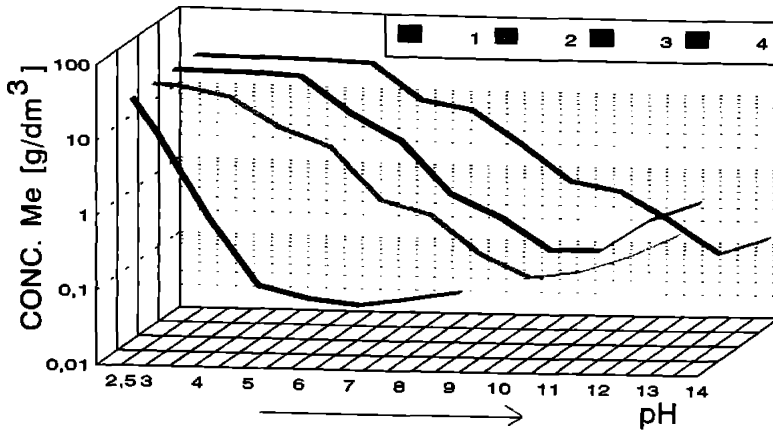


Fig. 7. 13. Curbele de precipitare cu: 1.- CaS_x ; 2.- Na_2CO_3 ; 3.- NaOH ; 4.- CaO .

0,03 mg Cu / dm^3 ,

0,23 mg Fe / dm^3 ,

370 mg Ca / dm^3 ,

0,31 mg As / dm^3 ,

38 mg Zn / dm^3 ,

0,08 mg Cd / dm^3 ,

Cu, Pb - lipsă, etc.

Precipitatul obținut cu o umiditate de 85,5 % a avut următoarea compoziție:

9,96 % Zn,

0,032 % Pb,

6,14 % Ca,

0,18 % As,

0,1 % Cd,

50,43 % S, etc.

Deși produsul este valorificabil prin tehnologiile existente, după o uscare mai avansată, consumul foarte mare de CaS_x face procedeul necompetitiv.

Deși concentrația cuprului din efluent scade sub limitele admise de deversare, la consumuri mici de CaS_x , zincul remanent este mult depășit, adică reactivul nu este indicat în cazul epurării apelor cu conținut ridicat de zinc, când pH-ul optim de precipitare este doar 6,5.

În încercările de combinare a reactivilor de precipitare s-au obținut rezultate necorespunzătoare ale conținutului de zinc, atât în produsul de precipitare concomitent cu o tehnologie costisitoare prin care se obțin produse acide și sulfuroase nevalorificabile pirometalurgic sau hidrometalurgic.

La precipitarea cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, valoarea optimă a pH-ului s-a considerat 10 când s-a obținut un efluent cu următoarea compoziție:

84,0 mg Zn / dm^3 , Fe, Cu, Cd - lipsă.

Produsul de precipitare, cu 86 % umiditate, conține:

12 mg Cu / dm³;

pH = 10.

s-au utilizat coagulantii anorganici complecsi FERALS1 - MIN, FERALS1 - FIN, FERALS1 - FLOT, a căror compozitie este prezentată pentru elementele active în fig. 7.14.

Precipitarea si adsorbția pe flocculele de coagulant formate, a diferitelor

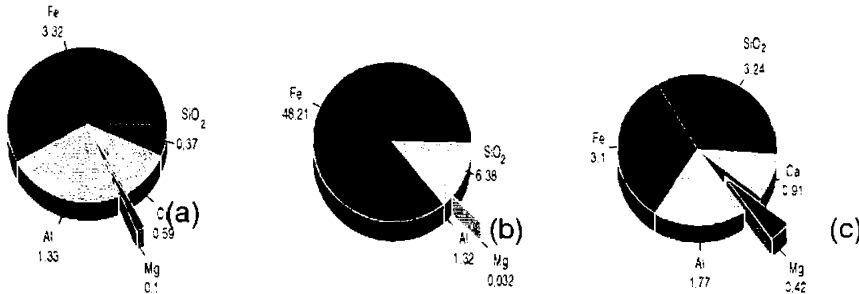


Fig. 7. 14. Compoziția coagulanților anorganici complecsi utilizați exprimată în [g / dm³]. a.- FERALS1-FIN; b.- FERALS1-MIN; c.- FERALS1-FLOT.

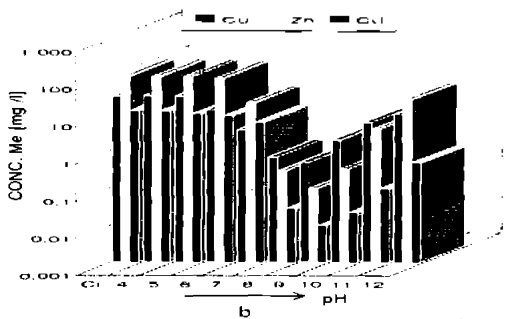
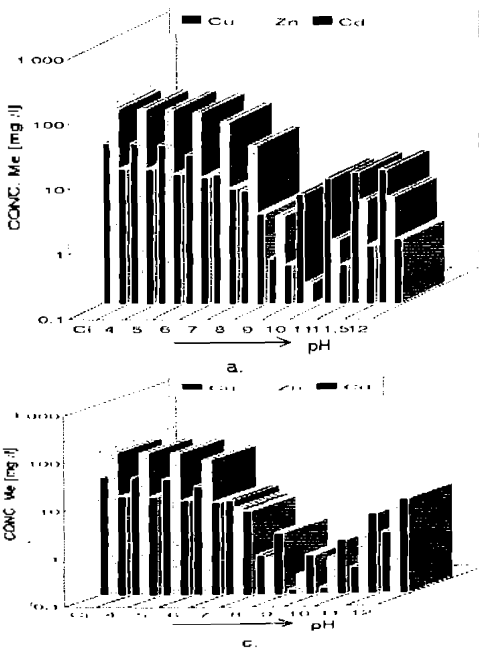


Fig. 7. 15. Stabilirea pH - ului optim de coagulare și a coagulantului optim. a.- FERALS1-FIN; b.- FERALS1-MIN; c.- FERALS1-FLOT.

ioni metalici se poate realiza numai în anumite domenii de pH, drept pentru care este necesară stabilirea pH - ului optim de coagulare.

Experimentările s-au efectuat prin Jarr-test la o doză constantă de coagulant în intervalul de pH=4-12, la un timp de agitare de 4 minute la turatie de 600 rotatii / min. și încă 4 minute la 30 rotatii / min. După 30 minute de sedimentare, s-a analizat supernatantul. pH-ul s-a măsurat cu un pH-metru OP-208 iar concentrația ionilor metalici prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în fig. 7.15.

Din examinarea acestora, se remarcă posibilitatea epurării finale, avansate, la un pH optim de 9, cu valori minime ale concentrației poluanților:

0,15 mg Zn / dm³;

0,5 mg Cu / dm³ și

0,01 mg Cd / dm³ în cazul coagulantului FERALSİ - MIN.

Pentru determinarea cantităților minime de reactivi de epurare la pH-ul optim stabilit, atât din considerente economice, cât și pentru evitarea unei supradozări, s-a considerat necesară efectuarea de determinări pentru stabilirea dozei optime de coagulant.

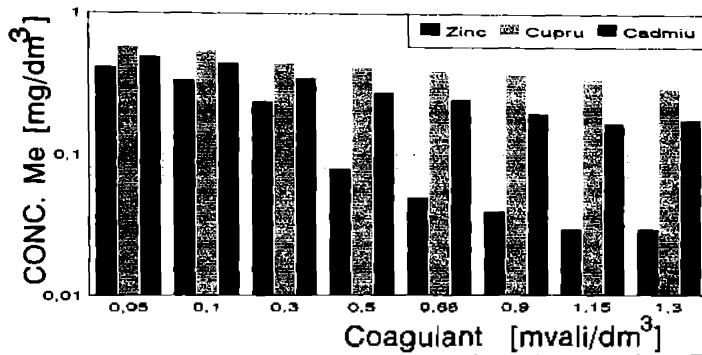


Fig. 7. 16. Determinarea dozei optime de coagulant Feralsifin.

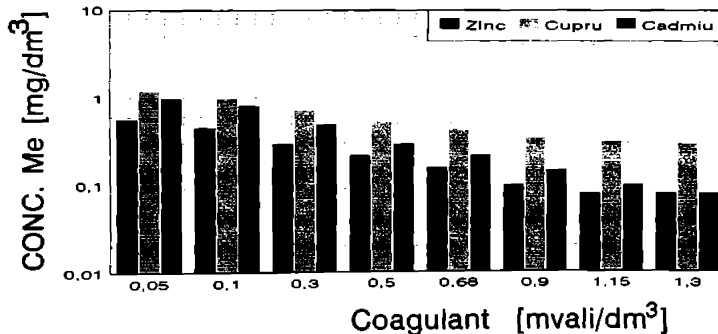


Fig. 7. 17. Determinarea dozei optime de coagulant Feralsimin.

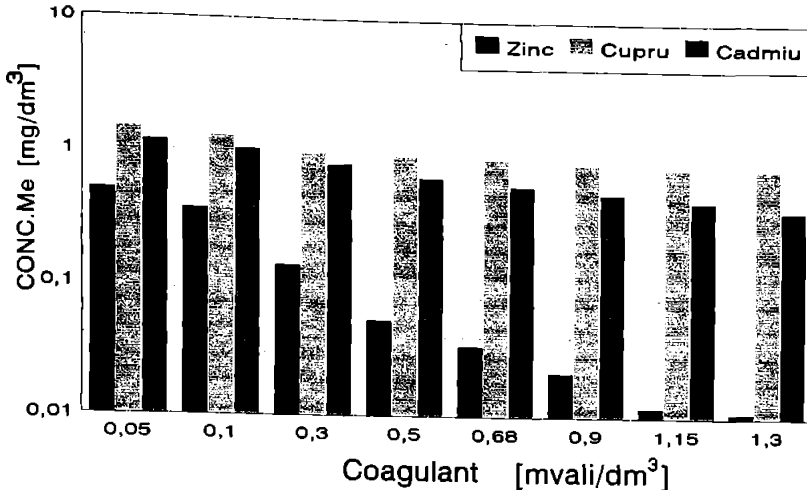


Fig. 7. 18. Determinarea dozei optime de coagulant Feralsiflot

Datele experimentale sunt prezentate grafic în fig. 7.16. pentru coagulantul FERALSİ - FIN, în fig. 7.17. pentru coagulantul FERALSİ - MIN, și în fig. 7.18. pentru coagulantul FERALSİ - FLOT.

Fluxul tehnologic propus de noi pentru epurarea recuperativă și avansată este prezentat în fig. 7. 19.

Concluzii.

- Nămolurile generate în sistemul de purificare umedă a gazelor sulfuroase pot fi separate din apele reziduale prin tratare cu polielectrolitului POLIAS, decantare și valorificare.

- Epurarea recuperativă și avansată a apelor reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase se poate realiza în două etape.

- Preepurarea recuperativă prin precipitare și redizolvare permite separarea $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ în final și a apelor reziduale preepurate cu concentrații ale ionilor poluanți comparabile cu cele ale apelor reziduale industriale diluate.

- Pentru preepurarea recuperativă, folosirea Na_2CO_3 s-a dovedit optimă la $pH = 10$ și o doză de $96,4 \text{ g/dm}^3$, iar consumul de H_2SO_4 în faza de solubilizare a $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ a fost de $55 \text{ g } H_2SO_4 / \text{dm}^3$ apă.

- Epurarea finală avansată se poate realiza cu coagulanți anorganici complecși, până la valori admisibile de deversare în emisari.

- Coagulantul FERALS1 - MIN, la pH = 9 și doză de 0,9 mvali / dm³ asigură coagularea optimă.

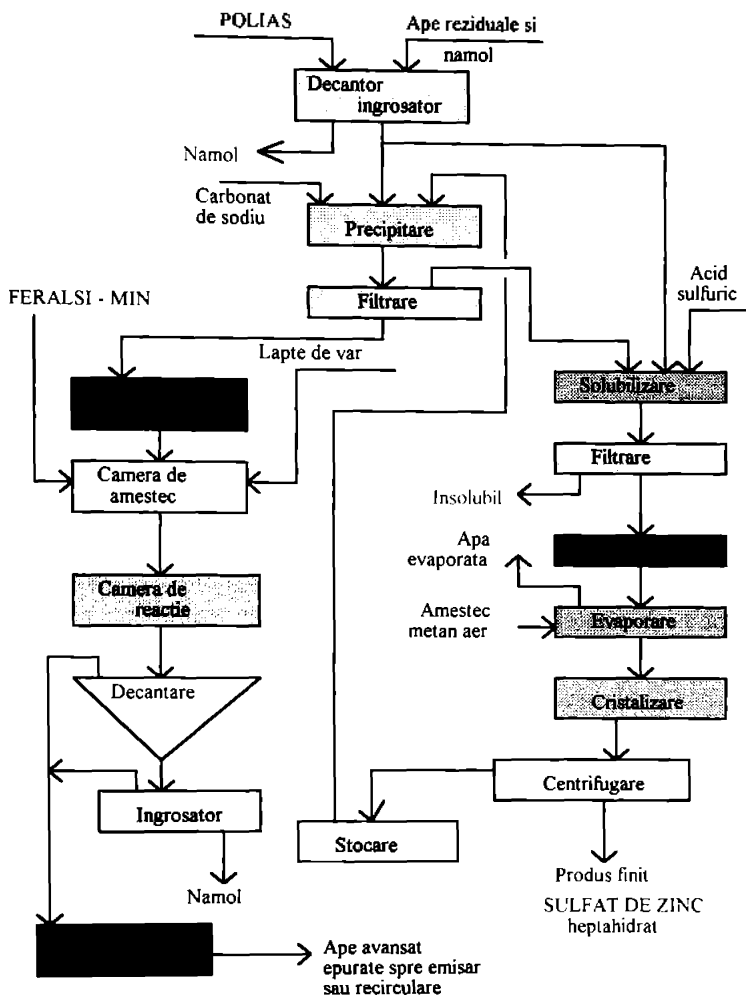


Fig. 7. 19. Flux tehnologic pentru epurarea recuperativa și avansată.

7.3. Epurarea recuperativă a apelor reziduale cu conținut de mangan.

În scopul epurării apelor reziduale cu conținut de mangan sunt cunoscute procedee care implică oxidarea manganului solubil la mangan insolubil prin: aerare, oxidarea cu clor, hipoclorit de sodiu, bioxid de clor, bioxid de mangan, permanganat de potasiu, ozon și catalitic în prezența ionilor de cupru, precum și procedeele de epurare prin ajustarea pH - ului, schimbul ionic, respectiv prin coagulare [99, 197, 198].

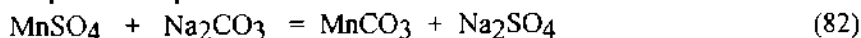
Procedeele enumerate prezintă dezavantajele: **a.** aerarea eficientă are loc la pH = 9, **b.** utilizarea altor agenți de oxidare precum și schimbul ionic implică costuri ridicate de epurare, **c.** procedeele de ajustare a pH - ului și coagulare conducând la precipitate diluate nevalorificabile.

Prezența lucrare elaborează o tehnologie brevetată și care înlătură dezavantajele arătate mai sus, realizând printr - o epurare în două trepte separarea în prealabil a unor precipitate cu conținut ridicat de mangan și a unor ape reziduale preepurate de mangan, după treapta a doua de epurare avansată ce se încadrează în limitele admise de deversare [199, 200].

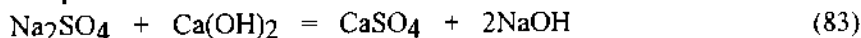
În cazul apelor reziduale generate în procedeele hidrometalurgice se impune pentru diminuarea cheltuielilor de preepurare recuperativă, neutralizarea lor până la un pH = 5, urmând ca apa preneutralizată, funcție de conținutul de mangan să parcurgă o epurare recuperativă sau suplimentară și o epurare avansată.

În treapta de preepurare recuperativă se va utiliza carbonatul de sodiu până la un pH = 9, respectiv în cazul apelor concentrate, lapte de var pentru treapta a doua de epurare avansată până la un pH = 10.

În prima treaptă are loc reacția:



iar în treapta a doua datorită formării NaOH - ului conform reacției:



este necesar un consum scăzut de lapte de var, realizându - se totodată și definitivarea procesului de epurare a ionilor de mangan, hidrolizați, care se fixează pe suprafața precipitatului de sulfat de calciu puternic adsorbant.

S - au realizat experimentări de epurare a două categorii de ape reziduale industriale având conținuturi de 0,0994 g Mn / dm³, respectiv 9,08 g Mn / dm³ și un pH = 5,5.

Pentru ambele ape s - au determinat condițiile optime de preepurare recuperativă, respectiv epurare avansată.

În cazul apelor reziduale diluate printr-o tratare într-o treaptă cu carbonat de sodiu soluție 1 N, între pH-ul 8,6 - 9,62 s-au obținut rezultatele centralizate în fig. 7. 20. redându-se prin R, raportul în greutate, carbonat de sodiu / Mn^{2+} .

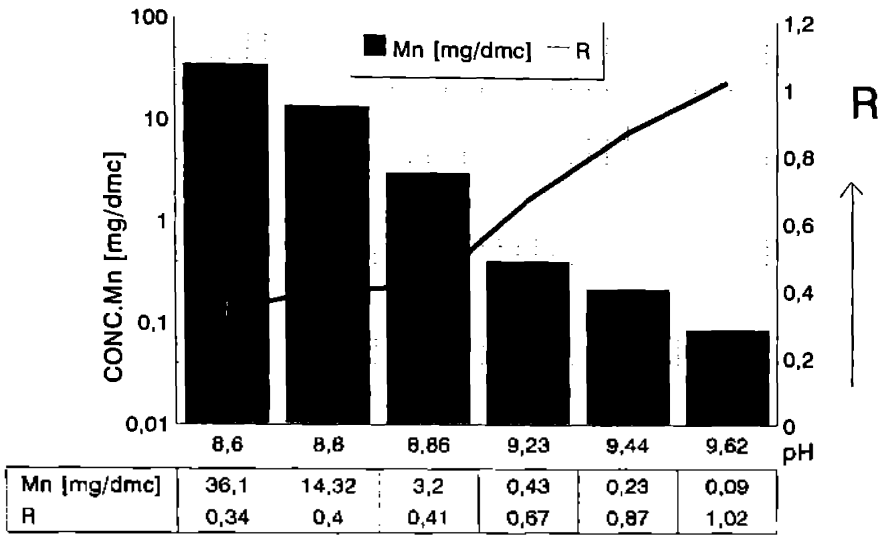


Fig. 7. 20. Determinarea condițiilor optime de preepurare recuperativă.

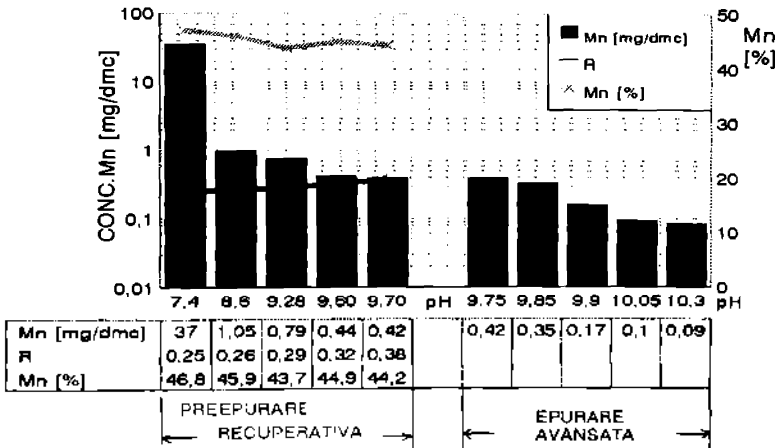


Fig. 7. 21. Tratarea în două trepte.

Precipitatele obtinute au continuturi de mangan cuprinse între 42 și 46 %, iar apa prin continutul de $0,09 \text{ mg Mn / dm}^3$, poate fi considerată epurată avansat.

La tratarea cu carbonat de sodiu a apei reziduale concentrate apare ca o necesitate și a doua treaptă de epurare avansată, cu lapte de var. Rezultatele experimentale pentru cele două trepte de tratare sunt centralizate în fig. 7.21.

După cum rezultă din datele prezentate, în cazul apelor concentrate cu mangan, se poate realiza epurarea avansată recuperativă printr-o tratare în două trepte de precipitare, ajungându-se la un continut final de $0,1 - 0,09 \text{ mg Mn / dm}^3$, și un pH final de $10,05$, separându-se prin preepurarea recuperativă un precipitat cu un continut de $43,76 - 46,88 \% \text{ Mn}$, sub formă de carbonat, posibil a fi valorificat.

Deoarece în fluxurile de preparare și valorificare a minereurilor de mangan rezultă și cantități de steril, care se dirijează spre stocare pe iazuri prin conducte, etapa de epurare avansată se poate realiza prin dozarea laptelui de var direct în conductele de vehiculare a sterilului sau a insolubilului, diminuând cheltuielile de exploatare.

Utilizând la tratarea apelor concentrate doar lapte de var se obțin rezultatele centralizate în fig. 7.22.

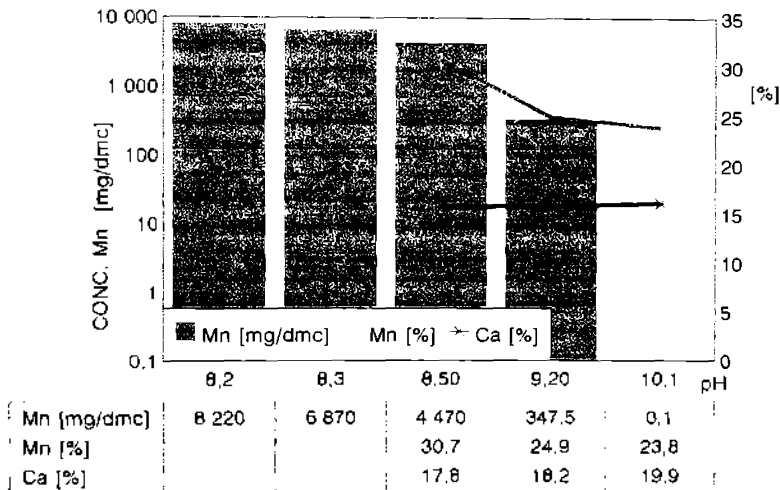


Fig. 7. 22. Tratarea într - o treaptă cu lapte de var.

Din datele obținute reiese o epurare avansată posibil a fi realizată, numai la $\text{pH} \geq 10,1$, iar precipitatele voluminoase formate au continuturi mai scăzute de mangan, respectiv cantități crescute de calciu.

Concluzii.

Procedeul de epurare studiat pentru apele reziduale, rezultate din procesele de preparare și valorificare a minereurilor de mangan, implică:

- departajarea apelor diluate și concentrate și dirijarea lor la tehnologii de preepurare, respectiv de epurare avansată;
- epurarea recuperativă avansată a apelor reziduale diluate prin utilizarea carbonatului de sodiu;
- preepurarea recuperativă cu carbonat de sodiu a apelor concentrate și epurarea avansată final a apelor preepurate cu lapte de var;
- obținerea unor precipitate valorificabile de carbonat de mangan cu 42 - 46,88 % Mn și a unor ape epurate avansat.

7. 4. Considerații cu privire la neutralizarea apelor reziduale acide din metalurgia neferoasă.

Metalurgia neferoasă, constituie, prin tehnologiile de extracție a metalelor neferoase, un puternic sector de generare a unor ape reziduale industriale acide sau alcaline și cu continuturi mai mult sau mai puțin ridicate în metale.

În funcție de pH - ul lor aceste ape se neutralizează cu NaOH , Na_2CO_3 , CaO , CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectiv cu H_2SO_4 , HCl , etc., rezultând săruri neutre [99, 201, 202].

În mod analog decurge precipitarea ionilor metalici prezenți, dacă ionii H^+ sunt înlocuiți cu ionii metalici conform relației (12), (vezi cap.4.).

Combinatiile formate sunt greu solubile și se pot separa prin sedimentare sau filtrare. Solubilitatea lor se poate exprima matematic prin produsul de solubilitate conform relației (13), (vezi cap.4.).

În cadrul metalurgiei neferoase cea mai mare pondere o au apele impurificate cu acizi minerali, care pot produce pe de o parte corodarea rețelelor de canalizare și a instalațiilor de epurare, iar pe de altă parte modificarea pH - ului apei din emisar, periclitând fauna și flora acvatică.

Întrucât în întreprinderile metalurgice neferoase rezultă ape acide cu diferite grade de impurificare cu acid sulfuric, este necesară dirijarea acestora spre tehnologii de prelucrare, funcție de conținutul de acid.

Lucrarea prezentă recomandă efectuarea unei preneutralizări pentru apele acide concentrate, respectiv o neutralizare finală pentru apele diluate și preneutralizate conform fluxului din fig. 7.23.

Având în vedere cele două categorii de ape reziduale, ne-am propus să stabilim condițiile optime de neutralizare a apelor acide din metalurgia neferoasă în două trepte, prin utilizarea CaCO_3 , ai a Ca(OH)_2 , comparativ cu situația prezentă când se utilizează numai Ca(OH)_2 .

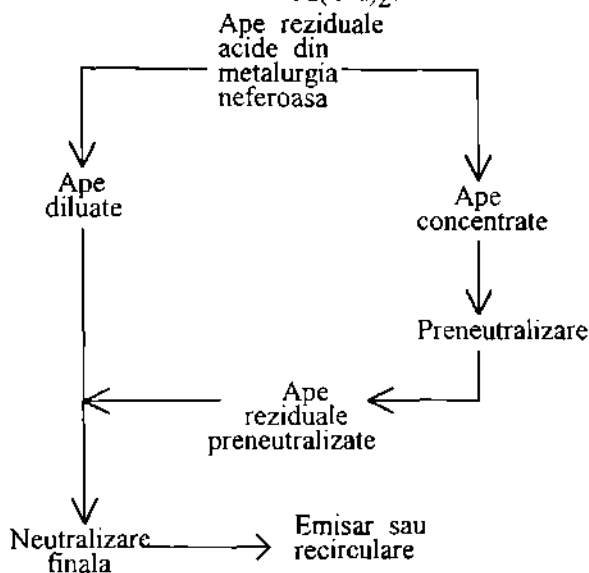


Fig. 7. 23. Fluxul tehnologic propus pentru neutralizarea apelor reziduale acide din metalurgia neferoasă.

Experimentările efectuate au căutat să combine proprietățile pozitive și să înlăture deficiențele celor doi agenți de neutralizare, realizându-se un flux tehnologic de neutralizare a apelor reziduale acide concentrate în două trepte, relieșându-se avantajele economice.

Încercările experimentale s-au efectuat utilizând o apă reziduală acidă, conținând: $72 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{dm}^3$, $0,12 \text{ g Cu} / \text{dm}^3$, $0,08 \text{ g Zn} / \text{dm}^3$ și $0,24 \text{ g Fe} / \text{dm}^3$.

Carbonatul de calciu utilizat, a avut următoarea compoziție: 53,8 % CaO ;

1,5 % Mg; 0,1 % Fe₂O₃; 0,5 % Al₂O₃ și 0,5 % CaSO₄.

S-au efectuat determinări de neutralizare adăugându-se agenții de alcalinizare sub agitare și cu înregistrarea continuă a pH-ului.

Dintr-un număr mai mare de experimentări se vor prezenta rezultatele cel mai reprezentative.

Prin utilizarea Ca(OH)₂ 10% ca unic agent de neutralizare, fig. 7.24., pentru realizarea pH-ului 4,5 este necesar să se utilizeze 135 mg Ca(OH)₂, iar pentru un pH final de 7, 179 mg Ca(OH)₂.

În cazul utilizării CaCO₃, ca agent de preneutralizare fig. 7.25., avem un consum de 250 mg CaCO₃, pentru realizarea pH-ului de 4,5, iar pentru realizarea neutralizării finale cu Ca(OH)₂ la un pH de 7, avem un consum de 65 mg Ca(OH)₂.

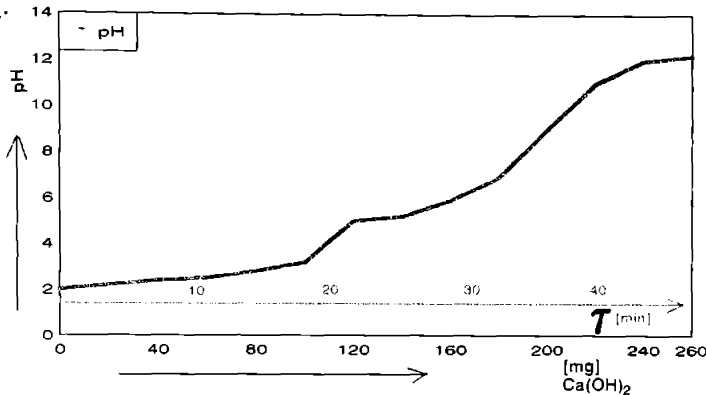


Fig. 7.24. Curba de neutralizare a apelor acide cu Ca(OH)₂ 10%.

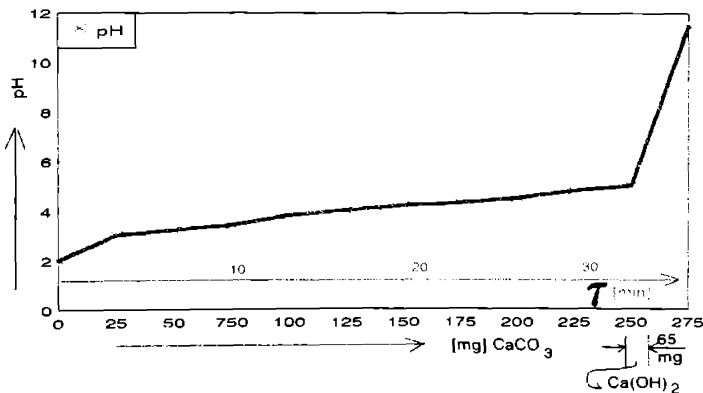


Fig. 7.25. Curba de neutralizare în două trepte a apelor reziduale acide.

Luând în considerare cheltuielile corespunzătoare, se pot observa reduceri mari ale costurilor de epurare. Astfel, pentru realizarea pH - ului 4,5, cele 139 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pot fi înlocuite cu 250 mg CaCO_3 , respectiv pentru obtinerea pH - ului 7 se poate reduce consumul de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de cca. 2,7 ori, prin utilizarea în faza de preneutralizare a CaCO_3 .

Pentru apele reziduale acide din metalurgia neferoasă alături de aceste avantaje economice, apare și posibilitatea separării în treapta a doua de neutralizare a unor nămoluri bogate în metale utile, care pot fi valorificate în faza de preneutralizare, eliminându - se precipitatele sărace în metale utile și cu conținuturi ridicate de calciu.

Concluzii.

În urma experimentărilor de neutralizare a apelor reziduale acide din domeniul metalurgic neferoase rezultă următoarele concluzii:

- prin utilizarea unei preneutralizări cu CaCO_3 a apelor acide concentrate, până la un pH de 4,5, prețul de neutralizare se reduce cu cca. 50 - 60 %;
- pentru obtinerea unui pH de 7, la neutralizarea în două trepte a apelor acide concentrate, cheltuielile de neutralizare se reduc cu cca. 20 - 30 %;
- fluxul tehnologic propus poate realiza o diminuare a costurilor de întreținere și funcționare a canalizărilor prin amplasarea unor stații simple de preneutralizare în apropierea secțiilor generatoare de ape puternic impurificate cu acizi minerali.

Cap. VIII. PROCEDEE DE EPURARE AVANSATA A APELOR REZIDUALE PREEPURATE SI DILUATE, CU CONTINUT DE IONI METALICI NEFEROSI.

8.1. Utilizarea unor coagulanți anorganici compleși în epurarea avansată a apelor reziduale de pe platforme ale metalurgiei neferoase.

Pe platformele metalurgiei neferoase rezultă ape reziduale diluate cu ioni ai metalelor neferoase, atât din procesele tehnologice, cât și din fazele de preepurare recuperativă, recomandându-se utilizarea ca etapă de epurare avansată a acestora, coagularea.

În vederea evidentierii eficienței procesului de coagulare, în general și a unor coagulanți anorganici compleși în special, s-au întreprins în prezenta lucrare cercetări de epurare avansată prin coagulare a apelor reziduale diluate de pe platforme ale metalurgiei neferoase, conținând ionii de Pb^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Cd^{2+} .

În aceste studii, s-a determinat pH-ul optim de coagulare și doza optimă de coagulant, pentru fiecare ion metalic, lucrând cu ape sintetice, respectiv ape reziduale industriale diluate, conținând toți ionii poluanți studiați în prealabil [202].

Drept agenți de coagulare s-au utilizat coagulanți anorganici clasici și coagulanții anorganici compleși, obținuți din deseuri industriale ale extracției, preparării și valorificării minereurilor neferoase și nemetalifere [171, 172, 173].

Primele experimentări s-au efectuat cu ape sintetice, având următoarele conținuturi de ioni metalici: 27,6 mg Cu / dm³, 29,2 mg Zn / dm³, 23,3 mg Cr / dm³ și 24,5 mg Pb / dm³.

Apa reziduală industrială diluată supusă procesului de coagulare a avut următoarele conținuturi de ioni metalici poluanți: 26,1 mg Cu / dm³, 21,4 mg Zn / dm³, 8,97 mg Cd / dm³, 28,57 mg Cr / dm³, 13,6 mg Pb / dm³ și un pH de 2,2.

Pentru ionul Cr^{6+} , s-a realizat în prealabil o reducere la Cr^{3+} cu sulfid de sodiu la un pH de 1,5 - 2,5.

activi / dm^3 si Pb - 0,15 mvali ioni activi / dm^3 .

Tabelul nr. 8.1.

COAGULANT	pH - optim de coagulare					Doza optimă [mvali / dm^3]				
	Cu	Zn	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	Pb
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	6,5- 8,0	7,2- 8,0	6,8- 8,0	5,7- 8,0	6,7- 8,2	5,0	4,2	2,0	2,32	4,41
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,0- 10,0	8,2- 10,9	9,3- 10,3	9,0- 10,5	7,6- 9,8	2,09	1,8	1,8	1,45	2,2
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8,5- 10,0	8,0- 10,0	8,5- 9,7	8,5- 10,4	8,3- 10,5	1,02	1,5	2,35	1,04	1,7
FERALSI-FIN	8,5- 10,5	7,5- 10,5	8,5- 10,5	8,5- 10,5	9,0- 10,5	0,84	0,6	1,2	0,7	0,48
FERALSI-FLOT	8,5- 10,5	7,9- 10,5	8,5- 10,5	9,0- 10,5	6,5- 10,5	0,98	0,52	1,1	0,7	0,61
FERALSI-MIN	8,5- 10,5	7,9- 10,5	8,5- 10,5	8,5- 10,5	7,0- 10,5	0,64	0,42	0,62	0,8	0,46

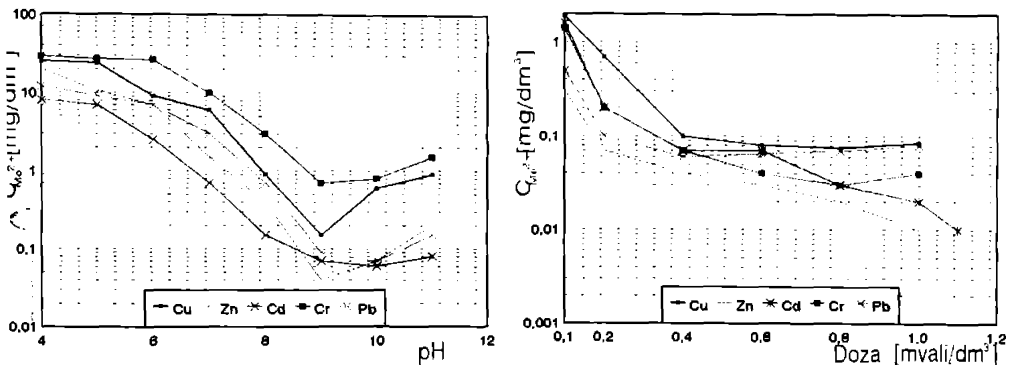


Fig. 8.2. pH-ul optim si doza optimă de coagulare pentru apa reziduală industrială.

Continuturile finale ale impurificatorilor din apele reziduale industriale diluate studiate, precum si eficienta procesului de epurare folosind coagulantul anorganic complex FERALSI-MIN, sunt redade grafic în fig. 8.3.

Concluzii. În urma cercetărilor efectuate au reesit următoarele concluzii:

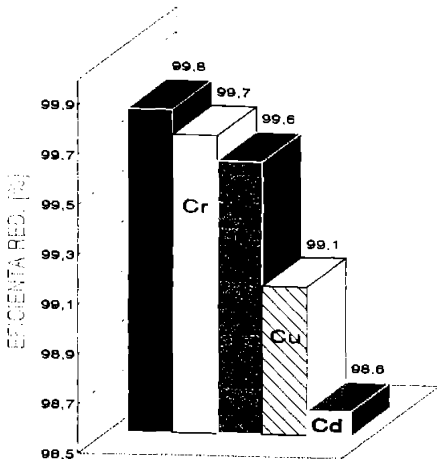


Fig. 8.3. Eficiența procesului de epurare.

- reducerea dozelor de coagulanți duce la obținerea unor nămoluri mai bogate în elementele utile separate din apele reziduale industriale din metalurgia neferoasă;

- viteză de sedimentare mai mare.

8.2. Epurarea avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici neferosi prin precipitare cu polisulfură de calciu.

Pentru asigurarea limitelor admise deversării în efluenții cu debite mari, este necesar să se stabilească noi tehnologii de epurare. În acest scop s-a făcut o comparație între produsele de solubilitate ale diferiților compuși greu solubili ale elementelor poluante: Cu, Cd, Zn, Pb și As (vezi tabelul nr.8.2.), rezultând că în cazul utilizării agenților de precipitare clasici, se ajunge adeseori la concentrații ale ionilor poluanți mai mari, decât limitele impuse de normele în vigoare.

De asemenea rezultă că, precipitarea sub formă de sulfuri în toate cazurile realizează concentrații remanente de ioni solubilizati, cu câteva ordine de mărime mai mici, decât precipitarea sub alte forme [65, 186, 203, 204].

De aceea ca agent de precipitare s-a ales polisulfura de calciu, produs eficient, ușor de obținut și ieftin și a cărei preparare a fost prezentată într-un capitol anterior.

Tabelul nr. 8.2.

Metal	Forma de precipitare	Solubilitatea metalului din compus. [mg / dm ³]	Depășirea față de STAS 1342 /91		
			I	II	III
Pb ²⁺	Pb(OH) ₂	0,87	17,4	8,7	8,7
	PbSO ₄	0,31	6,2	3,1	3,1
	PbCO ₃	0,08	1,6	0,8	0,8
	Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,062	1,24	0,62	0,62
	PbCrO ₄	0,029	0,58	0,29	0,29
	PbS	6,8 · 10 ⁻¹⁰	1,36 · 10 ⁻¹²	6,8 · 10 ⁻¹¹	6,8 · 10 ⁻¹²
Zn ²⁺	ZnCO ₃	0,50	50,0	0,5	0,5
	Zn(OH) ₂	0,144	14,4	1,44	1,44
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	0,031	3,1	0,31	0,31
	ZnS	5,5	5,5 · 10 ⁻¹¹	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂	1,68	33,6	56	8,4
	CdCO ₃	0,015	3	0,5	0,07
	CdS	6,7 · 10 ⁻¹⁰	6,7 · 10 ⁻¹²	6,7 · 10 ⁻¹¹	6,7 · 10 ⁻¹¹
Cu ²⁺	CuCO ₃	0,95	9,5	9,5	0,31
	Cu(OH) ₂	0,015	0,15	0,15	0,005
	CuS	1,3 · 10 ⁻¹⁴	1,3 · 10 ⁻¹⁵	1,3 · 10 ⁻¹⁵	1,3 · 10 ⁻¹⁴
As	CaO · As ₂ O ₃	900	18.000	4.500	1.800
	MgNH ₄ AsO ₄	207	4.140	1.036	414
	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	150	3.000	750	300
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	130	2.600	650	260
	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	10	200	50	20
	3Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · Ca(OH) ₂	3,3 - 4,8	64 - 96	16 - 24	6,6 - 9,6
	FeAsO ₄	0,15	3	0,75	0,3
	CrAsO ₄	0,15	3	0,75	0,3
	As ₂ S ₃	0,121	2,42	0,605	0,242

Acest reactiv s - a utilizat în scopul precipitării unor ioni de metale grele (Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺ și Ni²⁺) la concentrații inițiale de 1000 mg/dm³ respectiv 50 mg/dm³, rezultând concentrații finale de 0,02 - 0,008 mg/dm³ pentru Pb²⁺ respectiv Cd²⁺.

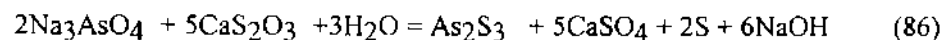
Reacțiile chimice, implicate în procesul de epurare experimentat, se datoresc polisulfurii de calciu (CaS_x) component de bază al soluției de var sulfurat și ele au fost prezentate la cap. 7.1.2.

Deoarece în metalurgia neferoasă alături de ionii de metale grele, în apele reziduale se găsește și arsen, apare necesitatea studierii și comportamentului acestuia în tehnologia de epurare. În acest scop s-au efectuat încercări de precipitare a arsenului As^{5+} cu același reactiv.

Pentru compusii arsenului, reacțiile care stau la baza precipitării cu tiosulfat, considerăm că pot fi descrise cu ajutorul ecuațiilor (84) și (85):



$2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{CaSO}_4 + 6\text{NaOH}$ (85)
respectiv reacția globală prin ecuația (86):



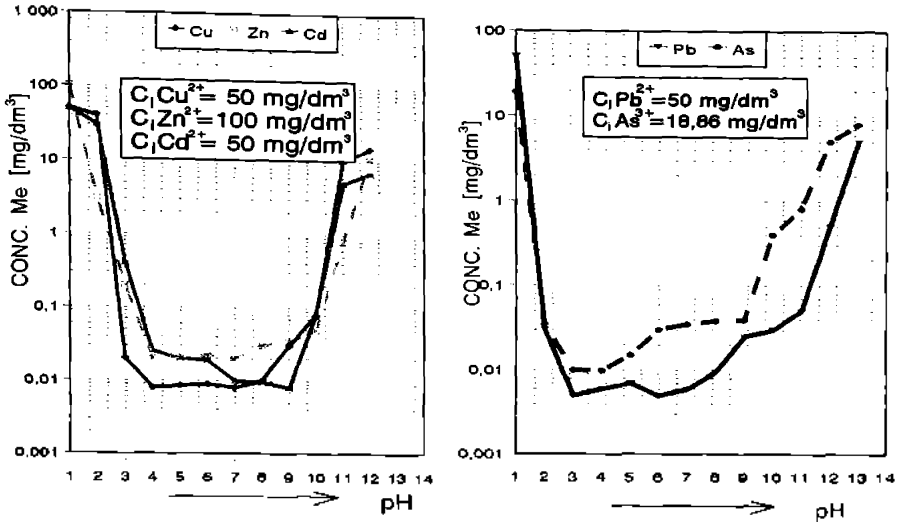
Pentru comparație s-au efectuat încercări cu două probe sintetice de ape, una cu Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , iar cealaltă cu Pb^{2+} și As^{5+} la concentrațiile inițiale, prezentate în fig. 8.4. și 8.5. Ca agent de precipitare s-a utilizat o soluție de CaS_x cu o concentrație de 10%. Pentru reglarea pH-ului s-a utilizat NaOH , respectiv H_2SO_4 10%. Proba de apă tratată cu agentul de precipitare în proporțiile stabilite s-a supus agitării cu un agitator cu palete tip LR - 40 cu turatie reglabilă, însoțit de barbotarea de aer cu un debit de $15 \text{ dm}^3/\text{min}$. S-au efectuat încercări la diferite pH-uri finale și temperaturi, la diferite viteze de agitare, urmărindu-se variația în timp a concentrației de poluanți în soluția filtrată.

Măsurătorile de pH s-au realizat cu un pH-metru OP - 208, iar determinările de concentrație prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu un aparat de tip Jarell ASH 850 AA.

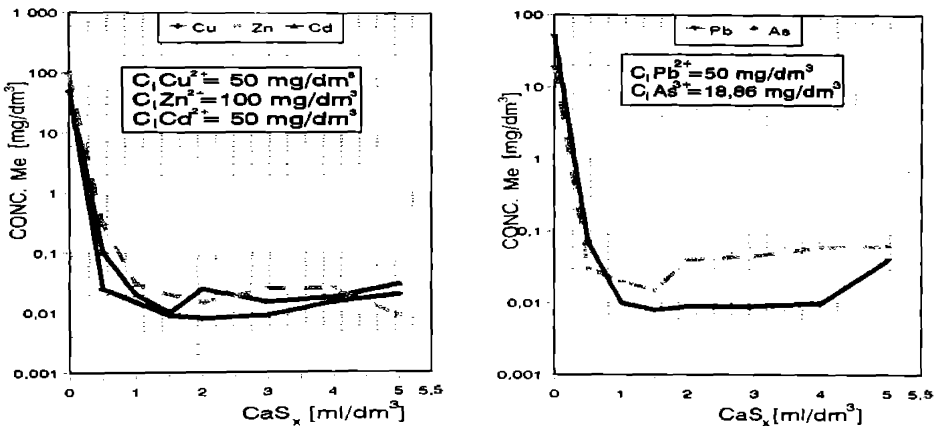
pH - ul optim de precipitare. Intervalul de pH studiat a fost cuprins între 1 și 13, rezultatele fiind reprezentate grafic în fig. 8.4.

Pentru realizarea încadrării sub limita de calitate impusă de normele în vigoare pentru apele epurate, intervalul de pH în cazul Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} este cuprins între 3 și 10,5, iar pentru Pb^{2+} și As^{5+} între 2 și 11. Doza de CaS_x

introdusă a fost de $1,5 \text{ ml CaS}_x / \text{dm}^3$ apă reziduală sintetică, timpul de reacție 30 min. cu o viteză de rotație a agitatorului de 300 rotații / min.



Doza optimă de reactiv de precipitare. Doza optimă de agent de precipitare s-a stabilit la un pH final de 7,5, prin folosirea unor cantități crescânde



de agenti. Rezultatele analitice au fost reprezentate grafic în fig. 8.5., reiesind o doză optimă de 1,5 ml soluție CaS_x 10% la dm^3 apă reziduală sintetică.

Stabilirea timpului de precipitare. La parametrii optimi stabiliți mai sus, s-au efectuat pentru cele două categorii de ape sintetice, determinări în funcție

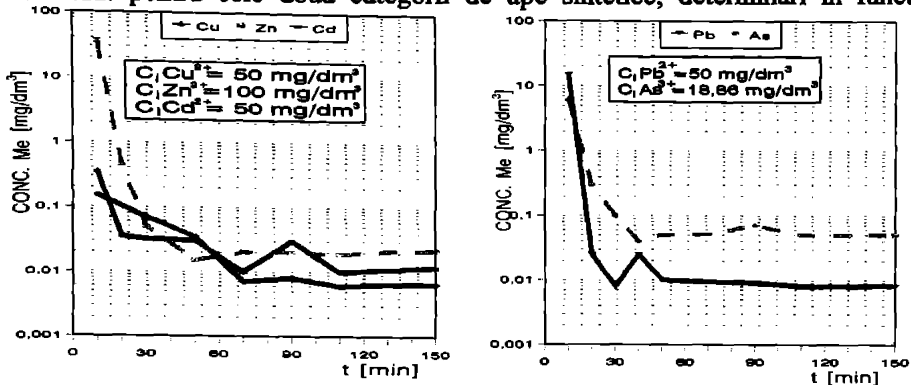


Fig. 8.6. Determinarea timpului optim de precipitare la pH-ul optim de 7,5 și doză optimă de 1,5 ml CaS_x/dm^3 apă reziduală.

de timpul de precipitare rezultând din fig. 8.6. necesitatea unui timp de agitare de cca. 30 - 40 min.

Gradul de agitare. Lucrându-se la diferite viteze de agitare încercările de epurare la parametrii optimi stabiliți și reprezentând grafic în fig. 8.7. rezultatele analitice, reiese o viteză maximă de agitare cu 300 rot./min.

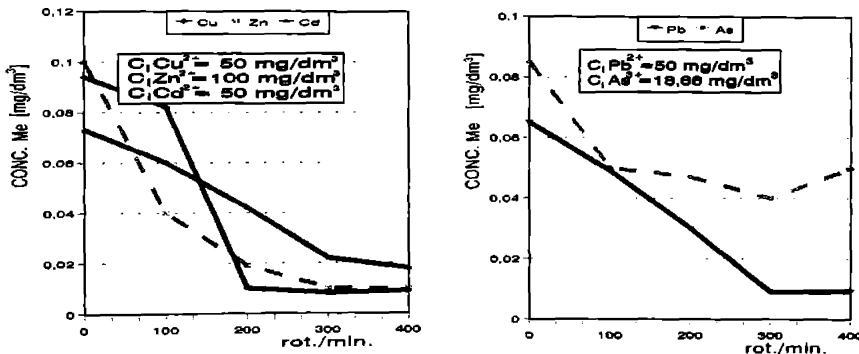


Fig. 8.7. Determinarea gradului de agitare optim.

Influența temperaturii, asupra gradului de epurare este redată în fig. 8.8.

Cresterea eficientei de epurare odată cu mărirea temperaturii de reacție este nesemnificativă, desi se înregistrează o evoluție univocă a valorilor.

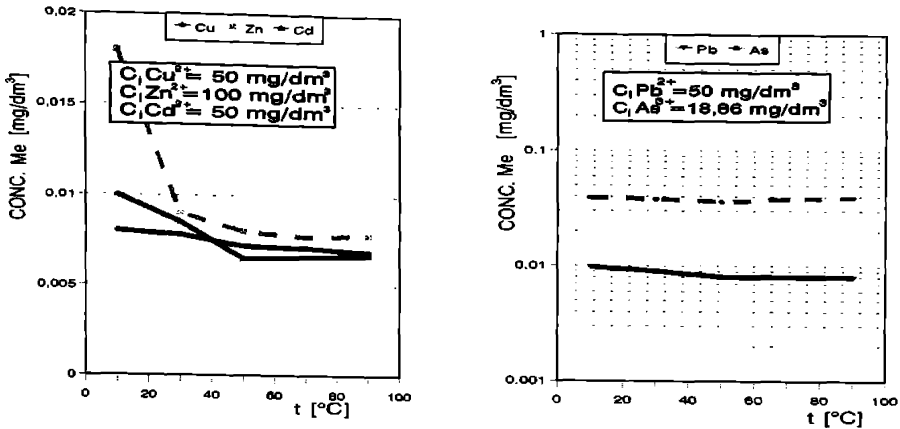


Fig. 8.8. Influenta temperaturii asupra gradului de epurare.

Concluzii.

- Epurarea este posibilă într-un domeniu larg de pH, cuprins între 3 și 10 pentru ionii anorganici poluanți Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} și As^{5+}
- Doza agentului de precipitare corespunde aproximativ stoechiometric precipitării sub formă de sulfuri, fiind necesar un exces de 10 % S.

Tabelul nr. 8.3.

ELEMENT	CONTINUTUL IMPUS IN [mg/dm ³]	CONTINUTUL REALIZAT [mg/dm ³]	MAI MIC FATA DE NORME DE n ORI.
Cu	3	0,008	375
Zn	0,1	0,017	59
Cd	0,2	0,012	16
Pb	0,1	0,007	14
As	0,5	0,010	50

- Din rezultatele obținute reiese în toate cazurile o epurare mult sub limitele impuse de normele în vigoare, pentru întreaga gamă de ioni anorganici poluanți studiați. (vezi tabelul nr. 8.3.)

- Intensitatea agitării are un efect favorabil asupra procesului de epurare.
- Temperatura de reacție influențează univoc gradul de epurare, dar nesemnificativ.
- Procedul de epurare cu polisulfură de calciu este de același grad de dificultate ca tehnologiile actuale, făcând posibilă valorificarea metalelor separate prin recircularea lor în procesul tehnologic de bază.

8.3. Considerații asupra influenței preozonizării în eliminarea metalelor grele din ape.

Aplicarea ozonizării ca o etapă în tratarea și epurarea apelor, cunoaște de mai mulți ani o diversificare a modalităților de realizare, funcție de efectele urmărite [99, 205].

Diversitatea posibilităților de aplicare a ozonului în practica tratării și epurării apelor se datorește și îmbunătățirii simtitoare în ultimul timp a indicatorilor tehnico - economici ai instalațiilor de ozonizare [206].

Cunoscând faptul că ozonul este un oxidant energetic, fapt relevat de potențialul său de oxidare ridicat ($-2,07\text{ V}$), s-a studiat în prezenta lucrare modificarea pH - ului de precipitare și coagulare pentru unii din principalii ioni metalici poluanți existenți în apele de suprafață și în apele reziduale din metalurgia neferoasă

Literatura menționează efectele utilizării ozonului la tratarea apelor cu conținut de ioni metalici. Prin aplicarea unei preozonizări se poate realiza o creștere a capacității de floclulare, deasemeni lucrările lui NETZER și BOWERS [208], ca și cele ale lui SCHAMBANGH și MELNYK [207], au arătat că ozonul aduce ionii metalici la un potențial de oxidare superior, la care hidroxizii metalici devin mai puțin solubili.

Aceste efecte ale preozonizării, s-au aplicat la precipitarea cu hidroxid de calciu a unor ioni metalici poluanți [209].

Procedeele de tratare și de epurare a apelor cu conținut de ioni ai metalelor grele se bazează în general pe tehnologii de neutralizare, precipitare și coagulare. În cercetările întreprinse s-a urmărit efectul preozonizării asupra eliminării ionilor metalici neferosi.

În acest sens s-au efectuat încercări utilizându-se probe sintetice de apă conținând ionii: Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Cd^{2+} , la o concentrație inițială de 15 mg/dm^3 .

Pentru Ni^{2+} , fig. 8.9.-C si D, pH-ul optim de precipitare 11,0 scade la 10,0 în ambele cazuri; iar în cazul cuprului, fig. 8.9.-E si F, de la pH-ul optim 10,0 prin preozonizare se ajunge la 8,2 fig. 8.9.-E, prin utilizarea hidroxidului de sodiu, respectiv la 8,7 precipitându - se cu Na_2CO_3 , fig. 8.9.-F.

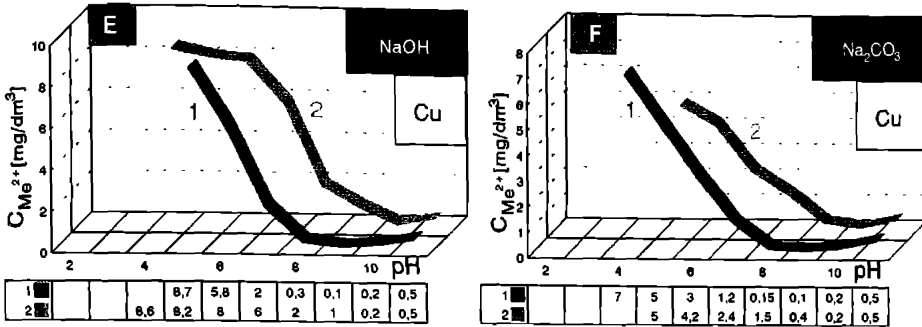


Fig. 8.9.- E si F

În cazul zincului fig. 8.9.-G si H, de la pH-ul optim 9,5 se realizează

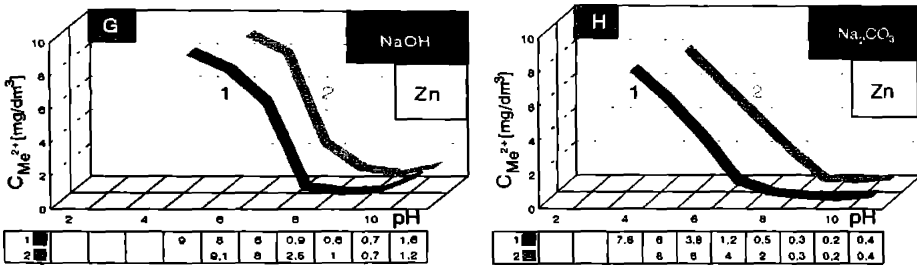


Fig. 8.9.- G si H

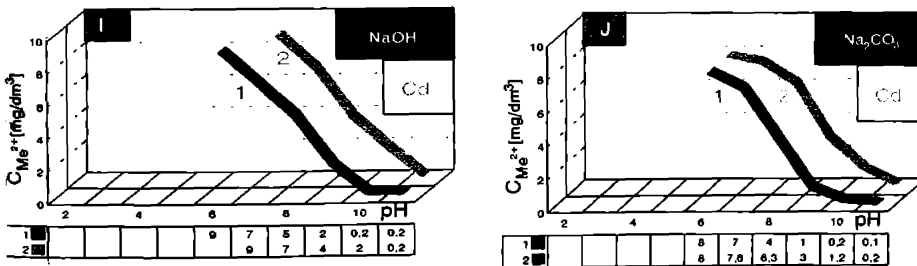


Fig. 8.9.- I si J.

prin preozonizare un pH optim de 8,7, respectiv 8,5. În cazul cadmiului nu apare o reducere notabilă a pH-ului optim de precipitare prin aplicarea preozonizării fig. 8.9.-I si J.

pH - urile optime de coagulare s - au determinat utilizând coagulanti anorganici clasici si complecsi. Rezultatele experimentale sunt redade în fig. 8.10.

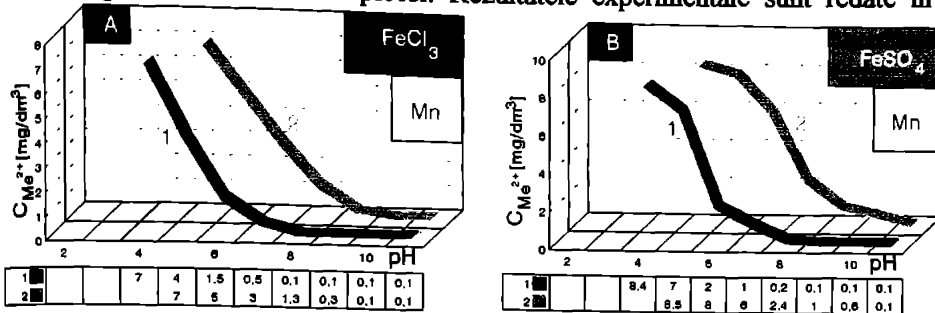


Fig. 8.10.- A si B. Variatia pH - ului optim de coagulare a ionilor metalici.
1.- cu preozonizare; 2.- fără preozonizare.

Din grafice rezultă că, pentru ionul Mn^{2+} , apare o maximă deplasare de pH, în cazul utilizării $FeCl_3$ fig.8.10.-A, respectiv minimă în cazul $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, deoarece ionul Fe^{2+} , consumă parțial ozonul pentru oxidarea sa la Fe^{3+} fig.8.10-B.

Procesul de coagulare a cationilor metalici este favorizat de existenta ionului Fe^{3+} , realizat prin ozonizare si totodată se realizează si o micșorare a solubilității lor. Acest consum suplimentar de ozon micșorează posibilitatea de oxidare superioară a ionului mangan.

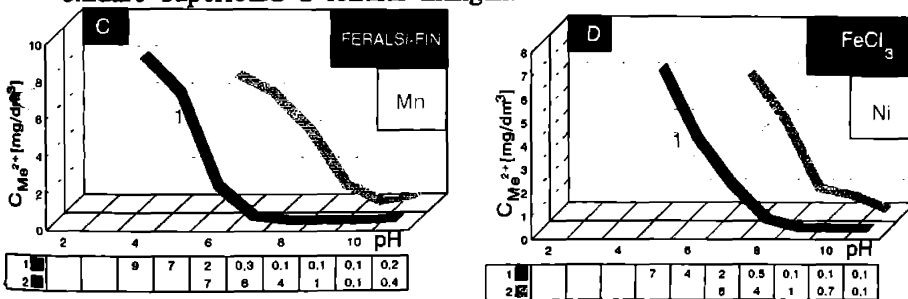


Fig. 8.10.-C si D

În cazul coagulantilor anorganici complecsi având în componentă ionii de Al^{3+} , Fe^{2+} si silica activă, dozele optime se reduc cu cca. 60 - 70 %. Datorită acestui fapt si necesarul de ozon pentru oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} , este mai redus putându - se exercita actiunea de oxidare mai pronuntat asupra ionilor metalici poluanti. Se remarcă astfel în cazul acesta o scădere a pH - lui optim

de coagulare de la 10,0 la 8,0 fig. 8.10.-A, B si C.

Pentru nichel fig. 8.10.-D, E si F rezultă scăderi minime de pH prin preozonizare însă conținutul de nichel în apele tratate este mai mic decât în cazul

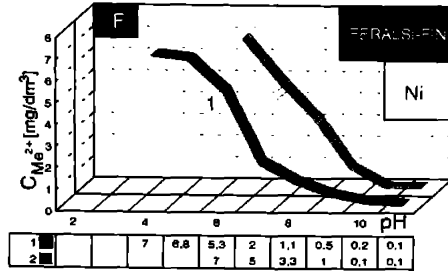
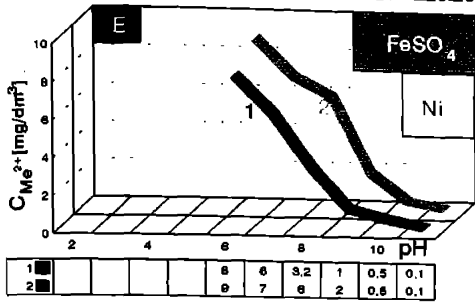


Fig. 8.10.- E si F

neutralizării preozonizării.

Preozonizarea apelor cu conținut de cupru fig. 8.10.-G, H si I, respectiv a

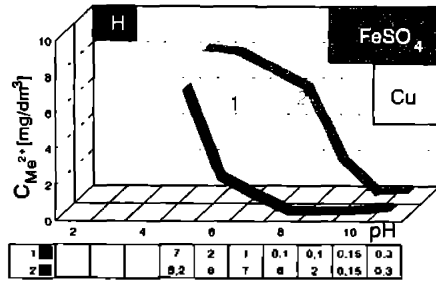
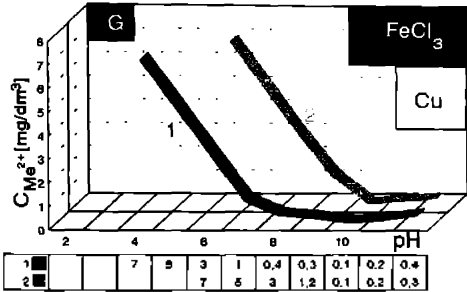


Fig. 8.10.-G si H

zincului fig. 8.10.-J, K si L, se realizează o reducere mai accentuată a valorii

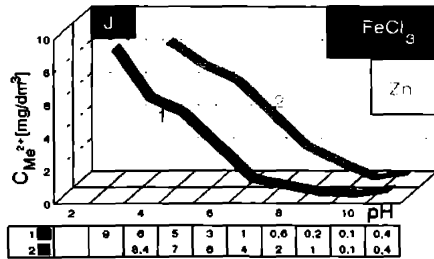
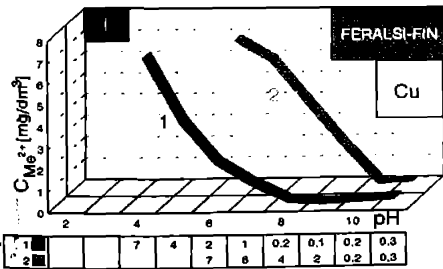


Fig. 8.10.- I si J

pH - lui optim de coagulare. Pentru cadmiu fig. 8.10.- M, N si O, apare o eliminare minimă dar nesemnificativă în cazul FeCl₃.

În toate cazurile, după decantare, conținuturile finale ale ionilor metalici se găsesc în apele tratate la limita admisibilă deversării.

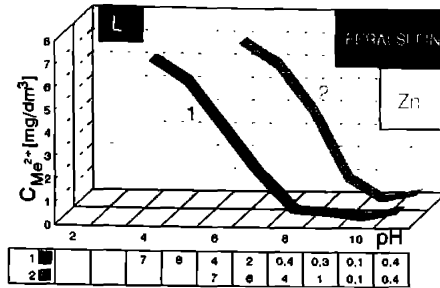
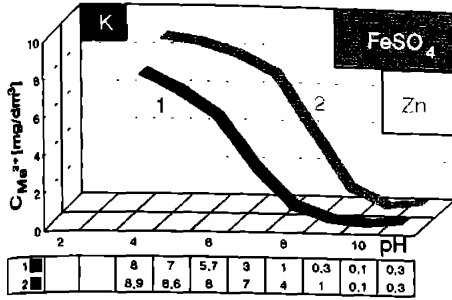


Fig. 8.10.- K si L

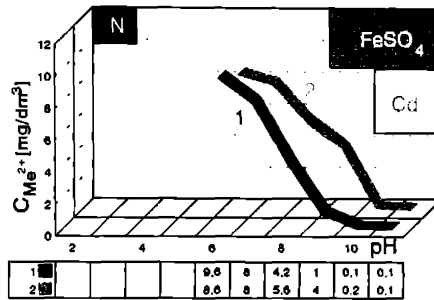
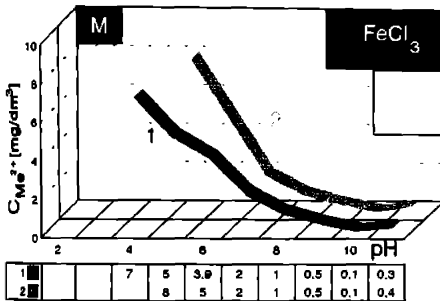


Fig. 8.10.-M si N.

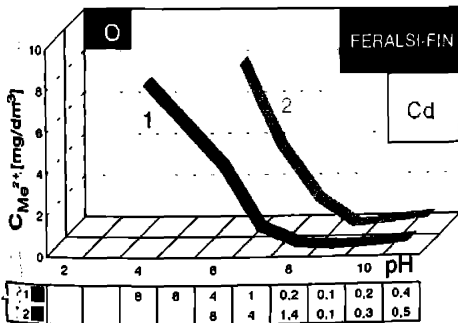


Fig. 8.10.-O.

de precipitare și coagulare, rezultă următoarele concluzii:

Rezultatele optime a pH -urilor precum și variația pH -urilor în urma preozonizării precipitării sau coagulării sunt centralizate în tabelul nr. 8.4.

Concluzii.

În urma studierii preozonizării apelor cu conținut de ioni metalici Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Cd^{2+} și tratarea acestora cu diferiți agenți

- se remarcă o scădere a pH - ului optim de precipitare și coagulare de la 1 până la 2,5 unități de pH, conducând în practică la reducerea consumurilor specifice de reactivi și implicit la micșorarea costurilor de epurare;

Tabelul nr.8.4.

Agent de precipitare și coagulare	pH-ul optim de precipitare și coagulare										ΔpH realizat prin preozonizare				
	Agent de precipitare -coagulare					O ₃ + agent de precipitare - coagulare					Mn	Ni	Cu	Zn	Cd
	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd					
NaOH	9,5	11	10	9,5	10,5	8	10	8,2	8,7	10,5	1,5	1,0	1,8	0,8	0,0
Na ₂ CO ₃	9,5	11	10	9,5	10,4	7	10	8,7	8,5	10,4	2,5	1,0	1,3	1,0	0,0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	10	10,3	10	9,6	10	8,5	10	8,3	8,7	10	1,5	0,3	1,7	0,9	0,0
FeCl ₃ ·6H ₂ O	10	10	10	9,7	10	8	9,5	7,7	8,5	9,5	2,0	0,5	2,3	1,2	0,5
FERALSI-FIN	9,7	10	10	9,7	10,1	8	9,5	8,1	8,7	9,7	1,7	0,5	1,9	1,0	0,4

- prin scăderea pH - ului de precipitare și coagulare, preozonizarea permite încadrarea apelor în limitele de pH admise spre deversare, măbind domeniul pH - ului optim de coagulare și obținându - se totodată o creștere a eficienței aplicării coagulanților cu conținut de Fe²⁺;

- departajarea pH - lui permite aplicarea unor tehnologii recuperative prin precipitare;

- procesul de preozonizare se poate greșa ușor pe fluxurile tehnologice existente de tratare și epurare a apelor.

8.4. Stabilirea condițiilor optime de epurare prin coagulare a apelor reziduale cu conținut de metale grele.

Coagularea a devenit un proces indispensabil în tratarea apei și a câștigat un teren din ce în ce mai important în epurarea apelor, în general și a celor din metalurgia neferoasă în particular.

Pentru stabilirea parametrilor optimi de epurare a apelor reziduale diluate rezultate din procesele de preepurare recuperativă și din tehnologiile metalurgice, prin coagulare - precipitare, s - a urmărit stabilirea la nivel laborator pe ape sintetice a următorilor parametri:

- pH - ul optim de coagulare;
- doza optimă de coagulant;

- influența agitării în procesul de coagulare;
- timpul optim de amestecare la diferitele viteze de agitare și influența lui asupra eficienței procesului de coagulare.

Testările s-au realizat utilizând coagulantul anorganic complex FERALSIFIN, iar ca agent de alcalinizare soluție 10 % carbonat de sodiu.

Valorile de concentrație a principalelor elemente active ale procesului de coagulare din coagulantul anorganic complex utilizat sunt: 0,78 g Fe / dm³, 0,44 g Al / dm³, 0,67 g SiO₂ / dm³ [211].

Impurificatorii se aflau în următoarele valori de conținut în apele sintetice preparate: 30,3 mg Cu²⁺ / dm³, 25,80 mg Zn²⁺ / dm³, 26,0 mg Cd²⁺ / dm³, valori similare cu valorile medii din apele reziduale diluate și preepurate de pe platformele metalurgice.

Experimentele s-au efectuat prin metoda Jarr-test, la turatii de 300 și 600 rot / min, pentru agitarea primară, respectiv la 30 rot / min, pentru agitarea finală.

Timpul de agitare la diferitele turatii a fost de 2, 4 și 6 minute pentru turatiile de 300 rot / min și 600 rot / min respectiv de 10, 14 și 18 minute pentru turatia finală de 30 rot / min.

Pentru determinarea pH-ului optim de coagulare la diferitele parametri enumerati s-au realizat experimentări la o doză constantă de coagulant și în intervalul de pH 4 - 12.

După un timp de decantare de 30 minute s-a pipetat de la fiecare probă un volum de supernatant și s-a supus analizei în vederea determinării conținutului remanent de ion metalic poluant.

Măsurările de pH s-au realizat cu un pH-metru OP-208, iar determinările de concentrație prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu un aparat de tip Jarell ASH 850 AA.

După determinarea pH-ului optim de coagulare, s-a determinat la diferitele parametri (timp, turatie) doza optimă a agentului de coagulare.

Valorile experimentale rezultate în urma analizelor s-au reprezentat grafic pentru determinarea pH-ului optim conform fig. 8.11., iar în fig. 8.12 determinările de doză optimă.

Valorile cuprinse în domeniul optim a pH-ului de coagulare au fost prelucrate prin metoda analizei de regresie, în vederea obținerii valorii exacte a pH-ului optim.

Redăm un exemplu de calcul pentru determinarea pH-ului optim de coagulare prin metoda analizei de regresie în cazul apelor impurificate cu

ionii de Cu^{2+} [212].

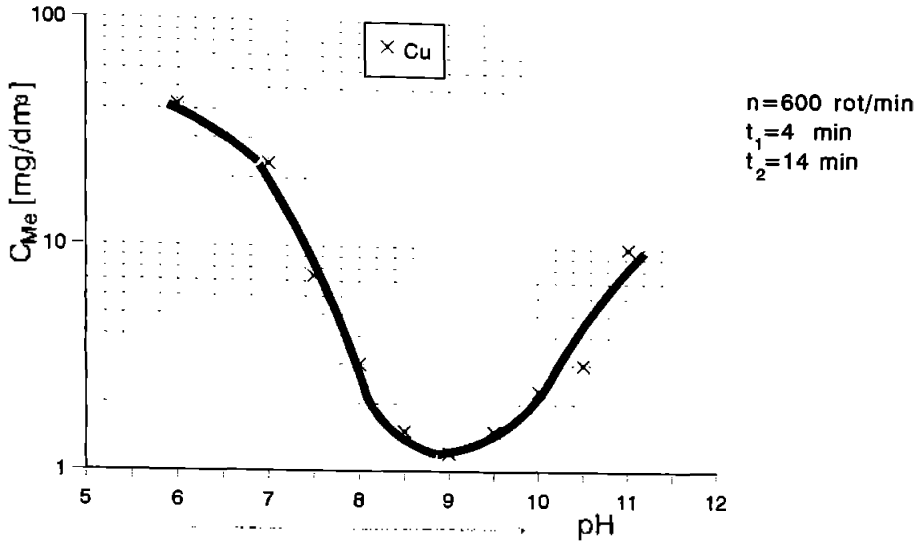


Fig. 8.11. Determinarea pH-ului optim de coagulare.

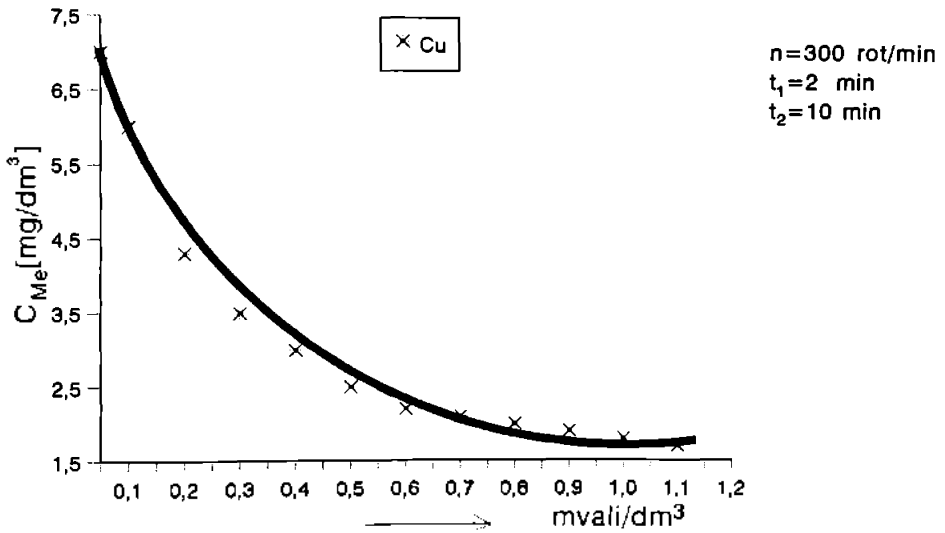


Fig. 8.12. Determinarea dozei optime.

Valorile experimentale (pH notat prin X și concentrația remanentă a ionului impurificator din supernatant Y), au fost prelucrate și centralizate ca și datele din tabelul nr. 8.5.

Analiza de regresie are la bază determinarea coeficienților de regresie a, b, c prin rezolvarea unui sistem de trei ecuații normale de forma (87).

Tabelul nr.8.5.

Nr. det.	x_i (pH)	Y_i (Cu^{2+})	X_i^2	$X_i Y_i$	$X_i^2 Y_i$	X_i^3	X_i^4
1.	7,31	6,81	53,43	49,79	363,86	390,57	2 864,76
2.	8,92	0,73	79,57	6,51	58,09	709,76	6 331,38
3.	9,42	0,85	88,55	7,99	75,27	833,26	7 841,1
4.	9,81	1,12	96,24	10,98	107,79	944,11	9 262,14
5.	10,00	1,15	100,0	11,50	115,0	1 000,0	10 000,0
6.	10,38	2,38	107,74	24,70	256,42	1 118,34	11 607,91
7.	10,59	5,62	112,15	59,52	630,28	1 187,67	12 577,62
To-tal.	66,42	18,66	637,68	170,98	1 606,71	6 183,71	60 474,91

$$\begin{aligned}
 na + b \sum_{i=1}^n x_i + c \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n y_i \\
 a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 + c \sum_{i=1}^n x_i^3 &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \\
 a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i^3 + c \sum_{i=1}^n x_i^4 &= \sum_{i=1}^n x_i^2 y_i
 \end{aligned} \tag{87}$$

Pentru exemplul de calcul dat, înlocuind valorile determinate anterior precum și valorile lui n, sistemul de ecuații normale devine (88):

$$\begin{aligned}
 7a + 66,42b + 637,68c &= 18,66 \\
 66,42a + 637,68b + 6183,71c &= 170,98 \\
 637,68a + 6183,71b + 60474,91c &= 1606,71
 \end{aligned} \tag{88}$$

Sistemul este liniar în a, b, c și se poate rezolva cu regula lui Cramer, obținându-se valorile (89):

$$\begin{aligned} a &= 712 \\ b &= 0,015 \\ c &= -8,01 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad (89)$$

Cu acești coeficienți de regresie, se determină ecuația de regresie care redă interdependența între pH-ul de coagulare și concentrația remanentă a ionilor de Cu^{2+} .

Din ecuația de regresie stabilită (90) prin impunerea condiției de minim

$$y = 712 + 0,015x - 8,01 \cdot 10^{-4}x^2 \quad (90)$$

derivatei (91) de ordinul unu se obține pH-ul optim de coagulare:

$$y' = 0,015 - 2 \cdot 8,01 \cdot 10^{-4}x = 0 \quad (91)$$

$$\text{pH-ul optim} : x = 9,36 \quad (92)$$

care, în acest caz, rezultă a fi de 9,36. (vezi tabelul nr. 8.6.)

Tabelul nr. 8.6.

TURATIA (rot/min)	t ₁ (min)	t ₂ (min)	FUNCTIA DE REGRESIE	DERIVATA DE ORDINUL I.	pH-ul optim
300	2	10	133,016 - 28,407x + 1,524x ²	-28,407 + 2 · 1,524x	9,36
	4	14	172,756 - 37,845x + 2,068x ²	-37,845 + 2 · 2,068x	9,15
	6	18	201,150 - 43,087x + 2,332x ²	-43,087 + 2 · 2,332x	9,24
600	2	10	162,087 - 36,814x + 2,081x ²	-36,814 + 2 · 2,081x	8,85
	4	14	192,698 - 42,047x + 2,229x ²	-42,047 + 2 · 2,229x	8,51
	6	18	323,495 - 67,043x + 3,553x ²	-67,043 + 2 · 3,553x	9,43

Toate datele finale pentru fiecare ion poluant în parte cât și pentru seriile de doi și trei ioni poluanți prezente sunt centralizate în tabelul nr. 8.7.

Valorile pH-ului optim obținute din calcul au fost reprezentate grafic pentru ionii singurari conform fig. 8.13, pentru combinațiile de doi ioni conform fig. 8.14, iar pentru combinația de trei ioni conform graficului din fig. 8.15.

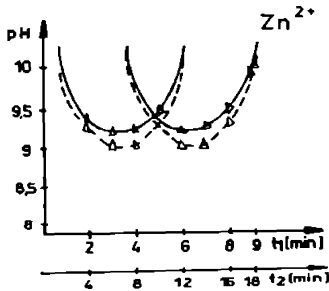
Valoarea exactă a timpului optim de amestec la diferitele viteze de agitare s-a determinat tot prin metoda analizei de regresie, obținându-se datele centralizate în tabelul nr. 8.7.

Pentru determinarea dozei optime, ecuația de regresie a rezultat din valorile de conținut a ionilor metalici poluanți rezultate experimental și cuprinse în jurul valorii admise de normele în vigoare pentru deversarea în emisar.

Tabelul nr.8.7.

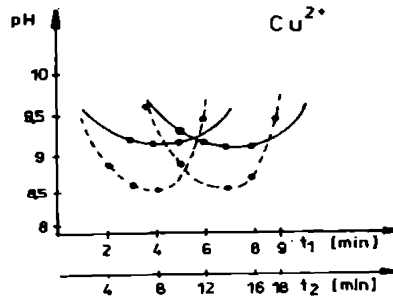
IMPURIFICATOR	TURATIA (rot/min)	TIMPUL OPTIM		pH-ul optim
		t ₁ (min)	t ₂ (min)	
Cu ²⁺	300	4,29	14,52	9,15
	600	3,62	13,25	8,51
Zn ²⁺	300	3,26	12,53	9,21
	600	3,49	12,98	9,05
Cd ²⁺	300	4,00	14,03	9,18
	600	3,65	13,29	9,21
Cu ²⁺ + Zn ²⁺	300	3,60	13,22	8,80
	600	3,35	12,72	8,92
Cu ²⁺ + Cd ²⁺	300	3,94	13,89	8,80
	600	4,02	14,04	9,60
Cu ²⁺ + Zn ²⁺	300	3,74	13,47	9,15
	600	4,04	14,07	9,50
Cu ²⁺ +Zn ²⁺ +Cd ²⁺	300	4,1	14,2	8,90
	600	4,0	14,5	9,00

Pentru o mai bună caracterizare și pentru o cercetare mai aprofundată a coagulantului FERALSIFIN, au fost studiate spectrele în IR, X și analizele termogravimetrice ale produselor de hidroliză, la diferi-



(a)

Fig. 8.13. Valorile pH - ului optim rezultate din calcul pentru ionii singular a.- Zn, b.- Cu.



(b)

te pH-uri. Remarcându-se din examinarea lor că în funcție de condițiile de mediu, amestecul de produși are grade de polimerizare variabile. Prezența Cu și Zn determină o compoziție diferită a amestecului de reacție datorită formării atât a carbonatilor bazici cât și hidroxizilor, funcție de pH.

Precipitatele constau din mici agregate amorfe, cu structură complexă, necaracteristică, care variază de la un agregat la altul, respectiv separarea cadmiului ca și carbonat cristalizat iar a zincului și cuprului ca și carbonați bazici amorfii.

Concluzii

Urmărind valorile pH-urilor optime obținute în urma calculelor s-a constatat că:

- în prezența unui singur ion metalic poluant, valoarea pH-ului scade în cazul ionilor de Cu și Zn la turatii mari. La amestecul celor trei ioni s-a determinat o creștere a valorii pH-ului optim la turatiile mari.

Această creștere s-a obținut și în cazul amestecurilor celor trei ioni împreună doi câte doi.

- în urma calculelor și observațiilor efectuate a rezultat pH-ul optim de 9,0.

- în cazul prezenței unui singur ion metalic impurificator, timpul de amestecare are valori mai mari pentru turatii mai mici. Rezultă astfel necesitatea omogenizării mai intense pentru realizarea unui transfer a ionilor poluanți mai rapid în procesul de coagulare.

- amestecul de ioni dă valori a timpului de agitare dependent de ionul Zn^{2+} , care realizează o separare mai bună, respectiv valori mai mici ai timpilor

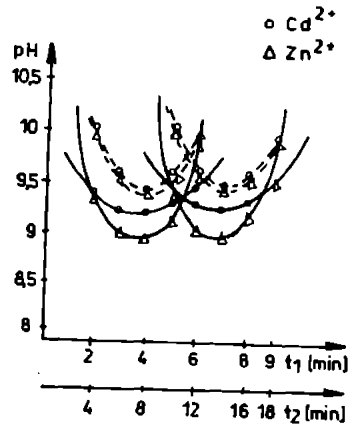


Fig. 8.14.a. pH-ul optim rezultat din calcul.

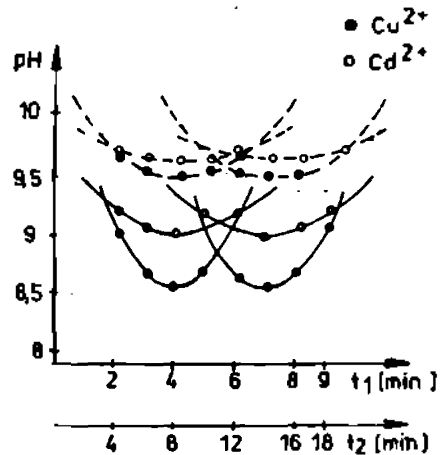


Fig. 8.14. b. pH-ul optim rezultat din calcul.

de omogenizare pe când ionii de Cu^{2+} și Cd^{2+} necesită timpi de omogenizare mai mari.

- la amestecul celor trei ioni, ținând cont și de rezultatele obținute pentru

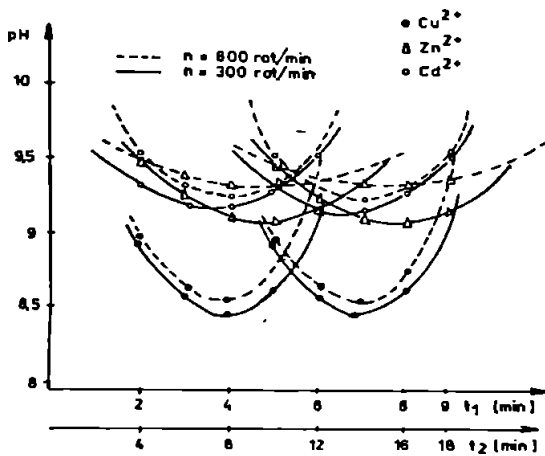


Fig. 8.15. pH-ul optim rezultat din calcul

scontată. Procesului de coagulare este favorabil în cazul prezentei zincului atât în apele ce îl conțin singular cât și în cazul amestecurilor de ioni poluanți.

- în urma analizelor efectuate și centralizate în tabelul nr. 8.8., se constată o doză optimă de coagulant anorganic complex FERALSİ - FIN de aproximativ $0,41 \text{ moli} / \text{dm}^3$ la un pH optim de 9, un timp de amestecare primar de 4 min. și un timp secundat de 14 min., respectiv turatia primară de 600 rot / min.,

Tabelul nr. 8.8.

IMPURIFICATOR	TIMP OPTIM		TURATIA (rot/min)		OPTIM	
	t_1 (min)	t_2 (min)	RAPIDA	LENTA	pH-ul	doza(mvali/dm^3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$	4	14	600	30	9,00	0,41

urmat procesul de coagulare de o decantare și de o filtrare pe filtre rapide, echipat corespunzător.

8.5. Procedeu de eliminare avansată a ionilor metalici și rășinilor din apele tehnologice din industria celulozei și hârtiei.

Industria hârtiei într-o evoluție mereu ascendentă, necesită astăzi tehnologii capabile să producă o hârtie de înaltă calitate cu utilizarea drept agent oxidant a ozonului, obținându-se așa numita hârtie "liberă de clor" [211, 212].

Costurile ridicate ale reactivilor și pentru producerea ozonului, utilizat în instalații de capacități de până la 1.000 mii to/an hârtie, precum și de protecția mediului, au dus la necesitatea stabilirii unor tehnologii de purificare a apelor tehnologice și a recirculării acestora.

În acest sens se impune intercalarea în procesul de recirculare a apelor tehnologice, implicate în fazele preliminare albirii cu ozon, a unor tehnologii simple - numite "rinichi" - pentru îndepărtarea avansată a rășinilor și în special a metalelor grele, mari consumatoare de agenți oxidanți și totodată cu un potențial ridicat de poluare [211].

Prin îndepărtarea din aceste ape a metalelor grele se obțin pe lângă reducerea costurilor energetice, de materii și materiale și considerabile avantaje în favoarea calității produsului finit. O diminuare a consumului de apă proaspătă și implicit o micșorare a debitelor de ape reziduale deversate, face să se ajungă foarte aproape de dezideratul oricărei industrii de a funcționa cu un "circuit închis de ape".

Închiderea circuitului duce la creșterea concentrației rășinilor și metalelor în ape, accentuându-se efectele acestor componente conform câtorva date prezentate în tabelul nr. 8.9. [211].

Scopul cercetărilor întreprinse au constat în stabilirea unei tehnologii simple și care să nu perturbe principalele caracteristici tehnologice ale apelor, și să elimine cât mai avansat încărcătura organică acumulată și deasemenea ionii metalici din apele tehnologice din fazele preliminare procesului de albire.

Sunt cunoscute tehnologiile de purificare a apelor tehnologice și soluțiilor intermediare precum și a apelor reziduale din industria celulozei și hârtiei cu ajutorul laptelui de var, calcarului, ultrafiltrarea, evaporarea, epurarea biologică sau precipitarea electrochimică [211].

Unele din cercetările întreprinse de autor în cadrul firmei Kemira Kemi AB din Helsingborg - Suedia, în anul 1993 sunt prezentate în continuare, pentru epurare avansată a unor ape cu conținut foarte variat de ioni metalici neferoși și materii organice [252, 253, 254].

Tabelulnr.8.9.

Elemente	Efecte
Mn, Fe	Crește consumul de reactivi, diminuează calitatea produsului finit în procesul de albire.
Al, Si, Ca, Ba	Risc pentru formarea de cruste și de creștere a conținutului masei inerte.
K, Cl	Crește riscul de coroziune și masa inertă.
Cd, Pb, Zn, P, etc.	Efecte poluante și crește masa inertă.
Materiale organice	Crește efectul de poluare și masa inertă

Caracteristicile apelor industriale au fost stabilite printr-o amplă investigație în literatura de specialitate și cu ajutorul unor analize chimice și fizico-chimice [213 - 239, 249, 250, 255].

Analizele IR și GC s-au realizat pe probe de ape initiale și după eliminarea componentelor organici în cadrul laboratoarelor analitice Vasa din Finlanda respectiv în cadrul institutului de cercetări STFI - Stockholm.

Valorile de conținut a gamei largi de metale din apele studiate înainte cât și după tratare au fost stabilite de către laboratorul analitic LMIAB Helsingborg iar restul de analize în cadrul laboratorului analitic al firmei.

Pentru reliefașarea conținuturilor de componente se prezintă analizele efectuate pe două probe de ape tehnologice.

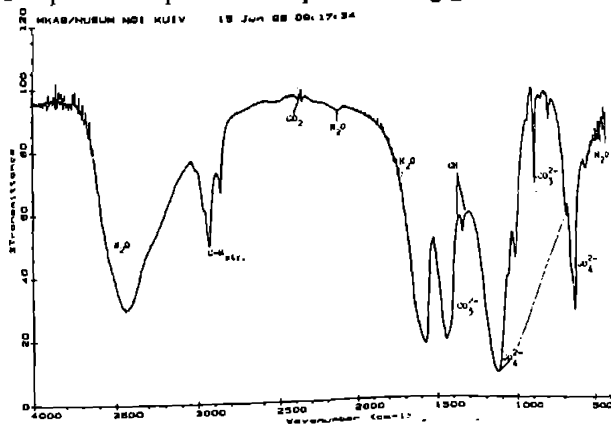


Fig. 8.16. Analiză IR pentru apa nr.1.

Analizele IR pentru apele initiale fig. 8.16. și 8.17., stabilesc pentru ambele ape prezenta anionilor SO_4^{2-} și CO_3^{2-} respectiv a produselor organice în produsele uscate rezultate la extracția și determinarea gravimetrică a conținutului de rășină [249, 250, 255].

Pe produsele de extracție totală s-au realizat spectrele IR prezentate în fig. 8.18.

Analiza spectrală a probei din prima apă (fig. 8.18., Nr.1.), reliefează prezenta structurilor [250]: C-H și C=C la 3000 cm^{-1} , C=O la 1732 cm^{-1} , C-H la $1447,5$ și 1377 cm^{-1} , C-OH la 1032 cm^{-1} a betulinolenului, un pic la 881 cm^{-1} , CH undă la 734 cm^{-1} .

Spectrul apei a doua (fig. 8.18., Nr.2.) este similar cu cel al primei ape. Spectrul indică prezenta unei grupări carbonil la 1732 cm^{-1} și a grupării C-OH ce indică prezenta betulinolenului la 1032 cm^{-1} . Gruparea C=C din betulinolen se reliefează de asemenea.

Produsele de extracție s-au incinerat la 900°C . Pentru aceste cenuri s-au obținut scăderi în greutate de 74,9% la prima apă și de 67,7% pentru a doua apă.

Cenusile s-au supus unor analize IR (fig. 8.19 pentru apa nr. 1.) indi-

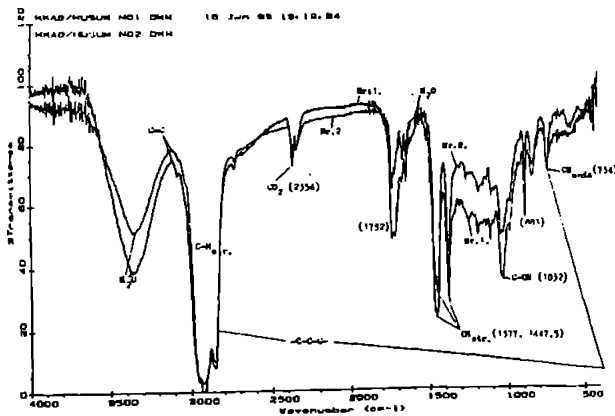


Fig. 8.18. Analiză IR.

când doar prezenta anionilor SO_4^{2-} și CO_3^{2-} , rezultând de asemenea o proporție mai ridicată în favoarea anionilor sulfat în prima probă [250].

Pentru ambele ape, determinarea conținutului inițial de materii organice, s-a realizat prin analizele gascromatografice prezentate în fig. 8.20. pentru apa nr.1. [213-239, 248, 250, 255].

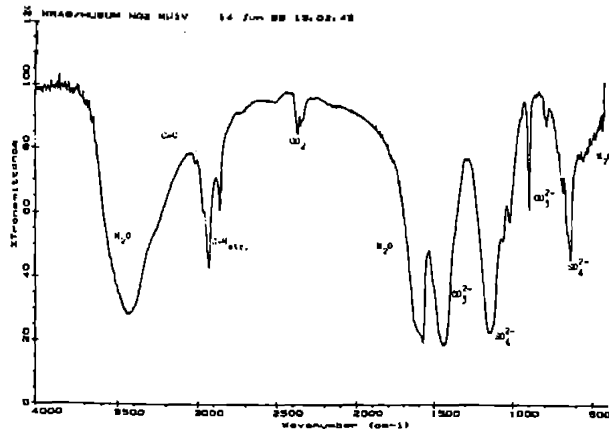


Fig. 8.17. Analiză IR pentru apa nr.2.

Valorile de conținut obținute pentru cele patru cazuri sunt prezentate centralizat în tabelul nr. 8.10.

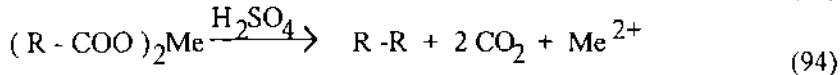
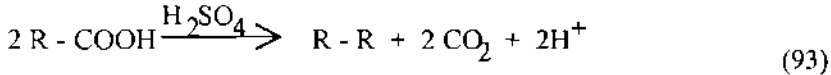
Analizele de CCO - Cr [30], indică valorile inițiale de 16000 mg / dm³, respectiv pentru a doua apă 25000 mg / dm³, iar substanțele în suspensie reprezintă 660 mg / dm³, respectiv 2500 mg / dm³.

Conținutul de metale din cele două ape este redat în tabelul nr.8.11., iar pH - ul este cuprins între 10,5 și 11,7.

Apele în fluxul tehnologic au o temperatură de cca. 80° C, necesitând pe cât este posibil a fi relativ menținută în etapa de purificare.

Datorită prezentei anionilor SO₄²⁻ și CO₃²⁻ și datorită condiției tehnologice impuse pentru raportului S / Na de a fi ≤ 0,5, s - a ales drept agent de epurare pentru componente organici, acidul sulfuric [252 - 254].

Reacțiile care decurg în acest caz sunt: [254]



realizându - se degradarea rășinilor și totodată au loc degajări de dioxid de carbon [249].

S - au realizat pentru ambele tipuri de ape titrări pH - metrice cu acid sulfuric la diferite temperaturi și de asemenea s - a urmărit variația pH - ului în timp, constatându - se un consum notabil de acid sulfuric în jurul valorii pH - ului de 7 și o creștere a pH - ului în timp.

Pentru eliminarea produselor de reacție s - au testat o gamă largă de flocculanți anionici, cationici, neionici și PEO (polietilenoxidul) astfel încât aceștia să colecteze produsele de reacție și să poată fi separate prin procedeul flotational [215, 216, 218, 219, 222, 223, 225, 226].

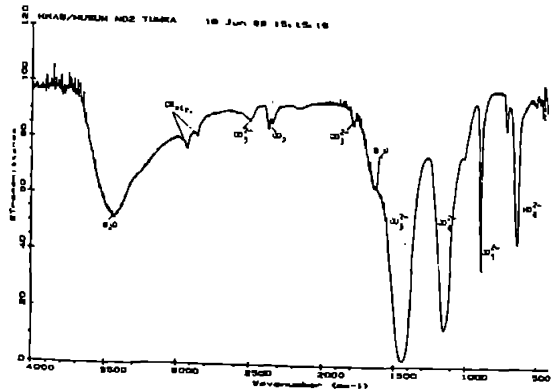


Fig. 8.19. Analiză IR.



Fig. 8.20. Analiza gazcromatografică inițială.

Întrucât este preferabil a se menține pH-ul cât mai aproape de valoarea inițială (ca de altfel și temperatura) s-a optat la o tratare a apelor cu acid sulfuric, până la un pH de 7. Cele două ape tratate cu acid sulfuric și separate produsele de reacție prin flotatie, au fost supuse analizei gazcromatografice fig. 8.21. pentru apa nr.1., rezultând valorile de conținut finale redată în tabelul nr. 8.10 (coloanele finale).

După cum rezultă, apar reduceri de 98 % respectiv 94 % pentru conținutul total de rășini, iar pentru acizii grași reduceri de 98 - 99 %. Reducerile corespunzătoare pentru rășinile acide sunt de 93 %, iar pentru steroli 95 - 99 %.

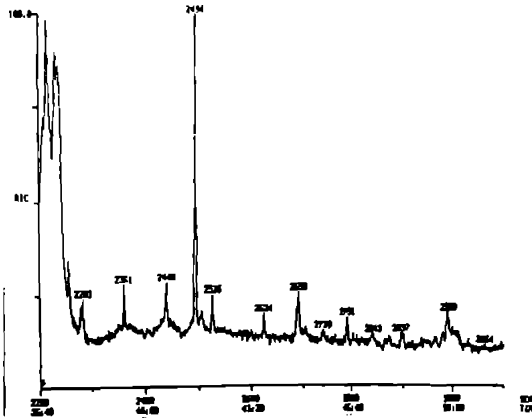


Fig. 8.21. Analiză gazcromatografică.

Principalele valori obținute sunt centralizate în tabelul nr. 8.12. [253, 254].

În urma unui studiu de literatură (cca. 22. 333 titluri care tratează epurarea apelor de ioni ai metalelor grele), s-a constatat inexistența unor studii care să abordeze epurarea apelor din industria hârtiei de ioni ai metalelor grele, și ca urmare am selectionat

doar câteva lucrări mai apropiate domeniului de preocupare [241 -248].

Tabelul nr. 8.10.

	Apa I		Apa II		Apa I	Apa II
	Initial	După hidroliză	Initial	După hidroliză	După tratarea cu H ₂ SO ₄ la pH=7	la pH=7
Continut total de răsini.	3,8					
			[mg/dm ³]		[μg/dm ³]	
			3,1		54	172
Acizi grasi saturati						
C14:0 Ac. miristic	4	4	4	4	18	250
C15:0	3	3	3	3	8	140
C16:0 Ac. palmitic	150	140	120	110	310	3240
C17:0	10	10	9	10	10	250
C18:0 Ac. stearic	84	81	70	72	130	1610
C19:0	6	6	5	6	4	200
C20:0 Ac. arahic	33	33	30	30	32	920
C21:0	10	10	10	10	11	300
C22:0	44	44	36	37	30	980
C24:0	11	11	10	10	4	170
Suma	355	342	297	292	557	8060
Acizi grasi ramificati						
C15:0ai	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C17:0i	nd	nd	nd	nd	nd	10
C17:0ai	7	7	3	3	nd	70
C18:0ai	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C19:0i	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C19:0ai	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Suma	7	7	3	3	nd	90
Acizi grasi nesaturati						
C8 16:1 Ac.palmitoleic	13	14	14	14	6	340
Diversi C16:1	3	2	3	3	3	7
C9 - 18:1 Ac.oleic	300	280	170	170	40	930
C9,12-18:2 Ac.linolic	605	645	480	470	320	9400
C9,12,15- 18:3Ac.linolenic	48	45	48	46	11	nd
Diversi C18:3	11	11	2	4	16	50
Suma	980	897	717	707	401	10727
Total acizi grasi	1340	1240	1020	1000	960	18900.

Tabelul nr. 8.10.(continuare)

	Apa I		Apa II		Apa I	Apa II
	Initial	După hidroliză	Initial	După hidroliză	După tratarea cu H ₂ SO ₄ la pH=7	
	[mg/dm ³]				[μg/dm ³]	
Rasini acide						
Ac.pimaric	1,5	1,6	0,7	0,7	28	48
Ac.dextropimaric	0,8	0,8	0,3	0,3	16	26
Ac.izopimaric	2	2,3	0,8	0,8	5	49
Palustrin	4,3	4,9	1,7	1,7	nd*	nd*
Ac.levopimaric	0,3	0,3	0,1	0,1	nd*	4
Ac.dehidroabietic	5	5,7	2,5	2,4	540	400
Ac.abietic	20,6	22,3	3,6	3,5	140	180
Neoabietin	1,6	1,6	0	0	nd*	nd*
Total	36,1	39,5	9,7	9,5	729	707
Steroli, triterpenoide, etc.						
Squalenul	48	+	23	+	nd*	1100
Sitosterol	61	+	34	+	80	1240
Sitostanol	27	+	15	+	nd*	660
Lupenol	nd*	nd*	nd*	nd*	nd*	+
Cykloartenol	38	+	6	+	nd	+
Betulinol	510	+	56	+	+	550
Metilbetulinol	+	+	+	+	nd	+
Citrostadienol	+	+	+	+	nd	+
24-Metylcykloartanol	+	+	+	+	nd	+
7-Betulaprenol	+	+	+	+	+	+

*nd - nedetectabil;

**+ - detectat dar neevaluat cantitativ.

Ionii metalici prezenti si eliberati din combinatiile organice, consideram că pot fi separati sub formă de sulfuri, cu formarea unor produse de precipitare

Tabelul nr. 8.11.

Element	Apa 1 [mg/dm ³]	Apa 2 [mg/dm ³]	Element	Apa 1 [mg/dm ³]	Apa 2 [mg/dm ³]	Element	Apa 1 [mg/dm ³]	Apa 2 [mg/dm ³]
Fe	0,82	0,92	As	0,2	0,4	Ni	0,18	0,05
Al	2,0	1,1	Bi	0,2	0,2	Sr	0,13	0,09
B	3,1	1,9	W	0,19	0,2	Mg	10,0	7,4
V	0,25	0,27	Se	0,16	0,53	P	5,4	4,3
Mo	0,15	0,14	Co	0,03	0,03	Ca	11,0	14
Ti	0,16	0,06	Pb	0,3	0,3	S	1800	3200
Hg	0,23	0,12	Zn	2,8	1,7	Na	6800	7400
Cu	0,18	0,18	Cd	0,03	0,04	K	610	540
Cr	0,18	0,07	Mn	4,6	3,8			

care pot diminua continuturile initiale cel mai mult.

Utilizarea sulfurii de sodiu duce la cresteri nejustificate de ioni de sodiu, iar surplusul de sulfat trebuie diminuat.

La acest deziderat răspunde polisulfura de calciu, având conditii foarte propice de a reactiona conform reactiei principale (61), si de a precipita metalele din aceste ape conform reactiilor de precipitare (62) si (63) (cap. 7.2.).

Alături de aceste reactii principale, apar si reactiile secundare (64) - (72).

Experimentările au fost efectuate cu CaS_x având 4,3 g Ca / dm³ si 12,0 g S / dm³.

În prima fază s - a realizat o investigatie considerând satisfăcătoare eliberarea ionilor metalici din combinatiile complexe, doar cu acid sulfuric si o tratare la pH = 7 cu polisulfura de calciu, respectiv aceleasi conditii cu adăugarea unui agent oxidant (H₂O₂), pentru a favoriza eliberarea unor eventuali ioni metalici din unele combinatii complexe stabile. Rezultatele obtinute din această investigatie sunt prezentate în fig. 8.22.

Analiza rezultatelor obtinute reliefează ca suficientă si foarte eficace faza de tratare doar cu acid sulfuric, iar valorile aproape similare de continut pentru aproape întreaga gamă de ioni metalici nu justifică consumul suplimentar de agent oxidant.

Experimentările pentru stabilirea pH - ului optim de precipitare a ionilor metalici cu CaS_x s - au realizat în intervalul de pH 4,3 - 12 la 80° C, cu o doză constantă de CaS_x si amestec de flocculanti, rezultatele obtinute în acest caz sunt prezentate pentru câteva metale în fig. 8.23.

Tabelul nr. 8.12.

Impurificatori	Initial		După tratare			
	Apa I [mg / dm ³]	Apa II [mg / dm ³]	Apa I Continut [mg / dm ³]	Reducere [%]	Apa II Continut [mg / dm ³]	Reducere [%]
Acizi grasi saturati	355	297	0,56	99,8	8,06	97,3
Acizi grasi ramificati	7	3	nd	-	0,09	97,0
Acizi grasi nesaturati	980	717	0,4	99,9	10,73	98,5
Total acizi grasi	1342	1017	0,96	99,9	18,88	98,1
Total răsini acide	36,1	9,7	0,73	92,5	0,71	92,7
Squalenul	48	23			1,10	95,2
Sitosterol	61	34	0,08	99,8	1,24	96,4
Sitostanol	27	15			0,36	97,6
Cykloartenol	38	6				
Betulinol	510	56			0,55	99,0

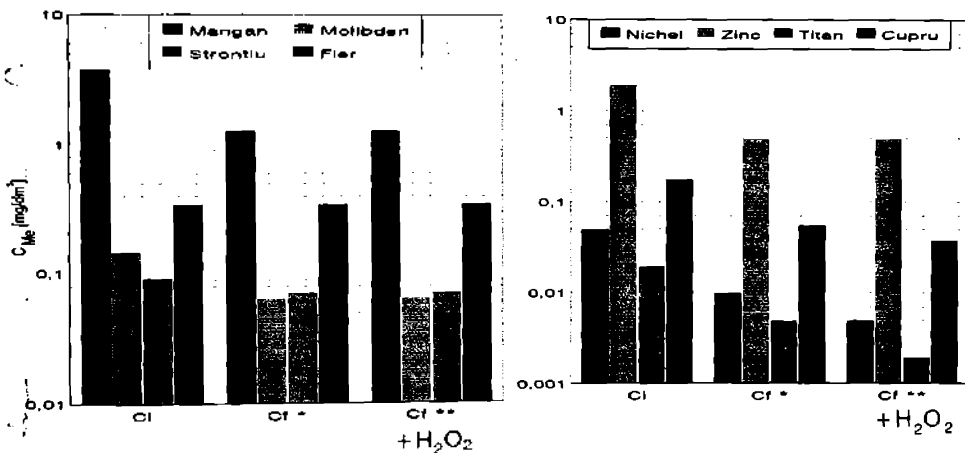


Fig. 8.22. Valorile de continut final a metalelor prin utilizarea alături de acidului sulfuric și a apei oxigenate.

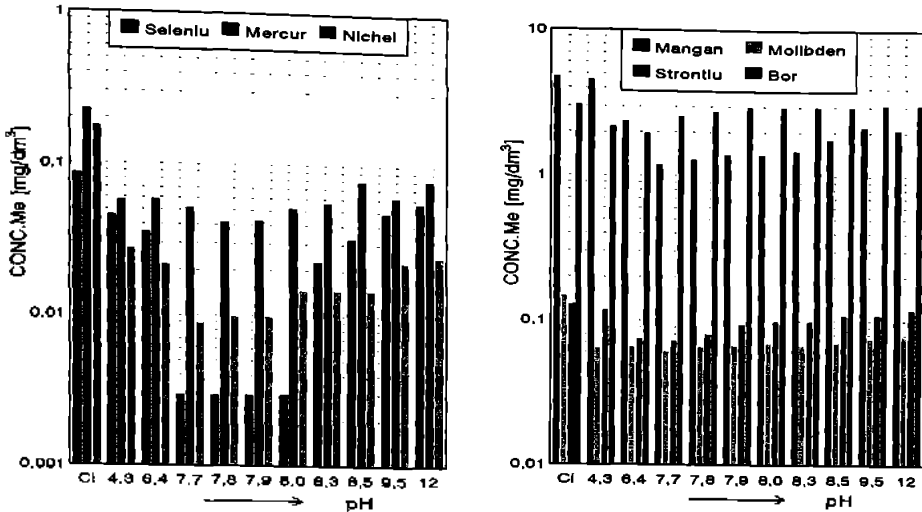


Fig. 8.23. Determinarea pH - ului optim de precipitare.

Doza optimă a fost stabilită la pH - ul 7 considerat optim atât din punct de vedere economic cât și favorabil eliminării avansate a materialului organic.

Doza de CaS_x a variat între 1,25 și 11,25 ml / dm³ apă și amestecul de floclanți a fost de 10 ppm / dm³ apă.

Rezultatele experimentale sunt prezentate pentru câteva metale în fig.8.24.,

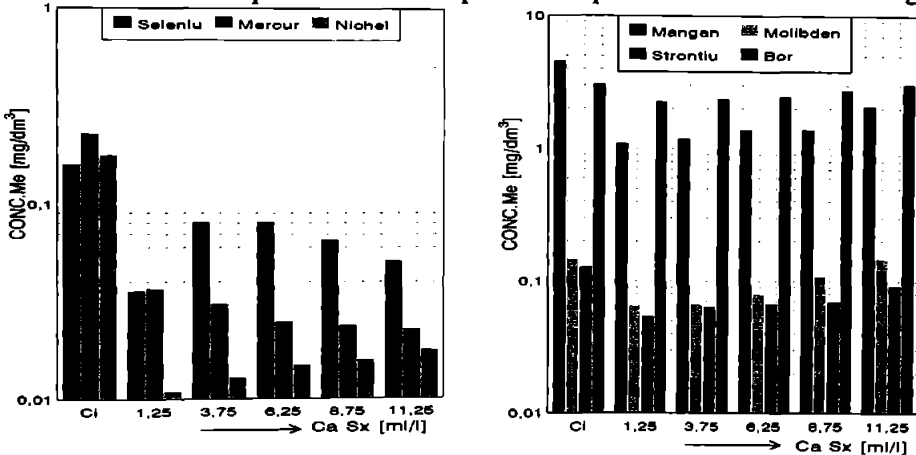


Fig.8.24. Determinarea dozei optime de precipitare.

respectiv la doza de $1,25 \text{ ml CaS}_x / \text{dm}^3$ considerată drept optimă valorile obținute pentru întreaga gamă de metale în fig. 8.25.

Valoarea conținutului final pentru Ca, redă o reducere a conținutului inițial, datorită reacției (72) (vezi. cap. 7.2.). Raportul S/Na are valori $< 0,5$ la doze mai mici de $8,75 \text{ ml CaS}_x / \text{dm}^3$ și $> 0,5$ la doze crescânde de CaS_x .

Îndepărtarea produselor de reacție s-a realizat prin procedeul de flotatie utilizându-se o celulă de flotatie de tipul celei prezentate în fig. 8.26.

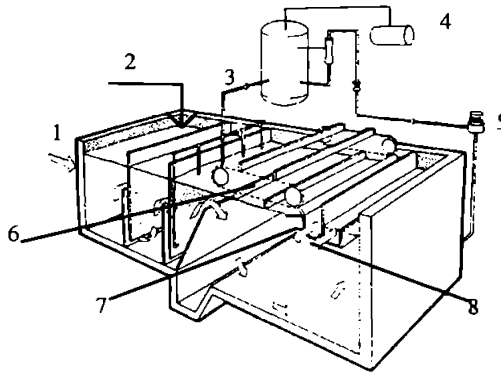


Fig. 8.26. Celula de flotatie utilizată în cadrul experimentărilor.

În apa inițială introdusă în (1) s-a adăugat acidul sulfuric (2) și polisulfură de calciu (2) sub agitare iar în a doua cameră de reacție amestecul de polimeri.

Din apa epurată final, 10 - 20% s-a recirculat în bazinul de flotare (3) amestecându-se în prealabil cu aer la o presiune de 400 - 600 kPa.

Aerul este dispersat la baza bazinului de flotare, la dimensiuni de 30 - 80 μm , antrenând la suprafață materialele organice degradate și sulfurile metalice aglomerate de către amestecul de floclanți.

S-au realizat de asemenea experimentări cu celule de flotatie, care utilizează procedee electrolitice de generare a particulelor gazoase, necesare antrenării produselor de reacție, obținându-se valori finale de conținut, similare pentru componente organici și pentru metalele grele.

CONTINUTUL INITIAL SI FINAL DE IONI METALICI SI GRADUL DE REDUCERE REALIZAT

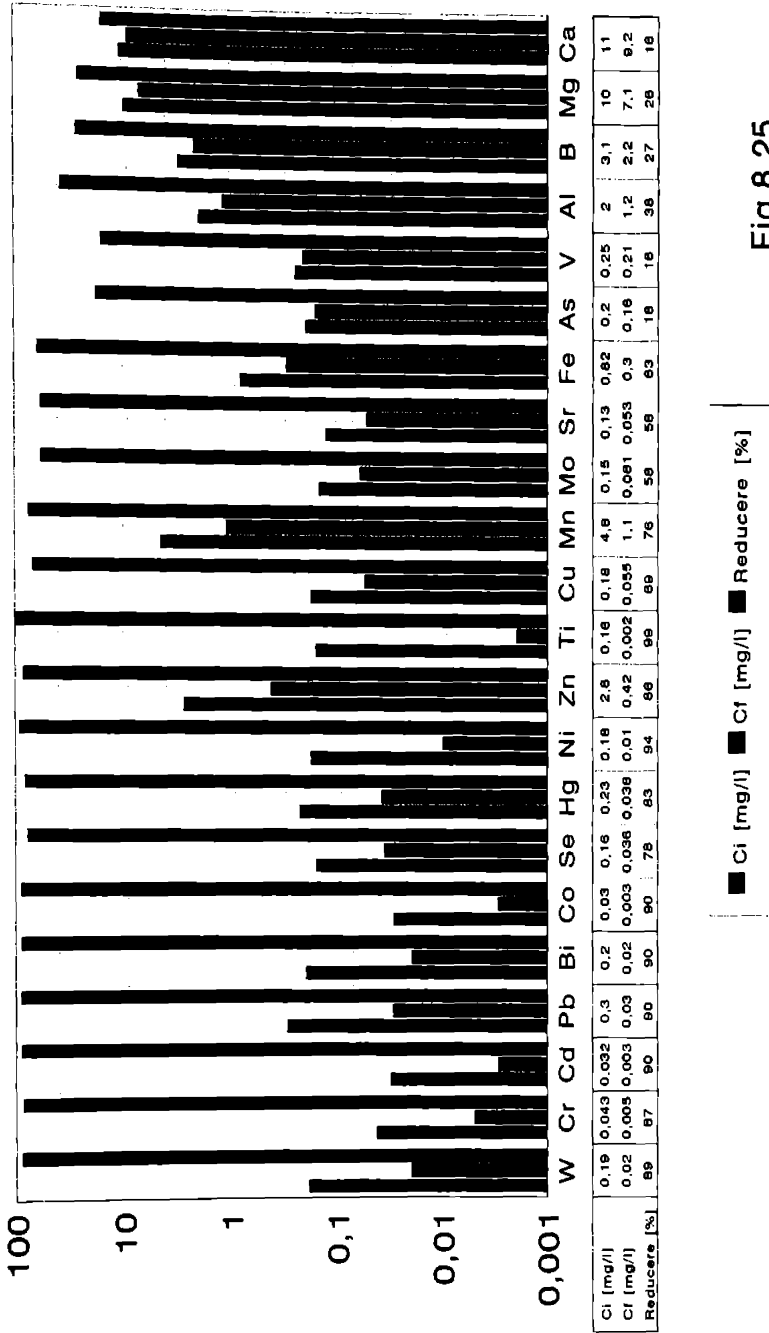


Fig.8.25.

Paletii raclori (6) de la suprafata bazinului de flotatie, separă produsele de reactie (7), iar apa epurată (8) se reîntoarce în circuitul tehnologic sau se poate deversa.

Pe baza experientelor, s - au determinat parametrii optimi de purificare avansată a apelor, stabilindu - se la 80°C ca fiind necesar a se realiza un pH de 7 prin adăugarea de acid sulfuric si o doză de 1,25 ml $\text{CaS}_x / \text{dm}^3$ respectiv o doză de 10 ppm / dm^3 apă amestec de 25 % PEO si 75 % poliacrilamină K 504.

Concluzii.

Din investigatiile realizate pe apele diluate continând o gamă foarte largă de ioni metalici si materiale organice au rezultat urmatoarele concluzii:

- epurarea distructivă cu acid sulfuric a acizilor grasi, răsinilor acide si a sterolilor dintr - o apă reziduală din industria celulozei si hârtiei se poate realiza la randamente cuprinse între 93 si 99%, la un pH =7;
- polisulfura de calciu poate realiza valori finale foarte scăzute de continut pentru o gamă largă de ioni metalici la un pH de 7 si o temperatură de 80°C;
- separarea produselor de epurare se poate realiza cu ajutorul unui amestec de floclanti foarte eficace si economic prin procedeul flotational.

Cap. IX. ELIMINAREA IONILOR METALICI NEFEROSI PRIN FILTRAREA PESTE MASE ADSORBANTE.

Filtrarea, una din operatiile de bază, în tratarea și epurarea apelor, realizează reținerea suspensiilor, rămase după faza de decantare, prin trecerea ei printr-o masă filtrantă [197, 256]. În general, filtrele acționează ca filtre de suprafață, adică procesul de filtrare se produce mai ales în zona superioară în timp ce restul masei filtrante rămâne nefolosită. Procesul de filtrare pe strat unic de nisip are avantajul unei dotări și amenajări simple și robuste, însă prezintă și dezavantaje, ca perioade utile de filtrare mai scurte, suprafețe mari și realizarea unei sortări dăunătoare a materialului filtrant, la spălarea în contracurent [257].

Cu cât masa filtrantă prezintă un grad de neuniformitate mai mare, cu atât sortarea este mai pronunțată și consecințele sale sunt mai dăunătoare. Materialul fin acumulat în straturile superioare are o capacitate de reținere considerabilă, dar ajunge repede la colmatare, proces care se manifestă prin creșterea însemnată a rezistenței hidraulice. După ce filtrul a ajuns una din limitele tehnice de exploatare, este necesar să se spele, aceasta făcându-se cu mult înainte ca straturile de mijloc și cele inferioare să fie pe deplin utilizate.

În scopul îndepărtării acestui neajuns s-a introdus folosirea înălțimii totale a masei filtrante, cu ajutorul unor straturi multiple.

În baza acestor considerente, ne-am propus studierea procesului de filtrare rapidă a apelor pe o baterie de filtre echipate cu diferite mase filtrante, nisip, coacăl și antracit.

În faza utilă de filtrare, din apele supuse procesului de limpezire prin decantare, se elimină continuu particulele nedecantabile care se rețin, în principal prin adsorbție, pe granulele materialului filtrant și în întreaga masă filtrantă, în proporție mai mare în părțile superioare și după o curbă de regresie, înspre straturile de bază.

Practic, filtrele rapide se utilizează în cazul tehnologiilor de epurare care implică faza de epurare prin coagulare. Precipitatele hidroxizilor de fier și alu-

miniu produc pe suprafața nisipului un strat gelatinos echivalent membranei biologice a filtrelor lente.

Cercetările teoretice și experimentale, au reușit în parte să elucideze mecanismele de transport și fixare, și deasemenea procesele de desprindere care micșorează eficiența reținerii în timp.

La faza de regenerare a filtrului, agenții de spălare acționează dinspre straturile inferioare și intensifică în mod considerabil procesul desprinderii. În consecință materialul filtrant este spălat energetic și oarecum uniform. Filtrele cu strat unic, permit o sortare accentuată a materialului filtrant și reduc posibilitățile de spălare a straturilor fine superioare, din care au loc și pierderi importante de material, în procesul de condiționare a masei filtrante.

Rezultă, ca o condiție esențială a amenajării filtrelor cu straturi multiple, stratul de bază din sortimente de mare densitate și dezvoltarea treptată a păturilor superioare din materiale cu densitate din ce în ce mai mică și având o granulație crescândă. În acest mod procesul de separare a materialelor fine spre păturile superioare este diminuat, iar eficiența filtrării se poate de asemenea spori prin creșterea progresivă a parametrului de reținere al materialului filtrant din păturile superioare.

Considerații de ordin teoretic. Ca și la filtrarea în straturi omogene, la filtrarea în straturi multiple trebuie luată în considerare capacitatea de reținere a fiecărui strat component, existând posibilitatea ca straturile superioare să dispună de o reținere specifică egală sau chiar mai mare decât a păturii inferioare.

Ca și la filtrarea clasică, eficiența filtrării în adâncime este dependentă într-o măsură foarte mare de cantitatea de coagulant și de pH.

La filtrarea în strat omogen, repartizarea cantitativă a suspensiilor în masa filtrantă se desfășoară după o lege exponențială de forma:

$$C = C_0 e^{-\lambda x} \quad (95)$$

în care:

- C - reprezintă concentrația inițială în mg / dm³,
- C₀ - reprezintă concentrația la o adâncime oarecare, în mg / dm³;
- x - grosimea stratului filtrant, în cm;
- λ - parametrul filtrării rapide.

În cazul filtrării în straturi multiple, relația pentru reținerea prin adsorbție în păturile filtrante (95) în strat omogen considerăm că se poate scrie ținând cont de modificările concentrației survenite în straturile superioare astfel:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= C_0 e^{-\lambda_1 x_1} \\
 C_2 &= C_0 e^{-\lambda_2 x_2} \\
 &\dots\dots\dots \\
 C_n &= C_0 e^{-\lambda_n x_n}
 \end{aligned}
 \tag{96}$$

În baza acestor considerente parametrul λ se determină cu ajutorul expresiei:

$$\lambda_{ec} = \frac{\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \dots + \lambda_n x_n}{x_1 + x_2 + \dots + x_n}
 \tag{97}$$

Pentru echivalarea rezultatelor obtinute pe cale experimentală cu cele teoretice este necesar realizarea corectiei (97) astfel:

$$\lambda_{ec} = \frac{\alpha_1 \lambda_1 x_1 + \alpha_2 \lambda_2 x_2 + \dots + \alpha_n \lambda_n x_n}{x_1 + x_2 + \dots + x_n}
 \tag{98}$$

în care: $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ sânt coeficienti de corectie.

Pentru filtrele rapide clasice, dacă se notează cu σ cantitatea de material depozitat pe unitatea de volum a masei filtrante si aplicând legea bilantului masic se obtine relatia [258, 259]:

$$\Delta C \cdot Q \cdot \Delta t = -\Delta \sigma \cdot F \cdot \Delta x
 \tag{99}$$

în care:

Q - reprezintă debitul, în dm^3/s ;

F - sectiunea filtrului, în dm^2 .

Sub formă diferentiață ecuatia (99) devine:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial t}
 \tag{100}$$

Depunerea specifică σ se poate determina utilizând relatia (100) transcrisă sub forma:

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta \sigma}{\Delta t}
 \tag{101}$$

$$\Delta \sigma = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot \Delta t
 \tag{102}$$

$$\sigma = \frac{V \Delta C}{\Delta x}
 \tag{103}$$

în care:

$$A = \sum \Delta C \cdot \Delta t \quad (104)$$

Pentru filtrele rapide multiple putem scrie prin analogie pentru fiecare strat în parte depunerea specifică astfel:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{V A_1}{\Delta x_1} \\ \sigma_2 &= \frac{V A_2}{\Delta x_2} \\ &\dots\dots\dots \\ \sigma_n &= \frac{V A_n}{\Delta x_n} \end{aligned} \quad (105)$$

$\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ - sunt depunerile specifice corespunzătoare fiecărui strat în parte.

Depunerea specifică totală din masa filtrantă σ_t se determină prin însumarea depunerilor parțiale pe durata ciclului de filtrare.

$$\sigma_t = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n \quad (106)$$

Pierderea de sarcină la un filtru omogen se poate exprima prin relația:

$$H = 0,188 \mu \alpha^3 \frac{V}{d_{ec}^2} \cdot \frac{(1-p)^2}{p^3} \cdot x \quad (107)$$

în care:

- H - pierderile de sarcină pe grosimea stratului filtrant x;
- d_{ec} - diametrul echivalent al masei filtrante;
- p - porozitatea masei filtrante;
- x - grosimea masei filtrante;
- α - coeficient de formă al granulei.

Pentru filtrele multiple, rezistența hidraulică din masa filtrantă se determină pentru fiecare strat în parte, prin următoarea relație:

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_n \quad (108)$$

în care: H_1, H_2, \dots, H_n - sunt pierderile de sarcină parțiale pentru fiecare strat din alcătuirea masei filtrante.

Toate încercările s-au realizat pe standul redat schematic în fig. 9.1., executat în cadrul C.C.P.M.N. Baia Mare.

Acest stand a fost alcătuit din trei tuburi de stiplax având un diametru interior $D = 120$ mm și înălțimea utilă $H = 1900$ mm, prevăzute la distanțe de câte 100 mm cu drenuri pentru colectarea apei filtrate, respectiv pentru măsurarea în timpul desfășurării procesului de filtrare a pierderilor de sarcină din masa filtrantă.

Experimentările s-au realizat cu o apă reziduală supusă în prealabil procesului de epurare cu coagulantul anorganic clasic sulfat feros, într-o instalație industrială și dirijată continuu din bazinul colector a apelor decantate, prin intermediul unei pompe direct în rezervorul de nivel constant (fig.9.1), prevăzut

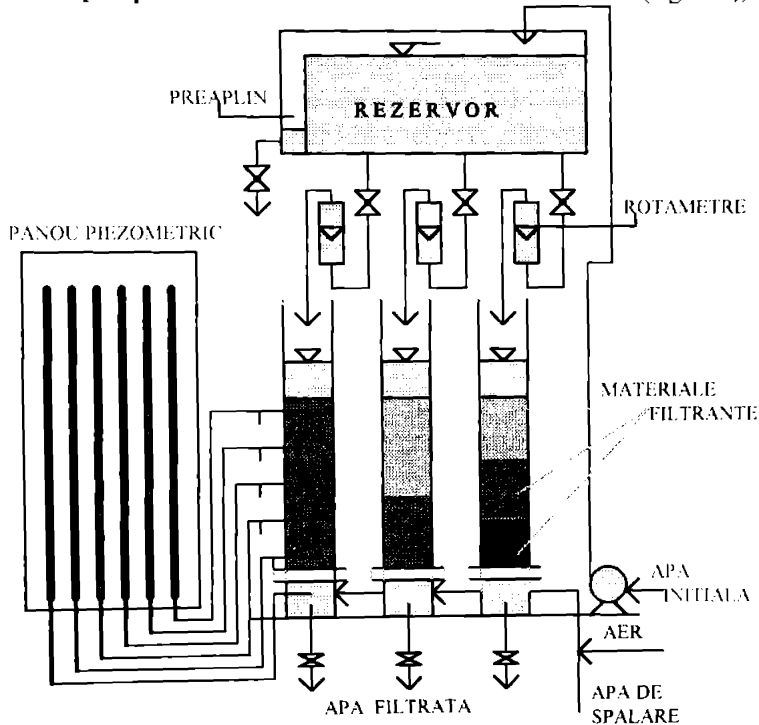


Fig. 9.1. Standul experimental.

cu un perete deversor pentru mentinerea constantă a sarcinii și a debitului de alimentare a filtrelor.

Pentru spălarea maselor filtrante, filtrele au fost prevăzute cu racorduri la rețeaua de apă industrială și aer industrial, prin intermediul cărora s-au putut trimite curentii ascendenți de apă și aer de spălare.

Echiparea filtrelor s-a făcut cu nisip coartos, cocs metalurgic și antracit la înălțimile și combinațiile redată în tabelul nr.9.1.

Sistemul de drenaj al filtrelor a fost realizat dintr-o sită din material inoxidabil cu ochiuri de 1 mm, având rolul de a colecta efluentul.

În vederea determinării modificărilor în timp a pierderilor de sarcină, s-a utilizat un panou piezometric.

Vitezele de filtrare au fost de 5, 7 și 10 m/h.

Debitele apei brute și a apei de spălare respectiv a aerului, au fost determinate cu ajutorul debitmetrelor de tip LD.

În decursul fiecărui ciclu de filtrare, s-au efectuat măsurători, atât din apa brută cât și din efluentul filtrelor pentru determinarea conținutului de zinc, plumb și cadmiu, iar la nivelul fiecărei prize, de pe coloana filtrelor, măsurători continue a pierderilor de sarcină din masele filtrante.

Caracteristicile apei brute sunt centralizate în tabelul nr. 9.2.

După colmatarea masei filtrante s-a procedat la spălarea maselor filtrante folosind spălarea în contracurent cu apă și aer.

Tabelul nr. 9.2.

Indicatori	U/M	Conținut
Culoarea	-	opalescentă
Mirosul	-	inodor
Rezid. total	mg/dm ³	2360-3864
pH - ul	unități	9,0 - 10,0
Zincul	mg/dm ³	8,88 - 24,44
Plumbul	mg/dm ³	0,17 - 0,96
Cadmiul	mg/dm ³	0,015 - 0,08

În cadrul părții experimentale ne vom ocupa de stabilirea materialului filtrant optim și a parametrilor optimi de filtrare, considerând zincul ca singurul ion poluant conținut la valori ridicate.

S-au efectuat un număr de 17 cicluri de filtrare cu diferite mase filtrante și la diferite viteze de filtrare.

Pentru nisipul cuarțos de dimensiuni 1 - 2 mm la o viteză de filtrare de 5 m/h se obține o durată a ciclului de filtrare de 4 ore și nu apar străpungeri a masei filtrante. Odată cu mărirea vitezei de filtrare la 7 m/h concentrația zincului din efluent crește reducându-se durata ciclului de filtrare la 3 ore, fără a apare străpungeri pronunțate a masei filtrante semnificând o acumulare în depozitele relativ stabile a zincului pe suprafața și în interspațiile granulelor masei filtrante.

La utilizarea nisipului cuarțos de $d_2 = 2 - 3$ mm, apare la viteza de filtrare de 5 m/h o variație foarte pronunțată a conținutului de zinc din efluent. Odată

Tabelul nr 9.1.

Nr crt.	Material filtrant	Diame- trul [mm]	Nr. ciclu	Filtrul I. Înălțimea stratului la:		Filtrul II. Înălțimea stratului la:		Filtrul III. Înălțimea stratului la:	
				V=5m/h H [mm]	7m/h H [mm]	V=5m/h H [mm]	7m/h H [mm]	V=5m/h H [mm]	7m/h H [mm]
1.	Nisip cuartos	1-2	I	800	-	-	-	-	-
			II	550	550	-	-	-	-
			III	-	550	-	-	-	-
2.	Nisip cuartos	2-3	I	-	-	1.000	1.000	-	-
			II	-	-	520	520	-	-
			III	-	-	-	520	-	-
3.	Nisip cuartos	3-5	I	-	-	-	-	1.000	-
			II	-	-	-	-	-	-
			III	-	-	-	-	-	-
4.	Antracit		I	-	-	-	-	-	-
			II	-	-	-	-	-	-
			III	-	-	-	-	-	-
5.	Cocs me- talurgic	2-3	I	-	-	-	-	-	-
			II	320	320	440	440	1.000	1.000
			III	-	-	-	-	-	-

cu mărirea vitezei de filtrare la 7 m/h, respectiv cu trecerea la o granulație de $d_3 = 3 - 5$ mm și la o viteză doar de 5 m/h, apare o accentuare a variației conținutului de zinc din efluent.

Aceste date experimentale, oglindesc utilizarea actualmente greșită a nisipului cuarțos drept masă filtrantă optimă pentru echiparea filtrelor rapide din stațiile de epurare a apelor reziduale din sectorul metalurgiei neferoase.

Pentru filtrele echipate cu cocs metalurgic de granulație 2 - 3 mm, apar variații pronunțate a conținutului de zinc din efluent, numai la vitezele de 7 și 10 m/h fig. 9.2

Pentru vitezele de 5 m/h, pe lângă durata mare a ciclului, de 15 ore, apar și variații mici a conținutului de zinc din efluent și aceasta mai ales în perioada de funcționare utilă a filtrului.

Pentru filtrul multiplu, echipat cu nisip coarțos și cocs metalurgic, respectiv antracit, apar variații a conținutului de zinc din efluent, mult diminuate față de variațiile obținute prin filtrele clasice numai cu nisip coarțos. Acest fapt a reieșit din experimentările realizate prin echiparea filtrelor cu nisip coarțos de $d_1 = 1 - 2$ mm, respectiv cocs metalurgic, la toate vitezele de filtrare și dease-

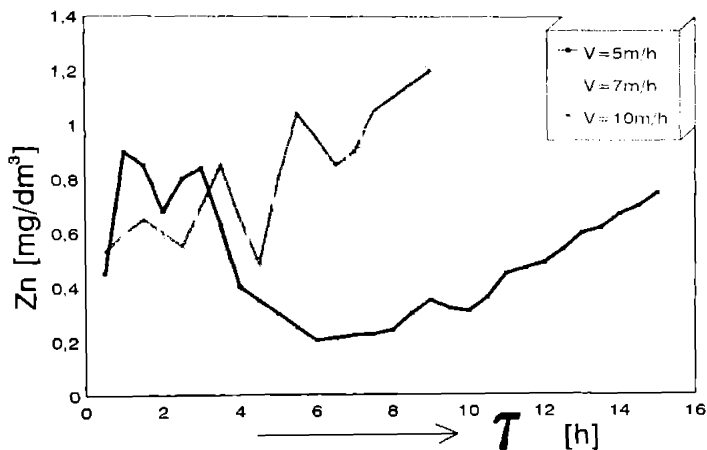


Fig. 9.2. Variația conținutului de zinc din efluent.

meni pentru combinația nisip coarțos $d_2 = 2 - 3$ mm și cocs metalurgic, respectiv pentru nisip coarțos de $d_3 = 2 - 3$ mm și antracit.

Înălțimea optimă recomandată a masei filtrante pentru cocsul metalurgic cu $d = 2 - 3$ mm considerat ca material filtrant optim este de $h = 1000$ mm.

În urma colmatării maselor filtrante s-au realizat spălări alternative cu aer și apă la diferite debite, stabilindu-se ca optim intensități de spălare de $7 \text{ l apă / s} \cdot \text{m}^2$ suprafață filtrantă, respectiv $16 \text{ l aer / s} \cdot \text{m}^2$ și durate de 2 min. cu apă și 3 min. cu aer, urmate de o spălare și limpezire finală timp de 6 min. cu apă.

Concluzii.

Prin experimentările de testare a maselor filtrante, utilizate în echiparea filtrelor rapide a stațiilor de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, reies următoarele concluzii:

- folosirea nisipului cuarțos drept masă filtrantă în dotarea filtrelor rapide a stațiilor de epurare a apelor reziduale cu conținut de zinc este inadecvată;

- ca material filtrant indicat a fi utilizat în echiparea filtrelor rapide din sectorul metalurgiei neferoase se recomandă în urma experimentărilor, cocsul metalurgic, cu $d = 2 - 3 \text{ mm}$ și o înălțime $h = 1.000 \text{ mm}$;

- viteza optimă de filtrare recomandată în exploatarea filtrelor rapide echipate cu cocs metalurgic este de 5 m/h ;

- regenerarea masei filtrante în urma colmatării este recomandat a se realiza în contracurent, alternativ cu apă și aer, la debite de $7 \text{ l apă / s} \cdot \text{m}^2$, respectiv $16 \text{ l aer / s} \cdot \text{m}^2$, și durată de 2 min. cu apă;

Cap. X. VALORIFICAREA METALELOR UTILE DIN NAMOLURI.

Resursele de materii prime de care dispune omenirea sunt limitate. În aceste conditii devine evident faptul că una dintre principalele surse de materii prime o constituie refolosirea si recircularea produselor si subproduselor industriale, realizându - se în acelasi timp o măsură importantă de protecție a mediului [260, 261].

În acest sens, prezentul capitol, prezintă posibilitățile de valorificare si reintroducere în circuitul economic a metalelor utile, separate în nămolurile generate la epurare apelor reziduale din industria galvanotehnica si din nămolurile rezultate alături de apele reziduale concentrate si diluate în etapa de purificare umedă a gazelor sulfuroase din metalurgia neferoasă [261, 269, 270]

10.1. Recuperarea metalelor utile din apele reziduale ale instalatiilor de galvanizare.

În cazul nămolurilor de la statiile de epurare a apelor reziduale din instalatiile de galvanizare, se realizează o pierdere nejustificată a unor elemente utile deficitare economiei nationale (Ni, Cr, Cd, Cu, Pb, etc.), datorită unui regim neconvenabil de preturi pentru vânzarea - cumpărarea acestor nămoluri (metalele continute de către acestea fiind la pretul de metal lingou) si, în consecință, a inexistentei unor tehnologii adecvate pentru valorificarea economică a nămolurilor. Din această cauză, metalele continute în aceste nămoluri trebuie recuperate sub formă de săruri, sulfuri, oxizi, etc., cu preturi mai mari, decât metalul lingou si cu întrebuințări directe în economie [260, 261].

Prezenta lucrare își propune stabilirea posibilităților piro- si hidrometalurgice de extractie a metalelor continute în nămolurile instalatiilor de galvanizare atât prin încadrarea lor pe fluxurile tehnologice existente de extractie a unor metale (Cu), cât si prin stabilirea unor noi tehnologii de valorificare [261].

Principalele metale continute în aceste nămoluri sunt: 1 - 2 % Ni,

2 - 6 % Cr, 1 - 6 % Cd, 1 - 2 % Cu, 1 - 4 % Pb, 3 - 7 % Zn etc. sub formă de hidroxizi și carbonați la o umiditate de cca. 70% [260, 264, 265, 266].

10. 1. 1. Posibilități pirometalurgice de prelucrare.

Pentru o valorificare a nămolurilor în condiții economice cât mai avantajoase, este exclusă posibilitatea unor tehnologii separate de prelucrare, datorită cheltuielilor pe care le - ar implica executia unor astfel de instalatii, propunând încadrarea lor în fluxul de extracție a cuprului, prin următoarele două variante:

- prelucrarea nămolurilor odată cu concentratele cuproase prin tehnologia topirii în suspensie (fig. 10.1.);

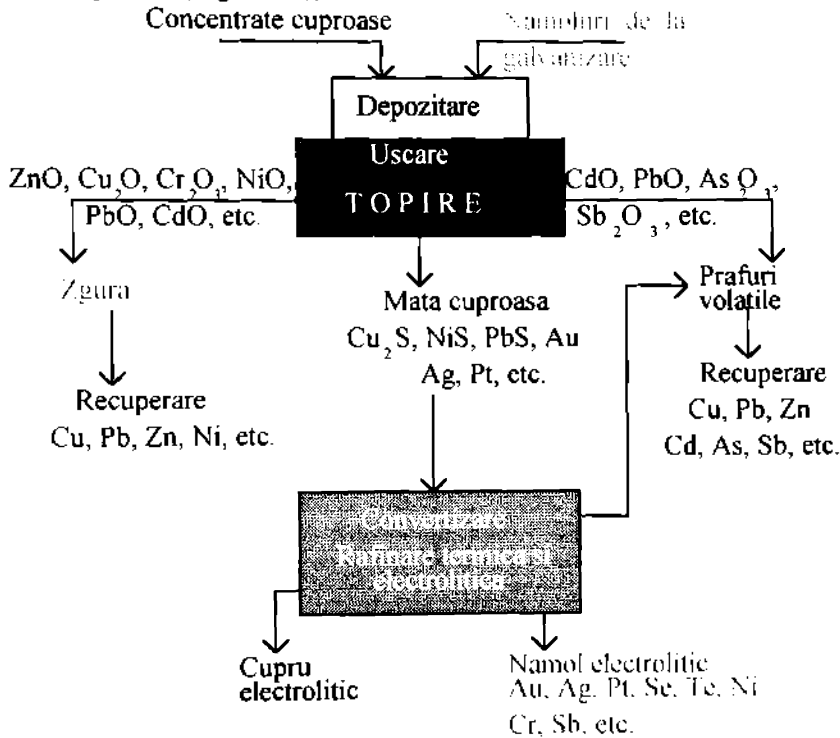
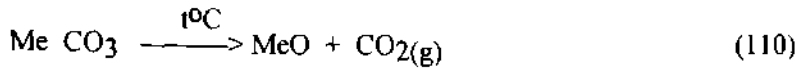
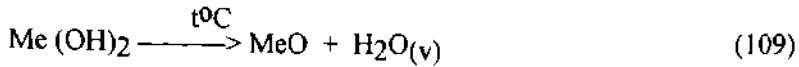


Fig. 10.1. Prelucrarea nămolurilor la faza de topire.

- prelucrarea nămolurilor peletizate la faza de convertizare a matelor cuproase (fig. 10.2.).

Aceste variante au ca justificare temperaturile ridicate la fazele de topire.

re, convertizare și în etapele premergătoare acestora, realizându-se reacțiile [262, 263]:



Prima variantă realizează prelucrarea nămolurilor cu cheltuieli minime, uscarea acestora efectuându-se în flux împreună cu concentratele cuproase. Comparativ cu acestea din urmă, nămolurile reprezintă, cantitativ, mai puțin de 1% din amestecul de sarjă.

Prelucrarea nămolurilor, împreună cu concentratele cuproase, se conside-

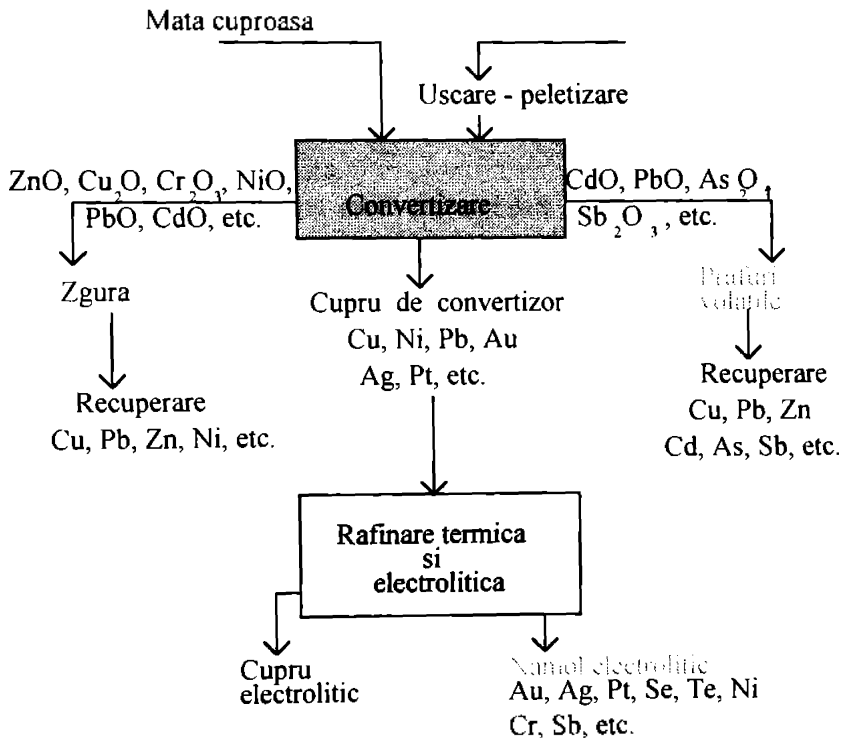
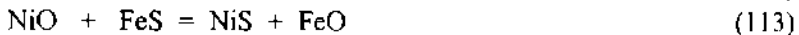


Fig. 10.2. Prelucrarea nămolurilor la faza de convertizare.

ră posibilă datorită faptului că și acestea (concentratele cuproase) au în compoziția lor metale cum sunt: Cu, Pb, Zn, As, Sb, Ni, Se, Te, Au, Ag, etc., din care o parte se valorifică în condiții corespunzătoare, iar în viitor valorificarea se impune să se realizeze la indici superiori atât ca număr de metale extrase, cât și în ceea ce privește randamentul de extracție [260].

În condițiile din cuptorul de topire în suspensie (temperaturi între 1200°C și 1400°C) oxizii rezultati în urma descompunerii hidroxizilor și carbonatilor se vor comporta în funcție de stabilitatea, volatilitatea lor și afinitatea față de sulf a metalelor care formează acești oxizi [262, 263].

Se vor descompune, având valori ridicate ale tensiunii de disociere, următorii oxizi: Ag_2O , HgO , CuO etc. Oxizii cu tensiune mare de vapori: CdO , PbO , Sb_2O_3 , As_2O_3 se vor volatiliza trecând în prafuri, iar ceilalți oxizi: CuO , ZnO , Cr_2O_3 , NiO , CaO , parțial PbO , As_2O_3 , etc. vor trece în zgură sau vor participa la reacții de sulfurare, ca de exemplu [262]:



sulfurile formate trecând în mată.

În aceste condiții, o bună parte din metalele nobile: Au, Ag, Pt și parțial Cu, Ni, Pb, chiar Cr, vor însoți cuprul din concentrate pe traseul: topire - convertizare - rafinare termică - rafinare electrolitică [262].

În viitor, existând perspectiva prelucrării separate a prafurilor volatile prin metode pirometalurgice și hidrometalurgice, în vederea valorificării principalelor metale continute în acestea, va deveni posibilă recuperarea și a Sb, As, Cd, Pb, metale care se volatilizează intens sub formă de oxizi. De asemenea prin prelucrarea zgurilor în cuptoare electrice în atmosferă reducătoare, va deveni posibilă recuperarea zincului [260, 271].

Pentru prelucrarea nămolurilor la faza de convertizare (fig.10.2.), este necesară uscarea și peletizarea lor. Uscarea și peletizarea nămolurilor implică consumuri energetice, de asemenea prelucrarea lor în convertizor va necesita un consum suplimentar de combustibil (cocs) la această fază.

Căldura consumată la prelucrarea prin convertizare a nămolurilor este [263, 267, 268]:

$$Q = \Delta H_{\text{dis. MeCO}_3} + \Delta H_{\text{dis. Me(OH)}_2} + \Delta H_{\text{dis. MeO}} + \Delta H_{\text{incalz. H}_2\text{O}} + \\ + \Delta H_{\text{evap. H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{incalz. MeO}} + \Delta H_{\text{volatiliz. MeO}} \quad (114)$$

unde:

$$\Delta H_{\text{dis.MeCO}_3} = m_{\text{MeCO}_3} \int_{298}^{T_{\text{dis}}} C_{p, \text{MeCO}_3} dT \quad (\text{kcal})$$

$$\Delta H_{\text{dis.Me(OH)}_2} = m_{\text{Me(OH)}_2} \int_{298}^{T_{\text{dis}}} C_{p, \text{Me(OH)}_2} dT \quad (\text{kcal})$$

$$\Delta H_{\text{dis.MeO}} = m_{\text{MeO}} \int_{298}^{T_{\text{dis}}} C_{p, \text{MeO}} dT \quad (\text{kcal})$$

$$\Delta H_{\text{incalz.H}_2\text{O vap.}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \int_{298}^{T_{\text{dis}}} \frac{1000}{18} (7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3}T + 0,08 \cdot 10^{-5}T^2) dT \quad (\text{kcal})$$

$$\Delta H_{\text{evap.H}_2\text{O}} = 546 m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{kcal})$$

$$\Delta H_{\text{incalz.MeO}} = m_{\text{MeO}} \int_{T_{\text{dis}}}^T C_{p, \text{MeO}} dT \quad (\text{kcal})$$

$$\Delta H_{\text{volatiliz.MeO}} = m_{\text{MeO}} \cdot \lambda_{\text{volatiliz. MeO}} \quad (\text{kcal})$$

obtinându - se pentru o tonă de nămol: $Q = 951\,600 - 1\,123\,000$ kcal, ceea ce înseamnă un consum de cocs de 140 - 160 kg/t nămol.

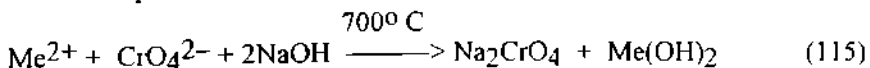
Prin introducerea nămolurilor la convertizare, o parte din oxizi vor trece în zgură: Cu_2O , ZnO , NiO , Cr_2O_3 , FeO , CaO , iar alți oxizi, cu tensiune de vapori ridicată, vor trece în prafurile volatile: CdO , PbO , As_2O_3 , Sb_2O_3 etc. Oxizii de Cu , Ni , mai puțin Pb , Zn , Cr , vor participa la reacții de sulfurare, trecând în mată împreună cu Au , Ag , Pt . În continuare vor trece în cuprul de convertizor, ajungând până la faza de rafinare electrolitică [262].

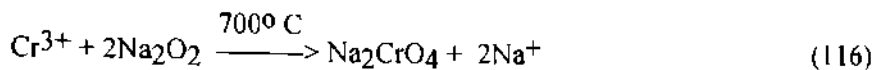
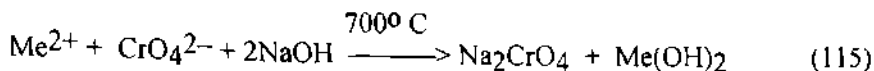
Recuperarea elementelor utile din nămolurile luate în studiu, odată cu valorificarea întregii game de subproduse ale pirometalurgiei cuprului, este posibilă la randamente de 80 - 90 % pentru Cu , Au , Ag , Pt , 60 - 80 % pentru Pb și Zn , iar în viitor cu randamente comparabile vor putea fi valorificate și metalele: Ni , Cd , Cr , Sb [260, 261].

10. 1. 2. Posibilități de prelucrare hidrometalurgică.

În urma experimentărilor la nivel de laborator, se propune următorul flux tehnologic de prelucrare hidrometalurgică a nămolurilor instalațiilor de galvanizare (fig. 10.3.) [260, 261].

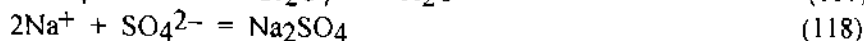
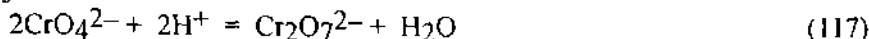
O dezagregare alcalină la temperatură de cca. 700°C , având loc următoarele reacții atât pentru Cr^{6+} , cât și pentru Cr^{3+} :





unde: Me = Cu, Zn, Cd, etc.

Soluția obținută conține Na_2CrO_4 și poate fi dirijată spre obținerea de Cr_2O_3 sau $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pentru primul caz, soluția este supusă unui proces de reducere cu SO_2 în mediu acid și neutralizarea cu NH_4OH până la un pH de 6-8, când la fierbere, are loc precipitarea $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Acest precipitat calcinat la 800-900°C, pierde apa de cristalizare, rezultând ca produs finit Cr_2O_3 .



Când procesul de concentrare a ajuns la limita de saturare a Na_2SO_4 , soluția se răcește la 20°C pentru cristalizarea și separarea acestuia. Soluția separată, conținând $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se supune concentrării prin evaporare, separându-se cristale de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, prin răcire și cristalizare lentă.

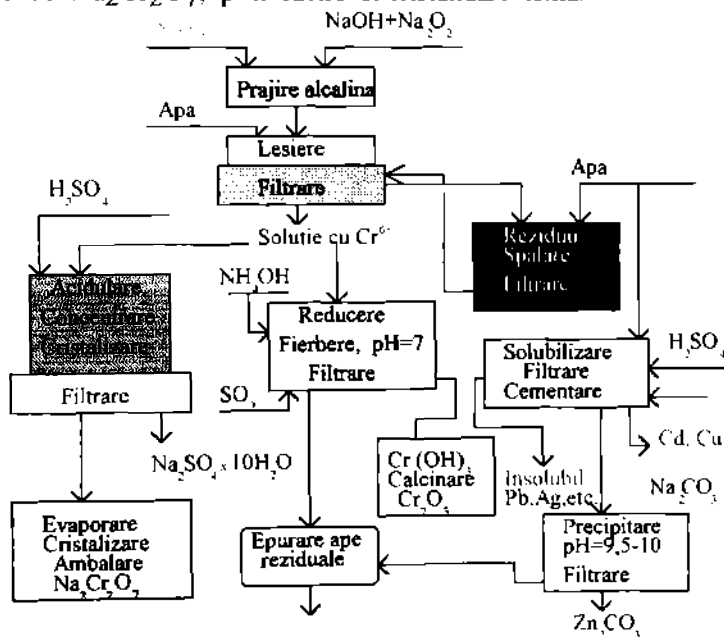
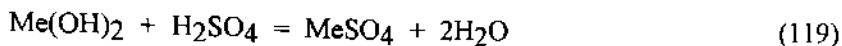


Fig. 10.3. Prelucrarea hidrometalurgică.

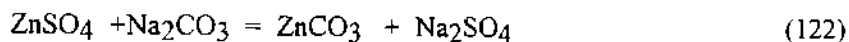
Produsul insolubil rezultat la dezagregarea alcalină este dirijat spre o solubilizare cu H_2SO_4 , când are loc solubilizarea Cu, Cd, Zn, Ni, conform reacției:



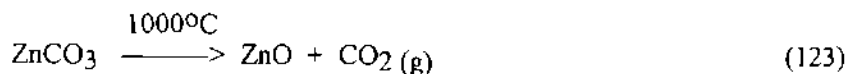
Insolubile rămân Ca, Fe, SiO_2 , Ag, Pb etc. Solutia obținută este supusă unui proces de cementare cu Zn [273] metalic, având loc reacțiile:



Solutia decuprată și decadmătată [273] este trecută la faza de precipitare a zincului cu Na_2CO_3 până la $pH = 9,5 - 10$, având loc reacția:



Precipitatul de $ZnCO_3$ este spălat cu apă pentru îndepărtarea totală a Na_2SO_4 și după o uscare la $100^\circ C$ este calcinat pentru obținerea ZnO:



Solutia dezincată și apele de spălare sunt dirijate spre stația finală de epurare. Insolubilul conținând restul de metale este dirijat spre instalațiile de recuperare a Ag.

Prin prelucrarea hidrometalurgică s-au obținut următoarele randamente de separare: 96,2 % Cr, 91,8 % Ni, 97,3 % Cd, 96,6 % Cu, 98,4 % Zn [260, 261].

Concluzii.

- În urma studiilor efectuate și a experimentărilor de laborator, rezultă ca posibilă recuperarea din nămoluri a Ni, Cr, Cd, Cu, Pb, Zn și, dacă există Au, Ag, Pt, prin procedee pirometalurgice și hidrometalurgice.

- Prelucrarea pirometalurgică permite valorificarea metalelor utile, fără a necesita consumuri suplimentare sensibile de combustibil, pentru uscarea, calcinarea și topirea lor.

- Prelucrarea hidrometalurgică permite valorificarea la randamente ridicate a metalelor utile conținute în aceste nămoluri, implicând însă investiții și consumuri energetice suplimentare.

- Stabilirea tehnologiei optime de valorificare este în funcție de rezultatele analizei tehnico - economice.

10.2. Valorificarea metalelor din nămolurile rezultate la fabricile de acid sulfuric din sectorul metalurgic.

Metalurgia neferoasă reprezintă prin tehnologiile ei un important sector generator de subproduse, antrenându-se astfel cantități importante de elemente utile.

Având în vedere caracterul complex al concentratelor care se prelucrează în tehnologiile pirometalurgice, pe lângă metalele de bază acestea mai contin și o serie de impurități, care se acumulează în prafurile volatile, zguri, nămoluri, ape reziduale, etc.

Gazele sulfuroase în scopul valorificării implică o purificare uscată, separându-se prafuri volatile primare și o purificare umedă separându-se nămoluri și ape reziduale [269, 270].

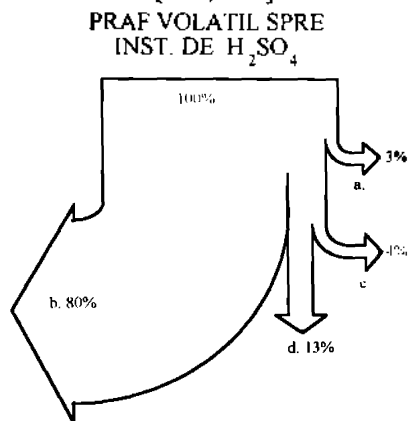


Fig. 10.4. Bilanțul de separare al prafurilor volatile la faza de purificare umedă a gazelor sulfuroase.

furoase din pirometalurgia cuprului, stabilind fluxurile optime de separare și valorificare a acestora.

Prin analiza de bilanț a reieșit repartiția din fig. 10.4., pentru prafurile volatile din gazele sulfuroase, separate în sistemul de purificare umedă a instalației de acid sulfuric [269, 270].

Prafurile separate în conducta colectoare reprezintă 3 % (fig. 10.4.-a) din to-

În cadrul instalațiilor de acid sulfuric, se realizează o purificare umedă printr-o spălare în contracurent a gazelor sulfuroase cu apă, urmată de purificarea în filtrele electrice umede, rezultând două categorii de nămoluri, care prin colectarea centralizată dau un nămol final cu o compoziție neomogenă și săracă în metale disperse [269].

Tinând cont de importanța economică a metalelor neferoase și disperse, lucrarea realizează un bilanț al nămolurilor formate în faza de purificare umedă a gazelor sul-

tal, si au în medie 20,7 % Cu, 9,54 % Pb, 4,95 % Zn, $1,49 \cdot 10^{-2}$ % Se, 6,32 % S, 4,63 % As, 20,83 % Fe, 2,51 % SiO_2 , etc., putându - se prelucra împreună cu prafurile primare, separate în faza de purificare uscată a gazelor sulfuroase.

Nămolurile separate din turnurile de spălare si acumulate în decantoarele si răcitoarele scufundate (fig.10.4.-b), având în medie 25 % Pb, 5 % Cu, 6 % Zn, 0,5 % Bi, 0,4 % Sb, 0,1 % Se, $3 \cdot 10^{-2}$ % Cd, $1,06 \cdot 10^{-2}$ % In, $5,6 \cdot 10^{-3}$ % Ge, 0,51 % As, 22,28 % Fe, etc., se colectează actualmente centralizat cu nămolurile separate în filtrele electrice umede (fig.10.4.-c) care contin în medie 5 % Se, 64,56 % Pb, 4,97 % Cu, 0,93 % Zn, 1,23 % Bi, 1,6 % As, 0,37 % SiO_2 , 0,25 % Fe, etc.

Restul de metale din prafurile volatile reprezentând 13 % (fig.10.4.-d), se acumulează în apele de spălare, respectiv constituie prafurile neseperate din gazele sulfuroase în fazele de purificare umedă.

Pentru valorificarea nămolurilor plumbo - cuproase, s - a realizat separarea lor conform fluxului din fig.10.5. si experimentări prin tehnologii de flotare, prelucrare în cuptorul electric cu arc separat si alături de prafurile volatile din pirometalurgia cuprului, respectiv prin topirea alcalino - reducătoare [271, 272].

Prelucrarea în cuptorul electric cu arc, împreună cu prafurile volatile din pirometalurgia cuprului, s - a realizat conform fluxului experimental redat în fig.10.6., rezultând o repartitie a principalelor metale utile în subproduse la parametrii optimi realizati, conform datelor din tabelul nr. 10.1.

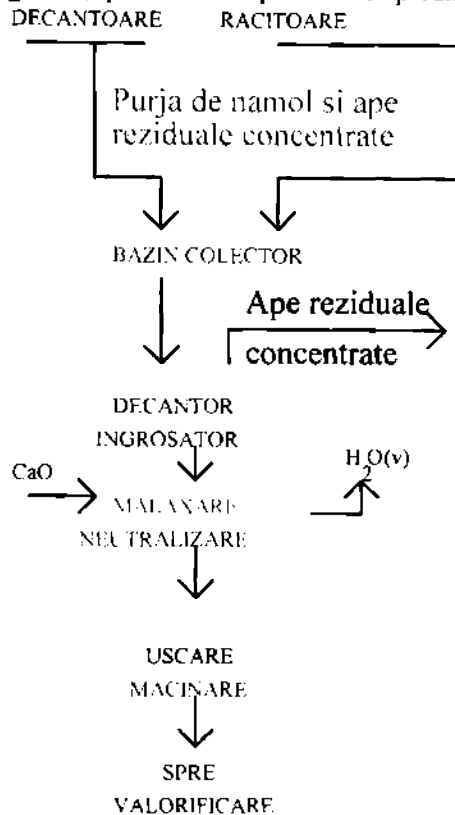


Fig. 10.5. Fluxul de separare a apelor concentrate si a nămolurilor plumbo - cuproase.

Tabelul nr. 10.1.

METAL	REPARTITIA ÎN SUBPRODUSE [%]			
	MATA	PRAF VOLATIL	ZGURA	PIERDERI
Cu	92,62	1,26	4,01	2,08
Pb	39,27	47,94	3,50	0,28
Zn	6,32	67,18	22,65	3,85
Cd	1,97	95,35	1,51	1,17

Prelucrarea prin topire alcalino - reducătoare a nămolurilor plumbo - cuproase se consideră drept tehnologie optimă, aceasta realizându - se cu o separare a plumbului la randamente de 90 %, cu obtinerea unui plumb brut cu 92,3 % Pb, 1,53 % Bi, 1,67 % As, Fe lipsă, respectiv a unei zguri cu 2,69 % Pb, 5,5 % Cu, 12,2 % Zn, 0,049 % Bi, 60,1 % Fe, 0,46 % As, etc.

Drept optim, rezultă ca necesar în procesul de reducere, a se adăuga în raport cu nămolul uscat 12 % cocs și 10 % sodă calcinată, putând rezulta Pb brut cu un conținut mediu de 92 % Pb.

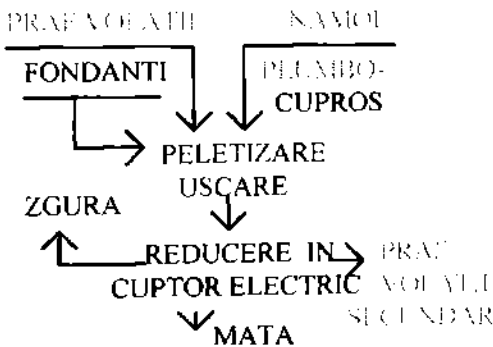


Fig. 10.7. Fluxul tehnologic de prelucrare a nămolurilor plumbo - cuproase.

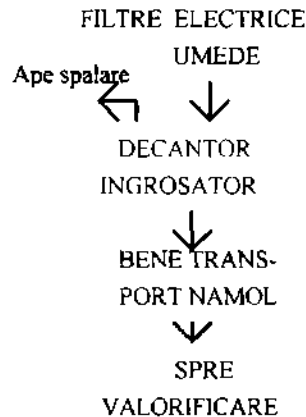


Fig.10.6. Fluxul de separare a nămolurilor plumbo - selenioase.

Pentru nămolurile separate în filtrele electrice umede, s - au efectuat experimentări pentru stabilirea tehnologiei optime de valorificare, reesind posibilitatea separării acestora din circuit, conform fluxului din fig.10.7., respectiv prelucrarea pe instalatia de seleniu tehnic existentă [273]. Randamentul de valorificare a seleniului, conform tehnologiei optime experimentate este de 69,63 % .

Plumbul se repartizează în proporție de 67,22 % în produsul insolubil, respectiv în proporție de 31,35 % în produsul de hidroliză. Ambele subproduse plumboase pot fi valorificate ca plumb brut, alături de nămolurile plumbo-cuproase prin tehnologia de topire alcalino-reducătoare în cuptorul rotativ.

Concluzii.

Din cercetările efectuate rezultă posibilitatea valorificării superioare a metalelor utile, continute în nămolurile rezultate la faza de purificare umedă a gazelor sulfuroase din pirometalurgia cuprului implicând:

- colectarea selectivă a nămolurilor în funcție de compoziție;
- valorificarea prin topire alcalino-reducătoare a nămolurilor plumbo-cuproase cu obținerea plumbului brut;
- prelucrarea nămolurilor plumbo-selenioase prin tehnologia hidrometalurgică existentă, separându-se seleniul, iar plumbul din subprodusele obținute recuperându-se alături de plumbul din nămolurile plumbo-cuproase.

CONCLUZII GENERALE.

Cercetările întreprinse și prezentate în teză, asupra epurării recuperative și avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni ai metalelor grele, au dus la o serie de concluzii dintre care vom menționa pe cele mai importante.

1. Ținând seama de cantitățile mereu crescânde de coagulanți, cercetările efectuate de noi în vederea asigurării și lărgirii gamei lor, au condus la obținerea avantajoasă din punct de vedere economic și cu o mare eficiență, pornind de la unele deseuri industriale, a unor coagulanți anorganici complecși, denumiți convențional: FE-RALSI - MIN, FERALSİ - FIN, FERALSİ - FLOT, care au fost brevetați.

Aceștia prezintă o serie de avantaje, dintre care menționăm:

- efect ridicat de coagulare, viteză mare de sedimentare și doze mai reduse comparativ cu coagulanții tradiționali, datorită prezentei mai multor ioni activi ai procesului de coagulare, precum și a silicei active în compoziția lor;
- domeniul pH - ului de coagulare mult mai larg și specific pentru apele din metalurgia neferoasă;
- cost scăzut și posibilități de valorificare a unor deseuri, care pun ele însele probleme de poluare la stocarea sau deversarea lor;
- proces simplu de fabricare;
- nu necesită modificarea instalațiilor existente, la utilizarea lor.

2. Deoarece precipitarea metalelor grele ca sulfuri s - a dovedit deosebit de eficientă, dar sulful elementar fiind un produs deficitar și scump în România, am propus și brevetat o tehnologie de valorificare a sulfului din concentrate sulfuroase ca polisulfură de calciu. Tehnologia de preparare a CaS_x propusă este originală și deosebit de avantajoasă din punct de vedere economic:

- diminuează costurile materiei prime și implicit a produsului finit;
- procedeul permite valorificarea sulfului din concentrate sulfuroase cu conținut de 50 - 60 % S;

- în condiții optime de lucru, se obține o soluție concentrată de polisulfură de calciu, cu un conținut de $18,4 \text{ g S/dm}^3$; $6,96 \text{ g Ca/dm}^3$, care se poate folosi cu succes la precipitarea metalelor grele din apele reziduale și în alte scopuri.

3. Din studiul bilanțului privind debitele și concentrațiile apelor reziduale din procesele metalurgiei neferoase, am stabilit soluția optimă care asigură atât valorificarea elementelor utile, cât și asigurarea dezideratelor de protecție a calității mediului. Fluxul optim de epurare recuperativă impune separarea apelor în ape reziduale concentrate și ape reziduale diluate.

Apele reziduale concentrate în ioni metalici se epurează recuperativ, prin precipitare.

Apele reziduale diluate, se supun în final epurării avansate, pentru a reduce concentrația elementelor poluante la limita admisă pentru deversare.

4. Studiile precipitării xantogenatilor din apele reziduale cu ioni ai metalelor grele prezente și ei în apele reziduale, a condus la posibilitatea elaborării unei tehnologii de epurare avansată a primei categorii, iar pentru a doua categorie de ape reziduale la o epurare recuperativă.

Tehnologia originală propusă prezintă următoarele avantaje:

- realizează o epurare avansată și economică a apelor reziduale cu xantogenati, fără cheltuieli suplimentare de reactivi pentru epurare, utilizând în acest scop amestecarea acestora cu o altă apă reziduală;

- recuperează cuprul și sulful din apele reziduale din metalurgia neferoasă, respectiv din apele reziduale cu xantogenati;

- evită impurificarea atmosferei industriale cu produse de reacție toxice, cum este cazul procedeelor clasice de epurare;

- înlătură unii reactivi de epurare cu regim special de manipulare și având un pronunțat caracter coroziv (clorul gazos);

- instalații simple de tratare, necesitând cheltuieli minime de investiții;

- cantități mult mai reduse de agenți de neutralizare a apelor epurate.

Pentru investigarea caracteristicilor xantogenatilor de cupru, s-a folosit tehnica de vârf a microscopiei electronice cu un aparat Tesla BS - 613.

5. O nouă variantă tehnologică, de recuperare selectivă a cuprului și zincului din apele reziduale concentrate, rezultate la purificarea umedă a gazelor

sulfuroase din metalurgia cuprului si zincului, propusă de noi, este precipitarea cu CaS_x .

Această epurare recuperativă avansată, impune o prelucrare separată a apelor concentrate prin tehnologii de preepurare recuperativă, iar a apelor reziduale diluate, împreună cu cele concentrate preepurate, prin tehnologii de epurare avansată. Se propune în acest scop un flux tehnologic pertinent, cu recomandarea rapoartelor optime, în cele două trepte de epurare, respectiv 1/2,5 pentru eliminarea cuprului si 1 / 0,25 pentru eliminarea zincului.

Precipitatele obtinute atât cele cuproase cât si cele zincoase, pot fi dirijate spre valorificare, prin tehnologii cunoscute iar apele final epurate se încadrează riguros în normele legale de deversare în emisar.

Pentru determinări, s - au utilizat în toate cazurile atât metode clasice cât si moderne. pH - ul s - a determinat cu un pH-metru OP-208 iar concentratiile ionilor metalici prin spectrofotometrie de absorbtie atomică cu un aparat de tip JARELL ASH 850 AA. S - au utilizat de asemenea spectrofotometrie IR, GC, balanta gravimetrică, etc.

6. Pentru valorificarea elementelor utile, din solutiile de electrolit epuizat si din apele de spălare de la electroliza cuprului, noi am propus o tehnologie originală care asigură obtinerea unor produse finite deficitare si usor valorificabile, prin recuperarea integrală a Cu, Ni si Zn - ului, utilizând reactivi ieftini, si realizând totodată reducerea considerabilă a poluării mediului ambiant.

Fluxul tehnologic propus constă în: separarea celor două categorii de solutii; reducerea cuprului bivalent la cupru monovalent; hidroliza clorurii cuproase si valorificarea ca: oxid cupros si cupric, clorură cuproasă si cuprică, oxiclaură de cupru. Faza finală constă în precipitarea nichelului si zincului cu obtinerea concomitentă a unei ape preepurate corespunzător.

Tehnologia propusă asigură:

- valorificarea superioară a cuprului sub formă de produs finit;
- separarea nichelului si zincului în produse valorificabile;
- preepurarea recuperativă a solutiilor, obtinându - se un efluent final fără metale grele poluante, la un pH = 9,5;
- eliminarea consumului de sulfat de cupru necesar obtinerii compusilor de cupru, rezultând si o reducere a costurilor de fabricatie a acestora;
- diminuarea poluării mediului.

7. O variantă de recuperare a cuprului din apele reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase studiate de noi, care duce la rezultate bune

s - a dovedit a fi extractia cu 5 nonil-2 hidroxi-acetofenoxina care conduce la sulfat de cupru de puritate 98,5 %, deci reprezintă o valorificare convenabilă.

8. Apele reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase din metalurgie au constituit un domeniu vast de studiu, în scopul realizării atât a unei preepurării recuperative avantajoase cât și a unei epurării finale convenabile.

Nămolurile generate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase, pot fi separate din apele reziduale prin decantare, folosind polielectrolitii (POLIAS) și putând fi valorificate împreună cu alte prafuri și nămoluri din gazele de convertizare, sau prăjire, prin peletizare și topire.

Epurarea recuperativă și avansată a apelor reziduale de la purificarea umedă a gazelor sulfuroase se poate realiza în două etape.

Preepurarea recuperativă prin precipitare și redizolvare permite separarea în final a $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ și a apelor reziduale preepurate cu concentrații ale ionilor poluanți comparabile cu cele ale apelor reziduale industriale diluate.

Pentru preepurarea recuperativă, folosirea Na_2CO_3 s - a dovedit optimă la $pH = 10$ și o doză de $96,4 \text{ g} / \text{dm}^3$, iar consumul de H_2SO_4 în faza de solubilizare a $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ a fost de $55 \text{ g} \cdot H_2SO_4 / \text{dm}^3$ apă.

Epurarea finală avansată se poate realiza cu coagulanții noștri anorganici complecși, până la valori admisibile de deversare în emisari. Coagulantul FERALS - MIN, la $pH = 9$ și doză de $0,9 \text{ mvali} / \text{dm}^3$ asigură coagularea optimă.

9. S - a elaborat și brevetat o tehnologie pentru epurarea recuperativă a apelor reziduale cu conținut de mangan, care înlătură dezavantajele procedurilor cunoscute.

Procedeul propus implică separarea apelor diluate și concentrate, și dirijarea lor la tehnologiile de preepurare, respectiv de epurare avansată.

Procedeul de epurare studiat pentru apele reziduale rezultate din procesele de preparare și valorificare a minereunilor de mangan, implică:

- separarea apelor diluate și concentrate, dirijându - le la tehnologii de preepurare, respectiv de epurare avansată;
- epurarea recuperativă avansată a apelor reziduale diluate prin utilizarea carbonatului de sodiu;
- preepurarea recuperativă cu carbonat de sodiu a apelor concentrate și epurarea avansată finală a apelor preepurate cu lapte de var;
- obținerea unor precipitate valorificabile de carbonat de mangan cu 42 - 46,88 % Mn și a unor ape epurate avansat.

10. Apele acide, cu diferite grade de impurificare cu acid sulfuric, din întreprinderile metalurgiei neferoase impun dirijarea lor spre tehnologii de tratare, în funcție de continutul de acid. Numeroase studii de neutralizare a acestor ape au condus la concluzia eficienței utilizării carbonatului de calciu în prima treaptă de neutralizare, ceea ce asigură atât avantaje economice cât și posibilitatea separării în treapta a doua de neutralizare a unor nămoluri bogate în metale utile, ce pot fi ușor valorificate în continuare.

Prin utilizarea unei preneutralizări cu CaCO_3 a apelor acide concentrate, până la un pH de 4,5, costul de neutralizare se reduce cu cca. 50 - 60 %.

Pentru obținerea unui pH de 7, la neutralizarea în două trepte a apelor acide concentrate, cheltuielile de neutralizare se reduc cu cca. 20 - 30 %.

Fluxul tehnologic propus poate realiza o diminuare a costurilor de întreținere și funcționare a canalizărilor, prin amplasarea unor stații simple de pre-neutralizare în apropierea secțiilor generatoare de ape puternic impurificate cu acizi minerali.

11. În urma testării coagulanților anorganici complecși sintetizați de noi, la epurarea avansată a apelor reziduale diluate și preepurate a metalurgiei neferoase au reieșit următoarele concluzii:

- coagulanții anorganici complecși utilizați sunt net superiori coagulanților anorganici clasici;

- domeniul pH - ului optim de coagulare a coagulanților anorganici complecși față de coagulanții anorganici clasici, este mult mai larg, situându - se între valorile 8,5 - 10,5, de preferință 9,5;

- dozele optime ale coagulanților anorganici complecși sunt cu 60 - 70 % mai reduse față de dozele optime ale coagulanților anorganici clasici;

- reducerea dozelor de coagulanți determină și obținerea unor nămoluri mai bogate în elemente utile, separate din apele reziduale industriale din metalurgia neferoasă;

- viteză de sedimentare mai mare.

12. Pentru stabilirea parametrilor optimi de epurare prin coagulare a apelor reziduale diluate și preepurate recuperativ, s - a studiat pe ape sintetice: pH - ul optim de coagulare; doza optimă de coagulant; influența agitării în procesul de coagulare; timpul optim de amestecare la diferitele viteze de agitare și influența lui asupra eficienței procesului de coagulare. În urma calculelor

efectuate, după stabilirea coeficienților și a ecuației de regresie, s-a constatat că:

- în prezența unui singur ion metalic poluant, valoarea pH-ului scade în cazul ionilor de Cu și Zn la turatii mari;
- la amestecul acestor ioni s-a stabilit că are loc o creștere a valorii pH-ului optim la turatiile mari;
- în urma calculelor și observațiilor efectuate a rezultat pH-ul optim de 9,0;
- în cazul prezenței unui singur ion metalic impurificator, timpul de amestec necesar omogenizării are valori mai mari pentru turatii mai mici;
- amestecul de ioni determină valori ale timpului de agitare, în funcție de ionul Zn^{2+} , care realizează o separare mai bună, respectiv valori mai mici ai timpilor de omogenizare, pe când ionii de Cu^{2+} și Cd^{2+} necesită timpi de omogenizare mai mari;
- la amestecul celor trei ioni, a rezultat ca optim un timp de agitare rapidă de 4 min. și timpul de agitare lentă 14 min., iar viteza de omogenizare optimă considerată în prima fază de agitare este de 600 rot/min;
- dozele de coagulanți, necesare, în general scad cu creșterea timpului de agitare;
- procesul de coagulare este favorabil în cazul prezenței zincului, atât în apele ce îl conțin singur cât și în cazul amestecurilor de ioni poluanți;
- procesul de coagulare, fără o filtrare pe filtre rapide, echipate corespunzător, în cazul prezenței doar a ionilor de Cu^{2+} și Cd^{2+} nu asigură eficiența scontată.

13. Utilizarea polisulfurii de calciu, obținută conform brevetului nostru, în epurarea avansată a apelor și soluțiilor diluate în ioni metalici a dus la următoarele concluzii:

- epurarea este posibilă într-un domeniu larg de pH, cuprins între 3 și 10 pentru ionii anorganici poluanți Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} și As^{5+} ;
- doza agentului de precipitare corespunde aproximativ stoechiometric precipitării sub formă de sulfuri, fiind necesar un exces de 10 % S;
- din rezultatele obținute rezultă în toate cazurile o epurare foarte bună, obținându-se rezultate mult sub limitele impuse de normele în vigoare, pentru întreaga gamă de ioni anorganici poluanți studiați;
- intensitatea agitării are un efect favorabil asupra procesului de epurare;
- temperatura de reacție influențează univoc gradul de epurare, dar nesemnificativ.

Procedeeul de epurare cu polisulfură de calciu nu pune probleme tehnologice mai dificile ca tehnologiile actuale, făcând posibilă valorificarea metalelor separate prin recircularea lor în procesul tehnologic de bază.

14. Din investigațiile efectuate pe apele diluate din industria hârtiei, conținând o gamă foarte largă de ioni metalici și compusi organici au rezultat următoarele concluzii:

- epurarea distructivă cu acid sulfuric a acizilor grași, rășinilor acide și a sterolilor dintr-o apă reziduală din industria celulozei și hârtiei poate asigura randamente cuprinse între 93 și 99%, la un $\text{pH} = 7$;
- polisulfura de calciu poate realiza valori finale foarte scăzute pentru o gamă largă de ioni metalici la pH -ul de 7 și la o temperatură de 80°C ;
- separarea produselor de epurare poate fi obținută foarte eficient și economic cu ajutorul unui amestec de floclanți prin procedeul flotational.

15. În urma studierii preozonizării apelor cu conținut de ioni metalici Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Cd^{2+} și tratarea apoi a acestora cu diferiți agenți de precipitare și coagulare, rezultă următoarele concluzii:

- scăderea pH -ului optim de precipitare și coagulare de la 1 până la 2,5 unități de pH , conducând în practică la reducerea consumurilor specifice de reactivi și implicit la micșorarea costurilor de epurare;
- prin scăderea pH -ului de precipitare și coagulare, preozonizarea permite încadrarea apelor în limitele de pH admise spre deversare, obținându-se totodată o creștere a eficienței aplicării coagulanților cu conținut de Fe^{2+} ;
- departajarea pH -ului permite aplicarea unor tehnologii recuperative prin precipitare;
- preozonizarea realizează alături de o epurare avansată a ionilor metalici și o îmbunătățire a unor alte proprietăți ale apelor tratate.
- procesul de preozonizare se poate grefa ușor pe fluxurile tehnologice existente de tratare și epurare a apelor.

16. Prin experimentările efectuate în vederea testării maselor filtrante, utilizate în echiparea filtrelor rapide a stațiilor de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă, reies următoarele concluzii:

- utilizarea nisipului cuarțos drept masă filtrantă în dotarea filtrelor rapide a stațiilor de epurare a apelor reziduale cu conținut de zinc asigură o soluție eficientă;

- ca material filtrant, pentru obtinerea unor rezultate bune, în echiparea filtrelor rapide din sectorul metalurgiei neferoase se recomandă în baza experimentărilor efectuate, cocsul metalurgic, cu $d = 2 - 3$ mm și o înălțime a stratului filtrant $h = 1.000$ mm;

- viteza optimă de filtrare recomandată în exploatarea filtrelor rapide echipate cu cocs metalurgic este de 5 m/h;

- spălarea masei filtrante în urma colmatării este recomandat a se realiza în contracurent, alternativ cu apă și aer, la debite de 7 l apă /s·m², respectiv 16 l aer /s·m², și final o durată de 2 min. cu apă;

17. Studiile și experimentările de laborator, efectuate pentru valorificarea nămolurilor stațiilor de epurare a apelor din industria galvanotehnică, arată posibilitatea recuperării din nămoluri a Ni, Cr, Cd, Cu, Pb, Zn (și dacă există și Au, Ag, Pt), prin procedee pirometalurgice și hidrometalurgice.

Prelucrarea pirometalurgică permite valorificarea metalelor utile, fără a necesita consumuri suplimentare sensibile de combustibil, pentru uscarea, calcinarea și topirea lor.

Prelucrarea hidrometalurgică asigură obținerea cu randamente ridicate a metalelor utile continute în aceste nămoluri, implicând însă investiții și consumuri energetice suplimentare.

18. Din cercetările experimentale efectuate pe nămolurile rezultate, în faza de purificare unedă a gazelor sulfuroase din pirometalurgia cuprului, a rezultat posibilitatea valorificării superioare a metalelor utile continute, implicând

- colectarea selectivă a nămolurilor functie de compozitie;

- valorificarea prin topire alcalino-reducătoare a nămolurilor plumbo-cuproase cu obținerea plumbului brut;

- prelucrarea nămolurilor plumbo-selenioase prin tehnologia hidrometalurgică existentă, separându-se seleniul, iar plumbul din subprodusele obținute recuperându-se alături de plumbul din nămolurile plumbo-cuproase.

19. Prezenta teză se bazează, în special, pe materialele experimentale și teoretice cuprinse în 21 lucrări științifice publicate, 12 brevete de invenție, 43 studii de cercetare tehnologică și 42 lucrări prezentate la diferite sesiuni de comunicări științifice.

BIBLIOGRAFIE.

1. Malle, K. G., *Acta hydrochim. hydrobiol.* 20, 4, 1992.
2. Stones, T., *Effluent Water Treat. J.* 17, 1977, p. 653.
3. Lake, D.L., Kirk, P. W.W., Lester, J.N., *Wat Pollut. Control* 84, 1985 p. 549.
4. * * * *Off. J. Eur. Communities*, L. 194, 26, 1975.
5. * * * *Off. J. Eur. Communities*, L. 229, 11, 1980.
6. * * * *Recomandations*, WHO, Geneva, 1984.
7. Culp, G., Wesner, G. Williams, R., Hughes, M.V.Jr., *Wastewater Reuse and Recycling Technology*, Noyes Data Corp, Park Ridge, N.J. 1980, 1.
8. * * * *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, CRC, Press. Inc. Boca Raton Florida, vol. I - II , 1987.
9. Funke, J.W., *Water S. A.*, 1, 31, 1975.
10. Englande, A. J., Reimers, R. S., *Water Reuse*, Middle brooks, E.J. Ed. Ann Arbor Science, 1982, p. 783.
11. * * * *Fed. Regist.*, 48,45502, 1983.
12. * * * *Fed. Regist.*, 45,79318, 1980.
13. Commins, B. T., *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, CEP, Consultants, Ltd, Edinburgh, 1981, p. 35.
14. * * * *Guidelines for Drinking Water Quality*, vol. I. W. H. O., Geneva, 1984.
15. Matthews, P.J., *Crit. Rev. Environ. Control*, 14, 199, 1984.
16. Pearson, R.G., *J. Chem. Educ.*, 45,581,1968.
17. Căpâlna, S., *Fiziologia normală si patologică*, 4, 1962, p. 355.
18. Mancy, K.H., *Journal of Wat. Pol. Contr. Fed.* 42, 4, 1970, p. 573.
19. * * * *Drinking Water and Health*, vol. 1, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
20. Luckey, T. D. and Venugopal, B., *Metal Toxicity in Mammals*, vol. I, Plenum Press, New York, 1977.
21. Kobayashi, J., *Conf. of Advances in Water Pollution Research*, vol. I, Jenkins, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1970.

22. Diurdea, M., Tudor, S., Igna, A., Toxicologie acvatică, Ed.tehnică, Cluj - Napoca,1986.
23. Walker, C., Environm. Poll. by Chemicals, IV, Heavy Metals, 1979, p. 49.
24. Mălăcea, I., Biologia apelor impurificate, Ed. Acad. Române, Bucuresti, 1969.
25. Doudorff, P., Katz, M., Sew. Ind. Wastes, 25, 1953.
26. Olinescu, R., Creabu, M., Mecanisme de apărare a organismului impotriva poluării chimice, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1990.
27. Brezeanu, M., Cristureanu, E., Antoniu, A., Marinescu, D., Chimia metalelor, Ed. Acad. Române, Bucuresti, 1990.
28. * * * W.H.O. - Lead, Environm. Health Crit. 3., W.H.O., Geneva,1977.
29. * * * Br. J. Ind. Med., 32, 119, 1975.
30. Wilson, A. T., Scott. Med. J. 11, 73, 1966.
31. Rondia, D., Trace Metals, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1979, p. 117.
32. Cotrau, M., Curs de toxicologie, Inst.de Medicină si Farmacie, Iasi.
33. Langard, S., Metals in the Environm., Academic Press, London, 1980.
34. Becking, G.C., Appl Toxicol, 1, 348, 1981.
35. Beyersman, D., Köster, A., Buttner, B., and Flessel, P., Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environm., CEP, Consultants Edinburgh, 1983, 507.
36. Schroeder, D.C. and Lee, G.F., Water, Air, Soil Pollut., 4, 355, 1975.
37. * * * Drinking Water and Health, vol.3, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1980.
38. * * * STAS 1342/1991.
39. Lauwerys, R.R., Trace Metals, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1979,43.
40. Nordberg, G.F., Trace Metals, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1979, 157.
41. Wixor, B.G., Industrie et. Environm., 5,1, 1982.
42. Unterwood, E.J., Prog. Water Technol., 11, 33, 1979.
43. * * * Ambio, 6, 287, 1977, W.H.O.
44. Taylor, M., Demayo, A., and Taylor, K. W., Crit. Rev. Environm. Control, 12, 133,1982.
45. Prasad, A.S., Zinc in the Environm., Part. 2. Health Effects, Nriagu J.O., Ed. John Wiley and Sons, New York, 1980.
46. Stonard, M.D., and Webb., M., Chem, Biol. Interact, 15,349, 1976.
47. Străjescu, M., Teodor, F., Elemente de chimie bioanorganică, Ed. Dacia, Cluj - Napoca, 1979.
48. Standstead, M.H., Toxicology of Trace Elements, vol.2, Ed. John Wiley and

- Sons, New York, 1977, 241.
49. Kurzel, R.B., and Cetrulo, C.L., Environm. Sci. Technol., 15,626, 1981.
 50. Marcu Ch., Crivei, L., Pascu, N., Rev. Chim., 39, 6, 1988.
 51. Haias, L., Consideratii asupra metalurgiei plumbului, cuprului si zincului. Realizări pe plan mondial si la noi în tară., Referat doctorat I.P. "Traian Vuia", Timisoara, 1979.
 52. Oprea, S., Bădoiu, R., Pastiu, I., Metalurgia metalelor neferoase grele si rare., Ed. tehn. did. si ped. Bucuresti, 1977.
 53. Pastiu, I., Badiu, R., Constantin, V., Metalurgia metalelor neferoase, Ed. didactică si pedagogică, Bucuresti, 1977.
 54. * * * Manualul inginerului metalurg., Ed. Tehnică Bucuresti, 1978.
 55. * * * Cartea uzinei I.M.M.N. Baia Mare. Oficiul de documentare si publicatii tehnice., Bucuresti, 1970.
 56. * * * Cartea uzinei I.M.M.N. Zlatna. Oficiul de documentare si publicatii tehnice., Bucuresti, 1970.
 57. Haias, L., Căndea, A., s.a., Stabilirea aportului de poluanti a fiecărui proces tehnologic la efluentul total, inclusiv bilantul de ape reziduale pe platforma I.M.M.N. - Baia Mare., Studiul de cercetare I.A.M.N. - U.C.P.M.N. Baia Mare, 1985.
 58. * * * Regulament de functionare si exploatare I.M.M.N. Zlatna, M.I.Ch.P., C.I.M.N.R., - I.M.M.N. Zlatna, 1983.
 59. Haias, L., Căndea, A., s.a., Stabilirea procedeeleor de epurare recuperativă a metalelor utile din apele reziduale de pe platforma I.M.M.N. Zlatna., Studiul de cercetare I.A.M.N. - U.C.P.M.N. Baia Mare, 1985.
 60. Lorch, D.W., Die Wirkung toxischer Schwermetallens auf die Süßwasser - Grünanlage Microthamnion Kuetzingianum Naeg (Chaetophoraceae), Mitt Inst. Alg. Bot., Naumburg, 1977.
 61. Ohsuka, N., Yonsyama, H., Tratarea solutiilor reziduale continând As si H_2SO_4 , Patent Japonez, 72.26.397 din 24 oct., 1972.
 62. Cocheci, V., Haias, L., Martin Adriana, Scarlat, V., Epurarea recuperativă a apelor reziduale din metalurgia neferoasă prin precipitare cu polisulfură de calciu., Buletinul stiintific si tehnic al I.P. "Traian Vuia" Timisoara, Tom 28 (42), 1983, p. 1-8.
 63. Cocheci, V., Haias, L., Consideratii cu privire la neutralizarea apelor reziduale

- acide din domeniul metalurgiei neferoase., Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. III, p. 81 - 84.
64. Coheci, V., Martin Adriana, Haias, L., Epurarea recuperativă și avansată a apelor reziduale din metalurgia neferoasă., Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. IV., p. 253 - 256.
 65. Coheci, V., Haias, L., Iozsa, P., Varga, Alex., Comunicări tehnico-stiințifice, minereuri - metalurgice, I.C.P.M.N., Baia Mare, 1980, vol. XVIII, p. 159 - 169.
 66. Haias, L., Costea, I., Îmbunătățirea procedeelor de extracție minieră și metalurgică., Studiul de cercetare I.C.P.M.N., Baia Mare, 1980.
 67. Hartinger, L. Neuss., Ape reziduale din galvanotehnică și chimia tratării lor. În: Tratarea apelor industriale., R. Oldenbourg, München, Wien, 1977, p. 81 - 97.
 68. Imboden, D.M., and Stumm, W., *Chemia*, 27, 155, 1973.
 69. Habib, S., and Minski, M.J., *Sci. Total Environ.* 22, 253, 1982.
 70. Brown, M.J., and Lester, J.N., *Water res.*, 13, 817, 1979.
 71. Hutton, M., *Ecotoxicol. Environ. Sol.*, 7, 9, 1983.
 72. Negulescu, M., *Epurarea apelor uzate industriale*, vol. I., Ed. Tehnică, București, 1987.
 73. Patterson, J.W., *Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Science, Chicago, 1977, p. 161 - 173, 247 - 249.
 74. Okieinen, F.E., *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 51, 97, 1991.
 75. Mantle, E.C., *Pure and Appl Chem.*, 45, 163, 1976.
 76. Stumm, W., and Morgan, J., *J. Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1981.
 77. * * * *Wat. Res.* 23, 12, Pergamon Press, 1989, Anglia.
 78. Patterson, J.W., *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 49, 1978.
 79. Schindler, P., *W. Helv. Acta.*, 52, 1969.
 80. * * * EPA 652/8 - 81 - 007, 1981.
 81. David, G.A., Gordon, L.C., *Water and Sewage Works.*, aug. 1972.
 82. Mc.Dermott G.N., Moore, W.A., *Journ. W.P.C.E.*, 35, 227, 1963.
 83. Jenkins, S.H., Keight, D.C. and Ewins., *Jour. Air Water Poll.*, 8, 679 - 693, 1964.
 84. Anthony, J., Paulson, M. Benjamin., *Wat. Res.*, 23, 12, 1989, p. 1563.
 85. Kammel, R., Lieber, H., *Galvanotehnic*, 8, 68, 1977.
 86. Ivăscan, S., Bandrabur, F., *Revista de chimie*, 31, 8, 1980.

87. Calistru, C., Leonte, C., Tehnologia substantelor anorganice, Ed. did. si ped., Bucuresti, 1972.
88. Kireev, V.A., Chimie fizică, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1962.
89. Patterson, J.W., Environ. Sci. Technol., 25, p.1780.
90. Enzimnger, J.D., Water Environ. Research, 64, 4, 1992.
91. Metzner, A., Water Sewage Work, 4, 1977, p. 98 - 101.
92. West Wilmer, F., Brevet R.F.G., nr. 1149173, 1964.
93. Kiyochika, Y., Toshiro, A., Bull. Chem. Japan, 51(2), 1978, p. 613 - 617.
94. * * * Nippon Denki Environm. Co. Ltd., 1972.
95. Gaudin, A.M., Fuerstenau, D.W., Trans. Aime, 214, 430, 1959.
96. * * * Nalco - Manuel de l'eau, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1984.
97. Stumm, W., Gas, Wasser, Abwasser, 57,1977, p.134.
98. Stumm, W., O'Melia, Jour. A.W.W.A., 1968, p. 514.
99. Cocheci, V., si colab., Bazele Tehnol. Chimice, vol. II., Litog. I.P.T.V.T., 1984.
100. Fiessinger, F., Coagulation et floculation, Societe' Lyonnaise des Eaux et de L'Eclairage, Paris. 1977.
101. Higgins, T.E., and Romanow, S., Haz. Waste Haz. Mater, 4,4,307,1987.
102. Ferguson, J.F., and Anderson, M.A., Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution, Ed. Alan J. Rubin, Michican, 1974.
103. Gulledge, J.H., and O'Connor, J.T., J.Am.Water Works Assoc., 65, 8, 548.
104. Cocheci, V., Rev. Chimie, 23, 1, 1972, p.32.
105. Tilenschi, S., Chimie coloidală., Ed. Tehnică., Bucuresti, 1964.
106. O'Melia, C.R., and Stumm, W., J.Coll. and Interface Sci. 23, 1967, p.437.
107. Spilman, L.A., and Goren, S.L., Environ Sci and Technol., 4, 1970, p.135 - 140.
108. Stumm, W., and O'Melia, C.R., J.Am.Wat.Works Assoc., 60,1968, p.514.
109. Rakotonarivo, E., Tondre, C., Bottero, J.Y., Wat. Res., 32,9, 1989, p.1137 - 1145.
110. Bottero, J., Cases, J.M., Fiesinger, E.J. Phis. Chem , 84, 1980, p.2933 - 2937.
111. Bottero, Y., Fiesinger, F., Bull.Soc. Chim. Fr., 11/12, 1982, p. 439 - 444.
112. Breeuwsma, A., and Lyklema, J., J.Coll.Interf. Sci., 43,473, 1973.
113. Matijevič, E., Abramson, M.B., J.Phis.Chem., 64, 1960, p.1157.
114. James, R.O., and Healy, T.W., J.Colloid. Interf. Sci., 40,1972, p.53 - 65.
115. Stanton, J., and Mattman, R.W., J.Colloid. Interf. Sci., 13,132, 1963.
116. Schindler, P.W., J.Colloid. Interf. Sci., 55, 469, 1976.

117. Stumm, W., Hohl, H., Dalang, F., *Croatica Chemica Acta*, 48 (4), 1976, p.491 - 504.
118. Peters, R.W., and Benwett, G.F., *Haz. Waste Haz. Mater.*, 6,327, 1989.
119. Stalidis, et ai. *Sep. Sci. Tech.*, 24,1033, 1989.
120. Prjedorlinskii, *Himia i tehnoghia vodi*, nr. 3, 1980, p. 251 - 283.
121. Zahratov, L., *Vodosnabjenie i sanitarnaia tehnica*, nr. 5, 1980, p. 23 - 24.
122. Marshall, L., *Pollution Control and Worker Protection*, Noyes Data Corporation, Park, Ridge, New Jersey, 1976.
123. * * * Brevet SUA 318201.
124. Sorg, T.J., and Logsdon, G.S., *J.Am. Water Works Assoc.*, 70,379, 1978.
125. Sorg, T.J., *J.Am. Water, Workes, Assoc.*, 71, 454, 1979.
126. Ginocchio, J.C., *Sulzer Tech Rev.* nr.1,22, 1982.
127. Truitt, R.E., and Weber, J.H., *Water Res.*, 13,1171, 1979.
128. * * * *Boliden Gaz Cleaning and Effluent Treatment Technology*, S-100, 31, Stockholm.
129. Ionescu, T., *Schimbul ionic în chimia si tehnologia alimetară*, Ed. tehnică, Bucuresti, 1967.
130. * * * *Researk Journal W.P.C.P.*, vol. 63, nr. 4, p. 489 - 490.
131. Liangkui, X., and Dangeong, P., *Proc.2nd Int. Symp. Met.Spec., Sep.Recov.*, Roma, 1990, p.399.
132. Hosea, J.M., *77 th Annu. Tech. Conf. Am.Electroplateas and Surf. Finish. Soc.* Boston, Mass., 879, 1990.
133. * * * *Ion Exchange for Industry*, M.Sreat ed., Ellis Horwed, Ltd.Publ.Chidrester, 1988.
134. Blake, C.A., Baes, C.F., *Ind. Engng. Chem.*, 50,1958, p. 1763.
135. * * * *Congres Internat. sur les eaux reziduaires ind.*, Stockholm, 1970, Londres, Butterworths, 247.
136. Gilbert Jeanneret - Gris and Edouard, M.M., *Z. Wasser Abwasser, Forsch.*, 24,212 - 217, 1991.
137. * * * *Technical Bulletin INT; M3* Charlomont Press. Ltd. London, 1977.
138. * * * *Technical Bulletin INT; M2* Charlomont Press. Ltd. London, 1977.
139. * * * *Technical Bulletin ICS(x); 74/2* Charlomont Press. Ltd. London, 1977.
140. Hamon, M.C., Tomas - Bovil, M., *L'eau, l'industrie, les nuisance*, 140, 1990, p. 91 - 97.

141. Zhang, B.W., et.al., *React. Polym.*, 20, 1993, p. 207 - 216.
142. Rayford, W.E., *J.Appl. Polym. Sci.*, 24, 105, 1979.
143. Swanson, C.L., end al., *Environ, Sci. Technol.*, 7, 614, 1973.
144. Semmens, M.J., Martin, W.P., *Wat.Res.*, vol. 22, 5, 1988, p. 537 - 542.
145. Leppert, D., *Mineral Eng.*, 42, 604, 1990.
146. Eucken, A., Suhrmann, R., *Physikalisch - Chem. Praktikumsaufgaben*, Leipzig, Akad., Verlag, 1960.
147. Murgulescu
, I.G., Segal, E., Oncescu Tatiana, *Introd. în ch.fizică*, Ed. Acad. RSR, Bucuresti, 1981.
148. Gregg, S.J., *The Surface Chemistry of Solids*, Ed. Chapman, Londra, 1961.
149. Emmett, P.H., *Advances in Catalysis* 1, 1948, p.68.
150. Lindstedt, K.D., O'Connor, J.T., *Jour W.P.C.F.* 43, 1507, July, 1971.
151. Shikla, S.R., *J.Appl. Poly. Sci.* 42,829, 1991.
152. Huang, C.P., and Vane, L.M., *Res.J.Water Pollut. Contr. Fed*, 61,1596, 1989.
153. Edwards, M., and Benjamin, M.M., *J.Water Pollut. Contr. Fed.* 61,1523, 1989.
154. Benjamin, M.M., *Ind. Waste Symp.*, 62 nd Annual Conf. Water Pollut. Contr.Fed. 346, 1989.
155. Petersen, J.N., *Biotech. Bioeng*, 38,923, 1991.
156. Chen, W.Y., et.al *Res. J.Water Pollut. Contr. Fed.* 63, 958, 1991.
157. * * * *Brevet Franta* 2467 / oct. 1979.
158. Burt, W.H., *J. Metals*, 18, 819, 1966.
159. * * * *Brevet Franta* 1.277.050 /dec. 1961.
160. Bhattacharyya, J., *Journal W.P.C.F.*, vol. 51, nr. 1, 1979, p. 176 - 195.
161. * * * *Rev. Chim.* 39, 3, 1988, p. 294.
162. Capaccio, R.S., Gingras, R.K., *Prod. Finish*, 53, 11, 45, 1989.
163. Teramota, M., et.al *Sep. Sci. Tech.*, 24, 981, 1989.
164. Molinari, et. al. *Sep. Sci. Tech.* 24, 1015, 1989.
165. Rockstraw, D.A., Scamehorn, J.F., *Electroplaters and Surf., Finish. Soc.*, V -D, 1989.
166. * * * Peters, R.W., *Kim Mo - Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants - A.I. Che Series*, New York, 1985.
167. Coheci, V., *Contributii la studiul procesului de coagulare cu aplicatii la epurarea apelor reziduale industriale. Teză de doctorat*,

- I. P. "Traian Vuia", Timisoara, 1971.
168. Coheci, V., Taubert, R., Adriana Martin, Brevet R.S.R., 71845 / 1972.
169. Coheci, V., Adriana Martin, Samarghitan, P., Husz, W., Brevet R.S.R., 62368 / 1970.
170. Coheci, V., Haias, L., Jozsa, P., Sesiunea de comunicări "Probleme actuale ale protecției mediului înconjurător", C.M.M.N., Baia Mare, iunie, 1980.
171. Coheci, V., Haias, L., Adriana Martin, Obținerea și caracterizarea coagulanților anorganici complecși, din subprodusele deșeu a extractiei, preparării și valorificării minereurilor neferoase și nemetalifere., Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. II, p.89 - 92.
172. Coheci, V., Haias, L., Adriana Martin., Brevet R.S.R., 75173 / 1980.
173. Coheci, V., Haias, L., Adriana Martin., Brevet R.S.R., 79053 / 1982.
174. Coheci, V., Haias, L., Adriana Martin., Brevet R.S.R., 79054 / 1982.
175. Haias, L., Coheci, V., Brevet R.S.R., 91327 / 1985.
176. Nenitescu, C.D., Chimie generală, Ed. didactică și pedagogică, București, 1980.
177. * * * Brevet R.F.G., 1149173.
178. Negulescu, M.Gh., Epurarea apelor industriale, Ed. tehnică, Buc., 1968
179. Ionescu, T., Goruneanu, M.B., s.a., Ape reziduale industriale și reziduale, Ed. tehnică, București, 1964.
180. Haias, L., Costea, I., s.a., Îmbunătățirea tehnologiei de epurare a apelor reziduale de pe platforma I.M.M.N. Baia Mare., Studiul de cercetare I.C.P.M.M.N., Baia Mare, 1980.
181. Coheci, V., Adriana Martin, Haias, L., Brevet R.S.R., 78328 / 1982.
182. Coheci, V., Adriana Martin, Haias, L., Procedeu recuperativ de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă., Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. III, p. 113 - 116.
183. Coheci, V., Adriana Martin, Haias, L., Procedeu și instalație de preepurare recuperativă a apelor reziduale concentrate în cupru din metalurgia neferoasă., Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. III, p. 157 - 160.
184. Haias, L., Faur, Gh., Recuperarea metalelor utile din apele reziduale.,

- Studiul de cercetare I.C.P.M.M.N., Baia Mare, 1982.
185. Aratani, T., Yahikozawa, K., Matoba, H., Yasuhara, S., Yano, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (6), 1978, p. 1755 - 1760.
 186. Tashiro, A., Shigely, Y., Hitoshi, M., Takee, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 52 (1), 1979, p. 218 - 222.
 187. Firoiu, C., Tehnologia proceselor electrochimice., Ed. didactică si ped., Bucuresti, 1983.
 188. Kirk - Othmer, Encyclopedie of Chemical Technology, vol. 6, New York, 1967.
 189. Bertha, I., Schwimann, I., Wöbking, H., Wörz, H., Electrolytic Copper Refinement, nr. 32, 1979.
 190. Blythe M., Scwitgabel, K., Terry, J.C., Cristiana Sund, Hogelberg and Bhattacharya and Development EPA - 600 / S 2 - 81 - 0181, aug., 1981.
 191. Biswas, A.K., Davenport, W.C., Extractive Metallurgy of Copper., Oxford, 1976.
 192. Coheci, V., Haias, L., Adriana Martin, Cercetări privind valorificarea elementelor utile din solutii de electrolit epuizat si din apele de spălare de la electroliza cuprului., Simpozionul "Probleme actuale de protectiei, tratării si epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. III, p. 129 - 132.
 193. Haias, L., Faur, Gh., Valorificarea metalelor utile din solutiile reziduale a sectiei de rafinare electrolitică a cuprului., Studiul de cercetare I.A.M.N.-U.C.P.M.N., Baia Mare, 1983.
 194. Apostolescu, M., Bandrabur, Fl., Haias, L., Scarlat, V., Botioc, D., Buletinul stiintific stud. al I.P. Iasi, Sectia Chimie, 1982, p. 33 - 39.
 195. Biswa, A.W., Davenport, W.C., Extractive Metalurgy of Copper, Pergamon Press, Oxford, 1976, vol. 20.
 196. Haias, L., Filip, L., Valorificarea elementelor utile din apele reziduale si nămolurile rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase de pe platforma I.M.M.N. Zlatna, Studiul de cercetare U.C.P.M.N. - I.A.M.N., Baia Mare, 1987.
 197. Speranta Nitescu, Deferizarea si demanganizarea apei, Ed. tehnică, Bucurest, 1977.
 198. Patterson, J.W., Wastewater Treatment Technology, An Arbor Science, 1975, p. 139 - 147.
 199. Coheci, V., Haias, L., Dana Haias, Costea I., Brevet R.S.R. 79988 / 1982.

200. Coheci, V., Haias, L., Adriana Martin., Epurarea recuperativă a apelor reziduale cu continut de mangan., Simpozionul " Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R. ", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. II, p. 53 - 56.
201. * * * Brevet Franta nr. 2382406.
202. Coheci, V., Haias, L., Utilizarea unor coagulanți anorganici compleși în epurarea recuperativă a apelor reziduale de pe platforme ale metalurgiei neferoase., Simpozionul " Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R. ", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. III, p. 1- 4.
203. Ripan Raluca, Ceteanu, I., Chimia metalelor, Ed. didactică și ped., București 1967, vol. I, p. 223.
204. * * * Brevet RFG, nr. 1149173 / 1964.
205. Coheci, V., Haias, L., Unele aspecte asupra influenței preozonizării asupra eliminării metalelor grele din ape., Simpozionul " Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. IV, p. 273 - 276.
206. Iegeron, J.P., Contribution de l'ozone au traitement des eaux potables, Gaz-Eaux-Eaux ussés, 58(1), 1979, p. 42 - 48.
207. Schambangh, R.L., Melnyk, P.B., Removal of Heavy Metals via Ozonation J.W.P.C.F., 50(1), Panvici, 1978, p. 113 - 121.
208. Netzer, A., Bowers, A., Removal of Trace Metals from Wastewater by Lime and Ozonation, Washington 2 - 3 dec., 1973.
209. Damez, F., L'ozone avant floculation, În: La technique de l'eau et de l'assainissement, nr. 480., p. 17 - 28, aprilie, 1978.
210. Coheci, V., Haias, L., Klepp, F., Stabilirea parametrilor optimi de epurare a apelor reziduale cu continut de ioni metalici neferosi prin coagulare, În: Al III - lea Congres National de Chimie 21 - 24 sept. 1988, București, vol. III, p. 934
211. Anders, H., Svensk papperstidning / Nordisk cellulosa, 4, 1993, p. 38 -40.
212. Marie Feuk, Ny Teknik, 42, 21 oct., 1993, p. 18.
213. Anna Näs, Diplomarbete, 5,4, 1991, p. 17- 19.
214. * * * Pap. Tekhnol., 32 (8), 1991, p. 34 - 41.
215. Stak, Karen R., Dunn, Lawrence A., Roberts, Noel K., Colloids Surf., 61, 1991, p. 205 - 218.
216. Stak, Karen R., Dunn, Lawrence A., Roberts, Noel K., Appita J., 43 (2), 1990, p. 125 - 129.
217. Barnes, Alan., Coghill, Ralph., Thurley, David., Appita J., 42 (5), 1989, p. 373 - 5.

218. Waagberg, Lars., Lindstroem, Tom, *Colloids Surf.*, 27 (1-3), 1987, p. 29-42.
219. Bokstroem, J., Larsson, A., Oedberg, L., *Res. Discl.*, 5, 1984, p. 237.
220. Pelton, R. H., Allen, L. H., Nugent, H. M., *Tappi*, 64 (11), 1981, p. 89-92.
221. Hodges, Robert D., Nickel, Timothy P., *Can. Pat. Appl.*, 2023735/22.02.1992.
222. Leung, P. S., Goddard, E.D., Tappi J., 70(7), 1987, p. 115-118.
223. Tay, C. H., Cauley, T. A., *Papermakers Conf.*, *ÄProc. Ä* 205 - 10, p.43 - 46.
224. Pelton, Robert H., Allen, Lawrence H., Nugent, Henry M., U.S., 4313790 A 2. 02. 1982.
225. * * * *Spe. Sci. Technol.*, Stockholm, 14(7), 1979, p. 601 - 610.
226. Burdick, Charles Lee., *Eur.Pat.Appl. EP 455073 A1*, 6 nov.1991, 9p.
227. Janicke, W., *WaBoLu- Ber.*, (1) 1983, 114p.
228. Dale - Kolb, E., *Wochenbl. Papierfabr.*, 116(11-12), 1988, p. 473 -7.
229. Linhart, A., Auhorn, W., Degen, H.J., Lorz, R., *Wochenbl. Papierfabr.*, 116(9), 1988, p. 332 - 334, 336.
230. Linhart, A., Auhorn, W., Degen, H.J., Lorz, R., Tappi J., 70(10), 1987, p. 79 - 85.
231. Auhorn, Werner., *Wochenbl. Papierfabr.*, 112(2), 1984, p. 37 - 48.
232. McDonald, Ian W., *World Anim. Sci.*, Volume B1, Issue Grazing Anim., Edited by: Morley, F.H.W. Elsevier, Amstrdam, 1981, p.349 - 60.
233. Auhorn, Werner J., Melzer, Jaroslav., *Tappi Papermakers Conf.*, *Äproc. Ä*, 1979, p. 49 - 66.
234. Bley, Lydia., *Pap. Technol.*, 33(4), 1992, p. 32 - 7.
235. Beck, U., Mueller, F., Rohloff, E., Tretter, H., *Wochenbl. Papierfabr.*, 441(10A) 1987, V44 - V51.
236. Holmbom, Bjarne., Ekman, Rainer., Sjoeholm, Rainer., Eckerman, Christer., Thornton, Jaff., *Wochenbl. Papierfabr.*, 45(10A), 1991, p. 16-22.
237. Ekman, Rainer., Eckerman, Christer., Holmbom, Bjarne., *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 5(2), 1990, p. 96 - 103.
238. Ekman, Rainer., Holmbom, Bjarne., *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 4(1), 1989, p.16 - 24.
239. Angelinea, Morales., Detlef, A. Birkholz., Steve, E. Hrudey., *Water Eng. Research*, 64 (5), 1992, p. 669 - 681.
240. * * * *Svensk Standard SS 02 81 42- Determination of Chemical Oxygen Demand in Water COD_{Cr}-oxidation with Dichromate.*, p. 1-2.

241. Kang, Sam Woo., Park, Chong Min., Cho, Kwang Hee., Han, Hong Seock.,
Bull. Korean Chem. Soc., 14(1), 1993, p. 59 - 62.
242. Pan, George Ying Yi., Diss. Abstr. Int. B., 44(1), 1983, p. 146.
243. Pan, George Ying Yi., Chen, C.L., Chang, H. M., Gratzl, J. S., J. Wood
Chem. Technol., 4(3), 1984, p. 367 - 81.
244. Zarraa, Mahmoud A., Afinidad, 49(441), 1992, p. 297 - 301.
245. Pilipenko, A.T., Kornilovich, B. Yu., Visn. Akad. Nauk. Ukr. RSR (4), 1987,
p. 42 - 9.
246. Tauchnitz, J., Schnabel, R., Kiesel, G., Otto, M., Hanrieder, M., Hennig, H.,
Hercynia, 20(4), 1983, p. 332 - 5.
247. Tauchnitz, J., Knobloch, G., Wiesener, G., Schumann, H., Z. Angew. Geol.,
29(7), 1983, p. 311 - 17.
248. Kyuchukov, G., Khadzhiev, D., Boyadzhiev, L., Chem. Eng. Commun.,
17(1-6), 1982, p. 219 - 25.
249. Stanley, H. Pine., Organic Chemistry, McGraw-Hill International Editions,
New York, 1987.
250. Dudley, H. Williams., Ian Fleming., Spectroscopic Methods in Organic
Chemistry., Fourth ed., McGraw-Hill International Editions,
London, 1989.
251. * * * Handbok i Vattenvård, Kemira Kemi AB, Helsingborg.
252. Haias, L., Viveka, Svensson., Raport de cercetare, Hartsavskiljning, Husum,
Kemira Kemi AB, 08 06 1993.
253. Haias, L., Raport de cercetare, Hartsavskiljning, Husum, Kemira Kemi AB,
24 06 1993.
254. Haias, L., Viveka, Svensson., Raport de cercetare, Hartsavskiljning, Husum,
Kemira Kemi AB, 30 08 1993.
255. Skoog, D.A., Leary, J.J., Principles of Instrumental Analysis, 4th ed.,
Saunders College Publishing, 1992.
256. Coheci, V., Haias, L., Asupra unor aspecte ale aplicării filtrării apelor
reziduale din metalurgia neferoasă., Simpozionul " Probleme
actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R. ",
Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. III, p. 165 - 168.
257. Shvam, S., Manaka, Multilayer Filtration, JAWA, vol. 61, nr. 10, 1069.
258. Iwasaki, T., Som Notes on Sand Filtration, JAWWA 29, 1591., (1937)
259. Sonrheimer, H., Grundprobleme und Aufgabenstellungen bei der Filtration,
vol. 5., p 11 - 21, 1971.

260. Haias, L., Cîndea, A., s.a. Stabilirea tehnologiei de valorificare a nămolurilor stațiilor de epurare a apelor din industria galvanotehnică., Studiul de cercetare I.A.M.N. - U.C.P.M.N. Baia Mare, 1984.
261. Oprea, Fl., Pop, V., Haias, L., Recuperarea metalelor utile din nămolurile de la epurarea apelor reziduale din instalațiile de galvanizare, Metalurgia, 36(11), 1984, p. 599 - 602.
262. Oprea, Fl., Teoria proceselor metalurgice., Bucuresti, Ed.did. si ped., 1966.
263. Oprea, Fl., s.a., Metalurgia elementelor insoțitoare ale metalelor neferoase., Bucuresti, Ed. tehnică, 1968.
264. Erdely, L.A., A kemiai analizis suły szerini módszeret, Budapesta, 1960.
265. Popa, G., Croitoru, V., Chimie analitică calitativă., Bucuresti, 1971.
266. Savencu, S., s.a., Chimie analitică calitativă., Bucuresti, Ed.did. si ped., 1963.
267. Landauer, O., s.a., Probleme de chimie fizică., Bucuresti, Ed.did. si ped., 1982.
268. Agheenkov, V-G., Calcule metalurgice., Bucuresti, Ed. tehnocă, 1964.
269. Haias, L., Valorificarea metalelor din nămolurile rezultate la fabricile de acid sulfuric din sectorul metalurgic, Studiul de cercetare I.A.M.N.- U.C.P.M.N., Baia Mare, 1983.
270. Cocheci, V., Haias, L., Adriana Martin, Valorificarea metalelor din nămolurile rezultate la fabricile de acid sulfuric din sectorul metalurgic., Simpozionul "Probleme actuale ale protecție, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timisoara, 4 - 6 oct., 1984, vol. IV, p. 191 - 194.
271. Costea, I., Faur, G., Haias, L., Dobra, G., s.a. Brevet RSR 79217/1982
272. Dobra, G., Costea, I., Haias, L., s.a. Brevet RSR 79695/1982
273. Cocheci, V., Haias, L., Dana Haias, Cîndea A., Brevet RSR 91284/1985

CUPRINS

Introducere.....	2
Cap. I. Actiunea toxică a metalelor grele asupra omului si asupra faunei si florei acvatice.....	4
Cap. II. Provenienta si caracterizarea apelor reziduale din metalurgia neferoasă.....	17
2.1. Ape reziduale din metalurgia neferoasă.....	17
2.1.1. Procesele tehnologice de bază din metalurgia Cu, Zn, Pb si formarea apelor reziduale industriale din aceste domenii.....	18
2.1.2. Caracteristicile apelor uzate din metalurgia neferoasă si influenta lor asupra receptorilor.....	26
Cap. III. Stadiul actual al epurarii apelor reziduale de pe platformele metalurgice neferoase.....	28
3.1. Prezentarea si analiza instalatiilor de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă.....	29
3.2. Chimismul proceselor de epurare a apelor reziduale din metalurgia neferoasă.....	39
Cap. IV. Metode de epurare a apelor reziduale cu continut de ioni ai metalelor neferoase.....	42
Unele consideratii teoretice.....	42
Precipitarea.....	43
Coagularea.....	52
Schimbul ionic.....	66
Adsorbția.....	74
Cementarea.....	77

Cap.V. Contributii la sinteza unor agenti de coagulare si reactivi de epurare.....	78
5.1. Elaborarea si caracterizarea unor noi coagulanti anorganici complecsi si aplicarea lor în epurarea recuperativă a unor ioni metalici neferosi.....	78
5.2. Obținerea si caracterizarea polisulfurii de calciu din concentrate sulfuroase indigene.....	83
Cap.VI. Epurarea recuperativă si avansată a apelor reziduale din metalurgia neferoasă.....	85
Stabilirea fluxurilor optime de epurare recuperativă a apelor reziduale de pe platformele metalurgiei neferoase.....	85
Cap.VII. Procedee de preepurare recuperativă a apelor reziduale concentrate în ioni metalici neferosi.....	90
7.1. Procedee recuperative de epurare a apelor reziduale cu continut de cupru.....	90
7.1.1. Preepurarea recuperativă a cuprului cu ape reziduale cu continut de xantogenat.....	90
7.1.2. Recuperarea cuprului cu polisulfură de calciu.....	93
7.1.3. Cercetări privind valorificarea elementelor utile din solutii de electrolit epuizat si din apele de spălare de la electroliza cuprului.....	99
7.1.4. Extractia lichid - lichid aplicată la recuperarea cuprului din apele reziduale rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase.....	105
7.2. Recuperarea zincului din apele reziduale rezultate la purificarea umedă a gazelor sulfuroase din metalurgia zincului.....	108
7.3. Epurarea recuperativă a apelor reziduale cu continut de mangan.....	116
7.4. Consideratii cu privire la neutralizarea apelor reziduale acide din metalurgia neferoasă.....	120
Cap.VIII.Procedee de epurare avansată a apelor reziduale preepurate si diluate cu continut de ioni metalici neferosi.....	124
8.1. Utilizarea unor coagulanti anorganici complecsi în epurarea	

avansată a apelor reziduale de pe platforme ale metalurgiei neferoase.....	124
8.2. Epurarea avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici neferosi prin precipitare cu polisulfură de calciu.....	128
8.3. Unele considerații asupra influenței preozonizării în eliminarea metalelor grele din ape.....	134
8.4. Stabilirea condițiilor optime de epurare prin coagulare a apelor reziduale cu conținut de metale grele.....	140
8.5. Procedeu de eliminare avansată a ionilor metalici și răsiniilor din apele tehnologice din industria celulozei și hârtiei.....	148
Cap.IX. Eliminarea ionilor metalici neferosi prin filtrarea peste mase adsorbante.....	159
Cap.X. Valorificarea metalelor utile din nămoluri.....	169
10.1. Recuperarea metalelor utile din apele reziduale ale instala- țiilor de galvanizare.....	169
10.1.1. Posibilități pirometalurgice de prelucrare.....	169
10.1.2. Posibilități de prelucrare hidrometalurgică.....	172
10.2. Valorificarea metalelor din nămolurile rezultate la fabricile de acid sulfuric din sectorul metalurgic.....	175
CONCLUZII.....	180
BIBLIOGRAFIE.....	188
CUPRINS.....	201