

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI ȘI
ȘTIINȚEI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VOIA"
TIMIȘOARA
FACULTATEA ȘTIINȚEI INDUSTRIALE

Ing. Viories Dalea

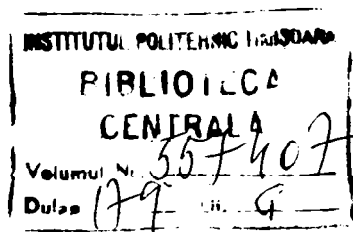
"Studii asupra unor metode fizico-chimice
utilizate în epurarea avansată a ionilor
metalici din ape reziduale industriale"

- Teză de doctorat -

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific
Prof. Dr. Ing. Vasile Coșeci
Membru corespondent al
Academiei Române

- 1991 -



Autoarea își exprimă sentimentele de aleasă
prețuire și profundă recunoștință față de Acad.Prof.
dr.ing. Vasile Cocheș, îndrumătorul întregii
activități științifice și conducătorul științific
al prezentei teze de doctorat.

De asemenea, autoarea mulțumește din inimă
colegilor de la colectivul de la disciplina de
Tehnologie chimică generală, cercetătorilor de
la Institutul de Cercetări și proiectări pentru
Scurarea Apelor Reziduale, filiala Timișoara,
precum și personalului tehnic, pentru sprijinul
și colaborarea acordată în elaborarea tezei.

C U P R I N S

	<u>pag.</u>
Introducere	1
Cap.1 Rolul metalelor grele in procesul de poluare	8
Cap.2 Aplicarea coagulării la epurarea apelor reziduale	23
2.1 Teoria procesului de coagulare și factori care influențează acest proces	23
2.2 Reactivi de coagulare	29
2.3 Incercări experimentale	33
Cap.3 Aplicarea procesului de precipitare la epurarea apelor reziduale	55
Cap.4 Procese de oxido-reducere pe schimbători de ioni	77
Cap.5 Procese de separare cu membrane	84
5.1 Electrodializa	92
5.1.1 Aplicații și perfecționări aduse procesului de electrodializă	104
5.1.2 Comparație între procesele de sepa- rare cu membrane și alte procese de separare	113
5.1.3 Progrese realizate în separarea cu membrane	115
5.1.4 Determinări experimentale	123
5.2 Membrane lichide	167
5.2.1 Membrane lichide pe suport	174
5.2.2 Aplicații ale membranelor lichide v	176
5.2.3 Determinări experimentale	178
5.2.4 Model matematic	183
Concluzii finale	193
Bibliografie	202

MOTTO : "Apă, tu n-ai nici gust, nici culoare, nici aromă, omul te sorbe fără să te cunoască. Tu nu ești necesară vieții : ești însăși viața."

Antoine de Saint-Exupery

În secolul al XX-lea, odată cu dezvoltarea impetuoasă a cunoașterii științifice, în preocupările societății omenesti s-au integrat și problemele folosirii din ce în ce mai mult a științei pentru rezolvarea unor activități ample și complexe. Această tendință s-a accentuat mult în ultimii ani. Astăzi una din trăsăturile definitorii ale etapei actuale de dezvoltare a societății este complexitatea - evidențiată prin creșterile cantitative și schimbările calitative a tot ce ne înconjoară.

În fața societății umane se ridică probleme tehnico-științifice și social-economice, care sînt fără precedent în istoria civilizației. Este vorba de probleme globale, prognoze social-economice pe termen lung, proiecte științifico-tehnice de proporții naționale și internaționale, aduse pe primul planul preocupărilor de cerințe obiective ale dezvoltării economice, sociale și spirituale.

În epoca modernă, cînd știința și tehnologia au un rol hotărîtor, în utilizarea rațională a resurselor naturale, în producția bunurilor materiale, a crescut rolul oamenilor de știință și al inginerilor, rolul cercetării științifice și al ingineriei tehnologice în elaborarea organizarea metodelor de valorificare a resurselor naturale și a tehnologiilor destinate pentru protecția naturii.

Consumurile la care s-a ajuns în zilele noastre au determinat ritmuri îngrijorătoare de epuizare a unor resurse regenerabile; au apărut tot mai evidente, ca urmare a activității umane, fenomene de deteriorare a echilibrului ecologic, de poluare a factorilor de mediu - aer, apă, sol - de diminuare a fondului genetic vegetal și animal al planetei, procese negative, unele ireversibile, cu urmări imprevizibile într-o perspectivă mai îndepărtată.

Omenirea se găsește, la ora actuală, extrem de aproape de depășirea unui prag, ce se poate dovedi a fi cel mai periculos și costisitor dintre toate, din punct de vedere economic. Acest prag

fi constituie poluarea mediului.

Problema poluării mediului ambiant, fiind una din problemele globale, reprezintă, totodată și una din problemele fundamentale ale epocii contemporane, ea putând avea efecte dezastruoase pentru omenire. Dezechilibrul ecologic, creat deja în multe zone ale planetei, precum și distrugerea unor ecosisteme, îndeosebi prin despăduriri masive și poluarea apelor, a creat o situație foarte gravă. În acest motiv, poluarea mediului a devenit una din problemele globale, care cere soluții imediate, până când distrugerea echilibrului ecologic nu capătă o dimensiune generală, în special în domeniul apelor, a atmosferei și a solului /1-3/.

Secole de-a rândul omul a limitat acțiunea unor factori naturali, a defrisat păduri pentru a-și mări ogoarele, a distruge carnivorele concurente, a combătut insecte și mamifere aducătoare de foamete și boli, a făcut risipă de resursele naturale, printre care se numără, la loc de frunte, apa. Omul a învățat să stăpânească natura, dar n-a învățat să se autostăpânească totdeauna. Nefericirea omului constă tocmai în faptul că "... a stăpinit natura înainte de a se stăpini pe sine" (A. Schweitzer) /4/.

Pare incredibil ca omul să se confrunte cu criza resurselor de apă pe planeta apei - Pământul. Dacă se compară însă balanța resurselor de apă și a nevoilor lumii, din punct de vedere cantitativ, se constată că rezervele de apă curată și corespunzătoare calitativ scad în progresie geometrică, amenințând umanitatea.

Se impune, deci, reconsiderarea poziției noastre față de natură, față de această bogăție naturală, care este apa. A venit vremea "... să învățăm cum să restituim naturii bogăția împrumutată de la ea" (B. Commoner) /4/.

Creșterea populației, concentrarea urbană, dezvoltarea industrială extensivă și intensivă și extinderea zonelor irigate sînt factori majori, care contribuie la o cerere crescîndă de apă.

În prezent nici o ramură a economiei nu se poate dezvolta fără apă. Producția unei tone de petrol necesită 10 m^3 de apă, a unei tone de oțel - 20 m^3 de apă, a unei tone de hîrtie - 200 m^3 de apă, a unei tone de țesături de lînă - 600 m^3 , etc. Industria energetică necesită cantități mari de apă. O uzină termoelectrică modernă necesită circa $1,2-1,6 \text{ km}^3/\text{an}$, pentru a produce 1 milion kWh energie. Uzinele atomoelectrice necesită de circa 1,5-2 ori mai multă apă. Pentru a aproviziona un oraș cu 1 milion de locui-

tori, asi sînt necesare cel puţin 0,5 milioane m^3 apă/si, în viitor această cifră va creşte pînă la 1 milion de m^3 . Irigarea unui hectar de bumbac necesită 5-6000 m^3 şi a unuiu de orez 15-20.000 m^3 apă pentru un sezon /5/.

Dificultatea problemei apei nu constă numai în satisfacerea societăţii umane cu cantitatea necesară de apă, ci şi în asigurarea calităţii apei naturale, care este de aceeaşi importanţă în relaţie cu dezvoltarea industriei, agriculturii, urbanizarea şi poluarea intensă a cursurilor de apă.

Cantitatea de reziduuri industriale şi oraşeneşti, deversate în cursurile de apă ale lumii este foarte mare (500 km^3 /an)/5/. Reziduurile poluatoare, de multe ori, fac rîurile şi acumulările de apă necorespunzătoare pentru uz pe o zonă vastă.

Impurificarea apei este forma cea mai gravă a poluării mediului, cea mai evidentă prin efectele ei. Sute de mii de km de fluvii şi rîuri sînt considerate, în întreaga lume, drept poluate, nepotabile şi periculoase, în general, oricărei forme de viaţă.

Intrucît nevoia de consum depăşeşte în multe ţări cu mult sursele existente, cu toate tratamentele care se fac pentru epurarea apelor uzate, pe areale întinse sînt folosite ape contaminate, care afectează sănătatea omului. De altfel, OMS estimează că, pe plan mondial, circa 80% din cazurile de îmbolnăvire îşi au originea în apa poluată /5/.

Multe exemple vin să confirme gradul alarmant de poluare pe care îl ating numeroase ape curgătoare sau lacuri de pe cuprinsul Terrei. Gravitatea situaţiei este ilustrată şi de faptul că, după ultimul război mondial, au fost semnalate numeroase cazuri de poluare a apelor subterane în SUA şi Europa, ca urmare a dezvoltării industriale masive, deci a unor ape considerate a fi cele mai curate, datorită filtrării şi protecţiei pe care le oferă solul. Océanele sînt folosite ca loc de deversare a multor reziduuri, deşeuri şi dejecţii rezultate din activitatea umană. Pagube însemnate produce poluarea cu ţiţeiul scurs din navele de transport, ca urmare a diferitelor accidente /6/.

În zonele de litoral, pompările masive de ape din subteran, pot modifica volumul şi debitul apei deversate în ocean şi, în acest fel, pot lăsa apa de mare să se infiltreze în stratul acvifer. Infiltrările de apă sărată ameninţă cu contaminarea sursele de apă potabilă în multe oraşe situate de-a lungul coastei Atlanticu-

lui și Golfului Mexic; problema este deosebit de serioasă în câteva orașe din Florida, unde pomparea din subteran au redus pînsele freatice sub nivelul mării. Israelul, Siria și statele din Golful Persic sînt, de asemenea, nevoite să lupte contra infiltrațiilor de apă de mare /3/.

Timp de secole, autoepurarea - proces natural de restabilire a echilibrului ecologic al apelor naturale - a fost suficientă pentru eliminarea poluării naturale și a celei cauzate de om. Astăzi, însă, microflora saprofită a apelor nu mai este capabilă să descompună în totalitate și rapid avalanșa de substanțe impurificatoare. Origenarea apei va deveni în curînd insuficientă, iar mările și oceanele sînt amenințate să se transforme în enorme recipiente, în care putrefacția va dezvolta teribile populații de microbi periculoși. S-a calculat că pentru lacul Michigan este necesară o carantină de un secol, pentru ca apele lui să se poată autoepura. Pentru același scop, lacul Superior ar avea nevoie de cel puțin 500 de ani, iar unii autori spun că pentru Gange nu mai este de acum nimic de făcut /7/.

Pentru micile și marile surse de apă de pretutindeni trebuie create condiții optime, care să permită apelor să se autopurifice, cît încă nu este prea tîrziu.

La ora actuală problemele menținerii calității vieții, ale prevenirii și combaterii poluării mediului, ale ocrotirii naturii sînt dezbătute la nivelul celor mai înalte forumuri naționale și internaționale, cu rol de decizie în evoluția lumii contemporane. Diferitele instituții specializate ale ONU : FAO, OMS, UNESCO, UNICEF, PNUD participă activ, fiecare în domeniul său, la elaborarea concretă de programe legate de protecția și ameliorarea mediului înconjurător.

Prin natura problemei, combaterea poluării mediului impune conlucrarea specialiștilor cu cele mai diverse profiluri : ingineri chimiști, biochimiști, biologi, hidrotehnicieni, fizicieni, medici, economiști, sociologi, politologi /8/. De mare importanță este conlucrarea între specialiștii români și cei străini în organismele de cooperare internațională, în domeniul protecției mediului înconjurător.

"Apa este cel mai bun dintre lucruri" spunea Pindar, închinînd un ian apei, pe care antichitatea, romană, mai ales, o venera,

pentru că apa este cea mai semnificativă parte a mediului, fără de care existența naturii, a vieții și a activității umane nu este posibilă.

Apele Oceanului Planetar, mări, riuri, lacuri, ghețari, ape de adâncime din litosferă, ape atmosferice și biologice formează un înveliș unic al Pământului - hidrosfera, cu toate verigile strins corelate. Spre deosebire de alte tipuri de resurse naturale (cărbuni, țitei), apa în timpul circuitului său, transformându-se dintr-o fază în alta, mișcându-se de pe pământ în atmosferă, de pe pământ în ocean și din ocean pe pământ, se regenerează în mod continuu și se autopurifică. Apa se regenerează repede în riuri, schimbându-se la fiecare 16 zile, în medie, comparativ cu perioada de refacere a apei din ghețari, a apei de adâncime și de mare, care este de mii de ani /5/.

Pe baza datelor din literatură /5/, rezervele seculare totale sînt egale cu 1386 mld.km³. Cea mai mare parte a apei se găsește în Oceanul Mondial, adică 1338 mld.km³ sau 96,5%, luînd în considerare datele cele mai noi asupra reliefului de fund /5/.

Rezervele tuturor resurselor de apă de pe glob, riuri, lacuri, ghețari, ape subterane, de importanță majoră pentru satisfacerea cerințelor de apă, sînt de numai 3,5% din rezervele totale seculare. Majoritatea apei continentale este sub formă solidă și se găsește în ghețari și zăpadă în Antarctica, Groenlanda și Arctica, cantitatea totală fiind de mai mult de 24 mld.km³ sau 68,7% din rezervele de apă dulce. Această apă este greu accesibilă pentru folosințe practice /5/.

Cantitatea de apă dulce disponibilă, relativ mică, este și inegal răspîndită, datorită diferențelor climatice; astfel, în zonele aride și semiaride (deșerturi și stepa), care reprezintă 26% din suprafața uscatului, cantitatea totală de precipitații variază între 0 - 250 mm. Evaporația este întotdeauna mai mare decît precipitațiile și atinge un nivel de 4000 mm/an /5/. În aceste zone s-a pus pentru prima oară problema necesității desalinizării apei salină, care se găsește uneori la foarte mari adîncimi.

În decursul ultimelor decenii, omenirea s-a confruntat cu problema obținerii cantităților suficiente de apă de puritate corespunzătoare. Dezvoltarea industriei și agriculturii, precum și expansiunea demografică au impus utilizarea a noi surse de apă : apa de mare, apele salmastre (sălcii), apele residuale.

Dintre modalitățile neconvenționale de sporire a resurselor de alimentare cu apă dulce pe plan regional - cum ar fi condensarea provocată a norilor, pentru a produce precipitații, remorcare a ghețarilor, desalinizarea apelor sărate - desalinizarea oferă cel mai mare potențial pe termen scurt. Într-adevăr, ținând seama de faptul că mările și oceanele dețin circa 97% din totalul apei existente pe glob, desalinizarea apei de mare pare să ofere soluția finală a problemelor ridicate de caracterul limitat al rezervelor reînnoibile de apă dulce /3/.

Primele usine de desalinizare au fost construite în regiuni deșertice, cum e Kuveitul, de exemplu, unde dezvoltarea extracției de țiței era frînată de lipsa apei potabile. Apoi, astfel de usine au apărut în multe alte regiuni pe glob. Desalinizarea apei de mare și a celei sălcii a devenit, astfel, o realitate, capacitatea instalațiilor de desalinizare atingând în prezent cifra de cca. $26.000 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{zi}$ /9/.

Astăzi desalinizarea servește nu numai direct pentru mărirea disponibilităților de apă, ci și pentru controlul salinității apei unor mari fluvii, cu tendință de creștere accentuată în viitor datorită poluării. În acest sens, se poate cita programul de control a salinității apelor fluviului Colorado cu ajutorul tehnologiilor de desalinizare, instituit în SUA /10/.

Aspectele economice și posibilitățile tehnice ale metodelor de desalinizare s-au îmbunătățit considerabil în decursul ultimilor ani. Progresele realizate în tehnicile de concentrare și separare cu ajutorul membranelor au deschis calea a numeroase posibilități de îndepărtare economică sau reutilizare a constituenților soluțiilor concentrate, care nu se întrevădeau în trecut. Aplicațiile imediate ale acestor metode nu se referă numai la problemele legate de combaterea poluării apei - prin programe de control a salinității râurilor, prin epurarea avansată recuperativă a apelor reziduale - ci și la obținerea de apă din saramuri continentale naturale, fără descărcare de reziduuri concentrate, precum și la recuperarea unor produse valoroase, de exemplu ioni metalici, scumpi și deficitari.

În final, se impune o concluzie importantă și anume că planeta noastră dispune, în fond, de resurse suficiente pentru a asigura existența civilizată a tuturor locuitorilor săi. Omenii-

rea se dovedește, însă, incapabilă să pună în valoare aceste resurse în slujba tuturor oamenilor, fiind încă prea puternici factorii de inerție, care împiedică soluționarea marilor și complexelor probleme ale lumii contemporane.

"Crisa mediului ambiant ne arată limpede că, pentru a supraviețui, trebuie să așezăm considerentele ecologice deasupra celor economice și politice. Iar pentru a putea urma calea înțelepciunii ecologice, trebuie să acceptăm, în sfârșit, înțelepciunea chiar și mai mare de a ne pune speranțele nu în armamentul ce ne amenință cu catastrofa mondială, ci în dorința, împărtășită pretutindeni, în lume, de armonie cu mediul și de pace între popoarele care trăiesc în el. La fel ca ecosfera, popoarele lumii sînt unite, prin nevoile lor distincte, dar legate între ele, pe calea unui destin comun. Oamenii va supraviețui crizei ca și cum ar fi ca întreg, ori nu-i va supraviețui deloc" (B. Commoner) /3/.

CAP.1 ROLUL METALELOR GRELE IN PROCESUL DE POLUARE

Progresele tehnico-științifice contemporane au pus la îndemna societății umane pîrghii deosebit de eficiente de soluționare a multiplexelor și complexelor probleme ale dezvoltării economico-sociale contemporane, în interesul tuturor oamenilor.

Mediul inconjurător - mediu de viață, sursă de hrană și de energie, iavor al celorlalte resurse regenerabile și neregenerabile, de pe urma cărora trăim și ne dezvoltăm, necesită, în principal, două mari cerințe : a).utilizarea rațională a întregului său potențial de resurse naturale și b).permanentă conservare și îmbunătățire a factorilor săi componenți /3/.

Cantitatea mereu crescîndă de ape reziduale industriale pune probleme serioase la epurarea lor, în vederea asigurării protecției mediului inconjurător. Epurarea recuperativă a unor substanțe valorificabile conținute în aceste ape reziduale, de exemplu, metalele grele, acumpe și deficitare dar totodată toxice, alături de recircularea apei tratate reprezintă o soluție optimă din punct de vedere tehnic și cu realizarea unor economii însemnate.

Pentru satisfacerea nevoilor sale economice, omul mobilizează resurse metalice uriașe, eliberînd, însă, în mediul ambiant cantități apreciabile de metale grele (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, etc.); este recunoscută toxicitatea deosebită a unora dintre ele pentru organismele vii.

Asupra acțiunii toxice exercitate de metalele grele s-au făcut numeroase studii /11-17/.

Cercetări mai ample s-au realizat asupra efectului micro-elementelor asupra vieții acvatice, deși se întîmpină numeroase dificultăți. Cei mai periculoși poluanți se consideră a fi Hg, Pb, Cd, deși o serie întregă de elemente ca : V, Ni, Cr, Be, Ag, Zn prezintă toxicitate în concentrații mai mari. De asemenea și alte elemente sînt foarte toxice, deși ele sînt mult mai puțin răspîndite în apele de suprafață /15/.

Definirea unui metal ca fiind toxic ridică numeroase probleme, lista acestor metale fiind în continuă completare, datorită noilor întrebunțări, ca de exemplu, metalele nobile în purificarea

catalitică a gazelor de eşapament, sau extinderea aplicării energeticii nucleare, care este însoțită de pericolul poluării cu plutoniu. Interesul crescând acordat efectelor biologice ale poluanților metalici reprezintă numai o mică parte din cel destinat implicațiilor chimiei bioanorganice, ramură mai nouă a biochimiei /16-18).

Majoritatea cercetătorilor sînt de acord că, efectul toxic în soluții diluate se datorește aproape în exclusivitate cationului, toxicitatea anionului fiind relativ mică. La concentrații mari, anionul și presiunea osmotică a soluției acționează ca un factor letal adițional.

Azotații metalelor grele (Cu, Zn, Ni, Cd) sînt mai toxici decît sulfatii acestora, în soluții echimoleculare. Legătura dintre presiunea osmotică a soluției metalelor și gradul lor de toxicitate a sugerat ideea că toxicitatea ionilor este determinată în mare măsură de ușurința cu care aceștia formează compuși complecși cu substanțele protoplasmatică. Este de asemenea posibil ca prin difuziunea ionilor în celulă să se altereze viscozitatea protoplasmei.

Alți autori /19/ apreciază că nocivitatea ionilor s-ar datoră acțiunii lor negative asupra enzimelor. Unii ioni (Fe, Cu, Zn, etc.), în cantități mici, sînt componenți normali ai enzimelor celulare. Pătrunsînd însă în celulă în cantități foarte mari tulbură echilibrul enzymatic, devenind dăunători /20/.

Autopurarea apelor, care este în mare măsură dependentă de activitatea bacteriilor și a altor microorganisme, este frînată de prezența substanțelor toxice (acizi, baze, poluanți metalici, cianuri, fenoli, etc.), care vor tinde să reducă acest proces natural al rîului, distrugînd organismele sau oprind dezvoltarea lor. Măsură în care procesul de autopurare naturală este inhibat depinde de natura, gradul de toxicitate și concentrația poluantului.

Toxicitatea ionilor metalici este influențată de prezența sau absența altor ioni metalici, rezultînd o creșterea a acesteia acțiune sinergică, sau o scădere - acțiune antagonistă.

Toxicitatea amestecului de săruri ale unor metale poate fi mai mare, decît suma toxicității celor două săruri luate în parte. Acest efect s-a constatat la : NiSO_4 și ZnSO_4 ; CuSO_4 și ZnSO_4 ; CuSO_4 și CdSO_4 . Exemple de acțiune antagonică întîlnim în cazul amestecurilor de ioni metalici: Ca și Cu; Ca și Zn; Cu și Pb.

Mecanismul sinergismului și antagonismului nu este pe deplin cunoscut și el trebuie căutat în modificări ale permeabilității epitelului branhial și în rolul jucat de unele elemente în sistemele enzimatice celulare.

De asemenea, toxicitatea metalelor grele este influențată de diferiți factori : temperatură, pH, duritate, cantitate de oxigen dizolvat, încălzirea apei cu substanțe organice, cu suspensii, lumină, cantitate de CO_2 , specie, stare fiziologică a organismului, etc./21/.

De exemplu, în apele moi, metalele grele sînt fatale peștilor la concentrații foarte scăzute; astfel, sărurile de cupru sînt letale pentru unele specii de pești la concentrații de 0,02 mg/l. Într-o apă foarte dură (320 ppm $CaCO_3$), doza toxică pentru pești este de 5 ppm, în timp ce într-o apă moale (12 ppm $CaCO_3$) ea se menține la 0,5 ppm.

Creșterea temperaturii, ca și reducerea concentrației oxigenului dizolvat, favorizează creșterea toxicității metalelor. De exemplu, o reducere a oxigenului dizolvat de la 6-7 mg/l la 2 mg/l a cauzat creșterea cu 50% a toxicității acute a Zn /11/.

O caracteristică a poluării cu metale grele este persistența lor în timp, efectul lor putîndu-se manifesta ani în șir după ce cauza poluării a încetat.

Concluzia generală este că poluarea cu metale grele are ca efect reducerea numărului de specii și a numărului de indivizi. Toleranța diferitelor organisme este diferită, peștii fiind cei mai sensibili, fiind eliminați din apă, conținînd, de exemplu, 0,3 ppm Pb, concentrație la care fauna nevertebrată este puțin afectată. Pe măsură ce concentrația ionilor metalici crește sînt eliminate moluștele și anumite crustacee, urmate de oligochete, tricoptere, astfel fauna restrîngîndu-se la anumite insecte și cîteva planarii. În apele puternic poluate, populația este limitată doar la larvele de musculițe.

Cercetările de laborator demonstrează că acțiunea toxică a metalelor grele asupra peștilor este datorată, în cea mai mare măsură, acțiunii iritante locale a acestora asupra epitelului branhial cu influență negativă asupra schimbului de gaze, care în final se intrerupe complet, urmat de fenomenul secundar de paralizie. Se produce, în același timp, distrugerea celulelor epidermei, care se

umflă și se desprind de pe corp. În timp ce celulele epidermei, afectate de toxice, se pot reface în timp, distrugerea celulelor branhiale se răsfringe în mod negativ asupra respirației, consecințele resiatându-se în întregul organism. Peștii caută să compenseze suprafețele respiratorii distruse prin intensificarea mișcărilor de respirație, însă nu reușesc să asigure alimentarea organismului cu cantitatea de oxigen necesară, astfel încât ei mor chiar după introducerea lor în apă curată.

Deci, în cazul intoxicațiilor cu ioni ai metalelor grele, moartea peștilor se produce atât prin lipsa oxigenului, cât și datorită acumulării de CO_2 în sânge. Centrul respirației își pierde excitabilitatea și viața se stinge printr-o paralizie progresivă a întregului organism, mai ales a activității cardiace.

Plantele acvatice au proprietatea de a acumula metale grele, astfel încât, prin analiza cenusii lor se poate identifica natura substanțelor impurificatoare și, deci, cauza morții peștilor. Dar și alte organisme acvatice au capacitatea de a concentra mari cantități de microelemente, datorită capacității mari de formare a complexilor cu proteinele. Astfel, determinări pe diferite organisme acvatice au demonstrat că unele crustacee (cefalopode) pot concentra Si de 13.000 de ori, unele moluște concentrează Cu de 4000 de ori și P de 7000 de ori. Organismele inferioare, ca gasteropodele, pot concentra Cd de 14 ori, Zn de 7 ori, Pb de 2 ori, iar peștii concentrează fosforul de milioane de ori și unele elemente toxice (Hg, Pb, Cd) sau radioactive /17/.

Pe lângă acțiunea toxică asupra florei și faunei riurilor și lacurilor, ionii metalelor grele au o acțiune deosebit de toxică asupra organismului uman.

În cazul poluanților metalici, efectele biologice sînt mai greu de incriminat, deoarece intoxicația în cea mai mare parte este cronică, cu excepția metilmercurului care a produs îmbolnăviri și decese în masă.

Așa cum se știe, viața nu ar fi putut evolua fără intervenția ionilor metalici (Fe, Cu, Zn, etc.), dar care în concentrații mari pot deveni toxici. Cobaltul este un component al vitaminei B_{12} , dar adăugat în exces ca stabilizator al spumei de bere (1 ppm) a produs decesul a 20 de oameni /17/.

Din punct de vedere al concentrației și rolului în organism, ionii metalici se clasifică în mai multe grupe care cuprind:

A. Macroelementele esențiale - Na, K, Mg, Ca, care se găsesc în concentrații mari, menținute la nivele fiziologice cu ajutorul mecanismelor homeostatice;

B. Microelemente esențiale - Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Mo, Mn, V, Se, I, Si, P, Al, Sn, Li, ce se găsesc în organism în concentrații sub 0,01% țesut uscat;

C. Microelemente posibil esențiale - Ba, Br, Rb, Sr, Ce, Ti;

D. Elemente toxice : Pb, Hg, Cd, As, Se (pentru care există standarde internaționale), U, Pu, etc./17/.

Acești ioni metalici sînt larg și neuniform răspîndiți în mediul ambiant, astfel că asimilarea lor de către plante și animale este inevitabilă. Din Tab.1.1 se observă marea variabilitate a concentrațiilor microelementelor, atît în organism, cit și ca necesitate. De asemenea, se remarcă marea variație a concentrațiilor sanguine, numai parțial explicată de implicarea lor în diferite proteine cu funcții enzimatică /17/.

Tab.1.1

Elementul	Om 70 kg (g)	Nec.silnic (mg)	Conc. plasmă (μg)	Conc.max. admisă în apă, ppm
Fier	3 - 5	12	80-130	0,3
Cupru	0,1	2	85-98	1
Zinc	2 - 3	3 - 8	111-115	5
Mangan	0,02	3 - 9	20-30	0,05
Cobalt	0,002	0,015	3-4	0,01
Molibden	0,005	1 - 2	2-3	0,04
Crom	0,006	0,1-0,4	2-6	0,05
Vanadiu	0,003	1 - 2	1-2	0,05
Seleniu	0,004		10-20	0,01
Siliciu	0,02		100	0,05

Marea reactivitate a ionilor metalici și prezența lor continuă în mediul înconjurător a obligat formele primitive ale vieții să elaboreze diferite metode de utilizare sau sisteme de detoxificare. 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 capătă o funcție diferită

de cea a componentelor (ex.hemoglobina).

În timp ce la macroelementele din grupa A s-au elaborat mecanisme homeostazice multiple și extrem de eficiente pentru menținerea concentrației lor libere în sânge în domenii fiziologice destul de strînse, în cazul microelementelor s-au dezvoltat alte căi de menținere a nivelului lor în limite netoxice. Astfel, existența complexelor cu proteine, aminoacizi, acizi organici, elab legate și dissociabile poate fi privită ca o formă de adaptare a organismului în scopul micșorării toxicității metalelor/17,22-23/.

În cazul reacțiilor enzimatice la care participă acizii nucleici, prezența ionilor metalici asigură realizarea complexului enzimă-substrat, precum și specificitatea procesului. Datorită volumului atomic apropiat și a proprietăților redox înrudite, ionii metalici fiziologici, de exemplu Mg^{2+} , pot fi înlocuiți cu alții - Zn^{2+} sau Mn^{2+} , sau, în cazul cel mai rău, cu cei de Pb^{2+} sau Cd^{2+} .

Înlocuirea unor microelemente cu altele favorizează producerea unor erori în transmiterea informației genetice și crează condiții pentru apariția unor mutații sau a unei malignizări. Această capacitate a microelementelor de a se înlocui în unele reacții din organisme începe, de fapt, odată cu absorbția lor. Sursele obișnuite (apă, alimente) conțin un dezechilibru natural în aportul necesar în microelemente. În consecință, vor apare interferențe în absorbțiile sau în distribuția în organism. Acest efect fiind cu atât mai pregnant în cazul unor ape poluate cu ioni metalici toxici sau potențial toxici.

Vom examina, în continuare, succint, efectele citorva ioni metalici asupra organismului uman, cu specificarea surselor de poluare și a limitelor maxime admise în apele naturale și în apa potabilă.

Studii de toxicologie au demonstrat caracterul extrem de toxic al cadmiului. Organismul uman nu este dotat cu mecanisme homeostazice de reglare a nivelului de cadmiu în țesuturi. Cadmiul se absoarbe în țesuturi, concentrându-se în ficat, rinichi, splină /11/ /13/, /17/, /24-25/.

Cadmiul interferează cu absorbția altor microelemente, în special Zn, Ca, Cu, Fe. Au fost semnalate intoxicații cu cadmiu în urma consumării unor alimente sau băuturi acide, păstrate în recipiente cu strat protector de cadmiu.

Toxicitatea cadmiului se datorește procesului de concentra-

re a lui în ficat și rinichi, a eliminării lui extrem de încete (10-20 de ani), a legării de diverse proteine și în fine a antagonismului Cd - Zn, înlocuind acest element în structura unor importante enzime specifice /17/. Totodată, cadmiul, împiedicând depunerea calciului în oase și substituindu-l, induce fracturi spontane, așa numita boală "itai-itai" /11/. Autorii japonezi au considerat că limitarea concentrației Cd în apa potabilă la 0,6 mg/l ar împiedica apariția acestei boli.

Cadmiul, prezent în organismul uman, favorizează apariția unor tumori, a unor disfuncții renale, a hipertensiunii arteriale, arteriosclerozei și cancerului.

Pentru prevenirea îmbolnăvirilor datorate cadmiului, concentrația maximă admisă în apa potabilă la noi în țară este de 0,005 mg/l (STAS 1342-84).

Culturile irigate sînt și ele influențate de prezența Cd în apele de irigație. S-a constatat, astfel, o scădere a producției cu 25% la fasole, gullii, sfeclă și orz la nivele de 0,1 mg Cd/l.

În general, poluarea mediului cu cadmiu se face în cazul exploatărilor miniere, a arderii combustibililor minerali naturali și al prelucrării și consumării materialelor în care este încorporat.

Cromul este răspîndit în aer, sol, unele alimente și în majoritatea sistemelor biologice, fiind recunoscut ca oligo-element esențial pentru om /11/, /16/.

Principala sursă de poluare cu crom a apelor de suprafață o reprezintă apele reziduale de tăbăcărie, de la acoperiri galvanice, de la fabricarea pigmentilor cu crom, etc.

Cromul pătrunde în organismul uman pe cale respiratorie (pulberi, ceață), pe cale digestivă sau transcutanat. Cromul inhalat se fixează pe proteinele țesutului pulmonar, apoi trece în sînge, foarte lent, unde Cr^{3+} se fixează pe proteinele plasmatice, pe cînd Cr^{6+} se acumulează pe hematii. Din sînge, cromul este transportat în ficat, rinichi, splină, glande endocrine, unde se localizează, eliminîndu-se foarte lent /14/.

Activitatea biologică a cromului - efectul de metal esențial în activitatea insulinei - se restrînge la starea trivalentă. Cromul hexavalent este, în schimb, toxic pe toate căile de poluare. Dosa letală pentru cromații solubili este în jur de 5 g, pentru bicromați de 6-8 g, iar pentru acidul cromic 1-2 g /13/.

In intoxicația acută cu Cr^{6+} prin ingestie, se manifestă simptome gastrointestinale (dureri abdominale, vomă, diaree), mergînd pînă la uremie, convulsii și comă. Boala poate surveni prin nefrită acută /13-14/.

In intoxicația cronică (prin inhalare sau contact cutanat) sînt caracteristice manifestările cutanate : ulcere, iritații nazale, faringiene, bronșice, conjunctivite, dermatite alergice, eczeme; s-au semnalat și cancere pulmonare mai frecvente la subiecții expuși profesional /14/.

S-au înregistrat efecte dăunătoare pentru om la nivele de Cr^{6+} de 50 $\mu\text{g}/\text{l}$, dar, întrucît nivelele de Cr^{6+} tolerabile pe durata vieții omului nu sînt cunoscute, este recomandabil să nu se depășească această limită în apa potabilă (STAS 1342-84).

Cuprul a fost extras, prelucrat și folosit de om încă din timpuri străvechi, după fier fiind metalul cel mai mult utilizat (industria electronică, electrotehnică, construcțiilor de mașini, galvanizări, vopsele, pesticide, fungicide).

Cuprul intervine într-o serie de procese biochimice redox și enzimatic, vitale pentru organismele vii, ca activator sau ca inhibitor. Cuproproteinele din organismele vii au rol de stocare și sînt transportori de oxigen. Ele formează importante sisteme redox și enzimatic. Cuproproteinele care conțin "cupru albastru" au proprietatea deosebită de a reduce oxigenul la apă, în opoziție cu alte metal-enzime care reduc oxigenul la H_2O_2 /22/.

Cu tot efectul său benefic, cuprul afectează întrucîtva gustul apei (peste 1 mg/l) și este recomandabilă limitarea sa în apa potabilă (max. 0,05 mg/l), mai ales cînd administrarea orală prelungită a unor cantități excesive de cupru poate provoca afecțiuni ale ficatului.

Cuprul este un oligoelement esențial pentru creșterea plantelor și are rol major în funcționarea mai multor enzime vegetale și în sinteza clorofilei. Lipsa cuprului în sol poate duce la clorosa plantelor. În același timp, cuprul este toxic pentru unele plante agricole începînd de la 0,1 mg/l în sus, nivele neînțelinite în mod normal în apele de suprafață. Efectul advers se poate înlătura prin adăug de var, îngrășăminte fosfatice /11/.

Limitele maxime admise pentru cupru în apele de suprafață de la noi sînt 0,1 mg/l pentru categ. I și a II-a de ape și 3 mg/l pentru categoria a III-a (STAS 4076-88).

Manganul este un oligoelement vital, atât pentru plante (rol catalitic în diverse procese), cât și pentru animale (activarea unor enzime, participare la sinteza vitaminelor B₁₂ și K₁/14/.

Omul ingerează silnic, prin alimentație, între 5 și 10 mg mangan. Doze foarte mari de Mn ingerat pot cauza afecțiuni locale ale tractului digestiv și generale (tulburări hepatice, respirației și cardiovasculare) /11,14/.

Intoxicații în masă cu mangan nu s-au relatat decât în împrejurări unice, în Japonia, în apropierea unui deposit-cămin de baterii. Călea respiratorie de pătrundere în organism este mai importantă și s-a relatat numai în cazuri de intoxicații cu mangan profesionale.

Sindromatologia intoxicațiilor cronice cu mangan este de tip neurologic, dezvoltându-se lent, după ani de expunere /11/.

Obişnuit, manganul este greu eliminat sau chiar deloc prin procedeele clasice de tratare a apei potabile, dar prezența lui nu este reclamată de consumatori (gust neplăcut în băuturi, pătarea rufelor în spălătorii), decât la nivele peste 0,5 mg/l. Compuși solubili ai manganului nu schimbă culoarea apei nici la concentrații de câteva mg/l, întrucât compuși divalenți nu sînt oxidați nici de oxigenul dizolvat în apă și nici de contactul cu aerul atmosferic, în condițiile de pH ale apelor naturale. Acești compuși favorizează, însă, dezvoltarea microorganismelor și datorită lor se formează depuneri negre, siloase, neaderente la pereții metalici ai conductelor, care se depun în locurile unde apa circulă cu viteze mai reduse (coturi, rezervoare), iar în cazul unor variații bruște de viteză, aceste depuneri se pot desprinde, ajungînd la consumator sub formă de "apă neagră". Datorită prezenței manganului se colorează obiectele sanitare, este alterată calitatea filmelor fotografice și apar o serie de neajunsuri în industria alimentară, a ceramicii fine. Se consideră, deci, că limita de 0,05 mg/l, impusă pentru apa potabilă (STAS 1342-84) ar minimaliza efectele nedorite /8/.

În apele de suprafață, concentrațiile de mangan rareori depășesc 1 mg/l. Toleranța pentru viețile de apă dulce se încadrează într-un domeniu foarte larg, de la 1,5 mg/l la peste 1000 mg/l, încît manganul nu se consideră a fi o problemă pentru apele dulci. De altfel, chimismul său este puternic afectat de pH și de potențialele redox ale altor specii prezente, iar solubilitatea

557407
179 G

influențează activitatea sa biologică.

În apa de mare, concentrația Mn este în jur de 2 mg/l. Metalul este rapid asimilat și biocencentrat în noduli ce se depun pe fundul mării. Problema majoră în legătură cu manganul poate fi concentrarea sa în părțile comestibile ale moluștelor (factori de concentrare de peste 12.000) /11/.

Nivele de Mn de la 1 la câteva mg/l pot fi toxice pentru unele plante irigate, pe soluri cu $pH < 6$; limitele impuse pentru apele de suprafață apar și în acest caz protective (STAS 4076-88).

Nichelul este considerat relativ netoxic pentru om; limita de 0,1 mg/l, impusa apei potabile de STAS 1342-84, se consideră suficient de protectivă pentru consumatori. În doze mari, acționează asupra sistemului nervos central și a miocardului, probabil prin inhibarea unor fosfataze. S-a constatat și o interferență a Ni cu mecanismul glicemic al insulinei. La expunerea profesională apar iritații ale căilor respiratorii și dermatite alergice, fiind posibilă apariția unor leziuni anatomopatologice /14/.

Viața acvatică este afectată de prezența Ni în mod diferit, funcție de interferența cu alți factori și mai ales cu specia acvatică. Concentrația letală pentru pești variază în limite foarte largi, între 4 și 43 mg/l. S-a observat, de asemenea, influența negativă a Ni asupra reproducerii diferitelor specii acvatice /11/.

Sărurile de nichel, în concentrații de 0,5-1 mg/l, sînt toxice pentru unele plante, cum sînt lămiile, tomatele, hameiul. Mai puțin sensibile sînt ovăzul, grîul și tutunul.

Concentrația maximă de 0,1 mg/l nichel, admisă în apele de suprafață (STAS 4076-88), pare să asigure protecția plantelor irigate și majoritatea organismelor de apă dulce.

În timpul extracției, prelucrării și utilizării, plumbul și compușii săi poluează mediul ambiant. Industriile acumulatorilor electrice și a aditivilor pentru benzine sînt mari consumatoare de plumb. Coloranții, plastifianții, unele pesticide, fumul și cenușa, rezultate în urma arderii unor ambalaje conținînd plumb, gazele provenite din motoarele cu ardere internă ale autovehiculelor, fumul de tutun, etc. sînt surse de poluare cu plumb a mediului.

Biologic, plumbul nu este un element esențial sau desirabil, fiind un metal toxic, ce tinde să se acumuleze în țesuturile animale. Odată intrat în organism, Pb este reținut în cortexul renal și ficat, după care este depositat în case sub formă de fosfați, prin

înlocuirea Ca^{2+} din hidroxiapatită. Din oase, Pb se mobilizează în sânge, modificându-i pH-ul și afectând țesuturile sensibile. Intoxicația cronică profesională cu Pb - saturnismul - se cunoaște încă din antichitate. Romanii, mai ales, foloseau pe scară largă vase de gătit și ulcioare căptușite cu plumb, nefiind de mirare conținutul mare de Pb din osemintele aparținând acestei epoci /17/.

Plumbul se elimină din organism foarte încet. Esențial în modul de acțiune a plumbului este capacitatea sa mare de a se lega de diferite proteine și săruri organice (citrati, ancorbat). Prin acest mecanism, Pb inhibă și denaturează structural proteine cu activitate funcțională, metabolică. Legarea are loc la grupările -SH, aminice, carboxilice (acizii aspartic și glutamic) și fenoxi (imidazol, tiroxină). De exemplu, numai prin inhibarea ATPazei, la concentrații de 10^{-7} - 10^{-8} Pb, se poate explica perturbarea transportului activ prin membrane. De asemenea, Pb poate înlocui alte metale esențiale (Ca, Mg) în procesele biosintetice sau se poate încorpora în structura acizilor nucleici /17/.

Pentru protecția consumatorilor, concentrația maximă de Pb admisă în apa potabilă este de 0,05 mg/l (STAS 1342-84, recomandări OMS), impunându-se un control sever al acestui poluant.

Plumbul pătrunde în mediul acvatic prin precipitații, prin praful șoselelor, prin eroziunea solului, prin deversările de ape reziduale industriale și orășenești /25/.

Toxicitatea plumbului în apă este influențată de pH, duritate, temperatură, de prezența altor metale grele sau a unor substanțe organice, de specia de pește, etc. Solubilitatea, deci disponibilitatea, diferitelor forme chimice ale Pb depinde de starea de oxidare și de liganzii prezenți în apă.

Pentru protecția vieții acvatice, în primul rând a peștilor, concentrația plumbului în apele de suprafață a fost limitată la 0,05 mg/l (ape categ. I) și respectiv 0,1 mg/l (ape categ. II și III) de STAS 4706-88.

Plumbul este toxic și pentru plante de cultură: fasole, tomate, ovăz, în cazul cărora plumbul se concentrează în membrana celulară și nucleu, împiedicând diviziunea celulară. Se apreciază că limitele impuse pentru plumb în apele de suprafață sînt suficient de protective și pentru culturile irigate /11/.

Zincul este un element esențial și benefic în organismul uman. Necesarul zilnic la copii preșcolari este de aprox. 0,3 mg

sinc/kg corp, iar la adulți 10-15 mg/kg corp; deficiența Zn la copii provoacă întârzierea creșterii. Zincul metalic nu este toxic, dar sărurile sale solubile, ingerate, s-au dovedit a fi corozive și toxice /14/.

Intoxicațiile alimentare pot apărea la consuzul de alimente cu reacție acidă, păstrate în vase de zinc. Profesional, s-au înregistrat intoxicații cu aerosoli de ZnO la lucrătorii din turnătorii - "febra de fum metalic", similară cu accesul de malarie /14/.

Nivelele de 17-27 mg Zn/l în apa potabilă nu au afectat consumatorii. Totuși, la 4 mg/l (ca ZnSO₄) în apa potabilă, Zn poate fi sesizat organoleptic (gust amar sau astringent). Din cauza acestor efecte nedorite, se recomandă a nu depăși nivelul de 5 mg Zn/l.

Toxicitatea Zn pentru organismele acvatice este influențată de factorii de mediu - pH, temperatură, duritate, nivelul oxigenului dizolvat, prezența altor ioni metalici, cu acțiune antagonică sau sinergică cu Zn.

Ținând seama de influența factorilor de mediu asupra toxicității zincului, limitele impuse pentru apele de suprafață de 0,01 mg/l (ape categ. I) și 0,1 mg/l (categ. II și III) de STAS 4706-88 sînt considerate a fi protective pentru majoritatea peștilor de apă dulce.

Organismele marine acumulează zincul din apă și hrană. Astfel, fitoplanctonul, zooplanctonul și unele organisme de fund din Marea Azov au prezentat factori de acumulare între 500 și 7000.

Acțiunea zincului asupra organismelor acvatice poate fi și benefică, explicată prin participarea lui la activarea unor enzime zinc-dependente /11/.

Zincul, în soluții nutritive, s-a dovedit a fi toxic pentru unele plante: efecia de zahăr, soia. Limitele stabilite pentru apele de suprafață asigură în bună măsură protecția culturilor irigate.

Deși nu fac parte dintre elementele toxice, în apele potabile se limitează concentrațiile și altor elemente - Fe, Ca, Mg, datorită efectelor neplăcute pe care concentrațiile mari le pot induce în apă.

CMS recomandă controlul în apa potabilă și a altor metale: Ba, Be, Co, Mo, Sn, V, cu toate că încă nu există suficiente informa-

ții pentru a fixa niște limite precise. Despre elementele necesare se dețin încă și mai puține date. În ceea ce privește elementele esențiale, se știe că acestea în concentrații mai mari devin toxice, iar limita dintre necesar și dăunător este îngustă /15/.

În ultimii ani, studiile de corelație între starea de sănătate și caracteristicile mediului și, în special, studiile privind calitatea apei potabile au căpătat o deosebită amploare. Aceste studii sînt, însă, dificile datorită numeroaselor interacțiuni între elemente, precum și marii varietăți a factorilor care intervin, cum ar fi : vîrsta, fumatul, greutatea corporală, tipul de viață, predispoziții genetice, alți factori de mediu (hrană, aer, sol). Cu toate acestea s-a putut evidenția impactul apelor acide asupra hemoragiilor cerebrale în Japonia și influența apelor cu duritate mică asupra bolilor cardiovasculare în SUA, sau corelația între apa de fîntină cu conținut scăzut de crom și magneziu și ridicat de cupru și incidența bolilor cardiovasculare în Finlanda.

Deși s-au făcut pași mari în chimia analitică, problemele legate de elucidarea efectelor metalelor asupra sănătății omului sînt departe de a fi rezolvate. Studiile asupra mortalității sau a incidenței unor îmbolnăviri nu pot trasa decît linii directoare, sarcina de perspectivă fiind obținerea unor date și cunoștințe mai ample legate de efectul microelementelor la nivelul celulelor.

Interesul sporit care se manifestă pentru recuperarea metalelor (Cu, Zn, Cd, Ni, V, In, Ga, etc.) din deșeuri și alte surse secundare este justificat din mai multe motive /26-27/ :

- rezervele naturale cunoscute de aceste metale sînt în continuă scădere, în timp ce necesitățile lor de consum sînt în continuă creștere;

- fiind metale deficitare, dar foarte necesare dezvoltării actuale, recuperarea lor din circuitul proceselor tehnologice prezintă o importanță economică deosebită;

- deșeurile industriale constituie surse concentrate de materii prime, conținutul lor în metal util depășind adesea conținutul minereurilor sărace sau polimetalice, cum este cazul la deșeurile de Cu metalic, soluțiile reziduale de clorură cuprică, rezultate în industria electronică, catalizatorii uzați pe bază de ZnO, prafurile volatile (sursă de Cd) din metalurgia Zn și Pb, bateriile uzate de Li-Cd, agurile de convertisor cu conținut de V_2O_5 , etc.;

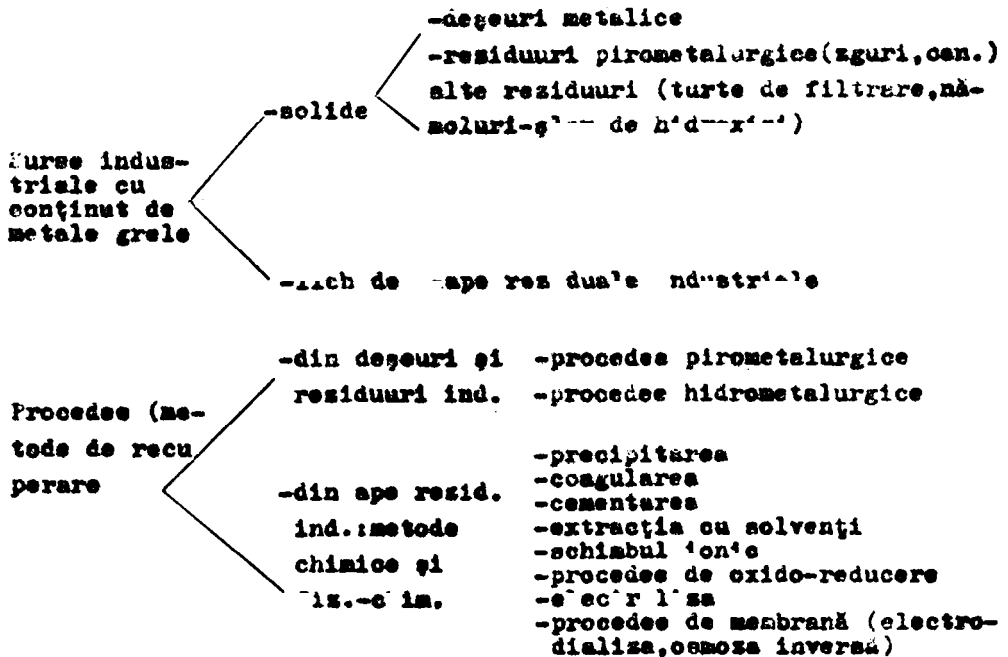
- reutilizarea metalelor este o operație economică eficien-

tă, deoarece metalele se conservă și pot fi reutilizate în proporție de 80-90%, iar reciclarea metalelor este, în general, mai mică consumatoare de energie decât producția primară;

e acumularea de volume tot mai mari de deșeuri cu conținut de metale creează probleme serioase legate de depozitarea lor și de poluarea mediului înconjurător;

e prin îndepărtarea din efluenții industriali a metalelor grele se pot obține produse utile industriei și se creează posibilitatea de reutilizare a apei.

Mai jos se prezintă o serie de resurse secundare de materii prime, precum și diferite procedee aplicate la recuperarea metalelor grele din aceste surse /26/.



Procedeele pirometalurgice, caracterizate prin consum mare de energie, poluante și dotate cu instalații costisitoare au fost înlocuite, în cea mai mare parte, prin procedee hidrometalurgice.

Procedeele hidrometalurgice, utilizate de obicei la extragerea metalelor din minereuri, pot fi aplicate și la prelucrarea deșeurilor sau rezidurilor industriale. Aceste procedee prelucrează deșeurile pe cale umedă, cu ajutorul unor soluții apoase de acizi minerali, acizi minerali și agenți oxidanți, săruri de amoniu, clorură ferică, etc., ce permit solubilizarea elementelor utile.

Ulterior, extragerea metalelor se realizează selectiv prin una din metodele enumerate mai sus sau prin combinarea acestora.

Procedeele hidrometalurgice se aplică la scară industrială, fiind mai puțin poluante, decât cele pirometalurgice și fiind capabile să recupereze metalele din materii prime mai diverse și cu conținut mai scăzut în elemente utile /26/, /28/.

Din resursele de materii prime menționate și prin procedeele enumerate, metalele grele pot fi recuperate sub formă de metale de înaltă puritate, combinații sau sub formă de aliaje.

Epurarea apelor reziduale a devenit o necesitate în gospodărirea apelor, ajungând o veritabilă industrie.

Trebuie remarcat, totodată, specificul cu totul aparte al proceselor de epurare a apelor reziduale, comparativ cu alte procese industriale, și anume, faptul că în acest caz se impune purificarea unor produse deosebit de "pure". Acest fapt, care apare la prima vedere surprinzător, constituie o realitate indiscutabilă și care implică dificultăți serioase. Astfel, de exemplu, apele reziduale industriale, apreciate ca puternic poluate, conțin aprox. 99% apă, la impurificări de cca. 10 g/l, sau cele din canalizarea e-răgenească care conțin în jur de 99,9% apă, la o impurificare de cca 1 g/.

Puține procese industriale urmăresc purificarea unor produse atât de "pure" și de asemenea sînt puține procese care urmăresc recuperarea unor substanțe aflate la concentrații atât de scăzute, cum sînt cele ale poluanților din ape, și cu randamente mari, de pînă la 95% și mai mari. Dificultățile se accentuează și mai mult datorită fluctuațiilor în compoziția apelor reziduale /29/.

Multitudinea poluanților din apele reziduale, variabilitatea concentrațiilor și debitelor a dus la dezvoltarea unui mare număr de metode de separare, îmbogățindu-se paleta procedeelor clasice cu metode moderne, avansate, vizînd atât epurarea distructivă, cît și recuperativă a apelor reziduale.

CAP.2 APLICAREA COAGULĂRII LA EPURAREA APELOR REZIDUALE

Suspensiile foarte fine, cu dimensiuni sub 10^{-3} mm și cele coloidale nu se pot elimina prin simplă decantare, oricât de lung ar fi timpul de sedimentare, din cauza echilibrului coloidal în care se află aceste suspensii. În acest caz, se impune tratarea apei cu reactivi chimici, proces cunoscut sub denumirea de coagulare sau floculare.

Coagularea a fost introdusă în tehnologia apei la sfârșitul secolului trecut, atunci când necesarul tot măgmare de apă potabilă a dus la înlocuirea filtrelor lente cu filtre rapide. Cuna funcționare a filtrelor rapide a impus pretratarea apei cu reactivi chimici în vederea îndepărtării suspensiilor nedecantabile.

Introducerea coagulanților și a filtrelor rapide reprezintă un moment crucial în tehnologia apei. În procedeele moderne de azi, procesul de coagulare reprezintă una din cheile succesului tratării și epurării apelor.

În procesele de potabilizare și de tratare a apei în scop industrial, coagularea a devenit o etapă obligatorie și indispensabilă, câștigându-și un loc bine meritat. În epurarea apelor reziduale ea își dovedește din ce în ce mai mult eficiența, impunându-se ca o operațiune de cea mai mare importanță.

În anumite cazuri limită, coagularea poate constitui ea singură o metodă de epurare. În toate cazurile, însă, ea reprezintă o treaptă de mare importanță în tratarea și epurarea avansată a apelor /8/.

2.1 Teoria procesului de coagulare și factorii care influențează acest proces

V. Cochei și colab./30/, prin studiile întreprinse, au extins sfera termenului de coagulare, definind-o astfel : coagularea este procesul fizico-chimic complex de tratare a apelor cu reactivi chimici, în vederea eliminării particulelor fine și coloidale din apă, avînd loc totodată și eliminarea, în măsură mai mică sau mai mare, a unor poluanți prezenți în apă și a microorganismelor. Definiția dată se bazează pe efectele pe care le are coagularea și care depășesc efectul doar de limpezire a apei.

Datorită mecanismelor implicate în procesul de coagulare, cercetările moderne se bazează pe un studiu aprofundat asupra celui mai complex sistem dispers - sistemul coloidal.

Un sistem coloidal este un sistem dispers cu particulele fazei disperse de la 1 la 200 μm . Sistemul coloidal diferă foarte mult între ele în privința stabilității. Existența sarcinilor electrice influențează în mod deosebit stabilitatea sistemului coloidal, deoarece ele împiedică alipirea particulelor fazei disperse.

Particula coloidală are o structură foarte complexă, care apare stratificată (Fig.2.1), având drept rezultat încărcarea electrică a acesteia față de soluție. Împreună cu stratul de contraioni ea formează micela.

Reprezentarea cea mai bună a stării energetice a micellei a fost dată de Stern, bazat pe teoriile anterioare ale lui Helmholtz și a lui Gouy-Chapman. Potrivit acestor teorii, se admite existența unui dublu strat fix (strat Helmholtz) și a unui dublu strat difuz (Gouy-Chapman), iar Stern admite existența unui al treilea strat de contraioni, mai compact, caracterizat prin distanța δ , dată de relația :

$$\delta = \frac{\epsilon}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_s} (\psi_0 - \psi) \quad (2.1)$$

în care : ϵ = constanta dielectrică a mediului de dispersie;
 ϵ_s = încărcarea electrică superficială;
 ψ_0 = potențialul stratului Helmholtz;
 ψ = potențialul electric termodinamic total.

Micela în repaus este neutră. La mișcarea micellei, în raport cu soluția, ia naștere un strat de alunecare (forfecare sau despicare) la limita stratului Stern și împreună cu particula coloidală se mișcă și stratul Stern. Restul stratului dublu difuz se mișcă cu soluția. În acest mod ia naștere o diferență de potențial, potențialul zeta sau potențialul electrocinetic (ζ), care reprezintă o parte a potențialului total /8/.

Sistemul coloidal se caracterizează prin stabilitate cinetică și stabilitate la agregare.

S t a b i l i t a t e a c i n e t i c ă este rezultatul interacțiunii forței gravitaționale, mișcării browniene și a difuziunii. Dacă particulele coloidale au tendința de a precipita com-

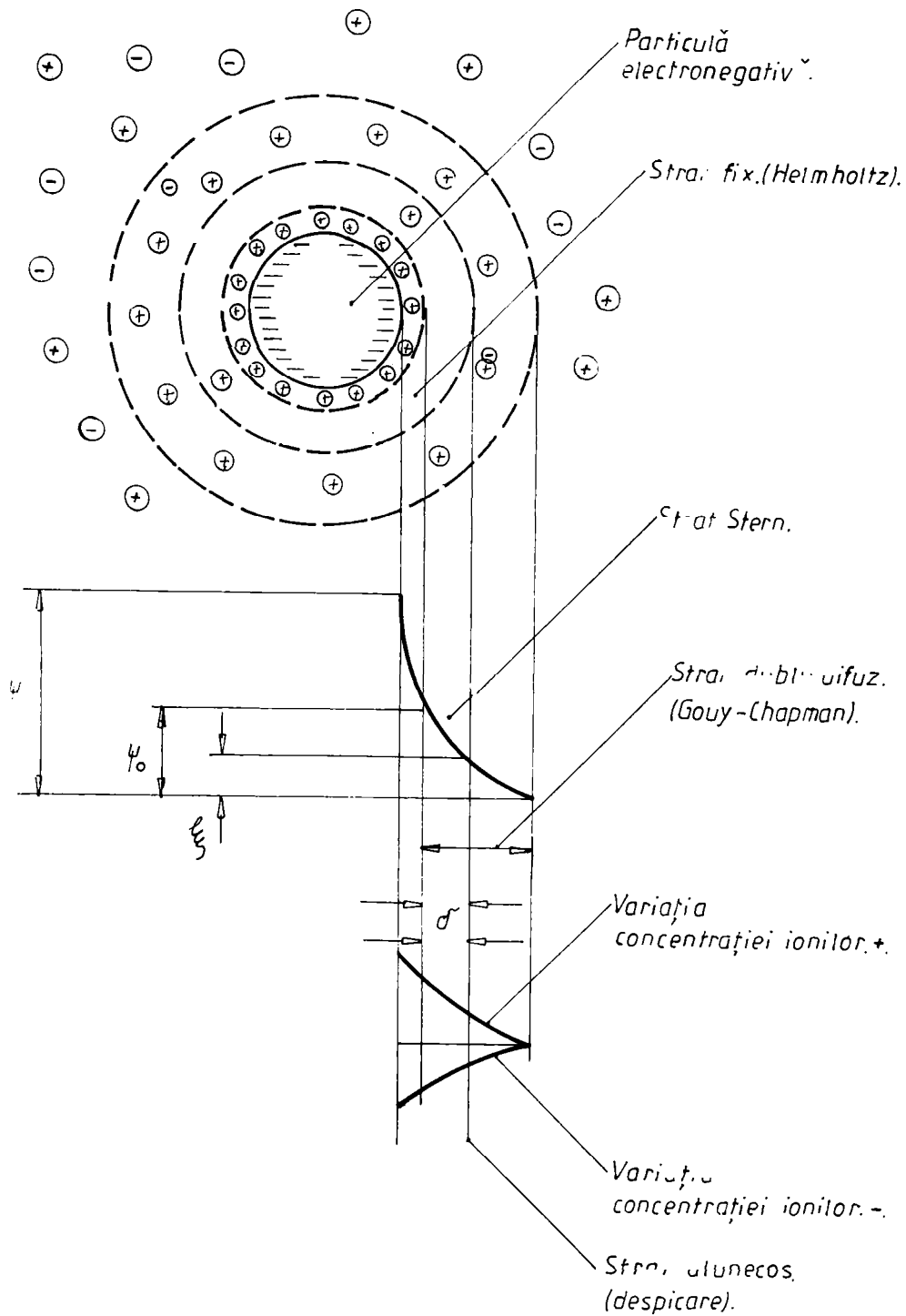


FIG: 2.1.

plet, sistemul își pierde stabilitatea cinetică.

S t a b i l i t a t e a l a a g r e g a r e reprezintă capacitatea unui sistem coloidal de a-și menține gradul de dispersie, adică de a se opune măririi dimensiunilor particulelor disperse.

Sistemele coloidale sînt stabile din punct de vedere cinetic, dar sînt mai puțin stabile din punct de vedere al agregării, deoarece sub influența factorilor externi își pot modifica dimensiunile particulelor.

Eliminarea suspensiilor din apă, cu ajutorul reactivilor chimici, urmărește distrugerea stabilității la agregare, prin măriră dimensiunilor particulelor și depunderea lor, ceea ce atinge după sine și distrugerea stabilității cinetice. Acest proces de distrugere a stabilității la agregare poartă denumirea generală de **d e s t a b i l i z a r e** a sistemelor coloidale.

Coagularea este rezultatul a două procese independente și distincte : destabilizarea și transportul particulelor destabilizate /8/.

I. Procesul de destabilizare a dispersiei coloidale urmărește transformarea sistemelor coloidale stabile în sisteme instabile, folosind agenți de coagulare, care acționează printr-un mecanism complex.

II. Procesul de transport are rolul de a aduce în contact particulele coloidale destabilizate, favorizînd astfel ciocnirea lor. Ciocnirile pot fi eficiente, ducînd la aglomerarea particulelor sau elastice.

Aceste două procese și, mai ales, cel de destabilizare au constituit un cîmp foarte propice pentru elaborarea a numeroase teorii, unele chiar foarte diferite.

I. Procesul de destabilizare a fost atribuit de unii cercetători forțelor fizice, alți cercetători acordă rolul principal forțelor de adsorbție sau forțelor chimice /8/.

a. Teoria destabilizării prin forțe fizice

Cel mai simplu model atribuie destabilizarea interacțiunii contraionilor cu dublul strat electric al miceli și a fost elaborat de Gouy-Chapman. Potrivit acestei teorii, destabilizarea are loc datorită atracției electrostatice a contraionilor de către suprafața particulelor, ceea ce conduce la comprimarea dublului strat electric și la micșorarea lui ζ . Destabilizarea are loc în

condiții optime când $PZ = 0$.

Această teorie presupune un echilibru între forțele de respingere electrostatică și cele de atracție van der Waals-London. Potrivit acestei teorii se desprind următoarele concluzii :

-electrolitul în exces nu poate provoca restabilizarea dispersiei coloidale, deoarece atracția electrostatică nu poate duce la inversarea sarcinii;

-cantitatea de agent de coagulare, necesară destabilizării, se supune regulii lui Schultze-Hardy, potrivit căreia capacitatea de coagulare este determinată de valența ionului metalic al coagulantului. Această capacitate scade spre ioni monovalenți. Considerând capacitatea de coagulare a ionilor monovalenți egală cu 1, a celor divalenți este de 20-80 de ori mai mare iar a celor trivalenți de 200-1000 de ori mai mare.

Teoria forțelor fizice nu poate explica o serie de cazuri practice de coagulare, care nu se supun legilor ei. De exemplu :

-s-a observat că procesul de coagulare are loc, în condiții optime, în unele cazuri, atunci când $PZ \neq 0$ (la -5, -10 mV);

-această teorie nu poate explica de ce, la adăugul unui exces de coagulant, uneori are loc restabilizarea dispersiei coloidale. Astfel, la coagularea unor coloizi negativi cu săruri de aluminiu s-a observat oă, prin adăug de exces de coagulant, PZ scade, trece prin zero și apoi devine pozitiv;

-cantitatea de coagulant, necesară în majoritatea cazurilor practice, nu respectă regula lui Schultze-Hardy.

Această coagulare, bazată pe destabilizarea prin forțe fizice se numește coagulare nespecifică sau coagulare prin contra-ioni.

b. Teoria destabilizării prin forțe de adsorbție

Entalpia liberă de adsorbție, după Stern, este dată de relația :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + ZF\Delta\psi \quad (2.2)$$

în care : ΔG° = termenul care semnifică contribuția factorilor chimici în procesul de coagulare; $ZF\Delta\psi$ = termenul care caracterizează interacțiunea electrostatică; Z = valența (sarcina) ionului sorbat; $F = 1$ Faraday (96.500 Cb); $\Delta\psi$ = diferența de potențial între particulele coloidale și soluție.

Dacă considerăm, în procesul de destabilizare, preponderența forțelor de adsorbție, ne situăm în domeniul coagulării de adsorb-

ție. Mecanismul destabilizării adzite că produșii de hidroliză ai coagulantului sînt adsorbiți la suprafața particulelor coloidale, interacționînd cu acestea. La concentrații mai mari ale coagulantului are loc restabilizarea dispersiei coloidale.

c. Teoria forțelor chimice (teoria lui La Mer)

Această teorie atribuie procesul de destabilizare forțelor chimice. În forma ei cea mai simplă, această teorie poate fi redată astfel : moleculele polimere, care rezultă prin hidroliza coagulantului și polimerizarea produșilor de hidroliză, se adsorb cu unul sau mai multe puncte pe suprafața particulelor coloidale, restul moleculei rămînd îndreptat spre soluție. Aceste segmente pot acționa, fie cu punctele de adsorbție libere ale altei particule coloidale, sau cu segmentele libere ale altor molecule polimere, adsorbite deja pe particulele coloidale. Se formează, astfel, punți de legătură care împînzesc sistemul coloidal, producînd aglomerarea particulelor sub formă de flocule.

Din considerațiile de mai sus asupra celor două teorii - teoria adsorbției și cea chimică, rezultă următoarele concluzii :

-destabilizarea optimă are loc atunci cînd numai o parte din locurile de adsorbție ale suprafeței particulelor coloidale sînt acoperite, restul putînd participa la formarea punților de legătură;

-dosa de polimeri, care saturează întreaga suprafață a particulelor coloidale, produce restabilizarea dispersiei coloidale;

-există o relație bine definită între suprafața disponibilă a particulelor coloidale și cantitatea de coagulant, care produce destabilizarea optimă.

II. Procesul de transport are rolul de a aduce în contact particulele coloidale destabilizate, favorizînd astfel ciocnirile. Aceste ciocniri pot fi eficace sau elastice.

Cînd particulele au dimensiuni foarte mici (de ordinul de mărime al moleculelor mediului de dispersie), transportul particulelor este realizat de mișcarea browniană. Acest transport se numește **p e r i c i n e t i c** iar coagularea corespunzătoare, coagularea pericinetică.

Dacă particulele sînt de dimensiuni mai mari, contribuția mișcării browniene la transport este neînsemnată, determinanți devin gradientii de viteză. Transportul se numește **c o r t e c i** -

n e t i c iar coagularea ortocinetică.

Coagularea este influențată de un număr mare de factori fizico-chimici, dintre care cei mai importanți sînt :

-natura coagulantului și a coloizilor prezenți în apă;

pH;

-temperatură;

-concentrația superficială a fazei solide în suspensie;

-alcalinitatea apei;

-condițiile tehnice;

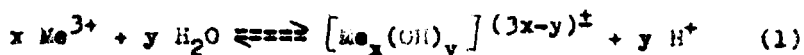
-potențialul zeta (ζ).

Calitatea procesului de coagulare este apreciată prin calitatea flocculelor care se formează și prin calitatea apei tratate.

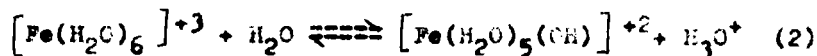
2.2 Reactivi de coagulare

Cei mai folosiți agenți de coagulare sînt sărurile de fier și de aluminiu. Aceste săruri hidrolizează în apă. Produsii de hidroliză se polimerizează, rezultînd produși mono- sau polinucleari, încărcăți electric sau neutri.

Reacția de hidroliză a unor săruri ale metalelor polivalente a fost cunoscută încă de pe timpul lui Kerzelius. Ea poate fi reprezentată prin ecuația generală (1). Se observă că, datorită hidrolizei, rezultă o aciditate, mai mult sau mai puțin accentuată.



După Verner și Pfeifer, eliberarea acestor protoni este datorată moleculelor de apă, coordonate la ionul metalic, așa-numita acvaaciditate (2) :



Conform teoriei acid-bază a lui Brønstedt și Lowry aceste reacții se explică prin hidroliza cationului.

Brønstedt a propus o schemă simplă pentru procesul de hidroliză, potrivit căreia acesta poate decurge pînă cînd toate moleculele de apă, coordonate de ionul metalic, eliberează protoni, procesul oprindu-se atunci cînd are loc precipitarea hidroxidului respectiv.

Adevăratele echilibre, care se petrec la hidroliză, depind de pH și sînt greu de observat. La pH-uri mai scăzute, produșii de

hidroliză, formați conform reacțiilor amintite, pot reacționa între ei, într-un proces practic nelimitat, și prin pierdere de H^+ se formează legăturile "oxo". Prin acceptare de H^+ iau naștere legături de tip "ol". Aceste fenomene, denumite oxolațiune, respectiv olațiune, conduc la compuși polinucleari condensați sau mai pe scurt la așa numiții policationi.

Deci, succesiunea reacțiilor de hidroliză duce la o coordonare progresivă a ionilor metalici cu grupe hidroxil și prin scăderea sarcinii hidroxocomplexelor crește tendința de polimerizare. Hidroxocomplexul coloidal precipită în final sub forma hidroxidului metalic insolubil. În mediu alcalin, se formează hidroxocomplecși încărcăți negativ.

În cazul hidrolizei sărurilor de aluminiu, la pH-uri < 4 , s-a pus în evidență ionul $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. La pH-uri între 4-7, au fost puși în evidență produși de hidroliză cu sarcina $+4$, în care raportul $Al^{3+}/OH^- = 1/2,5$. Acest polimer corespunde formulei $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$.

La pH > 7 , este probabilă prezența unor produși de hidroliză cu sarcina $+2$ sau 0 , corespunzători formulelor $[Al_8(OH)_{22}]^{2+}$ și $[Al_8(OH)_{24}]$.

La pH-uri mai mari ca 8, procesul de hidroliză regresează, iar la pH $> 8,2$ se formează aluminați solubili cu sarcină negativă.

Singley și Sullivan, ocupându-se de hidroliza sărurilor de fier în soluții apoase, folosind metoda potențiometrică, pentru speciile de hidroliză mononucleare, care conțin maximum 6 OH^- la Fe^{3+} , au pus în evidență o serie de hidroxocomplecși mononucleari asemănători cu cei semnalăți în cazul Al. Aceștia sînt : $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$; $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$; $[Fe(H_2O)_3(OH)_3]^-$; $[Fe(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$; $[Fe(H_2O)(OH)_5]^{3-}$; $[Fe(OH)_6]^{4-}$.

Prin măsurători potențiometrice, măsurători de rezonanță magnetică protonică, în cazul soluțiilor ferice au fost puși în evidență și următorii hidroxocomplecși : $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^{+}$, $[Fe_2(OH)]^{3+}$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$. Cercetările experimentale ale lui Black și Singley asupra hidrolizei sărurilor ferice, în domeniul de pH în care are loc obișnuit tratarea apelor și pentru concentrații de 10^{-3} M, au dus la concluzia că produsul principal de hidroliză este $Fe(OH)_3$. În cazul soluțiilor mai diluate, acest produs începe să-și piardă din importanță /8/.

În concluzie, pentru o anumită concentrație în ioni metalici (fier sau aluminiu), pH-ul este parametrul cel mai important în stabilitatea produșilor de hidroliză predominanți.

Principali reactivi de coagulare sînt sărurile de aluminiu : alaun de Al și K, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, clorura de aluminiu și sărurile de fier. Se folosesc atît săruri feroase, cît și săruri ferice. Dintre sărurile feroase, cel mai utilizat coagulant este sulfatul de fier, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$. Dintre sărurile ferice se folosesc : $Fe_2(SO_4)_3$ și $FeCl_3$.

Examinînd cîteva caracteristici comparative ale coagulanților clasici de fier și aluminiu putem constata că :

- hidroxidul feric are densitatea 3,6, iar cel de aluminiu 2,4. Datorită acestui fapt, viteza de depunere a flocculelor de hidroxid de aluminiu și timpul de sedimentare este deci mai lung, decît în cazul hidroxidului de fier;

- sărurile de fier acționează într-un domeniu de pH mult mai larg : 3-13. În cazul sărurilor ferice chiar la $pH=3$, concentrația maximă a ionilor de fier în apă este foarte mică, solubilitatea micșorîndu-se și mai mult cu creșterea pH-ului;

- Hidroxidul de fier nu este solubil la pH-uri mai ridicate, pe cînd cel de aluminiu se solubilizează la $pH > 8,2$;

- temperatura influențează în special hidroliza sărurilor de aluminiu. La temperaturi coborîte, doza de sulfat de aluminiu crește considerabil. Creșterea este mai sensibilă la turbidități mici;

- s-a constatat că hidroxidul feric are o acțiune catalitică la oxidarea substanțelor organice, în special a fenolului, cu ajutorul oxigenului din apă;

- coagulanții pe bază de fier au un efect redus în cazul apelor bogate în acizi humici și humici, deoarece nu formează cu aceștia compuși insolubili ca aluminiul.

S-au făcut încercări de utilizare și a altor coagulanți, ca : var și lapte de var; clorură de calciu; clorură de magneziu; oxiclurură de aluminiu; policlorură basică de aluminiu; bentonitele, care sînt silicați de aluminiu hidratați, de tipul $(MgH_2) Al_2(SiO_3)_4 \cdot n H_2O$, ce au capacitatea de a se umfla și de a-și mări volumul de 6 ori, formînd rețele anionice foarte complexe; permanganatul de potasiu, în cantitate de 0,1-0,2 mg/l, care pe lîngă efectul de limpezire are și efect bactericid și algicid, dar are

dezavantaje legate de costul mai ridicat și posibilitatea colorării apei la o dozare incorectă.

Ținând seama de imensele cantități de ape, care trebuie tratate și epurate, se ridică probleme unui necesar foarte mare de coagulanți, care să prezinte o sferă largă de aplicabilitate, o eficiență ridicată, să se obțină în cantități suficiente și la un cost cât mai scăzut. La aceste cerințe răspund coagulanții obținuți din unele deșuri industriale și care conțin mai multe elemente active ale procesului de coagulare. Pentru acești coagulanți, V. Cocheci și colab. a introdus denumirea de coagulanți anorganici complecși. În această direcție, colectivul amintit a obținut mai mulți asemenea coagulanți, în cadrul Programului prioritar de cercetări "Valorificarea și protecția resurselor de apă".

Astfel, V. Cocheci și colab. au obținut o serie de coagulanți brevetați și denumiți după simbolul principalelor elemente pe care le conțin: PERALTI, obținut din nazolul roșu de la fabricarea aluminei prin procedeul Bayer; PERAL, obținut din zguri și cenuși de termocentrală; PERIL, preparat din cenușile de pirită din industria acidului sulfuric; PERALIFIK, obținut din apele de la prepararea pământurilor decolorante; PERALIML, PERALIFLOT, obținuți din deșeurile industriale ale extracției, preparării și valorificării minereurilor neferoase; PERALIFITOP, obținut din tufuri vulcanice indigene; SUPERAL, obținut din serpentin.

Toți acești coagulanți au fost testați și din punct de vedere al toxicității, aceasta fiind practic nulă (6/,/31).

Principalele avantaje ale coagulanților anorganici complecși sînt: spectru larg de aplicabilitate, ei putîndu-se utiliza la tratarea apelor potabile, industriale și la epurarea apelor reziduale; acționează într-un domeniu foarte larg de pH; ameliorarea coagulării, datorită prezenței a mai multor elemente active ale coagulării; viteză mare de sedimentare, datorită prezenței silicei active; se obțin din deșuri industriale, care ele însele constituie agenți de poluare, iar pentru obținerea lor se pot folosi și acizi reziduali; preț de cost redus; proces simplu de fabricare; posibilitatea utilizării instalațiilor existente a stațiilor de tratare și epurare a apei.

2.3 Incercări experimentale

Multitudinea efectelor coagularii aplicate în tehnologia apei scoate în evidență că domeniul acțiunii acestui tratament a depășit cu mult eliminarea turbidității, acțiune la care adeseori este limitat.

Procesul de coagulare nu acționează doar asupra coloizilor propriu-zisi, ci și asupra unui evantai de compusi inerti sau biotici, din care mulți se găsesc dizolvați în apă, determinând mecanisme de acțiune diferite.

Principali poluanți asupra eliminării cărora coagularea s-a dovedit eficientă sînt :

-poluanți anorganici : turbiditate, fosfați, nitrați, amoniu, fier, aluminiu, mangan, cupru, zinc, bariu, cobalt, nichel, arsen, cadmiu, crom, plumb, cianuri, etc. ;

-poluanți organici : culoare, miros, oxidabilitate, compuși cu azot, fenoli, pesticide, etc. ;

-microorganisme : virusuri, bacterii, alge.

Industria metalurgiei neferoase, atît prin procedeele piro-metalurgice, cît și prin acelea hidrometalurgice sau electrometalurgice este o mare consumatoare de apă industrială și, implicit, o sursă de ape reziduale diluate sau concentrate, cu o compoziție complexă, specifică. Impuritățile specifice acestor ape sînt : aciditate ridicată, conținuturi variabile de ioni poluanți (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , CN^- , SO_4^{2-} , Cl^- , etc.) și indicatori de mineralizare, alături de conținut ridicat de suspensii.

Cantitățile mari de suspensii evacuate, odată cu aceste ape reziduale, duc la împotmolirea albiilor rîurilor receptoare și la devierea cursurilor de apă, prin modificarea regimului lor hidraulic. În timpul viiturilor mari de apă, cantitățile de eteril sedimentate în albiile sînt antrenate și prin revărsarea și retragerea apelor rămîn deposite pe terenurile riverane, degradînd luncile productive de-a lungul apelor curgătoare. Din această cauză, se impune reținerea suspensiilor solide din apele uzate prin epurare mecano-chimică.

Ionii metalelor grele produc tulburări ale echilibrului fizico-chimic și biologic, inhibă procesul de autoepurare a apei și au consecințe negative asupra folosirii ei (vezi Cap.1).

Ca urmare a acestor efecte negative, se impune utilizarea coagularii ca treaptă de epurare a acestor ape.

În scopul evidențierii eficienței procesului de coagulare în general și a unor coagulanți anorganici complecși, în special, s-au întreprins cercetări de epurare avansată a apelor reziduale industriale diluate, care rezultă pe platforma metalurgiei neferoase IMM - Baia Mare, conținând ca ioni impurificatori : Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} .

În urma cercetărilor s-a determinat pH-ul optim de coagulare și doza optimă de coagulant pentru fiecare ion în parte/32/.

În drept agenți de coagulare s-au utilizat coagulanți clasici și coagulanți anorganici complecși obținuți din deeurile industriale ale extracției, preparării și valorificării minereurilor neferoase și care constituie obiectul unor brevete de invenție, așa cum s-a menționat mai sus.

Experimentările s-au efectuat pe ape sintetice, respectiv pe o apă reziduală industrială având următoarele concentrații în ioni impurificatori : 27,6 mg Cu^{2+} /l, 23,3 mg Cd^{2+} /l, 29,2 mg Zn^{2+} /l.

Determinările dozelor s-au efectuat prin metoda Jar-test /33/, utilizând următorii agenți de coagulare : sulfat de aluminiu, sulfat feros, clorură ferică și coagulanții anorganici complecși - FERALISINIK, FERALISIN și FERALSIFLOS; pH-ul s-a ajustat cu o soluție de carbonat de sodiu Na_2CO_3 , respectiv cu acid sulfuric H_2SO_4 , într-un domeniu cuprins între 4-12, determinându-se concentrațiile remanente ale ionilor poluanți în supernatant prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Rezultatele optime au fost centralizate în Tab.2.1 și 2.2.

Tab.2.1

Impurificator	Domeniul pH coagulare pentru coagulanții:			
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	FeCl_3	Coagulanți anorganici complecși
Cu^{2+}	6,5 - 8,0	8,0 - 10,0	8,5 - 10,0	8,5 - 10,5
Cd^{2+}	7,2 - 8,0	8,2 - 10,9	8,2 - 11,0	7,5 - 11,0
Zn^{2+}	6,8 - 8,0	9,3 - 10,3	8,5 - 9,7	7,9 - 11,2
pH optim	7,5	9,0	9,0	9,0

În urma experimentărilor a reieșit superioritatea coagulanților anorganici complecși, atât prin domeniul larg al pH-ului optim de coagulare, cât și prin dozele optime de coagulant mai re-

duse, necesare realizării unei eliajnări avansate a ionilor impurificatori din apele reziduale diluate.

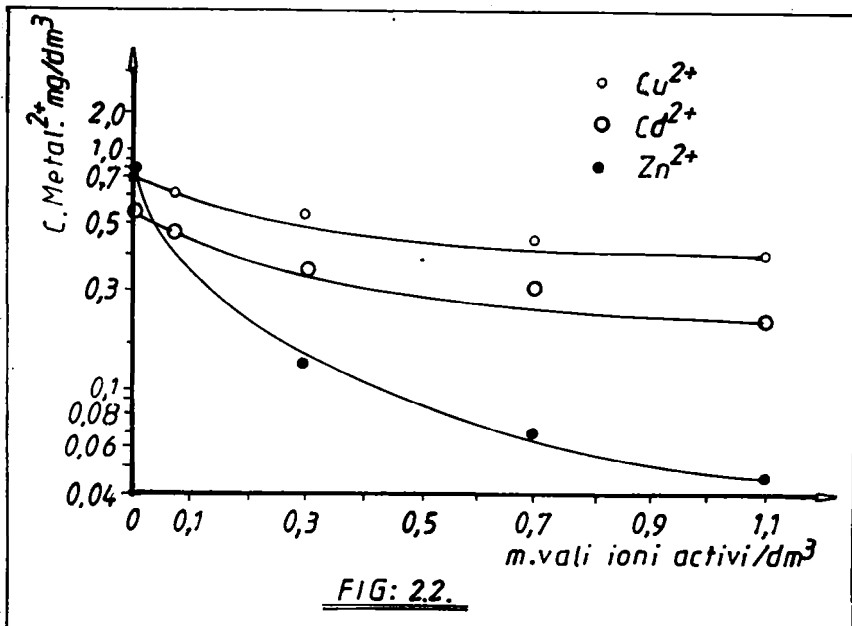
Tab.2.2

Impurificator	C o a g u l a n t (mvali ioni activi/l)					
	Sulfat de aluminiu	Sulfat feros	Clorură ferica	PERAL-SIPIN	PERAL-SIPIN	PERAL-SIFLOT
Cu^{2+}	5,0	1,02	2,09	0,84	0,98	0,64
Cd^{2+}	2,0	1,35	1,60	1,20	1,10	0,62
Zn^{2+}	4,2	1,80	1,50	0,60	0,52	0,42

Rezultatele cele mai bune, atât calitativ, cât și economic s-au obținut în cazul coagulantului anorganic complex PERAL-SIPIN, fapt pentru care a fost utilizat în continuarea experimentarilor.

Rezultatele obținute cu acest coagulant pe o apă reziduală diluată sînt reprezentate în Fig.2.2, din care reiese că la pH-ul optim de coagulare, care este 9, doza optimă de coagulant este de 0,41 mvali ioni activi/l apă reziduală, repartizată astfel pe fiecare ion impurificator : 0,15 mvali/l pentru Cu^{2+} ; 0,09 mvali/l pentru Cd^{2+} , respectiv 0,17 mvali/l pentru Zn^{2+} .

Concentrațiile remanente ale ionilor impurificatori au fost : 0,51 mg Cu^{2+} /l, 0,33 mg Cd^{2+} /l, 0,33 mg Zn^{2+} /l, conținuturile reziduale de Cu^{2+} și Zn^{2+} situfindu-se deja, după decantare, sub limitele legale de deversare.



În vederea caracterizării produşilor de hidroliză, respectiv de coagulare, s-au efectuat studii röntgenografice și termogravimetrice asupra acestora.

Din interpretarea acestor analize a reieşit existenţa unor precipitate amorfe, indiferent de pH, respectiv indiferent de coagulantul anorganic complex, cuprul aflându-se sub formă de malachit, zincul sub formă de hidrozincit, iar cadmiul predominant sub formă de carbonat de cadmiu, respectiv fierul sub formă de goştit și parțial limonit, iar aluminiul sub formă de gipsit și hidrargirit. Majoritatea compușilor sînt deci hidrocarbonați hidratați.

În urma cercetărilor efectuate au reieşit următoarele concluzii :

- domeniul pH-ului optim de coagulare al coagulanților anorganici complecși este mai larg, decît al celor anorganici clasici, situîndu-se între 8,5 și 10,5, de preferință 9;

- dozele optime de coagulant în cazul coagulanților anorganici complecși sînt cu 50-70% mai mici, decît cele ale coagulanților clasici;

- dozele optime mai reduse implică obținerea unor nămoluri mai bogate în elemente utile, care se separă pe platformele metalurgiei neferoase;

- costurile coagulanților anorganici complecși sînt mult mai reduse, decît cele ale coagulanților clasici, iar coagulantul PARALSIFIN fiind un subprodus deșeu de la fabricarea pigmentului de colorant, el nu prezintă un cost de producție.

În consecință, coagulanții anorganici complecși sînt net superiori coagulanților anorganici clasici, în cazul epurării avansate a apelor reziduale ce rezultă pe platformele metalurgiei neferoase.

Efluenții rezultați în hidrometalurgia zincului prezintă probleme de poluare datorită conținutului ridicat, în general, în ioni ai metalelor grele : zinc, cadmiu, cupru, plumb, mangan, nichel, fier, precum și săruri ale acestora.

Apa reziduală de la spălarea gazelor de furnal conține majoritatea elementelor sub formă de suspensie. Această suspensie este numită "pulbere albastră" și conține în proporție de 70-80% (raportat la materialul uscat) zinc și plumb, din care primul reprezintă 40-50%.

Pentru încercările de laborator, apa reziduală de la furna-

lul ISP Copsa Mică a fost colectată după fazele de decantare și aerare.

Apa reziduală, rezultată la spălarea gazelor de la cuptorul cu cuvă (ISP) este decantată în 4 decantatoare Borr, legate în serie. Pulberea albastră sedimentată în aceste decantatoare este colectată și trimisă la un îngroșător de namol Borr, la un filtru rotativ și apoi la uscare.

Datorită CO_2 dizolvat în apa de spălare a gazelor de la cuptor, aceasta are un caracter acid. Faza de aerare este necesară în primul rând pentru îndepărtarea CO_2 dizolvat, ceea ce duce la reducerea acidității apei și deci la un consum mai redus de var în faza de coagulare.

Pe lângă reducerea consumului de var, aerarea are ca rezultat obținerea unui nămol mai puțin impurificat cu CaCO_3 , fapt care face posibilă recuperarea unor elemente utile din nămol și reducerea volumului acestuia.

În urma eliminării CO_2 din apă are loc transformarea bicarbonaților instabili în carbonați, care sînt mai puțin solubili și permit îndepărtarea ionilor metalici din soluție.

Studiile de laborator au vizat aplicarea procesului de coagulare pentru spurarea acestor ape reziduale. În acest scop, s-au stabilit parametrii optimi de coagulare : pH optim de coagulare, doză optimă de coagulant, pentru diferiți coagulanți : sulfat feros tehnic, sulfat feros recuperat de la fabricarea TiO_2 , sulfat de aluminiu și coagulanți anorganici complecși (POLALUM-FIX).

Stabilirea pH-ului optim de coagulare s-a bazat pe determinarea concentrației ionilor metalici din supernatant, după depunerea precipitatului rezultat în urma coagulării, la diverse pH-uri și a turbidității după 30 de minute de sedimentare.

Pentru determinarea dozei optime de coagulant, modelul de lucru a fost analog celui descris la stabilirea pH-ului optim de coagulare, însă în acest caz s-a lucrat la pH-ul optim stabilit în prealabil și s-a variat doza de coagulant. Din supernatant s-a determinat turbiditatea și concentrația ionilor reziduali.

Apa reziduală supusă coagulării a prezentat caracteristicile redată în Tab.2.3.

Determinarea pH-ului optim de coagulare a sulfatului feros tehnic s-a efectuat pe o serie de probe, utilizându-se o doză de 30 mg Fe/l și variindu-se pH-ul între 6,1-11,05, prin adăug de var,

după care s-a urmărit variația turbidității și a concentrației ionilor reziduali din supernatant.

S-a considerat ca pH optim de coagulare pH-ul de 9,5, la care turbiditatea a fost minimă și ionii metalici reziduali au fost absenți.

Datele obținute experimental în eliminarea ionilor metalici, la diferite pH-uri, confirmă pe cele găsite în literatura de specialitate. Astfel, Patterson /34/ menționează pH-urile la care eliminarea ionilor metalici este cea mai eficientă și solubilitatea compușilor formați este minimă : 3,5-10,5 pentru zinc; 9,2-9,5 pentru plumb; 9,5-12,5 pentru cadmiu; 9,5 pentru Mn.

Tab.2.3

Nr. crt.	Indicatorul	U.m.	Valoare
1.	Culoare	-	incoloră
2.	Miros	-	inodoră
3.	pH	-	6,95
4.	Turbiditate	$^{\circ}\text{SiO}_2$	1250
5.	Zinc	mg/dm ³	9,35
6.	Plumb	"	1,066
7.	Mangan	"	5,25
8.	Cadmiu	"	3,01
9.	Cupru	"	0,0
10.	Fier	"	0,0

În cazul sulfatului feros recuperat din procesul de fabricație al TiO_2 , reducerea maximă a concentrației ionilor metalici și a turbidității a avut loc tot la pH = 9,5. Comparând datele experimentale, obținute la utilizarea celor două tipuri de sulfat feros, se remarcă o comportare similară în tratarea apei de spălare de la furnalul ISP Copea sică.

În cazul sulfatului de aluminiu s-au efectuat determinări în intervalul de pH = 4,15 - 11, la o doză de 50 mg Al/l. Din datele experimentale a rezultat că plumbul s-a redus complet în tot intervalul de pH studiat, fapt confirmat și de datele menționate în literatură /34/, care consideră coagularea cu săruri de aluminiu și fier ca un procedeu eficient și practic de eliminare a plumbului. Cadmiul a fost eliminat doar în proporție de 84,8%.

fiind de 0,455 mg/l, mult peste limita de poluare specifică admisă.

pH-ul optim de coagulare în cazul sulfatului de aluminiu este de 8, pH la care Zn^{2+} a fost prezent în concentrație de 1,1 mg/l și manganul de 2,6 mg/l, pentru doza de coagulant folosită (50 mg Al/l).

Efectuând precipitări cu lapte de var, în domeniul de pH de 6,5 - 10,95 s-au obținut rezultate în concordanță cu datele din literatură /34/, privind eliminarea ionilor metalici. Astfel, s-a constatat că plumbul s-a eliminat complet, prin precipitare cu lapte de var, la toate pH-urile stabilite. La pH = 9,45 - 10,15 s-a realizat îndepărtarea totală a ionilor de Zn^{2+} și Mn^{2+} . Peste pH-ul de 10,15, în supernatant a reapărut ionul de Zn^{2+} , fapt pentru care s-a considerat ca pH optim de precipitare cu $Ca(OH)_2$ pH=9,5, la care turbiditatea a fost relativ redusă ($25^{\circ}SiO_2$) și s-a obținut și o eliminare completă a ionului de Cd^{2+} . Consumul de var pentru realizarea acestui pH optim a fost de 72,65 mg CaO/l apă.

Comparând coagularea cu săruri pe bază fier și aluminiu cu precipitarea cu lapte de var, Sorg și Logdon /35/ menționează pe cea din urmă ca fiind mai eficientă, decât procedeele de coagulare, chiar pentru concentrații inițiale de ioni de Pb^{2+} mai mari de 10 mg/l, ca fiind, de asemenea, eficientă și pentru îndepărtarea ionilor de cadmiu.

În determinările efectuate am ales ca și coagulant anorganic complex PERALCIFIN - ul, deoarece se obține din deșeurile industriei metalurgice neferoase. Determinările efectuate cu acest coagulant au acoperit domeniul de pH = 4,2 - 10,1, cu o doză de 4,57 mg Fe/l și 7,95 mg Al/l. Rezultatele obținute au arătat că la pH-uri scăzute, 4,2-5,2, concentrația ionului Pb^{2+} în apa tratată rămâne practic la valoarea inițială din apa netratată. Peste acest domeniu de pH, plumbul s-a eliminat în totalitate.

În intervalul de pH = 5,2 - 7,74 concentrația Zn^{2+} s-a redus cu 44-93%. Peste pH=8 și acest ion a fost eliminat complet. Concentrația în ioni de Mn^{2+} a variat între 5,2-0,1 mg/l, reprezentând o reducere de 98-100% la pH=8,6-10,1. Fierul rezidual din coagulant este absent la pH > 6.

Coagulantul anorganic complex conține și aluminiu. Pentru a evita redisolvarea $Al(OH)_3$ s-a ales ca pH optim de coagulare,

pH = 8,5, la care au fost eliminați practic total ionii de Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , iar Mn^{2+} a fost sub limita impusă pentru indicatorii de poluare specifică (STAS 4706-88).

Rezultatele obținute la stabilirea pH-ului optim de coagulare a diferiților coagulanți sînt centralizate în Tab.2.4.

În continuare s-a trecut la stabilirea dozei optime pentru fiecare reactiv în parte.

În cazul sulfatului feros tehnic, determinările s-au efectuat pe o serie de probe de apă, la pH-ul optim determinat anterior, (pH=9,5), variîndu-se doza de la 10 la 100 mg Fe/l. Valorile obținute pentru concentrațiile reziduale de ioni metalici și pentru turbiditatea remanentă în supernatant sînt redată în Fig.2.3.

Din aceste valori se constată că în toate probele ionii de Pb^{2+} și Zn^{2+} au fost absenți, iar Mn^{2+} a fost eliminat pentru doze cuprinse între 20 și 50 mg Fe/l. Concentrația fierului residual din coagulant a variat între 0-0,7 mg Fe/l.

Dosa optimă pentru sulfatul feros tehnic s-a considerat ca fiind de 30 mg Fe/l. La această doză, eliminarea ionilor de Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} a fost de 100%, iar turbiditatea a fost de $7,75^{\circ}SiO_2$.

Pentru sulfatul feros recuperat din procesul de fabricație al TiO_2 , s-a lucrat la pH = 9,5, variîndu-se dozele de la 10 la 100 mg Fe/l. Rezultatele experimentale sînt prezentate în Fig.2.4.

După cum se observă, ionii de Pb^{2+} și de Zn^{2+} au fost eliminați complet la toate dozele luate în lucru. Concentrația ionilor de Mn^{2+} s-a redus în proporție de 97,2-100%. Reducerea cea mai bună s-a obținut la doza de 30 mg Fe/l.

Ionii de fier residual din coagulant au fost absenți, pentru doze cuprinse între 10-40 mg/l, variînd între 0,35-0,5 mg Fe/l pentru doze de coagulant de 50-100 mg Fe/l.

Pe baza datelor obținute, doza de coagulant de 30 mg Fe/l, la care toți ionii metalici considerați au fost absenți, iar supernatantul a avut o turbiditate residuală de $5,4^{\circ}SiO_2$, a fost considerată ca doză optimă. Se constată că dozele optime pentru sulfatul feros tehnic și pentru cel recuperat au fost identice.

Pentru stabilirea dozei optime, în cazul coagurării cu sulfat de aluminiu, s-au efectuat determinări pe o serie de probe, la pH-ul optim de coagulare (pH=8), variîndu-se doza între 20-100 mg

Tab.2.4

Cogalant	pH	Plumb optin mg/l	Zinc mg/l % red.	Mn mg/l % red.	Cadmium mg/l % red.	Fier rezid. din coag. mg/l	Turbid.rezid. 10 ²
Sulfat feros tehnice	9,5	0	100	0	100	0	27,5
Sulfat feros recuperat	9,5	0	100	0	100	0	31,3
Sulfat de aluminie	8,0	0	100	1,1	88,2	2,6	50,4
Co(OH) ₂	9,5	0	100	0	100	0	100
PARALUMIN	8,5	0	100	0	100	0,1	98

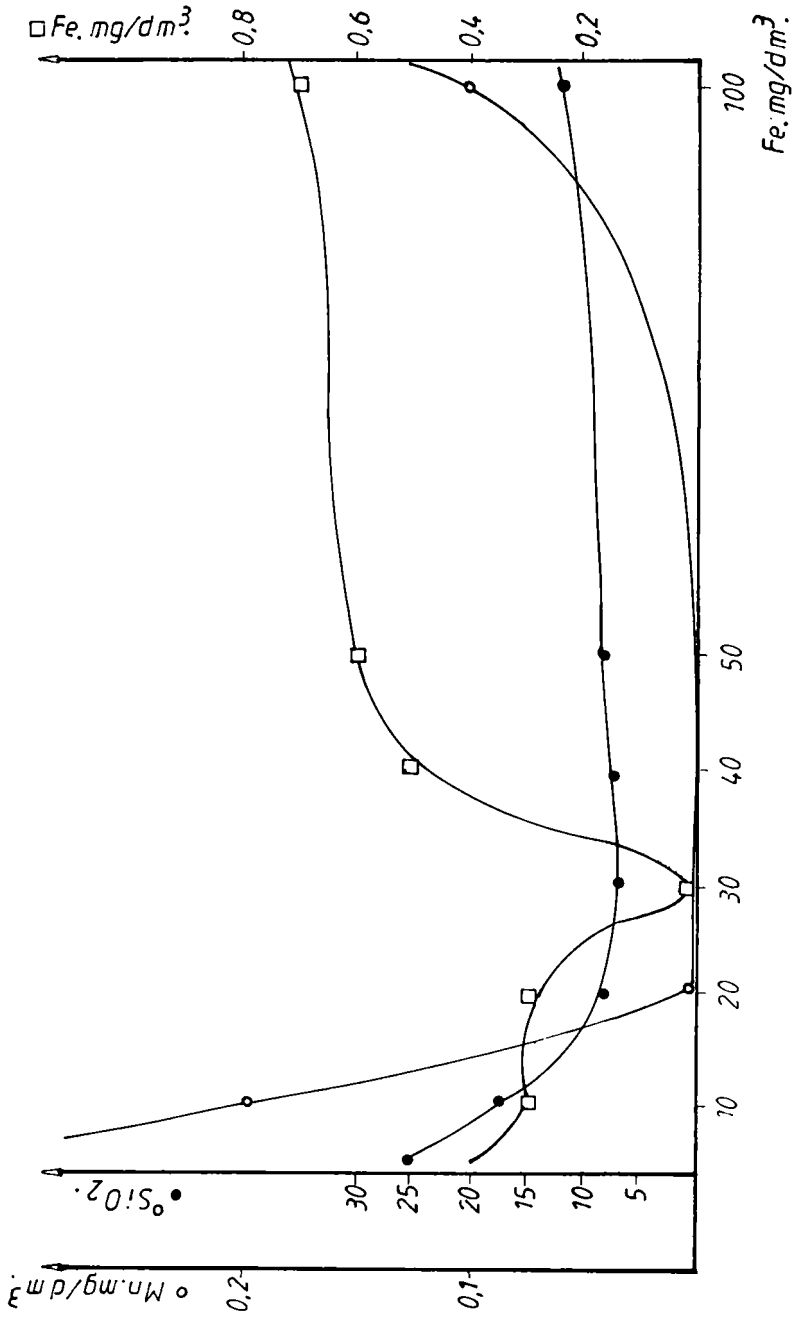


FIG: 2.3.

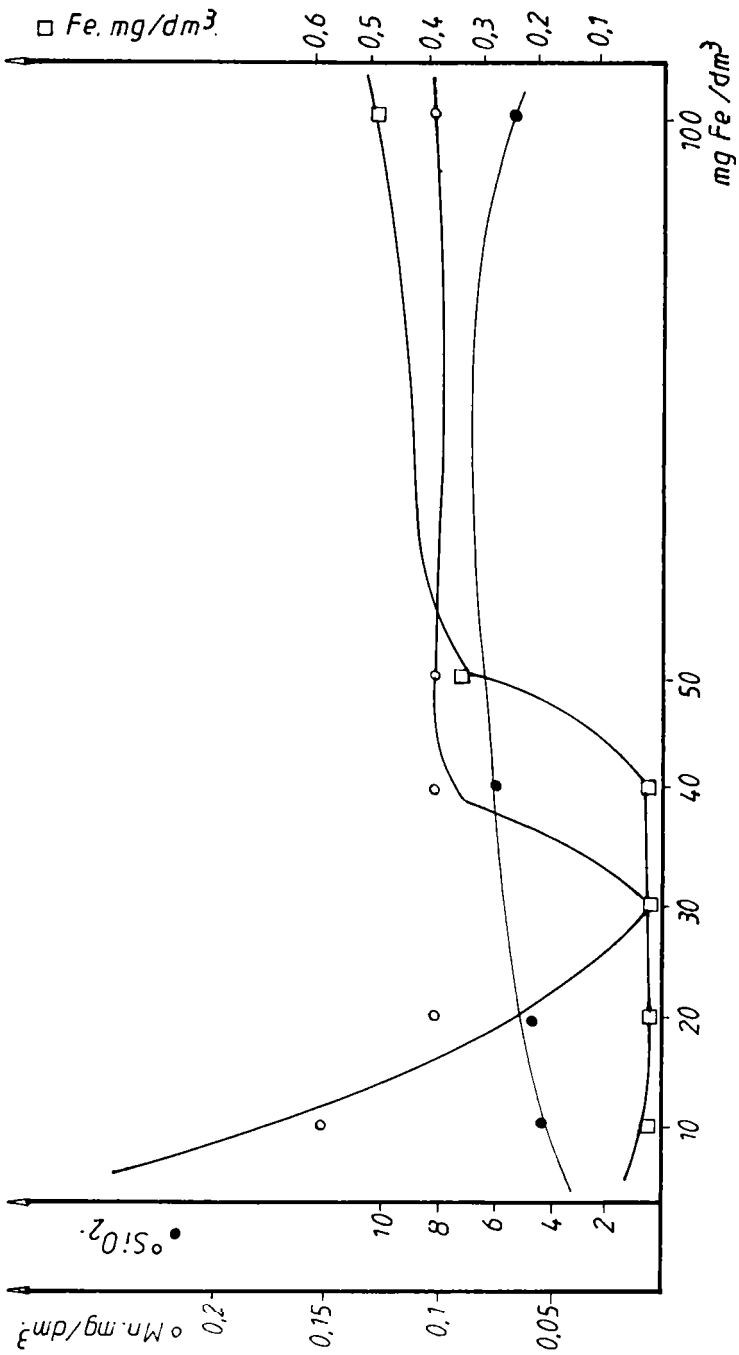


FIG: 24.

Al/l. Rezultatele obținute sînt redate în Fig.2.5.

Ionul de Pb^{2+} a fost absent la toate dozele aplicate. Concentrația ionilor de Zn^{2+} a variat între 0 - 0,65 mg/l, ionul Mn^{2+} fiind absent în probele de apă coagulate cu doze cuprinse între 70 - 100 mg Al/l.

Ionii de Mn^{2+} s-au găsit în concentrații de 0,7-3,1 mg/l, valoarea minimă fiind la doza de 100 mg Al/l. Concentrația reziduală de ioni de Cd^{2+} , la doza maximă aplicată, a fost de 0,117 mg/l, ceea ce corespunde la un grad de reducere de 96,1%. Cu tot acest randament ridicat de eliminare, concentrația reziduală în ioni de Cd^{2+} în apa tratată depășește limitele de deversare prevăzute.

S-a considerat ca doză optimă, doza de 100 mg Al/l, cînd rezultă o apă cu o turbiditate reziduală de $0,5^{\circ}SiO_2$, iar ionii de Pb^{2+} și Zn^{2+} sînt absenți. Deoarece ionii de Mn^{2+} și cei de Cd^{2+} depășesc limitele admise pentru deversare, nu se recomandă utilizarea acestui coagulant în cazul tratării apelor de spălare de la furnalul ISP.

Se observă din datele obținute că doza optimă stabilită pentru coagulantul sulfat de aluminiu este mai mare de 3,33 de ori, decît cea pentru coagulanții pe bază de fier, ceea ce confirmă datele din literatură /35/.

În cazul coagulantului anorganic complex FERRALUMINIX, dozele au variat între 2,28-9,14 mg Fe/l și 3,97-15,9 mg Al/l, la pH-ul optim de coagulare de 8,5. Rezultatele obținute sînt prezentate în Fig.2.6.

Se observă că ionii de Pb^{2+} s-au eliminat complet la toate dozele utilizate. Concentrația ionilor de Zn^{2+} a variat între 0 - 0,73 mg/l, ceea ce reprezintă o reducere de 91,9 - 100%. Eliminarea lor completă s-a obținut pentru doza de 4,57 mg Fe/l și 7,95 mg Al/l. La această doză și concentrația ionilor de Mn^{2+} a fost minimă, de 0,1 mg/l, situîndu-se în limitele admise.

Fierul rezidual a fost absent la primele două doze, reapărînd la doze mai mari, într-o concentrație de 0,4-0,6 mg/l.

Din condirenetele expuse mai sus, s-a ales ca doză optimă, doza de 4,57 mg Fe/l și 7,95 mg Al/l, la care ionii de Cd^{2+} sînt și ei eliminați în proporție de 100%.

Pentru a avea o imagine mai clară asupra eficienței coagulanților studiați, s-a calculat procentul de reducere a concentra-

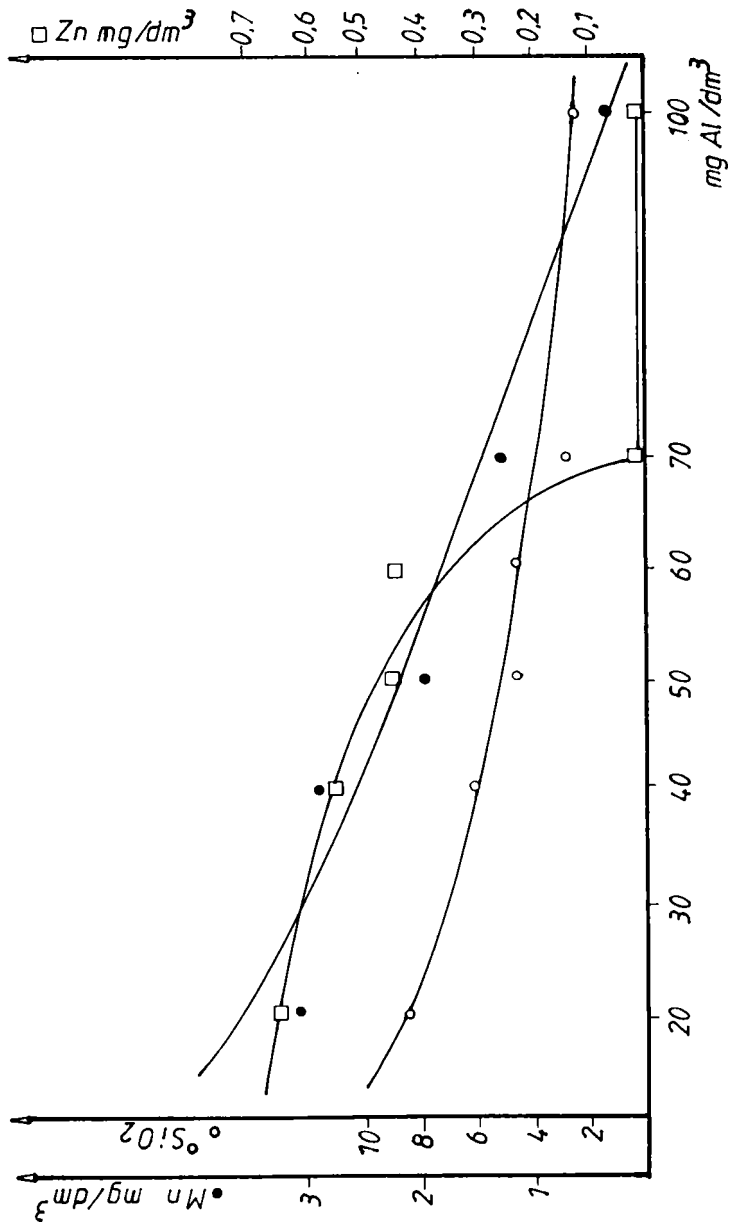


FIG: 2.5.

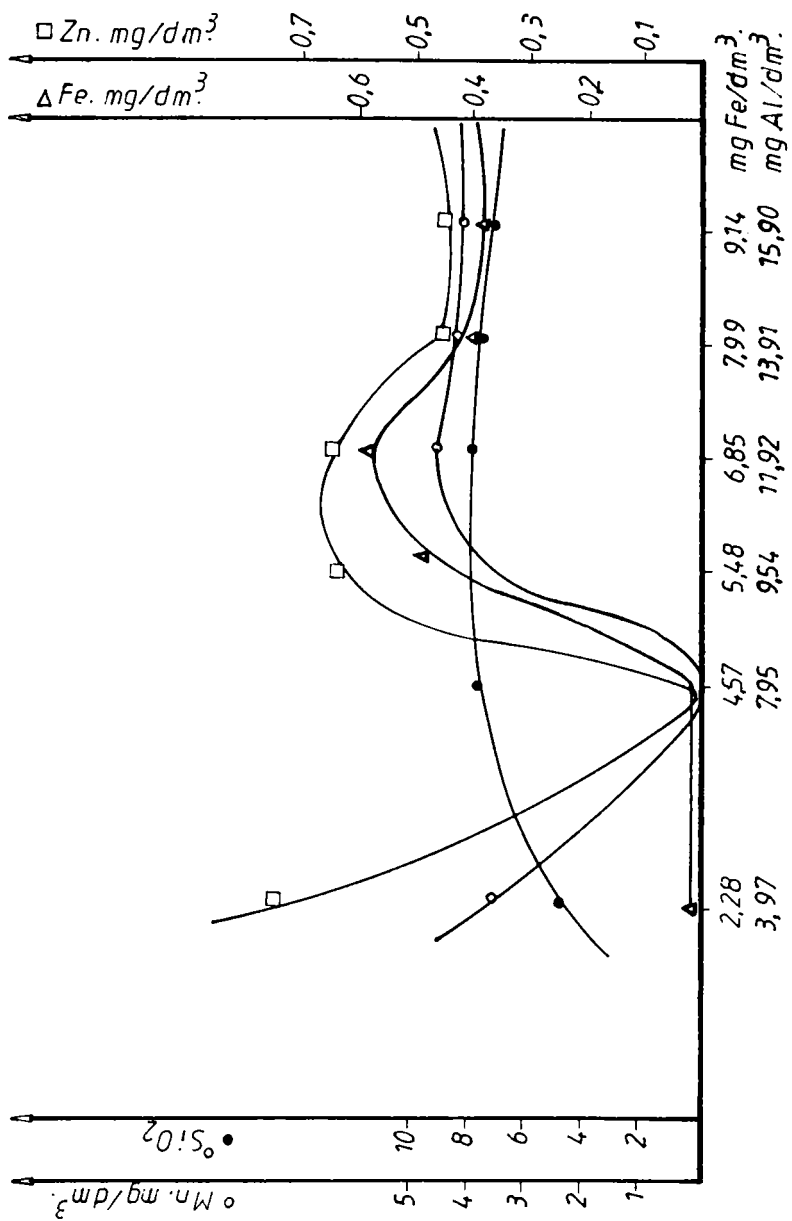


FIG: 2.6.

ției ionilor metalici, pentru dozele optime ale acestor coagulanți. Ionii de Pb^{2+} și de Zn^{2+} au fost eliminați în proporție de 100% în toate cazurile. Comportarea coagulanților folosiți a fost diferită, în ceea ce privește eliminarea ionului de Zn^{2+} și de Cd^{2+} , după cum se vede și din reprezentările grafice din Fig. 2.7 și 2.8.

Se remarcă o reducere a concentrației Zn^{2+} doar de 75,2% în cazul folosirii sulfatului de aluminiu și de 98% în cazul coagulantului anorganic complex PERALSIFIN.

În ceea ce privește ionul de Cd^{2+} , acesta mai rămâne în soluție, doar în cazul utilizării sulfatului de aluminiu (reducere de 96,1%), fapt explicat de pH-ul scăzut la care s-a efectuat coagularea.

eficiența coagulării trebuie legată, în afara procesului în sine - și de fazele următoare ale tratării : decantare, filtrare. O atenție deosebită trebuie acordată proprietăților fizice și chimice ale flocculelor : densitate, stabilitate, compresibilitate, filtrabilitate.

Pentru îmbunătățirea calității flocculelor și a sedimentării (decantării), o mare contribuție a adus-o descoperirea faptului că silicea activă influențează formarea unor floccule mari, dense și grele. Baylis introduce, în 1936, drept adjuvant de coagulare silicea activă (acid silicic activat, acizi polisilicici).

După descoperirea lui Baylis, numărul adjuvanților de coagulare a crescut foarte mult, într-un timp relativ scurt. Ei se pot clasifica în acceleratori (adjuvanți) anorganici, organici naturali sau modificați și acceleratori sintetici.

Acceleratorii organici sintetici, denumiți polielectroliți, se clasifică, în funcție de grupările active pe care le conțin, în polielectroliți cationici, anionici și neionici.

Mecanismul de acțiune al polielectroliților depinde de compoziția lor chimică și de caracterul ionic al grupelor active.

Polielectroliții sintetici prezintă o serie de avantaje tehnice și economice : doze mult mai mici (0,1-10 mg/l); depunere mai rapidă, viteze de filtrare mai mari, reducerea dozei de coagulant.

Ca dezavantaj trebuie remarcată toxicitatea unora dintre acești produși, de aceea normele multor state interzic folosirea lor pentru potabilizarea apelor /8/.

Pentru a se îmbunătăți caracteristicile de depunere și fil-

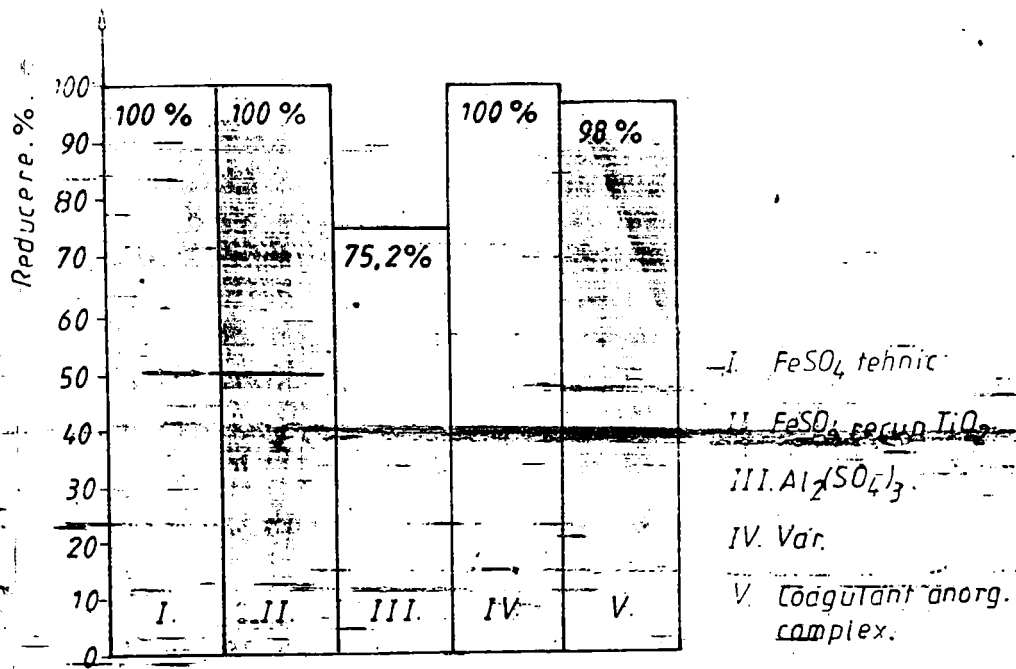
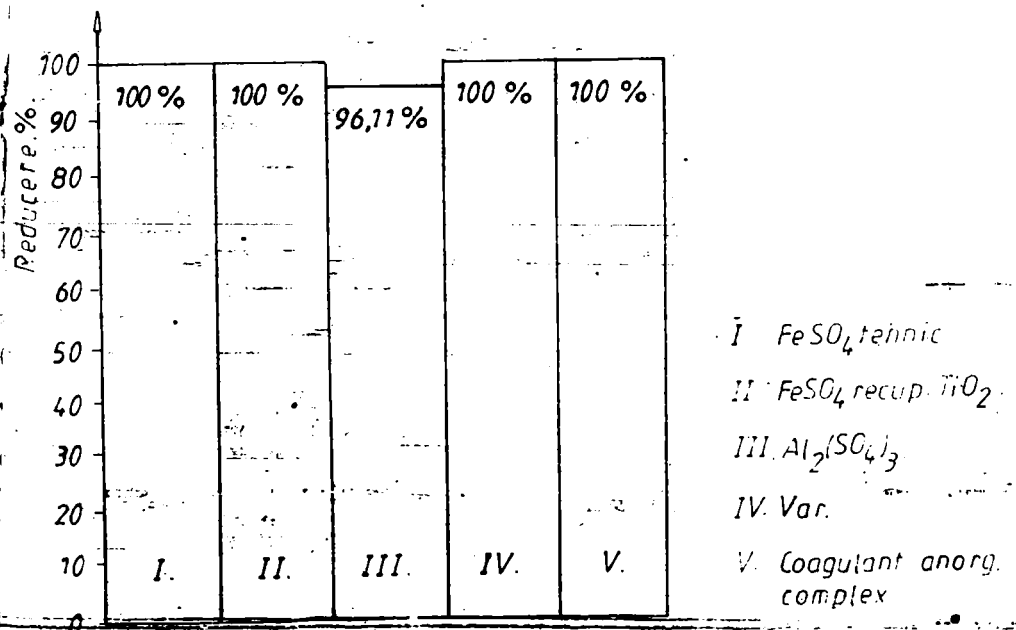


FIG:2.7.



trabilitate a flocculelor obținute la coagulare, s-a procedat la folosirea polielectroliților de tip MEDASOL. În acest scop, s-au preparat soluții apoase de 0,01% substanță activă. Deoarece dizolvarea este anevoioasă, este necesară o agitare rapidă timp de 2-6 ore, utilizând un agitator cu palete. Dizolvarea se consideră încheiată când soluția este omogenă.

Curbele de sedimentare s-au determinat cu ajutorul unor conuri Imhoff de 1000 cm^3 , urmărindu-se în timp volumul de nămol depus și turbiditatea supernatantului.

Curbele de sedimentare gravimetrică s-au efectuat cu balanța sedimentometrică de tip Krstorius. Înregistrarea automată a depunerilor se face sub forma unor curbe în trepte. Prelucrarea datelor furnizate de aceste curbe permite trasarea curbelor de sedimentare, care sînt expresia cantității procentuale a suspensiilor depuse, din totalul existent, în funcție de timp (Fig. 2.9).

La început, s-au trasat curbele de sedimentare, volumetrică și gravimetrică, în cazul apei reziduale brute, rezultate la spălarea gazului de furnal, ale cărei caracteristici au fost prezentate în Tab. 2.3.

Suspensiile conținute în apa brută sînt relativ greu decantabile, după cum rezultă din Fig. 2.9 și 2.10. Volumul de apă luat în lucru a fost de 1000 cm^3 pentru curba de sedimentare volumetrică și 150 cm^3 pentru curba de sedimentare gravimetrică.

Din curba de sedimentare gravimetrică (Fig. 2.10) se constată că după 10 minute cantitatea de suspensii depuse este de 75,4% iar după 20 de minute este de 84,3%. Se observă că, deși timpul de sedimentare s-a dublat, cantitatea de suspensii depuse a fost mult mai mică, față de primele 10 minute. În continuare, curba a avut o alură paralelă cu ordonata. Acest lucru este confirmat și de turbiditățile mari ale supernatantului (tab. 2.5), datorate unor particule foarte fine și ușoare, care necesită un timp de depunere mai îndelungat.

Ca urmare a existenței acestor suspensii fine și greu decantabile, s-au impus studierea posibilităților de marire a vitezei de decantare, concomitent cu micșorarea volumelor de nămol, prin utilizarea unor polielectroliți de fabricație românească (MEDASOL TA 2400, MEDASOL TA 2430 și MEDASOL C 24).

Din datele experimentale obținute pentru cei trei polielectroliți s-au stabilit dozele optime de coagulare și pH-ul op-

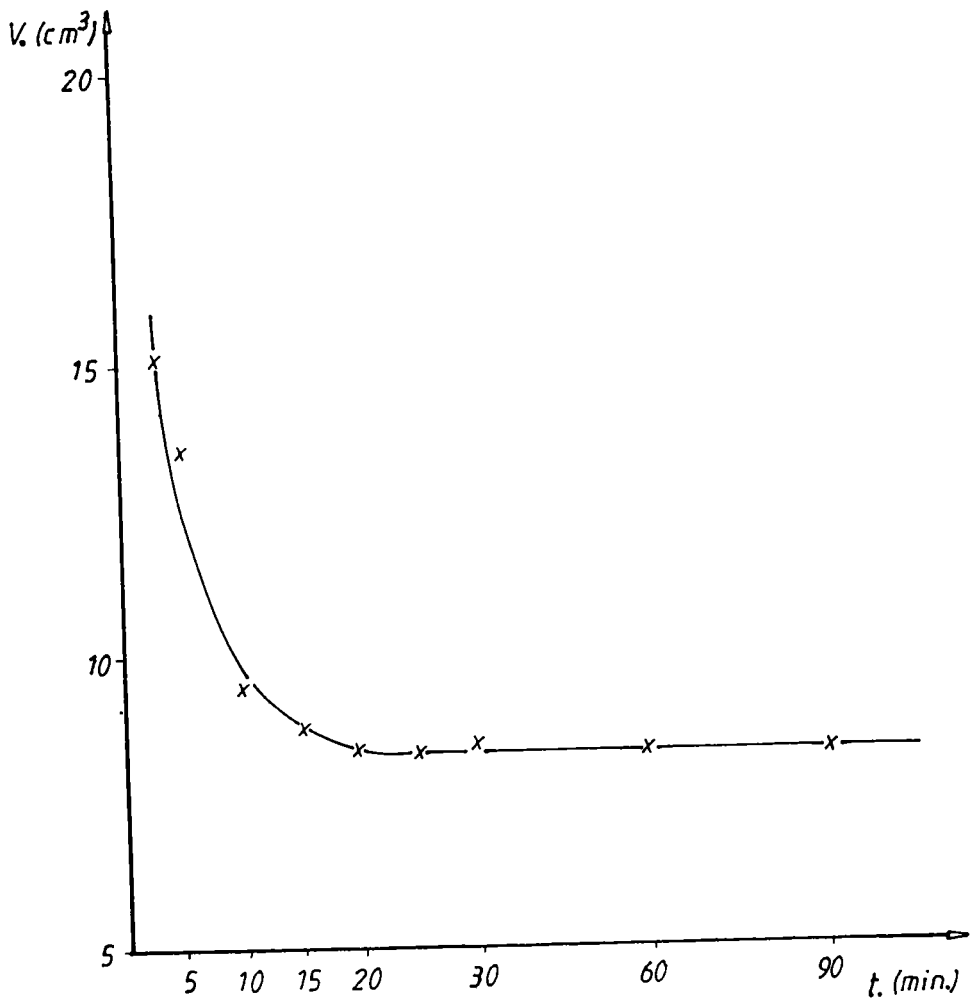


FIG: 2.9.

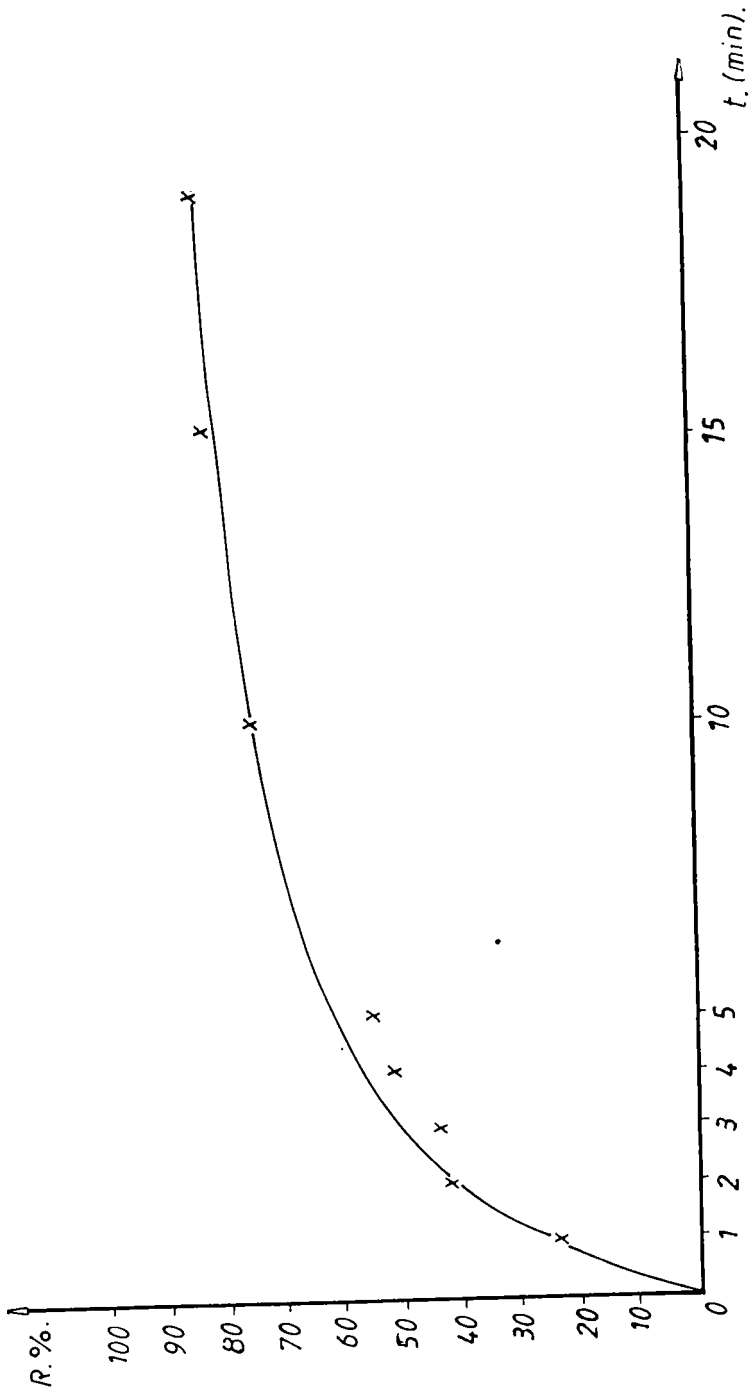


FIG:2.10.

tim pentru fiecare din aceștia, astfel :

- pentru polielectrolitul anionic MEDASOL TA 2430 :
 - pH-ul optim de coagulare : 6,8
 - doza optimă de coagulare : 0,75 mg/l
- pentru polielectrolitul neionic MEDASOL TA 2400 :
 - pH-ul optim de coagulare : 6,0
 - doza optimă de coagulare : 0,45 mg/l
- pentru polielectrolitul cationic MEDASOL C 24 :
 - pH-ul optim de coagulare : 7,0
 - doza optimă de coagulare : 0,35 mg/l

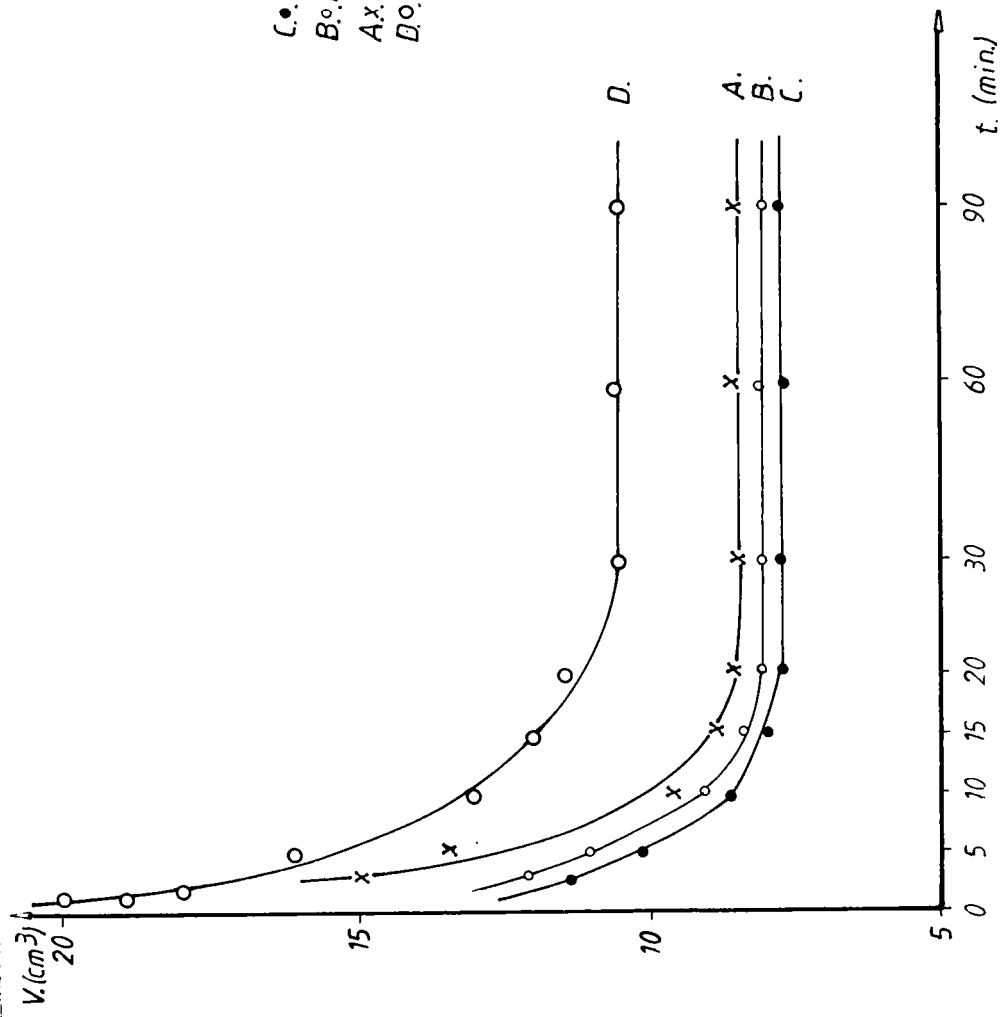
Tab.2.5

Nr. crt.	Timp (min.)	Volu m năzol (cm ³)	Turbiditatea supernatant. (°SiO ₂)	% reducere
1.	3	15	875	30
2.	5	13,5	825	34
3.	10	9,5	575	34
4.	15	8,8	575	34
5.	20	8,5	450	64
6.	30	8,5	400	68
7.	60	8,5	350	72
8.	90	8,5	275	78
9.	120	8,5	250	80

În condițiile optime stabilite pentru fiecare polielectrolit s-a coagulat o cantitate mai mare de apă, care a servit la traversarea curbelor de sedimentare volumetrică și gravimetrică.

În cazul polielectrolitului MEDASOL TA 2430, din curba de sedimentare volumetrică (Fig.2.11, curba B) se observă că turbiditatea a prezentat valori mai mici, la aceiași timpi de sedimentare, față de apa brută. Astfel, după 20 de minute de sedimentare, turbiditatea apei a fost de 170°SiO₂ (față de 450°SiO₂ la apa netratată), iar după 120 de minute, turbiditatea a scăzut la 75°SiO₂ (față de 250°SiO₂ la apa brută). Și din curba de sedimentare gravimetrică (Fig.2.12) se constată o depunere mai rapidă a suspensiilor în apa tratată, față de apa brută.

Astfel, după 20 de minute de sedimentare, cantitatea de suspensii depuse în cazul apei tratate cu MEDASOL TA 2430 a fost de 93%, față de numai 84,3% în cazul apei brute. În continuare, can-



C. Medasol. 2400.
 B. Medasol. 2430.
 A. Apă inițială.
 D. Medasol. C-24.

FIG: 2.11.

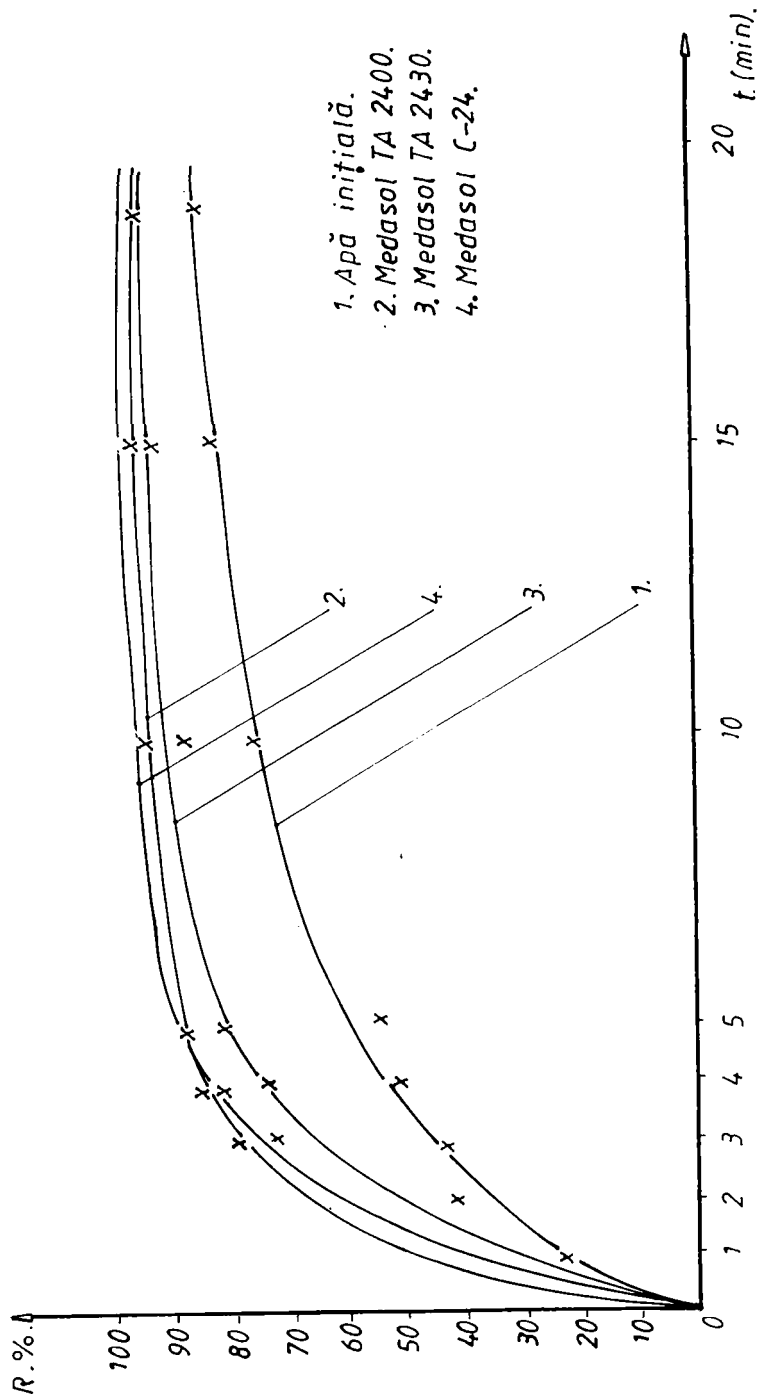


FIG: 2. 12.

titatea de suspensii depuse a fost foarte mică și anume după 25 de minute ea a crescut doar la 94,2%. La timpuri mai mari de depunere, cantitatea de suspensii nu a mai putut fi calculată datorită alurei curbei, care a fost paralelă cu ordonata.

În cazul polielectrolitului MEDASOL TA 2400, din curba de sedimentare volumetrică (Fig. 2.11, curba C), trasată pentru apa coagulată în condiții optime, se constată că turbiditatea apei scade considerabil ajungând la $173,5^{\circ}\text{SiO}_2$ după 20 de minute de sedimentare, iar după 30 de minute scade la 70°SiO_2 . Volumul de nămol depus este aproximativ același ca și în cazul apei tratate cu MEDASOL TA 2430, și anume, după 20 de minute este de 8 cm^3 , iar în continuare scade extrem de puțin, ajungând la $7,8 \text{ cm}^3$, fiind mai mic față de apa brută.

Curba de sedimentare gravimetrică (Fig. 2.12) indică o depunere foarte rapidă a suspensiilor, după 10 minute depunându-se 94,1%, cantitate echivalentă cu cea depusă după 25 de minute în cazul apei coagulate cu MEDASOL TA 2430.

În cazul polielectrolitului MEDASOL C 24, curba de sedimentare volumetrică, Fig. 2.11, curba D, indică o bună depunere a suspensiilor și anume: după 10 minute de sedimentare, turbiditatea apei a scăzut la $192,5^{\circ}\text{SiO}_2$, iar după 20 de minute la $162,5^{\circ}\text{SiO}_2$. Aceste valori sînt foarte apropiate de valorile obținute în cazul coagulării cu polielectrolitul cationic. Turbiditatea obținută după 120 de minute de decantare este de 75°SiO_2 , apropiată de valorile de turbidități obținute la coagularea cu polielectrolit cationic și anionic. Ceea ce se remarcă în cazul polielectrolitului cationic C-24 este volumul mai mare de nămol obținut la depunerea volumetrică ($10,5 \text{ cm}^3$ după 30 de minute, față de 8 cm^3 în cazul polielectrolitului MEDASOL TA 2430).

Din curba de sedimentare gravimetrică (Fig. 2.12) se observă că depunerea suspensiilor este rapidă: după 5 minute se depun 87,7%, iar după 20 de minute, cantitatea depusă este de 94,1%.

În concluzie, se desprind o serie de constatări, rezultate în urma studiului asupra posibilităților de epurare a apei reziduale provenite de la spălarea gazelor de furnal (ISF):

-apa reziduală poate fi supusă procesului de coagulare numai după îndepărtarea pulberii albastre, prin decantare și după eliminarea CO_2 prin aerare;

-suspensiile conținute în apa brută sînt greu decantabile,

necesitând un timp foarte înclungat pentru depunere : după 120 de minute de decantare, turbiditatea este de 250°SiO_2 ;

-prin coagularea apei brute cu cei 3 polielectrolizi testați, timpul de depunere scade foarte mult, astfel că după 120 de minute de decantare turbiditatea variază între $70-75^{\circ} \text{SiO}_2$;

-cea mai eficientă coagulare se realizează cu ajutorul sărurilor de fier, care permit conducerea procesului de coagulare la un pH mai ridicat (9,5), pH la care, așa după cum rezulta și din literatura de specialitate, se realizează precipitarea tuturor ionilor metalici conținuți, obținându-se eficiențe de îndepărtare a acestora de 100%;

-pentru coagulantul anorganic complex FERROALUMIN, cu conținut de ioni de fier și aluminiu, coagularea s-a realizat la un pH mai scăzut (8,5), fapt ce a condus la o concentrație reziduală în ioni de Mn^{2+} de 0,1 mg/l, concentrație care se încadrează în limitele admise pentru o apă de categoria I; ceilalți ioni metalici s-au eliminat în proporție de 100%;

-din curbele depunerilor gravimetrice se constată că sedimentarea se realizează cel mai rapid la apele tratate cu polielectrolit neionic MEXASOL TA 2400 : în 10 minute se depun 94,1% din suspensii, valoare atinsă la polielectrolitul cationic și anionic abia după cea 20 de minute de decantare.

Ca o concluzie finală se poate menționa că apele din instalațiile metalurgiei neferoase, prin evacuarea directă în emisarii, produc într-o măsură mai mare degradarea emisarului, decât alte ape reziduale, datorită volumului mare a acestor ape, a cantităților ridicate de suspensii și datorită prezenței unor poluanți nocivi, în special, a sărurilor metalelor grele (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, etc.).

CAP.3 APLICAREA PROCESULUI DE PRECIPITARE IN EPURAREA APELOR REZIDUALE

Datorită variabilității poluării diferitelor ape reziduale industriale se impune tratarea corespunzătoare a acestora chiar la locul unde se produc. Indiferent de proces, trebuie să se țină seama de concentrația impurificatorilor în suspensie și dizolvați, calitatea necesară a apei după procesul de epurare, caracteristicile de bază ale fiecărui procedeu de epurare, pentru a putea decide asupra alegerii tratamentului adecvat. Pentru anumite procese, recircularea apei implică eforturi materiale și tehnice mari, față de simpla deversare după o epurare corespunzătoare. Apa tratată poate fi recirculată economic în cazul unor procese economice nu prea pretențioase în privința calității apei.

Dupa epurare se obțin fie soluții concentrate de ioni metalici, fie nămol cu conținut ridicat de metale, ceea ce duce la inconveniente mari în treapta de fermentare sau la poluarea apelor freatice - în cazul deșchării lui pe sol.

Rezultă, deci, că prin tratare poate să apară un nou poluant, în cazul de față nămolul cu conținut de hidroxizi metalici (crom, zinc, cadmiu, nichel). Pentru eliminarea acestui inconvenient soluția cea mai favorabilă este reutilizarea nămolului sau folosirea pentru tratarea apelor reziduale a unor metode, care să nu implice apariția de nămoluri.

Tratarea efluenților trebuie efectuată paralel cu procesul de recuperare a ionilor metalici din nămolul rezultat și datorită faptului că acesta conține multă apă și este dificil de manipulat, implicând cheltuieli mari pentru evacuare iar dezhidratarea lui necesită instalații speciale.

Printre metodele de tratare a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici se numără și metoda precipitarii.

Prin precipitare se urmărește trecerea ionilor din soluție în combinații greu solubile (precipitate) sau insolubile.

La precipitarea ionilor metalici trebuie să ținem seama de următoarele considerente :

- precipitarea diferitelor metale are loc în diferite do-

zenii de pH:

• unele metale formează hidroxizi amfoteri, care la depășirea unor anumite valori ale pH-ului trec din nou în soluție;

• precipitarea și solubilizarea unor metale poate fi influențată mult prin alegerea corespunzătoare a agentului de neutralizare;

• solubilizarea metalului din hidroxidul format depinde și de prezența altor metale în soluție și de concentrația electrolitului /34/.

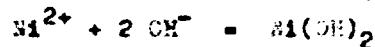
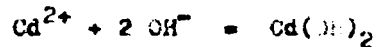
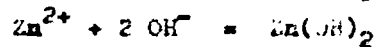
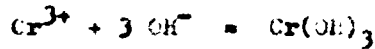
Precipitatul format trebuie să îndeplinească anumite condiții :

-solubilitate cât mai redusă;

-o structură care să permită o ușoară filtrare și spălare;

-să fie cât mai puțin impurificat cu ioni străini.

La tratarea apelor reziduale cu un agent de precipitare, cind soluția devine suprasaturată în combinația respectivă, începe precipitarea :



După neutralizarea acidității apei reziduale (datorată an-cisilor minerali liberi prezenți în soluție) are loc un salt de pH, apoi apare un nou consum de agent de neutralizare, ceea ce implică formarea hidroxizilor respectivi. În continuare, din cauza excesului alcalin, are loc un nou salt de pH. Această creștere repetată a pH-ului se petrece cu puțin înaintea punctului de echivalență, deoarece majoritatea produșilor de precipitare nu sînt hidroxizi puri, ci săruri bazice ale ionului respectiv.

După precipitare, se observă, în general, modificări ale pH-ului spre valori mai scăzute. Aceste variații sînt cauzate cu atât mai mari, cu cît precipitatele sînt mai voluminoase și cu cît pH-ul de precipitare este mai aproape de neutralitate. Una din cauze este adsorbția agentului de neutralizare pe suprafața activă a produsului de precipitare. Acest lucru trebuie luat în considerare, din cauza posibilității de redizolvare a hidroxidului precipitat, în timp.

În cazul prezenței mai multor metale, condițiile de precipitare sînt favorizate datorită : formării de cristale mixte, în special în cazul metalelor divalente; adsorbției ionilor metalici, care precipită ca hidroxizi la pH mai ridicat, pe suprafețele active ale hidroxizilor precipitați la pH mai scăzut.

Apele reziduale trebuie considerate, din punct de vedere fizico-chimic, ca fiind soluții diluate, pentru care legea acțiunii maselor, ca și cea a produselor de solubilitate este încă valabilă.

Conform teoriei fizico-chimice a solubilității, aplicate soluțiilor concentrate, cu cît concentrația compușilor metalici dintr-o apă reziduală este mai mare, cu atît crește și concentrația anionilor, în cazul sărurilor disociabile. Pentru neutralizare, trebuie cantități echivalente de agent de neutralizare; hidroxizii metalici respectivi formați se vor găsi atunci în echilibru cu soluția cu concentrație corespunzătoare de sare neutră. Ionii acestei soluții acționează asupra ionilor precipitați, excitînd asupra acestora forțe de atracție.

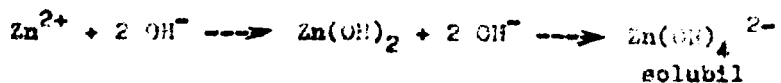
O soluție concentrată de sare neutră are o influență mai puternică, decît una diluată. La precipitarea hidroxizilor metalici din soluție, concentrația electrolitului în jurul precipitatului, conținînd sare neutră disociată, este mai mare în ioni de metal, decît în cazul precipitării dintr-o soluție mai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

În Fig. 3.1 și 3.2 s-au reprezentat solubilitățile $Cr(OH)_3$ și $Zn(OH)_2$ în funcție de pH. Pe ordonată apare logaritmul concentrației ionului metalic (în mg/l, respectiv mol/l), în echilibru cu forma hidratată, la valori diferite ale pH-ului soluției (pe abscisă), pentru diferite forme alotropice ale hidroxidului /34/.

Mulți hidroxizi sînt amfoteri, și se redisolvă în soluții alcaline tari.

Trebuie menționat, însă, că în sistemele reale de ape reziduale, solubilitatea nu poate fi prevăzută ca în sistemele cu apă pură, unde cea mai insolubilă substanță are o solubilitate finită.

Apa, ca și alți ioni sau liganzi izapurificatori, poate interacționa, ducînd la formarea unor complecși solubili :



În practică apar deviații de la curba teoretică de solubilitate, din cauză că speciile de metal solubile nu au timp să stabilească un echilibru cu speciile de precipitate. Un alt aspect

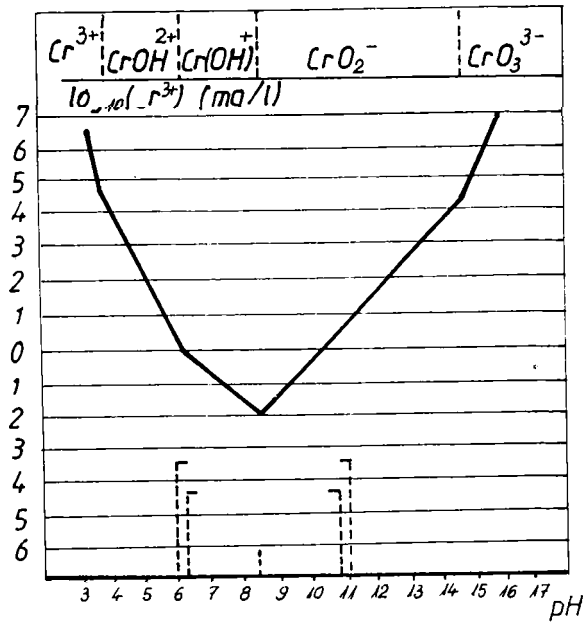


FIG.3.1. SOLUBILITATEA $Cr(OH)_3$ IN FUNCȚIE DE pH.

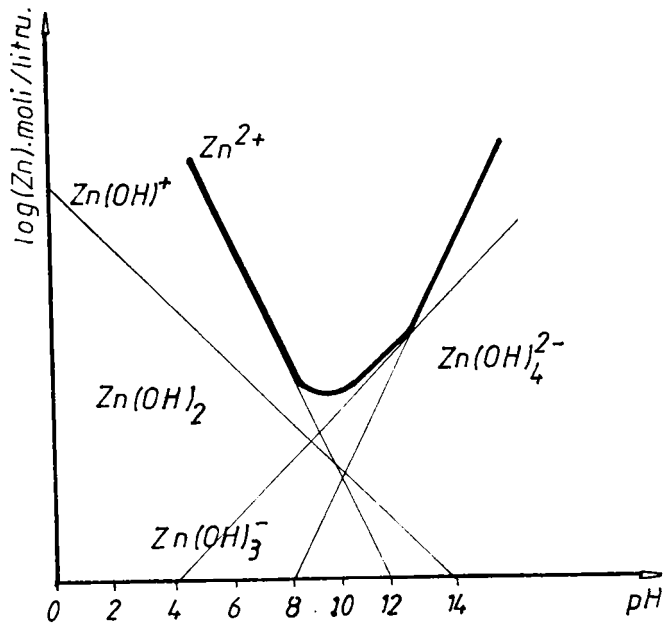


FIG.3.2. SOLUBILITATEA TEORETICA A ZINCULUI.

legat de deviația de la curbele teoretice de solubilitate este alegerea valorilor produsului de solubilitate folosite în trasa-rea diagramei, în funcție de vechimea precipitatului.

Un control insuficient al pH-ului, efectul temperaturii și amestecarea necorespunzătoare pot avea mare importanță în eficiența sistemului. Redisolvarea metalului, datorită minuirii necorespunzătoare a precipitatelor, duce la reintroducerea lor în apele reziduale tratate, împreună cu cantități de ioni adsorbite pe precipitat /34/, /36-38/.

Pentru precipitare poate fi folosit ca hidroxid, fie NaOH sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Adăusul de var nestins a fost cea mai folosită metodă pentru ajustarea pH-ului, deși se formează sulfat de calciu, care apare în prezența unor mari concentrații de sulfat. Precipita- tul de sulfat de calciu, alături de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mărește cantitatea to- tală de nămol ce trebuie evacuat. Ca urmare, au fost considerați ca reactivi posibili de neutralizare NaOH și Na_2CO_3 .

Apele reziduale provenite de la fabricarea pigmentilor pe bază de crom și zinc, pe care s-au efectuat încercările noastre, au avut caracteristicile prezentate în Tab.3.1.

Tab.3.1

nr. crt.	I n d i c a t o r u l U.R.	Valoarea	Metoda de ana- liză folosită	
1.	pH	-	5,2	pH-metru
2.	Crom hexavalent	mg/l	306	iodometric
3.	Crom total	"	445	Absorbție atom.
4.	Zinc	"	1,8	" "
5.	Sulfați	"	1600	STAS 6601-70
6.	Reziduu fix	"	5330	STAS 3638-53
7.	Suspensii	"	100,8	STAS 6937-64

Aceste ape reziduale, supuse în prealabil operațiunii de reducere a Cr^{6+} la Cr^{3+} , au fost trecute la operațiunea de neu- tralizare- precipitare.

Neutralizarea trebuie condusa astfel, încît ea se asigure precipitarea cît mai avansată a ionilor metalici, în cazul de față Zn^{2+} și Cr^{3+} , obținerea unui volum cît mai scăzut de precipitat și a unei viteze ridicate de sedimentare /35a/.

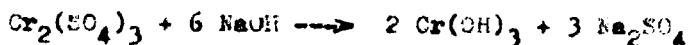
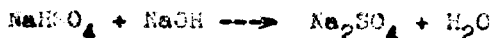
Aceste obiective se pot realiza printr-o conducere adecva-

tă a procesului de neutralizare și precipitare, stabilindu-se următoarele parametri :

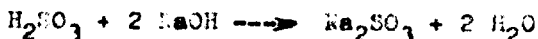
- pH-ul optim de precipitare
- modul și timpul necesar de agitare
- natura, modul de adăugare și concentrația reactivului de neutralizare
- influența adausului de coagulant

Ca reactivi de neutralizare au fost încercați : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , Na_2CO_3 , NaOH . Folosirea compuşilor de calciu, deși economică, este contraindicată în cazul prezenței în apă a sulfatilor, datorită pericolului de cristalizare a sulfatului de calciu în instalația de tratare.

În procesul de neutralizare cu NaOH au loc reacțiile :



de asemenea, excesul de sulfat acid și H_2SO_3 este neutralizat, conform reacțiilor :



Din reacțiile prezentate reiese că, consumul de bază este determinat de următorii parametri : concentrația ionului Cr^{3+} și Zn^{2+} , excesul de reactiv de reducere, conținutul de sulfati și de pH. Pentru estimarea consumului de bază, s-a considerat excesul de reactiv de reducere nul. În Fig.3.3 este prezentată dependența pH-ului de volumul de soluție de NaOH 0,1 N adăugat probei de apă reziduală.

Palierul A din Fig.3.3 corespunde trecerii sulfatilor acizi în sulfati neutri, palierul B hidrolizei Cr^{3+} iar palierul C trecerii $\text{Cr}(\text{OH})_3$ în tetrahidroxocromat (III) solubil.

Se constată o variație bruscă a pH-ului în funcție de doza de reactiv în intervalul de pH = 7 - 10,5. Această variație implică dificultăți în realizarea pH-ului optim de precipitare. Pentru evitarea depășirii pH-ului optim de precipitare și implicit redizolvarea hidroxizilor formați, se impune neutralizarea în două trepte, în prima cu reactiv concentrat (30-40%) până la un pH de 6,5, iar în a doua treaptă cu reactiv mai diluat (10%), până la pH de 7,5-9,5.

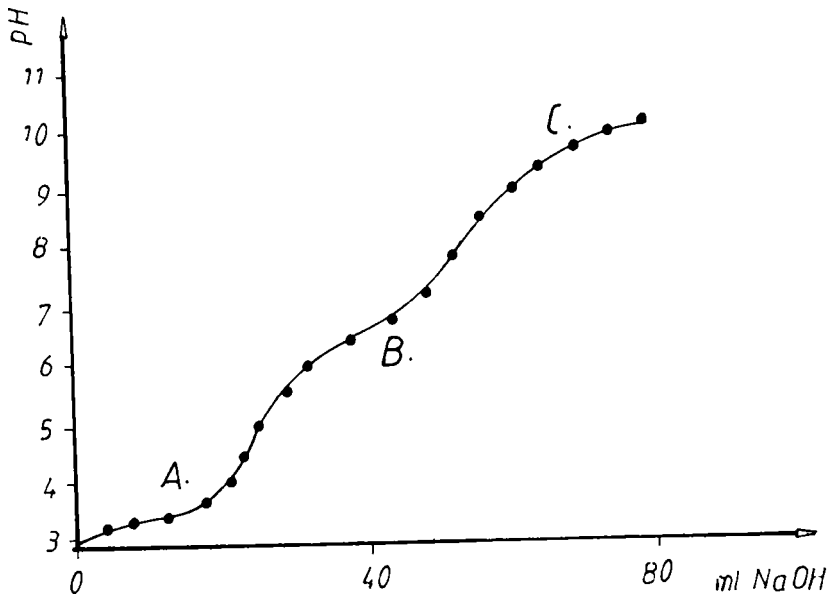


FIG: 3.3.

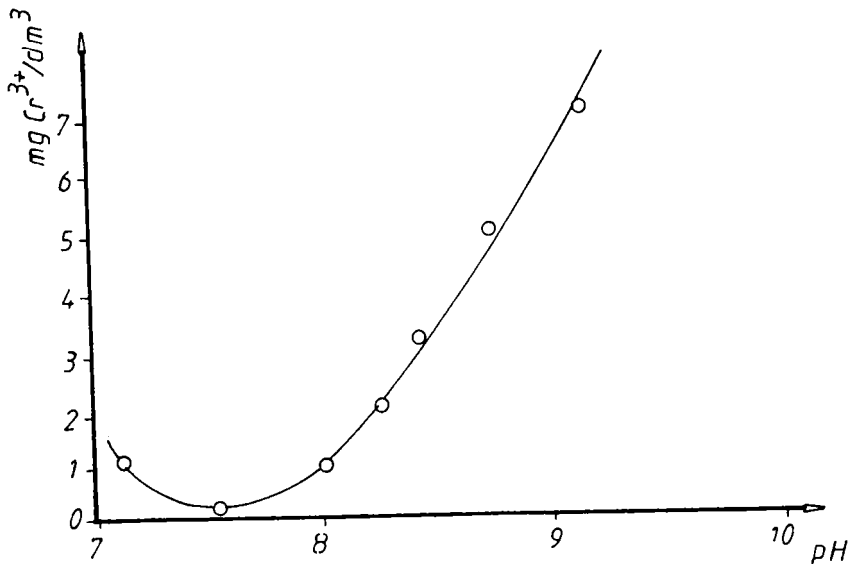


FIG: 3.5.

În Fig.3.4 sînt prezentate rezultatele precipitării cu NaOH 10% la diferite valori ale pH-ului.

Se observă că domeniul optim de pH pentru precipitarea Cr^{3+} se situează între 8,3-9,5, cînd se obțin valori ale Cr^{3+} rezidual sub 1 mg/l, în concordanță cu datele din literatură /34/. În acest interval de pH, valorile Zn^{2+} rezidual sînt cuprinse între 0,132-0,19 mg/l, deci se realizează și o bună îndepărtare a ionului de zinc.

Supernatantul nu a fost limpede în toate cazurile, prezentînd particule în suspensie, greu decantabile, sau o ușoară opalescență, datorată $Cr(OH)_3$ coloidal. Practic, precipitarea și sedimentarea au loc într-un interval de timp de 4-6 ore, cînd se obține un supernatant limpede și o concentrație de ioni reziduali foarte scăzută.

La precipitarea cu Na_2CO_3 s-au obținut rezultatele consemnate în Fig.3.5.

La neutralizarea cu Na_2CO_3 comportarea este cu totul diferită. Supernatantul, în toate cazurile, este tulbure, opalescent, particulele fine decantează cu viteză foarte mică. Ca urmare, în toate cazurile în care neutralizarea s-a făcut cu carbonat de sodiu s-a observat o dublă decantare : una de tip "piston" cu viteză relativ mare și una difuză cu viteză extrem de mică. Domeniul optim de precipitare se situează în intervalul de pH=7,3-8 (pH-optim 7,5), cînd valorile Cr^{3+} rezidual sînt sub 1 mg/l. În ceea ce privește concentrația Zn^{2+} rezidual, aceasta a fost pe tot domeniul de pH încercat (7,3-9,1) sub 0,2 mg/l.

La precipitarea cu $Ca(OH)_2$ sau cu CaO se obține o viteză de sedimentare mai mare decît în cazurile precedente și un supernatant relativ mai limpede, o eliminare mai bună a ionilor de Cr^{3+} și Zn^{2+} , la pH= 8-9 (Tab.3.2). Inconvenientul major al folosirii CaO sau $Ca(OH)_2$ este, așa cum s-a mai menționat, pericolul cristalizării $CaSO_4$ în instalație, avînd în vedere cantitatea mare de sulfat în aceste ape reziduale.

Este de menționat faptul că în toate cazurile de precipitare, pH-ul scade la sfîrșitul intervalului de agitare cu 0,1-0,4 unități, așa cum menționează, de altfel, și literatura de specialitate /34/.

Din observațiile experimentale, corelate cu datele din literatură /34/, a rezultat că viteza de sedimentare și volumul de

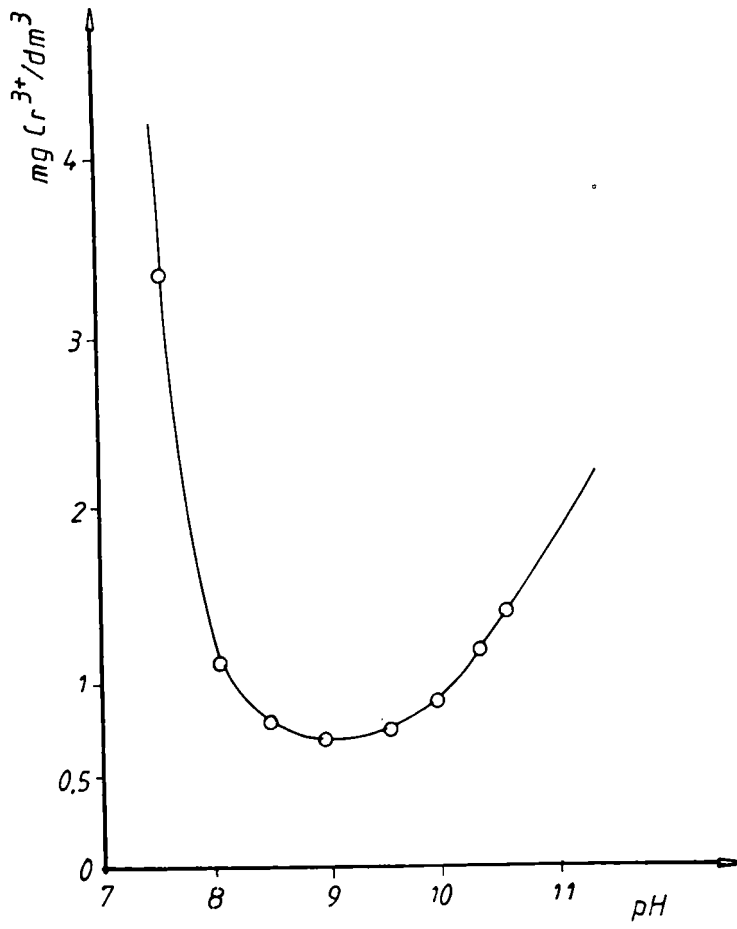


FIG: 3.4.

precipitat format depind de natura și concentrația reactivilor de neutralizare, dar mai ales, de modul de adăugare a lor, de pH și de asigurarea unui timp suficient de agitare.

Tab.3.2

Nr. crt. folosit	Reactiv	pH	Timp agit. min.	Volum de nămol după 30 min. cm ³ /l apă	Conc.ioni reziduali	
					Zn ²⁺ mg/dm ³	Cr ³⁺
1.	Ca(OH) ₂	8,0	20	290	0,056	0,80
2.	Ca(OH) ₂	9,1	20	230	0,078	0,95
3.	CaO	8,8	20	250	0,060	0,50

In acest sens, s-au urmărit în continuare acești parametri, obținându-se rezultatele consemnate în Tab.3.3.

Tab.3.3

Nr. crt. folosit	Reactiv	Mod de lucru	pH	Agit. rapidă min.	Agit. lentă min.	Vol.de nămol după 30min. cm ³ /l	Conc. rez.	
							Zn ²⁺ mg/dm ³	Cr ³⁺
1.	NaOH 10%	Adaus lent	8,8	20	-	350	0,13	6,5
2.	NaOH 10%	Adaus lent	8,6	20	5	250	0,16	0,9
3.	NaOH 10%	Adaus rapid	8,8	15	5	220	0,09	0,8
4.	NaOH 20% + NaOH 10%	Adaus rapid	8,6	20	10	220	0,03	0,5
5.	Sulfat feros + NaOH 10%	Adaus rapid	8,9	15	5	220	0,05	0,6

In cazul neutralizării cu hidroxid de sodiu soluție 10%, adăugat lent, se obțin rezultate nesatisfăcătoare în privința vitezei de sedimentare. De asemenea, supernatantul prezintă particule fine în suspensie, greu decantabile. Se impune, deci, adausul rapid, când sedimentarea este mai bună.

In privința influenței modului de agitare, asupra precipitării, se poate spune că acest parametru este foarte important. Astfel, în toate cazurile de agitare rapidă, urmată de agitare lentă, timpul de inducție s-au redus foarte mult, sedimentarea decurge mai bine și mai rapid, concentrația reziduală de Cr³⁺ și Zn²⁺ este mai scăzută.

Adausul de sulfat feros și apoi neutralizarea cu NaOH, agi-

tare rapidă, urmată de agitare lentă duce la eliminarea avansată a ionilor de Zn^{2+} și Cr^{3+} și la un volum de nămol mai mic.

În privința volumului de nămol, parametru important, nu se constată diferențe mari, în funcție de modul de lucru. Totuși, se observă că, în general, adăusul rapid de agent de neutralizare conduce la volume de nămol mai mici.

În continuare, s-a studiat eliminarea ionului de Zn^{2+} din ape reziduale cu conținut inițial mai mare de Zn^{2+} . În acest scop, s-au adăugat la ape reziduale cu diferite conținuturi de crom inițial, cantități de Zn^{2+} între 4,5-25 mg/l, aceste ape semisintetice fiind apoi supuse neutralizării și precipitării cu NaOH 20%. Rezultatele obținute sînt redată în Tab.3.4.

Tab.3.4

Nr. crt.	Conc. inițială		pH	Timp agit. min.	Volum nămol după 30 min. cm^3/l	Conc. reziduală	
	Cr^{3+} mg/l	Zn^{2+}				Zn^{2+} mg/dm^3	Cr^{3+}
1.	445	4,5	8,0	20	350	0,175	0,95
2.	445	4,5	8,5	20	280	0,162	0,80
3.	445	4,5	9,0	20	270	0,190	0,75
4.	385	20,0	8,6	20	280	0,153	0,78
5.	445	25,0	9,4	20	270	0,220	1,05
6.	1000	25,0	8,0	20	270	0,195	0,68
7.	1000	25,0	8,6	20	260	0,142	0,55
8.	1000	25,0	9,1	20	255	0,200	0,65

După cum se observă, apele reziduale cu conținut inițial mai mare de Zn^{2+} se comportă la fel cu apele mai diluate în Zn^{2+} studiate mai înainte. Astfel, în domeniul de pH = 8 - 9,4, concentrația reziduală de Zn^{2+} se situează între 0,142-0,22 mg/l, eliminarea fiind mai bună în cazul apelor mai concentrate în Cr^{3+} , cînd precipitatul de hidroxizi se depune mai rapid și mai complet, supernatantul fiind limpede.

Rezultă, deci, că precipitarea Zn^{2+} decurge mai bine atunci cînd este prezent și Cr^{3+} , în concentrații mai mari, flocculele mari de $Cr(OH)_3$ formate le antrenază în drumul lor și pe cele de $Zn(OH)_2$, fapt care duce la un supernatant limpede, cu conținut scăzut de ioni reziduali, la pH=8-9,5 (valoarea optimă a pH-ului

fiind de 8,5-8,6).

Si in acest caz,deci,respectiv condițiile optime de pH, adausul rapid de reactiv concentrat,un timp suficient de agitare rapidă,urmată de agitare lentă se va obține o viteză de sedimentare mare și concentrații scăzute de ioni dizolvați.

In ideea tratării separate a apelor reziduale numai cu conținut de ioni de zinc,rezultate la fabricarea pigmentilor pe bază de Zn^{2+} , s-au făcut încercări de eliminare a zincului, in aceste condiții,prin neutralizare și precipitare cu NaOH și Na_2CO_3 . Rezultatele obținute sînt consemnate in Tab.3.5.

Tab.3.5

Nr. crt.	Reactiv folosit	pH	Agitare rapidă min.	Agit. lentă min.	Conc.init. mg Zn^{2+} /l	Conc.resid. mg Zn^{2+} /l
1.	NaOH 20%	7,5	15	5	25,0	7,00
2.	NaOH 20%	8,7	15	5	25,0	1,60
3.	NaOH 20%	9,0	15	5	25,0	0,48
4.	NaOH 20%	9,5	15	5	25,0	0,25
5.	NaOH 20%	9,75	15	5	25,0	0,16
6.	NaOH 20%	11,0	15	5	25,0	0,68
7.	Na_2CO_3 20%	8,5	15	5	25,0	1,83
8.	Na_2CO_3 20%	9,1	15	5	25,0	0,75
9.	Na_2CO_3 20%	10,1	15	5	25,0	0,16
10.	Na_2CO_3 20%	11,0	15	5	25,0	0,95
11.	$Ca(OH)_2$	9,8	15	5	25,0	0,08

Se observă că pH-ul optim de precipitare este mai mare (9,75-9,8 pentru NaOH,respectiv $Ca(OH)_2$ și 10,1 pentru Na_2CO_3), decit in cazul apelor reziduale in care este prezent și cromul. Decantarea este difuză,cu timpi de inducție mari,vitezele de sedimentare sînt mici. Supernatantul rămîne in toate cazurile tulbure,după 30 de minute,cu suspensii fine care sedimentează cu viteze foarte mici,in timp.

Pentru a îmbunătăți procesul de sedimentare s-a încercat tratarea cu coagulant - sulfat feros. Rezultatele sînt centralizate in Tab.3.6. Ca reactiv de alcalinizare s-a folosit NaOH 30%.

După cum se observă,rezultate bune in privința eliminării Zn^{2+} se obțin in toate cazurile,dar la doze mai mari de sulfat

feros, conținutul de fier residual este relativ ridicat, ceea ce arată o supradozare. Ca doză optimă se poate considera aceea cuprinsă între 4,5-6,75 mg Fe^{2+} /l de apă reziduală, când concentrația Zn^{2+} residual este mică iar cea de fier residual nu depășește 0,05 mg/l.

Tab.3.6

Nr. crt.	Dosa de sulfat ferros mg Fe^{2+} /dm ³	pH	Conc. inițială mg Zn^{2+} /dm ³	Conc. ioni reziduali	
				Zinc mg/dm ³	Fier
1.	4,50	9,2	25,0	0,060	0,00
2.	6,75	9,2	25,0	0,030	0,05
3.	9,00	9,1	25,0	0,040	0,25
4.	13,50	8,9	25,0	0,046	0,45

Din încercările de laborator rezultă, deci, că precipitarea Zn^{2+} se realizează în condiții mult mai bune, atunci când este prezent și Cr^{3+} în soluție, în concentrații ridicate. Flocculele de $Cr(OH)_3$, în cantitate mare, le antrenează în drumul lor și pe cele de $Zn(OH)_2$, facilitând depunerea lor cu viteze mai mari și mai complet. De asemenea, pH-ul optim de precipitare scade mult, în aceste condiții.

Folosirea de coagulant îmbunătățește sensibil precipitarea și sedimentarea $Zn(OH)_2$, pH-ul optim scăzând de la 9,75 (în cazul precipitării cu NaOH fără adaus de coagulant) la valori în jur de 9,0 atunci când se folosește sulfatul ferros. Acesta este un factor important, având în vedere faptul că pH-ul limită la ieșirea din stația de epurare a platformei industriale este impus la valoarea de 9,5.

O altă modalitate de mărire a eficienței eliminării Zn^{2+} din soluție o reprezintă filtrarea peste tuf vulcanic. Astfel, o probă de apă reziduală cu concentrația inițială de 25 mg Zn^{2+} /l a fost precipitată cu NaOH, la pH=8,4. Concentrația reziduală a Zn^{2+} în proba precipitată și decantată a fost de 5 mg Zn^{2+} /l. Această probă, decantată, a fost tratată cu tuf vulcanic de lirșid, activat cu HCl 1 M /39/, cu granulația de 0,4-1,25 mm. Proba filtrată peste tuf nu a mai conținut în final ioni de zinc în soluție.

Cunoscut fiind faptul că Zn^{2+} , în concentrații reduse, poate

fi eliminat prin adsorbție pe cărbune activ /40/, s-a încercat și această metodă, pentru mărirea gradului de îndepărtare a Zn^{2+} din aceste ape reziduale.

La pH scăzut și la concentrații foarte mici de Zn^{2+} are loc o slabă adsorbție, iar la pH=2 nu s-a sesizat nici un efect. Creșterea pH-ului, însă, asigură o mai bună adsorbție.

S-a lucrat pe probe de apă cu conținut inițial de Zn^{2+} de 5 mg/l, obținute după precipitarea la pH=8,4 a unor probe de apă cu un conținut de 25 mg Zn^{2+} /l. Probele decantate au fost tratate cu diferite doze de carbune activ pulbere. Rezultatele practice au arătat că prin tratarea apelor cu conținut de zinc cu carbune activ în doză de 1 g/mg Zn^{2+} se obțin concentrații reziduale finale de Zn^{2+} de 0,24 mg/l.

Referitor la studiul efectuat se pot trage următoarele concluzii :

-epurarea apelor reziduale de la obținerea pigmentilor de crom și zinc necesită fazele de reducere a Cr^{6+} la Cr^{3+} , alcalinizarea apei în vederea precipitării hidroxizilor de crom și zinc, decantarea și filtrarea suspensiei;

-neutralizarea soluțiilor după reducerea Cr(VI) la Cr(III) este strins legată de precipitarea $Cr(OH)_3$. Neutralizarea se impune a fi condusă astfel, încât să se asigure elizarea cât mai avansată a Cr(III) și Zn(II), obținerea unui volum de precipitat scăzut și a unei viteze de sedimentare ridicată;

-din observațiile experimentale, corelate cu datele din literatura de specialitate, a rezultat că viteza de sedimentare și volumul precipitatului format depind de natura reactivilor de neutralizare, de modul lor de adăugare, de regimul de agitare și de pH;

-neutralizarea apelor reziduale cu conținut de Cr^{3+} și Zn^{2+} nu se poate realiza cu $Ca(OH)_2$ sau CaO fără a evita cristalizarea sulfatului de calciu;

-rezultatele cele mai bune în privința decantării $Cr(OH)_3$ și $Zn(OH)_2$ s-au obținut folosind NaOH la neutralizare;

-întrucât modul de adăugare a reactivului are o mare influență asupra vitezei de sedimentare a hidroxizilor formați, se recomandă adăugarea cât mai rapidă a NaOH de concentrație ridicată;

-regimul de agitare are și el o mare importanță asupra

precipitării și decantării hidroxizilor formați. Este necesară asigurarea unui timp suficient de agitare rapidă (15-20 de minute), urmată de agitare lentă timp de 5-10 minute, ceea ce contribuie la prevenirea formării de hidroxizi coloidali;

-folosirea de coagulant - sulfat feros - și NaOH ca alcalinizant a permis îmbunătățirea într-o oarecare măsură a vitezei de sedimentare, fără un efect notabil asupra volumului de nămol, dar concentrațiile reziduale de Cr^{3+} și Zn^{2+} au fost scăzute;

-din experimentările de laborator și din datele din literatură de specialitate rezultă că precipitarea Zn^{2+} singur, în absența Cr^{3+} , decurge la pH-uri mai ridicate, iar decantarea are loc cu viteze foarte mici în timp îndelungat, supernatantul rămânând tulbure, după 30 de minute de sedimentare în laborator;

-din observațiile experimentale a rezultat că precipitarea Zn^{2+} se realizează în condiții mult mai bune, atunci când este prezent și Cr^{3+} , în concentrație ridicată. Flocculele de $Cr(OH)_3$ le antrenează în drumul lor și pe cele de $Zn(OH)_2$, facilitând depunerea lor cu viteze mai mari. De asemenea, pH-ul optim de precipitare al Zn^{2+} scade mult în aceste condiții, situându-se în același interval de 7,5-9,5, ca și pentru Cr^{3+} ;

-precipitarea Zn^{2+} se îmbunătățește sensibil prin adăug de coagulant (sulfat feros), când scade și concentrația reziduală de ioni de zinc în apa tratată;

-rezultate bune în privința eliminării Zn^{2+} se obțin și prin alte procedee combinate, cum ar fi precipitare-decantare-adsorbție pe cărbune activ (dozele sînt însă relativ mari) sau precipitare-decantare-filtrare pe tuf vulcanic activat.

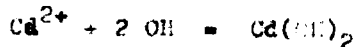
În final, se poate spune că cea mai eficientă metodă de tratare pentru precipitarea metalelor grele este alcalinizarea cu hidroxizi, când NaOH sau CaO este adăugat pentru a produce un pH alcalin, după care urmează precipitarea, decantarea și eventual filtrarea peste nisip sau filtru presă. Această metodă de tratare este eficientă, dar prezintă probleme în privința rezultatelor slabe ale filtrării, datorită precipitatelor gelatinoase de hidroxizi, a volumelor mari de nămol (inclusiv și $CaSO_4$ dacă apa este bogată în sulfatați și s-a folosit CaO pentru precipitare), iar în cazul unor metale (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , etc.) problema este pH-ul optim de precipitare ridicat - de 10 sau mai mult /34/.

Apele reziduale din industria acoperirilor galvanice au, în general, o compoziție foarte variată. Producții antrenate cu apa de spălare sau cei din băile epuizate conferă apei un caracter nociv pronunțat. Unii dintre acești compuși (Cr^- , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , etc.), chiar în concentrații scăzute, cu acțiuni foarte toxică. Datorită acestui fapt, tratarea apelor reziduale galvanice constituie o problemă a cărei rezolvare impune eforturi deosebite, în vederea eliminării avansate a poluanților (în special ioni metalici) pentru a se atinge limitele maxime admise la deversarea apelor epurate.

Alegerea metodelor de epurare a apelor reziduale de la acoperirile galvanice, cu conținut de ioni de Cd^{2+} , este funcție de mai mulți factori : de caracteristicile apei reziduale, de condițiile locale existente, de volumul în care apar aceste ape.

Precipitarea, ca metodă de epurare a apelor galvanice cu conținut de ioni de Cd^{2+} , se prețuiește mai ales în cazul apelor cu conținut relativ ridicat în ioni metalici, așa cum provin din oale epuizate și al caror volum este, în general, mic.

Ca agenți de precipitare a ionilor metalici din apele reziduale galvanice se utilizează : soluție de NaOH , de Na_2CO_3 , de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de Na_2S , etc. Când se utilizează soluția de NaOH , $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de obicei ionii metalici precipită sub formă de hidroxizi :



Hidroxidul de cadmiu precipita cel mai eficient în domeniul de $\text{pH} = 9,5 - 12,5$ /34/. Este puțin solubil și foarte stabil, astfel contaminarea ulterioară a apei nu mai constituie o problemă. Hidroxidul de cadmiu proaspăt precipitat la $\text{pH} = 8$ este însoțit de un conținut de Cd^{2+} în soluție de 1 mg/l , dar la pH egal cu 10 acest conținut de ioni reziduali scade la 0,1 mg/l .

În cazul utilizării soluției de Na_2CO_3 , drept agent de precipitare, ionii de Cd^{2+} pot precipita sub forma de carbonați bazici de forma $n\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{CdCO}_3$, a căror compoziție este determinată de concentrația soluțiilor ce reacționează și de temperatura la care se lucrează.

Precipitarea Cd^{2+} ca hidroxid poate fi nesatisfăcătoare (economic) din cauza pH -urilor înalte, cerute pentru un tratament eficient. Se propune, în acest sens, o primă fază de neutralizare

la pH=5 cu var și a doua fază la pH=6,5 cu adaus de sulfură de sodiu /34/.

Pentru precipitarea ionilor de Cd^{2+} din apele reziduale galvanice s-au încercat soluțiile de NaOH 10%, Na_2CO_3 10% și $Ca(OH)_2$. Pentru fiecare agent de precipitare s-a urmărit gradul de îndepărtare a Cd^{2+} în funcție de pH, pe probe de apă de concentrații diferite în Cd^{2+} .

În cazul folosirii ca agent de precipitare a $Ca(OH)_2$, s-a obținut un precipitat alb, cristalin, sub formă de fulgi mari, care s-a decantat foarte ușor. Încercările s-au realizat pe trei probe de apă, cu concentrații inițiale diferite în ioni de Cd^{2+} : 72 mg/l, 275 mg/l, 390 mg/l. Rezultatele experimentale sînt redate în Fig.3.6, în care s-au reprezentat gradele de îndepărtare a Cd^{2+} în funcție de pH.

Se observă că la un pH $\geq 9,5$ practic tot Cd^{2+} este precipitat sub formă de $Cd(OH)_2$. De asemenea, se constată că, cu cît creștea concentrația ionilor de Cd^{2+} din apă, cu atît scade și gradul de îndepărtare a lui prin precipitare, fiind necesar un pH mai ridicat.

Aceleași constatări s-au făcut și în cazul precipitării a două probe de apă, de concentrații 100mg Cd^{2+} /l și respectiv 390 mg/l, cu NaOH 10%. Caracteristicile precipitatului au fost și ele similare cu cele obținute prin precipitarea cu $Ca(OH)_2$. Rezultatele sînt redate în Fig.3.7.

În cazul utilizării soluției de Na_2CO_3 10%, ca agent de precipitare, s-a obținut un precipitat diferit de cel obținut în primele două cazuri, atît ca aspect, cît și ca mod de comportare la sedimentare. Este un precipitat alb, cristalin, foarte fin, care sedimentează foarte greu, rămînînd într-o suspensie foarte fină. În acest caz, precipită un carbonat bazic de cadmiu, de formă $CdCO_3$, n $Cd(OH)_2$. Precipitarea s-a realizat pe trei probe de apă cu concentrații în Cd^{2+} de : 100 mg/, 275 mg/l, 390 mg/l, rezultatele fiind consemnate în Fig.3.8.

Din aceste date se desprinde faptul că pH-ul optim de precipitare este și în acest caz de 9,5. De asemenea a rezultat o creștere a gradului de îndepărtare a Cd^{2+} cu creșterea concentrației inițiale de Cd^{2+} , datorită formării acestui carbonat bazic.

Analizînd aspectul precipitatelor obținute, precum și vi-

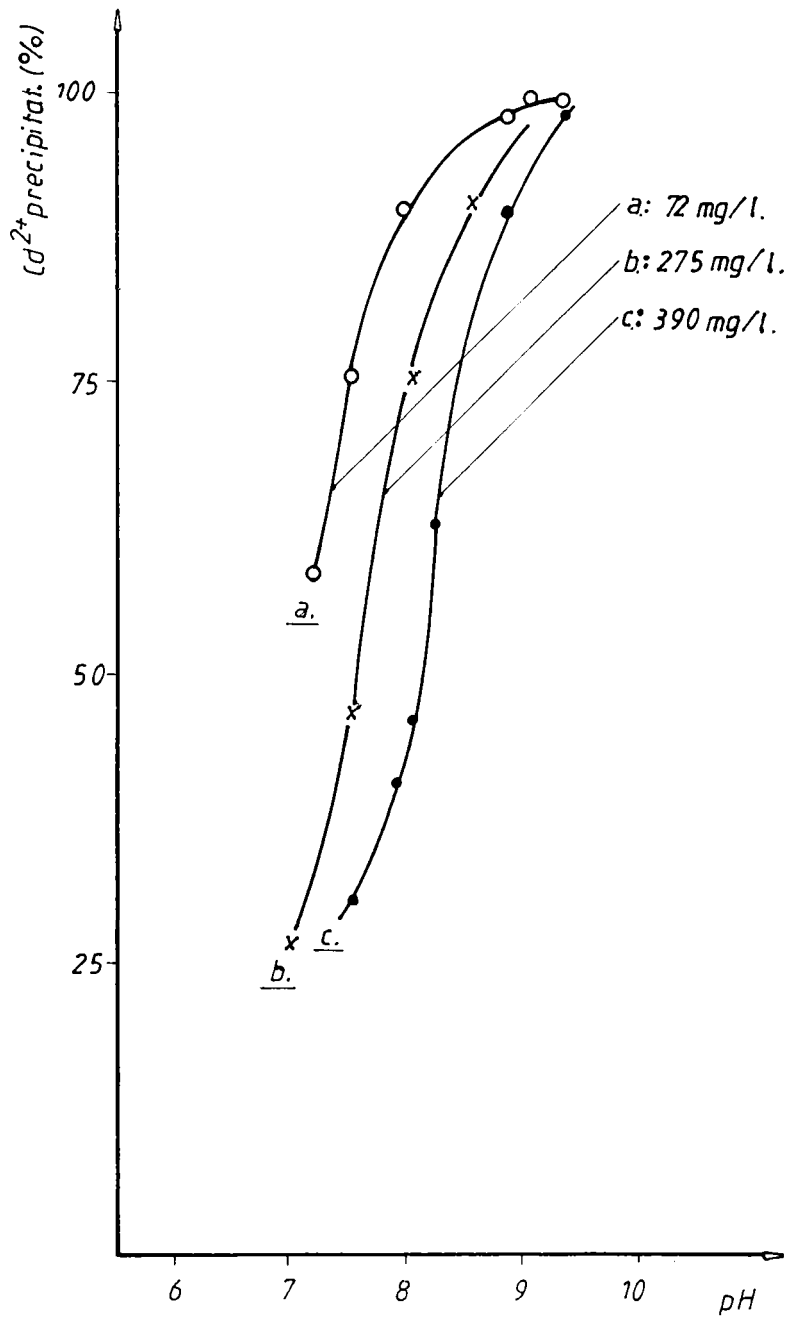
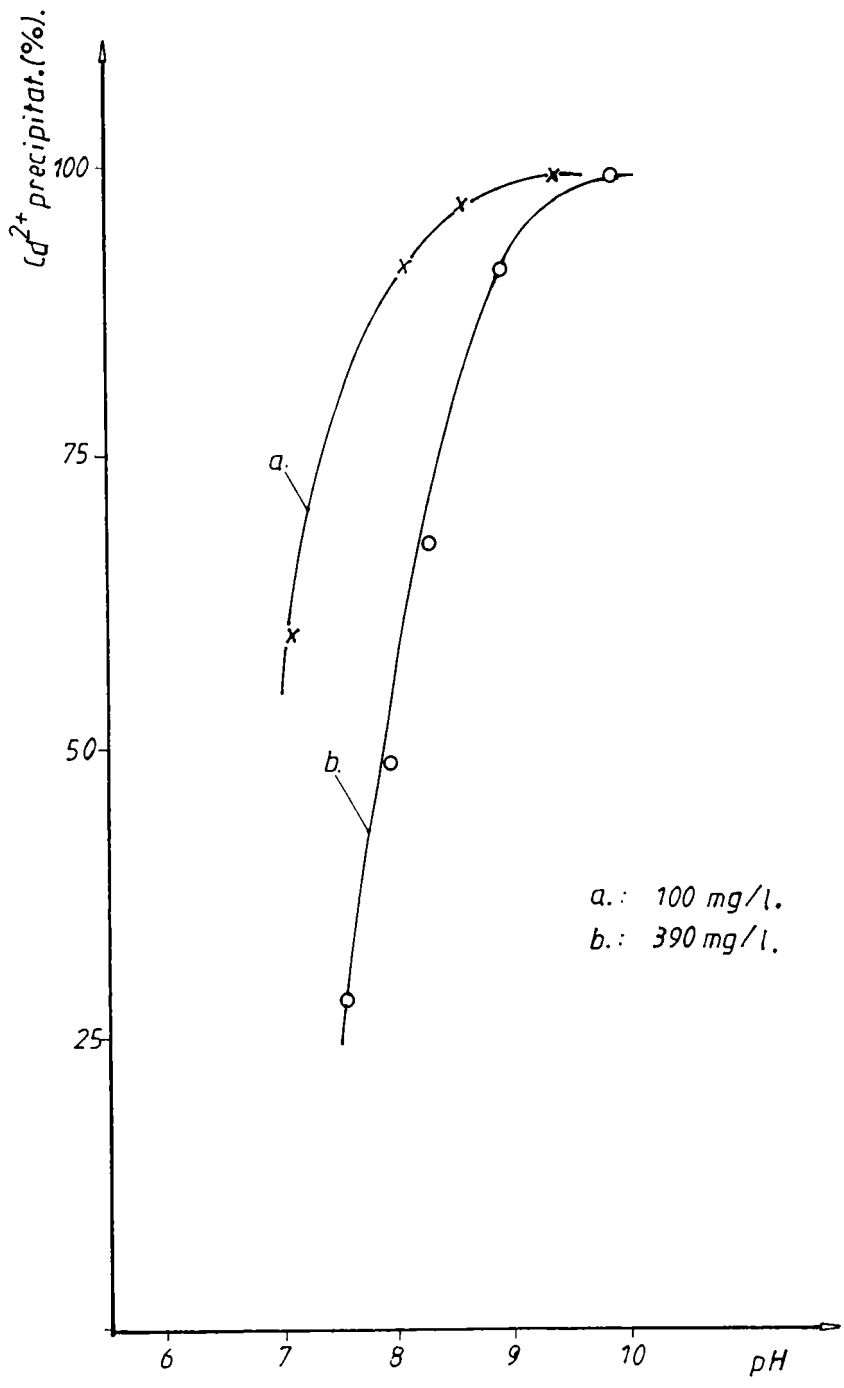


FIG: 3.6.



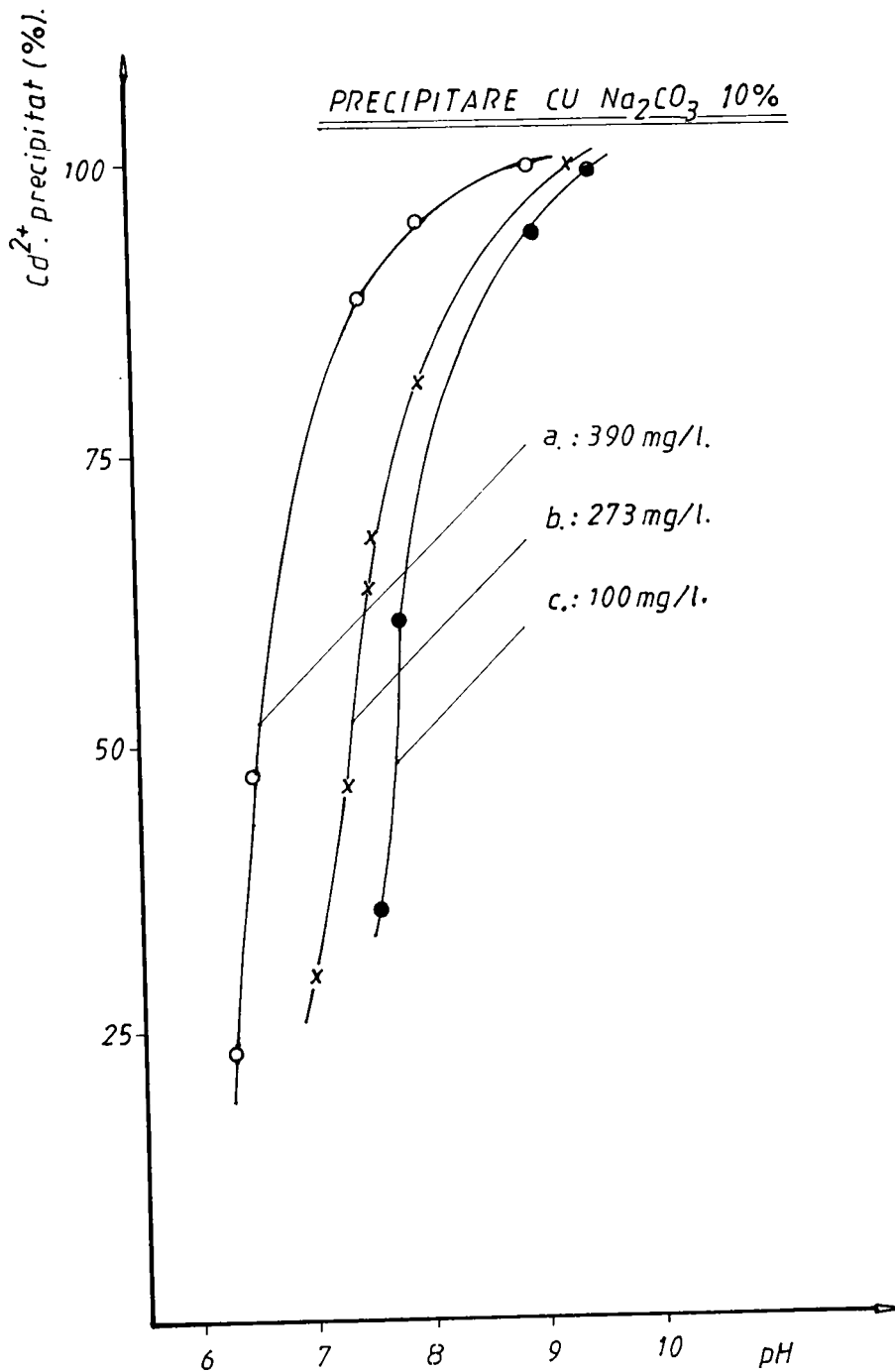


FIG. 3.B.

teza de sedimentare a acestora, se poate spune că cel mai corespunzător precipitat, din punct de vedere al acestor caracteristici este cel obținut în cazul utilizării soluției de NaOH 10% sau a laptelui de var, ca agenți de precipitare.

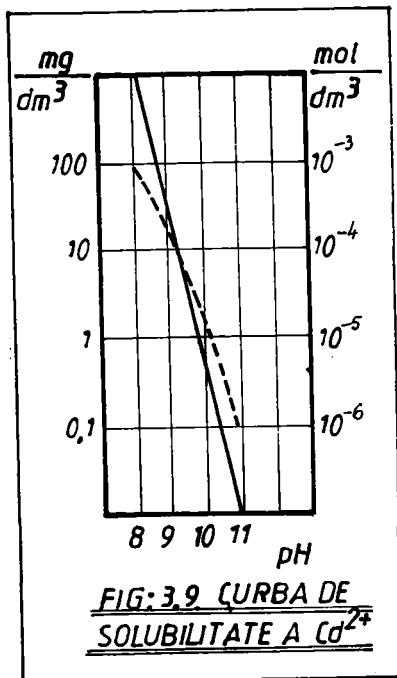


FIG: 3.9 CURBA DE SOLUBILITATE A Cd²⁺

Cantitatea de ioni metalici rămasă în apă după precipitare corespunde produsului de solubilitate al hidroxidului respectiv, la pH-ul de precipitare (pentru Ca(OH)₂, la pH=9,7 - $1,2 \cdot 10^{-14}$, /41/). Dacă se compară valorile determinate experimental cu cele calculate pentru concentrația finală în ioni metalici a apei epurate, rezultate după operația de precipitare efectuată la diferite pH-uri se constată că acestea sînt foarte apropiate, cum se vede în fig.3.9.

S-a urmărit de asemenea și influența reciprocă a diferiților ioni metalici la precipitare. În acest scop, s-au făcut încercări de precipitare a ionilor metalici din soluții conținînd doi sau trei ioni. În

urma experimentelor făcute, s-au putut trage următoarele concluzii :

-la precipitarea dintr-o soluție a două metale, solubilitatea fiecăruia este cu atât mai mică, cu cît concentrația celui-lalt este mai mare;

-la precipitarea a două metale, solubilitatea fiecăruia este mai mică decît la precipitarea separată a acestora, la același pH;

-acțiunea de coprecipitare a metalelor trivalente este mai mare decît a celor divalente. Astfel, de exemplu, în prezența unei cantități cel puțin egale de Cr³⁺, la un pH = 8,5 , Cd²⁺ precipită pînă sub 1 mg/l. Este indicată precipitarea cu hi-

droxid de fier sau de aluminiu la $\text{pH}=8,5$, care este eficientă în eliminarea cadmiului.

În cazul coprecipitării, influențarea reciprocă asupra scăderii concentrației de ioni în soluție se poateatora și fenomenului de adsorbție, în funcție de activitatea superficială pentru ionii divalenți și pentru cei trivalenți. Fenomenul de adsorbție este cauza principală care face ca experiențele efectuate pe amestecuri de metale să se reproducă cu dificultate, întrucât formarea unei suprafețe mai mult sau mai puțin active a hidroxizilor depinde de o serie de factori. La coprecipitarea a două sau mai multe metale se obțin rezultate mai bune, decât la precipitarea separată a metalelor, la același pH , rezultate confirmate și în lucrările expuse mai înainte.

S-a constatat, de asemenea, că durezza apei influențează pH -ul de precipitare a ionilor metalici. Această influență este însă mult mai mică în cazul ionilor de Cd^{2+} , decât în cazul altor ioni, citați în literatura de specialitate /34/. Încercările de precipitare cu soluție de NaOH , efectuate pe o soluție sintetică cu conținut în ioni de Cd^{2+} în apă distilată și o soluție sintetică, de aceeași concentrație în Cd^{2+} , dar în apă dură (18°d) au dus la rezultatele consemnate în Tab.3.7.

Tab.3.7

Nr. crt.	pH	Concentrația resid. de Cd^{2+} , ng/l	
		în apă distilată	în apă dură
1.	6,5	19,0	19,2
2.	7,0	18,5	18,4
3.	8,0	15,0	15,2
4.	8,5	3,5	4,8
5.	9,0	0,7	0,9
6.	10,0	0,3	0,6

În concluzie, precipitarea ionilor de Cd^{2+} , din ape reziduale galvanice relativ concentrate, cu soluție de NaOH sau lapte de var, la un $\text{pH} \geq 9,5$ duce la îndepărtarea avansată a ionilor de Cd^{2+} din apă, obținându-se un precipitat cu comportare bună la sedimentare.

CAP.4 PROCESE DE OXIDO-REDUCERE DE SCHIMBĂTORI DE IONI

Oxidarea și reducerea sînt procese în care transformarea substanțelor reactante are loc ca urmare a schimbului de electroni. Materialele care se transformă cedînd electroni se oxidează, iar cele care acceptă electroni se reduc. Întrucît nu poate exista o reacție de oxidare fără o reacție cuplată de reducere și invers, procesul în ansamblul său este numit proces de oxido-reducere. Această interpretare a reacțiilor de oxido-reducere este aplicabilă, mai ales, compușilor anorganici, în cazul celor organici fiind greu de apreciat starea de oxidare a unei molecule.

Pentru scopuri practice, în domeniul epurării apelor reziduale se poate accepta interpretarea reacției de oxidare, ea fiind aceea în care are loc adiție de oxigen sau îndepărtare de hidrogen /42/.

Procedeul se aplică în cazul în care prin oxidare sau reducere substanțele poluante din apele reziduale pot fi transformate în alți compuși mai puțin toxici sau chiar fără toxicitate.

Metodele de purificare a apelor reziduale care se bazează pe aceste procese pot fi clasificate astfel :

- processe de oxido-reducere chimică
- processe de oxido-reducere electrochimică
- processe de oxido-reducere biochimică

La procesele de oxido-reducere chimică trebuie introdus din exterior un agent de oxidare, respectiv reducere; la procesele electrochimice are loc oxidarea unui component pe seama altuia (de obicei ioni H^+), care se reduce.

Procesele de oxido-reducere se pot realiza și cu ajutorul schimbătorilor de electroni și a celor redox.

Dacă contra-ionul unei rășini schimbătoare de ioni posedă capacitate de oxidare sau de reducere, ea se comportă ca un schimbător de electroni. După oxidarea sau reducerea substratului, schimbătorii de electroni pot fi regenerați cu un agent, oxidant sau reducător, corespunzător /43/.

Reacția de oxido-reducere poate fi reversibilă, de exemplu, în cazul rășinilor conținînd cuplul Fe^{2+}/Fe^{3+} sau Ce^{3+}/Ce^{4+} , care sînt schimbătoare de cationi, sau cuplul Cu^+/Cu^{2+} (Duolite C-10),

sub formă de complecși pe un schelet de schimbător de anioni.

Cuplul oxido-reducător din rășinile redox este introdus în rășină ca și contraionii sau prin adsorbție sau formare de complecși. Schimbul ionic sau desorbția poate duce la o pierdere treptată a capacității redox /43-44/.

Schimbătorii de ioni redox și schimbătorii de electroni se comportă similar cu cuplurile oxido-reducătoare din soluție. Singura diferență notabilă este aceea că, schimbătorii de ioni redox și schimbătorii de electroni, fiind sub formă solidă, se pot separa ușor din soluția, în care a avut loc reacția.

Apele reziduale cu compoziții ale cromului rezultă, atât în industria chimică, cât și în industria galvanotehnică și la prelucrarea pielii. Indiferent de starea de oxidare a cromului se impune purificarea acestor ape, pe de o parte datorită acțiunii nocive a acestor compoziții, iar pe de altă parte în vederea recuperării cromului.

Metodele de epurare aplicate în prezent se bazează, de cele mai multe ori, fie pe precipitarea directă a cromului, fie pe o reducere urmată de precipitare /34/, /45/. În ambele cazuri năso-lul obținut este impur, ceea ce creează numeroase greutăți la prelucrarea ulterioară. Indepărtarea Cr(VI) din ape reziduale se poate realiza și prin schimb ionic, reducere electrochimică sau alte metode mai pretentioase, care însă urmăresc și recuperarea cromului. Pentru ape reziduale numai cu Cr(III) separarea se poate realiza prin precipitare sau schimb ionic /34/. Folosirea schimbătorilor de ioni puternic bazici prezintă dezavantajul că agentul de regenerare este scump și de asemenea ionitul nu suportă acțiunea oxidantă a cromului hexavalent /46/.

Având în vedere aceste aspecte, în cercetările noastre s-a studiat posibilitatea folosirii unor ioni cationici - de tipul cărbunelui sau rusegușului de lemn sulfonat - respectiv a unor ioni anorganici, rezistenți la acțiunea oxidantă a bicromatului. Folosirea rășinilor cationice presupune o prealabilă reducere a bicromatilor sau cromatilor, astfel că s-a ales în acest scop fierul bivalent, fixat în prealabil pe coloana de ionit /47/.

Pentru sulfonare s-a utilizat cărbune, provenit de la exploatarea Cosla (Caraș-Severin). Acesta s-a sulfonat conform metodei descrise în /48/. Rusegușul de brad s-a sulfonat în condi-

ții similare, dar cu acid sulfuric monohidrat în loc de oleum.

Cercetările s-au efectuat prin metoda dinamică, folosind o coloană cu ionit. Aplicând premizele stabilite în prealabil, schimbătorul de ioni, aflat în forma acidă, a fost tratat cu o soluție de sulfat ferros, până la atingerea capacității de străpun-gere. Cantitatea de fier reținută a fost de 12 mg/dm³ ionit, ceea ce teoretic ar permite reducerea a 3,74 mg crom hexavalent per cm³ cărbune sulfonat. Trecând peste ionit, după îndepăr-tarea prin spălarea fierului adsorbit fizic, o soluție de bicromat (pH=6,5) s-a constatat că rezultatele obținute depășesc con-siderabil valoarea teoretică a capacității de reducere (Tab.4.1).

Tab.4.1

Nr. pro-bei	Tipul ionitului	pH		Debit cm ³ /h	Fe ²⁺ mg/cm ³	Crom redus		Obs.
		iniț.	final			teor.	practic	
mg Cr/Acm ³ C. ...								
1.	Cărb.sulf.	5,6	4,9	200	12,0	3,72	4,47	+1,02
2.	Cărb.sulf.	5,6	5,0	200	10,8	3,02	4,13	+1,11
3.	Cărb.sulf.	5,5	5,0	190	10,9	3,06	4,10	+1,04
4.	Cărb.sulf.	5,7	3,2	60	-	-	1,66	-
5.	Cărb.sulf.	5,7	3,1	75	-	-	1,57	-
6.	Cărb.sulf.	5,7	3,7	100	-	-	0,93	-
7.	Cărb.sulf.	5,7	3,8	120	-	-	0,66	-

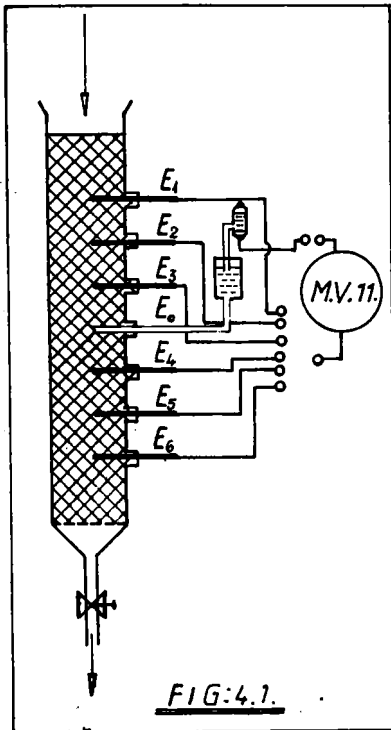
1.	Rumeg.sulf.	5,6	3,2	60	-	-	1,47	-
2.	Rumeg.sulf.	5,6	3,9	75	-	-	1,06	-
3.	Rumeg.sulf.	5,6	3,9	120	-	-	0,67	-

Bazați pe rezultatele experimentale de mai sus, în conti-nuare, s-a trecut direct soluția de bicromat peste carbunele sul-fonat. Datele obținute și redacte în Tab.4.1 dovedesc și în acees-te condiții, cărbunele sulfonat prezintă o capacitate de redu-cere bună. Important este faptul că și după un număr mai mare de cicluri reținerre/eluare capacitatea de reducere se păstrează.

În ceea ce privește ionitul pe bază de rumeguș sulfonat, și acesta prezintă o bună capacitate de reducere-reținerre, dar care scade în timp. În ambele cazuri, drept agent de eluare s-a folosit o soluție de acid sulfuric 10%.

Pentru a putea pune în evidență procesele de reducere și reținere, care au loc în diferite zone ale ionitului, s-a pornit de la o metodă descrisă în literatură /49/, conform căreia activitatea de schimb poate fi urmărită prin variația polarității, măsurată în milivolți. În acest scop, coloana de cărbune sulfonat a fost prevăzută cu electrozi de grafit, plasați la distanțe egale. Rezultatele experimentale, obținute în aceste condiții, au fost greu interpretabile, în cazul de față având loc nu numai un simplu proces de schimb ionic, ci fenomene complexe de reducere, completate cu reacții de schimb ionic.

Din motivele arătate, a fost necesară modificarea instalației în sensul introducerii unui electrod de referință - electrod de calomel (Fig.4.1). Pentru determinările experimentale s-a folosit un potențiomtru MV 11, citirile efectuându-se din



15 și 15 minute, până la atingerea capacității de strapungere. Rezultatele obținute sînt redată în Fig.4.2

Urmărind alura curbei pentru perechea de electrozi E_0-E_1 , se constată că potențialul, datorită reacțiilor de reducere și reținere, atinge o valoare maximă, apoi scade pînă la o valoare constantă, corespunzătoare sfîrșitului reacției în acest strat.

Curbele pentru celelalte perechi de electrozi prezintă o formă asemănătoare, cu valorile maxime evidente deplasate, datorită faptului că soluția de bicromat ajunge la stratul respectiv numai după epuizarea parțială a stratului de deasupra. Forma curbelor se încadrează în relația care redă potențialul, datorită procesului de reducere a cromului hexavalent :

$$E = E_0 + \frac{RT}{p} \ln \frac{O_2^{1/4}}{e_{OH^-}}$$

$$II \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{CrO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Cr^{3+}} \cdot a_{H_2O}^4}$$

Atingerea unei valori constante la ultima pereche $E_0 - E_6$, marchează apariția în filtrat a ionilor de bicromat.

Folosirea acestei metode de urmărire a potențialului permite observarea continuă în diferitele straturi de ionit a proceselor de reducere și reținere, ceea ce oferă largi posibilități pentru automatizarea procesului.

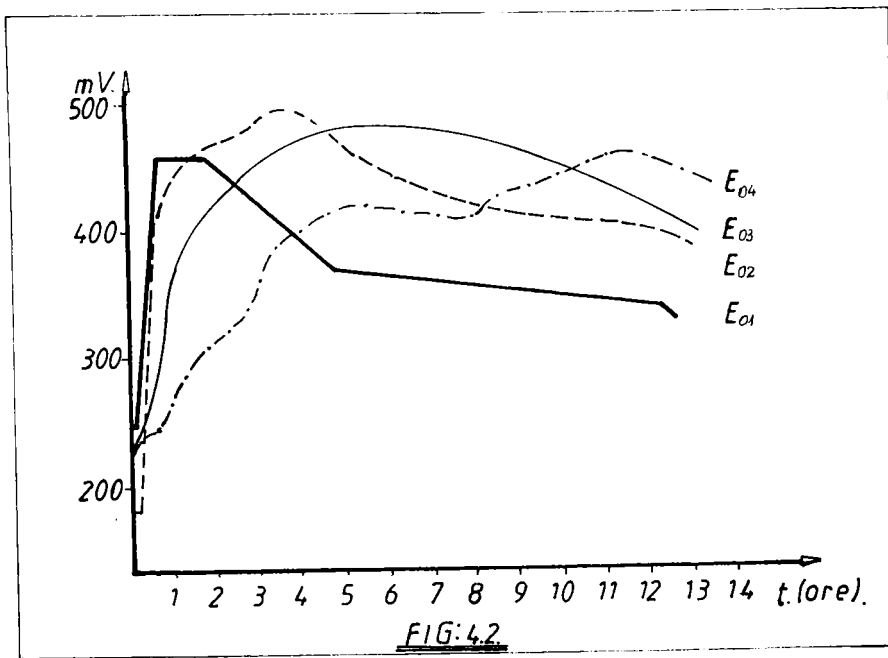
S-au întreprins, de asemenea, încercări pentru obținerea unui anionit anorganic, rezistent la acțiunea oxidantă. În acest sens, s-au preparat anioniți pe bază de $Fe_2O_3 - SiO_2$ și $Fe_2O_3 - ZnO$, precum și $Fe_2O_3 - ZnO - SiO_2$. Prepararea anionitului $Fe_2O_3 - SiO_2$ a constat în amestecarea soluției de silicat de sodiu și clorură ferică în acid sulfuric 0,1 n și neutralizarea treptată cu NaOH 10%, pînă la atingerea unui pH=6. Precipitatul flocozos se separă prin filtrare, se usucă la 80°C, apoi se sfarmă și se sortează. În mod similar s-au preparat și celelalte tipuri de anionit. Rezultatele experimentale obținute la trecerea unei soluții de cromat (pH=7-8) peste acești anioniți sînt redată în Tab.4.2.

Tab.4.2

Tipul anionitului	Capacitatea de schimb mg Cr/ cm ³ ionit	Observații
$Fe_2O_3 - SiO_2$	0,54 - 0,58	Nu opune rezistență sensibilă la filtrare
$Fe_2O_3 - ZnO$	1,54 - 1,60	Filtrarea îngreunată
$Fe_2O_3 - ZnO - SiO_2$	0,35 - 0,45	Nu opune rezistență sensibilă la filtrare

Concluzii :

S-a preparat un cărbune sulfonat, care, datorită capacității sale de reducere și schimb ionic poate fi utilizat în condiții bune la epurarea unor ape reziduale cu concentrații reduse în cromati, așa cum rezultă la spălarea păsșelor cromate și la fabricarea bicromatilor alcalini. Capacitatea de reducere pe



ciclu poate fi mărită prin tratare prealabilă cu sulfat feros, cînd ionul ferios rezultă prin procesul redox, este eluat progresiv, putînd fi folosit ca reactiv de coagulare - fără a avea nevoie de un agent de oxidare;

-s-a elaborat și s-a pus la punct o metodă experimentală potențiometrică de control a procesului redox și de schimb ionic, care prin intermediul unui electrod de referință permite urmărirea continuă a fenomenelor pe coloana cu ionit;

-s-au preparat anioniți anorganici rezistenți la oxidare, care permit purificarea apelor reziduale cu conținut redus de cromazi, compusul amintit fiind recuperat chiar sub această formă.

CAP. 5 PROCESSE DE SEPARARE CU MEMBRANE

Procedeele cu membrane, precum și cercetările asupra diferitelor sisteme de membrane sintetice și biologice au luat o amploare deosebită. Astfel, separările cu membrane joacă un rol în continuă creștere în tratarea și epurarea apelor. Electrodializa (ED) și osmoza inversă (OI) sînt utilizate în prezent, pe scară largă, pentru desalinizarea apei și epurarea unor ape reziduale specifice. Ultrafiltrarea (U) este folosită într-o serie de procese de tratare a apei și a reziduurilor.

Fenomenele de membrană și procesele de separare potențiale pe baza acestora nu sînt noi : studiul lor a constituit un domeniu important al chimiei fizice teoretice, de aproximativ un secol. Primele aplicații s-au limitat la utilizarea membranelor pentru cercetări și purificări pe scară mică, de laborator.

Aplicarea acestor procese în tehnologia industrială, de asemenea, nu este nouă, aceasta făcîndu-se, cu intermitență, de aprox. 50 de ani. Este de remarcat că în ultimul timp, procesele de separare și purificare prin membrane au căpătat o utilizare din ce în ce mai mare și în domenii noi, de mare importanță, cum sînt tratarea și epurarea apelor, medicină, chimia analitică, etc./50-51/.

Interesul manifestat pentru membranologie nu este, deci, legat numai de considerente de ordin teoretic, ci este ancorat în implicațiile practice ale acestora. Multe domenii ale tehnicii nu ar fi putut să ajungă la dezvoltarea actuală, fără progresele realizate în cunoașterea proceselor de membrană /52/. Domenii ale științei și tehnicii, ca : biologia, chimia, industria electrochimică și farmaceutică s-au dezvoltat și au deschis căi noi datorită, în mare măsură, utilizării membranelor.

Pînă nu de mult, utilizarea limitată a proceselor de membrană se datora membranelor imperfecte, ineficiente, precum și echipamentului necorespunzător. Progresele din chimia polimerilor ultimilor 20-30 de ani, alături de preocupările intense pentru proiectarea de echipamente, care să poată realiza eficient proprietățile de separare ale membranelor, pe scară largă și economic, au schimbat situația existentă în acest domeniu. Astăzi, cercetarea în domeniul proceselor de membrană este foarte intensă, sub toate aspectele (teoretic, experimental, industrial), realizîndu-se mari

progrese în domeniul metodelor de separare și purificare /51/.

O membrană poate fi definită ca o fază, care acționează ca barieră în circulația (curgerea) speciilor ionice sau moleculare între alte faze pe care aceasta le separă. Altfel spus, membrana este o interfață între două medii fluide, care acționează ca o barieră (regiune de discontinuitate) imperfectă la transportul speciilor prezente în cele două faze pe care le separă /50-51,53/.

Faza de membrană este de obicei heterogenă. Ea poate fi sub formă solidă uscată, sub formă de gel umflat cu solvent, sub formă de lichid mobilizat, sub formă gazoasă sau combinații ale acestora.

Pentru a fi utilizată ca mijloc de separare, o membrană trebuie să transporte unele molecule mai rapid decât altele. Deci, ea trebuie să aibă permeabilitate înaltă pentru unele specii și o permeabilitate scăzută pentru altele, adică ea trebuie să fie înalt permeabilă.

Mecanismele de transport prin membrane se situează într-un domeniu larg, de la difuzia moleculară până la curgerea prin solide microporoase /51/, /54/. Ele sînt fenomene complexe, dificil de modelat matematic, care impun multe ipoteze simplificatoare. Cunoașterea lor permite stabilirea de corelații între mărimile fizice specifice structurii membranelor și performanțele obținute în aplicare.

Latorită multitudinii tipurilor de membrane, o clasificare a membranelor, riguroasă, universal recunoscută, este foarte dificilă și, de altfel, nici nu este prezentată în literatura de specialitate. Există numai unele clasificări în domenii mai restrînse, sau clasificări de ansamblu asupra tipurilor de membrane, după diverse criterii.

O clasificare foarte generală poate fi făcută după structura și mecanismele de transport /52/, /55/ :

a). membrane impermeabile (membrane de solubilitate, folii). Ele posedă un sistem de pori, permițînd purificarea și separarea amestecurilor printr-un mecanism de dizolvare (diazoliză);

b). membrane semipermeabile - au în structură un sistem interconectat de capilare, care permit separarea selectivă a sistemelor coloidale sau moleculare, după dimensiunea, forma și structura lor chimică.

Din punct de vedere practic, sînt greu de realizat două membrane identice structural, dar se poate considera, fără a se comite o eroare semnificativă, că membranele cunoscute fac parte din una din următoarele două grupe mari /52/ :

1. Membrane fără grupări (schimbătoare de ioni) :

- a). solide (cuart, parafină);
- b). lichide (hidrocarburi alifactice, aromatice, nitro-derivați, ulei de silicon, etc.);

2. Membrane cu grupări (schimbătoare de ioni):

- a). grupări fixate (membrane solide, filme);
 - disociate (membrane cu pori mari, organice, anorganice)
 - asociate (membrane cu pori mici, organice, anorganice)
- b). grupări mobile (membrane lichide)
 - disociate (solvenți cu constantă dielectrică mare)
 - asociate (solvenți cu constantă dielectrică mică).

În această clasificare, în prima grupă sînt cuprinse membrane în a căror structură numărul sarcinilor ionice, capabile de a realiza un proces de schimb ionic, este neglijabil. Aceste membrane sînt formate, deci, din materiale lipsite de grupări încărcate și sînt nemiscibile cu soluțiile adiacente.

În grupa a doua sînt cuprinse membranele cu grupări încărcate fixe (membranele solide), respectiv mobile (membranele lichide), la nivelul cărora poate avea loc un proces de schimb ionic. Membranele solide se realizează, în principiu, fie din schimbători de ioni (organici sau anorganici), fie din substanțe analoge acestora (precipitate, sticlă), pe cînd membranele lichide se obțin prin dizolvarea într-un lichid organic, nemiscibil cu fazele adiacente membranei, a unei substanțe care are molecula formată dintr-o grupare ionogenă grefată pe un schelet organic hidrofob. În acest mod, poate rezulta un schimbător de ioni lichid, cu grupe ionogene mobile, care pot traversa interfețele membrană-soluție /56/.

O clasificare din punct de vedere funcțional în parte membranele sintetice în 3 mari categorii, cu caracteristici specifi-

ce /51-52/:

- a.-membrane semipermeabile
- b.-membrane permeselective
- c.-membrane speciale (redox,complexante)

a.-Membranele semipermeabile prezintă proprietăți de transport selectiv. In mod obișnuit, se consideră trei tipuri de structuri ale membranelor semipermeabile, clasificate după tipul de transport prin ele, și anume :

- 1).membrane microporoase - transport prin mecanism cu pori (filtrarea, celulele electrolitice);
- 2).membrane de difuzie moleculară - transport difuzional, activat termic (permeația, pervaporarea, osmoza, termooosmoza);
- 3).membrane de tip ultrafiltre - transport concomitent prin mecanism cu pori și difuzional (ultrafiltrarea, dializa, diazaliza, electroforeza, osmoza);

b.-Membranele permeselective (cu activitate la permeabilitate) sînt membranele care, pe lângă proprietatea de transfer selectiv, se caracterizează prin prezența grupelor ionizate, legate covalent, neutralizate electric prin prezența unui ion mobil de semn contrar (contraion). In prezența unei soluții de electrolit, membrana are tendința de a respinge ionii mobili de același semn (coioni), printr-un mecanism analog efectului Donnan. Eisenman /52/ menționează membranele schimbătoare de ioni cu poziții (grupări) fixe (membranele organice solide) și membranele cu poziții mobile (membranele schimbătoare de ioni lichide.

După cum grupările fixe în membrană sînt ionizate pozitiv sau negativ, membrana este schimbătoare de anioni sau cationi. Tipuri de membrane permeselective :

- 1).membranele schimbătoare de cationi - au un cation drept contraion mobil electrolitic;
- 2).membranele schimbătoare de anioni - au un anion mobil;

3).membranele amfotere - au regiuni de anionit și cationit, distribuite la întâmplare. Acest tip de membrane se apropie de membranele biologice și, în funcție de pH, pot funcționa ca membrane anionice sau cationice;

4).membranele mozaic - prezintă regiuni de cationit și anionit distincte și așezate paralel unele față de altele; aceste membrane prezintă o mare permeabilitate salină. Structuri

asemănătoare se găsesc în membranele biologice;

5). membrane bipolare - rezultate prin asocierea unui strat de cationit și a unui de anionit, legate direct sau prin intermediul unui strat poros; ele sînt analoge electrolitic unui sistem electronic p-n. Asemenea tipuri de membrane au fost testate în scopul redresării curentului electric alternativ

Majoritatea membranelor cationice au ca grupare activă grupa sulfonică, cîteva au grupe de acid poliacrilic sau alți compuși carboxilici. Membranele anionice se bazează pe existența grupării de benzil-trimetil-amoniu și a compușilor de piridină cuaternari sau poliamine alifatică cuaternare.

c. - membranele de tip special sînt membrane redox, membrane complexante și complecși polielectroliti.

Mecanismele ce caracterizează procesele de membrană fac parte din fenomenele de transport. Aceste fenomene sînt tipic ireversibile, fiind însoțite de o creștere a entropiei. Căea producerea de entropie este corelată cu forțele termodinamice, acestea vor genera fenomenele de transport, denumite, în sens termodinamic, fluxuri. Aceste fluxuri termodinamice, conjugate cu forțele, evoluează în sensul micșorării forțelor și anularii lor, astfel că creșterea de entropie este anihilată, sistemul ajunghind în starea de echilibru. Dar forțele termodinamice nu produc numai fluxurile conjugate, ci pot da și fluxuri secundare /52/.

Descrierea matematică a majorității proceselor de membrană, referitoare la faze lichide, poate fi bine reprezentată pe baza unei singure forțe motrice principale, așa cum se arată în Tab. 5, 1. Deși mecanismele reale de transport sînt mai complexe, decurgînd prin așa numitele "curgeri asociate" (cuplate). Astfel, de exemplu, permeația apă printr-o membrană de osmoză inversă cauzează apariția unei încărcări (sarcini) electrice (potențial de curgere); trecerea curentului electric în electrodializă (ED) cauzează curgerea apă prin membrane (electroosmoză); gradientul de concentrație nu produce numai fluxul conjugat de materie (difuzia), ci și un flux de energie (efectul Dufour); gradientul de temperatură determină un flux de energie (conductivitate termică) și un flux de substanță (termodifuzia). În majoritatea cazurilor, însă, aceste fenomene asociate sînt relativ nefinșuate și fenomenele de transport pot fi reduse la o singură forță motrice

principală /50/,/52/.

Termodinamica proceselor ireversibile constituie mijlocul matematic cel mai general pentru descrierea permeației prin membrane /50/.

Fenomenul de transport de masă prin membrană este un proces ireversibil, la care participă un număr de forțe diferite, care cauzează permeația prin membrană. Pentru o privire de ansamblu asupra acestui proces, este necesar să se ia în considerare teoriile fenomenologice ale termodinamicii proceselor ireversibile. În aceste sisteme, parametrii termodinamici depind de timp, iar neuniformitățile existente dau naștere la fluxuri termodinamice și din această cauză, stărilor de neechilibru le sînt caracteristice fenomenele de transport, adică de trecere de substanță, energie sau impuls dintr-un subsistem în altul, caracterizate neuniformităților sistemului /52/.

Existența unor procese ireversibile, care se manifestă în sisteme uniforme sau neuniforme (reacții chimice, fenomene de transport), intră în studiul termodinamicii proceselor ireversibile, domeniu caracterizat ca teorie de cimpuri. Acestea pot fi:

- cimpuri de forțe externe (gravitațional, electromagnetic);
- cimpuri de stare - cimpul temperaturii, al presiunii, al potențialelor chimice, etc., cărora, de fapt, le corespund parametrii din termodinamica clasică, cît și cimpurile vectoriale - cimpul vectorial al fluxului de difuzie, al fluxului de energie. Sub aspect teoretic, în teoria cimpurilor, toți parametrii se tratează ca funcții continue de coordonatele de spațiu și timp.

O caracteristică a termodinamicii ireversibile este aceea că legile ei sînt formulate local, introducînd postulate noi din punctul de vedere al fizicii macroscopice.

Această modalitate de abordare teoretică a proceselor de membrană este aplicată sistemelor în stare staționară sau nestaționară și este exprimată cantitativ de cuplajul diferitelor fluxuri individuale din sistem. Este una din metodele realiste de tratare a acestor fenomene și în funcție de modelul utilizat pentru membrană au apărut două direcții principale /43/,/52/ :

1). membrana este asimilată cu o suprafață de discontinuitate în sistemul considerat, ce opune rezistență diferită la trecerea speciilor chimice, forțele motrice fiind diferențele de po-

tențial electric, chimic și de presiune;

2). membrană este asimilată cu o fază continuă cvasiisogenă, forțele motrice fiind gradientii locali de potențial electric, chimic și de presiune.

Alegerea unei direcții teoretice sau a alteia depinde de scopul urmărit. Astfel, de exemplu, dacă e necesară investigarea membranei, este mai indicată folosirea celei de-a doua direcții teoretice. Trebuie menționat, însă, că între cele două direcții teoretice nu este o contradicție, rezultatele finale fiind analoge.

În termeni generali, fluxul (debit pe unitatea de suprafață a membranei) unui component "i" prin membrană poate fi descris astfel /50/ :

$$P_i = L_{i1} \phi (\Delta G_1) + L_{ij} \phi (\Delta G_j) \quad (5.1)$$

Primul termen al ecuației reprezintă curgerile primare a componentului "i" prin membrană, în funcție de forța motrice $\phi (\Delta G_1)$, dependentă de diferența de energie liberă prin membrană și de coeficientul de flux (fenomenologic) L_{i1} , care include, printre altele, coeficientul de difuzie al speciei "i". Termenul al doilea reprezintă curgerile cuplate (asociată) a componentului "i" în funcție de de forța motrice a energiei libere a altor componente și de coeficienții de flux (fenomenologici).

Conform relației de reciprocitate a lui Onsager, $L_{i1} = L_{1j}$, iar conform condiției impuse de termodinamică, $L_{i1} - (L_{1j})^2 > 0$ /50/.

Identificarea curgerilor asociate (cuplate) este avantajul major al concepției termodinamicii ireversibile. Astfel, de exemplu, permeația apei printr-o membrană de osmoză inversă (HO) determină apariția unei sarcini electrice (potențial de curgere). În general, curgerile cuplate sînt mici, astfel că tratarea matematică a majorității proceselor de membrană poate fi redată în funcție de o singură forță motrice principală. De exemplu, în cazul osmozei inverse, în care funcția membranei este de transport selectiv al apei, principala forță motrice este presiunea /50-52/, /57/.

Trecerea unui component sau grup de componente din fluidul aflat în contact cu o față a unei membrane în fluidul aflat în contact cu cea de-a doua față a ei constituie un proces de mem-

brană, care poate fi utilizat la separarea componentelor aflați în faza fluidă /58/.

Din punct de vedere strict teoretic, se poate afirma că majoritatea schimburilor și fracționărilor în fază omogenă și heterogenă cu ajutorul membranelor nu fac, decât să reproducă ceea ce natura a optimizat la nivelul schimburilor biologice. Dintre tehnicile cu membrane, câteva au ajuns la stadiul aplicării industriale : osmoza inversă (RO), ultra- și diafiltrarea, dializa și electro-dializa (ED).

Cele trei procese principale de membrană aplicate la tratarea și epurarea apelor sînt electro-dializa, osmoza inversă și ultrafiltrarea.

Osmoza inversă (RO) și-a găsit aplicații pentru tratarea apelor salmante, pământ și a celor marine și pentru epurarea apelor reziduale. Ea are avantajul că realizează și îndepărtarea multor compuși organici, alături de specii ionice /36/, /50/, /59-73/.

Osmoza inversă (RO), ca și alte procese de membrană, nu schimbă starea de agregare a apei, deci se caracterizează prin consumuri scăzute de energie, costul unei instalații poate fi amortizat în decursul unui an /59/. Aplicată la epurarea apelor reziduale, permite folosirea apei în circuit închis și recuperarea avantajoasă a unor produse utile /60/, /74-75/.

Procedeul de osmoză inversă (RO) are dezavantajul utilizării energiei mecanice, în schimb, prezintă o exploatare simplă, posibilități de tipizare a echipamentului, folosește temperaturi moderate, deci nu prezintă probleme majore de formare a crustelor și coroziune și are posibilități largi de aplicare, prezentînd, deci, toate condițiile pentru o dezvoltare de perspectivă și de proporții mari /74/.

Ultrafiltrarea (U, UF) este o variantă a osmozei inverse, care însă nu îndepărtează sarurile cu masă moleculară mică. Este folosită pentru separarea speciilor macromoleculare din apă /50/, /51-52/, /59-60/, /64-65/, /68/.

Opre deosebire de osmoza inversă, unde membrana de acetat de celuloză joacă rolul predominant, în ultrafiltrare (UF) au fost realizate o serie de membrane pe bază de polimeri sintetici. Multe din aceste membrane se pot păstra în stare uscată, au o bună rezistență la solvenți organici și sînt mai puțin sensibile la tempera-

tură și pH, decît acetatul de celuloză. Se pot folosi și membrane rigide, spongioase, cum sînt feritele, obținute prin sinterizarea unor pulberi /52/, /76-78/. O altă diferență majoră față de osmoza inversă (RO) este aceea că în cazul ultrafiltrării polarizația de concentrație este mult mai mare.

Electrodializa este un proces care și-a dovedit aplicabilitatea în desalinizarea apelor salmastre și epurarea recuperativă a apelor reziduale.

Electrodializa (ED) este procesul de transport ionic selectiv, prin membrane schimbătoare de ioni, sub acțiunea unui câmp electric. În electrodializă, proprietățile membranelor au un rol hotărîtor în obținerea unor randamente, care să facă economic procesul /52/, /58/.

Procesul de ED poate fi utilizat pentru : reducerea concentrației electroliților dintr-o soluție (demineralizare); creșterea concentrației electroliților într-o soluție (concentrare); separarea electroliților de neelectroliți; separarea ionilor cu sarcini de același semn /79/.

Alte procese de membrană, implicate în diverse separări industriale, inclusiv în domeniul tehnologiei apei și a peragației de gaze sînt : procesele de dializă (dializa tehnică, dializa prin schimb ionic, dializa Bonnan) /52/, /58/, /80-83/; piezodializa /58/, /84/; procesele osmionice /52/; termodifuzia (efectul Dorel) /52/, /57/; efectul Dufour /52/; pervaporarea și separarea (permeația) de gaze /85-92/; microfiltrarea /85/, /93-96/; termoozmoza /57/, /97/, etc.

În Tab.5.1 se redau diversele procese de membrană și forțele motrice principale, care le caracterizează.

Intrucît unul din obiectivele cercetărilor de laborator l-a constituit studiul electrodializei (ED), ne vom ocupa, în continuare, mai pe larg de acest proces de membrană.

5.1 Deși electrodializa (ED) a fost concepută ca o modificare a dializei, prin adăugarea unui cuplu de electrozi, totuși cele două procese diferă între ele. Astfel, dializa depinde de gradientul de concentrație, astfel că fluxul solvatului este întotdeauna de la soluția mai concentrată spre cea mai diluată. De asemenea, gradientul de concentrație se micșorează în dializă, în mod gradat, ca o consecință a transportului de masă.

Tab.5.1

Nr. crt.	Procesul	Forță motri- ce	Tip de membrană	Flux primar	Rezultatul principal și aplicații.Obs.
1	2	3	4	5	6
1.	Filtrare	Presiune	Micro-poroasă	Solvent	Reținerea particulelor materiale prin sitare
2.	Ultrafil-trare	"	Ultra-filtre	Solvent	Separare pe baza dimens. și forței moleculare rețin colorizi și subat. dizolvate
3.	Permeție	"	Difuz.	Transp. select. al comp. mobil	Pentru gaze în special Coefic.de difuziune constanti în membrane
4.	Osmoză in-versă (RO)	"	Difuz. sau ul-trafil.	Transp. select. al apei	Indepărtarea subat.dizolvate ionogene și ne-ionogene stabile, radio-active
5.	Pervaporare	Vid	Difuz.	Transp. select. al comp. mobil	O parte a membranei este uscată.Coefficienti de difuziune variabili în membrană
6.	Dializă	Concentr.	Ultra-filtre	Subst. dizolv.	Transport de subat. diz. mici(hemodializa)
7.	Diazoliză	"	"	Transp. select. al comp. cel mai mobil	Solvenți diferiți de fiecare parte a membranei.Coeffic.de difuziune variabili
8.	Piezodia-liza	Presiune	Schimb. de ionidizolv. mozaic ionice	Subst. dizolv.	Transp.selectiv al subat. dizolv.ionice
9.	Electrofo-resă cu curgere forțată	Pres.și potenț. electr.	Micro-por.și ultra-filtre, altern.	Solvent	Reținerea subat.coloidale încărcate de membranele microporoase
10.	Electro-dializă (ED)	Potenț. electr.	Schimb. de ioni	Subst. dizolv. ionice	Indep.subat.dizolv.Funcționează imperfect cu membrane neîncărcate

Tab.5.1 (cont.)

1	2	3	4	5	6
11. Electro-osmoză	Potent. electr.	Orice tip, sau fără membrane	Solvent	Transfer de solvent	
12. Electro-decantare	Potent. electr., static	Sch.ioni, uzual de cationi	Solvent	Subst.ionice conc. in jos, solvent conc. in sus	
13. Spuizare prin transport	Potent. electr.	Sch.ioni, (cat.)+ultrafiltr., alternativ	Subst.dizolv.ionica	MD simplificată cu densitate de curent înaltă	
14. Ozonoză	Concentr.	Sch.ioni	Subst.dizolv.ionica	Forța de acț.este generată de 3 nivele de conc. indep. subat. dizolv.	
15. Osmoză	"	Ultrafil. sau difuz.	Solvent	Măsurători de lab. (ex.osmometrie)	
16. Termoosmoză	Temp.	"	"	Solv.părerente soluția conc.	
17. Efect Soret	Temp.	Difuziune	Subst. dizolv.	Dezechilibru chimic dar studiat	
18. Efect Dufour	"	"	Termic	Dezechilibru termic dar studiat	
19. Potențial de curgere	Presiune	Orice tip, sau fără membrană	Solvent	Generarea unui potențial electric	
20. Celule electrolitice	Concentr.	Microporoase	Subst. dizolv. ionică	Sursă de energie electrică	
21. Celule termogalvanice	Temp.	Sch.ioni (uzual cationiți)	Subst. diz.ionica	Sursă de energie electrică	
22. Electrode cu membr. sau conc.	Pres. parț. sau conc.	Microporoasă, dif.	Oxigen gazos	Viteză controlată de depolarizare; chimie anal.-det. O ₂	
23. Det.ioni cu electrosi sp.	Concentr. (activ.)	Sch.ioni	Subst.diz.ionica	Tranap.selectiv al unui complex ionic Chimie analitică	

Tab.5.1 (cont.)

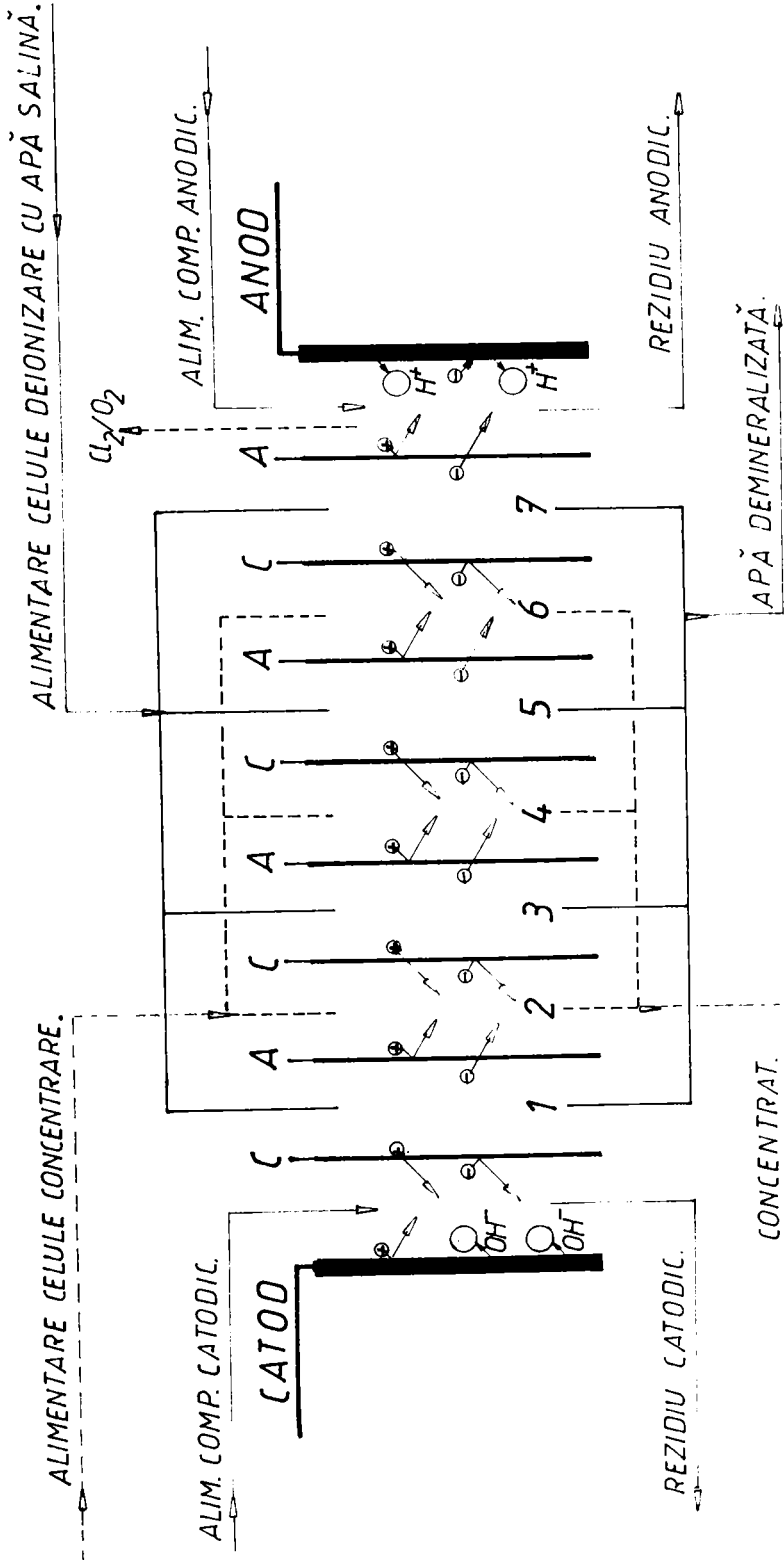
1	2	3	4	5	6
24. Cromatografia pe gel	Concentr.	Gel umflat cu solvent	Subst.cu masa molec.mare	Separări și de-terminări în chimia analit.	
25. Fermentația prin membr. lichide (33)	Concentr., efect de pompare	Fuziunii multiple, XL pe suport	Subst.dis. ionice și neionice	Separarea și conc.unor elem. utile,eliminarea poluanți,etc. Inst.pilot	

În electrodializă (ED), potențialul electric extern poate fi ușor menținut constant, pînă la realizarea gradului de separare dorit.

Membranele folosite în cele două procese de separare sînt total diferite. În Ed, se folosesc membranele schimbătoare de ioni, în dializa obișnuită - membrane semipermeabile neutre. În consecință, în practică apar deosebiri destul de mari în construcția instalațiilor și în aplicațiile la care se pretează cele două procese de separare /58/.

Electrodializa este o operațiune unitară, în care curentul electric potențează separarea parțială a componentilor dintr-o soluție ionică. Separarea se realizează prin plasarea alternativă a unor membrane selective cationice și anionice, perpendicular pe fluxul curentului electric. Cînd se aplică o diferență de potențial, cationii atrași electric trec prin membrana schimbătoare de ioni cationică într-o direcție, iar anionii trec prin membrana anionică în cealaltă direcție. Rezultatul este că în spațiile alternative dintre membrane, salinitatea descrește într-un spațiu și crește în următorul, între perechile de membrane paralele. Apa salină poate fi trecută printr-o serie de astfel de celule, pînă se realizează reducerea dorită a salinității (Fig.5.1)/36/, /50/, /70/, /98-102/

După părerea lui Svedberg (1928), Sørensen a folosit pentru prima oară, probabil, ED în purificarea extractelor de zahăr, în jurul anului 1900. Totuși, invenția este, în general, acreditată lui Forse și Pierce (1903). Ei au introdus electrozi în camerele interioare și exterioare ale unor dializoare de laborator și au descoperit că, aplicînd un curent electric, impuritățile electrolit-



2, 4, 6 : CELULE DE CONCENTRARE.
 1, 3, 5, 7 : CELULE DE DEIONIZARE.

FIG: 51.

tice din gelatină se îndepărtează mult mai rapid. Sauli (1924), aplicând principiile proiectării ingineresti, reușește să reducă la minim polarizația de concentrație.

Membranele din electrodiializoarele mai vechi erau neselective și difuziunea inversă (de sens contrar) în compartimentele cu salinitate redusă a constituit întotdeauna o problemă de limitare a capacității.

Dezvoltarea membranelor ionice selective a făcut fezabilă funcționarea unor perechi de membrane contra unui gradient de concentrație, cu o eficiență de curent rezonabilă (Meyer și Strauss, 1940) /50/, /103-104/.

Su fost propuse o serie de sisteme care utilizează electrodiializa (ED) în desalinizarea apei. Dintre aceste scheme, în ultimă instanță, se bazează pe existența membranelor ion-permeabile, plasate în soluția salină, astfel, încât curgerea (trecerea) curentului în soluție trebuie să treacă prin membrane. Dacă numărul de transport al unei specii prezente are valori diferite în membrană și în soluție, trecerea curentului electric prin sistem duce la formarea unui strat de soluție concentrată pe o parte a membranei și a unui strat de soluție diluată pe partea opusă (Fig.5.2) /100/.

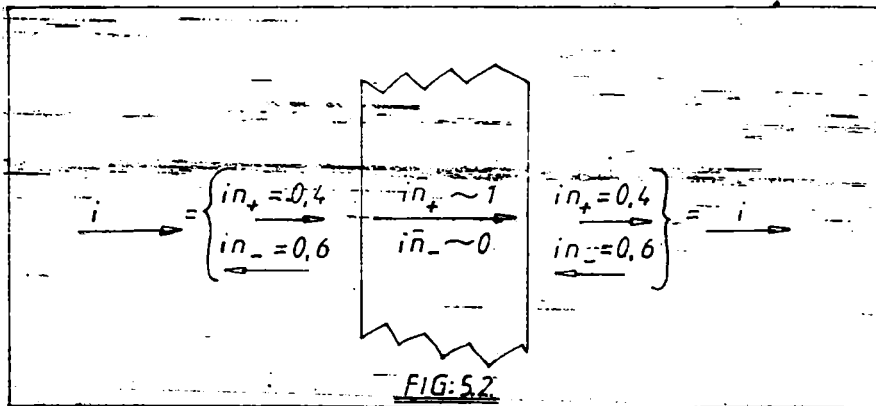


FIG:5.2

În ultimii ani s-au dezvoltat o mare varietate de procese, în care se folosesc diferite tipuri și combinații de membrane, în vederea atingerii unor performanțe superioare sau a simplificării echipamentelor, necesitate de aplicațiile practice ale electrodiializei. Dintre variantele, aparute alături de electrodiializa convențională (calcică), putem cita următoarele, mai importante :

-electrodializa cu membrană neutră (Fig.5.3), în care se substituie o membrană selectivă anionică sau cationică cu una neselectivă (Kollman,1959). A devenit posibilă, astfel, substituirea membranelor clasice cu membrane cu diverse grade de selectivitate. Scopul creării acestei variante este acela de a elimina polarizația de concentrație și problemele de cruste, care în mod obișnuit, sînt asociate cu membrana anionică și grevează asupra costului procesului. Sistemul format din membrane cationice/membrane neutre a fost comercializat pentru demineralizarea zerului (Food Processing,1969) /50/,/100/,/105/.

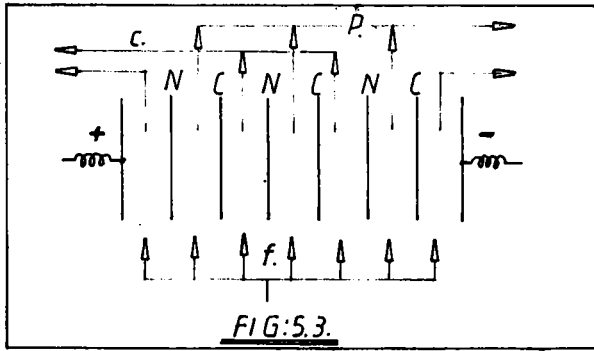


FIG:5.3.

-electrogravitația (Fig.5.4) cunoscută, de asemenea, ca electrodecantare. Spațiul celular este mai mare decît la cel clasic, de 0,5-1 cm, diferențele de densitate, induse electric, produc o slabă circulație. Produsul (apa) curge pe la partea superioară a celulei, iar concentratul părăsește celula la partea inferioară /50/.

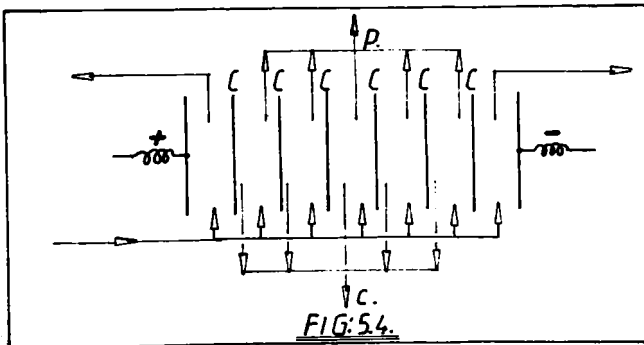
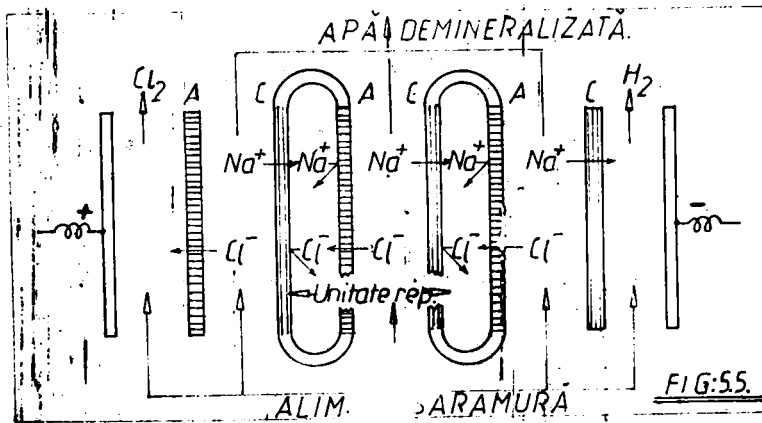


FIG:5.4.

-electroosmoza (electroosmosa) a fost studiată în Japonia și aplicată în practică pentru producerea sărării concentrate din apa de mare (Fig.5.5). În SUA a fost investigată o variantă a acestui proces, denumită electrosorbție-desorbție, în vederea demineralizării apelor salmastre. În timpul ciclului de demineralizare sau de "electrosorbție" se produce o sărătură concentrată în compartimentele de concentrare, al cărei surplus este eliminat. În timpul ciclului de inversare a polarității, de "desorbție", sărătura rămasă în compartimentele de concentrare este demineralizată până la nivelul concentrației apei de alimentare (brute).

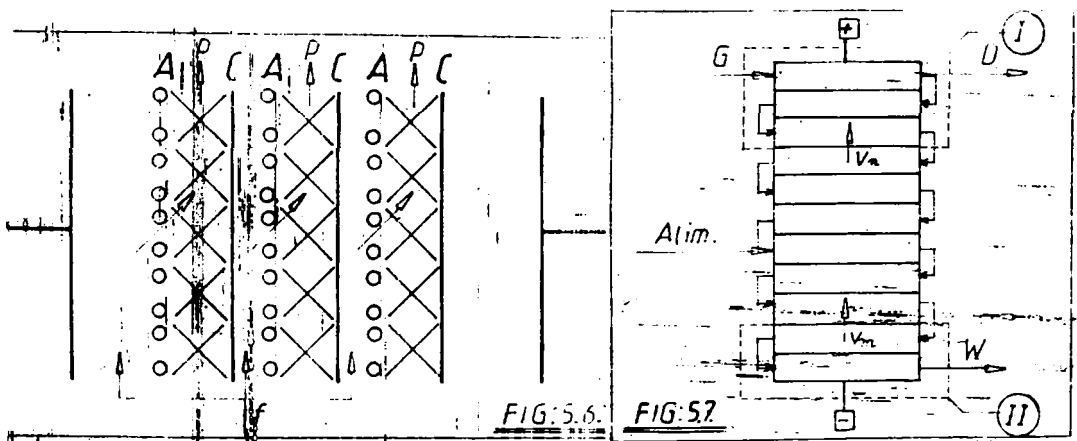


Pe lângă producerea unei sărături concentrate, acest procedeu a fost folosit inițial ca mijloc de condiționare a membranelor și de îndepărtare a crustelor formate, prin inversarea polarității. Supracăturarea și precipitarea sulfatului de calciu în celulele de concentrat este dificil de evitat, într-un astfel de sistem, dar inversarea curenților electrici este foarte eficientă în menținerea unor condiții de stare medie, figura. Producerea sărării concentrate prin aceste tehnici poate constitui o primă treaptă în rezolvarea problemei înlăturării sărăturilor, legate de toate procesele de desalinizare a apelor salmastre /100/.

-electrodializa cu membrane dinamice (Fig.5.6). Acest procedeu implică formarea dinamică, in situ, a membranelor din particule de rășină schimbătoare de ioni pe materiale de suport corespunzătoare. În sistemul descris în figură, membranele cationice, preformate în mod convențional, sînt folosite împreună cu membrane

anionice formate dinamic. Simplitatea și costul scăzut de instalare și înlocuire a membranelor ar putea asigura, în final, un sistem cu întreținerea automatizată a membranelor /100/.

-electrodializa cu membrane lichide. Cercetînd procesul de extragere a ionilor de cupru, zinc și crom, sub formă de cloruri și sulfatați, prin electrodializă cu membrane lichide cationice și anionice, Solubev și colab./106/ a stabilit că se poate realiza o epurare avansată a soluțiilor, pînă la limita admisă pentru deversare, cu randamente de extracție de 97,6-99,2 .



-electrodializa cu reflux (Fig. 5.7) este analoga structural cu o coloană de distilare. Acest tip de EM nel poartă denumirea de electrodializă selectivă și a fost propusă de Dewey și Gilliland /99/, fiind destinată pentru fracționarea unui amestec de ioni de același semn, pe baza diferenței între mobilitățile aparente într-o membrană. Originalitatea procesului constă în utilizarea unui singur tip de membrană - anionică sau cationică - și a refluxului. Ionii cu mobilitate mare sînt extrasi în G, pe cînd refluxul duce la acumularea ionilor mai lenti în fracțiunea notată cu W (Fig. 5.7). Alimentarea cu soluție brută se realizează la mijlocul coloanei.

Instalațiile industriale de electrodializă sînt formate din băi de EM sub presiune, compuse din cîteva sute de compartimente alternative, despărțite prin membrane schimbătoare de ioni. În aceste băi, compartimentele succesive de soluție diluată și saturată constau din spații foarte mici, de 0,75-1 mm, pînă la max. 3-5 mm, între două membrane succesive. Membranele sînt sepa-

rate prin rame de dielectric. Admisia și evacuarea din compartimente a diluatului și a saramurii se face prin orificiile ramelor. Anodul și catodul băii sînt întăriți cu plăci de material dielectric, care strîng ramele și membranele. Presiunea de strîngere, pentru asigurarea compactității băii, depinde de elasticitatea materialului ramelor, ea fiind, în general, de 2 sau 3 ori mai mare, decît presiunea apei la intrarea în baie.

O problemă importantă la celulele de electrodiализă (ED) este asigurarea distribuției uniforme a apei și saramurii în compartimente, aceasta depinzînd de tipul ramelor băii.

Paile de ED pot fi compacte și necompacte și, de asemenea, pot fi orientate astfel ca axa cîmpului electric să fie orizontală sau verticală /70/, /107/.

Electrozii se confecționează din materiale stabile, ca de exemplu : platină, magnetită, grafit, titan platinat, etc.

O problemă serioasă a funcționării băilor de ED e constituie polarizația de concentrație, care duce la depunerea de cruste de carbonat de calciu, sulfat de calciu, hidroxid de magneziu pe suprafața membranelor. Remediu : tratare cu acizi, îndepărtarea mecanică a crustelor, inversarea periodică, pentru scurt timp, a polarității, compoziții polimerice de curățire, promotori de turbulență, etc. După o funcționare mai îndelungată (1-3 ani), membranele trebuie înlocuite, fapt care grevează asupra costului apei desalinizate /108-116/.

Pretratarea apei de alimentare pentru o instalație de ED este esențială pentru o bună funcționare. Eficiența procesului de ED poate fi afectată negativ de particulele încărcate sau complexe cu masă moleculară relativ mare, care au o mobilitate extrem de mică în membrană și vor bloca membrana. Unele materii organice, ca de exemplu, proteine, aminoacizi, pot precipita pe suprafața membranei, datorită modificărilor de pH și a efectelor polarizației. Aceleași fenomene se produc și în cazul prezenței în soluția de alimentare a particulelor în suspensie și coloidale /117/. Astfel, colmatarea spațiilor mici dintr-o celulă este cauzată de materiile în suspensie, care trebuie îndepărtate în prealabil. Îmbieșirea membranelor, ca și în osmoza inversă (OI), este datorată în mare măsură materiilor coloidale și precipitării unor compuși greu solubili (CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Majoritatea

coloizilor prezenți în apele naturale sînt încărcăți negativ și se adună pe membrana anionică /11/,/114/. Dacă cantitatea acestor substanțe este mică, situația poate fi controlată prin curățire periodică. Totuși, cînd se demineralizează ape reziduale, cum sînt de exemplu efluenții secundari, rezultați de la tratarea cu nămol activ, pretratarea cu cărbune activ sau rășini scavenger este necesară.

Post-tratamentul apei desalinizate prin ED include, de obicei, ajustarea pH-ului și clorarea, precum și tratarea termică înainte de evacuare. În legătură cu microorganismele patogene, nici o metodă cu membrane nu este suficient de sigură; astfel, rolul de barieră a instalațiilor de desalinizare pentru majoritatea indicatorilor microbiologici descrește astfel :
> distilare > osmoză inversă > electrodiализă /112/. Este, deci, necesară dezinfecția apei demineralizate folosite ca apă potabilă.

Elementul cel mai important al unei celule de electrodiализă (ED) este membrana schimbătoare de ioni. Pentru a-și îndeplini rolul în bune condițiuni, membranele schimbătoare de ioni trebuie să prezinte o serie de proprietăți și anume /70/,/98 - 100/ :

- rezistență mecanică bună
- stabilitatea dimensională
- capacitate de umflare cît mai mică
- impermeabilitate la apă sau un număr de transport al apei cît mai scăzut
- mare permeabilitate și selectivitate pentru ioni din soluție
- stabilitate ridicată la agenții chimici și fizici (în special la oxidare)
- conductivitate electrică cît mai bună

Cea mai importantă proprietate a membranelor este desigur perselectivitatea, capacitatea lor de a lăsa să treacă sau de a opri un ion pe baza sarcinii sale.

În ceea ce privește confecționarea membranelor ionice, există trei metode principale /51/ :

a.-turnarea membranelor heterogene dintr-un amestec de rășini schimbătoare de ioni, umplutură inertă și solvenți. Umplutura conferă rezistență mecanică, dar, totodată, mărește, de obicei, re-

sistența electrică a membranelor;

b.-formarea unui film (pelicule) de polimer, insolubil în apă, urmată de introducerea de grupări active prin reacție chimică. Metoda este similară cu prepararea schimbătorilor de ioni clasici;

c.-polimerizarea monomerilor care, fie conțin grupări active, fie grupe care pot fi ușor convertite în grupări schimbătoare de ioni.

Astfel, după modul de obținere, membranele se clasifică în /70/ :

- 1.membrane ionice omogene
- 2.membrane ionice heterogene
- 3.membrane ionice interpolimere
- 4.membrane ionice activate

1).Membranele ionice omogene se obțin prin policondensarea sau polimerizarea unor produși ce conțin grupări ionogene. Ele se execută sub formă de foi, discuri sau pelicule, prin turnare în diferite matrițe. Prezintă inconveniente la păstrare, datorită fenomenului de îmbătrânire. Au o rezistență mecanică scăzută, de aceea se toarnă peste un suport inert, ceea ce duce la îmbunătățirea rezistenței mecanice. Nu sînt elastice, prezentînd pericol de fisurare. Au o capacitate de umflare mare. Pot fi membrane omogene de polimerizare internă, de policondensare, de inoculare /118/.

2).Membranele heterogene se obțin prin introducerea ionitului, sub formă de praf fin, într-un material inert, cum ar fi : polietilena, polistirenul, metacrilatul, cauciucul. Au o rezistență mecanică bună, dar o conductivitate electrică mai scăzută. Capacitatea de umflare variază invers proporțional cu cantitatea de rășină schimbătoare de ioni. Membranele heterogene se subdivid în membrane heterogene de dispersie, de încluire, de dispersie coloidală.

3).Membranele interpolimere se obțin prin dizolvarea a doi polimeri liniari într-un solvent corespunzător. Unul din cei doi polimeri este un polielectrolit, iar celălalt este inert. Amestecul lor, după dizolvare, se toarnă pe o suprafață netedă. După evaporarea solventului se obține o peliculă foarte fină. Aceste membrane se caracterizează printr-o mare rezistență mecanică și proprietăți electrochimice bune.

4). Membrane activate sînt membrane pe bază de material inert, activat cu ajutorul unor reacții chimice de oxidare, de sulfonare sau prin adsorbția pe material inert a polielectrolitilor, în cazul membranelor activate impregnate. Ultimele au o stabilitate chimică mai mică, decît celelalte tipuri de membrane, pierzîndu-și, în timp, caracterul specific.

În practică se întîlnesc multe tipuri de membrane schimbătoare de ioni, produse de diferite țări (URSS, SUA, Anglia, Japonia), sub diferite denumiri comerciale (Septon, Selecion, Permaplex, Nafion, Ionics, etc.).

5.1.1 Aplicații și perfecționări ale procesului de ED.

Procesele de membrană se caracterizează printr-un mare potențial de utilizare, fiind practic aplicabile în toate domeniile de activitate, de la tehnica spațială, nucleară, electronică, industria chimică, pînă la industria alimentară și biotehnologie /119/.

În tehnologia apei, procesele de membrană se aplică industrial la desalinizarea apei salină, precum și la tratarea apelor reziduale, cu scopul de a limita poluarea mediului înconjurător și/sau de a obține produși secundari valoroși. Avantajele proceselor de membrană - producerea de apă de calitate superioară, eliminarea produșilor reziduali, costuri relativ scăzute - le-au făcut competitive cu alte tehnologii și, în anumite cazuri, de neînlocuit /120/.

• Desalinizarea apelor salmastre (concentrații sub 10 g săruri/l) este de departe principala aplicație a electrodiálizei (ED). Multe uzine au fost construite în toată lumea (Tab.5.5) costurile procedurii ED fiind direct proporționale cu salinitatea apei inițiale (într-o primă aproximare) /70/, /99/.

Problema desalinizării apei de mare a fost ridicată de multă vreme, cel puțin din momentul în care omul a început să străbată mările, fiind legată de posibilitatea asigurării apei potabile în caz de naufragii sau de cursă prelungită. În a sa "New Atlantis" (1610), F. Bacon își dădea "Utopia" cu un filtru special, capabil să extragă apă dulce din apa de mare. Printre procedeele folosite astăzi la desalinizare, osmoza inversă și electrodiáliza folosesc separarea prin membrane, ceea ce amintește sugestiile lui Bacon.

Nu se știe cine a distilat pentru prima dată apa de mare, pentru a obține apă potabilă, cert este că nimeni nu s-a gândit să folosească procesul de distilare pentru producerea de apă dulce la scară industrială sau locală, pînă către secolul nostru /121-122/.

Desalinizarea apei în scopuri potabile, pe scară locală, se folosește din secolul trecut. Astfel, în 1872 la Las Salinas (Chile) a fost construită o instalație de desalinizare solară, care producea cca. 20 m³ apă dulce/zi. În 1898, la Paku, a fost dată în exploatare o instalație de epurare cu o capacitate de cca. 1250 m³ apă dulce/zi, care a servit mult timp ca apă potabilă /70/.

Dezvoltarea industriei și agriculturii, pe de o parte și necesitatea de combatere a poluării mediului ambient, pe de alta, au dus în ultimii ani la creșterea numărului și a capacităților instalațiilor destinate desalinizării apei sărate.

Dinamica instalațiilor de desalinizare este prezentată în Tab.5.2 /3/, /9/, /123-133/.

Tab.5.2

A n u l	1955	1960	1966	1970	1975	1984
Capacit. însumată a usinelor de desal., în mii m.c./zi	140	210	430	1270	1980	9900
Nr. inst. de desalinis.	250		620		1030	peste 4600

Pentru finele anului 1990 se prevedea o capacitate mondială totală de 25.700 x 10³ m³/zi, iar pentru anul 2000 - 112.000 x 10³ m³/zi /3/, /125 - 129/.

Analizînd dinamica instalațiilor de desalinizare în profunzime, se poate constata că după o carecare stagnare între 1973-1975, după 1976 s-a produs o accelerare a dinamicii, cu o rată anuală de 30%. Declanșarea crizei energetice a determinat concentrarea pieții către Orientul Mijlociu, producător de țitei, care totalizează peste 80% din comensile ultimilor ani, Arabia Saudită fiind pe primele locuri. Astfel, în 1984, 30% din capacitatea mondială de apă desalinizată se producea în Arabia

Scudită, în timp ce, de exemplu, SUA deține o pondere de numai 11,4% din capacitatea mondială /125/. Tot din 1976, procedeele cu membrană și, în special, osmoza inversă (RO) au câștigat teren mai ales pentru desalinizarea apelor salmastre (Tab.5.3)/125/, /129/, /132-134/.

Tab.5.3

P r o c e d e u l	Pondere în producția de apă desaliniz. %			
	1965	1968	1975	1980
Procedee termice	95	93,6	85,0	75,0
Procedee înghețare	1	0,4	0,1	0,1
Procedee cu membr.	4	6,0	15,0	25,0

Metodele de desalinizare a apei sînt aplicabile, atît pentru tratarea apei în scop potabil, cit și industrial și agricol, precum și pentru epurarea apelor reziduale și controlul poluării mediului. Astfel, la nivelul anului 1984, 67% din capacitatea mondială de apă desalinizată a fost folosită în scop potabil, 20,1% în scop tehnologic, 5% pentru obținerea de abur în centrale de forță și restul (7,9%) în alte scopuri /125/.

Distilarea este metoda cea mai veche și cu cea mai mare dezvoltare în practica desalinizării. Desalinizarea prin distilare pe vasele oceanice a fost practică de peste un secol /127/

Dintre metodele de distilare cu aplicarea cea mai largă se numără : distilarea cu compresiune de vapori (VC), distilarea cu efect multiplu (MED), distilarea prin detentă (MFP), la care sursa de energie este aburul de joasă presiune, distilarea cu energie nucleară, distilările cu energii neconvenționale (solară, geotermală) /56/, /70/, /97/, /99-100/, /125/, /129/, /132-164/.

Demineralizarea apei prin înghețare se poate realiza prin metode directe și metode indirecte (cu agent secundar de răcire) /56/, /99-100/, /138/, /147/, /149/, /154/, /161/, /165-167/, metoda răcirii sonore /70/, /168/, procedeul prin frig natural /70/, /134/, /169/, procedeul cristalohidraților /70/, /99/, /169/. Metoda înghețării, pentru producerea apei desalinizate din apa marine sau salmastre, este aplicată la capacități mult mai mici decît metoda distilării, în SUA, Israel, URSS, Anglia /165/, /171/.

Procedeul de schimb de ioni clasic /50/, /70/, /99-100/, /138/, /172/, se aplică la demineralizarea apelor slab sălcii, în

mai multe variante : procedeul Kunin (cationit slab acid-anioniși slab basic)/70/,/173/; procedeul clasic (cationit puternic acid-anionit slab basic),procedeul inversat (anionit puternic basic - cationit slab acid)/174/; procedeul în pat mixt /105/; procedeul SIROTHERM (regenerare cu apă caldă)/175/; procedeul SUL-SI-SUL /160/,/175/,/176/; tehnologii de schimb ionic în flux continuu (procedeul Higgins,Asahi,etc.)/70/,/100/,/177-178/.

Procedeul de extracție se bazează pe folosirea unor solvenți pentru extragerea apei din soluția salină /70/,/99-101/, /173/. Cei mai folosiți solvenți sînt aminele secundare și terțiare cu 5-6 atomi de carbon,alcooli cu 4-6 atomi de carbon /99/, acetona,fenolul /179/,amestec de alcool n-butilic-benzen/hexan, unele materiale solide (rășini schimbătoare de ioni sicative).

Procesele de desalinizare cu membrane se aplică pe scară largă industrială la desalinizarea apelor salcii și, în ultimul timp, și la desalinizarea apei de mare. Aceste procese permit funcționarea continuă a instalației și furnizează apă desalinizată, cu un consum minim de reactivi chimici. Cu schimbă starea de agregare a apei, ceea ce atrage după sine un consum mai redus de energie /50/,/56/,/70/,/99-101/,/180-187/.

Electrodializa (ED) este primul proces de membrană care s-a dezvoltat pentru desalinizarea apei, încă din 1940, însă instalațiile comerciale de ED datează din 1955, numărul uzinelor de desalinizare și a capacităților mondiale crescînd continuu, reprezentînd o pondere însemnată în totalul instalațiilor de desalinizare (împreună cu RO) (vezi Tab.5.3) /115/,/125/,/188/. La nivelul anului 1983, existau mai mult de 310 instalații de ED în toată lumea, cu o capacitate totală de 280.000 m³/zi /115/. În 1988, cu ajutorul tehnologiilor de membrană (ED+RO) se obțineau circa o pătrime din producția mondială de apă desalinizată, care a atins cifra de 10 milioane m³/zi /9/,/181/,/189/.

Principala dificultate în desalinizarea apei de mare, în prezent, ca și în trecut, o constituie costul încă prea ridicat al apei produse /70/,/146/,/149/,/190-194/.

Creșterea rapidă a prețurilor energiei, după anul 1973 a constituit un impact serios asupra prețurilor majorității materialelor și serviciilor, inclusiv asupra materialelor de construcție a uzinelor de desalinizare. Deoarece costul de investiție și cel al energiei reprezintă o parte importantă în costul apei

desalinizate, creșterea prețurilor energiei a fost urmată de o creștere corespunzătoare în acest cost /195/.

Ca urmare a acestui fapt, costul total al apei în instalațiile de distilare MSF a crescut de 3-4 ori, în perioada 1972-1977. În aceeași perioadă, costul apei din surse convenționale, care necesită cantități relativ mai mici de energie, a crescut de circa 2 ori. Această situație a impulsionat dezvoltarea proceselor cu membrane și, în special, a osmozei inverse, care necesită un consum mult mai redus de energie /128/, /196-198/.

Una din căile de reducere sensibilă a costului apei desalinizate, este construirea de uzine mixte (cu dublu scop), de capacități mari, care, pe baza combustibilului nuclear, produc apă desalinizată și energie electrică, putând livra apă dulce la un preț comparabil cu cel al apei din surse convenționale /199/.

Valorificarea concentratelor obținute prin desalinizare, alături de apa dulce, reprezintă o altă cale de micșorare a costului metodelor de desalinizare /129/, /200/.

Marea anvergură a construcției instalațiilor de desalinizare și creșterea producției de apă desalinizată în lume, se explică prin progresele însemnate ale tehnologiei și prin scăderea considerabilă a consumului specific de energie, atât în cazul distilării, cât și prin metodele cu membrane, ceea ce a dus la creșterea relativă a eficienței economice a procedurilor de desalinizare /201/.

Până în urmă cu câțiva ani, desalinizarea apei de mare se realiza exclusiv prin metoda distilării. Odată cu perfecționarea membranelor de ED și RO, astăzi a devenit posibilă desalinizarea apei de mare și prin aceste metode. Astfel, la Jeddah (Arabia Saudită) este în funcțiune o mare usină de desalinizare a apei de mare prin RO, într-o singură treaptă (Tab.5.5) /190/.

Perfecționările aduse procedurii de electrodiализă (ED) au permis utilizarea ei la valorificarea complexă a apelor marine. Astfel, în Japonia s-au studiat posibilitățile de aplicare ale ED pentru concentrarea apei de mare, în vederea extragerii NaCl, rezultând ca produse secundare : apă desalinizată, Br, MgO. Aceasta a fost posibil prin utilizarea unor membrane ionitice permeabile numai la ioni monovalenți /202/. Pe baza acestui procedeu perfecționat de ED, combinat cu distilarea, s-a construit un complex de desalinizare de 1 milion m³/zi /203/.

Perfecționarea membranelor și a modulelor existente în tehnologia ED au avut în vedere și mărirea stabilității la temperaturi de 70-80°C, temperaturi la care resistivitatea celulei este scăzută și efectul polarizației redus, permițând folosirea de densități de curent mari /204-205/.

Electrodializa ciclică, denumită și electrodiализă inversată (EDR) reprezintă o alternativă atractivă, care rezolvă în mare măsură principala problemă a procesului de ED convențională, și anume formarea de cruste, care au ca rezultat : mărirea rezistenței electrice, reducerea eficienței procesului, ducând în final la colmatarea membranelor și necesitatea înlocuirii lor premature. Pe baza tehnicii inversării polarității, în vederea reducerii polarizației, în ED convențională, IONICS Inc. (SUA) a dezvoltat procesul EDR, în care se inversează polaritatea electrozilor la fiecare 15-20 de minute, timp de 1-2 minute, odată cu inversarea curgerii fluidelor în celulă. Electrodiализă ciclică prezintă avantajele rezolvării principalelor probleme ale ED convenționale, a simplității și flexibilității în funcționare /115/, /125/, /178/, /206-208/.

O altă perfecționare a procesului de ED a fost îmbunătățirea selectivității membranei cationice, prin adsorbția la suprafața acesteia a unui strat de polielektrolit, ceea ce o face permeabilă preferențial la cationii monovalenți și cei puternic hidratați. Acest tip de membrană cationică este utilizată pentru procesele de ED industriale în diverse domenii - de exemplu, pentru obținerea de clorură de sodiu și produse clorosodice din apa de mare /209-210/.

Procesele de membrană și-au demonstrat eficiența într-un număr mare de cazuri practice. Ca și alte procese de separare, ele funcționează cel mai bine numai într-un anumit domeniu de concentrație, funcționarea lor fiind chiar imposibilă, uneori, în afara acestui domeniu. În cazul când domeniul de concentrație cerut în practică depășește domeniul optim de funcționare al procesului respectiv de membrană, sînt indicate combinațiile cu alte procese de separare, cum sînt : RO-evaporare sau distilarea extractivă-pervaporare /211/; electrodiализă + schimb ionic (ED+SI) în varianta clasică și în varianta nouă - introducerea ionizilor între membranele selective, cu importante avantaje practice (va-

riantă pe care o vom discuta pe larg în partea experimentală) /178/, /212-218/; ED + distilare /202/; ED/RO + SI + E (extracție) /219/; RO + SI /136/, /220-221/, etc. Aceste procese combinate, precum și altele, extind foarte mult domeniul de aplicabilitate al proceselor de membrană individuale /222/.

În fine, folosirea ED cu membrană bipolară + membrană unipolară a permis reciclarea NaCl, producând NaOH și HCl, rezultând, astfel, o tehnologie de desalinizare cu descărcare redusă de reziduuri concentrate /223/.

În scopul protecției mediului ambiant de impurificare, o mare importanță o au astăzi procesele de membrană (ED, RO, O), prin asigurarea unor soluții practice și economice la problemele de control și combatere a poluării /189/.

În acest sens, metodele de desalinizare cu membrană se aplică la controlul calității apelor unor fluviu și lacuri, cu mineralizarea în creștere sau cu conținuturi ridicate de nutrienți, datorită apelor de drenaj agricol. Astfel, în Florida de sud, instalația de desalinizare prin osmoză inversă din zona Taylor Creek-Rubbin Slough, de $415.800 \text{ m}^3/\text{zi}$, asigură îmbunătățirea calității apelor unui lac prin eliminarea avansată (90%) a azotului și fosforului, furnizând totodată apă potabilă și apă pentru irigații, la un cost de $0,14 \text{ \$/m}^3$ (1977). Instalația este foarte flexibilă, astfel că în perioadele de secetă sau când se cere o suplimentare a alimentărilor cu apă, surse de apă brută o pot constitui acviferii, puternic mineralizați, din zonă /131/.

Pe fluviul Colorado există un complex format din 20 de uzine de RO și ED, cu o capacitate totală de 1 milion m^3/zi , pentru epurarea apelor de drenaj agricol din sistemul de irigații, destinat să rezolve problema calității apei fluviului Colorado, pe termen lung, între SUA și Mexic. Instalația de desalinizare prin RO de la Yuma, Arizona, de $360.000 \text{ m}^3/\text{zi}$ este o parte din acest proiect complex. Instalația de la Yuma, bazată pe folosirea RO cu module spirale, tratează apa de drenaj cu circa 3200 mg săruri/l, livrând o apă cu salinitate de 283 mg/l, ceea ce menține o diferență de salinitate de 115 mg/l, între apa livrată consumatorilor din Mexic și SUA. Costul, estimat în 1977, al apei este de $0,20 \text{ \$/m}^3$ /131/, /224-226/.

Se mai pot menționa, de asemenea, experimentările pe o instalație pilot de osmoză inversă (RO) de $16 \text{ m}^3/\text{zi}$, efectuate în

Olanda, pentru tratarea apei Rinului și care a stabilit performanțele procesului de RO, pentru recuperarea apei dintr-o sursă puternic poluată, precum și schema cea mai adecvată de pre-tratare pentru evitarea colmatării membranelor /227-228/.

• Tratarea și epurarea apei constituie problema de cea mai mare importanță, avându-se în vedere rolul pe care-l are apa pentru menținerea vieții și dezvoltarea societății umane.

Procedeele de desalinizare prin membrane reprezintă astăzi tehnologii de epurare avansată a apelor reziduale, verificate și aplicate pe scară largă în practică, pentru recuperarea apei, cit și a unor produse valoroase și deficitare, evitându-se, totodată, poluarea mediului și, în special, a apelor.

Doi caracteristici esențiale contribuie la aplicarea largă a proceselor de membrană în domeniul epurării apelor reziduale : a). construcția modulară, permițând integrarea instalațiilor cu membrană în procesul de producție, la orice capacitate; b). posibilitatea de a separa substanțe valoroase și de a le recicla /60/, /117/, /229-230/.

Utilizarea industrială a tehnologiilor de membrană joacă astăzi un rol important în tehnologia proceselor curate. Avantajele acestor procese, menționate mai sus, la care se adaugă posibilitățile sporite de automatizare, ușurează încorporarea lor în cadrul instalațiilor existente sau implementarea lor ușoară în procesele de producție noi. Se poate spune, astfel, că procesele de membrană sînt operațiuni indispensabile pentru recirculări și valorificări de produse /230/.

Una din cele mai mari stații din SUA de epurare avansată a apelor reziduale, cunoscută ca Uzina 21, de 56.800 m³/zi, situată în Orange County, Calif., tratează efluentul stației de epurare biologică cu nămol activ al apelor reziduale orașenești. Apa reziduală este tratată printr-o schemă complexă, care cuprinde : tratarea cu lapte de var și limpezire, îndepărtarea NH₃ prin stripping, recarbonatarea, clorarea la p.p., filtrarea pe strat mixt, adsorbție pe cărbune activ cu regenerare, amineralizarea prin RO cu module spirale de acetat de celuloză, postclorare. Apa astfel epurată și care se încadrează în normativele de calitate ale apei potabile, este amestecată cu apa extrasă dintr-un scvifer de la 305 m adîncime și reinjectată în eauteran pentru a acționa ca barieră împotriva intruziunii apei de mare și pen-

tru a realimenta apele de adîncime, în vederea folosirii lor ulterioare de către comunitățile de coastă /231-233/.

Datorită consumului scăzut de reactivi și energie, în comparație cu distilarea, procesele cu membrane s-au iăpus tot mai mult în tehnologia apei. Aceste procese se pot aplica nu numai pentru producerea de apă dulce din apele sălcii și de mare, ci și pentru epurarea apelor uzate. În mod special, aceste procese se aplică pentru recuperarea apei și a unor produse valoroase conținute în apele reziduale /56/. Alături de substanțele anorganice dizolvate, prin procesele de membrană se pot elimina și substanțele organice și cele coloidale. Aceste procese sînt economice, sigure și pun probleme minime de poluare /64/, /234/.

În industria chimică, ED servește la recuperarea multor substanțe din efluenții reziduali mai diluați. Recuperarea acizilor carboxilici (acetic, citric, lactic), a reziduurilor chimice din industria celulozei (produse ligninice) /83/; purificarea soluției de NaHS în fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice cu ajutorul ED în două trepte /235/, epurarea apelor saline cu fosfați /236/, cu nitrați /237/, a apelor reziduale cu detergenți /238/, a unor efluenți secundari (instalație pilot) /239/; epurarea unor ape reziduale cu compuși organici, anorganici, microorganisme /240/, purificarea de fier a acidului sulfuric /241/; tratarea avansată a efluenților reziduali (procesul combinat ED+cărbune activ granulat) /242/, eliminarea borului /243/, etc., sînt numai cîteva din numeroasele aplicații ale ED în această ramură industrială.

O arie largă de interes pentru procedeul ED o reprezintă recuperarea unor metale valoroase din ape reziduale industriale, cum sînt cele de la acoperiri galvanice /56/, /117/, /244-249/.

Industria alimentară și a băuturilor nealcoolice, industria farmaceutică reprezintă o altă zonă activă de aplicare a electrodializei (ED) /50/, /103/, /175/.

În afara aplicării la desalinizarea apelor marine și salmastre, EO se aplică în următoarele domenii: obținerea de apă pură și ultrapură (în combinație cu schimbul ionic) /136/, /120-221/; concentrarea soluțiilor apoase, pentru industria alimentară și farmaceutică /59/, /64/; epurarea recuperativă a apelor reziduale specifice (industria celulozei și hîrtiei, ateliere foto, ape reziduale orăgenești, ape reziduale cu coloranți, uleiuri, ape

residuale radioactive) /60/,/104/,/198/,/250-259/.

Aplicațiile ultrafiltrării (3) se referă la tratarea apelor reziduale,dezhidratarea nămolurilor,industria alimentară și farmaceutică,medicină (hemodiafiltrare),etc. /260-268/.

Metodele de conversie a apei salină constituie și mijloace de rezolvare a problemei evacuirilor de sărături concentrate, prin micșorarea volumului de reziduuri,în special atunci cînd produsul rezidual poate fi redus la un nămol foarte concentrat sau la o formă cristalizată /189/,/200/,/269/,/270/. De asemenea,valorificarea concentratelor obținute prin desalinizare,alături de apa dulce,reprezintă o cale de micșorare a costului procedeeilor de desalinizare.

Progresele realizate în tehnicile de separare și concentrare,folosind metodele de desalinizare,au deschis calea a numeroase posibilități de îndepărtare economică sau reutilizare a constituenților sărăturilor reziduale și naturale,fără descărcare de reziduuri. În acest sens,existența sărăturilor concentrate de pe fundul Mării Negre constituie o aplicație de perspectivă,ideală,pentru metodele de desalinizare,de mare importanță economică în viitor /271-272/.

Așa apă de mare părea,nu decât,o utopie. Astăzi nu mai este vorba de proiecte utopice,ci de realizari. Disponibilitatea actuală a proceselor de desalinizare a modificat concepțiile tradiționale de palnificare a resurselor de apă,în alte zone ale globului. Oceanul reprezintă astăzi o resursă potențială de apă dulce,practic inepuizabilă.

5.1.2 Comparatie între procesele de separare cu membrane și alte procese de separare

Așa cum s-a menționat,procesele de membrană sînt metode de separare,care permit separarea substanțelor dizolvate, unele de altele,sau dintr-un solvent,fără schimbarea fazei. Spre deosebire de evaporare și cristalizare,procesele de membrană nu necesită energia reprezentată de căldura latentă de evaporare și cristalizare. De aici,rezultă economii importante de energie, mai ales,dacă avem în vedere că,costurile energiei au o pondere însemnată în costurile de operare totale pentru multe separări.Cu toate acestea,pentru a se reduce costul de operare total,fluxul prin membrane trebuie să fie suficient de mare,astfel încît să permită utilizarea unor suprafețe mici de membrană, care

se reflectă în costul scăzut al echipamentului /51/,/58/,/273/.

Procesele de membrană nu necesită temperaturi ridicate, comparativ cu evaporarea, distilarea, uscarea pe valț și uscarea prin pulverizare, putându-se separa astfel, fără pericol, materiale sensibile la temperaturi ridicate. Spre deosebire, însă, de evaporare sau distilare, prin procedeele de membrană nu se poate realiza separarea prin concentrare la sec, fiind necesară cuplarea cu un proces de uscare /70/,/196/.

Se consideră, de către unii autori, că procesele de membrană sînt mai ieftine decît evaporarea sau distilarea numai în cazul instalațiilor mici și medii /51/.

În Tab.5.4 se indică cheltuielile rezultate la separarea apei din diferite soluții prin cîteva metode de separare competitive /51/,/271/.

Tab.5.4

Procesul	Cost relativ
Evaporare și evaporare în vid	0,07 - 1,5
Uscare pe valț	8,00
Uscare prin pulverizare	6,00 - 8,00
Uscare prin înghețare	100
Concentrare prin înghețare	0,20 - 15,0
Centrifugare	0,10 - 3,0
Ultrafiltrare și osmoză inversă	0,07 - 1,5
Electrodializă (ED)	0,07 - 1,5

Separarea gazelor cu ajutorul membranelor s-a dovedit a prezenta importante avantaje economice, în comparație cu procesele convenționale de separare, atît din punctul de vedere al investiției specifice, cît și al costului operației, precum și al consumului mai redus de energie și a greutateii și a volumului mai mic de utilaje, aspect foarte important pentru amplasarea lor pe platforme de extracție marine, personal de exploatare și întreținere redus. Se apreciază că o viitoare nouă generație de membrane și, respectiv, de tehnologii de separare cu ajutorul acestora (de ex. a hidrogenului din gazele de purjă din fabricația NH_3 , sau din gazele reziduale de la procesele de hidrogenare din rafinării), să fie atît de eficientă, încît să nu mai fie necesare comparațiile cu procedeele convenționale, în viitorul apropiat /77/,/275-279/.

În ceea ce privește tehnica membranelor lichide, se poate menționa că, în comparație cu extracția cu solvenți, în cazul permeației prin membrane lichide, consumul de solvenți este mai redus, cheltuielile de investiție și de exploatare sînt mai scăzute /279/.

Deci, comparativ cu procesele de separare convenționale, procesele de membrană se caracterizează prin următoarele proprietăți /280/ :

- sînt simple din punct de vedere tehnic
- se caracterizează prin eficiență ridicată, la un volum de echipament mic
- în cazul membranelor solide, în special, componentii de separat nu sînt supuși degradării chimice și nici efectelor termice.

Aceste fapte demonstrează că procesele de membrană sînt într-adevăr economice și eficiente și pot contribui la rezolvarea unor probleme, în diverse sectoare industriale și de cercetare, dînd rezultate optime, singure sau în combinație cu alte procese de separare convenționale, ca de exemplu evaporarea /186/.

La analiza tehnico-economică a tehnologiilor de membrană este necesar, pe lângă un studiu complex asupra avantajelor pe care le prezintă aceste tehnologii, și o evaluare a efectelor rezultate din interacțiunile acestor procese cu mediul înconjurător. Factorii ecologici pot fi foarte importanți, de aceea aceste noi tehnologii trebuie să prezinte puține reziduuri sau deloc /9/. Toate acestea duc la concluzia că la nivelul actual și de perspectivă al tehnologiei este necesar un nou mod de gîndire, ca, de altfel, în orice alt domeniu de vîrf al științei.

5.1.3 Progrese realizate în separarea cu membrane

Separarea din amestecuri a substanțelor componente, cu ajutorul proceselor de membrană, a cunoscut o foarte rapidă extindere în industrie și în laboratoare, în separarea hidrocarburilor, în operații de purificare a produselor chimice, farmaceutice și biologice, în procesele de desalinizare a apei și de depurare a apelor reziduale. Odată cu extinderea acestei metode, în industrie s-a împămintenit termenul de permeație pentru această tehnologie de separare /279/.

Possibilitățile tehnologiei proceselor de membrană sînt

departe de a fi epuizate. Parametrii de exploatare ai membranelor depind de mulți factori : stabilitatea termică și chimică a materialelor obținute, condițiile de prelucrare și de modificare a br. In acest context, se proiectează o structură determinată, de realizarea căreia depinde specificitatea transportului prin membrană a ionilor și moleculelor. De aceea, la realizarea membranelor de eficacitate înaltă, cu anumită destinație, apare un complex de probleme fizico-chimice și de materiale, pentru rezolvarea cărora sînt necesare cercetări fundamentale aprofundate asupra structurii și proprietăților funcționale ale membranelor. In acest scop, este necesară transpunerea în practica de cercetare științifică a metodelor moderne, de vîrf, care permit controlul riguros al structurii și al altor proprietăți ale materialelor, în toate stadiile procesului de preparare și modificare a membranelor.

Superioritatea tehnologiei proceselor de membrană se poate manifesta deplin, numai prin optimizarea proceselor de membrană, alegerea corespunzătoare a schemelor de separare, a parametrilor membranelor și a regimului de lucru. Problemele optimizării proceselor de membrană se pot rezolva pe baza modelelor matematice, în care se includ parametrii fenomenologici, care caracterizează proprietățile sistemelor de membrană /9/.

Progresele chimiei macromoleculare au pus în evidență limitele largi ale proprietăților chimice și fizice ale polimerilor, precum și posibilitatea funcționalizării lor, conducînd atenția cercetătorilor asupra peliculelor de polimeri, ca sursă de membrane cu permeabilitate selectivă. Locul vechilor membrane artificiale, bazate pe celuloză și derivații sai (în special colodiul), a fost luat de un mare număr de membrane sintetice, dotate cu caracteristici dirijate după dorință /58/, /261/.

Cercetările și dezvoltările, în perspectivă, în domeniul proceselor de membrană sînt legate de sinteza noilor clase de materiale anorganice pentru membrane, caracterizate prin permeabilitate ionică înaltă și stabilitate termică mare, ceea ce le conferă bune proprietăți funcționale de separare, precum și alte funcții (de exemplu, de cataliză). Cercetările de perspectivă în domeniu se bazează și pe realizările din ultimii ani în domeniul creării unor materiale ceramice multifuncționale (de exemplu, cu proprietăți electrice speciale) /9/, /178/. Membranele ceramice

din oxid de aluminiu pe carbură de siliciu, pe bază de carbon poros, acoperite pe ambele părți cu oxid de zirconiu, sau pe bază de oxid de aluminiu cu un strat activ din oxid de zirconiu, folosite pentru micro-și ultrafiltrare, osmoză inversă cu membrane dinamice sînt aplicate industrial (USA, Japonia, Franța) pentru purificarea apelor reziduale radioactive, prepararea vaccinurilor și a enzimelor, epurarea apelor reziduale din industria farmaceutică, etc./119/.

Dintre noile tipuri de membrane, cu proprietăți superioare, putem aminti următoarele : membrane schimbătoare de ioni (cationice, anionitice și bipolare), stabile în medii agresive și la temperaturi ridicate (pînă la 80°C) /248/, /282-283/; membrane perfluorurate cu diferite grupe funcționale, pentru procese de electroliză cu membrană și pentru scopuri speciale; membrane de osmoză inversă, stabile termic și chimic /74/, /284-287/; membrane înalt selective pentru separarea din amestecuri de gaze a CO_2 , NH_3 , H_2S , H_2 , O_2 și a altor componente /277/, /279/; membrane compozite cu permeabilitate înaltă, pentru hemofiltrație, osmoză inversă /288-290/; membrane de microfiltrare pentru epurarea, în special, a lichidelor agresive din industria chimică, biologică și din alte sectoare, cu temperaturi de lucru pînă la 150°C ; membrane lichide și eozalichide (lichide impregnate), de eficiență ridicată, pentru extragerea unor substanțe speciale din soluții naturale și tehnologice /9/.

Perspectivă mare de dezvoltare au membranele bifuncționale cu proprietăți catalitice, energetice și de prelucrare a informației, obținute prin imobilizarea unor fragmente de sisteme biologice pe suporturi sintetice /9/, /291-293/.

Cercetările aplicative, ce se desfășoară intens în domeniul permeației, sînt axate pe realizarea unei creșteri substanțiale a selectivității membranelor și a unei prelungiri a duratei de utilizare. În acest scop, s-a recurs, deja, la membranele asimetrice, care au un strat activ din polimeri, foarte subțire, deșu pe un strat microporos, ambele așezate pe o țesătură de fibre din sticlă, folosită ca suport.

Din cercetările efectuate pînă în prezent, specialiștii apreciază că, prin folosirea unor noi polimeri, deșu pe un suport de fibre de sticlă, prin tehnologii noi (deșueneri cu ajutorul plasmelor, polimerizări in situ, etc.) este posibilă creșterea

selectivității actuale a membranelor de separare existente, de lo-loc de ori /279/.

Una din cele mai recente aplicații ale permeației constă în comercializarea membranelor de separare sau purificare a amestecurilor de gaze din rafinării, instalații chimice sau din gaze naturale. În paralel cu aceste aplicații, au luat amploare și cercetările fundamentale, pentru o cunoaștere mai adâncită a fenomenelor ce au loc în cursul acestor operații /294/.

Ca urmare a faptului că separarea gazelor cu ajutorul tehnologiei proceselor de membrană s-a dovedit a prezenta importante avantaje economice, se apreciază că aceasta va cunoaște în viitorii ani o dezvoltare cea puțin similară cu cea pe care au cunoscut-o, în urmă cu circa patru decenii, tehnologiile de adsorbție și absorbție /291/.

Pentru separarea de gaze s-au introdus fibrele capilare (hollow fibers), pe bază de polisulfone, polipropilenă, etc. Astfel de separatoare, bazate pe microfiltrare cu membrane din fibre capilare, s-au introdus în purja de gaze a unor instalații de amoniac, ce recuperează H_2 de mare puritate. În afară de microfiltrare, fibrele capilare au găsit aplicații și în osmoza inversă (RO), ultrafiltrare (U) și în dializă, prezentând, de asemenea, perspective de utilizare în anumite procese enzimactice și catalitice și pentru membranele lichide pe suport /251/, /295/.

În ultimii ani s-a înregistrat un interes crescând cu privire la procesele de schimb de masă prin membrane lichide. Pentru industrie prezintă interes, în special, tratarea soluțiilor de concentrație mică, avându-se în vedere atât recuperarea de metale scumpe, cât și epurarea apelor reziduale. În acest din urmă domeniu, se pot găsi și unele posibilități noi de utilizare, cum ar fi, de exemplu, separarea NH_3 de fenol din ape reziduale orășenești. Procedul permeației prin membrane lichide fiind foarte recent, lipsește deocândată o concepție unitară privind proiectarea unei instalații industriale /256/.

Pentru a se concepe un proces tehnologic, bazat pe fenomene de membrană, trebuie să se stabilească soluții pentru trei probleme de fond: tehnica de preparare a membranei, caracterizarea materialului de construcție, în funcție de mediul în care este expusă, respectiv aplicarea tehnologiei, concepția constructivă a utilajelor și stabilirea parametrilor optici. Se mai importanți

problemă, care constituie elementul prioritar, este prepararea membranei.

Această direcție de cercetare fundamentală, cu finalizare practică în diferite tehnologii și domenii, este în plină dezvoltare /281/.

În afară de membranele anorganice și organice, în următorii ani se vor dezvolta și membrane hibride prin acoperirea organică a unui suport anorganic sau prin acoperirea anorganică a unui suport organic.

Datorită dezvoltării membranelor cu selectivitate mare, se vor deschide noi alternative tehnice pentru separări industriale de mare eficiență a componentelor unui amestec. De altfel, se poate spune că progresele realizate în modernizarea proceselor tehnologice din industria chimică sînt și rodul succeselor obținute în separarea componentelor unui sistem /77/, /119/.

Tab.5.5

Nr. ort.	Localizare	Capacitate m ³ /zi	Anul con- str.	Det. fol.	Obs.
0	1	2	3	4	5
1.	Kuwait	655.000 2.700.000	1960- 1980 1985	Dist.	Apă de mare /128/ /130/, /201/
2.	Qatar	640.000	1968- 1982	Dist.	Apă de mare /133/ /201/, /296-297/
3.	Arabia Saudită:	1.973.000	1971- 1983	Dist.	Apă de mare. Uzine mixte (în majorit.) /139/, /201/, /296/
	Jeddah	12.000	1978	RO	Apă din a. roșie cu 41 g/l, finsă sub 1 g/l /75/
	Er-Riadh	192.000	1980	RO	Apă subterană /201/
	Salboukh	330.000	în constr.	RO	Prima uzină intrată în funcț. în 1980. Module Permasep
4.	Emiratele Arabe	830.000	1977- 1983	Dist.	Apă de mare /201/
5.	Abu-Dhabi	90.000	1969- 1978	Dist.	Apă de mare /142/ /298/

Tab.5.5 (cont.)

o	1	2	3	4	5
6.	Oman	300.000	1976- 1986	MSF	Apă de mare, uzine mixte /299/
7.	Libia	54.000	1976- 1980	Dist.	Prod. apă potabilă + NaCl /139/
	Benghazi	19.200	1970	ED	Apă salină cu S ₁ - 2 g/l, final 650 mg/l /139/, /301/, /303/
8.	Olanda: Rotterdam	32.400	1973	MSF	Comb. pe bază de gu- noi orăș. incinerat /229/
		1.800	1968	ED	Pouă unități /229/
	Terneuzen	29.000	1969	MSF	Usină mixtă, comb. conv. /297/, /300/
9.	Italia: Taranto	14.000	1970- 1971	MSF	Apă pt. cazane pres. înaltă /297/
	Vieste	1.080	1968	ED	Salinit. iniț. 2,2 g/l final 300 mg/l
	Brindisi	5.000	1971	ED+SI	Apă adîncime, S ₁ -2,5- 2 g/l /218/
	Pollonica	2.400	1971- 1972	ED+SI	Apă ind. pt. o fabrică de acid, sulfuric /302/
	Gasta Oil Refinery	1.200	1970	ED+SI	S ₁ -1,6 g/l, final 0,05 mg/l, pt. cazane /301/
	Sardinia	60.750	1977	MSF	Apă ind. /164/
	Ins. Capri	4.800	1974	MSF	Usină mixtă, înlocuind transp. apei cu vapor.
	Milano	5.400	1983	RO	Trat. efl. din ind. far- maceutică /120/
10.	Barsebäck (Suedia)	1.000.000	1980- 2014	Dist. nucl.	750 MW, prizele 2 unit. a 100.000 m.c./zi au intrat în funcț. în 1980 /158/
11.	Almería (Spania)	5.000.000	în constr.	MSF	Usină mixtă, dist. nu- cleară
12.	URSS (Sevckenko)	142.900	1967	MSF	Usin. nucleară /201/
		12.000	1982 - 1983	RO	Modul Permassep Lu Font, apă k. Caspică
13.	Grecia : Malta	18.000	1967- 1971	Dist.	Apă potabilă+apă ind.
	Char Lapsi	20.000	1983	RO	Apă de mare /185/
	Corfu	15.120	1979	EDR	Cea mai mare usină de acest tip /207/

Tab.5.5 (cont.)

o	1	2	3	4	5
14.	Varşovia(Polonia)	1.440	1977	RO+SI	Apă purit.inaltă pt.ind.electronică /136/
15.	Franța:Petit-Saint Vincent	30	1972	Dait. sol.	3,7 l/m ³ /zi,coast 44 P/m.c. /214/
	Soc.Legrand	360	1981	SD	Tip Aqualyzer.Trat. ape rezid.galv.,recup 15 kg Cu/h
16.	Cambus(Scoția)	560-1125	1970-1971	SD	Lupă necesit.,pt. trat.efl.rezid.ind. cu recup.prod.rez. fol.ca hrană pt.a-animale
17.	Ipewich(Anglia)	4.500	1974	Ingh.	Fol.apa estuarului indir. riuului Deben./242/
18.	Israel	2.000 378.000	1977 1988	RO SDP	Apă salmastră Apă de mare
19.	Iran-Mid Holand	760	1970	SD	Apă riu,S ₁ -1,7 g/l S ₂ -200 mg/l /203/
		200.000	1980-1981	Dist. nucl.	Uzină mixtă /201/
20.	Mexic:Rosarita	28.000	constr.	SDP	In cooperare cu SUA /146/,/297/
	Tijuana	28.500	1968	SDP	In cooperare cu SUA /146/
21.	SUA : Yuma I	276.680	1983	RO+SD	Apă drenaj agricol
	Yuma II (Arizona)	81.750	1984	SD	Apă drenaj agricol /131/,/201/,/225/
	Fountain Valley(Calif.)	11.500	1973-1974	Dist.	Apa desal.nmestec. cu apă rezid.ind. și se reinject.in sol /21/
	Venice(Fla.)	3.800	1975	RO	Module spirale,apă aciuicime /304/
	Ocean Reef	2.268	1977	RO	Apă de mare /232/
	Orange County	18.900	1977	RO	Uzină 21,tratate avansată a apei rezid.orăș.,reinject. acvifer /10/
	Siesta Key (Fla.)	4.500	1969	SD	S ₁ -1,3 g/l.Extindere la 7500 m.c./zi /123/,/227/,/292/

Tab.5.5. (cont.)

o	1	2	3	4	5
SUA :	Buckeye (Ariz.)	2.500	1968	ED	S ₁ -2,2 g/l, S ₂ -300 mg/l /297/, /206/
	Pensacola (Fla.)	1.000	1978	UF	Trat.ape rezid.celuloasă și hirtie,apa și prod. recup.șe recirc./256/
	Coleta (calif.)	85.000	constr.	RO	Module spirale
	San Diego (Calif.)	276.000	"	RO	Module spirale
	Fort Mans- field(tex.)	945	1965	LD	S ₁ -2,4 g/l /146/, /297/
	Dell City	265	1967	ED	S ₁ -2,7 g/l /297/
	Webeter (Iakota S.)	1.200	1962	ED	S ₁ -1,5 g/l, inst.pilot
	Texas	3.800	1980	RO	Module membrană la Pont S ₁ -5 g/l /188/
	Wrightville Beach(Carol.)	378	1980	ED	Apă de mare, ED de temp. ridicată 80°C. Pilot
	Kotunda West (Fla.)	1.800	1972	RO	Module hollow-ribers /206/
	Cape Coral City (Fla.)	18.900	1977- 1980	RO	Module cu hollow-fib. /132/, /297/
	Key West (Fla.)	12.000	1981	RO	inloc.inst.1981 care a funct.14 ani, avind pro- bleme mari de coroz. /132/
	Sarasota County(Fla.)	1318	1973- 1976	RO	S ₁ -3,4-0,9 g/l module spirale și hollow fib.
22.	Hong-Kong-Lok- on-Pai	216.000		ASP	Apă mare /164/, /305/
		182.000	1976	RED	Apă de mare /191/
23.	Curacao (Antilele Oland.)	22.400	1963- 1970	ASP	Usine mixte, comb.con- vențional /297/
24.	Aruba (Caraibe)	13.000	1959	Dist.	Apă potab.și pt.culturi hidroponice /99/, /297/
25.	Las Palmas(Ins. Canare)	20.000	1977	ASP	Apă de mare /164/, /297/
26.	Ins.Haiti	165	1972	Dist.	2,9 l/z ² /zi /214/ sol.
27.	Africa Sud	13.500	1958	ED	Apă mină aur, S ₁ -1 g/l fol.pt.o uzină uranium

Tab.5.5 (cont.)

o	1	2	3	4	5
28. Osborne (Austr.)	600	1976	SIRO- Therm	S ₁ -0,8 g/l, S ₂ -0,1g/l	
29. Japonia	100.000	1975	ED	Apă de mare /203/	
30. Tunisia	1.437	1967	ED	/188/	
31. China	1.200	cons.	RO	Ape sălcii, module Permasep Du Pont, pt. o centr.term. /226/	

5.1.4 Determinări experimentale

În cadrul colectivului nostru există preocupări mai vechi de aplicare a unor metode de desalinizare în tratarea și epurarea apei. Astfel, s-a încercat, cu rezultate bune, aplicarea electrodi-lizei cu membrane schimbătoare de ioni (ED) la tratarea unor ape cu salinități moderate și ridicate, în scop potabil și industrial, precum și la epurarea unor ape reziduale.

Tehnologia proceselor de membrană, din care face parte și electrodi-liza (ED), s-a afirmat practic în toate sectoarele industriale, ca o tehnologie avansată de separare și concentrare, cu efecte economice apreciabile : economie de energie, randamente de separare ridicate, procese continue, reducerea fazelor de fabricație (în special, prin simplificarea operațiilor de separare), utilaje mai puțin complexe, obținerea substanțelor pure, etc./281/.

Procesele de separare, folosind membrane, joacă un rol în continuă creștere și în tratarea și epurarea apelor. Electrodi-liza (ED) și osmoza inversă (RO) sunt utilizate, pe scară largă, pentru desalinizarea apelor salin, iar ultrafiltrarea (U, UF) este utilizată într-o serie de procese de tratare a apei și a reziduurilor.

Desalinizarea apelor salmastre (salinități sub 10 g/l) este de departe principala aplicație a ED. Alte aplicații importante sînt : reducerea concentrației electroliților din soluție, concentrarea unor soluții de electroliți, separarea electroliților de neelectroliți și transportul selectiv al ionilor, utilizînd diferite tipuri de membrane selective.

În aceste condiții, desigur că proprietățile membranelor au un rol hotărâtor în obținerea unor randamente, care să facă economic procesul. Membranele pentru ED sînt obținute din /Măști schimbătoare de ioni (anionice și cationice) și se caracterizează prin rezistență mecanică și stabilitate chimică ridicate, rezistență electrică mică și, mai ales, o bună selectivitate în ceea ce privește permeabilitatea ionilor /306/. Membranele permit ca procesul de schimb ionic să se realizeze în mod continuu, iar regenerarea schimbătorului de ioni are loc concomitent pe cele două fețe ale membranei, pe cale electrochimică, prin aplicarea unui cîmp electric.

În electrodializă (ED), curentul electric potențiază separarea parțială a componentilor dintr-o soluție ionică. Separarea se realizează prin plasarea alternativă a unor membrane selective cationice și anionice, perpendicular pe fluxul curentului electric. Se creează, astfel, în celula de ED, o serie de compartimente de deionizare, alternativ cu compartimente de concentrare /30/, /70/, /39-100/.

Celulele de electrodializă de laborator, utilizate de noi, au avut un număr de 3-7 compartimente. S-au utilizat diferite tipuri de membrane schimbătoare de ioni de import (Kernaplex, Ionics). Pentru electrozi s-au folosit materiale, ca: grafit, oțel inoxidabil, titan activat cu o peliculă pe bază de $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ dopat (elaborat în cadrul laboratorului nostru, /307/.

Pentru atenuarea fenomenelor de polarizare - concentrare, care duc la micșorarea eficienței procesului și scurțarea vieții membranelor, s-a adoptat recircularea lentă a soluțiilor din compartimentele de diluare și concentrare, micșorarea presiunii soluțiilor de alimentare și acționări speciale, în unele cazuri, în catolit și în anolit.

2.1.4.1 O primă categorie de experiențe au vizat posibilitatea desalinizării prin ED a unor ape salinabile cu salinitate moderată, cu conținuturi variabile de ioni (între 1-7 g/l), obținîndu-se o concentrație finală între 10-100 mg/l (randamente de 64-95,5%).

În general, în procesul de ED se folosesc membrane schimbătoare de ioni și, în anumite cazuri, membrane izotrope anionice, cuplate cu membrane schimbătoare de ioni. Pentru funcțiile de scopul urmărit, sînt necesare diferite tipuri de membrane cu pre-

prietăți adecvate, astfel încât realizarea procesului depinde în întregime de capacitatea de schimb a membranelor /52/.

Deși în chimia coloidală, fenomenul de dializă este cunoscut de mult, ceea ce se înțelege astăzi prin ideea de electro-dializă a apărut prima dată în 1939, când Manegold și Kalauch au pus problema măririi randamentului procesului prin folosirea membranelor ion selective. Aplicarea la scară industrială era legată de realizarea unor membrane care să satisfacă anumite cerințe. Începând cu 1950 au fost realizate astfel de membrane, obținându-se astăzi membrane cu proprietăți electrochimice din ce în ce mai bune.

În experimentările de laborator /308/ s-a urmărit posibilitatea desalinizării prin ED a unor ape de suprafață și salmastre, cu conținut variabil în ioni de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . S-a utilizat un electro-dializator cu șase membrane (trei anionice și trei cationice) de tip IONICS și electrozi de grafit, în prima parte a cecetariilor. Constatându-se însă o eroziune accentuată a anodului, datorită atacului oxigenului format, s-a înlocuit refitul cu un anod din titan activat (tip AAT). Schema de principiu a instalației este prezentată în fig. 5.8.

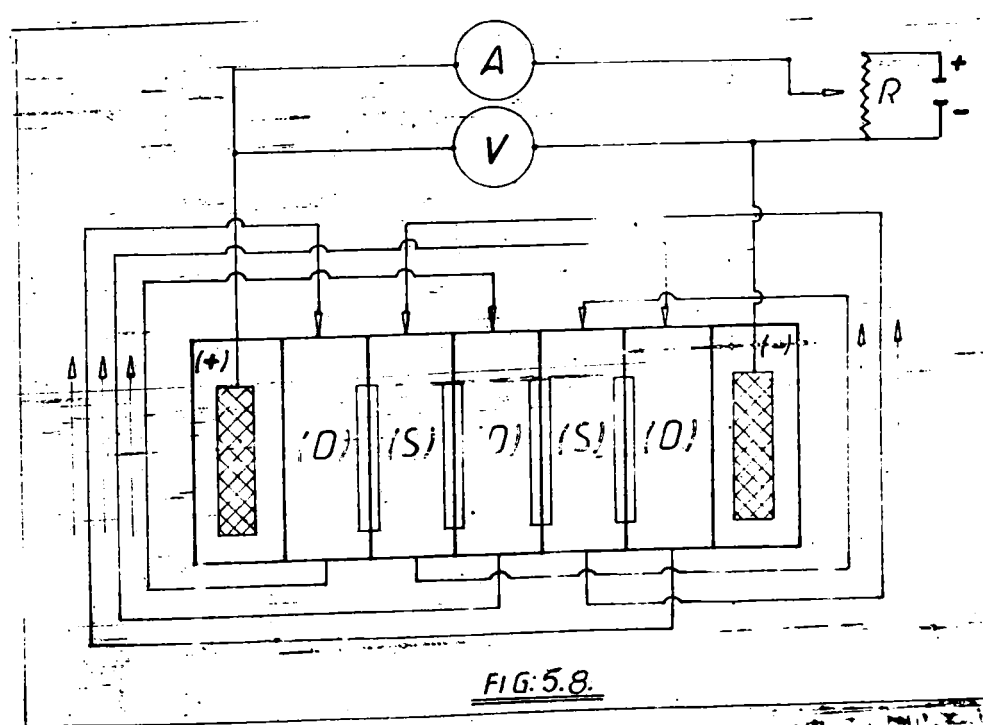


FIG. 5.8.

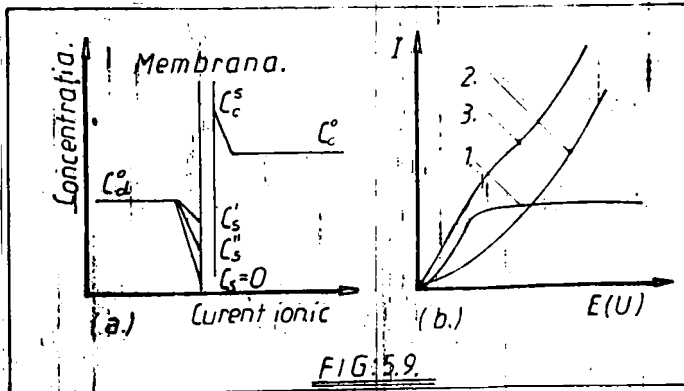
× In prima fază, a fost supusă ED o apă sintetică cu conținuturi variabile în NaCl (între 1-7 g/l). S-a lucrat în sistem discontinuu, cu recircularea soluțiilor. Rezultatele obținute sînt prezentate în Tab.5.6.

× In continuare, s-a lucrat cu o apă care a conținut ioni de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , urmărindu-se influența adăugului de sulfat de magneziu, la eliminarea NaCl. Rezultatele sînt prezentate în Tab.5.7.

× Se observă că adăugul de sulfat de magneziu nu înrăutățește procesul de eliminare a NaCl, obținându-se aceleași grade de eliminare, ca și în absența MgSO_4 . Gradul de eliminare al Mg^{2+} este mai mare, decît al ionilor Na^+ și Cl^- , depășind valoarea de 99%, pentru o durată a ciclului de 150 de minute.

In ceea ce privește consumul specific de energie pe metru cub, acesta este destul de mare, randamentele situîndu-se între 35-45% și crește cu salinitatea inițială a apei și cu gradul de demineralizare.

Creșterea randamentelor de curent se poate realiza prin îmbunătățirea constructivă a celulei (micșorarea distanțelor dintre membrane, mărirea suprafeței membranelor) și prin atenuarea polarizării de concentrație la membrane. Schematic, instaurarea polarizării de concentrație este redată în Fig.5.9 a.



Deoarece în membrană numărul de transport al ionilor este mai mare, decît în soluție, pe cele două fețe ale membranei se formează câte o zonă de concentrație scăzută, respectiv ridicată, deci apare un gradient de concentrație dictat de limitările de difuziune. Cu creșterea densității de curent are loc creșterea

INSTITUTUL NAȚIONAL
DE RECHIZIȚE
ȘI PROIECTARE

Feb. 5.6

Cone. sol. de alimentare		Cone. sol. dil.		Durata cicl.	U V	Grad. demin. %	I (mA)	
mg Na ⁺ /l	mg Cl ⁻ /l	mg Na ⁺ /l	mg Cl ⁻ /l				initial	final
1200	1850	430	660	60	39	64,3	60	50
1210	1870	350	550	70	39	70,6	62	46
1190	1835	205	330	90	39	82,6	65	35
1175	1816	165	250	120	39	86,0	58	25
2790	1300	750	1160	60	39	73,0	125	92
2790	4300	420	650	90	39	85,0	125	78
2765	4265	290	450	110	39	89,4	122	70
670	1035	120	183	90	39	82,3	50	25
665	1020	65	100	120	39	90,2	46	18
647	1000	31	45	150	39	95,5	47	12
395	610	23	36	140	39	94,1	30	7

Tab. 5.7

Durata elab. min.	Conc. sol. in filtrate mg/l		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	I (mg)	U mg	V mg		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺										
70	770	90	1030	365	170	10	220	45	39.5	67	43	22.6
90	780	90	1030	365	84	4.8	133	23	39.5	66	34	26.8
110	750	93	1045	375	65	2.8	86	13	39.5	69	22	29.0
130	750	90	980	365	29	1.1	44	5	39.5	66	12	30.8
150	750	89	1030	360	24	0.8	38	3.2	39.5	67	8	33.5

gradientului de concentrație, respectiv micșorarea concentrației c_p pînă la valoarea c_{p0} . Curentul corespunzător este curentul limită și în acest caz se poate admite că transportul de ioni este controlat de fenomenul de difuziune. Deci, polarizarea limitează valoarea densității de curent, la intensități de curent superioare valorii curentului limită, transportul sarcinilor electrice realizîndu-se prin intermediul ionilor H^+ și OH^- , ceea ce duce la micșorarea corespunzătoare a randamentului /52%.

(Fig.5.9.b - curba 1 - curentul corespunzător cationului; curba 2 - curentul corespunzător ionului H^+ ; curba 3 - rezultanta).

S-a efectuat, de asemenea, electrodializa unei ape naturale de suprafață (rîul Lureș). În prealabil, apa a fost tratată în vederea eliminării suspensiilor (coagulare), care pot determina colmatarea membranelor. Caracteristicile inițiale ale apei și rezultatele obținute sînt prezentate în Tab.5.8.

Tab.5.8

	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Concentrația inițială, mg/l	195	250	132	152	19	126
Concentrația finală, mg/l	0	48	8	24	1	6
Grad de eliminare, %	100	80,9	94,0	84,2	94,7	95,3

S-a lucrat la o tensiune de 39 V, consumul specific de energie fiind de $7,3 \text{ kWh/m}^3$. Si în acest caz, gradul de eliminare al ionilor divalenți este mai ridicat, decît al celor monovalenți.

În continuare, folosind aceeași instalație de ED de laborator, s-a supus demineralizării o apă salină de concentrație moderată, cu conținut variabil de ioni de Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} și Mn^{2+} .

În cadrul studiului efectuat, pentru determinarea condițiilor optime de lucru, s-a observat că în compartimentele de diluare are loc o creștere a pH-ului. Acest lucru se datorează faptului că în stratul de soluție adiacent membranei are loc o sărăcire în ioni H^+ , prin migrarea acestora în compartimentul alăturat. Curgerea apei este mai lentă în acest strat adiacent, turbulența fiind redusă și nu se poate realiza o omogenizare cu restul soluției. Ca urmare, are loc o creștere a pH-ului, atîngîndu-se pH-ul de precipitare a $Mn(OH)_2$. Acest inconvenient s-a înlăturat prin mărirea vitezei de recirculare a soluției.

De asemenea, pe membrana anionică ce mărginește compartimentul anodic s-a observat depunerea, în timp, după un anumit număr de cicluri, a unui precipitat brun - probabil MnO_2 rezultat la oxidarea anodică a Mn^{2+} .

În prima fază a studiului, a fost supusă electrodiálizei o apă sintetică avînd compoziția prezentată în Tab.5.9. S-a lucrat la tensiunea constantă de 30 V și la diferite valori ale cantității de curent Q (de la 0,06 la 0,18 Ah). În timpul electrodiálizei, valoarea intensității curentului scade în timp, pe măsura demineralizării apei, datorită micșorării conductivității ei.

În Fig.5.10 sînt prezentate variațiile gradului de eliminare a ionilor Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mn^{2+} .

Tab.5.9

Impurificatorul	U.M.	Valoarea
Cloruri (Cl^-)	mg/l	1065
Sulfati (SO_4^{2-})	mg/l	4460
Sodiu (Na^+)	mg/l	2800
Mangan (Mn^{2+})	mg/l	5

S-au obținut grade de demineralizare foarte ridicate, cuprinse între 93-98%, pentru cantități de electricitate de 0,18 Ah, ceea ce corespunde la o durată a ciclului de 90 de minute. În aceste condiții, consumurile de energie cresc prea mult, procesul devenind neeconomic, intensitatea curentului scăzînd la 40% din valoarea inițială.

În continuare, s-a studiat influența tensiunii aplicate pe celulă asupra gradului de demineralizare. S-a lucrat cu o apă de aceeași compoziție cu cea precedentă, la diferite tensiuni, de la 15 V la 40 V și la o cantitate de electricitate constantă de 0,06 Ah. Rezultatele sînt prezentate în Fig.5.11.

Se observă că gradul de demineralizare cel mai înalt se obține la densități mici de curent, respectiv la tensiunile de 15 și 20 V. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că randamentele de curent sînt superioare la densități de curent mici, respectiv raportul de curent dintre transportul ionilor de Na^+ , Cl^- și SO_4^{2-} pe de o parte și cel al ionilor de H^+ și OH^- pe de altă parte, este mai mare. Ca urmare, și consumurile specifice de ener-

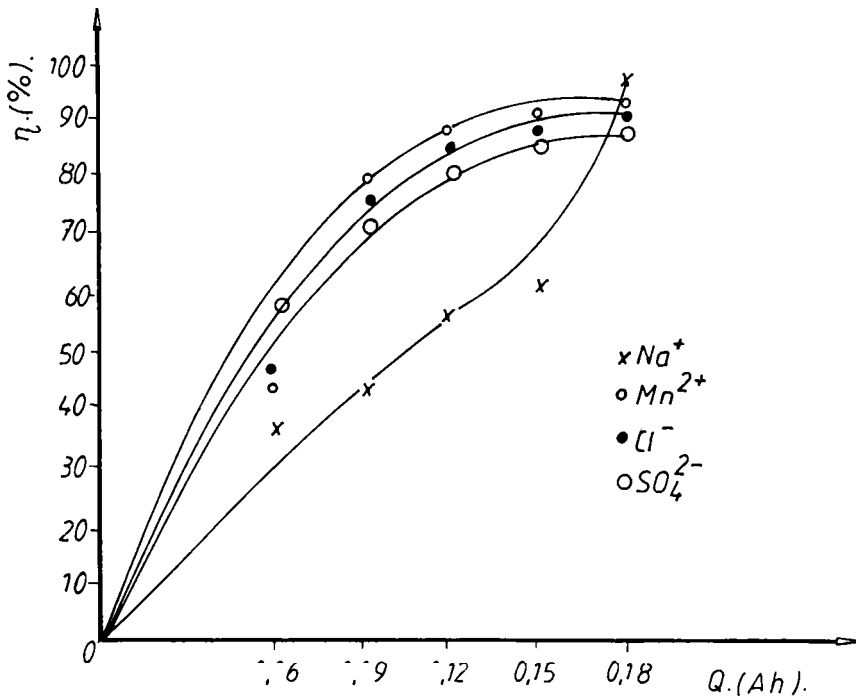


FIG: 5.10.

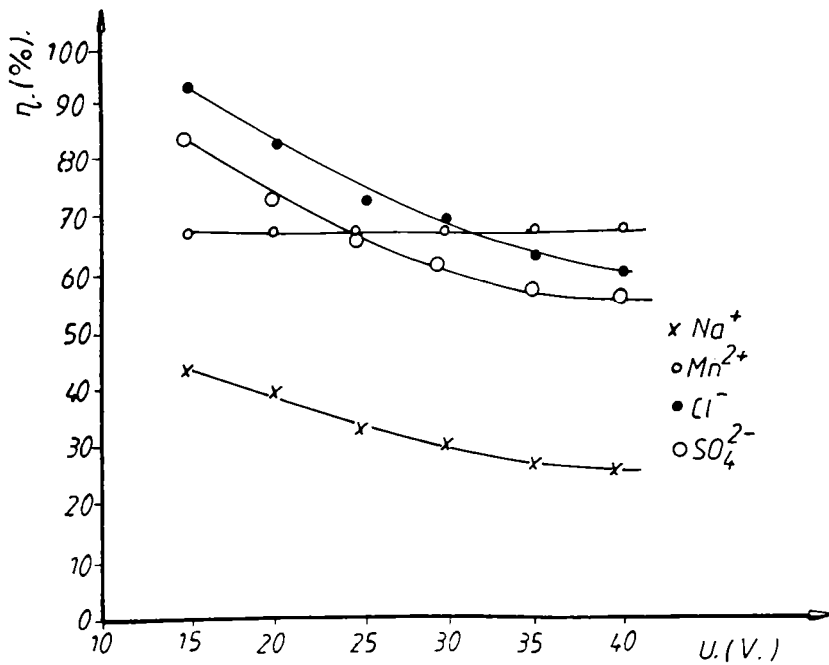


FIG: 5.11.

gie vor fi mai mici la densități mici de curent.

Este de remarcat faptul că, consumurile de energie sînt, în general, cu mult mai mari, decît cele realizate de celulele industriale, care sînt superioare celor de laborator : numărul de compartimente este de ordinul sutelor, suprafața membranelor este mult mai mare, iar distanța dintre membrane este foarte mică.

În concluzie, se poate spune că ED se poate aplica cu succes la demineralizarea avansată a apelor de suprafață. Rămîne deschisă problema utilizării unor celule de performanțe înalte și exploatarea lor la parametri optimi, astfel ca să se obțină randamente de curent de peste 90%.

Într-un proces de electrodiализă (ED) cu mai multe perechi de celule, consumul de energie pe ansamblu este mai scăzut, de aceea energia consumată la electrozi este de același ordin de mărime ca și cea consumată de o pereche de celule. Reiese, astfel, foarte clar, avantajul folosirii unui mare număr de perechi de celule, cu o singură pereche de electrozi.

În compartimentele electrozilor apar fenomene, care îngreuează procesul de ED. Astfel, alcalinitatea formată la catod poate cauza precipitarea CaCO_3 , Mg(OH)_2 , cît și a altor ioni, fiind necesară acidularea sistemului. De asemenea, oxidanții generați la anod pot cauza degradarea membranelor, iar fenomenul de polarizare determină o slabă eficiență a curentului /309/.

Membranele se pot colmata relativ ușor. Trebuie luate măsuri mai ales împotriva substanțelor organice anionice. De aceea, înainte de electrodiализă, apa trebuie tratată pentru eliminarea acestor substanțe, prin adsorbție pe cărbune activ, filtrare pe rășini scavenger /111/.

De asemenea, trebuie redusă turbiditatea apei, deoarece particulele coloidale sau foarte fine în suspensie au, de obicei, o încărcare superficială negativă și colmatează preferențial membranele anionice. Ioni organici de dimensiuni mari (acizi humici și fulvici) și particulele coloidale sînt atrase de membrană prin forțe electrostatice, ceea ce duce la colmatarea ei. Astfel, rezistența electrică crește, iar capacitatea de demineralizare a instalației scade. Este, deci, necesară o pretratare a apei prin coagulare, decantare și filtrare. S-au dezvoltat și membrane anionice macroporoase pentru evitarea colmătărilor cu anioni de dimensiuni mari, întilniți frecvent în apele naturale și reziduale

(humați, algi-nați, tanați, alchil-aril-sulfați, alchil-aril-sulfonați) /283/.

Avantajul folosirii electro-dializei (ED) în desalinizarea apei este acela că scoate sărurile, care se găsesc în cantitate mică, din apă, în loc să scoată apa din soluție, ca în cazul distilării.

În ce privește conductivitatea electrică a membranelor schimbătoare de ioni, aceasta condiționează repartizarea tensiunilor de-a lungul electro-dializatorului. Dacă conductivitatea este mică, atunci cea mai mare parte din gradientul total de tensiune revine membranelor și nu soluției din compartimentele de de-ionizare, avînd loc astfel un proces de ED cu eficiență scăzută /310/.

Pentru membranele schimbătoare de ioni, conductivitatea electrică se calculează cu relația :

$$\lambda = \frac{1}{R_m} \cdot \frac{l}{S}$$

unde : λ - conductivitatea electrică a membranelor, $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 l - grosimea medie a membranei, cm
 S - suprafața liberă a membranei, cm^2
 R_m - rezistența medie a membranei, ohmi

Potențialul de membrană reprezintă o măsură directă pentru permeabilitatea unei membrane schimbătoare de ioni. Comportarea unei anumite membrane, în condiții diferite, poate fi anticipată dacă fenomenele de membrană și, în special, potențialul sînt bine cunoscute. Pentru calculul potențialului de membrană sînt necesare o serie de aproximații teoretice. R. Jerome /311/ ajunge la concluzia că termodinamica proceselor ireversibile este aproximația cea mai fructuoasă și cea mai realistă la tratarea proceselor de membrană.

Caracteristicile principale ale membranelor schimbătoare de ioni de tip ionic, care au fost utilizate în experimentările noastre de laborator, sînt redate în Tab.5.10 și 5.11.

În procesul de ED, transportul de materie este o însumare de mai multe tipuri de transport. Astfel, transportul principal este transportul de contraioni, care reprezintă trecerea cationilor prin membranele cation-selective și a anionilor prin cele anion-selective și care reprezintă de fapt procesul util. Dacă ce-

lectivitatea membranelor este suficient de mare, atunci acest proces constituie principalul proces de transport al electricității.

Tab.5.10

Concentrație NaCl	0,01 N	0,1 N	1,0 N	3,0N
Resistența specifică a suprafeței, ohm/cm ²	15	9	4	2
Conductanța specifică, ohm/cm	4,2.10 ⁻³	7.10 ⁻³	15,8.10 ⁻³	31,6.10 ⁻³
Randament de curent	0,09	0,07	0,93	-

Tab.5.11

Concentrație NaCl	0,01 N	0,1 N	1,0 N	3,0N
Resistența specifică a suprafeței, ohm/cm ²	13	11	8	5
Conductanța specifică, ohm/cm	4.10 ⁻³	6.10 ⁻³	8.10 ⁻³	12.10 ⁻³
Randament de curent	0,098	0,094	0,91	-

Migrarea ionilor hidratați, în măsură mai mare sau mai mică, prin membrane este asociată și cu transportul apei, procesul definindu-se ca transportul electroosmotic al apei. Un proces auxiliar ce are loc este transportul co-ionilor, constând în trecerea anionilor prin membrana cation-selectivă și invers. În cazul membranelor cu o selectivitate mare, sintetizate în ultimul timp, acest transport este redus, cu excepția ionilor cu mobilitate mare, H⁺ și OH⁻.

Un alt proces este difuzia electrolitului din compartimentul cu concentrație mai mare spre cele cu concentrație mai mică, rezultând un randament mai scăzut al desalinizării.

Pe lângă aceste procese se mai manifestă și transportul osmotic al apei din compartimentul cu soluție mai diluată spre cel cu soluție mai concentrată. Dacă se are în vedere totalitatea proceselor, corelate cu transportul apei, acestea în general se manifestă împotriva procesului util, scăzând randamentul acestuia. Cantitatea de apă transportată de ioni și de sărurile difuzate se

poate determina din măsurarea gradului de hidratare, deși acesta poate fi sensibil modificat în membrană /52/, /312-313/.

O serie de măsurători, considerate convenționale, permit caracterizarea membranelor schimbătoare de ioni și anume : capacitatea de schimb ionic, conținutul de apă, selectivitatea măsurată pentru diferiți ioni și diferite concentrații, permeabilitatea, conductivitatea și stabilitatea dimensională /77/.

Utilizarea membranelor pe scară largă, în procesele de separare, presupune găsirea unor metode adecvate pentru caracterizarea lor rapidă, eficientă și cât mai completă. Caracterizarea membranelor presupune parcurgerea unor etape, cum sînt :

- elucidarea structurii chimice a materialului
- testarea proprietăților fizico-chimice și mecanice
- estimarea performanțelor în exploatare

Deși în prezent numeroase țări dezvoltă tehnologii ce utilizează membrane schimbătoare de ioni, numărul țărilor producătoare de membrane este foarte restrîns și între acestea, Japonia deține 90% din totalul producției mondiale /314/.

Mecanismele de transport prin membrane sînt procese complexe, dificil de modelat matematic, care impun multe ipoteze simplificatoare. Cunoașterea lor permite stabilirea de corelații între mărimile fizice specifice structurii membranelor și performanțele în aplicare /77/.

Rezumînd cele spuse referitor la procesele de separare cu membrane, se poate afirma că, din punct de vedere strict teoretic, majoritatea schimburilor și fracționărilor în fază omogenă și heterogenă cu ajutorul membranelor nu fac decît să reproducă ceea ce natura a optimizat la nivelul schimburilor prin pereții naturali selectivi, numiți membrane biologice /65/.

Luînd în considerare mărimea speciilor chimice separate și factorii determinanți ai separării, se poate spune că procesele de membrană pot fi utilizate cu succes în separarea ionilor, a moleculelor, a macromoleculelor, a sistemelor coloidale și a suspensiilor fine, constituînd o alternativă pentru alte procese de separare : distilarea, rectificarea, extracția cu solvenți, ultracentrifugarea, etc. /77/. O imagine de ansamblu a proceselor de separare este prezentată în Fig.5.12, din care se poate observa locul aparținător ocupat de procesele de separare prin membrane.

FACILITĂȚI PRIMARE ÎN INFLUENȚA

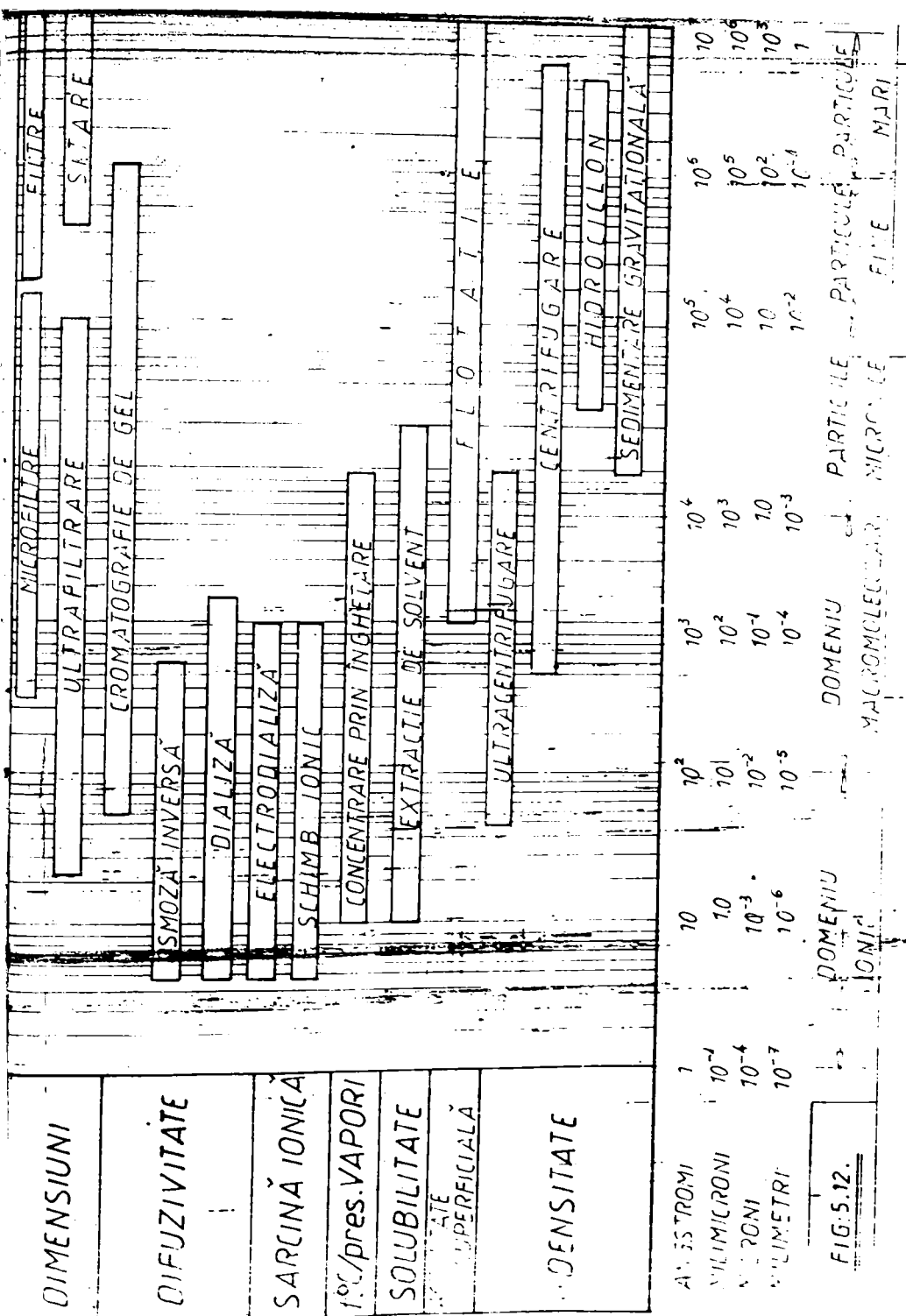
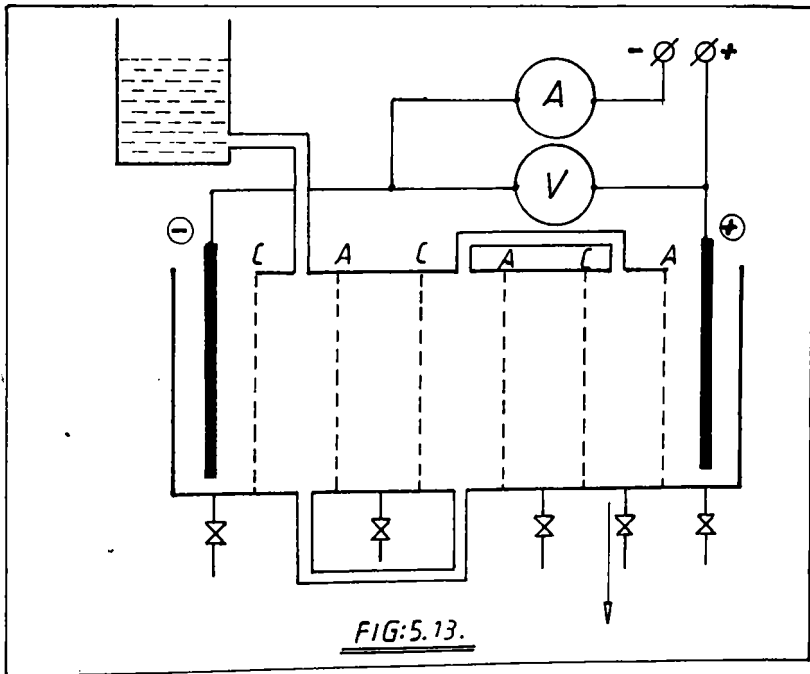


FIG. 5.12.

Intr-un alt set de determinări s-a încercat decalinizarea unor ape cu salinitate ridicată (10-60 g/l), folosind membrane de tip Persaplex. Aceste membrane prezintă o selectivitate ionică bună, chiar la concentrații mari ale electrolitului (până la 30), o rezistență electrică suficient de scăzută pentru a nu duce la un consum mare de energie electrică, de asemenea sînt rezistente la acțiunea agenților oxidanți, reductori, a acizilor și bazelor, a solventilor organici, cu unele excepții. S-au folosit electrozi de grafit. Celula de electrodiализă a avut 7 compartimente și a funcționat continuu, în circuit deschis (Fig.5.13).



În condiții de funcționare continuă a instalației, la un debit de alimentare de $10 \text{ cm}^3/\text{min.}$, s-au obținut următoarele rezultate : la un conținut inițial de Cl^- de 10.300 mg/l s-a ajuns la o concentrație finală de 2480 mg/l (randament de 76%), la o tensiune de 77 V și o intensitate a curentului de 0,165 A.

Graficul din Fig.5.14 prezintă variația conținutului de cloruri, în funcție de timp, iar cel din Fig. 5.15 - variația gra-

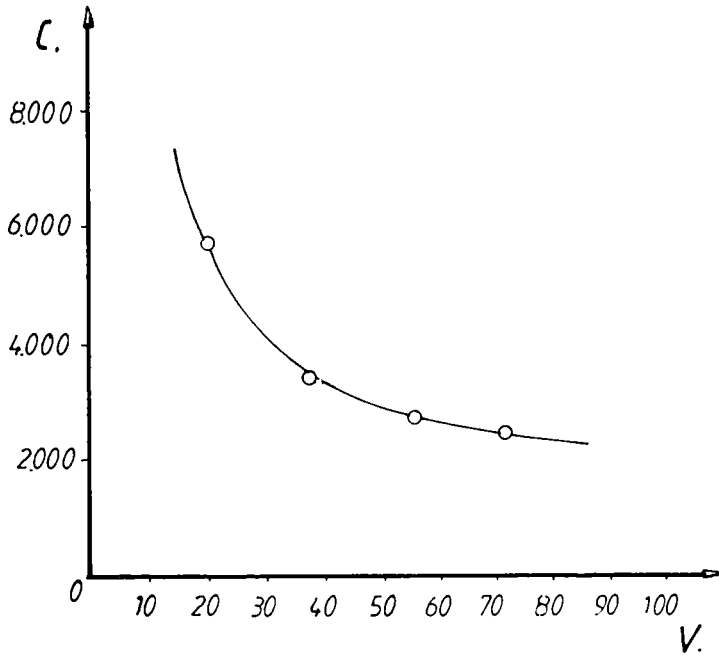


FIG:5.14.

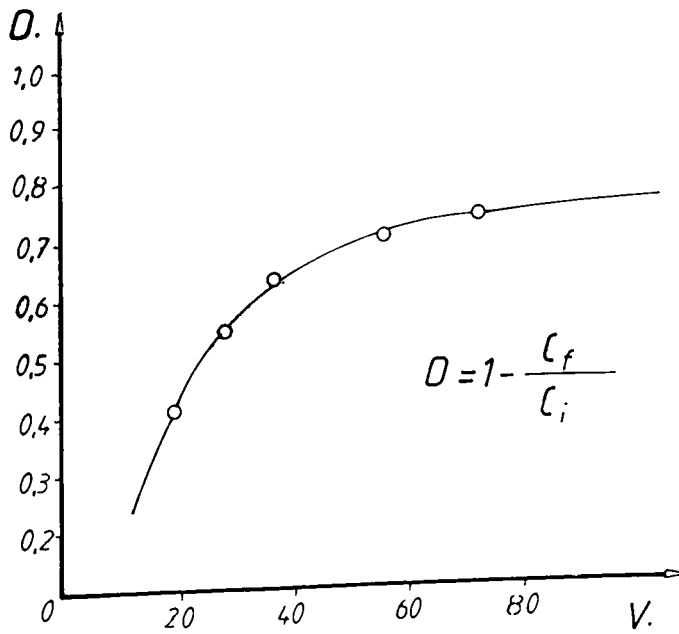


FIG:5.15.

dului de demineralizare, D, în funcție de tensiunea aplicată, la o funcționare continuă a instalației.

Comportarea instalației amintite de PD la concentrații mari, până la 60.000 mg Cl⁻/l, este redată în Tab.5.12.

Tab.5.12

Nr. crt.	Conc. iniț. mgCl ⁻ /l	Debit cm ³ /min	Tens. V	Intensit. A	Conc. fin. mgCl ⁻ /l	Grad de demin. (%)
1.	10.300	10	21	0,10	6020	41,5
2.	10.300	10	40	0,12	3546	65,6
3.	10.300	10	60	0,15	2840	72,5
4.	10.300	10	77	0,165	2480	76,0
5.	30.200	10	25	0,75	12200	66,0
6.	62.800	10	20	0,8	30000	52,0

Se observă că într-o singură treaptă de demineralizare, pornind de la un conținut inițial de 60 g Cl⁻/l se realizează un grad de demineralizare de 52%.

În continuare, s-au efectuat încercări de desalinizare a unei ape reziduale din industria sodiei (leția finală de la GPS Govora), care are o compoziție foarte complexă.

După treapta de tratare mecanică la usină (decantare simplă), conținutul în cloruri al apei reziduale este de 60.700 mg Cl⁻/l.

Rezultatele epurării acestor ape reziduale prin ED în 4 trepte de demineralizare sunt prezentate în Tab.5.13.

Tab.5.13

Treptele de demineralizare	Concentrația inițială mg Cl ⁻ /l	Concentrația finală mg Cl ⁻ /l	Intensit. de curent A/cm ²	Tens. V
Treapta I	60.700	40.000	0,133	25
Treapta II	40.000	22.300	0,117	35
Treapta III	22.300	6.000	0,080	50
Treapta IV	6.000	730	0,036	74

În condiții de laborator, gradul de epurare final obținut în cazul acestor ape reziduale este foarte bun (randament de 98,7%),

făcînd abstracție de valoarea destul de mare a transportului de apă din compartimentele de demineralizare în cele de saremarură. Din considerațiile teoretice, privind problema transportului de apă /312-313/, reiese că valoarea acestuia scade mult cu scăderea concentrației apei saline. Existînd posibilitatea diluării acestor ape reziduale, cum de altfel se și întîmplă în practică la Uzina de produse sodice, epurarea lor prin metoda ED ar deveni posibilă, concluzie care se desprinde și din datele Tab.5.14.

Tab.5.14

Treptele de demineralizare	Concentrația inițială <i>echiv. Cl⁻/l</i>	Concentrația finală <i>echiv. Cl⁻/l</i>	Densit. curent μ/cm^2	Tens. V
Treapta I	0,624	0,312	0,038	15
Treapta II	0,312	0,078	0,025	32
Treapta III	0,078	0,009	0,020	69

Gradul de demineralizare atins a fost de 98,5%, permițînd evacuarea apelor reziduale epurate în emisar.

Se poate conchide, deci, că metoda electro-dializei (ED) se poate aplica la desalinizarea unor ape reziduale cu salinitate ridicată, folosind membrane selective adecvate, mai multe trepte de tratare și o pre-tratare corespunzătoare a apelor reziduale.

Pentru a se realiza îmbunătățirea performanțelor procesului, s-a combinat ED cu schimbul ionic (SI) clasic, în două variante : ED urmată de coloane de SI; ED + SI în put mixt, în celulele de demineralizare ale electro-dializatorului. Această ultimă variantă a permis obținerea unei ape practic total desalinizate, fără consum de reactivi de regenerare a schimbătorilor de ioni, regenerarea realizîndu-se pe cale electrochimică.

Domeniul principal de aplicare a straturilor de ionți este desalinizarea avansată a apei. În urma acestei deionizări rezultă cantități mari de ionți epuizați, care trebuie regenerați. În cazul folosirii ionților în straturi mixte, procedeul se complică, întrucît este necesară separarea celor două tipuri de ionți și apoi regenerarea lor pe cale chimică, astfel că prezintă interes regenerarea electrochimică a acestor straturi mixte de schimbători.

Ideea regenerării electrochimice a schimbătorilor de ioni

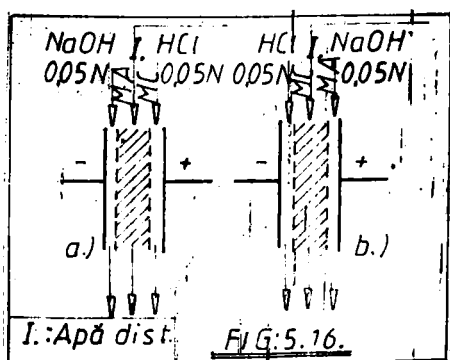
a fost elaborată pentru prima dată în 1948 de Heimanon și O'Donohue. În comparație cu regenerarea chimică, cea electrochimică prezintă anumite avantaje : reduce necesitățile consumului de reactivi chimici; micșorează consumul de apă pentru necesități proprii ale instalației; oferă posibilități de mecanizare și automatizare ușoară a procesului. În cazul stratului mixt de ioni, acesta nu trebuie separat în vederea regenerării /315-317/.

Asocierea regenerării electrochimice a schimbătorilor de ioni cu electrodiализă (ED) este de dată relativ recentă, deși procedeul a fost propus de Walters și Kollman în 1955, respectiv în 1957 /215/, /318/.

Introducerea schimbătorilor de ioni între membranele permselective ale celulei de ED îmbunătățește substanțial procesul de electrodiализă, având ca principale avantaje :

- micșorarea substanțială a polarizației
- eficiența de curent înaltă a transferului de masă
- reducerea rezistenței electrice, pentru o lățime dată a celulei

În această direcție am studiat regenerarea electrochimică a stratului mixt de schimbători VIONIT CC-21 (forma Na) și VIONIT AS-14 (forma Cl), în două variante : schema de concentrare (Fig.5.16 a) și schema de desalinizare (Fig.5.16 b)/319/. Instalația de laborator, folosită pentru studiul regenerării electrochimice a schimbătorilor de ioni în strat mixt, a fost compusă din :



Instalația de laborator, folosită pentru studiul regenerării electrochimice a schimbătorilor de ioni în strat mixt, a fost compusă din : electrodiализator tricompartimentat, sursă de curent, aparate de măsură (ampermetru, voltmetru), pompă peristaltică, vase intermediare.

Electrodiализatorul a prezentat compartimentul central, umplut cu schimbători de ioni în strat mixt și compartimentele laterale, electrodice, prin care au circulat soluții diluate (în compartimentul anodic soluție

0,05 N HCl, iar în cel catodic soluție 0,05 N NaOH). În compartimentul central s-a circulat apă distilată. Fluxul soluțiilor în toate cele trei compartimente a fost de sus în jos, iar debitul

de 15 ml/minut. S-a folosit anod de titan activat și un catod de oțel inoxidabil.

S-au utilizat membranele Ionica Anion 103 F2L-386, respectiv Ionica Cation 103 F2L-386, produse de firma IONICS INC. (USA). Dimensiunile membranelor au fost de 85×105 mm. Suprafața utilă a electrozilor a fost de 45 cm^2 .

S-a lucrat cu volume de 75 cm^3 schimbător mixt, la tensiunile 20, 30, 40 și 50 V (curent continuu, sursă de tensiune stabilizată).

Schemele de lucru în celulă, concentrare (a) și desalinizare (b), sînt corelate cu dispunerea membranelor : membrana cationică (AC) înspre compartimentul anodic în primul caz și o dispunere inversă, în cel de-al doilea caz.

Clorurile s-au analizat cu un Chloride-ionometer tip DF-261 (Ungaria), iar sodiul prin flammfotometrie de emisie la spectroscopul AAS 1 Car Zeiss Jena.

Principalii parametri urmăriți au fost : variația în timp a concentrației ionilor Na^+ și Cl^- în efluentul din compartimentul central (pentru ambele variante), variația concentrației ionului Na^+ în compartimentul catodic (variantea desalinizării). Rezultatele obținute sînt prezentate, parțial, în Fig.5.17 și Fig.5.18.

S-a observat că, în schema desalinizării, concentrațiile Na^+ și Cl^- sînt mai mici în cazul efluentului din compartimentul central, la aceeași tensiune de lucru. Aceasta se explică prin faptul că în schema desalinizării numai o parte din ioni de Na^+ și Cl^- deslocați din rășină trec în fluxul de apă, cealaltă parte trecînd prin membrana anionică în compartimentul anodic (Cl^-), respectiv prin membrana cationică în compartimentul catodic (Na^+). Gradul de regenerare s-a calculat cu relațiile :

$$W_{\text{Na}} = \frac{q_{\text{Na}}^x}{q_{\text{ONa}}^x} \cdot 100 (\%) \quad W_{\text{Cl}} = \frac{q_{\text{Cl}}^x}{q_{\text{OCl}}^x} \cdot 100 (\%)$$

unde : q^x - cantitatea de ioni eliminată, care se determină prin integrare grafică a concentrației în funcție de volum (la desalinizare se ține cont și de cantitatea de ioni trecută în compartimentele laterale);

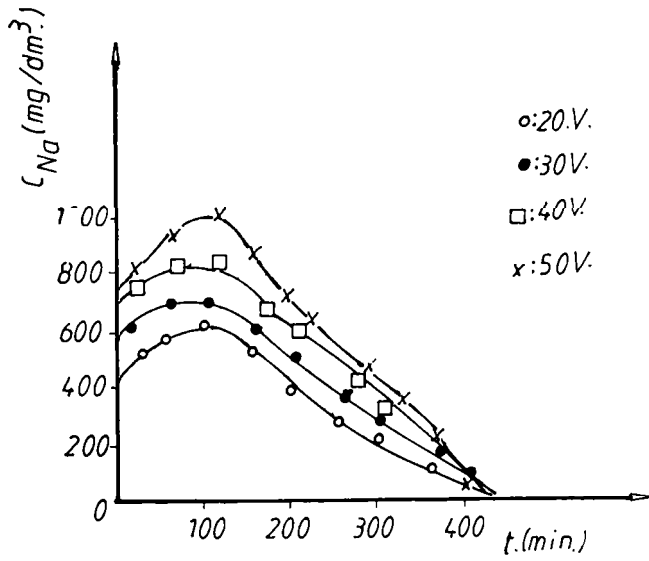


FIG: 5.17.

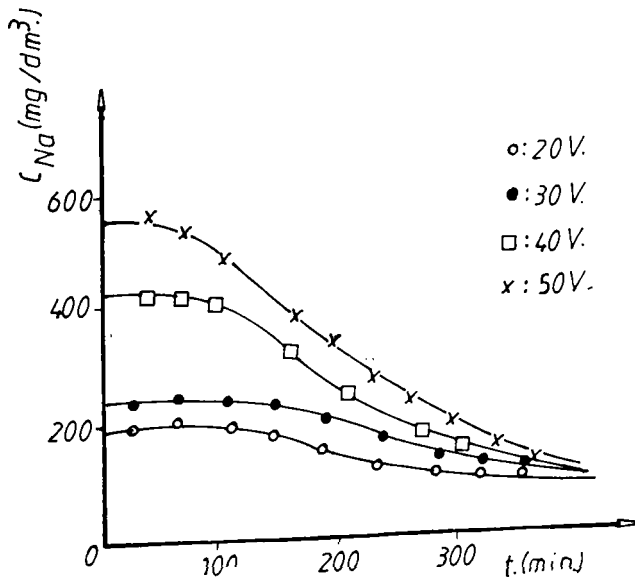


FIG: 5.18.

q_0^x - cantitatea de ioni aflată pe schimbători, determinată de capacitatea totală de schimb a ionizilor (stabilită în prealabil).

Dependența gradului de regenerare în funcție de timp este prezentată în Fig.5.19 și Fig.5.20. S-a ajuns până la un grad de regenerare de 58,5% în cazul cationitului, 75,15% pentru anionit în schema concentrării (la 50 V) și 63,7% în cazul cationitului, în schema desalinizării (50 V). Deci, pentru aceeași tensiune de lucru, gradul de regenerare este mai ridicat în cazul schemei desalinizării.

S-au calculat, pentru instalația de laborator, randamentele de curent (η_{Ca} , η_{Cl}) și consumurile specifice de energie (w_{sp}), pentru ambele variante.

Randamentul de curent s-a calculat cu formula :

$$\eta = \frac{K \cdot F \cdot q_0^x}{I \cdot t} \cdot 100 (\%)$$

unde : K - grad de regenerare, %
 F - constanta Faraday, 96500 C
 q_0^x - cantitatea de ioni aflată pe schimbători, val
 I - intensitatea curentului, A
 t - timp de regenerare, sec.

iar consumul specific de energie electrică cu formula :

$$w_{sp} = \frac{I \cdot t \cdot U}{V_{SI}} \cdot 100 \text{ kWh/dm}^3$$

unde : I - intensitatea curentului, A
 t - timp de regenerare, ore
 U - tensiunea de lucru, V
 V_{SI} - volumul de ionit luat în lucru (0,07 dm³)

Rezultatele obținute pentru η și w_{sp} , calculate pentru patru tensiuni electrice de alimentare sînt redată în Tab.5.15 și Tab.5.16.

Se observă că un grad de regenerare mai mare a ionitului se obține în schema desalinizării și la tensiuni mai ridicate, iar consumul de energie este mai mic și randamentul de curent este mai ridicat în schema concentrării.

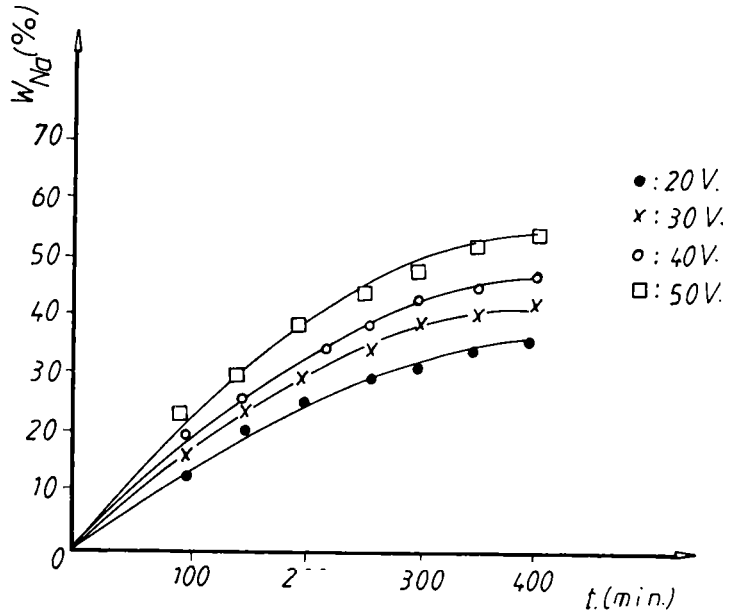


FIG: 5.19.

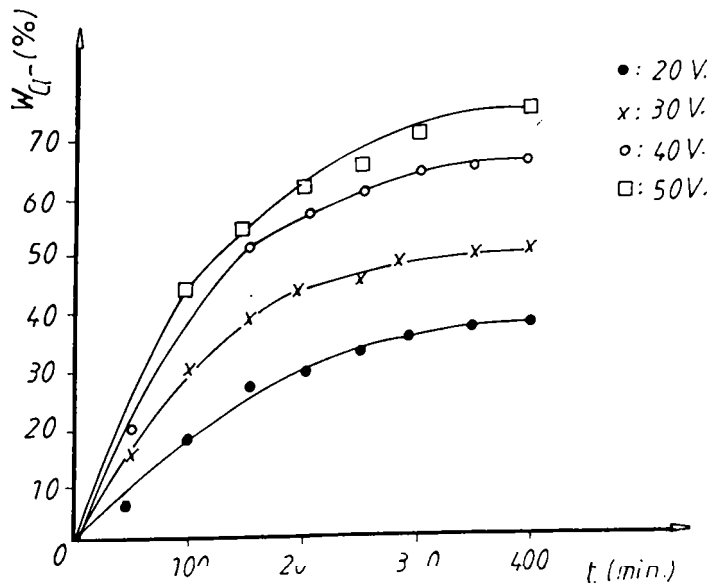


FIG: 5.20.

Tab.5.15

Tensiuni (V)	20	30	40	50
Schema concentrării w_{sp} (kWh/dm ³)	0,148	0,482	1,107	1,680
Schema desalinizării w_{sp} (kWh/dm ³)	0,321	0,660	1,380	1,960

Tab.5.16

Tensiuni (V)	20	30	40	50
Schema concentrării η_{Cl} (%)	9,96	52,0	40,3	34,2
η_{Na} (%)	-	96,73	60,95	58,23
Schema desalinizării η_{Na} (%)	-	64,79	60,35	54,10

Regenerarea electrochimică se dovedește utilă pentru epurarea avansată, respectiv desalinizarea apelor cu conținut ridicat de NaCl, fără a necesita consum de reactivi pentru regenerarea ionizilor, aceasta având loc concomitent cu epuizarea, sub acțiunea cimpului electric. Procedul necesită timp mai scurt și oferă o mai mare posibilitate de control, mecanizare și automatizare. Importanța procedului crește ca valoare aplicativă prin posibilitatea asocierii cu electrodializa (schimbători de ioni în compartimentele celulei).

O altă aplicare a procedului de electrodializă (ED), studiată de noi, a fost în cazul epurării unor ape salin, cu conținut de azotați, obținându-se rezultate bune.

Concentrațiile ridicate de nitrați în apa potabilă duc la apariția methemoglobinemiei la copii; mai recent, s-a sugerat, fără a se dovedi, că nitrații pot crește incidența cancerului uman datorită formării nitrosaminelor în sistemul digestiv uman /320/. De asemenea, cantitățile mari de nitrați provoacă procesul nedorit de eutrofizare al bazinelor receptoare.

Apele reziduale industriale și municipale constituie sur-

sele majore de azot în apele de suprafață. Sursele difuze de azot includ fertilizările agricole,depozitele de gunoais menajere și procesele naturale de mineralizare a materiilor organice din sol /11/.

Ca metode de tratare a apei,cu conținut ridicat de NO_3^- , se pot cita : a).metode fizico-chimice - tratare cu schimbători de ioni,procese cu membrană (RO,ED),procedee combinate; b).metode biologice.

Literatura de specialitate indica o serie de scheme de epurare avansată a apelor cu nitrați,care includ procedee combinate de tratare (proces cu membrană+schimb ionic+evaporare),fără descărcare de soluții reziduale concentrate /219/,/237/.

Rășinile anionice în forma R-Cl pot fi folosite pentru îndepărtarea din apă a NO_3^- . Alături de aceasta,se îndepărtează și ionul SO_4^{2-} , HCO_3^- , rezultând o apă cu ioni Cl^- . Presența tipuri de rășini arată o mai mare selectivitate pentru ionii de sulfat,decît pentru ionii de azotat.

Rășina se regenerează cu soluție concentrată de NaCl; de la faza de regenerare rezultă o soluție concentrată în Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} care se recirculă la ED /320/.

Experimentările noastre de laborator au urmărit :

1).aplicarea ED ca metodă de epurare a unor ape salin-e cu conținut de azotați și stabilirea parametrilor optimi ai procesului; 2).compararea procedeeului simplu de ED cu procedeul combinat de ED+SI, în care schimbătorii de ioni au fost introduși direct în compartimentele de desalinizare /321/.

Compoziția apei supuse tratării a fost cea prezentată în Tab.5.17.

<u>Cationi</u>		<u>Anioni</u>	
Na^+	59,62 mval/l	Cl^-	59,62 mval/l
K^+	2,41 "	NO_3^-	2,41 "
Mg^{2+}	3,32 "	SO_4^{2-}	3,32 "
Ca^{2+}	1,60 "	HCO_3^-	1,60 "
Mg^{2+}	0,47 "	HCO_3^-	0,47 "
	<hr/> 67,62 "		<hr/> 67,62 "

După cum reiese din acest tabel,apele au un conținut ridicat de cloruri (2127,6 mg/l), de azotați (150 mg/l) și de sulfatați (159,6 mg/l).

Instalația de laborator de ED este redată în Fig.5.21, fiind compusă din : celula de ED cu 7 compartimente, sursa de curent continuu, aparate de măsură, pompa peristaltică pentru alimentarea și recircularea apei în celulă.

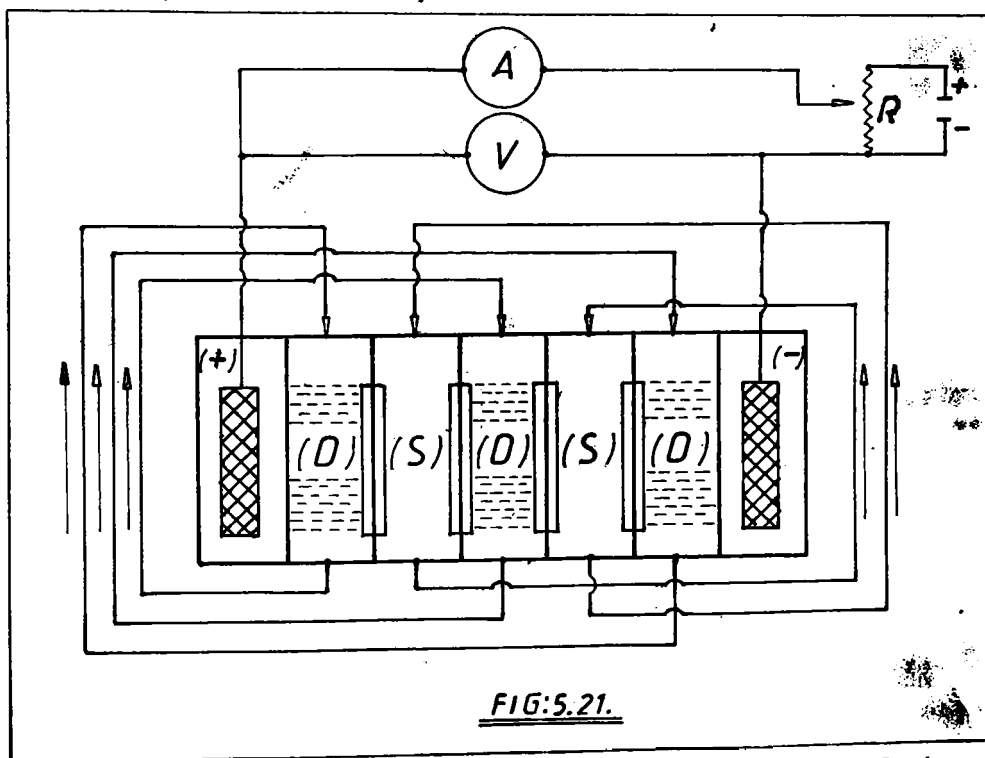


FIG:5.21.

S-au folosit membrane schimbătoare de ioni de t^+ Ionice, celula funcționând în circuit închis. La partea superioară, compartimentele celulei au fost închise etanș, printr-un capac prevăzut cu orificii și etușuri pentru recircularea apei și luarea de probe (ultimul compartiment de desalinizare).

Controlul procesului de demineralizare s-a realizat prin urmărirea intensității curentului electric și prin determinarea concentrației ionilor.

Au fost efectuate determinări la diferite tensiuni, stabilindu-se tensiunea optimă. S-a lucrat la tensiunile de 40, 45,

50, 55 și 60 V și la timpi diferiți, astfel încît consumul de energie să fie aproximativ același. Debitul de alimentare al celei a fost fixat la 9 cm³/min.

Cunoscînd concentrația inițială în Cl⁻, respectiv în NO₃⁻ a apei supusă demineralizării, C₁ și, de asemenea, concentrația la sfîrșitul determinării, C_f, se poate calcula gradul de demineralizare, D, cu relația :

$$D = \frac{C_1 - C_f}{C_1} \cdot 100 \quad (\%)$$

Rezultatele obținute sînt redată în Fig.5.22, din care se observă că s-a obținut o scădere a concentrației Cl⁻ pînă la valoarea de 460,9 mg/l, pentru timpi diferiți, în funcție de tensiunea aplicată, așa cum reiese din Tab.5.18.

Tab.5.18					
U (V)	40	45	50	55	60
t (min)	140	140	110	90	60

Variația gradului de îndepărtare a Cl⁻ (D_{Cl}) în funcție de tensiunea aplicată este redată în Tab.5.19.

Tab.5.19					
U (V)	40	45	50	55	60
D _{Cl} (%)	67,5	75,0	76,2	78,3	78,3

Reiese că, gradul de îndepărtare a Cl⁻ crește cu creșterea tensiunii, intervalul optim fiind cuprins între 45-55 V. Crescînd în continuare tensiunea, gradul de îndepărtare a Cl⁻ rămîne constant. Acest fenomen se poate datora, foarte probabil, scăderii selectivității membranelor la valori prea mari ale cîmpului electric.

Variația în timp a concentrației ionilor NO₃⁻ pentru tensiunile de 45 și 55 V este redată în Fig.5.23. Se observă că la tensiunea de 45 V concentrația scade pînă la 75 mg/l, în timp ce la 55 V, concentrația ionilor NO₃⁻ a scăzut pînă la 37,5 mg/l.

Fin Tab.5.20 și Fig.5.24 se observă că s-a obținut un grad maxim de îndepărtare a NO₃⁻ de 48%, la tensiunea optimă de 45 V.

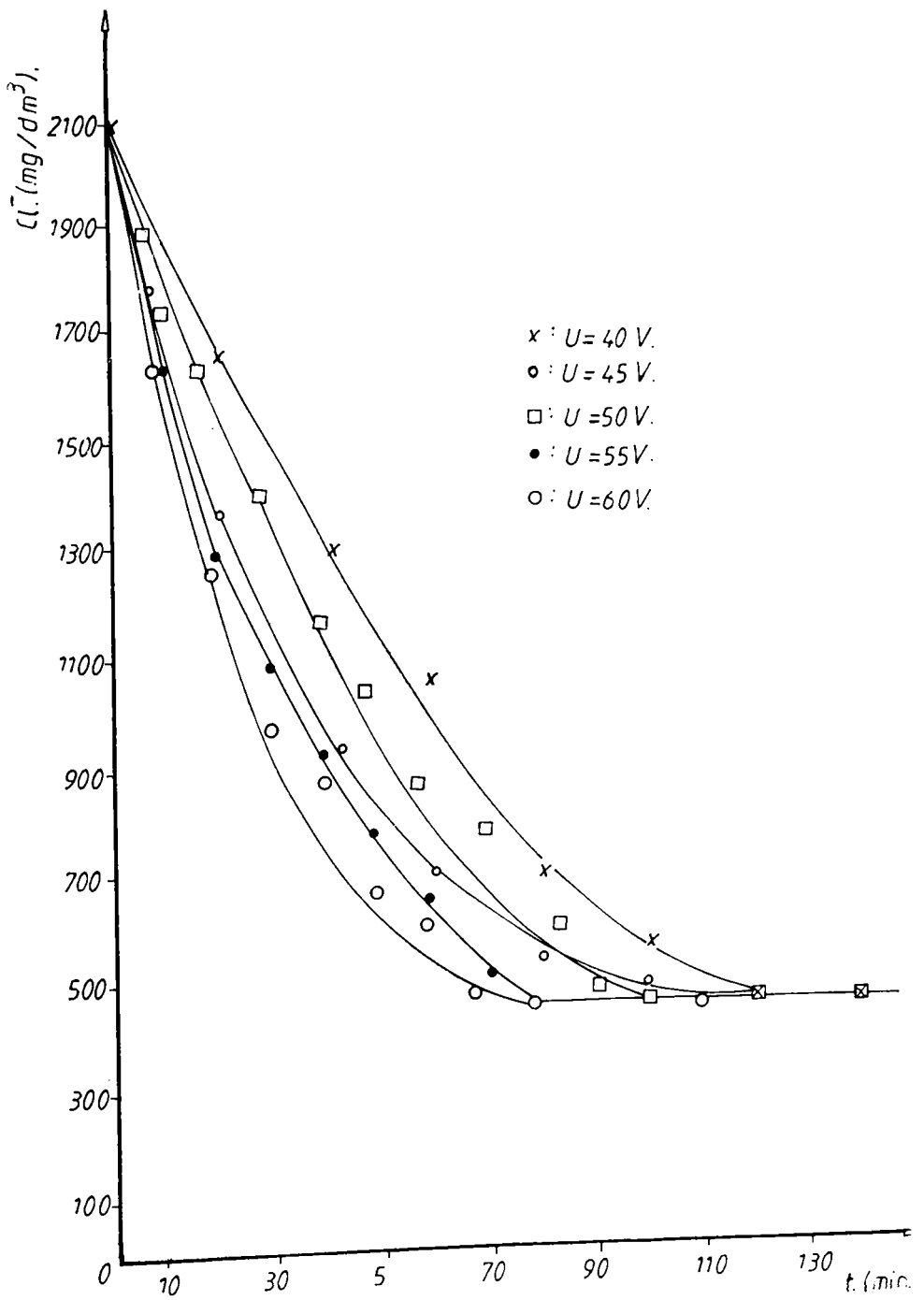


FIG: 5.22.

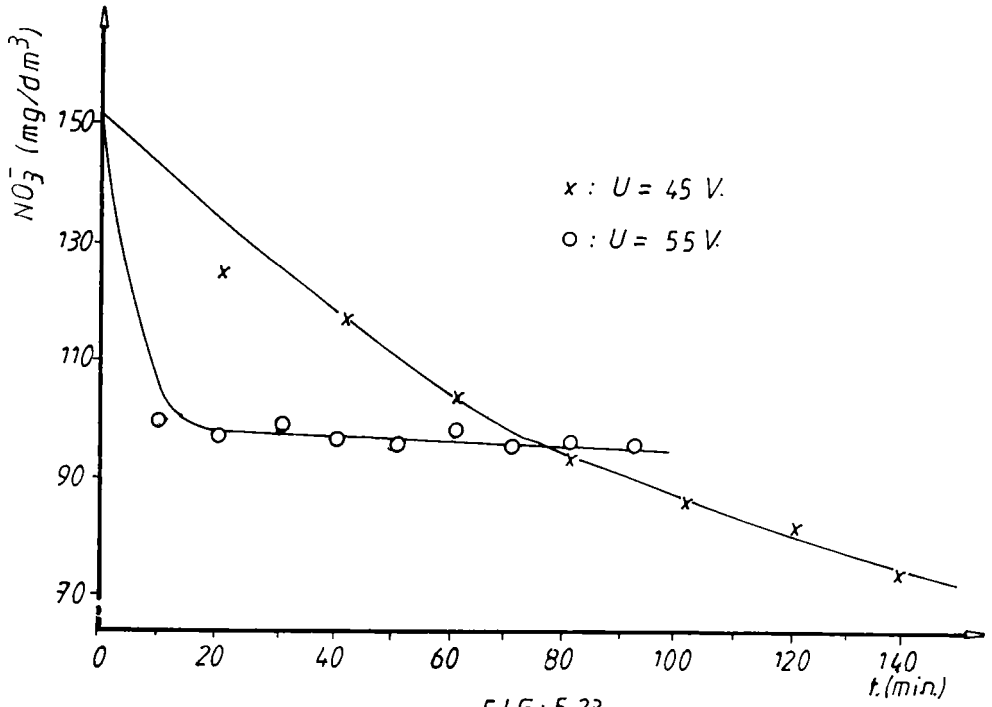


FIG: 5.23.

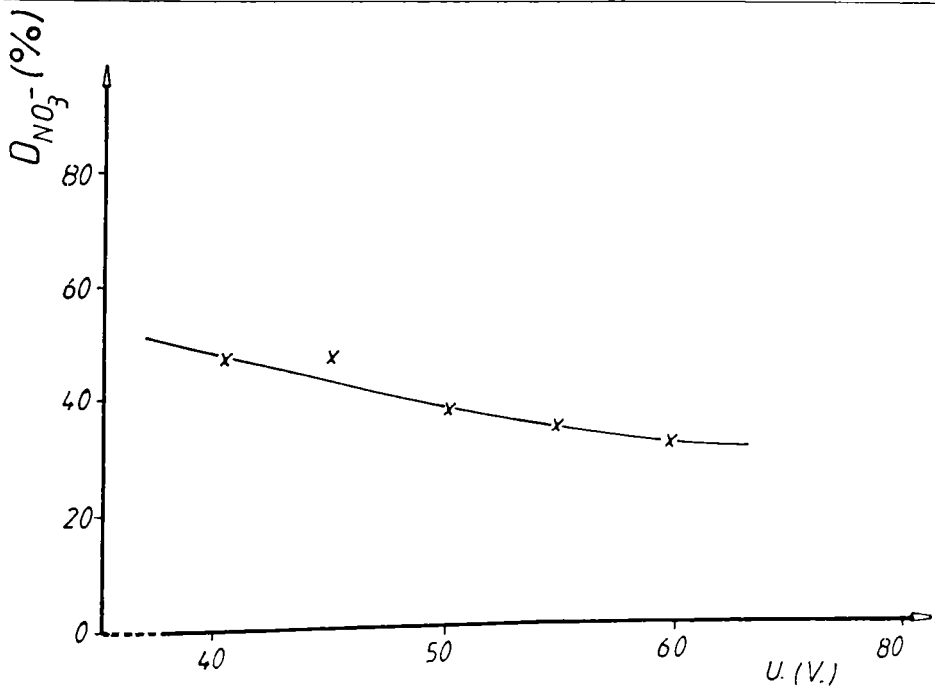


FIG: 5.24.

Tab.5.20

U (V)	40	45	50	55	60
NO_3^- (mg/l)	78,0	78,0	92,1	97,5	100,0
D_{NO_3} (%)	48,0	48,0	38,6	35,0	33,3

Deci, gradul de îndepărtare a NO_3^- scade cu creșterea tensiunii aplicate. Aceasta se explică prin faptul că o creștere a tensiunii determină o pierdere de selectivitate a membranelor, din cauza unui tip special de polarizație de concentrație la suprafața acestora.

Concentrațiile finale ale ionilor din apa epurată sînt următoarele (Tab.5.21) :

Tab.5.21

Cationi		Anioni	
Na^+	12,97 mval/l	Cl^-	12,97 mval/l
K^+	1,25 "	NO_3^-	1,25 "
Mg^{2+}	0,22 "	SO_4^{2-}	0,22 "
Ca^{2+}	0,46 "	HCO_3^-	0,46 "
Mg^{2+}	0,16 "	HCO_3^-	0,16 "
	-----		-----
	15,06 "		15,06 "

Combinarea ED cu schimbul ionic (SI) se poate face în două moduri : a).dispunerea celulei de ED și a coloanelor de schimb ionic (SI) în serie, în două trepte de epurare; b).introducerea directă a schimbătorilor de ioni, în pat mixt, în celulele de demineralizare ale electrodializatorului, metodă care s-a dovedit a fi mult mai eficientă, decît varianta precedentă.

S-a lucrat în varianta a doua, apa fiind supusă epurării într-o celulă de ED, ale cărei compartimente de deionizare au fost umplute cu schimbători de ioni, în pat mixt, obținut prin amestecarea în proporție egală a cationitului puternic acid VIONIT CS-3 cu anionitul puternic basic VIONIT BT-1.

Au fost efectuate determinări la 45 și 55 V, folosind o apă cu aceeași compoziție, ca și în cazul aplicării ED singure. Din Fig.5.25, 5.26 și 5.27 se observă că, pentru tensiunea de 55 V s-a ajuns la o concentrație finală a Cl^- de 39,3 mg/l, adică un grad de îndepărtare de 98,3% și a ionilor de NO_3^- de 59,2 mg/l, ceea ce corespunde la un grad de eliminare de 60,5%, timpul fiind numai

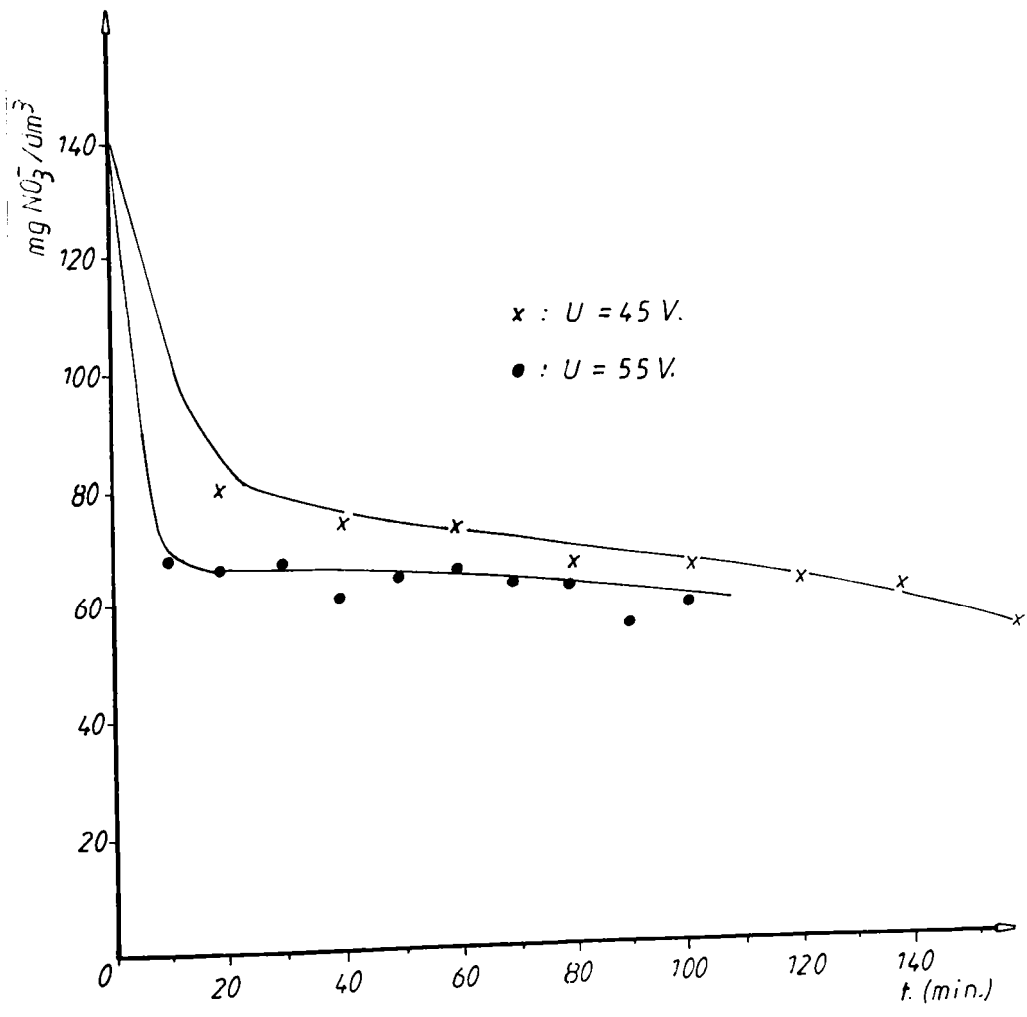


FIG: 5.25.

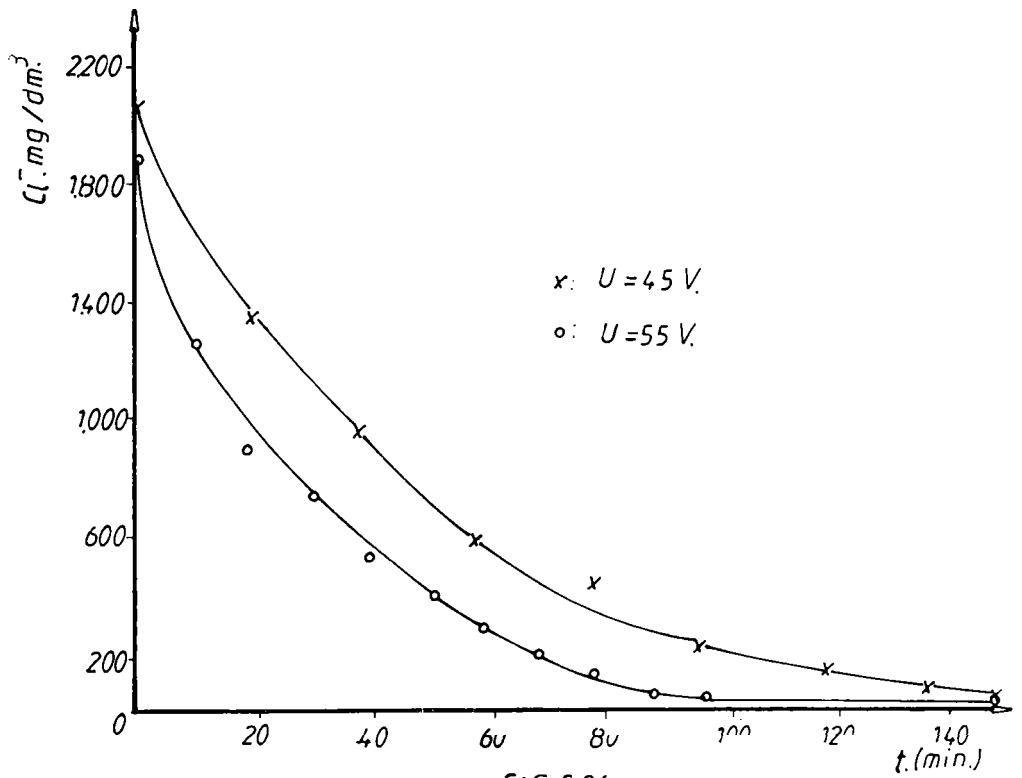


FIG: 5.26.

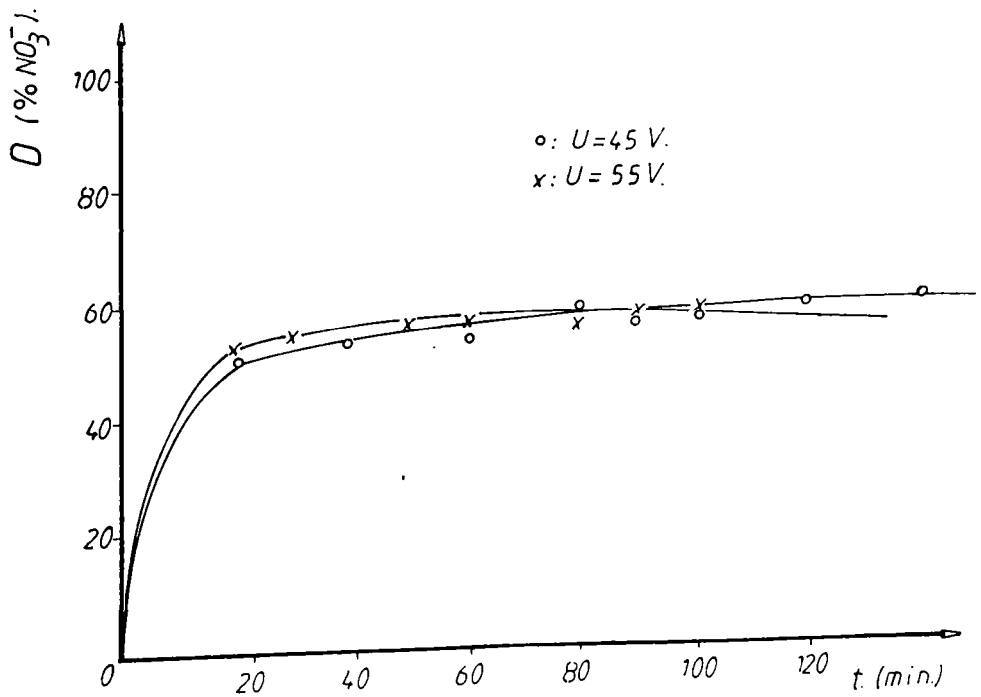


FIG: 5.27.

cu 10 minute mai mare decît în cazul ED simple. Pentru tensiunea de 45 V, s-a obținut același grad de îndepărtare a Cl^- , iar concentrația finală a ionilor NO_3^- a fost de 56,6 mg/l, ceea ce corespunde unui grad de eliminare de 63%, timpul fiind cu 20 de minute mai mare, decît în cazul ED simple.

Compoziția apei în urma epurării prin ED combinată cu SI este redată în Tab.5.22 (tensiunea de 45 V) :

Tab.5.22

<u>Cationi</u>		<u>Anioni</u>	
Na ⁺	0,99 mval/l	Cl ⁻	0,99 mval/l
K ⁺	0,91 "	NO ₃ ⁻	0,91 "
	-----		-----
	1,90 "		1,90 "

Supunînd, în continuare, electrodiálizei la 55 V, soluții cu concentrații duble și triple de Cl^- , față de cea inițială, s-a constatat că se realizează un grad de îndepărtare a Cl^- , care a variat între 78,3-83,3%.

Pentru calculul consumului de energie s-a urmărit variația intensității, în timp, la tensiunile de 45-50-55 V pentru ED simplă și la 45-55 V pentru procedeul combinat ED-SI, reprezentîndu-se grafic variația intensității în funcție de timp, pentru fiecare tensiune. După integrarea suprafețelor din grafice, s-a calculat consumul energetic, rezultatele fiind prezentate în Tab.5.23.

Tab.5.23

U (V)	45	50	55	45	55
W (Wh)	12,67	10,25	10,49	13,20	10,58
W' (kWh/m ³)	0,084	0,068	0,069	0,088	0,103

În general, procesul de ED a decurs la timpi diferiți, astfel încît consumul de energie să fie același. Totuși, pentru tensiunea de 45 V, timpul practic necesar a fost mai mare decît cel teoretic, ca urmare și consumul energetic a fost mai mare, așa cum se vede din Tab.5.23. În cazul ED, combinată cu schimbul ionic (SI), consumul energetic cel mai mare a fost la 55 V, aceasta datorîndu-se cu probabilitate creșterii rezistenței celulei, odată cu introducerea schimbătorilor de ioni în compartimente și cu mărirea tensiunii aplicate.

Procedeeul de electrodiализă, combinat cu schimbul ionic (ED+SI), aplicat în experimentările efectuate, este avantajos în comparație cu procedeeul clasic de combinare a ED cu schimbul de ioni, deoarece : suprimă instalațiile de schimb ionic; nu necesită reactivi de regenerare, aceasta producându-se sub acțiunea cimpului electric. Totodată, schimbătorii de ioni introduși între membranele schimbătoare de ioni ale celulei produc turbulență, ceea ce duce la înlăturarea polarizării de concentrație la suprafața membranelor, micșorându-le rezistența și mărindu-le selectivitatea, deci îmbunătățind procesul de separare. De asemenea, acest procedeu face posibilă aplicarea SI în domenii de concentrație în care ED convențională devine neeconomică, adică la concentrații ale clorurilor peste 5 g/l.

5.1.4.3 Un alt domeniu în care am efectuat încercări s-a referit la aplicarea ED la epurarea unor ape galvanice cu conținut de ioni metalici (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), avându-se în vedere atât desalinizarea acestor ape și recircularea apei demineralizate la spălarea pieselor, cât și recuperarea acestor ioni metalici, sub formă concentrată și recircularea lor în baine de galvanizare.

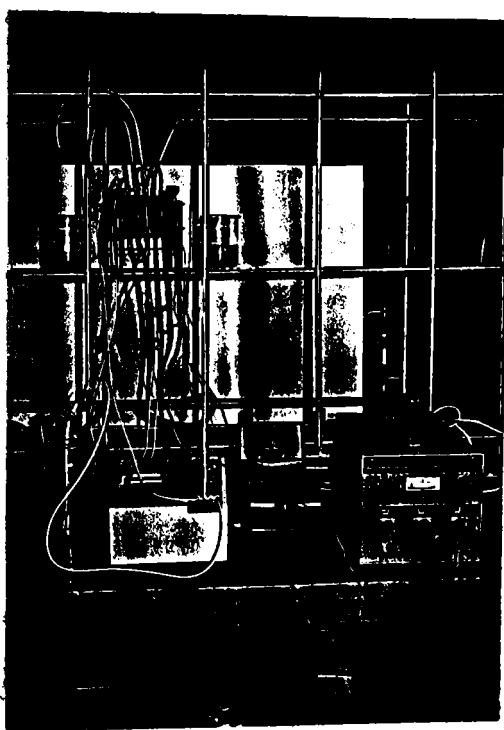
Electrodiализa (ED) este folosită în ultimul timp la scară industrială și în cazul epurării apelor reziduale. Un exemplu tipic îl constituie aplicarea ED la epurarea apelor reziduale de la atelierele galvanice. În acest caz, procedeeul ED este foarte avantajos, întrucât permite epurarea apelor reziduale diluate, în scopul reutilizării lor ca ape de spălare, cât și la recuperarea substanțelor utile conținute în acestea, prin concentrare. Recuperarea din aceste ape uzate a unor metale ca Ni, Zn, Cu este foarte economică, deoarece aceste metale și sărurile lor sînt scumpe și toxice, iar epurarea apelor reziduale respective duce la prevenirea poluării apelor /103/, /117/, /190/, /244/, /270/.

În determinările experimentale de laborator s-a studiat posibilitatea concentrării soluțiilor reziduale de la galvanizare (nichelare și zincare) concomitent cu reducerea concentrației ionilor de Zn^{2+} , Ni^{2+} la valori care să permită deversarea acestor ape fără pericol pentru mediu /322/.

Instalația de laborator este prezentată schematic în Fig. 5.28, iar caracteristicile aparatului în Tab.5.24.

S-au utilizat membrane de tip ionice. Catodul este din

grafit. În ceea ce privește anodul, literatura de specialitate recomandă titan placat cu platină /306/, tantal placat cu un strat de 70 μm platină /99/. Se poate utiliza și grafit, acceptându-se un grad de eroziune de 2,5 cm/an (oxigenul format atacă anodul, cu generare de CO). Noi am încercat cu rezultate foarte bune, în ceea ce privește stabilitatea chimică și proprietățile electrocatalitice, un anod din titan activat cu peliculă pe bază de $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ dopat (tip A33).



Tab.5.14 Caracteristicile electrodializorului

Mod de funcționarediscon-
	tinuu,cu recirculare
Număr de membrane6
Dimensiunile membranei,cm	3,3x4
Suprafața totală a membranei,cm ²	80
Grosimea compartimentelor,mm	10
Voluzul soluției conc.,cm ³ /ciclu	111
Voluzul soluției diluate,cm ³ /ciclu	122

Recircularea continuă a soluțiilor din compartimentele de diluare și concentrare este necesară pentru atenuarea fenomenu-

lui de polarizare-concentrare. În acest scop, se pot utiliza și promotorii de turbulență.

De asemenea, este necesar ca soluția supusă electrodiálizei să aibe un $pH=2-3$, în caz contrar existând posibilitatea precipitării hidroxizilor de zinc și nichel pe membrana cationică, ceea ce micșorează eficiența procesului. Fenomenul este mai evident în cazul nichelului și se datorește, așa cum am mai menționat, faptului că în stratul de soluție adiacent membranei are loc o săracire în ioni H^+ , prin migrarea acestora în compartimentul alăturat. Curgerea soluției este mai lentă în acest strat adiacent, turbulența redusă și deci nu se poate realiza o omogenizare cu restul soluției. Ca urmare, are loc o creștere a pH -ului, atingându-se pH -ul de precipitare a hidroxidului metalic care se depune pe membrană. Înălțurarea acestui neajuns se poate realiza prin :

- mărirea vitezei de recirculare a soluției
- utilizarea unor promotori de turbulență
- acidularea soluției la $pH=2$; aceasta asigură menținerea în stratul adiacent membranei a unei concentrații de ioni H^+ suficiente pentru evitarea precipitării $Ni(OH)_2$.

În cazul nichelului s-a realizat concentrarea clorurii de nichel de la 1000 mg Ni/l la 22.700 mg Ni/l , în patru trepte. Rezultatele experimentale sînt prezentate în Tab.5.25. Concentratul, obținut în prima treaptă, s-a introdus ca soluție de alimentare în treapta a doua, concentratul din treapta a doua ca soluție de alimentare în treapta a treia și așa mai departe.

Tab.5.25

	Conc.sol. de alim. mg Ni/l	Conc.sol. diluate mg Ni/l	Conc. sol. conc. mg Ni/l	Dura- ta cicl. min.	Ten- siv V	I (mA)	
						iniț.	fin.
Treapta I	1000	40	2439	90	39,5	330	35
Treapta II	2460	160	5720	90	39,5	350	100
Treapta III	5670	820	12050	90	39,5	670	160
Treapta IV	12100	2230	22750	90	39,5	1100	440

Prin cuplarea a cinci aparate de ED în serie și recircularea soluțiilor diluate se realizează, deci, o concentrare pînă la 23 g Ni/l , concomitent cu reducerea concentrației Ni pînă la

1 ppm în produsul diluat. Eficiența procedurii poate fi mărită prin utilizarea unor dializoare cu un număr mare de membrane (400-600). În acest caz, procesul poate fi continuu. În condițiile de laborator consumul de energie este relativ mare, randamentele de curent situându-se între 40-50%. Prin utilizarea unor dializoare cu un număr mare de membrane ca și prin micșorarea distanțelor dintre membrane până la 1 mm sau chiar mai puțin, se poate atinge randamente de curent de 94-96%.

S-au mai efectuat încercări și pe ape cu conținut de sulfat de zinc, rezultatele fiind prezentate în Tab.5.26 și 5.27.

Tab.5.26

	Conc.sol. de alim. mg Zn/l	Conc.sol. diluate mg Zn/l	Conc.sol. concentr. mg Zn/l	Dura- cicl. min.	Ten- sion. V	I (mA) iniț.	fin.
Treapta I	1180	100	2725	80	39,5	225	68
Treapta II	2725	520	5560	80	39,5	240	100
Treapta III	5620	1140	10800	80	39,5	330	130
Treapta IV	10960	2630	20700	80	39,5	490	250

Tab.5.27

Tensiunea V	Conc.sol. de alim. mg Zn/l	Conc.prod. diluat mg Zn/l	Grad de elim. Zn (%)	Durata ciclului min.
25	1100	390	65	90
30	1100	240	78	90
35	1100	180	84	90
39,5	1100	130	88	90

Se observă că, creșterea tensiunii la valori mai mari de 35-39 V nu duce la o îmbunătățire sensibilă a gradului de demineralizare, mărinđ în schimb considerabil consumul de energie. Creșterea cea mai evidentă a gradului de eliminare a zincului se produce între 25 și 30 V. Din acest motiv nu s-a lucrat la tensiuni mai mari de 40 V.

O problemă deosebită a apărut la concentrarea apelor cu conținut de $ZnSO_4$: în compartimentul catodic din cauza descăr-

cării (reducerii) ionilor H^+ are loc o alcalinizare puternică, ceea ce duce la precipitarea $Zn(OH)_2$ (de fapt un amestec de Zn metalic și hidroxid de zinc). Tendința aceasta este cu atât mai mare, cu cât concentrația în Zn^{2+} a soluțiilor este mai mare. Fenomenul a fost evitat utilizând ca și catolit o soluție de NaCl 3-5 g/l, puternic acidulată cu HCl (pH=1).

Se poate afirma că metoda permite obținerea unei foarte bune eficiențe de epurare, concomitent cu recuperarea ionilor metalici sub formă de soluții concentrate, care se pot recircula în procesele de galvanizare.

O continuare a acestor studii în acest domeniu o reprezintă studierea posibilităților concentrării soluțiilor reziduale cu conținut de Ni^{2+} , în vederea recuperării acestui component și a reciclării sale, precum și a reducerii concentrației lui în apele reziduale la valori, care să permită reutilizarea acestor ape sau deversarea lor fără probleme pentru protecția mediului.

Carcateristicile electrodiализorului de laborator utilizat sînt prezentate în Tab.5.28 /323/.

Tab.5.28

Mod de lucru	discontinuu, cu recirc.
Număr de membrane	4
Dimensiunile membranei	4x5,5 cm
Suprafața totală a membr.. . .	20,4 cm ²
Grosimea compartiment.	16 mm
Volumul soluției concentrate	47 ml/ciclu
Volumul soluției diluate	67 ml/ciclu

Membranele utilizate au fost de tip Ionice. Anodul a fost din titan activat, iar catodul din oțel inoxidabil. S-a lucrat cu soluții sintetice de clorură de nichel.

Pentru a se evita precipitarea nichelului sub formă de hidroxid în compartimentele de diluare (pe membrana cationică), ceea ce ar duce la micșorarea considerabilă a eficienței procesului, s-a procedat la acidularea soluțiilor la un pH=2-3 și la mărirea vitezei de recirculare. Pentru evitarea aceluiași fenomen, în compartimentul catodic s-a utilizat o soluție de NaCl (1-2 g/l), puternic acidulată (pH=1-2).

La tensiuni mai mari, în compartimentul anodic, s-a observat oxidarea ionilor de nichel cu formare de hidroxid nichelic, care s-a depus pe membrana anionică. Acest lucru a fost evitat tot prin folosirea unei soluții de NaCl 1-2 g/l la pH=2.

Variind tensiunea între 6-25 V, pentru concentrații în Mi^{2+} de 1032 mg/l, s-au determinat gradele corespunzătoare de demineralizare, la o cantitate de electricitate constantă ($Q=340 C$). Rezultatele experimentale sînt prezentate în Tab.5.29.

Tab.5.29

Tensiunea aplicată V	Concentrat		Diluat			
	Na^{2+} mg/l	Cl^-	Mi^{2+} mg/l	Grd. demin. %	Cl^- mg/l	Grd. demin. %
6	1432	4184	164	84,1	203	89,1
10	1373	4113	281	72,1	567	78,4
15	1368	3984	363	64,8	709	72,3
20	1361	3971	387	63,5	780	70,4
25	1232	3900	375	62,5	775	70,2

Se observă că grade de diluare bune se obțin la tensiuni mici, atît în cazul Mi^{2+} , cît și a Cl^- . În aceste cazuri se obțin și randamente de curent ridicate, însă productivitatea este mică (durata ciclului este foarte mare).

În continuare, s-a urmărit obținerea unui grad de concentrare mare, în vederea reutilizării soluțiilor concentrate de Mi^{2+} în băile de galvanizare. În acest scop, s-a inversat poziția electrozilor, obținindu-se mai multe compartimente de concentrare, decît cele de diluare. Concentrarea s-a realizat în trepte, pornindu-se de la o concentrație inițială de 1032 mg Mi^{2+} /l și ajungindu-se în final la 11.000 mg Mi^{2+} /l (cu numai 2 compartimente de concentrare și 1 compartiment de diluare). Datele experimentale sînt prezentate în Tab. 5.30.

Tab.5.30

	C_1	C_c	C_d	U V	Timp min.	I (mA)	
	mg/l	mg/l	mg/l			iniț.	fin.
Treapta I	1032	2542	40	15	100	290	20
Treapta II	2532	4343	710	15	80	370	110
Treapta III	4300	7100	2100	15	60	440	180
Treapta IV	7005	11500	4500	15	60	730	180

Se observă că gradele de concentrare au variat între 40% pentru treapta I, până la 99% pentru treapta IV.

În Tab.5.31 sînt redate consumurile energetice (E) și energiile specifice (E') în funcție de tensiuni (U). Cum e și firesc, se observă o creștere a consumurilor de energie cu creșterea tensiunii.

Tab.5.31

U (V)	6	10	15	20	25
E (Wh)	2040	3400	5100	6800	8500
E' (kWh/m ³)	8,45	14,1	21,1	28,1	35,2

Din aceste două aspecte urmărite de noi s-au circumscris premisele potențiale pentru utilizarea electrodiálizei (ED) la epurarea și valorificarea componentului util din ape reziduale de spălare de la acoperiri galvanice cu nichel.

Prin aplicarea acestui procedeu, în variante optimizate, sarea de nichel se poate recircula în procesul principal, fără a se mai necesita clasicele precipitări, recristalizări, purificări. Se evită, totodată, utilizarea reactivilor care duc la impurificarea precipitatelor și a soluțiilor.

Pe de altă parte, se realizează și satisfacerea simultană și a celuilalt aspect - epurarea apelor reziduale avute în atenție.

Pentru epurarea avansată și rentabilizarea aplicării procedeuului se pot utiliza procedeele clasice de finisare a epurării (schimb ionic, precipitare, etc.). Ca variantă, apa epurată prin ED poate fi recirculată în proces (la spălări sau prepararea soluțiilor).

În acest context, electrodiáliza cu membrane schimbătoare de ioni apare ca un procedeu de perspectivă în valorificarea apelor reziduale rezultate de la acoperirile galvanice cu nichel.

Într-o serie de încercări mai vechi, am urmărit epurarea unor ape reziduale cu conținut ridicat de săruri de fier (10 g la litru) și crom (0,54 g/l), într-un electrodiálizor cu 3 compartimente, folosind membrane PERMAPLEX (Zerolit) A-20 și C-20. Anodul a fost din plumb, iar catodul din oțel inoxidabil. Tensi-

unile de lucru au fost cuprinse între 12-24 V. Desfășurarea procesului în cele 3 compartimente a fost urmărită prin înregistrarea conductibilității. Din cauza instabilității anodului de Pb, acesta a reacționat cu ionii SO_4^{2-} migrați în compartimentul anodic (în cazul soluției reziduale de FeSO_4), formând un precipitat insolubil de PbSO_4 . În cazul soluției reziduale de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ionii $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, migrați în compartimentul anodic, prin membrana anionică, au fost reacționați cu ionii H^+ , proveniți din disocierea apei, acidul bicromic care a reacționat cu anodul de plumb formând bicromat de plumb, descărcându-se H_2 . În compartimentul catodic, o parte din ionii Fe^{2+} migrați, prin membrana cationică, au reacționat cu ionii OH^- , proveniți din disocierea apei, formând $\text{Fe}(\text{OH})_2$, restul depunându-se pe catod.

În urma procesului de electrodiализă s-au obținut grade mari de demineralizare; astfel, pentru soluția reziduală de sulfat feros, gradul de demineralizare, s, a fost de 99,01%, iar pentru cea de bicromat de 92,04%. De asemenea, membranele au prezentat o bună stabilitate chimică la agenții oxidanți, reductori, acizi, baze, solvenți. Rezultatele obținute au fost în bună concordanță cu cele relatate în literatură pentru epurarea unor ape reziduale cu conținut de fier și crom /240/, /324-325/.

În încheiere, putem afirma că membranele ionitice au în prezent un rol deosebit de important în desalinizarea apei, epurarea apelor reziduale, obținerea metalelor de puritate înaltă, în pilele de combustie, în electrosinteze, în abaliza electrochimică și în multe alte domenii ale științei și tehnicii /326-330/

Datele experimentale, corelate cu cele din literatura de specialitate, au pus în evidență o serie de concluzii, din care amintim următoarele :

-În ansamblul proceselor de separare și concentrare a componentilor unui sistem, procesele de membrană ocupă un loc aparte;

-Luând în considerare mărimea speciilor chimice separate și factorii determinanți ai separării, se poate conchide că procesele de membrană pot fi utilizate cu succes practic în toate sectoarele industriale, constituind o alternativă pentru procesele de separare convenționale;

-Utilizarea industrială a tehnologiilor de membrană joacă

astăzi un rol important în tehnologia proceselor curate. Într-o singură treaptă sau printr-o simplă conectare, ele realizează adeseori cele două funcții, care caracterizează procesele curate: 1).reciclarea apei; 2).reutilizarea sau diminuarea produselor secundare (deșeurilor);

-Electrodializa (ED) este un proces care și-a dovedit aplicabilitatea în desalinizarea apelor salmastre și epurarea recuperativă a apelor reziduale;

-Experimentările noastre de laborator au vizat mai multe obiective : 1).posibilitatea desalinizării prin ED a unor ape salmastre cu salinitate moderată, cu conținuturi variabile în NaCl (1-7 g/l), precum și a unora cu salinități înalte (10-60 g la litru); 2).asocierea regenerării electrochimice a schimbătorilor de ioni cu electrodializa (ED+CI), prin introducerea schimbătorilor de ioni între membranele permeabile ale celulei de ED; 3).epurarea unor ape reziduale cu conținut de ioni metalici valoroși (Mn^{2+} , Zn^{2+}) în vederea recuperării acestor ioni și a recirculării apei desalinizate;

-Celulele de ED de laborator, utilizate de noi, au avut un număr de 3-7 compartimente. S-au utilizat diferite tipuri de membrane schimbătoare de ioni de import (Permaplex, Ionics). Pentru electrozi s-au folosit diverse materiale (grafit, oțel inox, titan activat cu pelicule de PuO_2-TiO_2 dopat);

-Pentru atenuarea fenomenelor de polarizare-concentrare, care duc la micșorarea eficienței procesului și scurtarea vieții membranelor, s-au adoptat măsuri, ca :

- recircularea continuă a soluțiilor din compartimentele de diluare și concentrare;

- micșorarea pH-ului soluțiilor de alimentare;
- adaosuri speciale în celolit și anolit;

-Datele experimentale au confirmat faptul că electrodializa (ED) se poate aplica cu succes la demineralizarea avansată a apelor de suprafață cu mineralizație moderată, iar prin utilizarea unor celule cu performanțe înalte și exploatarea lor la parametri optimi se pot obține randamente de curent de peste 90%.

-Metoda de ED se poate aplica la desalinizarea unor ape reziduale cu salinitate ridicată, folosind membrane selective adecvate, mai multe trepte de tratare și o pre-epurare corespun-

sătoare a apelor reziduale;

-Regenerarea electrochimică s-a dovedit utilă pentru epurarea avansată, respectiv desalinizarea apelor cu conținut ridicat de NaCl, fără a necesita consum de reactivi pentru regenerarea ionizilor, aceasta avînd loc concomitent cu epuizarea, sub acțiunea cîmpului electric;

-Procedeul regenerării electrochimice oferă avantajele unui timp scurt, oferind și o mai mare posibilitate de control, mecanizare și automatizare;

-Valoarea aplicativă a procedeuului regenerării electrochimice crește prin posibilitatea asocierii cu ED (schimbători de ioni în compartimentele celulei);

-Aplicînd procedeul combinat de electrodializă și schimb ionic (ED+SI), prin introducerea unui pat mixt de VIONIT CE-3 și VIONIT AT-1 în celulele de demineralizare ale electrodializatorului, s-au obținut eficiențe superioare de eliminare a NO_3^- și Cl^- , comparativ cu ED simplă (convențională);

-Acest procedeu combinat face posibilă aplicarea cu ușurință a ED în domenii de concentrație în care ED convențională întîmpină greutăți, adică la concentrații ale Cl^- de peste 5 g/l;

-În experimentările noastre privind epurarea unor ape galvanice de la nichelare și zincare, s-a aplicat atât ED convențională, cît și metoda combinată ED+SI, în care schimbătorii de ioni (SI) sînt introduși direct în compartimentele de demineralizare ale celulei;

-S-a folosit, cu rezultate foarte bune, un anod din titan activat cu peliculă pe bază de $\text{RuO}_2-\text{TiO}_2$ (tip ALS), care a prezentat stabilitate chimică remarcabilă și foarte bune proprietăți electrocatalitice;

-În cazul apelor de la nichelare, s-a realizat concentrarea Ni^{2+} de la 100 mg/l la 22.700 mg/l, în patru trepte, la tensiuni de 39,5 V, realizîndu-se concomitent micșorarea concentrației Ni^{2+} pînă la 1 mg/l în efluentul diluat;

-În continuare s-a încercat optimizarea epurării apelor reziduale de la nichelare, obținîndu-se grade bune de diluare la tensiuni mici, precum și un grad de concentrare mare în vederea reutilizării soluțiilor concentrate de Ni^{2+} în băile de galvanizare;

-In acest scop s-a ~~inversat~~ inversat poziția electrozilor,obținându-se mai multe compartimente de concentrare decât cele de diluare,realizându-se concentrarea în trepte;

-Prin aplicarea acestui procedeu optimizat,sarea de nichel se poate recircula direct în băile de galvanizare,evitându-se utilizarea reactivilor de precipitare;

-Pentru epurarea avansată și rentabilizarea aplicării procedeuului se pot aplica procedeele clasice de finisare a epurării,sau apa epurată prin ED poate fi recirculată direct în proces;

-In cazul apelor galvanice de la zincare s-a realizat concentrarea Zn^{2+} de la 1180 mg/l la 20.700 mg/l,tot în 4 trepte, la tensiunea de 39,5 V,obținându-se și o apă demineralizată cu un conținut rezidual de 0,7 mg Zn^{2+} /l;

-Datele experimentale au demonstrat faptul că electrodializa permite obținerea unei foarte bune eficiențe de epurare în cazul acestor ape reziduale galvanice,concomitent cu recuperarea ionilor metalici (Ni^{2+} , Zn^{2+}) sub formă de soluții concentrate care se pot recircula în procesele de galvanizare.

5.2 MEMBRANE LICHIDE

În ultimii ani s-a înregistrat un interes crescând cu privire la procesele de schimb de masă prin membrane lichide (ML). Permeația prin membrane lichide înseamnă un transport de masă printr-o membrană lichidă, obținută printr-una din metodele cunoscute. Procedul face parte, deci, din grupul proceselor de separare cu membrane, cu toate că reprezintă de fapt o extindere a extracției cu solvenți, întrucât realizează etapele de extracție și stripping (reextracție) într-o singură treaptă. Domeniile de aplicare sînt și ele, în mare măsură, identice cu cele ale extracției cu solvenți, incluzînd : recuperarea metalelor în hidrometalurgie și din ape reziduale industriale, și fiind că pentru industrie prezintă interes special tratamentul soluțiilor de concentrație mică, avîndu-se în vedere, atît recuperarea și purificarea de metale, cît și epurarea apelor reziduale.

Discutînd aspectele economice ale procesului, literatura de specialitate /260/ evidențiază consumul mai redus de solvenți cît și cheltuielile de investiție și de exploatare inferioare, în cazul permeației prin membrane lichide, față de extracția cu solvenți /331/.

Separarea cu membrane lichide este o tehnică nouă, simplă, rapidă, eficientă și cu selectivitate ridicată. De cînd au fost descoperite, în 1968, de K.S.Li, membranele lichide (ML) au suscitat un interes crescînd, în domenii ca: industria chimică, hidrometalurgie, medicină, biologie, etc. /332/.

Pentru a se concepe un proces tehnologic, bazat pe fenomene de membrană, trebuie să se stabilească soluții pentru trei probleme de fond : tehnica de preparare a membranei, caracterizarea materialului de construcție, în funcție de mediul în care este expusă, respectiv aplicarea tehnologiei, concepția constructivă a utilajelor și stabilirea parametrilor optimați. Cea mai importantă problemă, care constituie elementul prioritar, este prepararea membranei /281/.

Noțiunea de membrană lichidă designează componenta unei polimerului, formate, în general, din 3 faze lichide, care permite separarea în spațiu a unei faze în exces, exterioare (continuu sau discontinuu) de o fază dispersată (internă, încapsulată).

Membrana lichidă denumește și un film subțire de lichid fixat în/pe un suport solid (porii unor materiale poroase, granule, capilarele unor fibre, etc.). ML se consideră a fi membrană de solubilitate, lipsită de pori. Transportul de substanță prin ML se face de la faza externă înpre faza internă și/sau invers. Pentru aceasta, substanța trebuie să se dizolve în membrana lichidă (ML) și să difuzeze sub această formă în partea opusă dizolvării, prin permeație /280/, /333/. Tehnica procesului de extracție/stripare (reextracție) simultană constituie așa-numita tehnică a membranei lichide și ea reprezintă un procedeu foarte selectiv de separare a unor amestecuri organice și anorganice /333-335/.

Caracteristicile de bază ale proceselor de membrană sînt: forța motrice și natura fenomenului de transport. Astfel, microfiltrarea, ultrafiltrarea și osmoza inversa sînt procese de transport convective, a căror forță motrice este gradientul de presiune peste membrană, cele trei procese deosebindu-se prin mărimea porilor membranei utilizate, care determină viteza de filtrare. Dializa se bazează tot pe transportul prin membrane poroase, însă aici transferul de masă are loc prin difuzie, datorat unui gradient de concentrație.

Transportul de substanță, selectivitatea și viteza de schimb a unei membrane lichide (ML) sînt determinate, în primul rînd, de solubilitățile și coeficienții de difuziune ai permeațiilor prin faza de membrană. Forța motrice a procesului de transfer este un gradient al potențialului chimic, de obicei un gradient de concentrație /333/.

S-au dezvoltat o serie de tehnologii de membrană în ceea ce privește realizarea membranei lichide în laborator sau stații pilot, inclusiv : membranele lichide în coloanele cu picături, membranele lichide pe suport, celulele cu agitare, fazele de membrane în limite solide, coloanele Boyadziev și emulsiile multiple /280/, /56/.

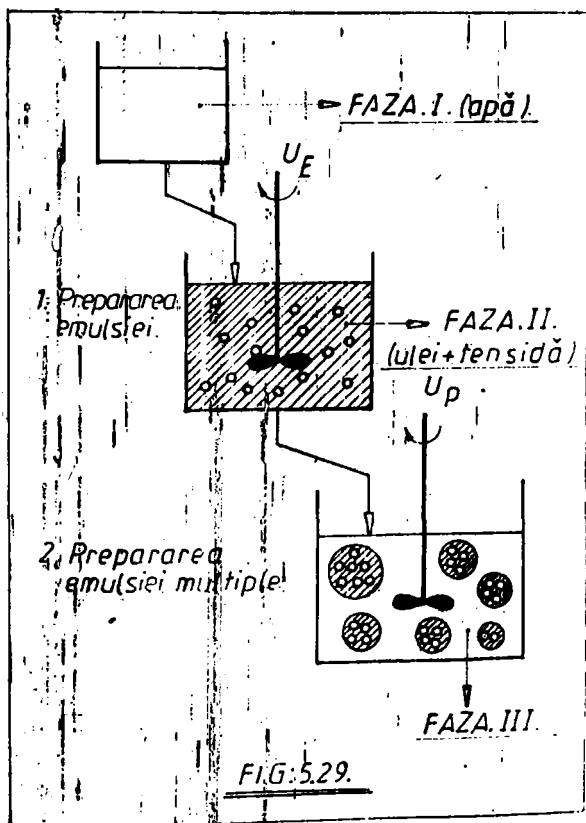
Utilizarea membranelor lichide presupune, deci, realizarea unei emulsii de tip apă/ulei sau ulei/apă, care poate fi imobilizată în porii unui suport polimeric (suprafață specifică de cca 100-200 m²/m³), sau poate fi redispersată în apa ce urmează a fi epurată, cînd formează o emulsie dublă de tip apă/ulei/apă (suprafață specifică de 1000-3000 m²/m³) /280/. Cea de-a doua

variantă prezintă o suprafață de transfer de masă incomparabil mai mare, fiind mult mai avantajoasă, în condițiile unei stabilități corespunzătoare a emulsiei.

Emulsiile multiple sînt cunoscute de circa 100 de ani. Primele încercări au fost făcute de Kernst și Kiesenfeld (1902); Rosano s.a. au experimentat transportul ionilor prin aceste sisteme. Ultimele, așa cum am mai menționat, a descoperit că emulsiile multiple au proprietăți asemănătoare cu membranelor, adică permit transportul de masă între fazele nemiscibile ale emulsiei (280/).

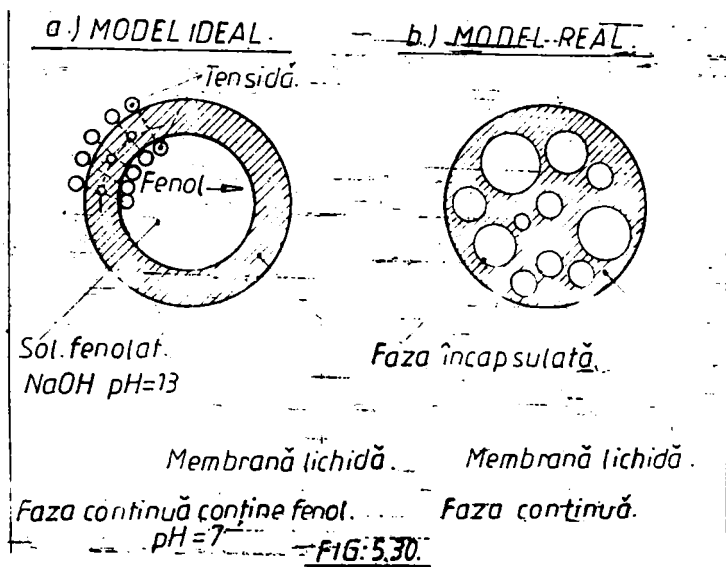
Realizarea emulsiilor multiple presupune următoarele etape (Fig. 5.29) :

- a). prepararea emulsiei I/II (dimensiuni ale particulelor de 1-100 microni);
- b). dispersarea emulsiei I/II în faza continuă III (dimensiuni ale particulelor de 0,1-2 mm).

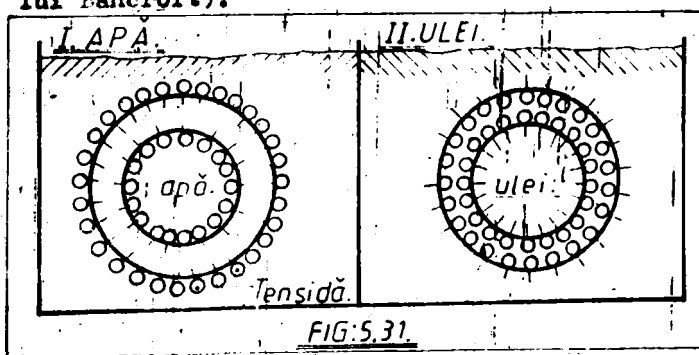


Reprezentările schematice ale unei membrane lichide, ideale și reale, sînt prezentate în Fig. 5.30. Cazul prezentat se referă la emulsia folosită pentru îndepărtarea fenolului dintr-o fază apoasă, conținută, în emulsie, într-o fază formată dintr-un ansamblu de hidrocarburi. Grosimea tipică a ML se află în intervalul 1 μ m - 1 mm.

Stabilizarea ML se face cu ajutorul unui emulgator sau a mai multora, cu efecte sinergice. Scăderea tensiunii interfaciale între cele două lichide nemiscibile favorizează formarea de emulsii. Adăugarea substanțe-



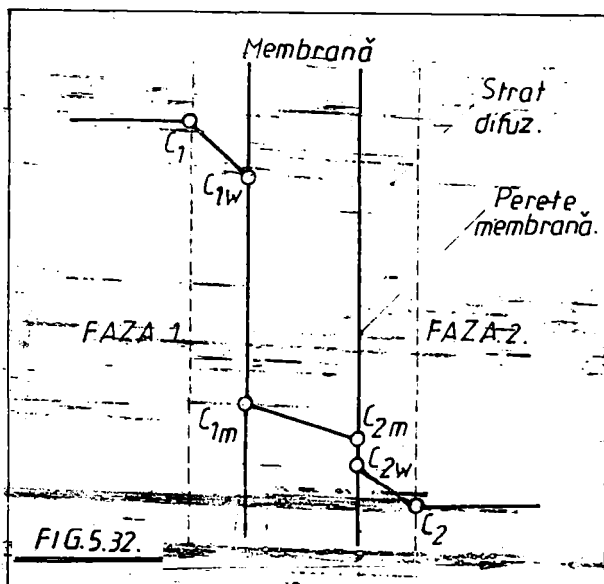
lor active (tenside) la interfața celor două lichide nemiscibile motivează tocmai scăderea tensiunii superficiale. Este importantă structura amfifilă a moleculelor de tenside : o parte trebuie să aibe structură polară (partea hidrofilă), iar cealaltă parte o structură nepolară (partea lipofilă, care se orientează înspre partea uleioasă). Tensida se dizolvă mai bine într-unul din cele două lichide nemiscibile și reduce foarte mult tensiunea superficială a acestuia (Fig. 5.31). Tratarrea mecanică (agitarea energetică) a unor astfel de sisteme va avea ca efect transformarea în picături (globule) a fazei cu tensiune superficială mai mare (lui Bancroft).



Alegerea unei tenside corespunzătoare se face în funcție de valoarea HLB (balanța hidrofilă-hidrofobă), dar și printr-o corelare complexă cu factorii de mediu /280/, /335-336/.

Mecanismul separării cu apă este redat schematic în Fig. 5.32, unde se prezintă profilurile de concentrații și etapele principale ale permeației prin membrane lichide. Procesul de per-

meație se consideră a fi constituit din cel puțin 5 etape /333/, /337-338/ : 1.-difuziunea în film la interfața (1); 2.-sorbtia în membrană; 3.-difuziunea prin membrană; 4.-desorbția din membrană; 5.-difuziunea în film la interfața (2).

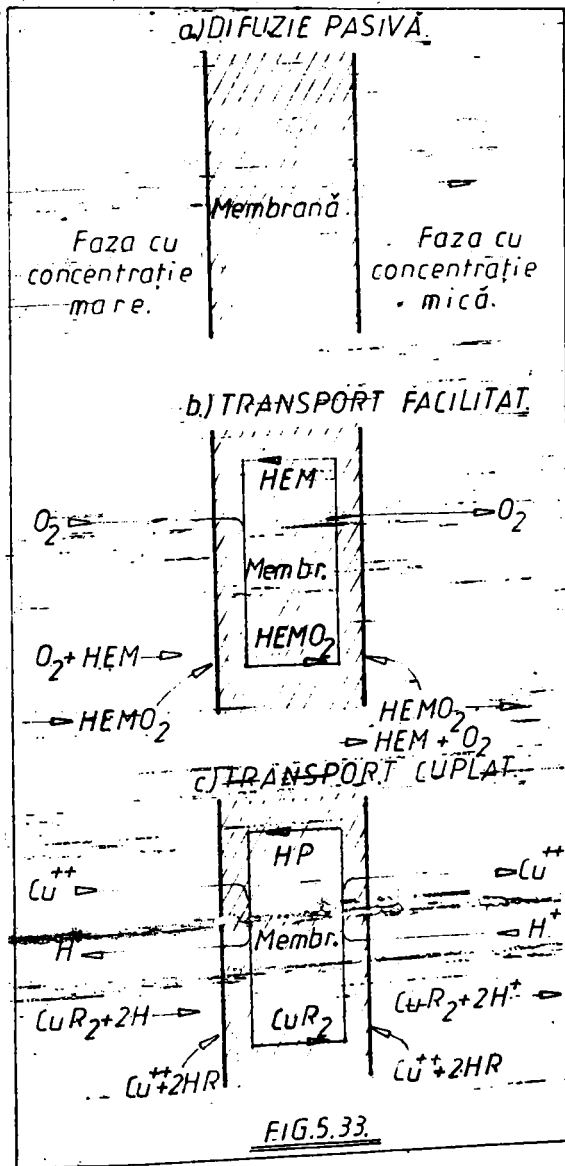


Procesul de separare cu ML este, deci, un procedeu simultan de extracție-reextracție : la nivelul exterior al ML are loc extracția selectivă, iar la nivelul interior are loc reextracția din membrana lichidă (ML).

Rezultă din aceste date că, procesul de separare prin membrane lichide este determinat primar de coeficientul de difuziune și solubilitatea permeabilor, în faza membranei și de grosimea acestora.

Principalele trei tipuri de difuzie, care pot avea loc într-un proces de membrană lichidă sînt ilustrate schematic în Fig.5.33 /339/.

Fig.5.33 a ilustrează difuzia simplă, pasivă în sensul gradientului de concentrație, sau mai exact, a activității termodinamice. Fig.5.33 b redă un exemplu, care se referă la transportul facilitat. În acest proces, un transportor (carrier), capabil să se combine cu permeatul ce difuzează, este dizolvat în faza de membrană lichidă. În exemplul nostru este prezentată hemoglobina ca transportor (carrier) de oxigen. La o interfață a membranei,



hemoglobina reacționează cu O_2 , formând oxihemoglobina ($HemO_2$), care apoi difuzează prin ML la cealaltă interfață. Aici, reacția fiind reversibilă, se eliberează O_2 , refăcându-se hemoglobina, care difuzează înapoi, fiind aptă de a transporta noi cantități de oxigen. Prin acest mecanism, nu crește numai viteza transportului oxigenului, dar, deoarece reacția hemoglobinei este specifică, se realizează o separare foarte eficientă a O_2 de alte gaze. Deci, carrierul îi conferă membranei proprietăți de transport foarte specifice, mărind totodată viteza de difuzie a permeatului prin membrană /339-342/.

Procesul de transport facilitat (mediat) a fost aplicat industrial la separarea gazelor (microcarburi gazoase) prin membrane solide /339/.

În procesul de transport cuplat, carrierul cuplează fluxurile a două sau mai multe specii, astfel că u-

nele specii asigură prin transferul prin ML un gradient de concentrație (sau de potențial chimic) suficient de mare, încât să determine transferul altor specii. Dacă transportul speciilor existente are loc în aceeași direcție atunci avem un transport

activ sau co-transport. Dacă transportul se face în direcții opuse pentru diferite specii chimice, atunci transportul de masă este secundar și activ sau counter-transport /280/, /339/.

Transportul cuplat este exemplificat în Fig. 5.33 c pentru ionii de Cu^{2+} și H^+ ca permeați și un carrier notat cu HR. Acest carrier este un compus organic de chelare, nemiscibil cu apa, care se găsește dizolvat în membrana lichidă (AL) pe suport microporos. Echilibrul care există la cele două interfețe membrană-soluție este :



Deci, la interfața (1), ionul de Cu^{2+} reacționează cu agentul de complexare, eliberând doi ioni de H^+ . Complexul neutru CuR_2 este solubil numai în faza organică și el difuzează prin membrană în faza internă, care este menținută la un pu scăzut. Reacția este reversibilă, eliberând Cu^{2+} la interfața (2) și refăcându-se carrierul, 2 HR, prin consumarea a doi ioni H^+ , care-și revia rolul său de transportor al ionului Cu^{2+} de la o interfață la alta. Neutralitatea electrică se menține prin mișcarea ionilor H^+ în sens contrar.

Prin alegerea unui carrier corespunzător și a unor condiții optime se pot realiza separări înaintate de ioni metalici, care nu ar fi posibile cu membranele polimerice obișnuite. Membranele de transport cuplat pot fi, astfel, considerate ca pompe chimice. Energia de pompare derivă din mișcarea unei specii (ionul de H^+ , în exemplul de mai sus) în sensul gradientului de concentrație. În acest fel s-a reușit ca, pe o parte a membranei să se concentreze metale pînă la 100 g/l, în timp ce de cealaltă parte s-a realizat o concentrație de ordinul ppm /339/.

Aceste membrane sînt foarte importante, deoarece : 1.-permit elaborarea de modele in vitro simple pentru unele sisteme de transport prin membrane, întilnite în sistemele biologice și 2.-presintă un mare potențial în separarea și concentrarea unor soluți (permeați) la scară industrială /343-344/.

Deci, viteza transferului de masă se mărește în prezența carrier-ului prin mărirea solubilității permeantului, ca urmare a complexării, deci a gradientului de concentrație. În cazul ionilor metalici, transportul printr-o membrană lichidă (AL) nu poate fi

realizat, decît în prezența unui carrier lipofil.

Principalii factori care condiționează stabilitatea și eficiența unei ML sînt /28e/, /333/, /345-346/ : natura și concentrația substanței tensioactive; viscozitatea membranei; raport fază I/II; raport fază II/III; modul de adăugare a emulsiei I/II la faza III; tipul forțelor de forfecare realizate în timpul amestecării; utilizarea substanțelor de tip carrier pentru transportul mediat (facilitat); natura și reactivitatea componentilor din faza III, etc.

O problemă, nerezolvată satisfăcător, a transunerii la scară industrială a proceselor de separare cu ML, o reprezintă distrugerea, "spargerea" emulsiilor pentru recuperarea concentratului și reutilizarea fazelor organice. Desigur "ruperea poli-emulsiilor" ar trebui să se realizeze cu cheltuieli mici de materiale și energie.

Spargerea unei emulsii are loc în două etape : după oprirea agitării are loc coalescența picăturilor de emulsie sub influența diferenței de densitate. Emulsia continuă să se separe și se prelucrescă termic, electric, mecanic, cu ultrasunete sau chimic / 345-346/.

5.2.1 Membranele lichide pe suport, în care un strat subțire de fază organică, conținînd un carrier, este immobilizat pe un suport microporos hidrofob, interpus între două faze apoase, este un procedeu de membrană relativ nou. El este simplu, economisește energie, mai ales în aplicațiile referitoare la recuperarea și concentrarea metalelor din soluții apoase diluate /347/, deși încă nu este fezabil industrial.

Folosirea schimbătorilor de ioni lichizi, ca și agenți de transport (carrier) într-o membrană lichidă pe suport (ML), în module cu fibre capilare, reprezintă o tehnică atractivă de ultimă oră, pentru extracția ionilor metalici din apele reziduale. A. E. De Maan și colab. /348/ au studiat o membrană lichidă pe suport de fibre capilare (hollow fibers), conținînd amina IX 84, ca și carrier, pentru extracția Cu^{2+} din ape reziduale. Studiul s-a efectuat cu două module separate de fibre capilare, conținînd membrana lichidă, unul pentru extracție și celălalt pentru regenerare. Cu acest tip de membrană pe suport se elimină pierderile de carrier la formarea emulsiei și costurile de investiție mari.

Cercetătorii amintiți au elaborat și un model de transfer de masă prin astfel de membrane, care poate fi extins și în cazul extracției altor ioni metalici și care furnizează informații de bază pentru proiectarea procesului de separare cu membrană lichidă pe suport.

De asemenea, unii cercetători niponi /347/ au studiat permeația FeCl_3 printr-o membrană lichidă de tri-n-octilamină în benzen, pe suport microporos de fibre capilare de polietilenă. De altfel, aceiași cercetători studiază mecanismul transportului facilitat al ZnCl_2 prin ML pe suport microporos de fibre capilare de polietilenă, stabilitatea acestor membrane și alegerea unui modul potrivit pentru aplicațiile industriale /349/.

Membranele lichide pe suport, pe bază de fibre capilare (hollow fibers), reprezintă o soluție foarte atrăgătoare pentru nevoia de module cu o foarte înaltă permeație și o suprafață specifică mare ($1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$). O altă tehnologie interesantă ar putea fi modulul de tip spiral, cu o suprafață specifică apropiată de cea a modulelor de fibre capilare /350/.

Teramoto și colab. /351/ propun o MLS în flux, adică soluția de ML curge în canalul îngust dintre două membrane microporoase hidrofobe, plane sau spirale, care separă faza de ML de soluția apoasă de alimentare și de soluția de stripare. În acest mod, se mărește stabilitatea și eficiența MLS. Cu acest tip de membrană lichidă pe suport (MLS), cercetătorii amintiți au realizat experimente asupra permeației de gaze (separarea etilenei de etan), asupra separării unor componente organice (benzen de ciclohexan), a separării și concentrării unor ioni metalici (Cr^{6+} , Zn^{2+}).

Alți cercetători /352/ s-au ocupat cu studiul extracției acidului acetic în xilen sau MIBC, pe diverși suportați microporoși hidrofobi (filme subțiri de polipropilenă, teflon), cu dimensiuni ale porilor variate. Ei au studiat, în principal, diferitele rezistențe de transfer care intervin în proces.

Una din cele mai importante probleme, care determină ca procesele de separare cu membrane lichide pe suport să nu fie încă fezabile este instabilitatea membranei lichide /349/. Pentru a mări stabilitatea membranei este necesară menținerea unei mici diferențe de presiune și a unei tensiuni interfaciale mari, iar dimensiunile microporilor trebuie să fie mici. Diametrele

mici ale porilor însă atinjenesc difuzia, ceea ce duce la fluxuri de permeație scăzute. Membranele pe suport cu dimensiuni ale microperilor între 0,1-1 microni sînt considerate a fi cele mai potrivite. De asemenea, o viscozitate mărită și utilizarea unui suport cu pereți relativ groși determină creșterea vieții membranei. În schimb, pierderile prin dizolvare în faza apoasă a carrierului sau a solventului organic sînt factori cunoscuți de micșorare a stabilității membranei lichide /353/.

În final, se poate spune că MDS reprezintă o metodă potențială de separare a diferiți soluți, ca : ioni metalici, acizi, baze și compuși organici. Ca alternativă la operațiile unitare convenționale, procesele care utilizează membranele lichide pe suport (MDS) ar putea deveni foarte competitive, mai ales cînd speciile implicate pentru separare și concentrare ioni în soluții apoase.

5.2.2 aplicații ale membranelor lichide

În ultima ani, interesul pentru procesele de transfer prin membrane lichide a crescut foarte mult. De cînd tehnica membranei lichide a fost evaluată cantitativ de către S.A.S.I., membranele lichide au demonstrat un potențial imens ca mijloc eficient de separare într-un domeniu larg.

Procesul permeației prin membrane lichide (ML) fiind foarte recent, lipsește deocamdată o concepție unitară privind proiectarea unei instalații industriale /331/. Există doar stații pilot de exemplu, pentru epurarea apelor reziduale în Japonia /333/, o instalație pilot în Germania (DFG), pentru studiul permeației prin ML, citată de /354/.

Membranele lichide se pot utiliza, în principal, sub două forme : immobilizate pe un suport solid poros, sau sub formă de emulsii multiple. Din punct de vedere ingineresc, amîndouă tipuri prezintă dezavantaje. Astfel, ambele sînt fragile, susceptibile la spargere, ceea ce atrage după sine o scădere a eficienței procesului de separare.

Membranele lichide pe suport prezintă o rezistență la transferul de masă suplimentară. Emulsiile multiple, în schimb, necesită a fi stabilizate prin adăug de agenți tensioactivi, iar emulsia trebuie spartă la sfîrșitul operațiunii de separare, în vederea recuperării speciei îmbogățite. Aceste aspecte limitează încă aplicarea industrială a membranelor lichide.

Domeniile de aplicare a tehnicii de separare cu ML se pot grupa astfel :

a). Epurarea apelor reziduale : separarea poluanților și recuperarea metalelor grele, epurarea apelor reziduale cu conținut de acizi slabi (fenol, H_2S , HCN , CH_3COOH , etc.), separarea amoniacului de fenol din apele reziduale orăgenesti, etc. Se pot enumera aici o serie mare de studii experimentale de laborator /106/, /332-333/, /339/, /348/, /352/, /356-358/, precum și o instalație pilot în Japonia / 354-355/.

Fața de rășini și membranele schimbătoare de ioni solide, ML prezintă avantajul unei selectivități mai ridicată față de diferiți ioni, proprietate care poate fi modificată cu ușurință prin introducerea în structura lor a unor agenți de complexare chelatici de mare selectivitate.

b). Folosirea ML într-o serie de reacții catalitice, în reactoare cu membrană, încorporând simultan reacții și procese de separare, pe baza transportului mediat de transportor /333/ : oxidarea catalitică a etilenei la acetaldehidă, folosind o ML pe bază de $PdCl_2/CuCl_2$, glicerină, 3-heptanonă și saponină; oxidarea etilenei la acetat de vinil cu o fază de membrană pe baza de acid acetic/ $PdCl_2/CuCl_2$; oxidarea aldehidei acetice cu oxigen la acid acetic, etc.

Fața de procesele catalitice heterogene convenționale, ML catalitice prezintă o serie de avantaje dintre care cităm următoarele : reacția chimică și extracția are loc într-o singură etapă, ML catalitică opune rezistență mica la difuziune la transportul componentei de alimentare, etc. :

c). permeția de gaze /277/, /333/, /351/ : în acest domeniu, E.N. a brevetat un separator de gaze (etilena și metan) cu ajutorul unei ML sub formă de spumă formată din soluție apoasă de 2% dodecilsulfat de sodiu și 60% glicerină, folosind azotul ca gaz purtător /333/ :

d). Hidrometalurgia, domeniu major, cu mari perspective de utilizare a ML, în vederea separării și concentrării unor ioni metalici valoroși /280/, /333-334/, /345-351/, /359-363/. În prezent, în acest domeniu se folosește, pe scară largă, procedeul extracției cu solvenți, care însă, în viitor se întrevece a fi înlocuit cu procesul de separare cu ML, datorită unor avantaje economice importante ale acestuia, cum ar fi : economie de reactivi (solvenții)

folosindu-se numai 1/10-1/100 din cantitatea implicată în extracția obișnuită. Cheltuielile de investiție și de exploatare sînt inferioare în cazul permeației prin ML, față de extracția cu solvenți /331/;

e). Medicină (sisteme artificiale pentru asistarea sau înlocuirea unor organe), biochimie /333/, /345/;

f). Biotehnologie /293/, /333/.

Interesul major care se manifestă azi pe plan mondial pentru procesele de separare prin ML este motivat de posibilitățile multiple de aplicare și de efectele economice remarcabile: economie de energie, randamente de separare ridicate, procese continue, obținerea de substanțe pure, reducerea fazelor de fabricație, micșorarea pierderilor în soluții reziduale, etc.

5.2.3. Determinări experimentale

Tehniciile de separare cu membrane lichide (ML) permit, în condiții ușor accesibile, realizarea unor eficiențe ridicate de înlăturare a unor produse poluante în anumite condiții, determinate riguros experimental: a). alegerea unor reactanți adecvați de lucru (solvenți, agenți tensioactivi, agenți interni); b). stabilirea condițiilor optime de formare a membranei (intensitate și timp de amestecare); c). determinarea parametrilor optimi de proces pentru etapa de extracție (contact cu fază continuă, timp de amestecare, raport optim între permeat și agentul intern).

Cercetările noastre de laborator au vizat separarea și concentrarea ionilor de Cu^{2+} dintr-o soluție relativ diluată, așa cum poate să apară în hidrometalurgia cuprului sau în cazul apelor reziduale de la acoperiri galvanice, cu ajutorul tehnicii membranelor lichide.

Literatura de specialitate prezintă o serie de tehnici experimentale pentru studiul transportului ionilor metalici și, în special, a celor de Cu^{2+} , prin membrane lichide (ML), sub formă de poliimulsi sau membrane lichide pe suport /334/, /339/, /348/, /354/, /360/, /364-365/.

Hanson /354/ a făcut o trecere în revistă a datelor obținute prin diferite tehnici de formare a ML. Se consideră în general că, transferul Cu^{2+} are loc printr-un proces de ordinul I. Totuși, s-au observat variații considerabile ale constantei vitezei de reacție. Se presupune că aceasta se datorește necoage-

nității picăturilor (droplets) de emulsie, spargerii lor, efectului tensidelor și variației în starea de agregare a chelaților, care este o funcție de solventul folosit și de puritatea agenților de chelare. Există, de asemenea, încă foarte puține date disponibile asupra strippingului Cu^{2+} din ML.

Așa cum este cunoscut, în procesele tehnologice bazate pe fenomene de membrană, cea mai importantă problemă, este este prepararea membranei.

În experimentările noastre /366/, am ales metoda emulsiilor multiple pentru formularea membranei, care prezintă avantajul relativei simplități în modul de obținere și a marii suprafețe active a membranei lichide rezultate ($1000-4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$).

Pentru prepararea poli-emulsiei s-a folosit tehnologia prezentată în Fig. 5.29.

Realizarea emulsiilor multiple presupune :

- prepararea emulsiei I/II (dimensiuni ale picăturilor de 1-100 microni);
- dispersarea emulsiei I/II în faza continuă III (dimensiuni ale picăturilor de 0,1-2 mm) /280/.

Porcând de la o idee din literatura de specialitate, referitoare la extracția cu solventi a Cu^{2+} /367/, am realizat o membrană lichidă de tip I/II, pe bază de whitespirit, benzină de extracție sau petrol lampant, conținând drept carrier uleiul de tal, iar ca tensidă clorura de alchil-dimetil-benzil amoniu (cu masa moleculară medie de 365,5).

Condițiile de lucru sînt prezentate succint mai jos :

Raport faza I/II = 1:1

faza II : ulei de tal + solvent = 1:1

Concentrația tensidei : între 0,065 - 2%

Timp de agitare : 10 minute

Turația agitatorului: 1000 - 1200 rpm

Dispersarea emulsiei I/II în faza continuă, exterioră III : -timp de aștecare : 5 minute, turație :

500 rotații per minut.

S-a studiat : a.-influența concentrației de tensidă;

b.-influența raportului ML/apă de tratat;

c.-influența pH-ului.

S-a lucrat cu soluții sintetice cu concentrația de 1 g Cu^{2+}

la litru.

a). Așa cum am menționat, tensida are un rol important în ceea ce privește stabilitatea și selectivitatea membranei, deși acest rol nu este prea bine cunoscut, fiind destul de controversat.

Concentrații prea mici de tensidă nu asigură membranei lichide o stabilitate suficientă, iar concentrațiile mari îngreuează foarte mult procesul de dezemulsionare ulterioară a membranei, care oricum constituie o problemă dificilă. Există deci o concentrație optimă de tensidă, în funcție și de tipul acesteia, care asigură o eficiență bună a membranei lichide (ML). Rezultatele privind determinarea acesteia sînt prezentate în Tab. 5.32.

Tab. 5.32

Membrana	pH	Raport ML/apă de trat.	Conc. tensidă (%)	Randament extr. (%)
ML _b I	3,5	1 : 3	0,13	69,2
ML _b III	3,5	1 : 3	1,50	57,8
ML _w IV	3,5	1 : 3	0,065	68,1
ML _w V	3,5	1 : 3	1,30	60,8
ML _w VI	3,5	1 : 3	0,42	67,1
ML _p VIII	3,5	1 : 3	1,50	59,6
ML _p XI	3,5	1 : 3	2,00	-

ML_b - solvent benzină de extracție; ML_w - solvent whitespirit; ML_p - solvent petrol

Concentrații mari de tensidă, în cazul nostru (al clorurii de alchil-dimetil-benzil-amoniu) de peste 1% pînă la 2% nu au dat rezultate, apa supusă tratării emulsionind puternic.

Concentrațiile scăzute, deși asigură o ML cu eficiență bună, nu asigură, în schimb, o stabilitate suficientă a membranei lichide. Concentrațiile optime găsite s-au situat în domeniul 0,13-0,5%.

b). Influența raportului membrană lichidă/apă de tratat este redată în Tab. 5.33.

Așa după cum se observă din datele Tab. 5.33, stit în cazul membranelor lichide formulate cu benzină de extracție sau whitespirit ca solvent, cît și cu petrol lampant, raportul ML/apă de tratat de la 1:3 la 1:7 prezintă randamente de extracție de peste 60%, într-o treaptă, la un timp de contact de 5 minute.

Tab.5 33

Membrana	pH	Raport ML/apă tratat	Conc. tensidă %	Randament extracție %
ML _b I	3,5	1 : 3	0,13	69,2
ML _b II	3,5	1 : 2,5	0,15	57,4
ML _b III'	3,5	1 : 5	0,15	67,2
ML _w VI	3,5	1 : 3	0,42	67,1
ML _w VII	3,5	1 : 4	0,15	59,3
ML _p VIII'	3,5	1 : 3	0,15	67,5
ML _p IX	3,5	1 : 4	0,15	61,0
ML _p X	3,5	1 : 5	0,15	63,0
ML _p XII	3,5	1 : 7	0,20	60,2
ML _p XIII	3,5	1 : 2	0,15	54,0

o).In Tab.5.34 sînt redade rezultatele determinărilor privind influența pH-ului.

Tab.5.34

Membrana	pH	Raport ML/apă tratat	Conc. tensidă %	Randament extracție %
ML _b I	3,5	1 : 3	0,13	69,2
ML _w VI	3,5	1 : 3	0,42	67,2
ML _p VIII'	3,5	1 : 3	0,15	67,5
ML _p XIV	4,5	1 : 3	0,15	55,2
ML _p XV	3,0	1 : 3	0,15	61,3
ML _p XVI	5,0	1 : 3	0,15	49,3
ML _p XVII	2,5	1 : 3	0,15	52,4

După cum se observă, pH-ul optim este de 3,5 și el este un factor important în funcționarea eficientă a membranei lichide.

Din datele prezentate rezultă că toți cei trei solvenți utilizați asigură membrane lichide cu eficiențe bune de separare, alegerea fiind dictată de considerente economice.

Pentru a se asigura îndepărtarea cantităților mici de picături de membrană lichidă, rămase în apa tratată (sub formă de emulsie foarte fină), aceasta a fost trecută peste un filtru cu tuf

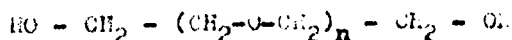
vulcanic indigen, de granulație 0,5 mm, care asigură o limpezire foarte bună, precum și o reținere a ionilor de Cu^{2+} , asigurând randamente de epurare de 78,2%.

În concluzie, se poate spune că ML de tip A/U, conținând drept carrier uleiul de tal în benzină de extracție, whitespirit sau petrol lampant și 0,13-0,5% clorură de alchil-dimetilbenzilamoniu, ca tensidă, a dat rezultate bune în cazul extracției Cu^{2+} din soluții apoase (randamente de 67-69%).

A fost studiată influența pH-ului, a concentrației de tensidă și a raportului ML/apă de tratat, rezultatele obținute concordând bine cu cele raportate în literatura de specialitate.

Într-o altă serie de determinări pentru separarea și concentrarea Cu^{2+} s-a folosit drept carrier polietilen-glicolul (PEG), iar ca tensidă SPAN 80.

Polietilenglicolii, utilizați ca faze staționare în cromatografie, sînt polimeri ai oxidului de etilenă cu etilenglicolul și corespund formulei generale :



în care $n = 1 - 225$.

În folosirea lor ca și carrier în componența membranei lichide (ML), pentru separarea și concentrarea ionilor metalici, am plecat de la presupunerea unui mecanism de transport asemănător cu cel al esterilor coroaună, fără a avea însă dezavantajele acestora (toxicitate mare și cost ridicat).

S-au folosit PEG 20.000, P G 6000, PEG 4000 și amestecul lor.

Condițiile de lucru au fost următoarele :

Raport faza I/II = 1 : 1

Faza II : PEG + solvent = 1 : 1

Concentrația tensidei : 0,5 - 2%

Timp de agitare : 15 minute, la o viteză de 1200 rpm

Dispersarea emulsiei I/II în faza externă III :

Timp de amestecare : 5 - 20 minute

Viteza agitatorului : 200 rpm

S-a studiat :

- influența concentrației de tensidă
- influența raportului ML/apă de tratat
- influența pH-ului
- influența timpului de agitare a ML cu apă de tratat

-influența concentrației carrier-ului

Condițiile optime rezultate au fost următoarele :

-Concentrația optimă de tensiă s-a situat în domeniul 0,75-1% (Fig.5.34);

-raport ML/apă de tratat : 1:7 la 1:10 (Fig.5.35);

-pH-ul optim al apei : 5,5;

-pH-ul optim al fazei interne a membranei : 8 (Fig.5.36)

-timp de agitare a ML cu apa de tratat : 5 min.(Fig.5.37)

-concentrația PEG 20.000 : 5%

Randamentele de extracție a Cu^{2+} obținute necesită folosirea unei a doua trepte. Astfel, în prima treaptă de extracție se obțin randamente maxime de extracție de 43-47%. Prin utilizarea unei a doua trepte de extracție se obțin randamente finale de 85-95%.

Pe baza unor date din literatura de specialitate [368] s-a adaptat un model teoretic, privind fluxul și caracteristicile transportului mediat prin membrane lichide, cu ajutorul căruia s-a calculat fluxul maxim (J_{max}) și constanta de echilibru (k_g) și care este prezentat în continuare.

5.2.4 Model teoretic

Descrierea matematică a procesului de extracție a unei substanțe A cu un reactiv B aparținând globulei, cu formarea unui produs P are forma :

$$+ B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$$

a). Presupunind că reacția este instantanee și ireversibilă și k_1 tinde spre infinit, frontul reacției înaintează spre centrul globulei, consumându-l pe B;

b). A doua ipoteză (presupunere) când se înlătură restricția ireversibilității, are nevoie de mai mulți parametri care trebuie controlați în timpul fenomenului de transport prin ML, ceea ce complică foarte mult explicația teoretică.

Cele două teorii au câteva ipoteze comune : 1).membrana ML-faza continuă precum și membrana ML-faza internă (din globule) sînt faze total nemiscibile; 2).echilibrul local de faze se consideră a fi între membrană și faza din globule; 3).nu exista circulație internă între globule; 4).dimensiunea globulelor poate fi

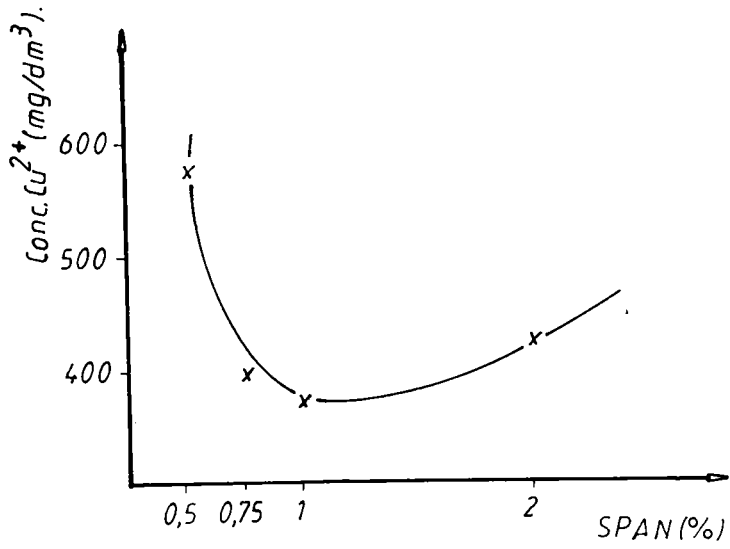


FIG:5.34.

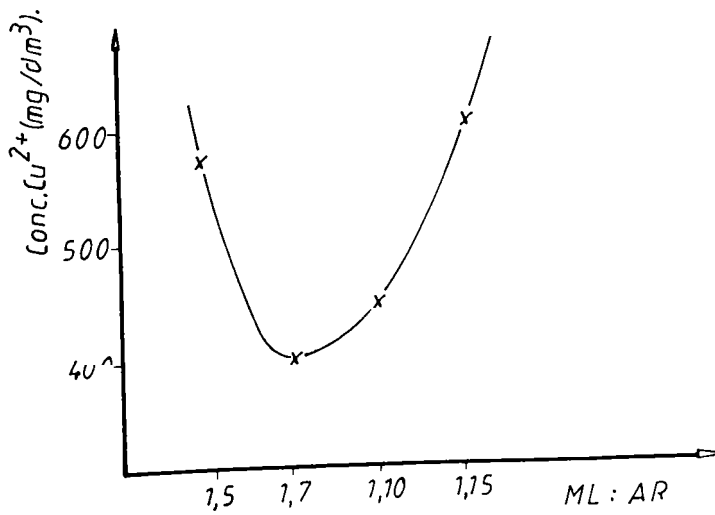


FIG:5.35.

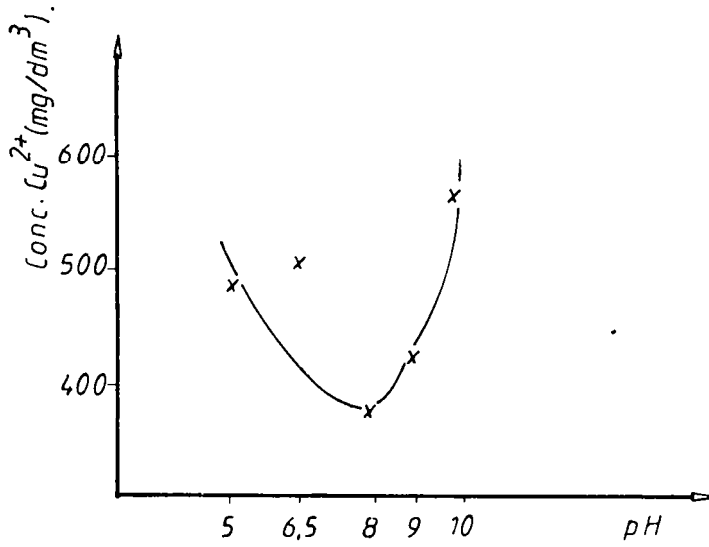


FIG:5.36.

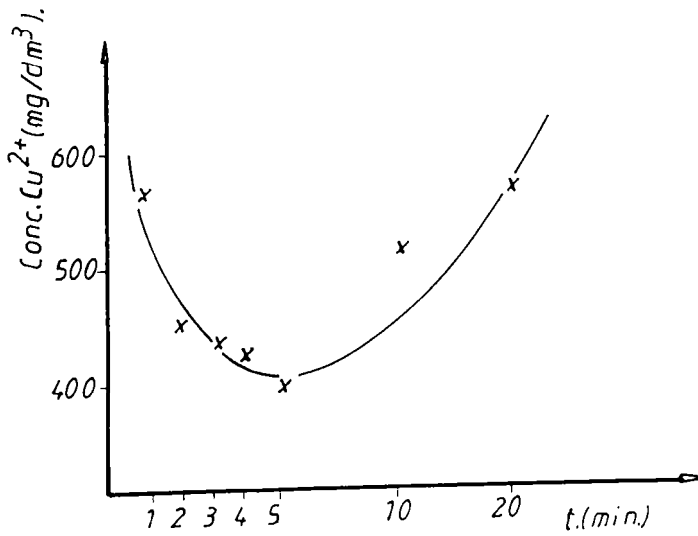


FIG:5.37.

exprimată, pentru simplificarea interpretării matematice, la o singură globulă cu diametru mediu; 5). un sistem bine agitat, elimină rezistența la transfer masic a substanței A din faza continuă; 6). globulele pot fi tratate ca o dispersie uniformă care imobilizează produsul P, avind o capacitate finită; 7). difuzia prin membrană este relativ mai mică față de viteza reacției chimice. In consecință, faza internă din globule prezintă, întotdeauna, reacții de echilibru cu puncte de concentrații locale a substanței A din membrană; 8). spargerea membranei este neglijabilă /335/.

In realitate, reacția chimică dintre speciile A și B reprezintă procente variabile din cele două cazuri limită prezentate, în funcție de natura produselor, de condițiile de reacție, etc.

Considerind transportul facilitat (mediat) al speciei A de către un carrier B, putem scrie ecuația :



unde : A - permeat; B - carrier; AB - complexul carrier-permeat (solut)

Procesele active la interfețe sînt caracterizate prin vitezele de reacție (U_1, U_{-1}) și (U_2, U_{-2}), asociate cu constantele de viteză (k_1, k_{-1}) și (k_2, k_{-2}) (Fig.5.38) și relațiile :

$$\begin{aligned} U_1 &= k_1 C_A^s C_B^s & U_2 &= k_2 C_{AB}^r \\ U_{-1} &= k_{-1} C_{AB}^s & U_{-2} &= k_{-2} C_A^r C_B^r \end{aligned} \quad (2)$$

unde : C_i ($i=A, B, AB$) reprezintă concentrația speciilor i și indicele s și r se referă la faza inițială și respectiv cea receptivă, adică C_A^s, C_A^r .

Deoarece speciile chimice implicate la fiecare interfață sînt aceleași, avem :

$$k_{-1} = k_1 \quad \text{și} \quad k_{-2} = k_2 \quad (3)$$

Notăm cu C_T concentrația totală a speciei B în toate formele ei. În majoritatea cazurilor descrise în literatură /368/, B și AB sînt de aceeași dimensiune și se poate considera o presupunere de difuzivitate egală, astfel :

$$C_T = C_B + C_{AB} \quad (4)$$

La echilibru, concentrațiile diferitelor specii în membrană sînt constante în fiecare punct al membranei. Presupunerea de

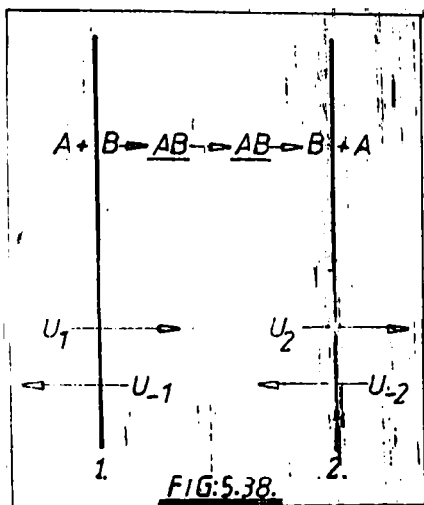


FIG. 5.38.

stare de echilibru poate fi utilizată cînd concentrația pe fiecare parte a membranei variază lent cu timpul. Dacă o reacție chimică rapidă transformă permeatul volatil A, într-un produs nevolatil la una din interfețe, atunci concentrația lui A în acest punct este zero; acest fapt, combinat cu o surse (fază) inițială constantă la cealaltă interfață va conduce la o stare de echilibru a fluxului.

Pe de altă parte, cînd concentrația lui A în faza inițială este mare în raport cu C_T se atinge

se atinge saturația carrierului (B) în membrană și se stabilește un semi-echilibru în faza de membrană.

În condiții de echilibru la ambele interfețe, avem :

$$\left. \frac{\partial C_{AB}}{\partial t} \right|_S = k_1 C_A^S C_B^S - k_2 C_{AB}^S = 0 \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial C_{AB}}{\partial t} \right|_R = k_1 C_A^R C_B^R - k_2 C_{AB}^R = 0$$

Ecuațiile (4) și (5) conduc la :

$$C_{AB}^S = \frac{k_e C_A^S C_T}{1 + k_e C_A^S} \quad (6)$$

$$C_{AB}^R = \frac{k_e C_A^R C_T}{1 + k_e C_A^R}$$

unde : $k_e = k_1/k_2 =$ constanta de echilibru a reacției (1) la interfețe.

Fluxul facilitat, definit ca numărul de moli din permeatul A înglobat în faza receptoare pe unitatea de timp, se datorează mișcării complexului AB și este dat de prima lege a lui Fick. Astfel,

$$J = P_m (C_{AB}^S - C_{AB}^R) \quad (7)$$

in care : P_{AB} = permeabilitatea aparentă a complexului AB. Este un factor care implică suprafețele interfaciale, grosimea straturilor limită de difuzie și coeficientul de difuzie.

Inlocuind relațiile (6) în ecuația (7) și prin rearanja-rea termenilor se ajunge la relația :

$$J = P_{AB} k_e C_T \frac{(C_A^S - C_A^R)}{(1 + k_e C_A^S)(1 + k_e C_A^R)} \quad (8)$$

Dacă $C_A^R = 0$, ecuația (8) se reduce la :

$$J_0 \uparrow = J_{\max} \frac{k_e C_A^S}{1 + k_e C_A^S} \quad (9)$$

Ecuația (8) redă fluxul inițial de la faza inițială (sursă) la faza receptivă în condițiile date și în care :

$$J_{\max} = P_{AB} C_T \quad (10)$$

unde : J_{\max} - fluxul inițial maxim care corespunde la $C_T = C_{AB}^S$, adică J_{\max} se va atinge dacă toate moleculele carrier-ului B sînt în forma AB.

Cînd $C_A^S = 0$, avem :

$$J_0 \downarrow = -J_{\max} \frac{k_e C_A^R}{(1 + k_e C_A^R)} \quad (11)$$

Obiectivul următor l-a constituit integrarea ecuației (8), obținerea concentrației permeatului în faza receptoare ca o funcție de timp și determinarea parametrilor caracteristici de transport, ca : J_{\max} și k_e .

Conform modelului utilizat /368/, se presupune că, concentrațiile inițiale în fazele adiacente membranei sînt $C_{A,0}^S$ și $C_{A,0}^R$ ($C_{A,0}^S > C_{A,0}^R$, ambele fiind mari în raport cu C_T) și că la timpul $t = 0$, membrana nu conține specia A.

Dacă sistemul este închis, numărul total de moli al permeatului este constant, astfel că dacă inițial în fazele adiacente membranei există $N_{A,0}^S$ și $N_{A,0}^R$ moli de permeat, rezultă relația:

$$N_{A,0}^S + N_{A,0}^R = N_A^S + N_A^R + N_A^M \quad (12)$$

unde : n_A^i (i=s,r,m) = valori instantanee ale numărului de moli de permeat în faza sursă, în faza receptoare și, respectiv, în membrană.

$$C_{A,0}^s V_s + C_{A,0}^r V_r = C_A^s V_s + C_A^r V_r + \bar{C}_{AB} V_m \quad (13)$$

unde : V_i (i=s,r,m) = volumele corespunzătoare
Impartind relația (13) cu V_m , rezultă :

$$C_0 = C_A^s + C_A^r U_r + \bar{C}_{AB} U_m \quad (14)$$

unde : $U_r = V_r/V_s$. $U_m = V_m/V_s$. $C_0 = C_{A,0}^s + C_{A,0}^r U_r$

iar \bar{C}_{AB} = concentrația medie a lui AB în membrană, care în condiții de echilibru are o valoare constantă, care poate fi foarte mică, în comparație cu $C_{A,0}^s$ și $C_{A,0}^r$ și, astfel, pentru volume similare a diferitelor faze, $\bar{C}_{AB} U_m$ poate fi neglijat din ec. (14) și, de asemenea, în cazul membranelor subțiri unde $V_m \ll V_s$ și V_r .
Presupunind, într-o primă aproximație, că acest fapt este adevărat, avem :

$$C_0 = C_A^s + C_A^r U_r \quad (15)$$

În toate cazurile, J este dat de :

$$J = V_r \frac{dC_A^r}{dt} = -V_s \frac{dC_A^s}{dt} \quad (16)$$

Din ecuațiile (8), (10), (15) și (16) rezultă :

$$V_r \frac{dC_A^r}{dt} = J_{\max} k_e \frac{C_0 - (1 + U_r) C_A^r}{(1 + k_e C_A^r)(1 + k_e (C_0 - U_r C_A^r))} \quad (17)$$

Integrând ec. (17) în domeniul de timp (0, t), obținem :

$$\begin{aligned} k_e J_{\max} t = C_0 V_r & \left[\frac{k_e^2 C_0 U_r}{2(1 + U_r)} \left[(\hat{C}_A^r)^2 - (\hat{C}_{A,0}^r)^2 \right] + \right. \\ & + \left[\frac{(U_r - 1)}{(1 + U_r)} k_e - \frac{C_0 k_e^2}{(1 + U_r)} \right] (\hat{C}_A^r - \hat{C}_{A,0}^r) + \frac{1}{1 + U_r} \left[k_e + \frac{1}{C_0} + \right. \\ & \left. + \frac{C_0 k_e^2}{(1 + U_r)^2} - \frac{U_r - 1}{1 - U_r} k_e \right] \ln \left[\frac{\hat{C}_A^r - 1/(1 + U_r)}{\hat{C}_{A,0}^r - 1/(1 + U_r)} \right] \quad (18) \end{aligned}$$

în care $\hat{C}_A^r = C_A^r/C_0$

Dacă $U_x = 1$ (fazele exterioare membranei au volume egale), ecuația (18) devine :

$$\frac{J_{\max} t}{k_e} = \frac{C_o V_F}{2} \left\{ \frac{C_o}{2} \left[(\hat{C}_A^R)^2 - (\hat{C}_{A,o}^R)^2 - (\hat{C}_A^R - \hat{C}_{A,o}^R) \right] + \left[-\frac{1}{k_e} + \frac{1}{C_o k_e^2} + \frac{C_o}{4} \right] \ln \left[\frac{2\hat{C}_A^R - 1}{2\hat{C}_{A,o}^R - 1} \right] \right\} \quad (19)$$

Ecuația (17) redă fluxul instantaneu $J(t)$. Viteza de transport, Q , care este volumul net al permeatului transferat prin membrană în intervalul de timp t , se obține din ecuația :

$$Q = J(t) dt \quad (20)$$

Cînd \bar{C}_{AB} nu poate fi neglijat în ec.(14), ecuația (18) rămîne valabilă prin substituția lui \hat{C}_A^R din $\hat{C}_A^R = C_A^R/C_o$ cu $\hat{C}_o = C_o - \bar{C}_{AB} U_m$.

Parametrii caracteristici ai procesului de transport facilitat sînt k_e și J_{\max} și se pot determina din ec.(19) (cînd $U_x=1$), scriind ecuația în forma :

$$\frac{J_{\max}}{k_e} - \frac{C_o U_F}{2 k_e} \left[1 + \frac{1}{C_o k_e} + \frac{C_o k_e}{4} \right] \frac{1}{t} \ln \left[\frac{2\hat{C}_A^R - 1}{2\hat{C}_{A,o}^R - 1} \right] = \vartheta(t) \quad (21)$$

$$\text{unde : } \vartheta(t) = \frac{C_o U_F}{4t} \left[(\hat{C}_A^R)^2 - (\hat{C}_{A,o}^R)^2 - (\hat{C}_A^R - \hat{C}_{A,o}^R) \right] \quad (22)$$

Trasarea punctelor experimentale :

$\left[(1/t) \ln \left[(2\hat{C}_A^R - 1) / (2\hat{C}_{A,o}^R - 1) \right], \vartheta(t) \right]$ și așezarea lor pe o linie dreaptă ne dă panta k_e și J_{\max} din ordonata la origine.

Parametrii caracteristici se pot obține și din ecuațiile de flux inițial, prezentate mai înainte. De exemplu, cu ajutorul ecuației (9) putem realiza un experiment în care $C_A^R = 0$, în ciuda fluxului prin membrană, astfel că este necesară o reacție chimică rapidă, care să convertească permeatul într-un produs insolubil în

(membrană. In aceste condiții :

$$J_0 = -V_B \frac{dC_A^B}{dt} \quad (23)$$

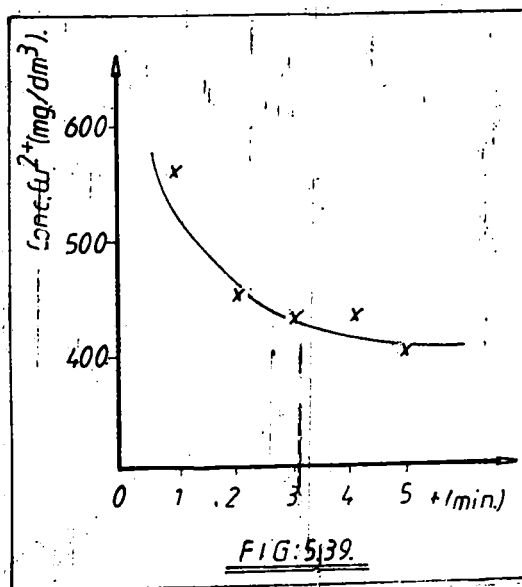
a cărei integrare între (0,t), duce la :

$$\frac{J_{\max}}{V_B} = \frac{C_{A,0}^B - C_A^B}{t} + \frac{1}{k_e t} \ln \left[\frac{C_{A,0}^B}{C_A^B} \right] \quad (24)$$

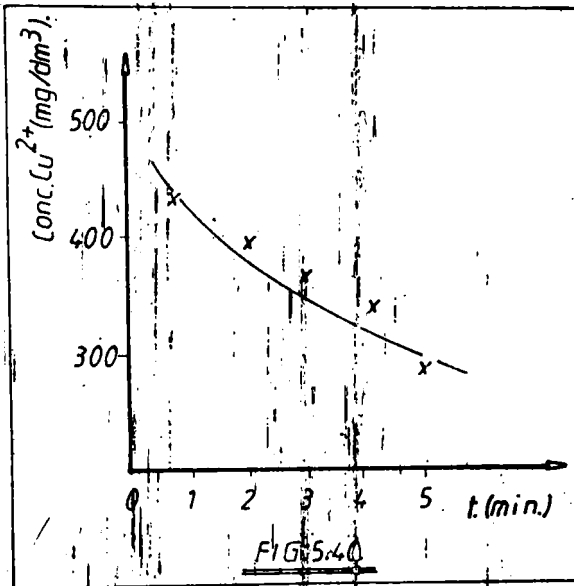
Trasarea unei linii drepte cu punctele $\left[(C_{A,0}^B - C_A^B)/t, (1/t) \ln (C_{A,0}^B/C_A^B) \right]$ permite obținerea lui k_e și J_{\max} din panta și ordonata interceptiei.

In vederea aplicării acestui model teoretic în cazul permeației Cu^{2+} prin membrana lichidă cu PEG 20000, ca și carrier, s-au făcut determinări ale concentrației Cu^{2+} în faza receptoare, ca o funcție de timp.

Pentru elaborarea modelului, s-a plecat de la o soluție de sulfat de cupru cu o concentrație de 700 mg Cu^{2+} /l. Prin aplicarea procesului de separare cu ML, pe bază de PEG 20.000, în condițiile optime, stabilite anterior, s-a obținut următoarea variație a concentrației Cu^{2+} în funcție de timp (Fig.5.39) :



Pentru verificarea modelului, s-a pornit de la o soluție de sulfat de cupru cu o concentrație a Cu^{2+} de 500 mg/l. Prin aplicarea procesului de permeație prin ML, în condiții identice cu determinările făcute pentru elaborarea modelului, s-a obținut următoarea variație a concentrației Cu^{2+} în funcție de timp (Fig.5.40):



Prin programul realizat cu calculatorul TI-8 s-au calculat cei doi parametri caracteristici de transport, adică fluxul maxim (J_{\max}) și constanta de echilibru (k_e). Astfel, s-au obținut următoarele valori :

$$J_{\max} = 8,3825 \text{ mg/min}$$

$$k_e = 0,00152119$$

Abaterile mediei standard a fost 14,507625

Suma abaterilor 53,49839

În cazul membranei lichide cu ulei de tal, drept carrier, s-au folosit următoarele date pentru elaborarea modelului :

Concentrația inițială a soluției de cupru : 365 mg/l

Volumul probei : 0,750 l

$$t_1 = 0,83 \text{ min}$$

$$t_2 = 1,33 \text{ min.}$$

$$t_3 = 1,83 \text{ min.}$$

$$t_4 = 3,08 \text{ min.}$$

$$t_5 = 5,00 \text{ min.}$$

$$c_1 = 278,26 \text{ mg/l}$$

$$c_2 = 233,45 \text{ mg/l}$$

$$c_3 = 201,92 \text{ mg/l}$$

$$c_4 = 188,52 \text{ mg/l}$$

$$c_5 = 154,55 \text{ mg/l}$$

- 192 -

$t_6 = 6,00 \text{ min.}$	$c_6 = 148,72 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{l}$
$t_7 = 6,50 \text{ min.}$	$c_7 = 136,35 \text{ "}$
$t_8 = 7,00 \text{ min.}$	$c_8 = 132,00 \text{ "}$

Fluxul maxim : $J_{\max} = 119,2147 \text{ mg/min}$

Constanta de echilibru, $k_e = 0,00071452$

x x x

CONCLUZII FINALE

Datele experimentale și cele teoretice, corelate cu cele din literatura de specialitate, ne-au dus la o serie de concluzii, dintre care amintim următoarele :

1. Pentru satisfacerea nevoilor sale economice, omul mobilizează resurse metalice uriașe, eliberînd, însă, în mediul ambiant cantități apreciabile de metale grele (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, etc.); este bine cunoscută toxicitatea deosebită a unora dintre ele pentru organismele vii.

Pentru epurarea apelor reziduale cu conținut de ioni metalici se folosesc o serie de procedee formate, fie dintr-un singur proces unitar, ca: precipitarea, coagularea, extracția cu solvenți selectivi, procese redox, schimbul ionic, procese de membrană, sau din mai multe procese unitare fundamentale din tehnologia apei, în așa numitele "procedee combinate".

2. Coagularea este un proces eficient în eliminarea metalelor grele din soluție.

Cercetările noastre referitoare la aplicarea coagulării au vizat, în primul rînd, epurarea apelor reziduale din industria metalurgiei neferoase, care fiind o mare consumatoare de apă industrială este implicit și o sursă majoră de ape reziduale diluate sau concentrate, cu o compoziție complexă, specifică.

a). Impuritățile principale specifice acestor ape sînt : aciditatea ridicată, conținuturi variabile în ioni poluanți (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , etc.), alături de conținuturi apreciabile de suspensii.

b). În scopul evidențierii eficienței procesului de coagulare în general și a utilizării unor coagulanți anorganici complecși, în special, s-au întreprins cercetări de epurare a următoarelor tipuri de ape reziduale : ape reziduale industriale diluate, rezultate pe o platformă a metalurgiei neferoase, conținînd ca ioni impurificatori : Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ; ape reziduale de la spălarea gazelor de la un furnal IFP (Imperial Smelting Process) din metalurgia zincului, cu conținut de suspensii, Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} .

c). În cadrul cercetărilor s-au stabilit condițiile optime de coagulare, pentru diferiți coagulanți : coagulanți clasici - sulfat de aluminiu, sulfat feros de diferite proveniențe, clorură

ferică; coagulanți anorganici complecși, brevetati de un colectiv al catedrei noastre : PERALSIPIN, PERALSIMIN, PERALSIFLOT; adjuvanți de coagulare de tip MEDASOL.

d). In urma cercetarilor comparative a utilizării diferiților coagulanți s-au desprins următoarele concluzii :

-domeniul pH-ului optim de coagulare al coagulanților anorganici complecși este mai larg, decit al celor anorganici clasici;

-dozele optime de coagulare ale coagulanților anorganici complecși sînt cu 50-70% mai mici, decit cele ale coagulanților anorganici clasici.

e). Pornind de la lucrările efectuate de V. Cochei și colab. și a definiției date procesului de coagulare, ca fiind un proces fizico-chimic complex de tratare a apelor cu reactivi chimici, in vederea eliminării particulelor fine și coloidale din apă, avind loc totodată și eliminarea unor poluanți dizolvați și a microorganismelor, in cercetările noastre am urmarit să lămurim mecanismul de eliminare a unor ioni metalici prin coagulare. Astfel, studiile roentgenografice și termogravimetrice, efectuate asupra prădușilor de hidroliză și de coagulare a coagulanților anorganici complecși au evidențiat existența unor precipitate amorse, indiferent de pH și de coagulant. Cuprul s-a aflat sub formă de malachit; zincul sub formă de hidroxizincit, iar cadmiul in special sub formă de carbonat de cadmiu; fierul s-a aflat sub formă de goetit și parțial de limonit, iar alumiul sub formă de gipsit și hidrargirit. Majoritatea compușilor sînt deci hidroxocarbonați hidratați.

f). Curbele de sedimentare gravimetrică, efectuate la balanța sedimentometrică cu înregistrare automată Sartorius, au evidențiat accelerarea sedimentării suspensiilor greu decantabile prin folosirea polielectrolitilor de tip Ledazol, micșorarea timpului de depunere fiind mai pronunțată in cazul polielectrolitului neionic (MEDASOL TA 2400).

g). In urma experimentărilor a reieșit faptul că aplicarea coagulării se dovedește eficientă in epurarea apelor reziduale, rezultate pe platformele metalurgiei neferoase, atit in eliminarea avansată a suspensiilor, cît și a ionilor metalici impurificatori, conținuți in aceste ape. Acest fapt a fost pus in evidență mai ales in cazul coagulanților anorganici complecși testați de noi.

reprezentind o contribuție atit la aplicarea coagulării în eliminarea ionilor metalici din apele reziduale, cît și al mecanismului de eliminare a acestora prin coagulare.

3. Printre metodele de epurare a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici se numără și precipitarea, care vizează trecerea ionilor din soluție în combinații greu solubile sau insolubile (precipitate).

Studiile de precipitare efectuate de noi au folosit următoarele tipuri de ape reziduale : de la fabricarea pigmentilor pe bază de crom și zinc, cu conținut ridicat de crom hexavalent, sulfatți, Zn^{2+} ; de la scoberiri galvanice (cadmiere) cu conținut de ioni de Cd^{2+} .

Ca agenți de neutralizare-precipitare s-au folosit : soluții de NaOH, de Na_2CO_3 și $Ca(OH)_2$.

a). Din observațiile experimentale, corelate cu datele din literatura de specialitate, a rezultat că viteza de sedimentare și volumul precipitatului format depind de : natura reactivilor de neutralizare, de modul lor de adăugare, de regimul de agitare și de pH. Astfel :

-rezultatele cele mai bune în privința decantării $Cr(OH)_3$ și $Zn(OH)_2$ s-au obținut folosind NaOH la neutralizare, iar în cazul $Cd(OH)_2$ - NaOH sau $Ca(OH)_2$;

-întrucît modul de adăugare a reactivului are o mare influență asupra sedimentării hidroxizilor formați, se recomandă adăugarea cît mai rapidă a NaOH, de concentrație ridicată;

-regimul de agitare are și el o mare importanță asupra precipitării și decantării hidroxizilor formați. Este necesară asigurarea unui timp suficient de agitare rapidă (15-20 minute), urmată de o agitare lentă (5-10 minute), ceea ce contribuie la prevenirea formării hidroxizilor coloidalii.

b). S-a urmărit și influența reciprocă a diferiților ioni metalici la precipitare, evidențiindu-se faptul că, la precipitarea dintr-o soluție a două metale, solubilitatea fiecăruia este cu atit mai mică, cu cît concentrația celuilalt este mai mare.

-astfel, din datele experimentale a rezultat că precipitarea Zn^{2+} sau Cd^{2+} se realizează în condiții mult mai bune, atunci cînd este prezent și Cr^{3+} , în concentrație ridicată. De asemenea, pH-ul optim de precipitare al Zn^{2+} scade mult în aceste condiții, situîndu-se în intervalul 8-9,5 (optimal fiind de 8,5-8,6)

- în absența Cr^{3+} , Zn^{2+} precipită la pH-uri ridicate, cuprinse între 9,75 și 10,1, iar sedimentarea precipitatelor decurge cu viteze foarte mici, în timp îndelungat, supernatantul rămânând tulbure, chiar după 30 de minute de sedimentare. În prezența unei cantități cel puțin egale de Cr^{3+} , la un $\text{pH}=8,5$, Cu^{2+} precipită pînă sub 1 mg/l;

- în absența hidroxizilor coloidalii, care nu se pot îndepărta prin filtrare, concentrația reziduală a Cr^{3+} a fost sub 1 mg/l, iar cea a Zn^{2+} sub 0,2 mg/l, în intervalul optim de pH.

c). Precipitarea Zn^{2+} se îmbunătățește sensibil prin adăugarea de sulfat feros, cînd scade și concentrația reziduală de Zn^{2+} în apa tratată (0,03-0,06 mg/l) (efect de coprecipitare-coagulare), iar volumul de nămol rezultat este mai mic.

Rezultate bune în privința eliminării Zn^{2+} se obțin și prin alte procedee combinate, cum ar fi : precipitare - decantare - adsorbție pe cărbune activ (dosisle sînt însă relativ mari) sau prin precipitare - decantare - filtrare pe tuf vulcanic activat.

d). Duritatea apei influențează pH-ul de precipitare a ionilor metalici, dar s-a constatat că această influență este mult mai mică în cazul Cd^{2+} , decît în cazul altor ioni, citați de literatură.

e). Precipitarea ionilor de Cd^{2+} din ape reziduale galvanice relativ concentrate, cu NaOH sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la $\text{pH}=9,5$, duce la îndepărtarea avansată a ionilor de Cd^{2+} din apă, obținîndu-se un precipitat ușor sedimentabil.

f). Cea mai folosită metodă de precipitare a metalelor grele este alcalinizarea cu NaOH sau CaO , după care urmează precipitarea, decantarea și eventual filtrarea peste nisip sau pe filtru presă. Această metodă de tratare este eficientă, dar prezintă probleme în privința rezultatelor slabe ale filtrării (precipitate voluminoase, gelatinoase), a volumelor mari de nămol, iar în cazul unor metale (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , etc.) pH-ul optim de precipitare este ridicat.

4. Îndepărtarea Cr^{6+} din apele reziduale se poate realiza prin procese redox și de schimb ionic, folosind schimbători de ioni redox.

a). În acest scop, s-a preparat un cărbune activ sulfonat, care, datorită capacității sale de reducere și schimb ionic poate

fi utilizat în condiții bune, la epurarea unor ape reziduale cu concentrații reduse în cromăți, așa cum rezultă la spălarea pieselor cromate și la fabricarea bicromăților alcalini.

Capacitatea de reducere pe ciclu poate fi mărită prin tratare prealabilă cu sulfat feros, când ionul feric, rezultat prin procesul redox, este eluat progresiv, putînd fi folosit ca reactiv de coagulare - fără a avea nevoie de un agent de oxidare.

b). Pentru a pune în evidență procesele de reducere și reținere, care au loc în diferite zone ale ionitului, coloana de cărbune sulfonat a fost prevăzută cu electrozi de grafit, plasați la distanțe egale, urmărindu-se activitatea de schimb prin variația polarității. Rezultatele experimentale, obținute în aceste condiții au fost greu interpretabile, din cauza fenomenelor complexe de reducere, completate cu reacții de schimb ionic.

b). Avînd în vedere deficiențele semnalate mai sus, s-a elaborat o metodă experimentală potențiometrică de control a procesului redox și de schimb ionic, care prin intermediul unui electrod de referință permite urmărirea continuă a fenomenelor pe coloana de ionit.

c). S-au preparat, de asemenea, anioniți anorganici rezistenți la oxidare, care permit purificarea apelor reziduale cu conținut redus de cromăți (capacitate de schimb între 0,35 și 1,60 mg Cr/cm³ ionit), aceștia fiind recuperați chiar sub această formă

5. În ansamblul proceselor de separare și concentrare a componentelor unui sistem, procesele de membrană ocupă un loc aparte.

Luînd în considerare mărimea speciilor chimice separate și factorii determinanți ai separării, se poate conchide că procesele de membrană pot fi utilizate cu succes practic în toate sectoarele industriale, constituînd o alternativă pentru procesele de separare convenționale.

Tehnologia separării cu membrane, ca proces într-o singură treaptă, poate înlocui, parțial sau total, procedeele combinate de tratare.

a). Electrodializa (ED) și-a dovedit aplicabilitatea în desalinizarea apelor salmastre și în epurarea recuperativă a apelor reziduale.

• Experimentările noastre de laborator au vizat mai multe

obiective : 1) posibilitatea desalinizării prin ED a unor ape salmastre cu salinitate moderată, cu conținuturi variabile în NaCl (1-7 g/l), precum și a unora cu salinități înalte (10-60 g/l); 2) asocierea regenerării electrochimice a schimbătorilor de ioni cu electrodiализа (ED+SI), prin introducerea schimbătorilor de ioni între membranele permeabile ale celulei de ED; 3) epurarea unor ape reziduale cu conținut de ioni metalici valoroși (Mi^{2+} , Zn^{2+}) în vederea recuperării acestor ioni și a recirculării apei.

• Celulele de ED de laborator, de concepție proprie, construite în atelierul catedrei, au avut un număr de 3-7 compartimente. S-au utilizat diferite tipuri de membrane schimbătoare de ioni (Permaplex, Ionics). Pentru confecționarea electrodilor s-au folosit diverse materiale (grafit, oțel inox, titan activat cu pelicule de KuO_2-TiO_2 dopat).

• Pentru atenuarea fenomenelor de polarizare-concentrare, care duc la micșorarea eficienței procesului și scurtarea vieții membranelor, s-au adoptat măsuri ca : 1) recircularea continuă a soluțiilor din compartimentele de diluare și de concentrare; 2) micșorarea pH-ului soluțiilor de alimentare; 3) adausuri speciale în catolit și anolit (NaCl puternic acidulat).

• Datele experimentale ne-au dus la concluzia că ED se poate aplica cu succes la demineralizarea avansată a apelor de suprafață cu mineralizație moderată, iar prin utilizarea unor celule cu performanțe înalte și exploatarea lor la parametri optimi se pot obține randamente de curent de peste 90%.

• S-au obținut bune rezultate prin folosirea metodei ED la desalinizarea unor ape reziduale cu salinitate ridicată, utilizând membrane selective adecvate, mai multe trepte de tratare și o pre-epurare corespunzătoare a apelor reziduale.

• Regenerarea electrochimică s-a dovedit utilă pentru epurarea avansată, respectiv desalinizarea apelor cu conținut ridicat de NaCl, fără a necesita consum de reactivi pentru regenerarea ionizilor, aceasta având loc concomitent cu epuizarea, sub acțiunea cimpului electric.

• S-a studiat regenerarea electrochimică a stratului mixt de ioniți românești de tip VIONIT CB-3 (forma Aa) și VIONIT AT-14 (forma Cl), în două variante : schema concentrării și schema desalinizării, într-un electrodiализator tricompartimentat. S-au utilizat membrane de tip Ionics, un anod de titan activat și un catod

de oțel inoxidabil. S-au calculat gradele de regenerare, randamentele de curent și consumurile specifice de energie, la diferite condiții de lucru, dându-se o interpretare a datelor experimentale.

- Procedul regenerării electrochimice prezintă avantajele unui timp mai scurt, oferind și o mai mare posibilitate de control, mecanizare și automatizare.

- Valoarea aplicativă a procedului regenerării electrochimice crește prin posibilitatea asocierii cu ED (schimbatori de ioni în compartimentele celulei).

- Aplicând procedul combinat de electrodializă și schimb ionic (ED+SI), prin introducerea unui pat mixt de VIONIT Cs-3 și VIONIT AT-14 în celulele de demineralizare ale electrodializatorului, s-au obținut eficiențe superioare de eliminare a NO_3^- și Cl^- , comparativ cu ED simplă (convențională).

Acest procedeu combinat face posibilă aplicarea cu ușurință a ED în domenii de concentrație în care ED convențională întâmpină greutăți, adică la concentrații ale Cl^- de peste 5 g/l.

- În experimentările noastre privind epurarea unor ape galvanice de la nichelare și zincare, s-a aplicat atât ED convențională, cât și metoda combinată de ED+SI.

- În cazul apelor de la nichelare, s-a realizat concentrarea nichelului de la 100 mg/l la 22.700 mg/l, în patru trepte, realizându-se concomitent micșorarea concentrației Ni^{2+} pînă la 1 mg/l în efluentul diluat.

- S-a încercat optimizarea epurării apelor reziduale de la nichelare, obținându-se grade bune de diluare la tensiuni mici, precum și un grad de concentrare mare în vederea reutilizării soluțiilor concentrate de Ni^{2+} în băile de galvanizare.

- În acest scop, s-a inversat poziția electrozilor, obținându-se mai multe compartimente de concentrare, decât de diluare, realizându-se concentrarea în trepte;

- Prin aplicarea acestui procedeu optimizat, carea de nichel se poate recircula direct în băile de galvanizare, evitându-se utilizarea reactivilor de precipitare;

- Pentru epurarea avansată și rentabilizarea aplicării procedului se pot aplica procedeele clasice de finalizare a epurării, sau apa epurată prin ED poate fi recirculată direct în proces.

• In cazul apelor galvanice de la zincare, s-a realizat concentrarea Zn^{2+} de la 1180 mg/l la 20.700 mg/l, tot in 4 trepte, obținându-se și o apă demineralizată cu un conținut de 0,7 mg Zn^{2+} la litru.

• Datele experimentale obținute au demonstrat faptul că electrodializa permite obținerea unei foarte bune eficiențe de epurare în cazul apelor reziduale de la acoperiri galvanice, concomitent cu recuperarea ionilor metalici (Li^{2+}, Zn^{2+}) sub formă de soluții concentrate, care se pot recircula în procesele de galvanizare.

b). In ultimii ani, interesul pentru procesele de transfer de masă prin membrane lichide (ML) a crescut foarte mult. Membranele lichide au demonstrat un potențial imens ca mijloc eficient de separare, într-un domeniu larg.

• Cercetările noastre de laborator au vizat separarea și concentrarea ionilor Cu^{2+} dintr-o soluție relativ diluată, așa cum poate să apară în hidrometalurgia cuprului, sau în cazul apelor reziduale de la acoperiri galvanice, cu ajutorul tehnicii ML.

• In experimentările noastre, am ales metoda emulsiilor multiple pentru formularea membranei, care prezintă avantajul relativei simplități în modul de obținere și a marii suprafețe active a membranei lichide rezultate (1000-4000 m^2/m^3).

• S-au preparat două tipuri de ML pentru separarea și concentrarea Cu^{2+} , ambele de tip A/U : prima conținând drept carrier uleiul de tal în benzină de extracție, whitespirit sau petrol lampant și ca tensidă - clorura de alchil-dimetilbenzil-amoniu; a doua a conținut drept carrier PEG 20.000, iar ca tensidă Span 80.

• S-au studiat o serie de factori care influențează procesul de permeație prin ML : pH, raport ML/apă de tratat, concentrația de tensidă, timpul de agitare.

• Cele două membrane lichide au dat rezultate bune în separarea și concentrarea Cu^{2+} , randamentele fiind de 67-69% în cazul ML cu ulei de tal și de circa 50%, într-o treaptă, în cazul celei cu polietilenglicol (PEG).

• Pentru a se asigura îndepărtarea cantităților foarte mici de emulsie, rămase în apa tratată, aceasta a fost trecută peste un filtru cu tuf vulcanic indigen, care asigură o limpezire foarte bună, precum și o reținere a ionilor de Cu^{2+} , asigurând randamente

de epurare de peste 78%.

● Pe baza unor date din literatura de specialitate, s-a elaborat un model teoretic, privind fluxul și caracteristicile transportului mediat prin membrane lichide, cu ajutorul căruia s-a calculat fluxul maxim (J_{max}) și constanta de echilibru (k_e).

Procesele de membrană și-au dovedit eficiența într-un număr mare de cazuri practice. Ca și alte procese de separare, ele funcționează cel mai bine într-un anumit domeniu de concentrație, funcționarea lor fiind imposibilă, uneori, în afara acestui domeniu. În cazul când domeniul de concentrație cerut în practică depășește domeniul optim de funcționare al procesului respectiv de membrană, sînt indicate combinațiile cu alte procese de separare. Aceste procese combinate extind foarte mult domeniul de aplicabilitate al proceselor de membrană individuale.

x

x

x

B I B L I O G R A F I E

1. x x x Problemele globale și viitorul omenirii, Ed. Politică-Idei contemporane, București, 1982.
2. N.N. Constanținescu Economia protecției mediului natural, Ed. Politică Idei contemporane, București, 1976.
3. L.E. Brown (coord.) Probleme globale ale omenirii, Worldwatch Institute, SUA, trad. Ed. Tehnică, București, 1988.
4. B. Commoner Cercul care se închide, Ed. Politică-Idei contemporane, București, 1980.
5. V.I. Korzoun, A.A. Sokolov Water Development and Management, Proceedings of the United Nations Water Conference, Mar del Plata, Argentina, martie 1977, p. 2278.
6. Gh. Zăafir Efectele unor poluanți și prevenirea lor, Ed. Acad., București, 1979.
7. Al. Ionescu Efectele biologice ale poluării mediului, Ed. Acad., București, 1973.
8. V. Coșeci și colab. Bazele tehnologiei chimice, vol. 2, Lit. IPTVT, 1984.
9. I.M. Kolotirkin Uspekhi khimii, Tom LVII, fasc. 6, iunie, 1968, p. 873.
10. K. Lopez Desalination, 29, 1979, p. 15.
11. M. Diudea, S. Tudor, A. Igna Toxicologie nevatică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1986.
12. I. Mălăcea ș.a. Studii de protecția și epurarea apelor, VI, București, 1965.
13. I. Popa Toxicologie, Ed. Medicală, București, 1979.
14. M. Cotrău Curs de toxicologie, Inst. de Medicină și Farmacie Iași, 1978.
15. J.K. Miettinen Water Quality, Proceedings of an International Forum, Calif., SUA, 1975.
16. I. Grecu, M. Neamțu, L. Rănescu Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice, Ed. Junimea, Iași, 1982.
17. R. Olinescu E. Creabu Mecanisme de apărare a organismului împotriva poluării chimice, Ed. Tehnică, București, 1990.

18. x x x Rev.Chim., 28, 6, 1977, p.529.
19. S. Căpîlna Fiziologia normală și patologică, 4, 1962, p.335
20. K.H. Nancy, . Journal of Wat. Pol. Contr. Fed., 42, 4, 1970, p.573
21. C. Walker Environm. Poll. by Chemicals, IV, Heavy Metals, 1979, p.49.
22. A. Străjescu, F. Teodor, Elemente de chimie bioorganică, Ed. Lă-
cia, Cluj-Kapoca, 1979.
23. A. Brezeanu, E. Cristuresanu, A. Antoniu, D. Marinescu, A. Andrich,
Chimia metalelor, Ed. Acad. Rom., Bucuresti, 1990.
24. H. Kohleder, P. Korte, Industrie et environnement, 2, 1, p.2, 1982.
25. B.G. Nixon Industrie et environnement, 2, 1, 1982, p.8.
26. Gh. Barcu, L. Crivei, P. Pascu, Rev. Chim., 39, 6, 1988, p.495.
27. V. Părnăceanu Tehnologii chimice, Ed. St. Enciclop., Bucuresti, 198
28. M. Trandafirescu, Al. C. Răzuș, Rev. Chim., 40, 1, 1989, p.20.
29. V. Cocheai Metode fizico-chimice și electrochimice în tra-
tarea și epurarea apelor, Fac. de Inginerie Chimi-
că a Univ. din Iadova, 5 iunie, 1990
30. V. Cocheai Rev. Chim., 21, 1, 1972, p. 32.
31. V. Cocheai, A. Martin, M. Bărințci, Memoriile secțiilor științifice
seria IV, Tom III, 2, 1980, Ed. Acad., București, p.39.
32. V. Cocheai, A. Martin, V. Dalea, L. Hăiaș, C. Hăiaș, comunicare, l-a
Consfatare de Protecția mediului înconjurator,
Bucuresti, 24-25.07.1986.
33. V. Cocheai, R. Taubert, A. Martin, I. Vlad, P. Șamarghițan, V. Dalea,
M. Bărințci, F. Guș, Bul. St. Tehn. IFT, ser. Chimie,
16(30), 1, 1971, p.13.
34. W.J. Patterson, Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Sci.,
Chicago, 1975.
35. T.J. Borg, G.I. Osgdon, Treatment Technology to Meet the Interim
Primary Drinking Water Regulations for Inorganic
part III, Jour. AWWA, 70, 12, 1978; part V, Jour. AWWA,
72, 7, 1980, p.421
36. V. Cocheai, Gh. Petru, A. Măreș, Simp. "Cinciaprezece ani de con-
cedare a apelor în Jud. Caraș-Severin", Iasița,
1986.

36. R.W.Peters, B.Mo Kim, Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants, AIChE Symp. Series, New York, 1985.
37. A.D.Mihnev, I.A.Simikov, Vodosnabj.sanit.tekhn., 1, 1982, p.24.
38. A.V.Metsner, Water and Sewage Works, 4, 1977, p.98.
39. V.Coheci, G.Burtică, M.Câdea, Simp."Probleme actuale ale prot.trat.și epur.apelor în RSR", 4, Timișoara, 1984, p.261.
40. E.A.Migworth, S.E.Smith, Jour.AWWA, 64, 6, 1972, p.386.
41. C.Liteanu, Chimie analitică cantitativă-Volumetria, Ed.Eid.Fed., București, 1962.
42. M.Negulescu (coord.), Epurarea apelor uzate, vol.I, Ed.Tehnică, București, 1987; vol.II, Ed.Tehnică, București, 1989.
43. F.Helferich, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1972.
44. K.Fischwasser, Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 32, 8, 1982, p.260.
45. C.Cupps Water and Wastes, 1961, 6, p.111.
46. C.F.Paulson, G.H.Saunders, Plating, 50, 1953, p.1005.
47. V.Coheci, K.Taubert, P.Sămărghitan, V.Dalea, Bul.St.Tehn.IPT, 14 (28), 2, 1969, p.503.
48. V.Coheci, K.Taubert, bul.St.Tech.IPT, 5, 19, 1, 1959.
49. E.Zapan, L.Constantinescu, Z.Coșocaru, G.Andrescu, G.Titirică, 9, 1964, p.553.
50. W.J.Weber (coord.), Physicochemical Processes for Water Quality Control, vol.3, SUA, 1971, p.307.
51. N.Sdrula, D.Săndulescu, Rev.Chim., 26, 12, 1975, p.1018.
52. C.Liteanu, G.Rădulescu, Bazele membranologiei, Ed.St. Enciclop., București, 1982.
53. R.Rautenbach, K.H.Henne, Chem.-Ing.-Tech., 52, 7, 1980, p.616.
54. K.Lakshminarayanaiah, Transport Phenomena in Membranes, Acad. Press, New York-London, 1969.
55. I.Măndru, D.M.Ceacăreanu, Chimia coloizilor și suprafețelor, Ed. Tehnică, București, 1976.
56. S.E.Hrudey, D.W.Smith, Jour.Wat. Poll. Contr. Fed., 55, 6, 1983, p.662.

57. O.Kedem J.Membr.Sci.,47,1989,p.277.
58. L.Oniciu, B.Babeş-Dornea, Rev.Chim.,33,11,1982,p.1060.
59. F.Shenouda, WLB, Wasser, Luft Betr., "Pro aqua-Pro vita", 1971, p.27
60. x x x Inquinamento,7/8, 1980,p.79.
61. E.Hindin Water and Sewage Works,116,2,1969,p.66.
62. J.J.Allard, Techniques et sciences municipales-TSM,2,1974, p.49.
63. Ch.A.Sorber s.a., Water Res.,6,11,1972,p.1377.
64. K.Marquardt, Korrespondenz Abwasser,2,1984,p.343.
65. x x x Rev.Chim.,30,3,1979,p.294.
66. x x x Jour. Nat. Poll. Contr. Fed.,42,6,1970,p.1144.
67. J.L.Halary, Desalination,32,1980,p.65.
68. R.Rautenbach, I.Janisch, Chem.-Ing.-Tech.,52,3,1987,p.187.
69. C.P.Shields, Desalination,30,3,1979,p.157.
70. I.E.Apel'tin, V.A.Kleociko, Opresnenie vody, Moskva, 1968.
71. G.Nechifor, B.Albu, G.Popescu, Rev.Chim.,39,9,1988,p.769.
72. R.Rautenbach, C.Merion, s.a., J.Membr.Sci.,36,1988,p.445.
73. E.Drioli, s.a., CA Selects,19,sept.1990, 113:80066 r.
74. J.S.Chiou, DR Paul, J.Membr.Sci.,45,1989,p.167.
75. C.H.Hickmann, Desalination,30,1979,p.259.
76. J.T.F.Meurentjee, s.a., J.Membr.Sci.,47,1989,p.333.
77. Gh.Nechifor, G.Popescu, B.Albu, Rev.Chim.,41,2,1990,p.150.
78. x x x Rev.Chim.,38,8,1987,p.748.
79. J.B.Parrell, R.N.Smith, Water and Water Eng.,66,802,1962,p.537
80. J.A.Tilman, s.a., Khim.tekhnol.vody,4,3,1982,p.236.
81. H.Chmiel, s.a., Chem.-Ing.-Tech.,55,4,,1983,p.282.
82. x x x Rev.Chim.,38,8,1987,p.754,747.
83. P.D.Funavala, J.Scient.Ind.Res.,45,3,1986,p.142.
84. T.Winnicki, s.a., Desalination,32,1980,p.77.
85. C.Velniceru, s.a., Rev.Chim.,35,4,1984,p.350.

86. x x x Rev.Chim., 33, 12, 1982, p.1172.
87. H.Strathmann, s.a., Chem.-Ing.-Tech., 60, 8, 1988, p.590.
88. J.Hansen, G.A.Reinhardt, F.Stumm, A.Heintz, J.Membr.Sci., 47, 1989, p.261.
89. K.Matefi, s.a., CA Selects, 14, iulie, 1990, 112:237287 t.
90. F.Yoshinari, s.a., CA Selects, 14, 1990, 112:237567 j.
91. M.Kasuda, T.Baba, CA Selects, 14, 1990, 112:237537 h.
92. J.K.Nelson, CA Selects, 19, sept., 1990, 113:80199 m.
93. S.Ripperger, Chem.-Ing.-Tech., 60, 3, 1988, p.155.
94. V.Drean L'Eau, l'Industrie, les Nuisances, 121, 1988, p.50
95. Y.Tomohiko, CA Selects, 14, 1990, 112:240251 g.
96. R.G.Holdich, J.S.Boston, Filtr.-Sep., 27 (3), 1990, p.184.
97. Y.Henderjckx, Chem.-Ing.-Tech., 41, 2, 1969, p.124.
98. G.M.Fair, J.C.Geyer, D.A.Okun, Water and Wastewater Engineering, vol.II, cap.29-30, John Wiley and Sons Inc., New York-London-Sidney, 1968.
99. K.S.Spiegler, A.D.K.Laird, Principles of Desalination, IInd Ed., Academic Press, New York, 1980.
100. K.S.Spiegler, Salt-Water Purification, J.Wiley and Sons Inc., New York-London-Sidney, 1965.
101. D.F.Othmer, Water Desalination in Developing Countries, SUA, 1964.
102. D.A.Cowan, J.H.Brown, Water and Water Eng., 64, 768, 1960, p.88.
103. H.Strathmann, H.Chiel, Chem.-Ing.-Tech., 56, 3, 1984, p.214.
104. M.J.Burley, D.G.Miller, J.T.West, Chem.Eng., 224, 1968, p.CE 408.
105. x x x Chem.Abstr., 1970, 73, 59545 s; 59542 p.
106. V.N.Golubev, V.A.Purin, K.M.Diumaev, E.I.Sloma, E.V.Zasorina, Khim.Prom., 5, 1980, p.53(309).
107. I.Dobrevschi, V.Petrov, V.Mavrov, Acta Hydrochim.hydrobiol., 15, 3, 1987, p.297.

108. W.G.B. Mandersloot, R.E. Mirks, Water and Water Eng., 69, 837, 1965, p. 487.
109. S.A. Weiner, P.M. Papier, W.K. Baker, Water and Water Eng., 68, 821, 1964, p. 302.
110. M. Ketayer, C. Bourdillon, E. Seleguy, Desalination, 11, 1973, p. 129.
111. E.J.M. Kobus, P.M. Heertjies, Desalination, 12, 1973, p. 333.
112. Iu. A. Fahmanin, Iu. G. Talaeva, Iu. N. Nikitina, Inform. Biull. po vodnomy hoz., 1, 1981, p. 15.
113. A. Zahid CA Selects, 14, 1990, 112:240256 n.
114. E. Korngold, Desalination, 14, 1974, p. 359.
115. B. E. Abu Goukh, Desalination, 46, 1983, p. 211.
116. G. I. Sidorenko, Iu. A. Rahmanin, s. a., Ghigiiena sanit., 11, 1978, p. 14.
117. E. Korngold, K. Kock, H. Strathmann, Desalination, 24, 1978, p. 129.
118. x x x Rev. Chim., 27, 11, 1976, p. 1008.
119. x x x Rev. Chim., 41, 1, 1990, p. 83.
120. x x x Inquinamento, 10, 1984, p. 83.
121. G. T. Seaberg, W. R. Corliss, Omul și atomul - construirea unei lumi noi prin tehnologie nucleară, Ed. St., București, 1974.
122. I. Ursu Energia atomică, Ed. St., București, 1973.
123. R. Eliassen, Jour. AWWA, 52, 11, 1960, p. 572.
124. S. D. Howe Jour. AWWA, 51, 10, 1959, p. 1191.
125. A. Samuel Aqua, 5, 1986, p. 242.
126. x x x Rev. Chim., 24, 2, 1973, p. 141.
127. P. J. Schroeder, Desalination, 30, 1979, p. 5.
128. M. A. Darwish, M. Abdel-Jawad, G. S. Aly, Desalination, 72, 1989, p. 367.
129. E. Malțev, N. Podzemolnih, Inform. Biull. po vod. hoz., 14, 1974, p. 109
130. R. H. Evans, Jour. AWWA, 61, 12, 1969, p. 663.
131. J. R. Maloy Desalination, 30, 1979, p. 39.

132. O.K. Buros, Th. A. Ridgill, s.a., Water/Engineering and Management, 4, 1982, p. 30.
133. J. Libert, Al XXIII-lea Congres al Asoc. Int. pentru distrib. apei, Paris, 1-4 sept., 1980.
134. R. Furon Problema apei in lume, Ed. St., Bucuresti, 1967.
135. x x x Inquinamento, 5, 1977, p. 99.
136. J. M. Novel, A. A. Allard, Inquinamento, 4, 1977, p. 41, 123.
137. x x x Water Treatment for Industrial and Public Supply, London, 1971, p. 20.
138. E. D. Howe Fundamentals in Water Desalination, M. Dekker Inc., New York, 1974.
139. J. P. Le Martret, TSM-L'Eau, 72, 4, 1977, p. 131.
140. I. Kernal, C. H. Hughes, Desalination, 31, 1979, p. 533.
141. J. Jansky, J. Karotz, C. Tiesel, Wasserwirtschaft, 68, 4, 1978, p. 109.
142. A. M. El-Nashar, Desalination, 72, 1989, p. 405.
143. T. G. Somer, F. Born, s.a., Desalination, 13, 1973, p. 221.
144. F. I. Shaheen, Desalination, 13, 1973, p. 187.
145. D. R. Sexsmith, L. J. Fetrey, Desalination, 13, 1973, p. 89.
146. W. E. Katz, P. Eliassen, in: Water Quality and Treatment, vol. 3, New York, 1970, p. 587.
147. x x x Wasser und Boden, 2, 1977, p. 44.
148. J. J. Strobel, Jour. AWWA, 52, 5, 1960, p. 553.
149. E. Comt Effl. Water Treatm. Conv., London, 1967, p. 1.
150. T. Kinlin Desalination, 30, 1979, p. 75.
151. W. S. Silver, Desalination, 31, 1979, p. 39.
152. G. Beentjes, Inquinamento, 12, 1975, p. 25.
153. C. R. Bainbridge, La technique de l'eau, 1, 1969, p. 29.
154. P. A. Lawer Filtr. Sep., 8, 1, 1971, p. 75.
155. E. L. Streatfield, s.a., Water and Waste Treatm. J., 15, 7, 1972, p. 7.
156. A. Delianis s.a., Chem.-Ing.-Tech., 41, 3, 1969, p. 90, loc.
157. E. Knorre Water and Waste Treatm., 10, 3, 1964, p. 146.

158. x x x Water and Water Eng., 74, 888, 1970, p.64.
159. x x x World Water, 4, 1985, p.20, 517.
160. A. Homer Jour. AWWA, 60, B, 1968, p.869.
161. A. Maurel La technique de l'eau et de l'assainissement, 430-431, 1982, p.17.
162. V.L. Podberesni, s.a., Vodostaj. sanit. tekhn., 2, 1972, p.1.
163. x x x Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 2, 1972, p.178.
164. M. Kantor Water Development and Management, Proceedings of the United Nations Water Conference, Bar del Plata, Argentina, martie, 1977, p.1017.
165. I.A. Graveland, Aqua, 2, 1980, p.3.
166. D.J. Sandell Jr., Jour. AWWA, 52, 5, 1960, p.568.
167. x x x Gas, Wasser, Wärme, XVIII/1, 1964, p.14.
168. D. Lupu, Gh. Vericeanu, Rev. Chim., 22, 5, 1971, p.291.
169. x x x Vodostaj. sanit. tekhn., 3, 1968, p.1, 8.
170. D.A. Wilms, A.A. van Haute, Desalination, 12, 1973, p.379.
171. x x x Rev. Chim., 31, 10, 1980, p.992.
172. V. Kadlec, P. Hübner, Effl. and Water Treatm. J., 16, 6, 1976, p.303.
173. H. Kunin, B. Vassiliou, Water and Water Eng., 69, 828, 1969, p.86.
174. x x x Himia Industria, 47, 5, 1975, p.200.
175. J.J. Bregman, J.M. Shacklefield, Environ. Sci. Technol., 3, 1969, p.336.
176. x x x Wasser, Luft Betr. WLB, 1, 1972, p.30.
177. G.A. Kedvedev, s.a., J. Prikl. Khim., 51, 1, 1978, p.96.
178. P.A. Foster, in: Recent Developments in Ion Exchange, P.A. Williams, K.J. Hudson (ed.), Elsevier Appl. Sci. Publ., London-New York, 1987.
179. x x x Chem. Abstr., 75, 1971, 91214 k.
180. x x x Inquinamento, 10, 1978, p.199.
181. J.K. Beasley, Desalination, 30, 1979, p.69.
182. H.C. Savage, Water and Sewage Works, 116, 3, 1969, p.102.

183. I. Tetsuyoshi, *s.a.*, *CA Selects*, 14, 1990, 112:240251 g.
184. V.D. Grebenyuk, A.A. Vinnichenko, I.V. Lisenko, *J. Prikl. Khim.*, 51, 4, 1978, p. 793.
185. J.F. Philipot, P. Bourdon, J. Sibony, *L'eau, L'industrie, les nuisances*, 103, 1986, p. 31.
186. R. Hautenbach, M. Dahn, Ch. Merion, I. Janisch, *Chem.-Ing.-Tech.*, 61, 7, 1989, p. 535.
187. G. Sillka, G. Kollar, *Hydrologiai Közlemény*, 62, 4, 1982, p. 145.
188. E. Bonnefous, *Water and Water Eng.*, 897, 1972, p. 490.
189. N.D. Kojevnikova, K.M. Saldadze, *Vodn. Resur.*, 4, 1981, p. 553.
190. M. Morrie *Desalination*, 40, 1982, p. 237.
191. V. Kolodin *Chighiena melior.*, 5, 1981, p. 71.
192. x x x *Annual on Water*, Easton, SUA, 1972, p. 4.
193. S.B. Morris, *J. of the Irrigation and Drainage Div.*, 6, 1971, p. 35.
194. P. Glueckstern, M. Wilf, Y. Kantor, *Desalination*, 30, 1979, p. 235.
195. P. Glueckstern, *Desalination*, 30, 1979, p. 223.
196. L.S. Alexeev, *Vodosubj. sanit. tekhn.*, 4, 1978, p. 15.
197. E.V. Stannikov, *Chighiena sanit.*, 12, 1970, p. 10.
198. x x x *Water and Waste Treatm.*, 1, 1978, p. 23.
199. J. Frerotte, A. Henriette, *La technique de l'eau et de l'assainissement*, 395, 1979, p. 21.
200. M.A. Darwish, M. Abdel-Jawad, *Desalination*, 72, 1989, p. 381.
201. M.V. Kolodin, *Vodn. Resur.*, 1, 1986, p. 151.
202. Tadaishi Shigeru, *Japan Chem. Quarterly*, 5, 4, 1969, p. 34.
203. x x x *La technique de l'eau et de l'assainissement*, 306, 1972, p. 63.
204. x x x *Khim. Prom.*, 4, 1980, p. 245.
205. P.B. Leitz, E.A. Accomasso, W.A. McKee, *Desalination*, 14, 1974, p. 33.
206. A.L. Goldstein, *Desalination*, 30, 1979, p. 49.

207. W.E.Kats Desalination, 28, 1979, p. 31.
208. D.R. Brown Desalination, 38, 1981, p. 537.
209. T. Sata, F. Izuo, K. Takata, J. Membr. Sci., 45, 1989, p. 197.
210. T. Sata, R. Izuo, J. Membr. Sci., 45, 1989, p. 209.
211. R. Reutenbach, W. Kopp, C. Herion, Desalination, 72, 1989, p. 339.
212. T.A. Kraenov, I.L. Isnev, V.E. Grebenyuk, Elektrokhimija, 10, 10, 1974, p. 1461.
213. Weida Jiang, CA Selects, 14, 1990, 112:240230 z.
214. F. Duthell TSM, 65, 12, 1970, p. 469.
215. E. Korngold, Desalination, 16, 1975, p. 225.
216. O. Kedem, G. Tanny, Y. Marotz, Desalination, 24, 1978, p. 313.
217. O. Kedem, J. Kohen, A. Warsahawsky, L. Mahana, Desalination, 46, 1983, p. 291.
218. V. Balice, G. Bourri, M. Santori, G. Tiravanti, Desalination, 19, 1976, p. 447.
219. R. Reutenbach, W. Kopp, s.a., Aqua, 5, 1986, p. 279.
220. D.J.G. McBain, L'Eau et L'Industrie, 58, 10, 1981, p. 45.
221. x x x Rev. Chim., 38, 7, 1987, p. 644.
222. A.J. van Keenen, R.D. Saundersen, Desalination, 72, 1980, p. 319.
223. G.A. Bobrinskaya, s.a., Khim. Tekhnol. Vody, 11(10), 1980, p. 907.
224. L.S. Alexeev, Vodostabj. sanit. tekhn., 5, 1978, p. 104.
225. M. Lopez Desalination, 30, 1979, p. 15.
226. x x x Rev. Chim., 32, 1, 1981, p. 87.
227. D. Kuiper, C.A. Brom, J.L. van Hezel, Desalination, 14, 1974, p. 163.
228. D. Kuiper, J.L. van Hezel, C.A. Brom, Desalination, 15, 1974, p. 193.
229. K.G. Young. Jour. AWWA, 63, 1, 1971, p. 21.
230. R. Ben Aim, M. Vladan, UNEP Industrie et Environ., 12, 1, 1989, p. 15.
231. D.C. Argo Jour. Water Poll. Contr. Fed., 52, 4, 1980, p. 750.
232. P.K. Allen, G.L. Elser, Desalination, 30, 1979, p. 23.
233. C. Yanaghi, R. Mori, Desalination, 32, 1980, p. 391.

234. G. Power World Water, 4, 1985, p. 25.
235. Wei Jia, L. Ye, W. Sang, CA Selects, 19, 1990, 113:81622 f.
236. H. Usui, M. Miyazawa, CA Selects, 19, 1990, 113:84282 f.
237. P. Merry, O. Kedem, L'Eau et L'Industrie, 55, 5, 1981, p. 47.
238. V. D. Grebenyuk, Khim. Tekhnol. Vody, 12, 1, 1990, p. 9.
239. U. Kouhei, s.a., CA Selects, 14, 1990, 113:11512 w.
240. V. D. Grebenyuk, s.a., Khim. Tekhnol. Vody, 5, 6, 1983, p. 532.
241. M. S. Pasecnik, V. I. Zubarev, J. Prikl. Khim., 4, 1966, p. 820.
242. x x x Water and Water Eng., 75, 902, 1971, p. 173.
243. A. I. Philipenko, L. A. Warvarouk, Khim. Tekhnol. Vody, 1, 1986, p. 31.
244. S. Itoi, s.a., Desalination, 32, 1980, p. 383.
245. x x x Rev. Chim., 29, 5, 1978, p. 484.
246. T. Zh. Sadyrbaeva, B. A. Furin, CA Selects, 19, 1990, 113:86979 n.
247. A. Bonin, E. Tourneaux, A. Gastronomi, L'Eau et L'Industrie, 57, 1981, p. 21.
248. x x x Rev. Chim., 39, 3, 1988, p. 294.
249. x x x Rev. Chim., 31, 1, 1980, p. 106.
250. K. Marquardt, Brauwelt, 122, 37, 1982, p. 1624.
251. J. V. Rouse, J. of the Environ. Eng. Div., 10, 1976, p. 929.
252. N. B. Zubet, A. A. Mazo, Khim. Tekhnol. Vody, 1, 1986, p. 79.
253. P. Canera, s.a., Inquinamento, 5, 1987, p. 73.
254. J. Bain, s.a., Jour. AWWA, 79, 8, 1987, p. 55.
255. E. Staude Chem.-Ing.-Tech., 45, 20, 1973, p. 1222.
256. x x x Environ. Sci. Technol., 12, 6, 1978, p. 629.
257. R. P. Lauch, Th. J. Gorg, Jour. AWWA, 73, 5, 1981, p. 256.
258. H. Bouwer, R. C. Rice, Chem. Abstr., 97, 1982, 78248 j.
259. x x x La technique de l'eau et de l'assainissement, 298, 1971, p. 73.
260. x x x Inquinamento, 1, 1978, p. 39.
261. D. Bhattacharyya, Jour. Water Poll. Contr. Fed., 51, 1, 1979, p. 176.

262. x x x Rev.Chim.,35,4,1984,p.380.
263. x x x Rev.Chim.,29,6,1978,p.595.
264. x x x Rev.Chim.,34,6,1983,p.570.
265. x x x Rev.Chim.,26,2,1975,p.1067.
266. I.I.Ditnerski,J.N.Jilin,Khim.Tekhnol.Vody,4,1987,p.305.
267. I.Dobrevski,s.a.,Acta hydrochim.hydrobiol.,14,5,1986,p.551.
268. M.R.Petrov,E.A.Kazakova,Khim.tekhnol.vody,12,2,1990,p.176.
269. N.M.Smirnova,B.N.Laskorin,Desalination,46,1983,p.197.
270. V.N.Smaghin,V.A.Chukhin,V.A.Kharochuk,Desalination,46,1983,
p.283.
271. x x x Rev.Chim.,4 23,4,1972,p.253.
272. T.Ishida,S.Inoue,E.Inada,Y.Yamada,CA Selects,19,1990,
113:81073 c.
273. x x x Rev.Chim.,34,5,1983,p.476.
274. I.Păslărașu,B.Rotaru,M.Teodorescu,Alimentări cu apă,Ed.Teh-
nică,București,1981.
275. x x x Rev.Chim.,38,4,1987,p.351.
276. J.L.Bersillon,s.a.,Membranes et traitement de l'eau potable,
Laboratoire Central de la Lyonnaise des Eaux,1986.
277. S.A.Bedell,Hydroc.Process,67,1,1988,p.63.
278. J.L.Glizer,s.a.,Hydroc.Process,67,10,1988,p.61.
279. x x x Rev.Chim.,35,3,1984,p.274,281.
280. R.Marr,A.Kopp,Chem.-Ing.-Tec.,52,5,1980,p.339.
281. M.Ionescu, Rev.Chim.,39,12,1988,p.1016.
282. x x x Rev.Chim.,29,8,1978,p.785.
283. H.B.Hodgdon,E.Witt,S.S.Alexander,Desalination,13,1973,p.105.
284. L.Credali,s.a.,Desalination,14,1974,p.137.
285. J.van Meuven,R.K.Bloebaum,Desalination,14,1974,p.229.
286. G.Tanny,J.Jagen-Grodzinski,Desalination,13,1973,p.53.
287. K.Kitrović,L.Knezić,Desalination,28,1979,p.147.

288. L.P. Perepecikin, *Uspekhi khim.*, 62, 6, 1988, p. 959.
289. C.R. Bartels, *J. Membr. Sci.*, 45, 1989, p. 225.
290. K. Yamada *CA Selects*, 19, 1990, 113:76661 p.
291. x x x *Nitrogen*, 174, 1988, p. 35.
292. Y.M. Sem, S.J. Khang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 7, 1988, p. 1136.
293. V. Onken *Chem.-Ing.-Tech.*, 61, 5, p. 395, 1989.
294. x x x *Inform. Chimie*, 275, 1986, p. 147.
295. x x x *Wasser, Luft, Betr.*, 9, 1972, p. 312.
296. x x x *Rev. Chim.*, 38, 11, 1987, p. 1040.
297. V.A. Kleaciko, *Vodosnabj. sanit. tekhn.*, 8, 1969, p. 35.
298. x x x *Water Service*, 11, 1978, p. 795.
299. A.A. Dawood, R.W. Heidholdt, *Jour. AWWA*, 78, 7, 1986, p. 80.
300. x x x *Cuivre-Laitons Alliage*, 109, 1969, p. 9.
301. x x x *Water and Water Eng.*, 74, 294, 1970, p. 352.
302. x x x *Water and Water Eng.*, 75, 909, 1971, p. 433, 446.
303. x x x *Water and Waste Treatm.*, 5/6, 1969, p. 222.
304. x x x *Jour. AWWA*, 72, 4, 1980, p. 230.
305. H.J. Woodthorpe, *Water Service*, 7, 1976, p. 412.
306. R.P. Ouellette, J.A. King, P.N. Cheremisin, *Electrotechnology*, v.1, *Wastewater Treatment and Separation Methods*, Ann Arbor Sci., Collingwood, Michigan, 1978.
307. C. Radovan, Brevet 77877/1981; brevet 79965/1982; V. Cocheoi, C. Radovan, M. Radovan, brevet 82451/1983.
308. V. Cocheoi, V. Dalea, C. Radovan, L. Andras, Simp. "Probleme actuale ale prot. trat. si epur. apelor in RSE", 2, Timisoara, 1984, p. 293.
309. H. Passino, C. Marra, A. Rozzi, G. Tiravanti, *Desalination*, 41, 1989, p. 181.
310. F.L. Ramp, *Desalination*, 16, 1975, p. 321.
311. K. Jerome *Ind. Chim. Belge*, 36, 7-8, 1971, p. 578.
312. F. Simons *Desalination*, 28, 1979, p. 41.
313. F.A. Wallace, *Desalination*, 14, 1974, p. 121.

314. L. Oniciu, A. Pântea, L. Mureşan, V. A. Topan, D. Chertoiu, Rev. Chim., 38, 2, 1987, p. 109.
315. V. D. Grebenyuk, A. A. Mazo, Obessolivanie ionitami, Moskva, 1980, p. 117.
316. N. P. Gnusin, V. D. Grebenyuk, V. A. Kuzasin, Teoret. i experim. khim., 9, 5, 1973, p. 697.
317. V. D. Grebenyuk, I. N. Prohobenko, Elektrokhemia, 2, 1, 1973, p. 141.
318. O. Kedem Desalination, 16, 1975, p. 105.
319. V. Cocheşi, C. Radovan, V. Dalea, M. Szecs, Simp. "Ştiinţa modernă în Europa", Ed. a IX-a, Cluj-Napoca, 24-25 mai 1990.
320. x x x Rev. Chim. 32, 6, 1988, p. 551.
321. V. Cocheşi, V. Dalea, L. Andres, V. Vesa, comunicare "Zilele academice timişene", mai 1989.
322. V. Cocheşi, C. Radovan, V. Dalea, L. Andres, Simp. "Probleme actuale ale prot., trat. şi epur. apelor în RSR", Timişoara 1984, v. 3, p. 149.
323. V. Cocheşi, V. Dalea, L. Andres, C. Radovan, I. Szelleki, Simp. "Echipamente şi instalaţii pentru epur. şi valorif. subst. utile din apele rezid.", 6-8 nov. 1985, Buc.
324. A. S. Subin, Docum. tehn., seria Ape rezid., nov. 1966.
325. A. S. Subin, ş. a., Ionobmennie sorbentî v prom., Moskva, 1963.
326. H. Kaden Chemie, 12, 4, 1972, p. 121.
327. P. Aimar Int. Chem. Eng., 25, 2, 1985, p. 266.
328. D. Langevin, CA Selects, 14, 1990, 112:241000 m.
329. T. T. Sobolevskaya, A. G. Makhno, V. D. Grebenyuk, Khim. Technol. Vody, 12, 8, 1990, p. 743.
330. G. Hoslung, CA Selects, 14, 1991, 113:237207 n.
331. J. Braxler, R. Marr, Chem. Ind., 106(XXXV), 11, 1983, p. 698.
332. Qian Xueling, Ma Xiusheng, Shi Yajun, Water Treatment, 4, 1989, p. 99.
333. W. Halwachs, K. Schügerl, Chem.-Ing.-Tech., 50, 10, 1978, p. 767.
334. R. P. Cahn, J. W. Frankenfeld, K. N. Li, D. Maden, K. N. Subramanian, Recent Development in Sep. Sci., CRC Press, Boca Raton Fla., 1972, p. 52.

335. R.S. Baird, A.L. Bunge, R.D. Noble, *AIChE Jour.*, 33, 1, 1987, p. 43.
336. F. Nakashio, M. Goto, M. Katsumoto, J. Irie, K. Kondo, *J. Membr. Sci.*, 38, 1988, p. 249.
337. C.V. Uglea, C.V. Zănoaga, *J. Membr. Sci.*, 47, 1989, p. 285.
338. J.H. Moore, R.S. Schechter, *AIChE J.*, 19, 4, 1973, p. 741.
339. R.W. Baker, E.E. Tuttle, D.J. Kelly, H.K. Lonedale, *J. Membr. Sci.*, 2, 1977, p. 213.
340. J.S. Schultz, J.D. Goddard, R.S. Suchdeo, *AIChE J.*, 20, 3, 1974, p. 417.
341. K.A. Smith, J.H. Meldon, C.K. Colton, *AIChE J.*, 19, 1, 1973, p. 108.
342. W.J. Ward III, *AIChE J.*, 16, 3, 1970, p. 405.
343. C.F. Reusch, E.L. Cussler, *AIChE J.*, 19, 4, 1973, p. 736.
344. E.L. Cussler, *AIChE J.*, 17, 6, 1971, p. 1300.
345. F. Friechbaumer, F. Harr, *Chem.-Ing.-Tech.*, 55, 9, 1983, p. 700.
346. R. Harr, H.J. Part, J. Draxler, *Chem.-Ing. Process*, 27, 1, 1990, p. 59.
347. M. Tanigaki, *Solvent Extr. Ion Exchange*, 5, 2, 1987, p. 325.
348. A.B. de Haan, P.V. Bartele, J. de Grauw, *J. Membr. Sci.*, 42, 3, 1989, p. 281.
349. M. Tanigaki, T. Shioda, S. Okumi, K. Ueda, I. Eguchi, *Sep. Sci. Technol.*, 23, 10+11, 1988, p. 1145, 1161, 1171.
350. R. Molinari, E. Drioli, G. Pantano, *Sep. Sci. Technol.*, 24, 12+13, 1989, p. 1015.
351. M. Teramoto, N. Tohno, N. Ohnishi, H. Matsuyama, *Sep. Sci. Technol.*, 24, 12+13, p. 981.
352. R. Prasad, A. Kiani, R.R. Bhaye, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.*, 26, 1989, p. 79.
353. P.R. Danesi, *Sep. Sci. Technol.*, 19, 5, 1984, p. 857.
354. S.K. Achwall, A.M. Edrees, *The Arabian Jour. for Science and Engineering (AJSE)*, 13, 3, 1988, p. 331.
355. T. Kitagawa, Y. Kishikawa, J.W. Frankenfeld, H.H. Li, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1977, p. 602.
356. S. Weiss, s.a., *Wasserwirtschaft-Wassertechnik, WWT*, 40, 3, 1990, p. 53.

357. G.de Santis, A. Poggi, B. Seghi, L. Fabtrizzi, *Pure Appl. Chem.*, 62, 6, 1990, p.1119.
358. R. Marr, J. Draxler, H. J. Bert, *Chem. Ind.*, 112, 4, 1989, p. 78.
359. H. Tetsuyi, s.a., *CA Selects*, 14, 1990, 112:2386o5 g.
360. I. Szpakowska, O. B. Nagy, *CA Selects*, 19, 1990, 113:85578 u.
361. P. Mühl, s.a., *Z. Chem.*, 26, 3, 1986, p.81.
362. B. Zhang, B. Xu, X. Peng, *CA Selects*, 19, 1990, 113:824o3 x.
363. S. L. G. Bair, *CA Selects*, 15, 1990, 113:85387 f.
364. T. Kataoka, s.a., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 4, 1982, p.1306.
365. V. F. Prevkin, s.a., *J. Prikl. Khim.*, 54, 8, 1981, p.174o.
366. V. Cochechi, V. Dalea, P. VBdea, comunic. la al III-lea Simp. "Chimia colorizilor și suprafețelor", Timișoara, 11-14 sept. 1989.
367. D. Ciobanu, Al. Cocal, *Rev. Chim.*, 35, 3, 1984, p.267.
- 367a. V. Cochechi, S. Măgu, V. Dalea, comunic. "Zilele academice timișene", Ai 1991.
368. J. A. Ibanez, L. Victoria, A. Hernández, *Sep. Sci. Technol.*, 24, 1+2, 1989, p.157.