

UNIVERSITATEA TEHNICĂ TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

Ing. AMANATIDOU ELISAVET

Contribuții la separarea cu  
membrane lichide a metalelor grele  
din ape reziduale

TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof.dr.ing. RADU VLĂDEA

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

1992

13

568.333  
191 H

---

## Cuprins

---

	Introducere	5
	Lista de notații	7
1.	Protecția apelor	9
1.	Poluarea apei	9
1.1.	Generalități	9
1.2.	Soluții propuse pentru reducerea cantității de poluanți deversată în receptor	13
1.3.	Tratarea apelor reziduale	14
1.3.1.	Ape menajere	15
1.3.2.	Ape reziduale industriale	15
1.3.3.	Alegerea tehnologiei de tratare	17
1.3.4.	Tipuri de instalații de epurare biologică	22
1.3.5.	Gospodărirea finală a apelor epurate	24
2.	Emulsii	28
2.1.	Definiție, clasificare	28
2.2.	Obținerea emulsiilor	30
2.3.	Stabilizarea emulsiei	30
2.3.1.	Emulgatori	31
2.3.1.1.	Mecanismul de emulsionare cu substanțe superficiale active	33
2.3.1.2.	Alegerea emulgatorului	35
2.3.1.3.	Determinarea tipului de emulsii	36
2.3.2.	Inversia fazelor la emulsii	37
2.3.3.	Destabilizarea unei emulsii (dezemulsionarea)	38
2.3.4.	Importanța practică a emulsiilor și emulsionării	39
2.3.5.	Microemulsii	39
3.	Membrane lichide	42
3.1.	Introducere	42
3.1.1.	Definiție, Clasificarea membranelor.	42

3.2.	Generalități despre membrane lichide	47
3.2.1.	Membrane lichide bloc	48
3.2.2.	Filme de lichid între plăci poroase	48
3.2.3.	Membrane lichide suportate	49
3.2.4.	Membrane lichide tip emulsie	49
3.3.	Difuziunea în membrană lichidă	52
3.4.	Mecanisme de transport	54
3.5.	Utilizări	57
3.6.	Extracția ionilor metalici cu membrane lichide	62
3.6.1.	Mecanismul de extracție	65
3.6.1.1.	"Co-transportul"-ul	65
3.6.1.2.	"Counter-transport"	66
3.6.2.	Modelul de permeație a ionilor metalici	67
4.	Studiul transferului ionilor $Co^{2+}$ prin membrane lichide	69
4.1.	Incercări preliminare	70
4.1.1.	Alegerea materialului membranei	70
4.1.2.	Caracterizarea fracțiilor petroliere	70
4.2.	Testarea materialelor	73
4.2.1.	Determinarea pH-ului	73
4.2.2.	Determinarea concentrațiilor ionilor $Co^{2+}$	73
4.2.3.	Spectroscopia de absorbție atomică	73
4.2.4.	Alegerea fazei interne	75
4.2.5.	Carrier-ul	76
4.2.6.	Viscozitatea	79
4.3.	Obținerea emulsiei	80
4.3.1.	Obținerea emulsiei prin procedee clasice	80
4.3.2.	Obținerea emulsiilor în coloane cu promotori statici de amestecare	81
4.3.2.1.	Promotori statici de amestecare	81
4.3.2.2.	Instalații de laborator	89
4.4.	Caracterizarea emulsiilor	91
4.4.1.	Dimensiunea particulelor	92
4.4.2.	Stabilitate în câmp centrifugal	92
4.4.3.	Stabilitate în câmp gravitațional	93
4.4.4.	Discuții	93
4.5.	Studiul transferului ionilor $Co^{2+}$	100
4.5.1.	Obținerea emulsiei multiple	100
4.5.2.	Mecanismul de transport	101
4.5.3.	Parametri care influențează transportul	101
4.5.3.1.	pH-ul intern	102
4.5.3.2.	pH-ul extern	103

4.5.3.3.	Raportul fazelor în emulsia inițială	105
4.5.3.4.	Influența concentrației carrier-ului	106
4.5.3.5.	Influența concentrației emulgatorului	107
4.5.3.6.	Umflarea	110
4.5.3.7.	Raportul emulsie primară - soluție $\text{Co}^{2+}$	112
4.5.3.8.	Influența concentrației soluției apoase de $\text{Co}^{2+}$	113
4.5.3.9.	Viteza de agitare	115
4.5.3.10.	Extractia în două trepte	117
4.5.4.	Concluzii	118
4.6.	Considerații asupra transportului $\text{Co}^{2+}$ prin membrana	118
4.7.	Spargerea emulsiilor	124
4.7.1.	Metoda termică	124
4.7.2.	Metoda electrică	129
4.7.3.	Concluzii	136
5.	Concluzii	137
	Bibliografie	138

---

## Introducere

---

Pe plan mondial, cele mai mari cantități de ape reziduale provin din industriile: chimică, petrochimică și hidrometalurgică. Gama largă de poluanți toxici, patogeni, radioactivi, etc. a determinat adoptarea unor legislații severe privind protecția apelor. Ca urmare, preocupările pentru îmbunătățirea metodelor de epurare sînt extrem de intense.

Lucrarea își propune să analizeze performanțele membranelor lichide în separarea ionilor metalelor tranzitionale din ape sintetice, studiul constituind un prim pas în elaborarea unei noi tehnologii de epurare.

Primul capitol cuprinde o prezentare concisă a poluanților și principalelor metode de eliminare a acestora. În cazul acestui capitol este prezentată succint atât gestiunea de apă potabilă cît și cea de ape reziduale.

Aspectele referitoare la obținerea diferitelor tipuri de emulsii și principiile de alegere a constituenților acestora, mecanismul de emulsionare, de dezemulsionare, precum și aplicațiile practice ale emulsiilor sînt conținute în capitolul 2.

Următorul capitol este dedicat proceselor de separare cu membrane. Sînt prezentate tipurile de membrane lichide și considerațiile teoretice referitoare la transportul de masă prin acestea, subliniindu-se principalele fenomene care concură la separarea ionilor metalici cu membrane lichide.

Capitolul 4 cuprinde rezultatele experimentale obținute la separarea ionilor de cobalt cu membrane lichide. Acesta este structurat în cinci subcapitole care se referă la: încercări preliminare (alegerea materialelor pe baza caracteristicilor determinate experimental), obținerea emulsiei (instalații de obținere a emulsiilor și caracterizarea lor), studiul influenței unor parametri asupra separării ionilor  $\text{Co}^{2+}$  (pH-ul intern și extern, concentrația emulgatorului, compoziția membranei lichide, amestecarea, etc.), considerații asupra transportului ionilor  $\text{Co}^{2+}$  prin membrană și metodele de spargere a emulsiilor pe calea

termică și electrică.

Ultimul capitol cuprinde concluziile acestui studiu, subliniind contribuțiile originale.

---

## Lista notațiilor

---

- $a$  - numărul de secțiuni al unui promotor static de amestecare
- $a_i$  - coeficient de activitate
- $d$  - diametrul conductei [m]
- $d_{32}$  - diametrul mediu al bulelor (picaturilor) de gaz (lichid) [cm]
- $d_h$  - diametrul hidraulic al promotorilor statici de amestecare [mm]
- $D$  - dimensiunea caracteristica utilizata în definirea criteriilor [m]
- $D_i$  - coeficient efectiv de difuzie [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
- $D_r$  - gradientul de viteza
- $Fr_D$  - criteriul Froude definit prin ecuația 5.15
- $k$  - constanta de viteza a reacției chimice
- $K_e$  - constanta de echilibru
- $l_i$  - invariante geometrice
- $L$  - lungimea unui element static de amestecare [m]
- $N_A$  - viteza transferului de masă [kmol/s]
- $N_\varphi$  - numărul de straturi formate la amestecarea cu dispozitive statice
- $Ne$  - criteriul Newton
- $P_{st}$  - presiunea statică a coloanei [ $\text{N}/\text{m}^2$ ]
- $Re$  - criteriul Reynolds
- $Re_D$  - criteriul Reynolds definit prin ecuația 4.5.

$Sc_D$	- criteriul Schmidt definit prin ecuația 5.16
$Sh$	- criteriul Sherwood
$\dot{V}$	- debit total de fluid [ $m^3/s$ ]
$V_i$	- volum molar [ $cm^3/mol$ ]
$V_i$	- debit de fluid i [ $m^3/s$ ]
$V_{tot}$	- debit volumetric total [ $m^3/s$ ]
$\bar{w}$	- viteza medie a fluidului [ $m/s$ ]
$W$	- efect specific de amestecare
$We$	- criteriul Weber
$We_D$	- criteriul Weber definit prin ecuația 5.14
$\bar{x}$	- media aritmetica a variabilei
$x_i$	- variabila
$Z$	- raportul între caderea de presiune a promotorilor statici de amestecare și caderea de presiune în conducta goală
$\alpha$	- indicatia instrumentului de masurare
$\beta$	- factorul electrolitului
$\Delta p_{SM}$	- caderea de presiune a promotorilor statici de amestecare
$\mu_i$	- potentialul chimic [ $J/mol$ ] - coeficient stoichiometric
$\pi_i$	- presiunea osmotica [ $bar$ ]
$\eta_1$	- viscozitatea fluidului 1 [ $Pa \cdot s$ ]
$\eta_2$	- viscozitatea fluidului 2 [ $Pa \cdot s$ ]
$\rho_i$	- densitatea fazei i [ $g/cm^3$ ]
$\gamma$	- tensiune superficiala [ $N/m$ ]
$\gamma_0$	- tensiune superficiala în condiții normale [ $N/m$ ]
$\phi_D$	- factor de rezistență hidraulica a promotorilor statici de amestecare
$t$	- timp, [ $s$ ]
$t$	- viteza relativa de permeatie
$\zeta_r$	- tensiune de forfecare [ $dyn/cm^2$ ]
$\epsilon$	- extinctie
$\Gamma$	- densitatea emulgatorului la interfata
$U$	- tensiune, [ $V$ ]
$\omega$	- frecventa [ $Hz$ ]
$pH_i$	- pH-ul initial al fazei interne
$pH_e$	- pH-ul initial al fazei externe



Protecția apelor

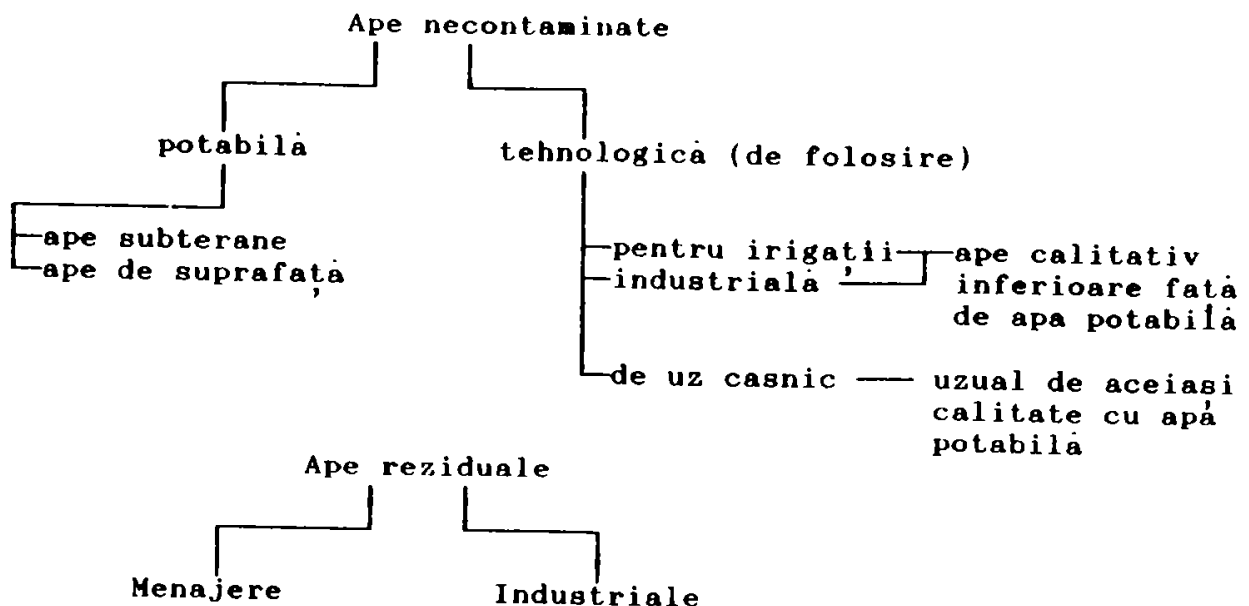
---

1. Poluarea apei

1.1. Generalități

Apa reprezintă componentul esențial al vieții. Poluarea ei provoacă alterarea stării de sănătate a oamenilor și animalelor (în special dacă este poluată cu agenți patogeni), cât și degradarea mediului înconjurător.

Apele se pot clasifica în funcție de proveniența lor, conform schemei de mai jos [1].



În prezent se depun eforturi mari în scopul prevenirii poluării apelor naturale, luându-se măsuri pentru reducerea

gradului de impurificare sau pentru micșorarea debitelor de ape uzate deversate. Poluarea surselor naturale de apă este cauzată de apele reziduale menajere și industriale, și într-un grad însemnat și de unele activități agricole.

În ultimii ani, o atenție specială a fost acordată calității apei potabile întrucât aceasta este în relație directă cu starea de sănătate a oamenilor.

Sursele de apă potabilă se clasifică, după cum s-a arătat mai sus, în ape subterane (izvoare, puțuri etc.) și de suprafață (râuri, lacuri, bazine de colectare a apei de ploaie, mări - prin desalinizare -, etc.).

De obicei, apele subterane sînt necontaminate și pot fi folosite ca atare. Excepție fac cazurile în care aceste surse au fost impurificate prin pătrunderea apelor de suprafață poluate sau a reziduurilor provenind din canale sau alte surse, fără a fi fil-trate de straturile solului.

Apele superficiale provenind din râuri sau/și lacuri sînt supuse epurării înainte de a fi folosite ca potabile. Nivelul de poluare al apelor de suprafață trebuie urmărit în mod constant.

În practică cele mai uzuale operații de îmbunătățire a calității apei potabile sînt:

- a) Dezinfectia (cu clor, ozon etc.)
- b) Tratarea prin precipitare - filtrare - dezinfectie
- c) Corectarea anumitor caracteristici chimice (fier, mangan, corozivitate etc.)

Calitatea apei este dată de cantitatea materialelor pe care le conține precum și de conținutul în microorganisme patogene ce s-au dezvoltat în ea.

Tabelul 1.1 prezintă tipurile de analize efectuate precum și caracteristicile de calitate impuse apei potabile, în tabelul 1.2 fiind incluse recomandările W.H.O. [Water Health Organization] pentru caracteristicile de calitate ale apei potabile, recomandări acceptate atât în Europa cît și în America.

Contaminanții prezenți în apă pot fi de natură diversă, principalele categorii fiind prezentate în continuare:

1. Combinații care consumă oxigenul existent în apa naturală; rezultă ape deficitare în oxigen.
2. Substanțe a căror prezență în apă favorizează microorganismele patogene.
3. Substanțe ce favorizează creșterea algelor (substanțe nutritive cu azot și/sau fosfor).
4. Materiale provenind din chimia organică de sinteză (detergenți, medicamente, pesticide, insecticide etc.).
5. Substanțe uleioase și petroliere.

**Tabelul 1.1. Determinări fizico-chimice și microbiologice pentru apa potabilă**

Tipul măsurătorilor	Parametri	Sensul	Nivele
Fizice	1.Viteza de curgere 2.Temperatură 3.pH 4.Conductibilitate, 20°C	în eutrofism în dizolvarea sărurilor, etc. conținutul sărurilor	m <sup>3</sup> /h °C Funct.de tipul apei '6,5-8,5
Chimice	1.Oxigen dizolvat 2.Clor 3.Suspensii solide totale (T.S.S.) 4.Substanțe solide dizolvate total (T.D.S.) 5.Consumul chimic de oxigen (COD) 6.NH <sub>3</sub> (ca NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) 7.Consumul biochimic de oxigen(BOD <sub>5</sub> ) 8.NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 9.PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 10.Diferite metale	calitatea apei în situația bacteriologică în refractia luminii, difuzie și transmitanță, fotosinteză în proveniența sărurilor în oxidarea materialelor în eutrofism calitatea apei în eutrofism și creșterea microorganismelor în eutrofism în sănătatea oamenilor	min.acceptabil 4mg/l de dorit 10 mg/l max.400 mg/l 0-5 mg/l 0,5 mg/l 1 mg/l apă curată 3 mg/l apă destul de curată 5 mg/l puritate dubioasă 10 mg/l apă poluată max.0,3 mg/l max.0,03-0,04 mg/l (în P) 0,05 mg/l Fe,Mn în apa potabilă, 0,7 mg/l ptr peste max.0,1 mg/l Cu max.1-5 mg/l Zn

**Tabelul 1.1. - continuare**

Tipul măsurătorilor	Parametri	Sensul	Nivele
Biologice	1.Fecal coliform	în calitatea microbiologică a apei	
	2.Total coliform	idem	
	3.Fecal streptococi	idem	
	4.Salmonele	idem	

**Tabelul 1.2. Caracteristici de calitate ale apei potabile după W.H.O. [Water Health Organisation]**

Parametri	Limite acceptate mg/l	Nivele periculoase mg/l
pH	6,5-8,5	<6,5, >9,2
NH <sub>3</sub>	0,5	>0,5
As	0,05	>0,5
Zn	5,0	>15
Ba	1,0	
Ag	0,05	
Cl <sup>-</sup>	250	>600
Mn	0,05	>0,5
Cd	0,01	
Mg	50	>150
Cu	1,0	>1,5
Hg	0,002	
Cr	0,05	
Ni	0,05	
CN <sup>-</sup>	0,01	>0,2
Se	0,01	
F <sup>-</sup>	1-1,7	

Tabelul 1.2. - continuare

Parametri	Limite acceptate mg/l	Nivele periculoase mg/l
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	>400
Pb	0,01	>0,05
T.D.S. (total so- lide di- zolvate)	400 400	>1500 >1500
Duritate totala (CaCO <sub>3</sub> )	100-500	-

6. Substanțe chimice anorganice a căror prezență influențează sănătatea omului.

7. Precipitanți în mediul apos, reprezentând o sursă continuă de diferite substanțe în apă.

8. Materiale radioactive

9. Energia care poate modifica ecosistemul existent.

O atenție specială se dă poluării apei cu substanțe uleioase (de exemplu substanțe petroliere) precum și cu substanțe organice clorurate (de exemplu insecticide) greu sau deloc biodegradabile.

Categoriile de poluanți menționați mai sus coexistă de obicei în mediul apos, practic neexistând o apă reziduală caracterizată numai de o substanță poluantă. Din această cauză problemele de epurare devin mai complexe și de multe ori rămân nerezolvate din cauza costului economic ridicat. Ca urmare trebuie luate măsuri și propuse soluții pentru evitarea poluării sau pentru reducerea cantității poluanților, înainte de a ajunge la faza de epurare.

Se poate spune că există o dependență directă între protecția calității apelor și tehnologiile de epurare.

### 1.2. Soluții propuse pentru reducerea cantității de poluanți deversată în receptor

Paragraful următor are ca scop prezentarea anumitor soluții propuse la construcția unităților industriale pentru reducerea cantității substanțelor organice solubile și a altor poluanți

care se introduc în apă [2]

- a) Tratarea apelor industriale pentru recirculare [3,9]
- b) Răcirea cu "ulei" sau cu alte substanțe chimice în locul apei, pentru a nu se produce ape reziduale.
- c) Utilizarea de secvențe tehnologice alternative.
- d) Utilizarea răcirii cu aer sau a turnurilor de răcire cu aer în loc de apă de răcire
- e) Eliminarea reziduurilor la unitatea de tratare înainte de a veni în contact cu alte cursuri reziduale [4].
- f) Măsuri pentru reducerea conținutului de substanțe chimice a apelor reziduale care pleacă de la instalație.
- g) Folosirea sistemelor de control automat, de alarmare, și supravegherea continuă de către operatori a instalațiilor pentru a preveni pierderea de substanțe chimice.
- h) Plasarea (asezarea) sistemelor de control de calitate ale apelor înainte de evacuarea lor în receptorul central [2,5].
- i) Recuperarea substanțelor utile din ape reziduale. De exemplu recuperarea fenolilor ( extracția cu solvenți organici cum sînt: benzen, isopropileter, acetat de butil, sau adsorbția cu soluții apoase de hidroxid de sodiu [6]).
- j) Răcirea cu apă în circuit închis are ca efect reducerea pierderilor de apă.

Apa de răcire se evacuează numai în caz de defecțiuni mecanice și în cantități cît mai reduse.

Dintr-un sistem de răcire "deschis" apa revine în sursa de alimentare la o temperatură mai înaltă decît cea inițială (poluare termică). În cazul sistemelor în circuit închis apa de răcire conține anumite substanțe (săruri, substanțe anticorozive, bactericide etc.), dar cantitatea care se deversează în apele naturale reprezintă 3-5% din cantitatea de apă ce s-ar evacua din sistemele de răcire în circuit deschis.

### 1.3. Tratarea apelor reziduale

Evacuarea apelor reziduale în apele de suprafață conduce la modificarea calității acestora, în relație directă cu cantitatea și calitatea apelor deversate (concentrația substanțelor poluante se exprimă în ppm). Înainte de a fi deversate în receptor apele reziduale trebuie tratate pentru a nu provoca modificări ale vieții acvatice sau, în general, ale ecosistemului existent.

În receptori, poluanții organici pot fi eliminați ca urmare a unor procese fizice (sedimentare și evaporare), chimice (hidro-

liză și oxidare) și biologice care au loc în mod natural, în timp, în procesul complex denumit autoepurarea râurilor. Depășirea capacității de autoepurare a surselor naturale pune în pericol flora și posibilitățile de utilizare ulterioară a acesteia.

Calitatea apelor reziduale sau cantitatea limită de substanțe poluante ce pot fi evacuate din unitățile industriale este reglementată în funcție de destinația ulterioară a apelor și de caracteristicile acestora. Concentrația și natura substanțelor poluante, reactivitatea chimică, aciditatea sau alcalinitatea, toxicitatea, valoarea pH-ului, necesarul de oxigen, mirosul, gustul, turbiditatea și culoarea, sînt cei mai importanți factori care determină alegerea metodelor de tratare a apelor reziduale și care asigură încadrarea în limitele de concentrație impuse pentru diverși poluanți (tabelul 1.2.). Ca urmare, tratarea apelor depinde de calitatea lor, de fapt de proveniența lor (menajeră sau industrială).

### 1.3.1. Ape menajere

Apele menajere conțin în principal reziduuri umane (urină și fecale), precum și, în cantități mai mici, alte materiale poluante cum sînt: hîrtie (hîrtie igienică), plante (aschii, frunze), grăsimi, pietre și pămînt provenind din drumurile orașului, detergenți, etc.

### 1.3.2. Ape reziduale industriale

Apele reziduale provin din: apa folosită în procesul productiv, apa folosită pentru spălarea agregatelor, laboratoarelor, halelor etc. (gradul de impurificare în aceste cazuri depinde de materialele folosite în industria respectivă), apa rezultată din condensarea aburilor (de obicei curată și care poate fi poluată numai în cazul defectării schimbătoarelor de căldură) apa de răcire (curată, dar cu conținut mare de săruri).

În cazul în care se folosește un circuit deschis pentru apa de răcire, apele reziduale industriale sînt poluate termic. În cazul unui circuit închis, în apa de răcire se adaugă substanțe anticorozive, Zn, fosfați, substanțe pentru combaterea dezvoltării microorganismelor, regulatori de pH, ape de ploaie etc.

Funcție de natura procesului industrial, pot exista diferite substanțe poluante așa cum se rezultă din tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. Tipuri de industrii și poluanți aferenți

Industria	Substanțe poluante
Industria pielăriei	Săruri de $Cr^{3+}$ , substanțe organice, suspensii solide, compusi cu N sau P, cloruri, sulf, sulfați, resturi de carne, etc.
Industria petrolieră - petrochimică	Sulfuri, fenoli, metale grele (Pb, Ni, Zn, Cu), substanțe organice (BOD <sub>5</sub> ridicat), sulfocianuri, cianuri, amoniac.
Industria tratării chimice și electrochimice a metalelor	acizi, baze, săruri ale metalelor, dar nu substanțe organice
Acoperiri metalice	Acizi (HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH), baze (KOH, NaOH), săruri (NaCl, Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MnSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> ), metale grele (Cu, Ni, Zn, Cd, Al, Co, Cr), cianuri, EDTA, grăsimi, unsoare, solvenți organici etc.
Industria oțelurilor	Hidrocarburi, suspensii solide, acizi, metale (Fe, Al, Cu, etc.), fenoli, cianuri
Industria extractivă	Ioni ai metalelor, cianuri, sulfocianuri, suspensii solide
Industria îngrășămintelor	Ingrășăminte pe baza de azot: NH <sub>3</sub> , nitrați. Ingrășăminte fosforice: P, fluorosilicat de sodiu, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Industria substantelor organice de sinteză	substanțe organice (BOD <sub>5</sub> , COD ridicat), substanțe toxice și greu biodegradabile
Industria textilă	Cu, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , substanțe organice (BOD ridicat), cloruri, azot, coloranți, săpunuri, glucoză, gelatină, uree, formaldehidă, celuloză carboxilică, suspensii solide etc.
Industria de mase plastice	Substanțe organice, probabil toxice sau greu biodegradabile

Tabelul 1.3. Tipuri de industrii și poluanți aferenți



Industria	Substanțe poluante
Industria alimentară	Substanțe organice (BOD <sub>5</sub> ridicat 1500-5500ppm, COD 2000-12000 mg/l), compusi cu N, amidon, sânge, proteine, pământ, zahăr, cafeină.
Industria săpunurilor și detergenților	Grăsimi, compusi polifosforici, substanțe alchil-benzen-sulfonate care nu sînt biodegradabile; compusi liniari alchil-benzen-sulfonati puțin biodegradabili; laurilsulfat complet biodegradabil; acid nitrolotriacetic care înlocuiește detergenții fosforici.
Industria hîrtiei	substanțe organice (BOD <sub>5</sub> 20000-30000 mg/l, COD 130000 mg/l), cantități mari de acid sulfonic, acetic, azbest, sulfuri, H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , solvenți organici, alcooli, cetone, furfurool, lignit, zaharoze, pentoze, hexoze; din tratarea finală: suspensii solide, săruri, substanțe organice BOD <sub>5</sub> mai mic
Industria aluminiului	Săruri conținînd F <sup>-</sup>
Obținerea so- dei caustice	Săruri (Ca, Mg, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> ), suspensii solide, Hg (dacă se folosește metoda amalgamării)
Industria de materiale fo- tografice	Ag, hidrochinonă, metol, fenoli, EDTA, sorbitol, cianuri, sulfocianuri, sulfuri, halogenuri, NH <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , substanțe organice (BOD <sub>5</sub> ridicat 1000 mg/l, COD 1000 mg/l) și substanțe toxice.

### 1.3.3. Alegerea tehnologiei de tratare

Pe plan internațional se fac eforturi pentru elaborarea de pachete de programe care să realizeze proiectarea complexă a proceselor de tratare a apelor reziduale de la rezolvarea bilanțurilor de masă și energie pînă la proiecte complete (diagrame ale fluxurilor tehnologice, desene de execuție pentru utilaje și scheme izometrice de montaj conducte, liste de materii prime etc.). Nu toate etapele pot fi programate și introduse în memoria unui calculator pentru că anumite părți ale proceselor trebuie analizate de către echipa de proiectare care decide modalitățile de continuare a proiectării. De asemenea stabilirea tehnologiei de tratare, prima fază de proiectare, este un proces în care este necesară intervenția specialiștilor.

Proiectarea unei unități de tratare a apelor reziduale este

dependentă de subsistemele care aparțin unității.

În figura 1.1. se indică ansamblul subsistemelor posibile care pot constitui părțile unei unități integrale de tratare a apelor reziduale.

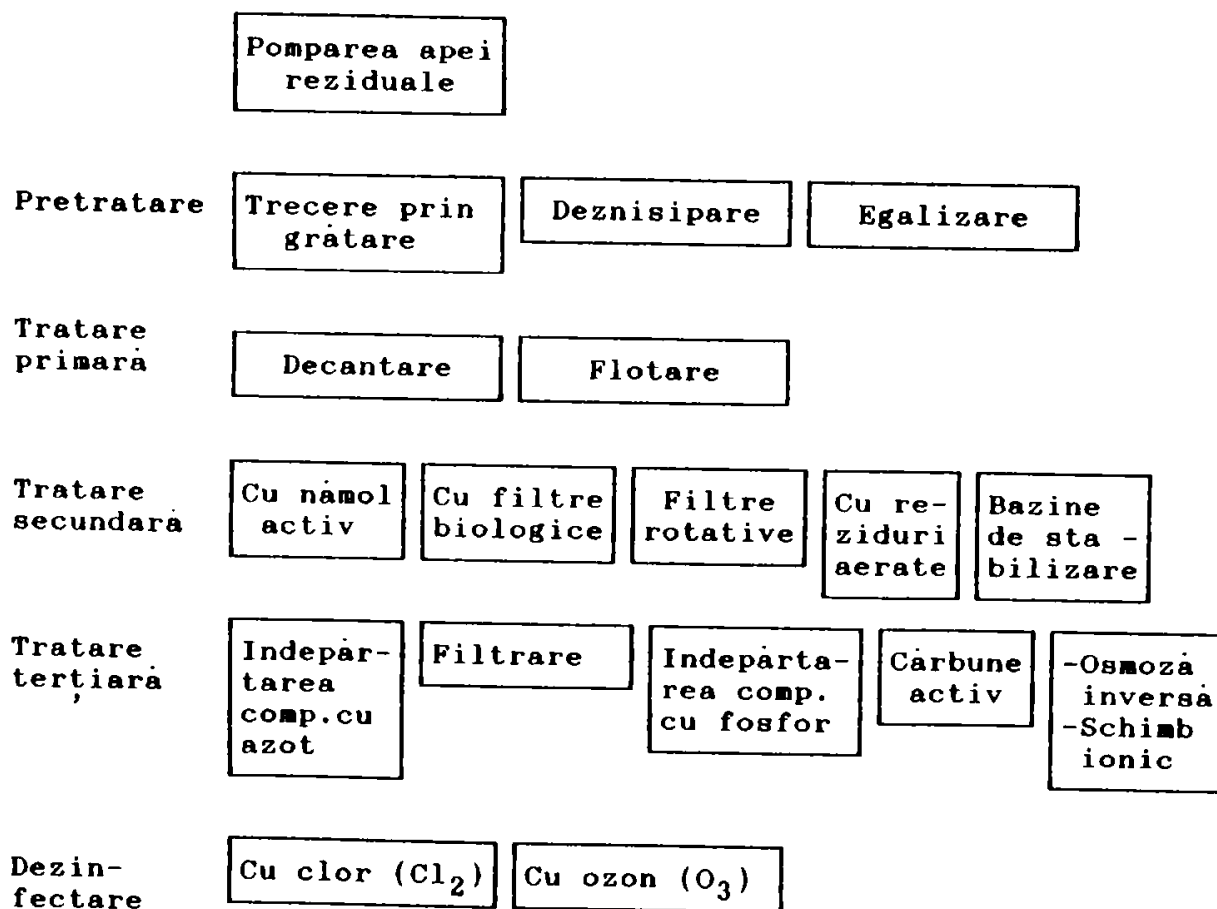


Fig.1.1. Tratarea apelor industriale

Informațiile din fig.1.1. în combinație cu datele bibliografice prezentate în continuare [2] pot fi aplicate pentru alegerea modului optim de tratare a apelor reziduale [4,7,8,9,10].

O schemă general valabilă pentru toate cazurile existente nu se poate elabora datorită particularităților fiecăreia dintre apele reziduale industriale. Cele mai multe metode de tratare sînt identice cu cele folosite la tratarea apelor reziduale menajere.

O prezentare în cadrul acestei lucrări a tuturor metodelor de tratare pentru toate tipurile de rezidii industriale este

practic imposibilă .In general, așa cum rezultă și din fig.1.1. se pot distinge patru etape de tratare (epurare):

- 1.tratare primară
- 2.tratare secundară (biologică)
- 3.tratare terțiara (sau avansată)
- 4.dezinfectia

### 1. Epurarea primară sau mecanică sau treapta fizico-chimică.

La începutul tratării apelor este suficientă eliminarea impurităților insolubile prin:

a. reținerea pe grătare pentru separarea corpurilor mari, respectiv reținerea pe site pentru separarea suspensiilor mari (grătare plane sau curbe, curățite manual sau mecanic, grătare coș sau cupă, site plane, tambur, disc, vibratoare cu curățire mecanică sau hidraulică).

b. deznisiparea pentru separarea particulelor minerale cu diametre mai mici de 0,2 mm [3].

c. stabilizarea în cazul unor variații mari a sarcinii hidraulice

d. îndepărtarea suspensiilor solide (diametrul 100-150 μm) prin decantare. Decantarea se poate aplica în mai multe puncte ale unei instalații de tratare a apelor:

- ca o tratare primară
- între o filtrare și aerare biologică
- înainte de o filtrare biologică în combinație cu aerare și evacuarea nămolului activ.

Pentru îndepărtarea uleiurilor și a grăsimilor plutitoare se preferă reținerea pe separatoare de ulei și flotația (naturală sau cu insuflare de aer, flotația sub vid, electroflotația). Evacuarea acestora se realizează prin deversare sau cu dispozitive bazate pe adeziune. Alte procedee sînt expuse în bibliografie [4,6, 8,18,19,23,29].

După unii autori punctele a, b, c se pot caracteriza ca o pretratare, iar punctul d ca o tratare primară principală [7,11].

### 2.Epurarea secundară sau epurarea biologică prezintă două stadii:

a. stadiul de oxidare biologică avînd ca scop degradarea impurificatorilor organici dispersați coloidal sau dizolvați cu ajutorul unor culturi de microorganisme[4,6,12,20,22,23,24,25,26, 27,28];

b. decantare secundară destinată îndepărtării microorganismelor și suspensiilor solide din faza lichidă și obținerea

apei clare.

Impuritățile organice din apele reziduale se exprimă sub formă de BOD (Biochemical Oxygen Demand) sau COD (Chemical Oxygen Demand).

Principalii parametri care influențează procesul de epurare biologică sînt: temperatura, pH-ul, conținutul în compuși cu azot, fosfor sau oxigen, metale grele, compuși toxici.

3. Epurarea terțiară - se practică numai în cazul existenței unor norme foarte severe de calitate ale apelor industriale tratate. De cele mai multe ori poate fi evitată, dacă celelalte subsisteme ale unității de tratare au fost proiectate corect. Cînd se aplică în continuarea metodelor primare și secundare, epurarea terțiară are drept scop desăvîrșirea îndepărtării substanțelor organice prin oxidare și a suspensiilor, îndepărtarea compușilor cu fosfor și azotul și filtrarea pe nisip sau cărbune activ (post-epurare) [29,30,31].

Tratarea avansată a reziduurilor se folosește după aplicarea procedeele secundare sau în cazul schimbării/înlocuirii unei etape în schema convențională. Termenul de tratare terțiară este sinonim cu cel de "tratare avansată" dar indică o a treia etapă, aplicabilă după procedeele primare și secundare.

De interes special în tratarea avansată este îndepărtarea compușilor cu azot (amoniac sau sub formă de nitrați) și fosfor (sub formă de fosfați sau substanțe organice) care sînt termeni de bază pentru eutroficare și nu se îndepărtează satisfăcător prin tratare secundară.

Alte substanțe care trebuiesc îndepărtate sînt: mercurul, derivații fenolici și petrochimici, substanțele tensioactive, substanțele solide, etc.[5,7,15,40].

Funcție de natura apelor reziduale și de scopul urmărit tratarea terțiară cuprinde unul sau mai multe procedee: precipitarea chimică, îndepărtarea azotului și fosforului, filtrare (îndepărtarea solidelor totale), adsorbție pe cărbune activ [15], extracție, distilare, separări pe membrane (ultrafiltrare, osmoză inversă, electrodializa, membrane lichide, etc.

Metodele de epurare avansată sînt fizice, chimice și biologice (nitrificare - denitrificare) și pot fi folosite separat sau în diferite combinații.

În tabelul 1.4 se prezintă cîteva metode de tratare avansată a apelor reziduale.

4. Dezinfecția apei se face aproape întotdeauna cu clor, din motive economice [7].

Tabelul 1.4. Metode de tratare avansată

Poluanții	Metode de tratare
1. Suspensii solide (SS)	-Filtrare prin agent granular multiplu -Microfiltrare -Flotare -Precipitare chimică
2. Substanțe organice	-Adsorbție pe cărbune activ, granulat -Oxidare biologică prelungită
3. Compusi cu fosfor	-Asimilare biologică -Precipitare biologică și chimică -Adsorbție pe cărbune activ -Irigarea culturilor
4. Compusi cu azot	-Nitrificare biologică - Denitrificare -Asimilare biologică -Îndepărtarea amoniacului prin aerare -Oxidarea amoniacului (de ex. cu clor) -Irigarea culturilor

Un alt mod de clasificare a metodelor de tratare a apelor reziduale este următorul:

- metode fizice
- metode chimice
- metode biologice
- metode fizico-chimice

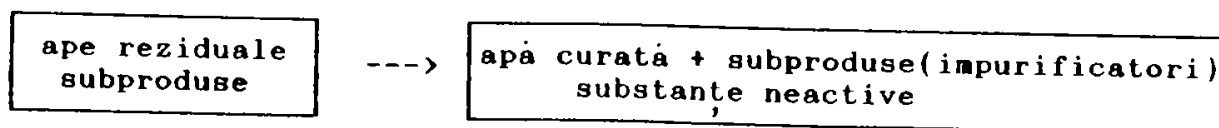
Metodele fizice de tratare cele mai importante sînt :

1. Metodele de tratare primară
2. Striparea [6, 10, 32, 33] se aplică pentru îndepărtarea combinațiilor volatile ( $H_2S$ ,  $NH_3$ , combinații cianice, substanțe organice cu greutate moleculară mică, etc.) .
3. Adsorbția și extracția [9, 29, 34, 35]; extracția se aplică pentru îndepărtarea fenolilor (extracție lichid-lichid), a cianurilor, a amoniacului (extracție gaz-lichid). Se folosesc solvenți selectivi.
4. Filtrarea [19].
5. Osmoza inversă și ultrafiltrarea [25, 28, 36, 37, 38] (vezi cap. ).

Metodele chimice de tratare cele mai importante sînt:

1. Ajustarea (corectarea) pH-ului, constă în neutralizarea apelor reziduale alcaline sau acide [6, 8, 13, 25].
2. Coagularea - flokularea [8, 19, 25, 29, 39] este un proces 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.
3. Schimbul ionic este o schimbare reversibilă de ioni între o substanță solidă și un lichid fără o modificare însemnată în structura solidului. Se folosește pentru îndepărtarea anionilor sau cationilor indezirabili din apele reziduale.
4. Oxidarea chimică se utilizează pentru stabilizarea apelor reziduale. Se utilizează următorii agenți oxidanți:
  - agenți chimici : clor, compuși care eliberează clor activ, ozon apă oxigenată etc.;
  - aer sau oxigen pur
  - oxidarea cu substanțe organice la temperatură înaltă (incinerarea, oxidarea umedă etc.)

Prin epurarea fizico-chimică se înțelege totalitatea proceselor care prin metode fizico-chimice reușesc separarea [12] și îndepărtarea substanțelor impurificatoare din apă. Deci este vorba de un sistem productiv în care materia primă o constituie apele reziduale, iar produsul finit este apa epurată și substanțele reziduale care însumează toate impuritățile îndepărtate din apă sub o formă care nu periclitează mediul înconjurător. Sistemul funcționează cu consum de energie și poate fi prezentat schematic:



Sistemele de epurare fizico-chimică sînt de tip continuu, adică apa reziduală trece prin diferite stadii de tratare și ajunge apă epurată [12].

#### 1.3.4. Tipuri de instalații de epurare biologică

Instalațiile industriale de epurare biologică pot fi clasificate în:

### A. Iazuri și bazine de stabilizare (cele mai vechi procedee)

Bazinele de stabilizare sînt iazuri simple, de adîncime mică (1-3 m) avînd o suprafață mare care înlesnește transferul oxigenului din aerul atmosferic în apele reziduale (aerarea nu se efectuează mecanic). Se pot distinge trei tipuri de bazine de stabilizare anaerobe, aerobe (cu alge) și mixte.

În iazurile aerate, aerarea apei se realizează cu ajutorul unor sisteme speciale. Există două variante :

- i) cu amestecarea totală a masei lichide
- ii) cu amestecarea numai a stratului superior

B. Filtrele biologice sînt sisteme cu viteză mare de reducere a BOD-ului realizate dintr-un strat de material solid (zgură, piatră spartă, material plastic (PVC) sau bucăți de cărbune). Acest material formează straturi înalte (2-3 cm), cu diametrul mare (60 cm). Peste straturile de material solid se dispersează apa reziduală, oxigenul necesar oxidării biologice a substanțelor organice fiind introdus în contracurent. Nămolul biologic care se dezvoltă pe stratul fix reține prin biosorbție și coagulare substanțele coloidale și dizolvate, care apoi sînt oxidate biologic rezultînd bioxid de carbon și apă și noi cantități de nămol.

Apa epurată biologic este limpezită apoi într-un bazin de sedimentare.

În funcție de condițiile încărcării hidraulice sau poluante, filtrele biologice pot fi de următoarele tipuri:

- i) filtre de viteză mare
- ii) filtre de viteză redusă

C. Tratarea cu nămol activ presupune recircularea continuă a flocculelor de nămol biologic ( suspensii de microorganisme aerobe) și contactarea acestora cu apă reziduală în prezența oxigenului.

Substanțele organice care se oxidează formează  $CO_2$  și  $H_2O$ , iar masa microbiologică care se separă din apele reziduale sub formă de nămol se recircula parțial (30-90% în funcție de metoda folosită) în bazinul de oxidare, amestecîndu-se cu efluentul.

Apa cu suspensii solide curge în camera de sedimentare secundară, în care nămolul se depune pe fundul decantorului, iar apele decantate se îndepărtează prin scurgere. O parte din nămol se recirculă , restul este tratat în lacuri speciale (prin concentrare, digestie aerobă-anaerobă, coagulare, filtrare, uscare) înainte de a fi aruncat.

Procedeul cu nămol activ cuprinde trei variante sau tipuri de sisteme aplicate:

- i) procedeul convențional
- ii) procedeul de tratare prin contact-stabilizare
- iii) procedeul de aerare extinsă

D. Bioreactoarele de adâncime mare. Construcția acestor reactoare permite și încorporarea unui bazin de sedimentare în bazinul de aerare, economisindu-se spațiul de construcție.

#### E. Discuri biologice (biodiscuri)

### 1.3.5. Gospodărirea finală a apelor epurate

#### a. Diluția controlată

Această metodă poate fi folosită numai în cazul materialelor care sînt în cantități relativ mici, nu sînt toxice și numai în anumite condiții. Este necesară existența în receptor a unui volum mare de apă comparativ cu cel al apelor reziduale.

În anumite cazuri diluția se îmbunătățește prin folosirea unor difuzori sau a jeturilor, retușîndu-se în acest mod dispersia efluentului în volumul de apă al receptorului.

Ca și celelalte procedee, această metodă presupune un control riguros al concentrației poluațiilor pentru a asigura existența formelor de viață acvatică și calitatea apelor receptorului.

#### b. Incinerarea

În cazurile în care nu se pot aplica alte metode, reziduurile pot fi incinerate luîndu-se măsuri eficiente, pentru a evita poluarea aerului (uneori mai serioasă decît poluarea apei). De exemplu: în cazul hidrocarburilor clorurate se cere îndepărtarea clorului, a acidului clorhidric și a compușilor cu clor și a altor produse reziduale. Se folosesc incineratoare proiectate special pentru acest scop.

#### c. Recuperarea unor produși

Materialul disponibil de la recirculare poate fi considerat însemnat, în special, dacă produsele din apele reziduale nu sînt



solubile. Materialele reziduale principale recuperate pot fi folosite la alte procese. De exemplu, uleiurile grele fenolice, care s-au obținut din surse fenolice (din apele reziduale alcaline), s-au folosit pentru obținerea multor subproduse. Apele reziduale alcaline bogate în săruri sulfurice, și-au găsit întrebuințarea în industria hîrtiei.

#### d. Injectarea la mare adîncime

Injectarea efluenților reziduali ai industriei în subsolul în care nu se găsește apă potabilă cîștigă tot mai mult interes (se evită contaminarea apelor curate din puțuri). O perioadă de mulți ani această metodă a fost folosită pentru stocarea apelor sărate ale exploatarilor petrolifere și un număr mare de întreprinderi chimice și petrochimice au forat sau au refolosit puțuri de țitei pentru a stoca apele reziduale.

În cele mai multe cazuri, tratarea atentă și controlată a apelor reziduale intrate este necesară pentru a împiedica poluarea pămîntului.

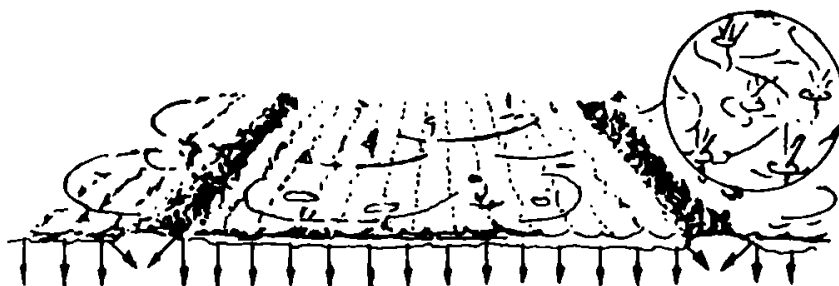
#### e. Alte metode disponibile

În categoria aceasta se includ: deversarea în mare sau lacuri a apelor reziduale și împrăștierea la suprafața pămîntului prin stropire, spray-ere, injectare. (variante sînt prezentate în fig.1.2.)

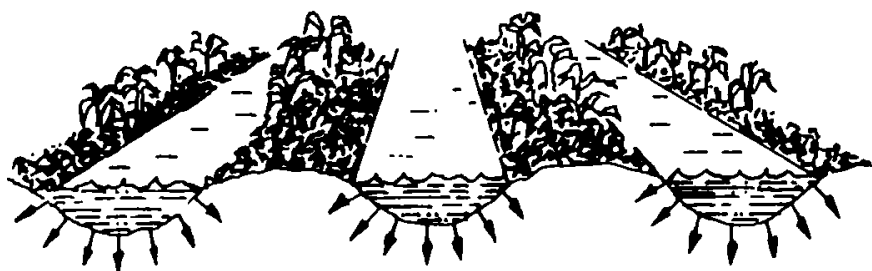
Pentru reziduurile cum sînt soda caustică și hidrocarburile clorurate s-au folosit cu succes metoda deversării departe în mare sau împrăștierea, în condiții controlate, în anumite regiuni la suprafața pămîntului. Aruncarea apelor reziduale la suprafața pămîntului este de obicei limitată pentru că nu există suprafețe mari de pămînt disponibile pentru acest scop. În cazul acestor metode există problema poluării apelor de suprafață care trebuie evaluată înainte de a folosi una din metodele discutate anterior.

În figura 1.3. se dă un exemplu general de tratare a apelor reziduale.

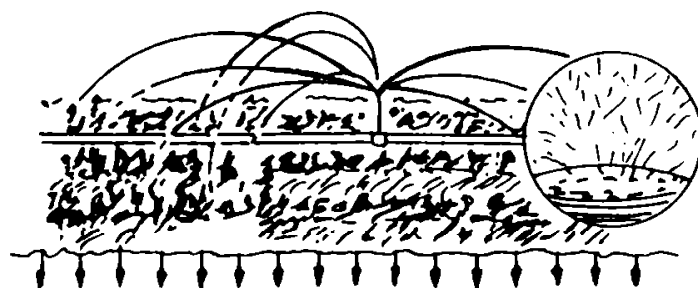
Fig.1.2.  
Sisteme de dispunere pe suprafața nămolului



Disponere în pelicula pe suprafața



Disponere în canale de irigație



Disponere cu sistem de ploaie artificială

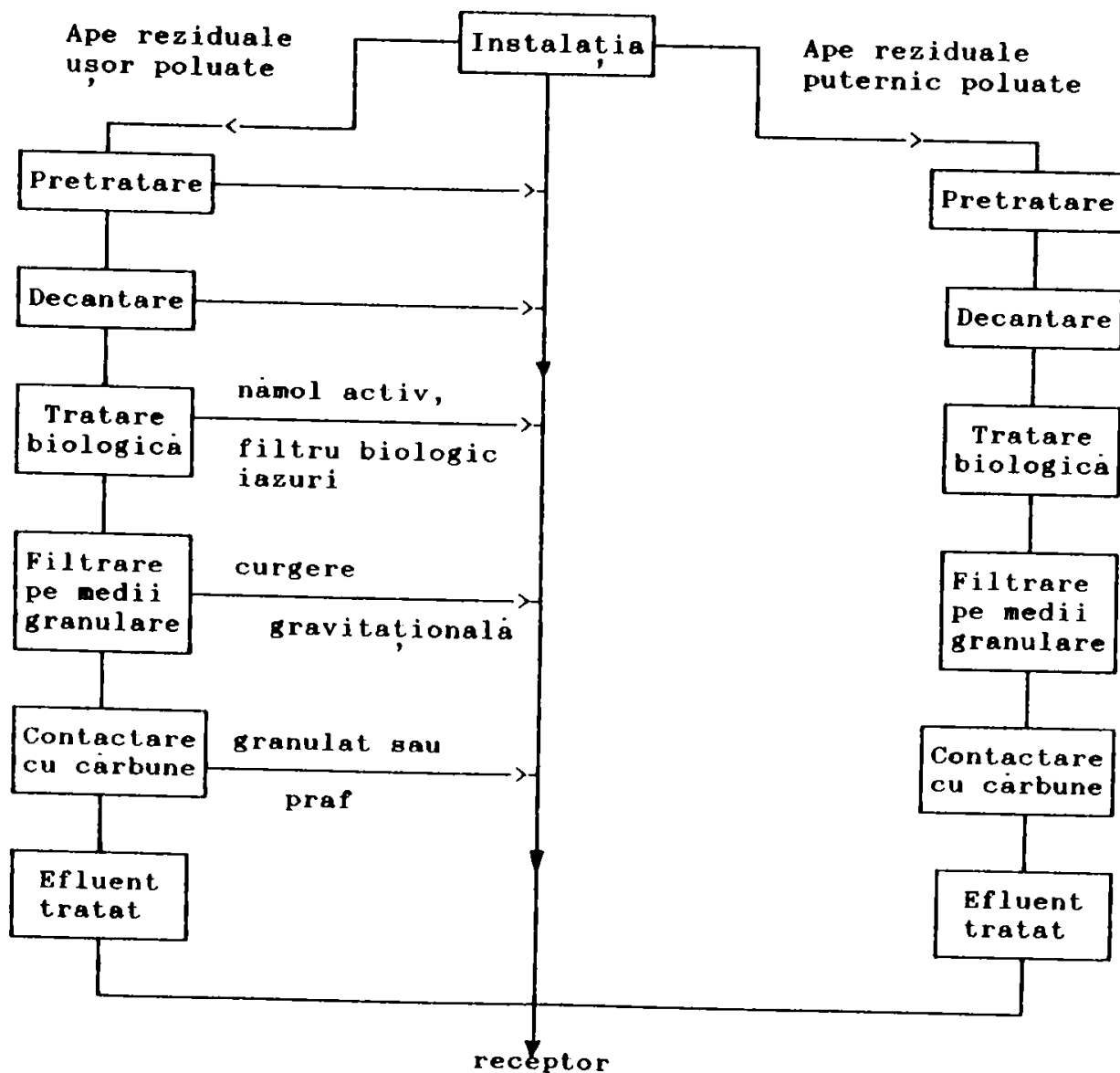


Fig.1.3.Schema unei unități tipice de tratare a apelor reziduale

---

**Emulsii**

---

**2.1. Definiție clasificare**

Se numește emulsie un sistem eterogen care constă din două (sau mai multe) faze lichide, nemiscibile sau parțial miscibile, cu polarități diferite și care se obține prin dispersarea unei faze în cealaltă [41]. Faza dispersă este distribuită (suspendată) în faza dispersantă, sub forma unor picături fine, sferice, mai mult sau mai puțin regulate, care rezultă sub acțiunea compensantă a forțelor superficiale dintre lichide. Dimensiunile particulelor din emulsii (picături, globule, micle) variază între 1 și 50  $\mu\text{m}$ . Se pot obține însă și emulsii numite emulsoizi care, ca și suspensiile se apropie prin gradul de dispersie de solii coloidali. Deoarece particulele emulsiilor se pot vedea cu microscopul optic, determinarea gradului lor de dispersie ( $5 \cdot 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) nu prezintă dificultăți.

Pentru formarea emulsiilor, lichidele care le alcătuiesc trebuie să se deosebească foarte mult prin natura legăturilor intramoleculare: unul din ele trebuie să fie suficient de polar, (apa) iar celălalt nepolar sau puțin polar, numit de obicei "ulei", indiferent de compoziția chimică [41,42,43].

Distingem două tipuri de emulsii:

a. emulsie ulei în apă (U/A): uleiul este faza discontinuă (faza dispersă) și apa este faza continuă sau dispersantul; [44]

b. emulsie apă în ulei (A/U): apa este faza discontinuă (dispersă), iar uleiul reprezintă mediul continuu, dispersant [45].

O altă clasificare împarte emulsiile în :

i. emulsii diluate

ii. emulsii concentrate

iii. emulsii foarte concentrate (geluri)

i. In emulsiile diluate concentrația fazei disperse nu depășește 2-5% (% vol.). Se obțin de obicei prin diluarea emul-

siilor concentrate. Diametrul particulelor este de ordinul  $10^{-5}$  cm (aproximativ egal cu dimensiunile particulelor coloidale). Emulsiile diluate se formează, de obicei, fără introducerea de agent de emulsionare (emulgator).

Particulele acestor emulsii prezintă mobilitate electroforetică și în consecință posedă o sarcină electrică. Sarcina lor provine din adsorbția electroliților prezenți în mediu chiar în cantități neglijabile. Dacă nu există electroliți atunci ioni  $H^+$  și  $HO^-$  rezultați din disocierea moleculelor de apă pot fi adsorbiți pe suprafața particulelor fazei disperse. Emulsiile diluate se supun legii Schulze-Hardy și particulele lor au un potențial electrocinetic critic.

Stabilitatea de agregare a emulsiilor diluate se datorește prezenței sarcinii electrice (de același semn) pe suprafața particulelor precum și concentrației lor scăzute (frecvența ciocnirilor particulelor este mică, deci coalescența este minimă).

ii. În emulsiile concentrate concentrația fazei disperse este  $\leq 74\%$  (% vol.). Aceasta este concentrația maximă pe care o pot atinge emulsiile monodisperse ale acestei clase ceea ce corespunde volumului maxim posibil pentru care picăturile sferice nu sînt deformate, indiferent de dimensiunile lor. Pentru emulsiile polidisperse această limită nu este valabilă deoarece în acest caz picăturile cu diametre mai mici se distribuie (aranjează) între picăturile cu diametre mai mari (vezi figura 2.1.b)

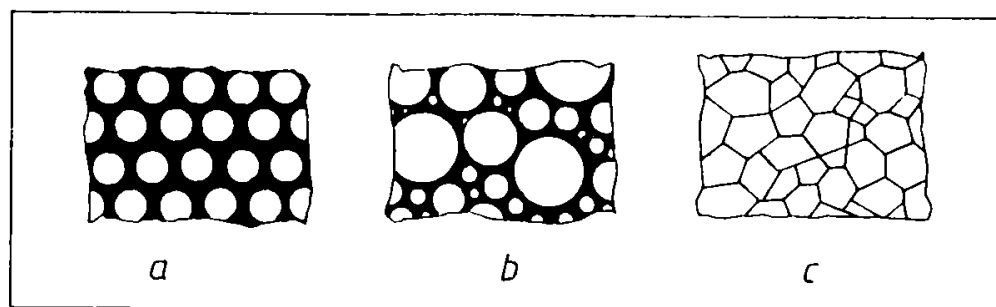


Fig.2.1. Impachetarea picăturilor în emulsiile avînd un conținut înalt de fază dispersă: a. emulsie monodispersă; b. emulsie polidispersă; c. gel

Stabilitatea la agregare a emulsiilor concentrate depinde de diverși factori, dar mai ales de natura emulgatorului.

iii. În geluri concentrația fazei disperse este mai mare de  $74\%$  (% vol.). Aceste emulsii se caracterizează printr-o deformare a particulelor care se prezintă sub forma unor poliedre separate

între ele prin straturi subțiri ale mediului de dispersie. Ele apar sub forma unui "fagure" și nu sedimentează [41,42,43].

## 2.2. Obținerea emulsiilor

Obținerea unei emulsii se realizează prin dispersarea lichidelor și stabilizarea sistemului dispers obținut. Metodele folosite sînt următoarele [42]:

1. Agitarea mecanică, realizată cu agitatoare cu palete, tip turbină, moară coloidală etc.

2. Pulverizarea în jet a unui lichid în celălalt (prin duze cu dimensiuni reduse)

3. Ultrasonarea

4. Prin intermediul vibrațiilor : cele două lichide sînt trimise cu viteză mare pe o lamelă vibratoare.

Natura și tipul emulsiei formate depinde de:

a. raportul (volumic sau masic) fazelor; faza continuă se consideră cea care este în cantitate mai mare.

b. cantitatea și natura emulgatorului

c. metoda de obținere

d. temperatura

e. vîscozitatea celor două faze

## 2.3. Stabilizarea emulsiei

Prin procesul de dispersare suprafața de separare (S) între lichide crește foarte mult,

$$\Delta F = \gamma \cdot \Delta S \quad (2.1)$$

ceea ce se concretizează prin creșterea substanțială a energiei superficiale libere ( $\Delta F$ ) a sistemului care, devine instabil termodinamic.

Potrivit celui de-al doilea principiu al termodinamicii sistemul va tinde să treacă spontan într-o formă stabilă prin micșorarea energiei superficiale libere care se poate realiza prin reducerea suprafeței de separare între lichide sau a tensiunii superficiale.

Dacă sistemul obținut la dispersare nu se supune acțiunii unui emulgator ("stabilizator") oarecare, care să micșoreze

valoarea tensiunii superficiale, ci se lasă în repaos, începe imediat procesul de reducere a suprafeței de separare între lichide care se manifestă prin contractarea treptată a suprafeței de separare dintre faze, prin contopirea picăturilor fine în picături din ce în ce mai mari, adică prin micșorarea gradului de dispersie al sistemului. Procesul se încheie repede prin stratificarea completă a celor două lichide: suprafața de separare devine minimă. Acest proces de contopire spontană a picăturilor lichide se numește coalescență. Coalescența este o formă specială de coagulare deoarece în acest caz se produce o contopire și nu doar o alipire (aglutinare) a particulelor.

Astfel de emulsii care nu conțin emulgatori au o durată de viață mai mult sau mai puțin lungă, funcție de concentrația fazelor componente.

În general pentru ca o emulsie să manifeste stabilitate agregativă trebuie să conțină o substanță tensioactivă.

### 2.3.1. Emulgatori

Se numește substanță superficial activă (emulgator) acel compus care micșorează tensiunea superficială, la suprafața de separare a două lichide cu polarități diferite. Substanța superficial inactivă este acel compus care nu modifică sau determină creșterea tensiunii superficiale la interfață [42,44].

Dacă emulgatorul este un electrolit acțiunea sa stabilizantă se intensifică din cauza adsorbției ionice selective, care conduce la formarea unui dublu strat electric în jurul particulelor de emulsie.

Emulgatorii pot fi clasificați în :

- anionici (acizi grași carboxilici, alchilsulfati, etc.)
- cationici (săruri cuaternare de amoniu)
- neionici (alchili- arili- etoxilați; prezintă legături eterice, esterice)
- amfolitici (prezintă combinații de grupări acide și bazice)

Rolul unui emulgator nu este numai acela de reducere a valorii tensiunii superficiale ci și de formare a unei pelicule protectoare pe suprafața picăturilor cu rezistență mecanică bună, care împiedică coalescența [44,45].

În acest fel se explică în multe cazuri acțiunea puternic e-

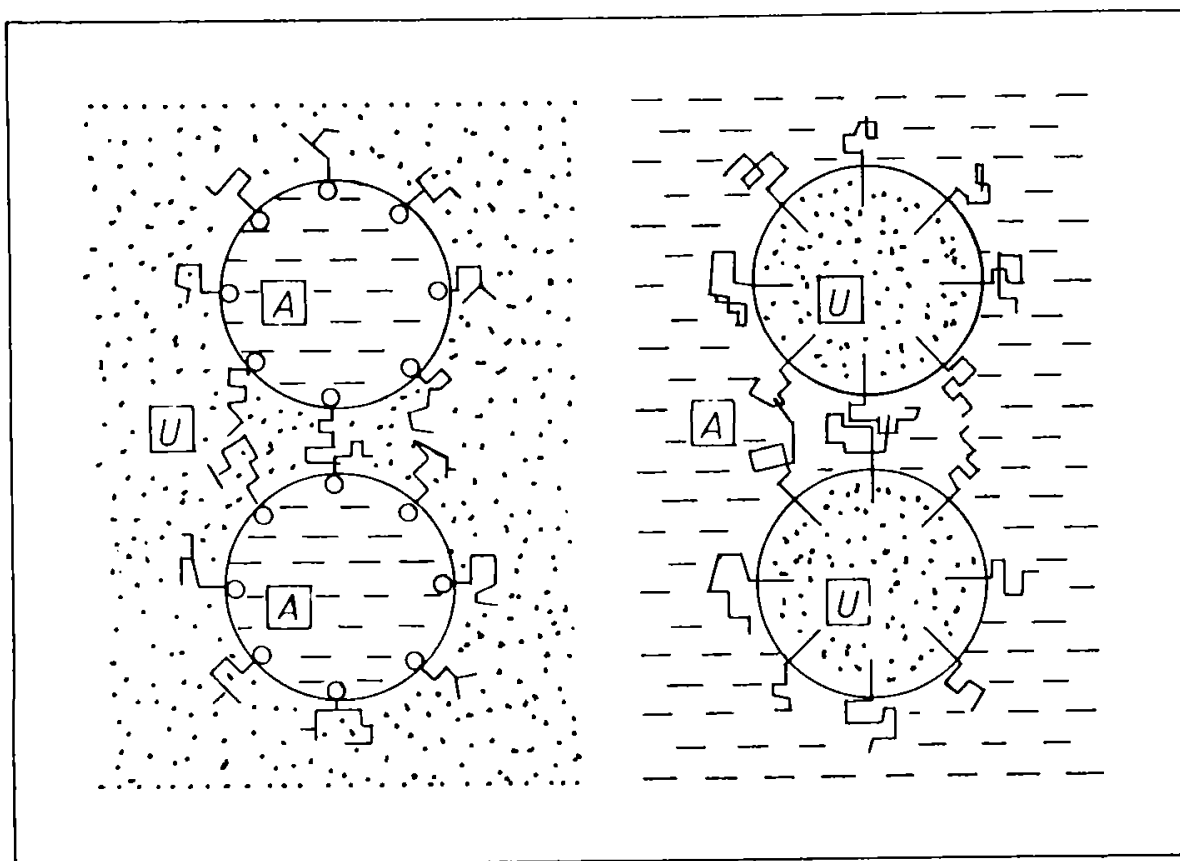


Fig.2.2. Interferența sterică într-o emulsie:  
a. apă/ulei    b. ulei/apă.

emulsionantă a substanțelor cu activitate superficială mică [45]. Acțiunea individuală a multor emulgatori este insuficientă, dar prezintă o creștere considerabilă în amestecuri (efect sinergetic). Ei se numesc agenți auxiliari de emulsionare și sînt în general substanțe naturale. Adesea acești compuși conduc la creșterea dorită a vîscozității și astfel se formează cremele. Dezavantajele lor sînt acelea că sînt scumpi și sensibili la variațiile de pH ( dau fenomene de hidroliză). Din acest grup de emulgatori fac parte substanțele macromoleculare naturale: saponine, proteine (gelatină, cazeină), agar-agar, lanolină etc. și compuși sintetici macromoleculari [44].

Unele materiale solide fin pulverizate (emulgatori solizi) au o acțiune emulsionantă, care se datorește umectării pulberii de emulgator cu lichidele care intră în compoziția emulsiei și formării unor straturi (pături) solide, rezistente în jurul picăturilor de exemplu: argila, creta, gipsul sînt emulgatori hidrofilii și stabilizează emulsiile de tip ulei/apă. Emulgatorii hidrofobi (ex. negrul de fum) stabilizează emulsiile de tip apă/ulei [45].



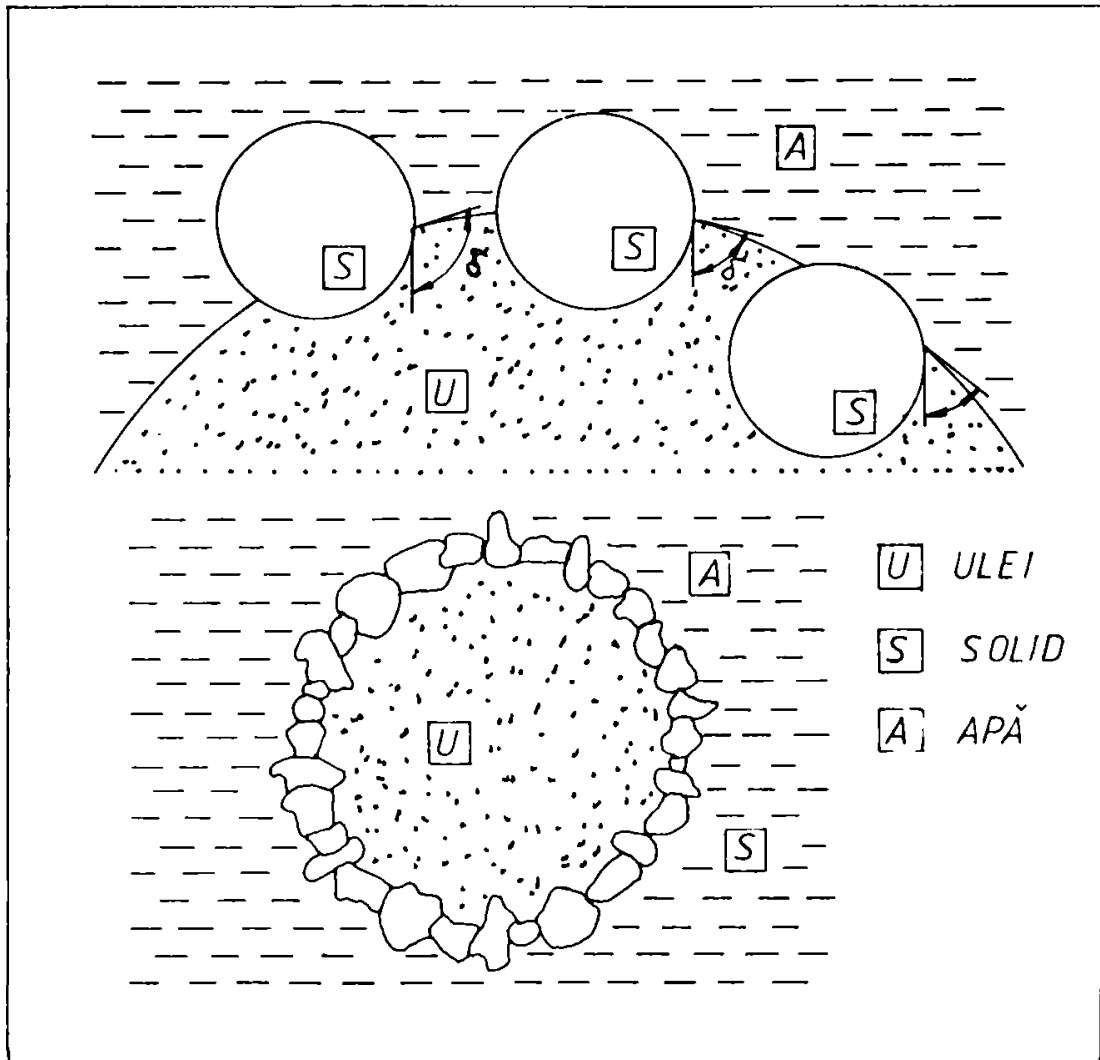


Fig.2.3.Stabilizarea unei emulsii de tip ulei/apă cu particule solide foarte fine,neumectabile  $\delta$  - unghi de contact in faza uleioasă

### 2.3.1.1. Mecanismul de emulsionare cu substanțe superficial active

Dacă un emulgator are un caracter predominant hidrofil,se formează emulsii de tip ulei/apă, iar dacă are un caracter hidrofob (oleofil) formează emulsii de tip apă/ulei.

Dacă două lichide nemiscibile (apă și "ulei") se supun dispersării, (de exemplu prin agitare energetică) în prezența unei substanțe superficial active, hidrofobe, în raport cu suprafața apei se formează la început ambele emulsii apă/ulei și ulei/apă dar numai emulsia de tip ulei/apă este stabilă și se menține,

cealaltă este instabilă și se distruge.

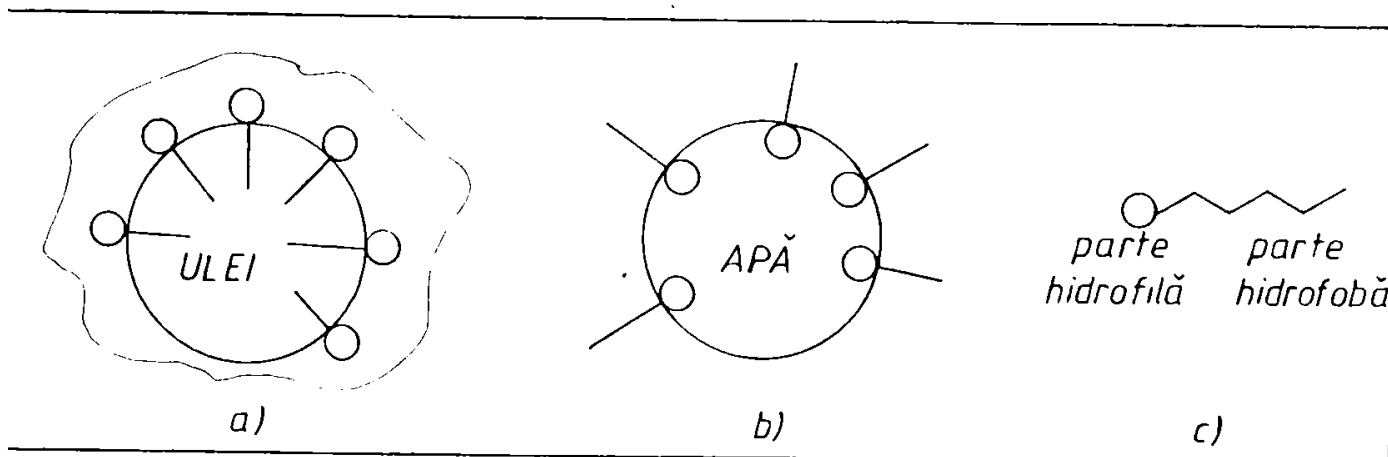


Fig.2.4. Acțiunea emulgatorilor

Moleculile polare ale emulgatorului hidrofил ( fig.2.4.a) adsorbindu-se pe suprafața picăturilor de ulei, se orientează cu partea hidrocarbonată (nepolară) spre ulei ( se dizolvă în acesta) iar cu grupele polare ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) spre apă, dizolvându-se și hidratându-se. Această acțiune diferită a emulgatorului este ilustrată în fig.2.4.

În consecință pe suprafața picăturilor de ulei tensiunea superficială dintre faze se micșorează, ceea ce asigură întregul proces de emulsionare a uleiului, dar se formează și o peliculă hidratată de emulgator, care leagă strâns suprafața picăturilor cu mediul dispergent (apă) și împiedică coalescența picăturilor.

Dacă moleculele de emulgator se pot disocia în ioni (un săpun), întreaga picătură de ulei se încarcă negativ ceea ce contribuie la creșterea stabilității emulsiei.

Moleculile emulgatorului hidrofил nu pot forma o peliculă protectoare pe picăturile de apă (fig.2.4.b) rezultate la dispersare în ulei deoarece, dizolvându-se cu capătul polar (hidrofил) în picătură, nu formează o peliculă oleofilă la suprafața ci dimpotrivă distrug picătura de apă. Ca rezultat acestea suferă coalescența formând mediul dispergent.

Dacă în același exemplu se folosește ca emulgator o substanță hidrofoba ( sarea de calciu a unui acid gras insolubilă în apă dar solubilă în ulei) se obține o emulsie de tip apă/ulei. Efectul agentului de emulsionare în formarea unei emulsii este mai complicat când agentul de emulsionare poate produce ambele

tipuri de emulsie. În acest caz tipul emulsiei formate poate fi influențat de natura pereților vasului, de tipul agitatorului, precum și de alte obiecte cu care emulsia vine în contact (spargătoare de valuri, termocuple, etc.).

Metodele pentru încorporarea agentului de emulsionare se prezintă mai jos:

#### 1. Metoda "agent în apă"

În acest caz emulgatorul se dizolvă direct în apă, iar faza uleioasă se adaugă după aceea sub agitare continuă. Această procedură dă emulsii de tipul ulei/apă. Pentru obținerea unei emulsii de tip apă/ulei se continuă adăugarea de "ulei" pînă cînd are loc inversarea fazelor.

#### 2. Metoda "agent în ulei"

Agentul de emulsionare se dizolvă în faza "ulei" și amestecul se introduce direct în apă (se formează instantaneu o emulsie ulei/apă) sau se adaugă apă în amestecul respectiv (caz în care se formează o emulsie apă/ulei). Dacă se dorește obținerea unei emulsii ulei/apă, se continuă adăugarea apei pînă la inversarea emulsiei.

#### 3. Metoda "in situ"

Acest procedeu presupune adăugarea tuturor componentelor deodată și formarea emulsiei în interiorul vasului.

#### 4. Metoda de "adiție alternativă"

Metoda este aplicată pentru prepararea emulsiilor alimentare [44].

### 2.3.1.2. Alegerea emulgatorului

Un emulgator trebuie să posede cîteva calități:

- să fie ieftin
- să fie disponibil
- să prezinte performanțe înalte și stabilitate chimică
- să nu polueze mediul înconjurător

Relația între mărimea picăturilor, tipul de emulgator și concentrația lui în sistem este complexă dar în general dimensiunea particulelor este cu atît mai mică, cu cît concentrația emulgatorului este mai mare.

În alegerea unui (emulgator)surfactant se va ține cont întotdeauna de balanța lui hidrofîl-hidrofobă (HLB) care îl recomandă pentru anumite domenii de utilizare [41,42,43,46].

**Tabelul 2.1. Domenii de aplicare a emulgatorilor în funcție de HLB**

Valoare HLB	Aplicații
3 - 6	Emulsii apă/ulei
7 - 9	Agenți de umectare (udare)
8 - 18	Emulsii ulei/apă
13 - 15	Detergenți
15 - 18	Solubilizanți

### 2.3.1.3. Determinarea tipului de emulsie.

Frecvent, tipul emulsiei (ulei/apă sau apă/ulei) se determină prin următoarele procedee simple :

1. După comportarea picăturii de emulsie cercetată, aplicată pe o placă acoperită cu parafină: dacă picătura curge, mediul dispergent este uleiul și faza dispersă este apa, iar dacă nu curge, apa și uleiul au funcțiuni inverse.

2. După comportarea a două picături la amestecare: emulsia cercetată și o picătură de apă sau de ulei aduse în contact pe o lamelă; dacă picăturile se contopesc înseamnă că mediul dispergent din emulsia cercetată este lichidul respectiv - apă sau ulei observarea se face cel mai bine la microscop.

3. După conductibilitatea electrică: dacă emulsia conduce sensibil curentul electric, mediul dispergent este apa, dar dacă nu conduce sau conduce foarte slab curentul electric, mediul dispergent este uleiul. Această metodă este utilă și pentru determinarea punctului de inversie a fazelor într-o emulsie.

4. După modul de colorare a picăturii de emulsie la adăugarea unui colorant solubil în ulei, dar insolubil în apă: dacă picătura se colorează deodată, mediul dispergent este uleiul, iar dacă colorația apare după un timp oarecare și la amestecare faza dispersă este uleiul; observarea se face cel mai bine la microscop [41,42,43].

În studiul unei emulsii se urmăresc mai mulți factori: formarea, stabilitatea, dezemulsionarea și/sau inversia, efectul factorilor chimici asupra sistemului (emulgatori, electroliți, pH), influența factorilor fizici (agitare, temperatură).

Caracterizarea unei emulsii implică determinarea dimensiunilor particulelor (distributie Gauss), viscozității, densității, comportarea în câmp gravitațional (apare fenomenul de îmbătrânire sau autocoagulare), centrifugal sau ultrasonor a emulsiei.

### 2.3.2. Inversia fazelor la emulsii

Dacă la o emulsie de un anumit tip (apă/ulei sau ulei/apă) se introduce sub agitare intensă un surfactant care stabilizează tipul opus de emulsie, emulsia inițială se inversează. De exemplu o emulsie de tip ulei/apă, stabilizată cu oleatul de sodiu, poate fi convertită într-o emulsie de tip apă/ulei prin introducerea oleatului de calciu într-un sistem cu agitare intensă.

Același fenomen se observă și în cazul adăugării sub agitare a substanțelor capabile să schimbe natura unui emulgator.

La emulsia de mai sus se adaugă sub agitare o soluție de  $\text{CaCl}_2$ , datorită formării unui nou emulgator - sarea de calciu a acidului gras - care are o acțiune contrară, această emulsie va trece într-o emulsie de tip apă/ulei. Dacă la o emulsie apă/ulei se adaugă o cantitate suficientă de soluție de hidroxid alcalin pentru a se obține sarea de sodiu a acidului se formează din nou o emulsie de tip ulei/apă.

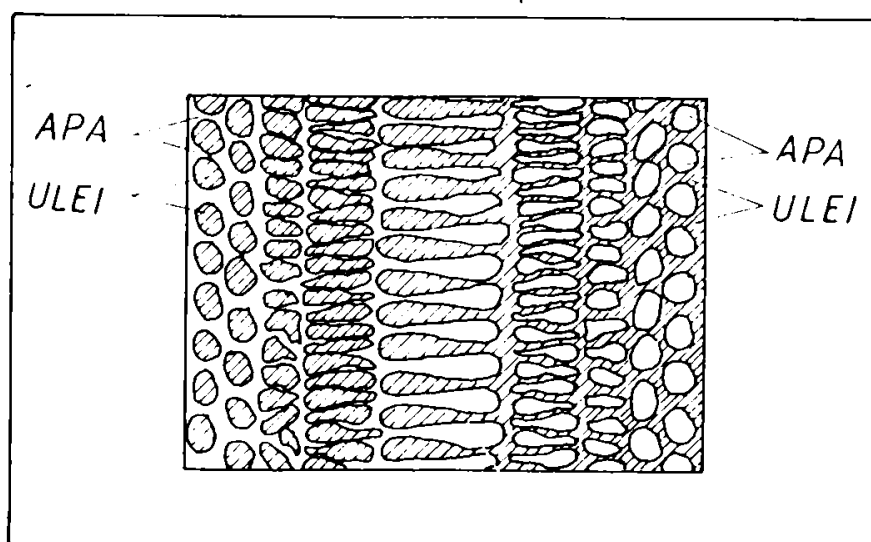


Fig.2.5. Diagrama inversiei emulsiei de tip ulei/apă

Acest fenomen de transformare reciprocă a celor două tipuri de emulsii a fost denumit inversarea (inversia) fazelor și este o proprietate specifică majorității emulsiilor:

ulei/apă  $\rightleftharpoons$  apă/ulei (2.2)

Diferitele tipuri de emulgatori folosiți concomitent acționează antagonist, adică își micșorează reciproc acțiunea emulsionantă. Inversarea fazelor la adăugarea unui emulgator opus nu se produce dintr-o dată ci treptat. [42,43].

### 2.3.3. Destabilizarea unei emulsii (dezemulsionarea)

Distrușgerea emulsiilor (spargerea) și emulsionarea sînt în numeroase cazuri la fel de importante în practică, de exemplu cînd nu se dorește formarea emulsiilor sau cînd trebuie să se izoleze dintr-o emulsie naturală un ulei important sau o altă substanță de interes [41,42,43]

Dezemulsionarea trebuie să se reducă firește la un proces de coalescență a emulsiei, adică la stratificarea în două faze lichide libere cu ajutorul unor procedee artificiale (de exemplu dezemulgatori).

Coalescența emulsiilor diluate în care stabilizatorul este, de obicei, numai dublul strat electric, se poate realiza prin adăugarea unor electroliti (coagulanți) corespunzători.

Astfel uleiul din apa de condensare a mașinilor cu aburi se îndepărtează prin adăugarea unor mici cantități de sulfat de amoniu.

Emulsiile concentrate stabilizate cu emulgatori tipici se pot dezemulsiona prin diferite metode, dintre care mai importante sînt următoarele:

1. Distrușgerea peliculelor protectoare cu ajutorul unor agenți chimici de exemplu acizi tari.

2. Inlocuirea emulgatorului cu substanțe superficial active puternice care sînt totuși emulgatori mai slabi.

3. Acțiunea unor substanțe invertoare, care pot inversa fazele, conducînd procesul pîna la un stadiu intermediar între emulsia apă/ulei și ulei/apă.

4. Stratificarea emulsiei prin repaos îndelungat sau prin centrifugare. (metoda se aplică în industria laptelui).

5. Distrușgerea peliculelor protectoare pe cale mecanică (combinată cu inversia de fază) [42,48,49].

6. Spargerea emulsiilor sub acțiunea unui cîmp electric de înaltă tensiune, (metoda electrică) se aplică în industria

petrolieră, deoarece cantități mari de petrol se găsesc sub formă de emulsii apă/ulei[47].

7. Spargerea emulsiilor prin metoda termică:

a. încălzirea lor are ca rezultat micșorarea adsorbției emulgatorului și creșterea numărului de ciocniri care duc la contopirea picăturilor.

b. congelarea lor.

#### 2.3.4. Importanța practică a emulsiilor și emulsificării

Emulsiile au în primul rând un rol important în lumea organică și în procesele biologice, în special în cele de nutriție, digestie și metabolism. De exemplu laptele este o emulsie ulei/apă stabilizată cu ajutorul proteinelor.

Cea mai importantă emulsie naturală este sucii lăptos al plantelor de cauciuc, (latexul), din care se obține cauciucul natural. Emulsiile se folosesc în numeroase procese tehnologice: la fabricarea săpunului, în industria produselor alimentare (prelucrarea laptelui, obținerea margarinei) și farmaceutică, a vopselelor emulsionate și a insecticidelor, în industria cauciucului natural și sintetic etc.

Un domeniu nou de aplicare al emulsiilor îl reprezintă cel al tehnicilor de separare folosind membrane lichide.

#### 2.3.5. Microemulsii

Microemulsiile sînt sisteme aparent omogene, transparente, formate spontan cînd apa și "ulei"-ul se amestecă cu cantități relativ mari de surfactant ionic și un cosurfactant, de obicei un alcool cu catenă de lungime medie [44].

Se obțin dispersii de picături foarte mici cu diametre de ordinul a 10 nm de tip apă/ulei sau ulei/apă.

Pentru particulele mici intensitatea luminii difuzate este proporțională cu pătratul volumului particulei și se supune ecuației Rayleigh:

$$I_{dif} = I_0 \cdot f \cdot n \cdot V^2 \quad (2.3)$$

- în care:
- $I_{dif}$  - intensitatea radiației difuzate
  - $I_0$  - intensitatea radiației incidente
  - $f$  - factor care ține cont de indice de refracție al particulelor și mediului, de unghiul dintre radiația incidentă și cea difuzată, de planul de polarizare și de neidealitatea sistemului
  - $n$  - indice de refracție a fazei disperse
  - $V$  - volumul particulei

Astfel se explică de ce aceste sisteme nu prezintă turbiditate, sînt transparente. Microemulsiile se deosebesc de emulsii nu numai prin lipsa lor de turbiditate, ci mai ales din punct de vedere termodinamic: ele sînt indefinit stabile.

În ultimii ani aceste sisteme au atras atenția specialiștilor deoarece s-ar putea intensifica recuperarea petrolului din puțurile de foraj uscate prin inundarea lor cu apă, cînd ar rezulta microemulsii ulterior prelucrabile.

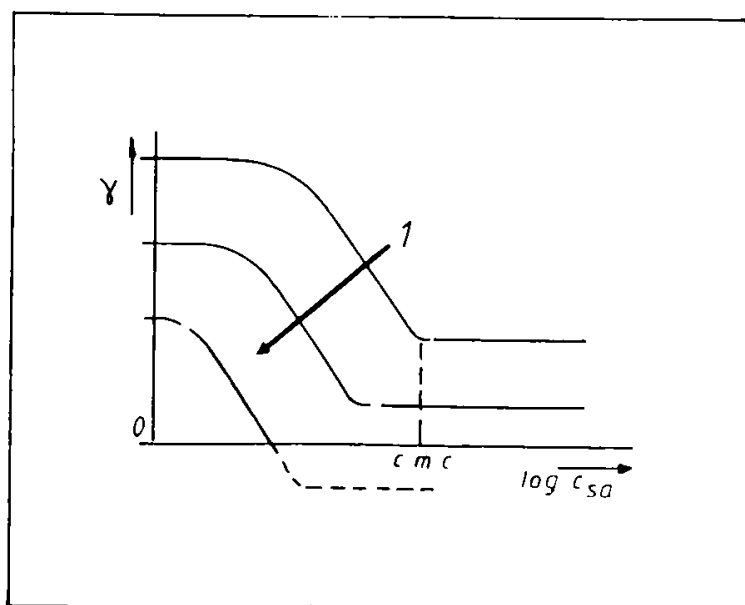


Fig.2.6. Tensiunea superficială în funcție de logaritmul concentrației de surfactant (partea punctată, corespunzînd valorilor  $< 0$  nu se poate realiza experimental).



Motivul pentru combinarea unui surfactant cu un cosurfactant la formarea microemulsiilor este acțiunea lor sinergetică. Surfactanții determină scăderea tensiunii superficiale, dar în multe cazuri concentrația critică micelară (CMC) sau limita solubilității este atinsă înainte de scăderea la zero a tensiunii superficiale. Adăugarea unui al doilea emulgator de cu totul altă natură, scade mult tensiunea superficială, chiar pînă la valori negative (fig.2.6.)

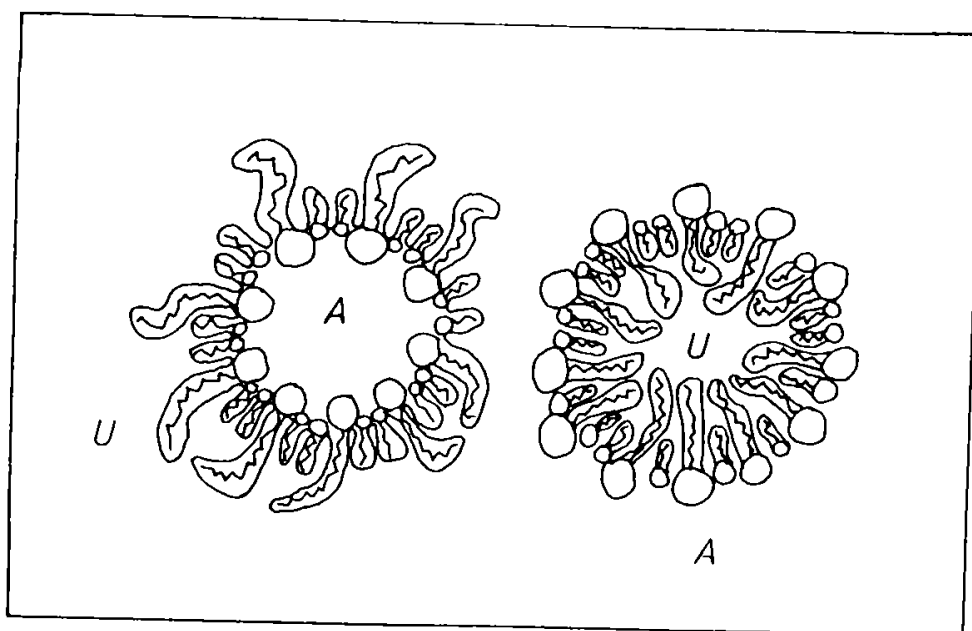


Figura 2.7. Schema unei picături de apă (respectiv ulei) în ulei (respectiv apă) în prezența unui surfactant cu catenă lungă și a unui cosurfactant cu catenă scurtă.

Repartizarea substanțelor tensioactive la interfața micelilor se prezintă în figura 2.7.

Microemulsiile se aplică în procese de separare a metalelor și membrane lichide suportate.

Membrane lichide

3.1. Introducere

3.1.1. Definiție, clasificarea membranelor

In general, membranele se pot asimila cu interfetele de separare între două lichide sau gaze, avînd diferite grade de eficacitate.

Dacă o membrană prezintă proprietatea de transfer selectiv, aceasta se numește membrană selectivă sau semipermeabilă.

Dacă o membrană care are în structura ei grupări ionice, este denumită membrană ion-selectivă.

In literatura nu există o clasificare univocă, consacrată membranelor sintetice. In continuare se propune o clasificare bazată pe criteriile de ordin structural și funcțional, precum și pe principalele caracteristici ale membranelor [50+57] (fig.3.1).

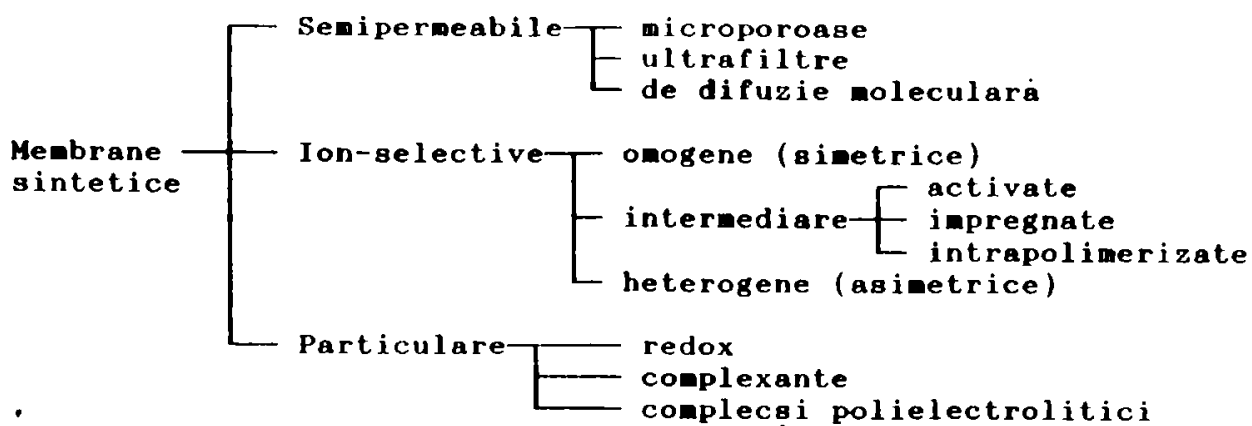


Fig.3.1. Clasificarea membranelor sintetice

O altă clasificare generală pentru membrane se prezintă în figura 3.2.

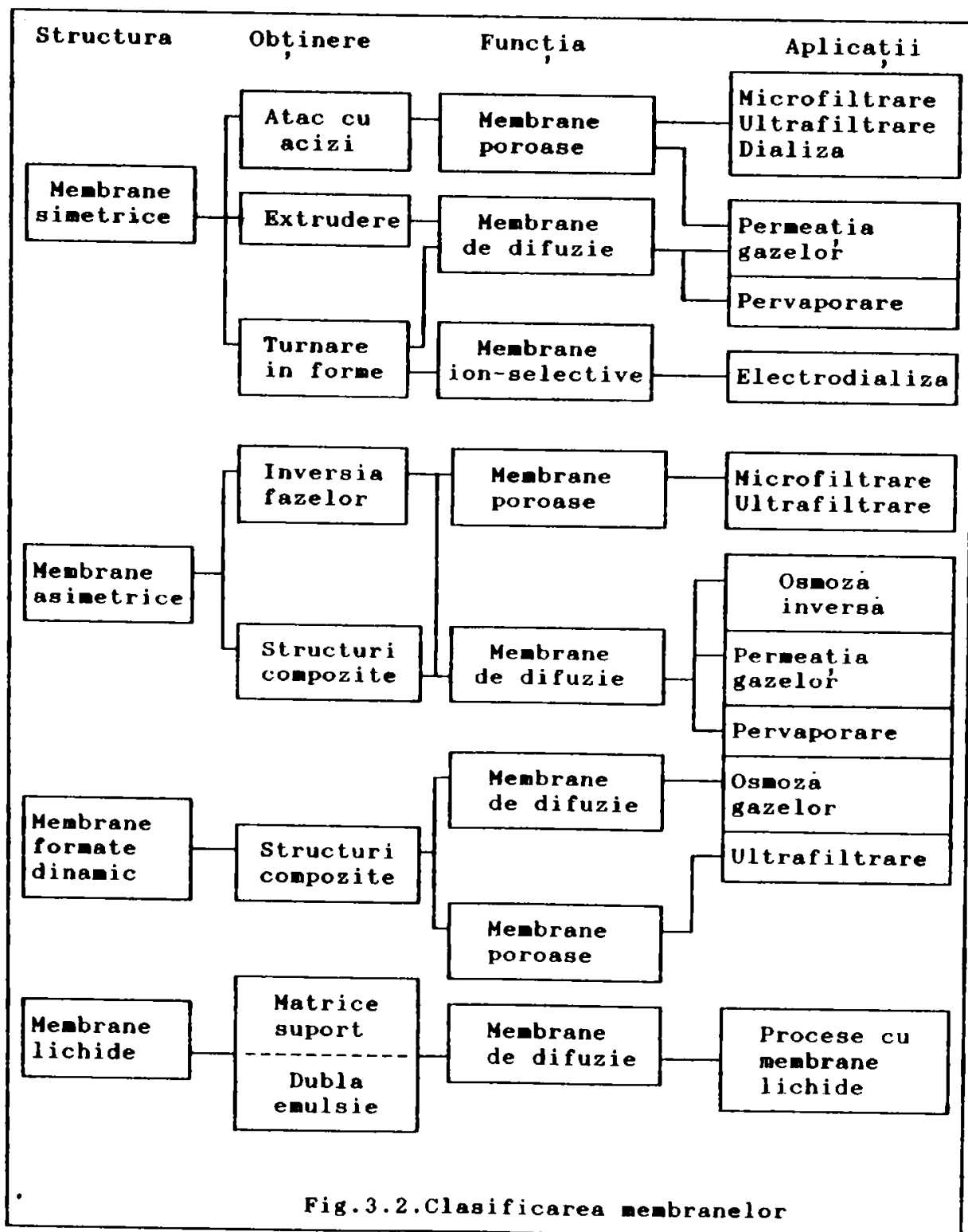


Fig.3.2. Clasificarea membranelor

Amestecurile de lichide , gaze și solide se pot separa prin trecerea pe membrane semipermeabile folosind unul dintre

următoarele procedee : ultrafiltrare, osmoza inversă, electrodi-  
aliza, dializa, microfiltrare etc. [51,53,58+64]

Comparativ cu alte metode fizice ,separările pe membrane  
oferă următoarele avantaje:

- se realizează la temperaturi joase [45,46],avantaj deosebit  
în cazul separării substanțelor termolabile;
- energiile sînt mai mici comparativ cu cele folosite la  
distilare, evaporare, uscare,etc.;
- au loc fără schimbare de fază;
- manipularea redusă și numărul mic de piese mobile are ca  
efect întreținerea și repararea mai ușoară a instalațiilor
- procesul este continuu

Separările fizice cu membrane reprezintă transpunerea  
separărilor mecanice( filtrare,centrifugare etc.) în domeniul  
particulelor coloidale,al moleculelor, și al ionilor [65+69].

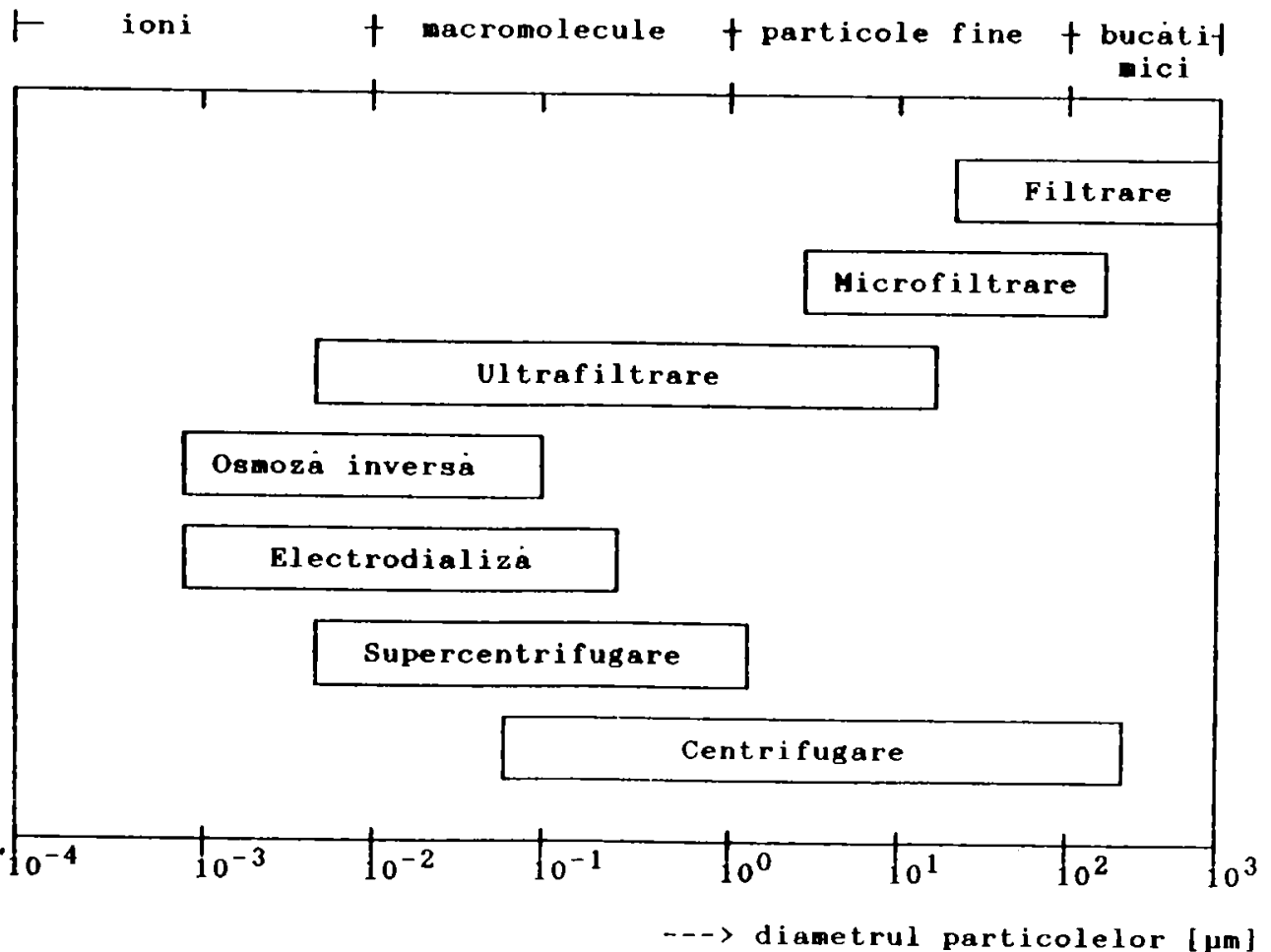


Fig.3.3 Domenii de aplicare a metodelor de separare  
mecanică și fizică  
Trecerea de la separările exclusiv mecanice se realizează în

domeniul dimensiunii de  $0,1 \mu$  a particulelor, dar există un domeniu larg de suprapunere. In figura 3.3 se prezintă domeniile de separare fizice și mecanice mai importante [70+72].

In tabelul 3.1 sînt prezentate cele mai importante procese

Tabelul 3.1. Procese cu membrane

Proces	Potențialul de separare pentru	Forța motoare realizată de *	Permeatul preferat
Osmoză inversă	Soluții apoase de masă moleculară mică, soluții organice apoase	diferența de presiune (<100 bar)	solventul
Ultra-filtrare	Soluții de macromole-cule, emulsii	diferența de presiune (<10 bar)	solventul
Micro-filtrare	Suspensii, emulsii	diferența de presiune (<5 bar)	faza con-tinua
Permeația gazelor	Amestecuri de gaze Amestecuri abur-gaz	diferența de presiune (<80 bar)	component de separat
Pervapora-re	Amestecuri organice; Amestecuri substanțe organice-apă	raportul între pre-siunea parțială și cea de saturație	component de separat
Membrane lichide	Soluții apoase de subst. cu masă molecu-lară joasă și soluții apoase de subst.org.	gradientul de concentrație	solutul (ioni)
Osmoza	Soluții apoase	gradientul de concentrație	solventul
Dializa	Soluții apoase	gradientul de concentrație	solutul (ioni)
Electro-dializa	Soluții apoase	cîmpul electric	solutul (ioni)

\* In general forța motoare este dată de diferența de potențial (electro)chimic între fețele membranei

cu membrane, domeniile de aplicare și diferitele modalități de obținere a permeabilității componentului preferențial. În principiu transportul de masă este întotdeauna o consecință a diferenței de potențial electrochimic de fiecare parte a membranei. [73÷77]

### 3.2. Generalități despre membrane lichide

Purificarea apelor reziduale se realizează deseori folosind membrane lichide ce permit separarea unor compuși organici, anorganici, metale grele etc., din soluții diluate, obținându-se astfel soluții concentrate din care acești componenți pot fi recuperați. Procesul de separare prin membrane lichide s-a dezvoltat pornind de la extracția cu solvenți. Extracția și reextracția au fost combinate într-un singur procedeu [78] (fig.3.4.).

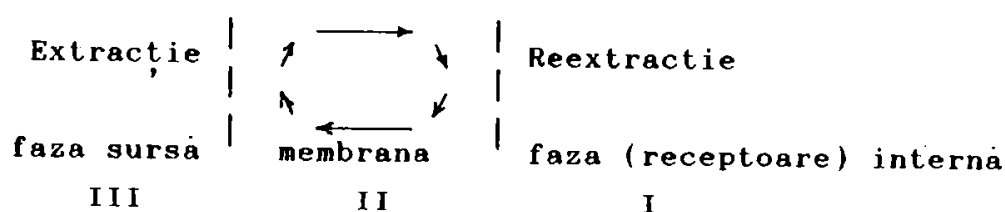


Fig.3.4. Schema unui procedeu de extracție cu membrane lichide

Din 1968 când N.N.Li a descris și a perfectat transportul cantitativ prin membrane lichide, ("Liquid Membrane Permeation") s-a ajuns la un stadiu în care atât instalațiile de laborator cât și stațiile pilot oferă rezultate promițătoare.

Proprietățile fundamentale care se cer unei membrane lichide într-un proces de separare sînt o foarte bună permeabilitate, selectivitate și stabilitate.

Membranele lichide (ML) se consideră a fi membrane de solubilitate fără pori, compacte. Se numește permeație fenomenul de transport al unei specii chimice dintr-o parte a membranei în cealaltă.

Forța motoare a procesului este gradientul potențialului chimic. Viteza de permeație și selectivitatea depind de solubilitatea și coeficientul de difuzie al substanței permeate.

Se cunosc mai multe tipuri de membrane lichide [79,80,81,82].

1. membrane lichide bloc: sistem simplu, ieftin, ușor de realizat, dar cu suprafață de transfer mică: max.  $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (fig.3.5.a.)

2. filme de lichid dispuse între două plăci polimere paralele: suprafață de transfer mică, ineficientă (fig.3.5.b).

3. membrane lichide suportate : suprafață de transfer de 100-200  $\text{m}^2/\text{m}^3$  (fig.3.5.c)

4. membrane lichide tip emulsie multiplă: sistem dinamic cu suprafață de transfer mare: aprox.  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , viteze de transport mari, randamente apropiate de 90-100% (fig.3.5.d).

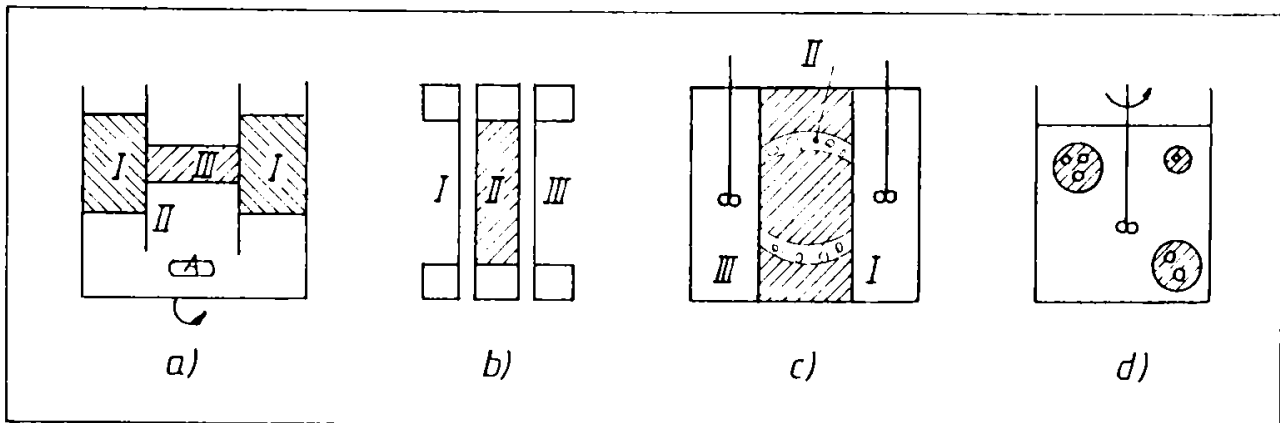


Fig.3.5. Tipuri de membrane lichide

### 3.2.1. Membrane lichide bloc

Deși sînt sisteme simple, în practică nu sînt prea răspîndite, deoarece oferă o suprafață de transfer foarte mică.

Se folosesc mai ales în studiul permeației, de exemplu: determinarea coeficienților de difuziune, a constantelor de preluare și eliberare a ionilor metalici în procesele de recuperare ale metalelor, a vitezelor de transport, etc.

### 3.2.2. Filme de lichid între plăci poroase

Dispozitivele obținute prin dispunerea unor filme de lichid între plăci poroase nu sînt eficiente. Deoarece pereții poroși sînt permeabili atît pentru speciile chimice de interes cît și pentru moleculele de apă, presiunea osmotică care apare în filmul de lichid anulează transportul prin membrană.



### 3.2.3. Membrane lichide suportate

Membranele lichide suportate sînt filme subțiri de lichid, depuse pe suprafețe poroase metalice, ceramice sau polimere, printr-o tehnică adecvată : spray-ere, îmbibare, injectare, etc. Acestea conțin de obicei o substanță care interacționează cu compusul chimic ce permează și îi facilitează transportul (în continuare se va utiliza denumirea de *carrier*). Sistemul se comportă ca două membrane înseriate. Spre deosebire de membranele semipermeabile (solide cu pori) , în care permeația are la bază o difuziune simplă sau Knudsen, membranele lichide dispun în plus de o selectivitate mai mare la transport prin legarea reversibilă și specifică a speciei urmărite cu *carrier*-ul.

Ca domenii de utilizare se pot menționa:

- separarea gazelor [83,84]
- separarea hidrocarburilor [85,86,87]
- recuperarea unor ioni metalici [88,89,90,91,92,93,94]
- tehnici medicale [95]

### 3.2.4. Membrane lichide tip emulsie

Membranele lichide tip emulsie sînt cele mai răspîndite și oferă suprafața cea mai mare de transfer. Ele reprezintă acea componentă a unei emulsii multiple care separă o fază sursă, externă continuă, în exces (fig.3.6.B), de o fază receptoare (internă), dispersă, încapsulată (fig.3.6.A), acționînd ca o semi-barieră pentru diverse specii aflate în cele două faze [96,97,98, 99,100,101].

O emulsie multiplă reprezintă un sistem în care faza dispersă conține la rîndul ei, picături de aceeași natură cu faza dispergentă. Ele pot fi de natură apă/ulei/apă sau ulei/apă/ulei [43]. La început se obține o emulsie de tip apă/ulei sau ulei/apă

Stabilitatea emulsiei depinde de următorii factori:

- natura și cantitatea emulgatorului
- timpul, tipul și viteza de agitare

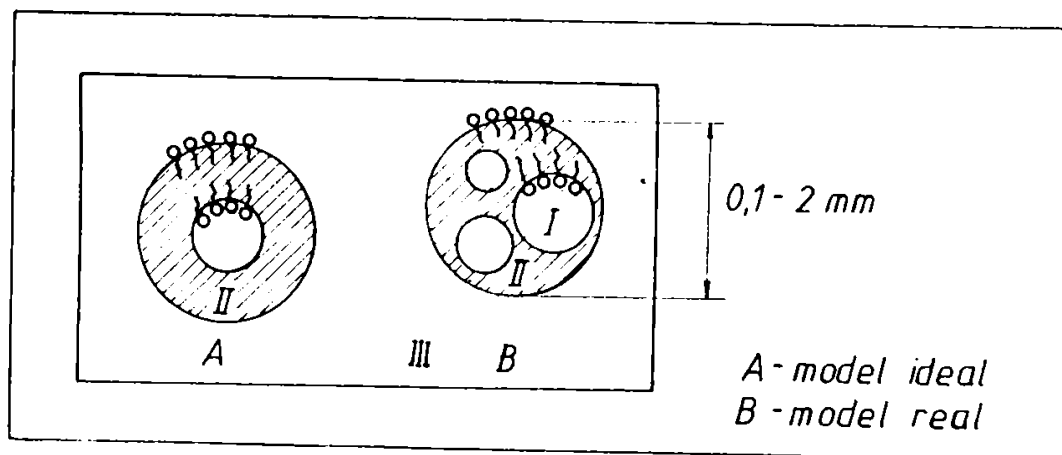


Fig.3.6. Modelul unei membrane lichide tip emulsie

Procesul de separare cu membrane lichide comportă patru etape:

- 1.- prepararea emulsiei I/II (figura 3.7) [79]
- 2.- transportul de masă(permeația) al speciilor de interes și separarea emulsiei epuizate
- 3.- spargerea emulsiei, recuperarea și recircularea fazei organice
- 4.- prelucrarea fazei interne, captatoare.

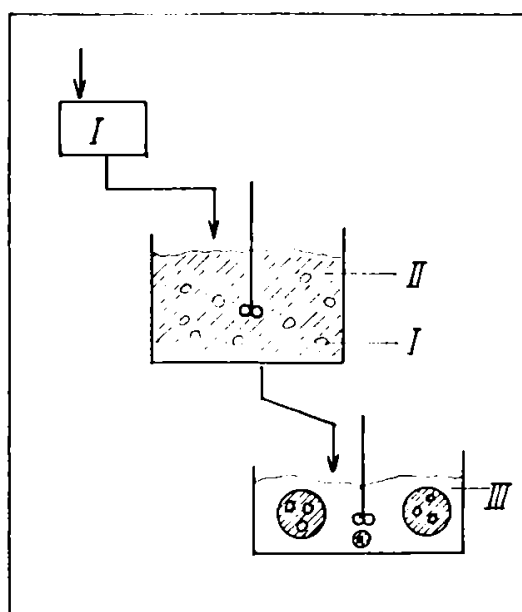


Fig.3.7. Schema de preparare a unei emulsii

1. Prepararea emulsiei I/II [96] necesită condiții severe de realizare :

- agitare eficace, cu turații mari 900-4000 rot/min
- raportul concentrației fazelor între 0,3:1 și 1:1
- concentrația emulgătorului 2-20 %
- timp de agitare 10-20 min.

2. Transportul de masă sau permeația se realizează la amestecarea blîndă a emulsiei obținute cu faza sursă (III), cînd are loc difuzia speciei solubile prin membrană, urmată de o reacție chimică reversibilă (fig.3.8). Condițiile de lucru sînt următoarele:

- agitare 200-700 rot/min
- raport emulsie (I/II)/III : 1/5 pînă la 1/20 (vol.)
- timp agitare : 1-30 min

Această reacție chimică împiedică transferul invers al speciei de transportat prin blocarea ei în interiorul capsulelor (globulelelor) sub forma unui compus a cărui solubilitate în membrană este minimă. Astfel se explică randamentele mari 70-99% la separările ce folosesc această tehnică [96,102-108].

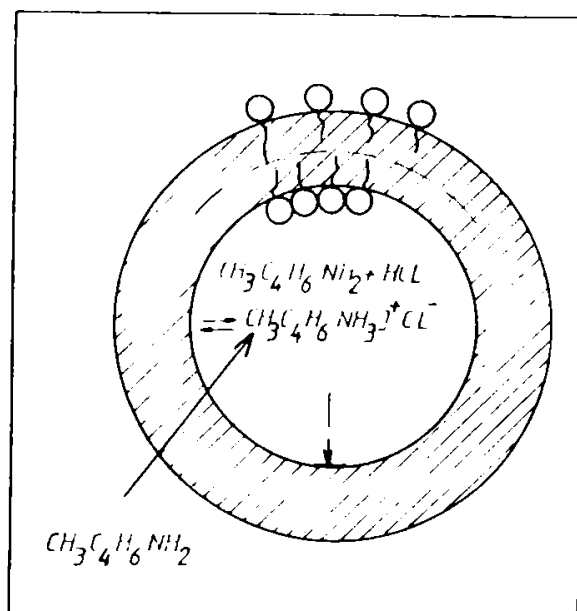


Fig.3.8. Blocarea poluanților în interiorul capsulelor

**Tabelul 3.2.Exemple de încapsulare**

Compus	Faza internă	Conc.iniț.	Conc.fin.
fenol	sol.2-10% NaOH	15000 ppm	40 ppm
paratoluidină	sol. 0.1-0.2n HCl	0,025 M	0,0001 M
acid acetic	sol. 1- 10% NaOH	0,1 M	0,005 M
amoniac	sol.2-5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000 ppm	5 ppm
Cr <sup>3+</sup>	sol.NaOH	400 ppm	~1 ppm
Cd <sup>2+</sup>	sol.EDTA	80 ppm	~1 ppm
Zn <sup>2+</sup>	sol.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4500 ppm	4 ppm

3. După separarea emulsiei epuizate se procedează la "spar-gerea" sau destabilizarea ei. Metodele clasice fizico-chimice folosite pentru distrugerea emulsiei, cum ar fi: fierberea, congelarea, adaosul de coagulanți, modificarea pH-ului, fie nu sînt totdeauna eficiente, fie pot impurifica sau deteriora compusul dorit și captat în faza internă.

De aceea sînt preferate metodele mecanice ca: ultrasonarea, agitarea puternică combinată cu inversia de fază [48,49] sau metoda electrică, în care coalescența și implicit separarea are loc ca urmare a acțiunii unui cîmp electric cu caracteristici prestabilite [47,109,110,111]. Ultimele metode sînt mai rapide și mai "curate".

După separarea fazei organice de faza internă și completarea pierderilor, aceasta se recirculă în proces.

4. Prelucrarea fazei interne depinde în primul rînd de spe-cia chimică captată: o soluție ce conține sarea unui ion metalic va fi concentrată sau supusă electrolizei, o substanță organică nocivă și nedegradabilă va fi supusă arderii, etc.

### 3.3. Difuziunea în membrană

Permeația printr-o membrană lichidă este guvernată de legi-le lui Fick [54] distingîndu-se următoarele cinci etape [46] ale procesului:



$$\dot{N} = \frac{D_i S}{\Delta x} (C_{i,III} - C_{i,I}) \quad (3.1)$$

în care:

- $D_i$  - coeficient de difuziune al permeatului
- $\Delta x$  - grosimea membranei
- $\dot{N}$  - viteza de permeație
- $S$  - suprafața
- $C_i = C_{i,III}$  pentru  $x = 0$
- $C_i = C_{i,I}$  pentru  $x = \Delta x$

Relațiile de mai sus corespund permeației simple (în absența carrier-ului. În cazul unui amestec de două componente, A și B, după separarea vitezei de permeație a fiecărui component se calculează cu ecuațiile:

$$\dot{N}_A = \frac{D_A S}{\Delta x} (C_{A,III} - C_{A,I}) \quad (3.2)$$

$$\dot{N}_B = \frac{D_B S}{\Delta x} (C_{B,III} - C_{B,I}) \quad (3.3)$$

iar viteza relativă de permeație  $t$ , [14] este:

$$t = \frac{\dot{N}_A}{\dot{N}_B} = \frac{D_A (C_{A,III} - C_{A,I})}{D_B (C_{B,III} - C_{B,I})} \quad (3.4)$$

### 3.4. Mecanisme de transport

Comparativ cu permeația simplă, selectivitatea și viteza de transport pot fi mărite într-o membrană lichidă prin adăugarea unui carrier [101].

În cazul membranelor lichide, mecanismele de transport se clasifică conform fig.3.11. [79].

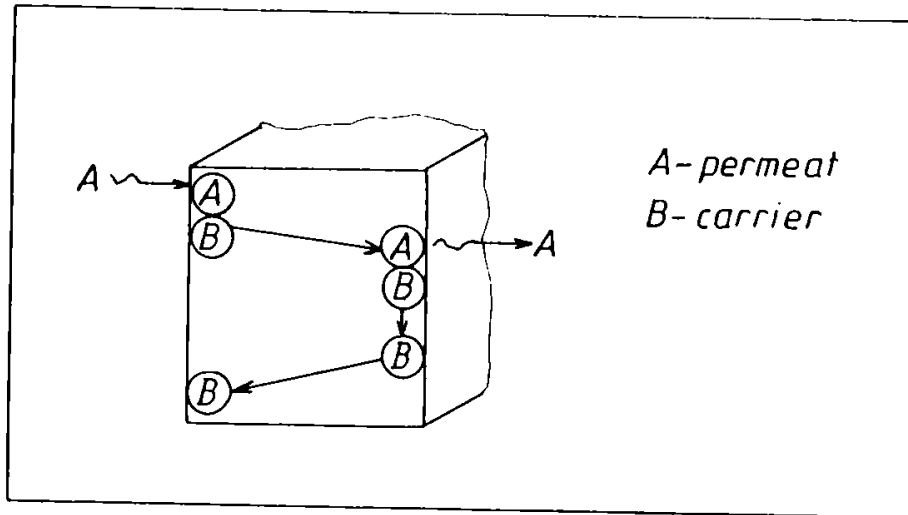


Fig.3.10.Schema mecanismului de transport în prezența unui carrier

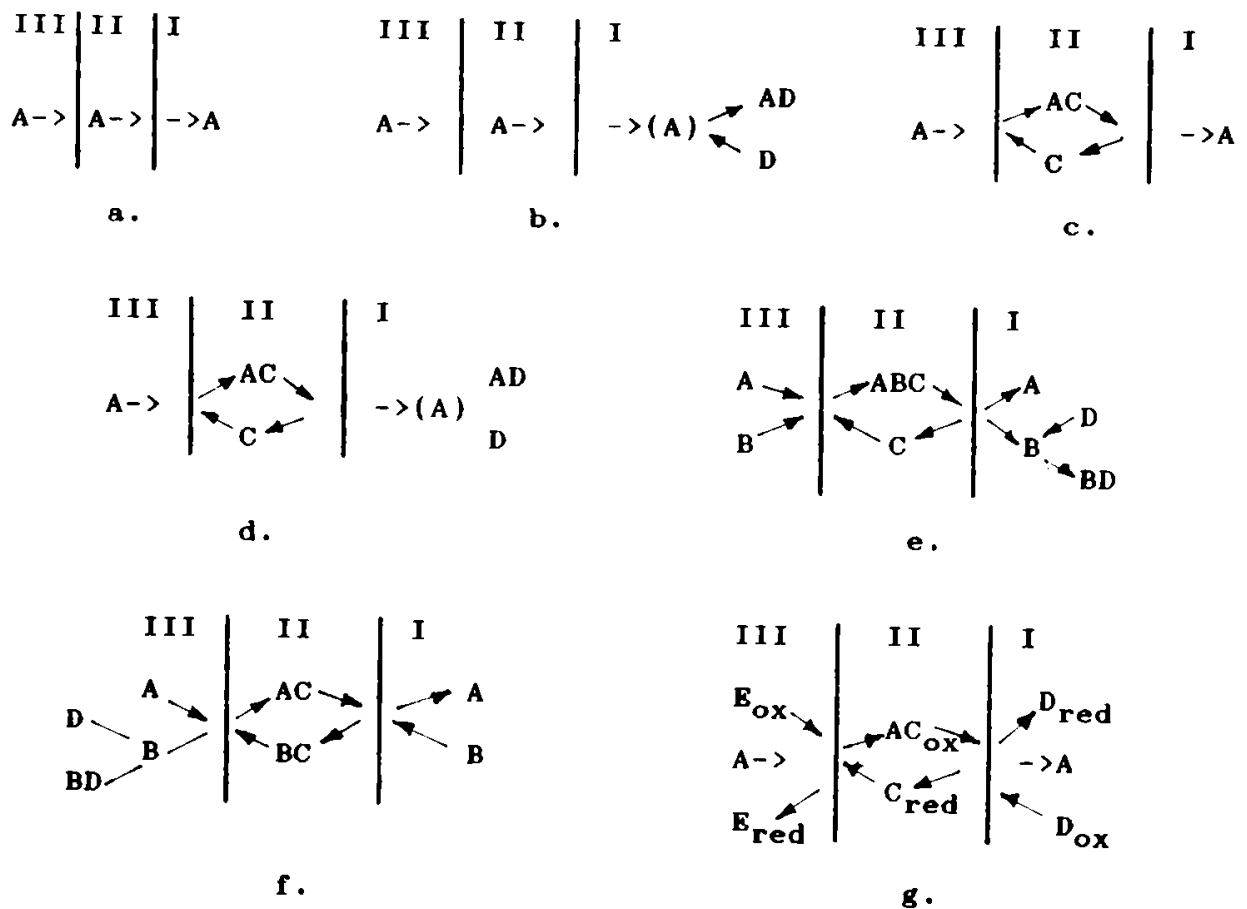


Figura 3.11.Mecanismele de transport în membrane lichide

a.permeația simplă: materialul A există în concentrații diferite de ambele părți ale membranei și este solubil în ea; permeația simplă este folosită numai pentru a clarifica problemele de difuziune prin membrană.

b.permeația simplă cu reacție chimică: componentul ce se dorește a fi transportat se transformă, după ce a străbătut membrana, aproape cantitativ într-o formă insolubilă în membrană

c.transport simplu cu carrier: carrier-ul este solubil numai în membrană și formează reversibil cu materialul ce trebuie separat un compus deasemenea solubil: acesta preia substanța A la o interfață a membranei, o transportă pînă la cealaltă interfață, o eliberează, difuzează înapoi și este capabil să repete acest lucru de cîte ori este necesar. Etapele acestui proces sînt:

- formarea complexului permeat- carrier, la interfața III/II
- transportul spre interfața II/I ca rezultat al diferenței de concentrație
- disocierea complexului
- difuziunea înapoi a carrier-ului liber

Transportul speciei A se realizează pînă la egalarea concentrațiilor de o parte și de alta a membranei.

d.transportul simplu cu carrier, urmat de reacție chimică: concentrația lui A poate fi redusă la zero în faza III, dacă compusul AD nu e solubil în membrană.

e.cotransport: A și B sînt transportați în aceeași direcție, după care C difuzează înapoi, liber. Dacă B este prezent în exces în faza III, A poate fi transportat din faza III în faza I, chiar dacă concentrația sa în I este mai mare decît în III. Acest proces de transfer de masă împotriva gradientului de concentrație se numește "pompare".

f.transport de masă secundar activ și cotransport: A și B sînt transportați în direcții opuse astfel :

1.A difuzează în membrană și reacționează cu BC; rezultatul este eliberarea lui B și formarea complexului AC.

2.AC difuzează spre marginea membranei.

3.AC reacționează cu B și formează BC, iar rezultatul este eliberarea lui A din faza I.

4.BC difuzează spre faza III și ciclul reîncepe.

Un exces al lui B conduce la separarea completă a lui A în faza I.

g.transport activ primar: în acest caz două procese chimice redox iau locul componentului B din cazul transportului cuplat, și aceasta furnizează energia de pompare a procesului.



### 3.5. Utilizări

Domeniile în care membranele lichide tip emulsie și-au găsit aplicații sînt numeroase. Se amintesc:

- epurarea apelor reziduale
- separarea hidrocarburilor
- reacții chimice folosind membrane lichide
- separări de gaze
- recuperarea metalelor

#### a. Epurarea apelor reziduale [96, 111]

Protecția mediului înconjurător a impus stațiilor specializate în epurarea apelor reziduale decontaminarea avansată a acestora. Acest lucru a determinat dezvoltarea puternică a proceselor și procedeelelor cu membrane lichide care permit îndepărtarea aminelor, amoniacului, fenolului, acizilor slabi ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ), precum și a ionilor metalelor grele (toxice) din apele reziduale.

Pentru exemplificare se descrie procesul de eliminare a fenolului care decurge printr-o membrană Neutral 100 cu un randament de 99,7%.

Apele concentrate în fenol (15000 ppm/l) se tratează într-o instalație simplă (fig. 3.12 și 3.13) [96]:

Dacă se utilizează trei etape de contactare concentrația finală a fenolului în apă scade la mai puțin de 1 ppm [96, 97].

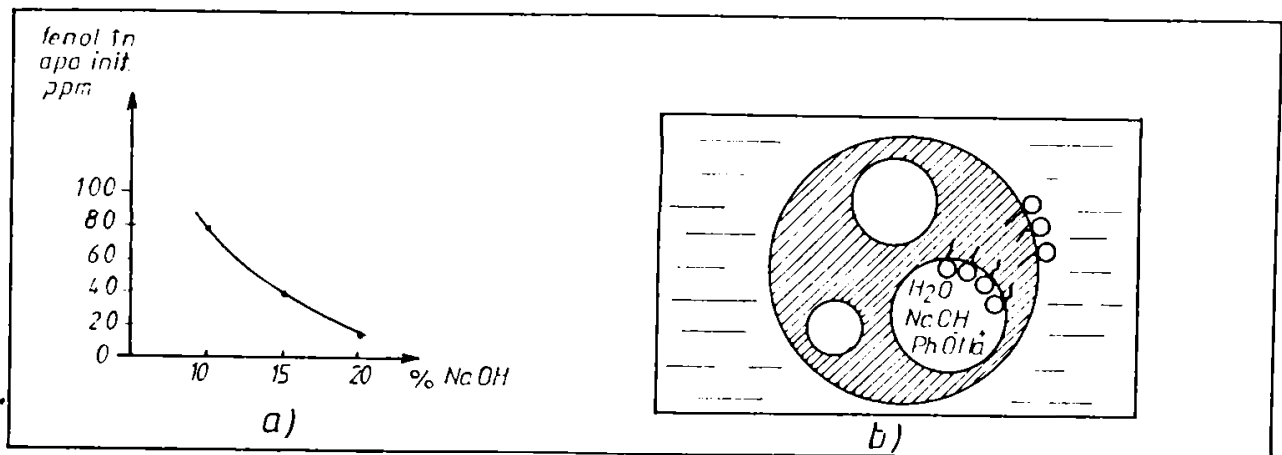


Fig. 3.12. a. Variația concentrației fenolului funcție de concentrația fazei interne (NaOH)  
b. Schema de blocare a fenolului

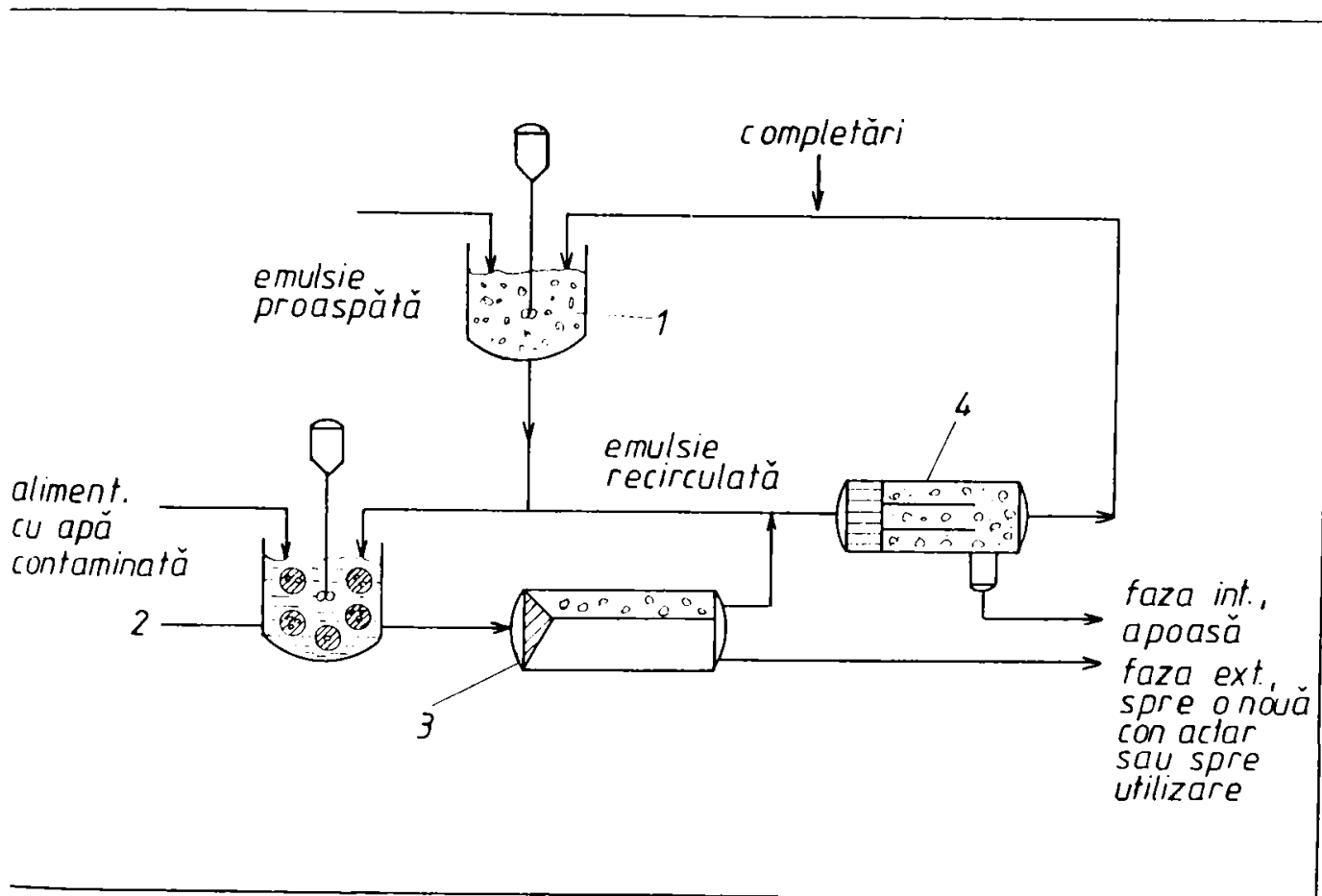


Fig.3.13. Instalație de tratare a apelor fenolice

#### b. Separarea hidrocarburilor

Prin tehnica membranelor lichide, un amestec de hidrocarburi, de exemplu: amestecul heptan și toluen [16] poate fi separat folosind o membrană o lichidă alcătuită din apă și glicerina, care conține ca emulgator saponina. Procesul de separare se bazează pe permeația, cu viteze diferite, a componentilor prin membrană. Gradul de separare poate fi mărit prin alegerea corespunzătoare a fazei receptoare - un solvent cât mai bun pentru

specia care prezintă importanță. Odată cu hidrocarbura cea mai solubilă (toluenul) penetrează într-un grad mai redus și componentul nedorit. Deoarece acesta nu poate fi îndepărtat prin metode simple (fierbere, congelare, etc.), procesul de permeație se repetă pînă la obținerea gradului de separare dorit; procedeul este denumit în cascada. Permeatul și rafinatul circulă în contracurent (fig.3.14):

Numărul etapelor depinde de permeabilitatea relativă a constituenților ce trebuie separați.

Amestecul de hidrocarburi și faza apă-glicerină-saponină se emulsionează. Emulsia este dispersată în faza solvent în care constituenții din amestecul inițial permează. Această dispersare se efectuează în contracurent pentru optimizarea folosirii solventului, într-o unitate numită permeator (fig.3.15). În fiecare etapă permeatorul este urmat de două coloane de distilare: una separă solventul însoțitor de faza emulsie, iar cea de-a doua

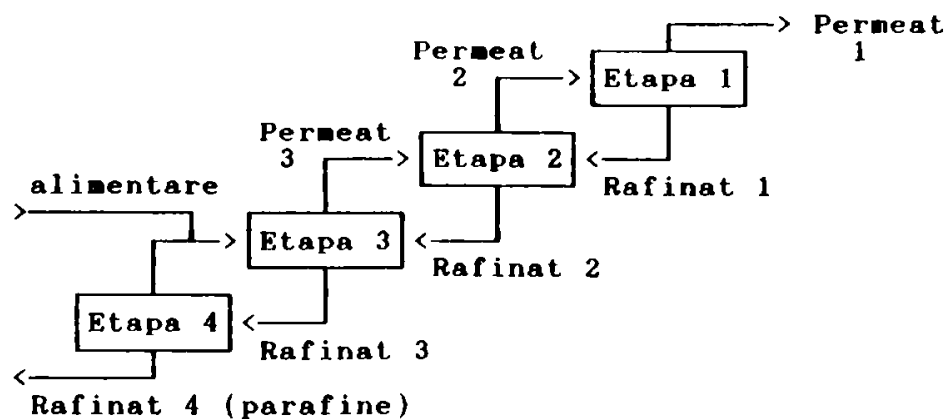


Fig.3.14. Procedeul de separare a parafinelor în cascada cu circulație în contracurent (4 etape de permeație)

separă rafinatul din faza emulsie ( spargerea efectivă a emulsiei prin vaporizarea hidrocarburi interne și îndepărtarea ei) [112-114].

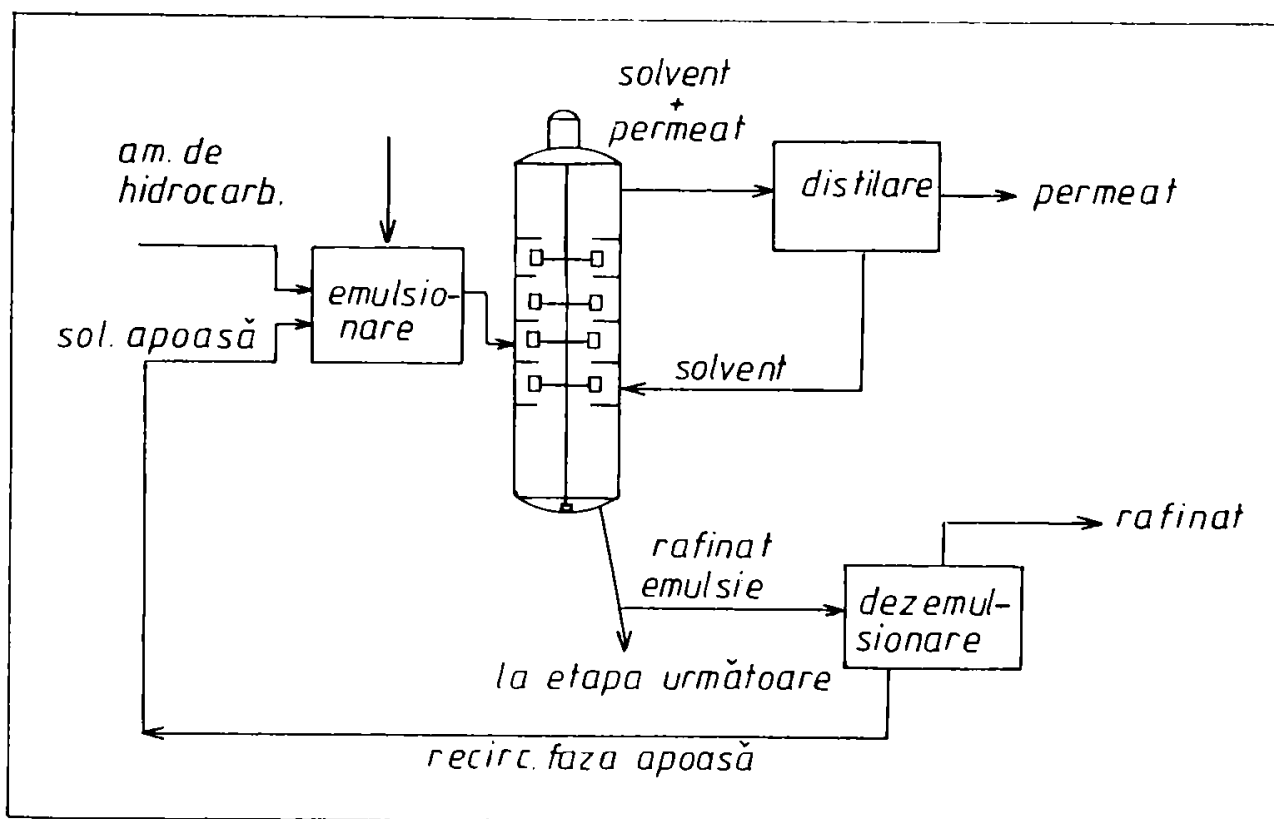
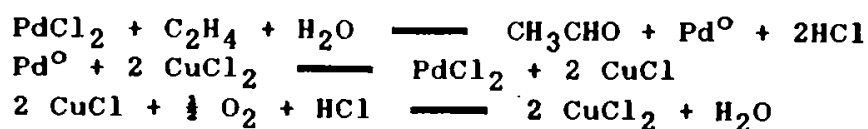


Fig.4.13. Instalație de separare a hidrocarburilor

c. Reacții chimice folosind membrane lichide [115]

Folosirea membranelor lichide în reacții chimice aduce un plus de avantaje. Spre exemplu, pentru oxidarea catalitică a etenei cu oxigen la acetaldehidă se pot folosi membrane lichide ca și catalizator: o soluție apoasă de  $\text{PdCl}_2 / \text{CuCl}_2$ , care conține 0,2-0,4% saponină drept emulgator și glicerina pentru creșterea viscozității (ceea ce determină creșterea stabilității), separă faza discontinuă, încapsulată, alcătuită din reactanți ( $\text{C}_2\text{H}_4$  și  $\text{O}_2$ ), de faza externă (solvent), constituită din 3-heptanonă [101].

Procedeul Wacker :



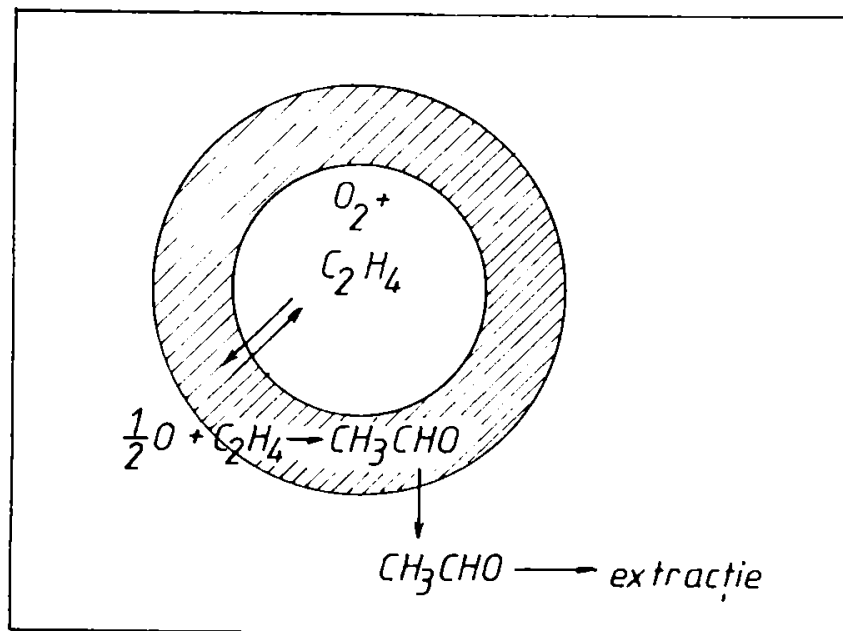
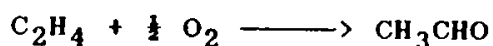


Fig.3.16.Schema de desfășurare a reacției în membrana lichidă

Procedeul global este : (fig. 3.16.)



Comparativ cu procesele catalitice eterogene, procedeele cu membrane lichide au următoarele avantaje:

-reacțiile chimice și extracțiile au loc într-o singură treaptă

-membrana catalitică subțire, opune o rezistență mică la difuziune, unidirecțională la transferul de masă, ceea ce conduce la randamente foarte mari

-în cazul proceselor cu reacții consecutive se așteaptă o selectivitate mărită deoarece pe măsura formării unui anumit produs, acesta părăsește zona de reacție, difuzînd în solvent.

#### d.Separarea gazelor [101]

Membranele lichide pot oferi soluții și pentru separarea simplă a gazelor. Folosind o instalație adecvată, un amestec de  $CH_4/C_2H_4$  (1:1 vol.) poate fi separat în proporție de 84%. Membrana lichidă este o soluție apoasă ce conține 0,2% dodecilsulfat de sodiu și 60% glicerină. Amestecul introdus prin distribuitorul de gaz, formează un strat spumant după ce străbate stratul apos, iar această spumă este transportată de un gaz purtător, de exemplu

azot.

Etilenă mai ușor permeabilă se regăsește în proporție de peste 80% în gazul purtător și părăsește aparatul spre ieșire. După distrugerea spumei în vasul spargător de spumă, retenantul ( $\text{CH}_4$ ) părăsește instalația, iar faza membrană se recirculă.

### 3.6. Extracția ionilor metalici cu membrane lichide

Metodele convenționale de recuperare a metalelor sînt, printre altele, următoarele [107, 116, 117, 118, 121]:

- extracția cu solvent
- precipitarea
- electrodializa
- schimbul ionic
- electroliza

Aceste procedee sînt destul de scumpe și comportă mai multe etape. Extracția cu solvent se realizează numai la anumite valori ale pH-ului. Separarea materialului extras se face într-o a doua etapă. Extracția este lentă datorită suprafeței de transfer relativ mici. De asemenea o cantitate mare de metal rămîne blocat în solvent ca  $\text{R}_2\text{M}$  (R-rest organic, M-metal). Procesul poate deveni ineficient în cazul prezenței anumiți compuși organici care sînt de asemenea extrași [117].

Precipitarea conduce în general la obținerea hidroxidului metalului care nu are decît puține utilizări [78,88] ceea ce impune procesarea lui ulterior filtrării în vederea transformării în alți compuși mai utili.

Electrodializa și schimbul ionic sînt tehnici de productivitate redusă în recuperarea metalelor.

Electroliza, procedeu larg răspîndit pentru recuperarea metalelor în stare pură, nu dă rezultate bune în cazul soluțiilor foarte diluate fiind necesară concentrarea acestora, ceea ce este inoperant în cazul epurării.

Un procedeu care permite separarea selectivă și avansată și, simultan, concentrarea metalelor este separarea cu membrane lichide (emulsie și suportate). Acest procedeu oferă și posibilitatea obținerii directe a acestora sub forma unor compoziții chimice prestabilite (azotați, cloruri, sulfatați, etc.). Procesul de extracție a metalelor are la bază difuzia acestora prin membrană careia i se asociază o reacție chimică reversibilă astfel încît curgerea are loc selectiv, într-un singur sens [106,122].

Suprafata mare de transfer a membranelor lichide (mai mare de  $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) asigură un transfer rapid [78,82,88,93,94,107,116-119].

Separarea cu membrane lichide, presupune următoarele patru etape, schema de principiu a unei instalații fiind prezentată în fig.3.17:

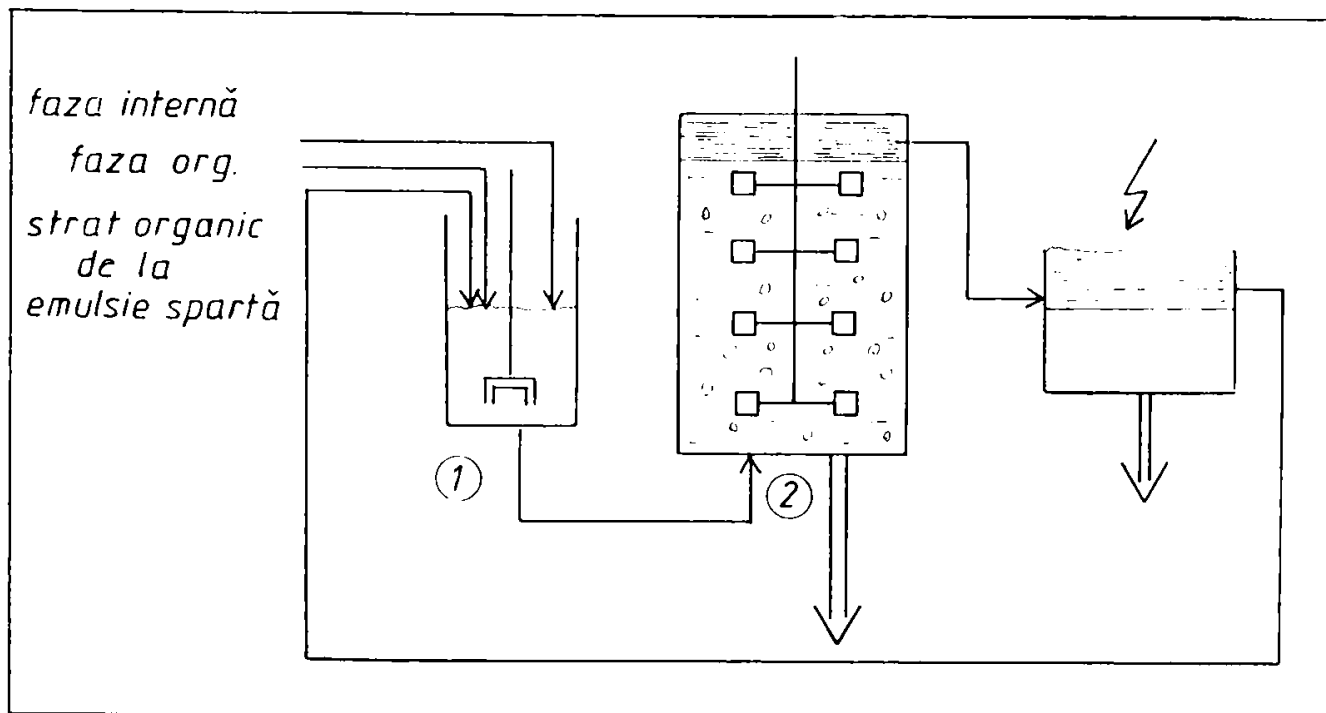


Fig.3.17.Schema unei instalații de recuperare a metalelor

1. obținerea emulsiei
2. tratarea soluțiilor
3. spargerea emulsiei

- prepararea emulsiei apă /ulei
- tratarea soluției care conține metalul
- separarea fazelor și spargerea emulsiei epuizate
- recuperarea metalului

Separarea metalelor prin membrane lichide este realizată prin transport facilitat de un carrier [123-126]. A fost studiat în special transportul și transferul metalelor grele: Hg, Cr, Cd, V, Cu [112,116,123,128-130] Zn [107,130]. Tehnica membranelor lichide și-a găsit o largă aplicație în domeniul industriei metalurgice precum și în industria metalelor alcaline și alcalinopământoase: [80,131].

Carrier-ii reacționează reversibil cu specia care permează formând un intermediar care difuzează în membrană. La interfața internă metalul este eliberat, iar carrier-ul liber se întoarce

la interfața externă, reluându-se ciclul. Intermediarul format de carrier cu cationul trebuie să fie suficient de stabil pentru a învinge tendința de hidratare a cationului la interfața cu faza sursă (apa supusă tratării), dar nu atât de stabil încât să nu elibereze ionul la interfața membrană- fază receptoare. De exemplu, în cazul formării unei combinații complexe, viteza de eliberare a ionului metalic descrește cu creșterea constantei de stabilitate a complexului și controlează viteza de transport în domeniul valorilor mari ale constantei de stabilitate [131].

După tipul intermediarilor formații, carrier-ii pot să posedă o grupă ionizabilă sau nu (carrier-i neutri).

Carrier-ii care posedă protoni ionizabili sînt capabili să preia doar ionul metalic, pe care îl transportă prin membrană. La eliberarea acestuia în faza receptoare preiau protoni pe care îi transportă în sens invers, eliberîndu-i în faza sursă. Fenomenul este numit "counter-transport".

Carrier-ii neutri complexează cationul prin intermediul electronilor neparticipanți. Complexului format i se asociază anionul din sarea inițială și întreg ansamblul străbate membrana (în aceeași direcție). Fenomenul poartă numele "co-transport".

După structura chimică carrier-ii pot fi compuși:

-aciclici : agenți tensioactivi anionici sau cationici (de ex.: acizi și săruri ale acizilor grași, amine alifatice, săruri cuaternare de amoniu)

-ciclici :

-oligomeri: ai 1-(N-fenilcarbamoilaziridină), ai glucozei (ciclodextrine) sau obținuți prin condensarea în mediu acid a furanului cu acetona [125-127];

-eteri coroană

-criptați

-peptide și proteine

Primii reacționează cu metalul care este transportat sub formă de sare spre faza internă, unde este eliberat și de unde se preiau protoni care sînt transportați în sens invers ("pompa de protoni"). Astfel acționează aminele terțiare, sărurile cuaternare de amoniu, etc.

Carrier-ii ciclici coordonează cationul datorită unor grupe polare donoare (conținînd O sau N) [125, 126, 132, 133]. Caracteristic liganzilor macrociclici este faptul că într-un anumit solvent formează cu cationii complecși cu stabilitate diferită ceea ce permite o selectivitate ridicată. Complecși cu liganzi macrociclici difuzează prin membrane împreună cu anionii asociați; influența puternică a anionilor asupra transportului cationilor se explică prin diferențele de energie liberă a acestora: anionii



cu energia liberă mai scăzută eliberează mai ușor ionul metalic [119,134-137].

Solvenții influențează procesul cu membrane lichide prin natura lor: un solvent alifatic dă rezultate mai bune decât unul aromatic (de ex. n-heptan față de toluen) deoarece modifică diferit comportarea membranei lichide (umflare, spargere, etc.) [80,119, 124,134,135].

### 3.6.1. Mecanismul de extracție

Așa cum s-a arătat mai sus, în funcție de natura carrier-ului, transportul complexului poate fi (proces cuplat) sau nu însoțit de transportul unui anion. Acesta poate avea loc în același sens cu specia extrasă ("co-transport") sau în sens contrar acestuia ("counter-transport") [106,122].

#### 3.6.1.1. "Co-transport"-ul

În acest caz carrier-ul leagă ionii metalici sub forma unui complex care este însoțit în timpul difuziunii de anionul din sarea inițială; altfel spus transportul cationului prin membrană are loc numai însoțit de mișcarea concurentă a sarcinilor negative în aceeași direcție.

În cazul unui cation monovalent care formează cu un ligand neutru un complex în raport 1:1, echilibru între faza apoasă conținând cationul  $M^+$  și anionul  $A^-$ , și faza organică ce conține ligandul L, poate fi scris sub forma [80]:



în care indicii a și o indică faza apoasă respectiv faza organică. În aceste condiții constanta de echilibru este dată de ecuația:

$$k_e = \frac{[(MLA)_o]}{[M_a^+][L_o][A_a^-]} \quad (3.6)$$

Hidrofobicitatea scăzută a ligandului și stabilitatea scăzu-

tă a complexului rezultat conduc la creșterea extractabilității ionilor metalici [131]. În figura 3.18 se schitează mecanismul de co-transport pentru un metal monovalent [80] ale cărui etape sînt următoarele:

1. Cation  $M^+$  formează cu carrier un complex la interfața I
2. Complexul difuzează prin membrană împreună cu anionul  $A^-$
3.  $M^+$  și  $A^-$  se eliberează în faza receptoare (interfața II)
4. carrier-ul difuzează înapoi prin membrană pentru a relua ciclul.

Extracția ionului  $Cr^{6+}$  cu amine terțiare drept carrier constituie un exemplu de mecanism de "co-transport".

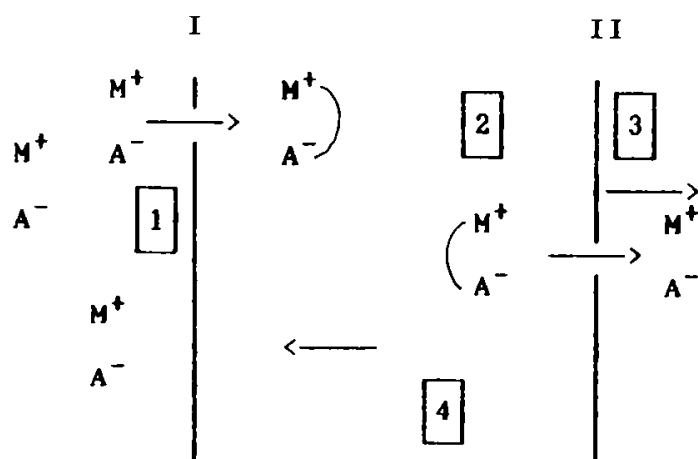


Fig.3.18.Schema mecanismului de "co-transport" pentru ioni monovalenți

### 3.6.1.2. Counter-transport

Caracteristic acestui mecanism (fig.3.11.f) este faptul că prin alegerea unei concentrații optime a componentei ajutoare (B), se asigură transferul integral a speciei dorite, deci o mare eficiență a procesului.

Procesul de transport se desfășoară atît timp cît există o diferență între concentrațiile componentei ajutoare în faza care o cedează și cea care o preia [106] și duce la concentrarea cationului în faza internă. Schema de principiu a acestui mecanism este prezentată în fig.3.19.

Un exemplu de utilizare a acestui mecanism este extracția Zn din apele reziduale rezultate în industria vîscozei [81]. Partic-

ularizarea schemei de transport din fig.3.19 pentru acest caz este prezentată în fig.3.20. în care s-au acceptat următoarele notații: I - faza receptoare; II - membrana; III - faza sursă

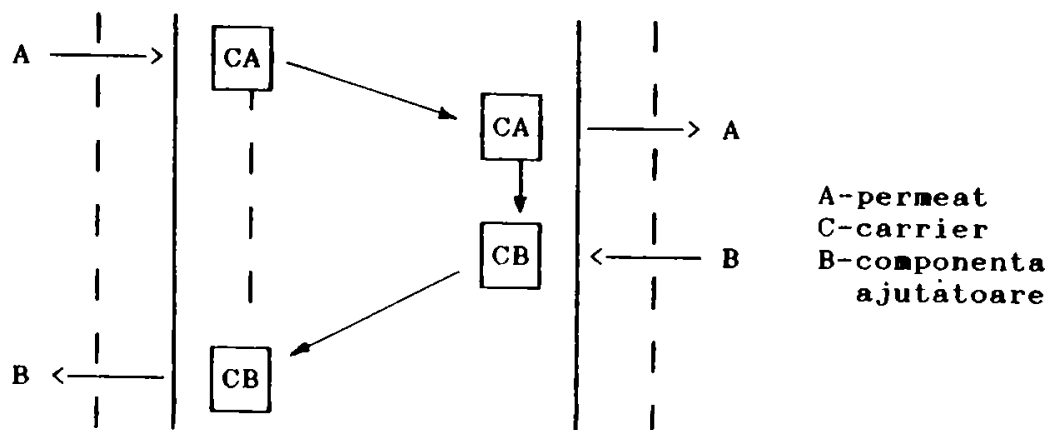


Fig.3.19.Schema generală a mecanismului "counter-transport"

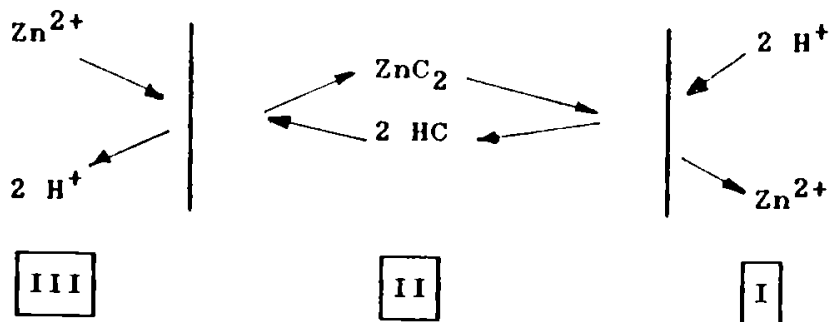


Fig.3.20.Exemplu de aplicare a mecanismului "counter-transport"  
Transportul  $Zn^{2+}$  este cuplat cu transportul protonilor în sens invers. Forța motrice a procesului o reprezintă diferența concentrațiilor de protoni  $[H^+]$  din fazele I și II. Transportul zincului va continua, chiar dacă concentrația sa în faza I este mai mare decât în faza III, pînă la egalizarea pH-ului în cele două faze.

### 3.6.2. Modelul de permeație a ionilor metalici

Permeația ionilor metalici în picătura de emulsie presupune următoarele etape [122,130], care sînt prezentate schematic în fig. 3.21 :

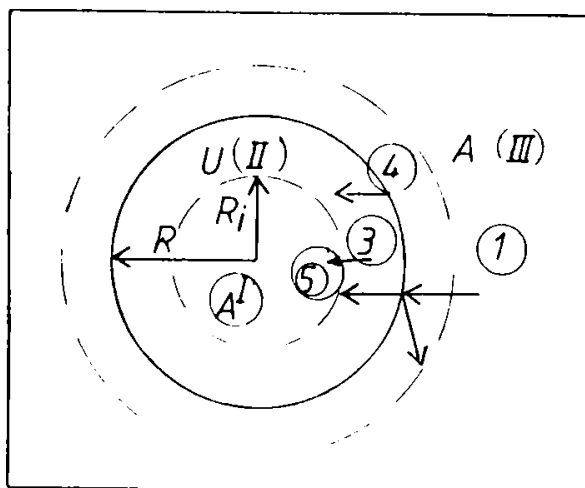


Fig.3.21. Modelul de permeație

1. Difuzia ionului metalic A și a ionilor de hidrogen în filmul exterior apos;
2. Extractia la interfața apă (III) - ulei (II), prin formarea complexului metal-carrier.
3. Difuzia complexului metal-carrier și a speciei carrier-proton în stratul periferic subțire de ulei;
4. Difuzia celor două forme în stratul de emulsie apă/ulei;
5. Striparea complexului ion-carrier la inter-fața ulei (II) - apă(I).

### Studiul transferului ionilor $\text{Co}^{2+}$ prin membrane lichide

---

În industria chimică există multe procese tehnologice care folosesc catalizatori ce au la bază oxizi sau săruri de cobalt ( $\text{Co}^{2+}$  sau  $\text{Co}^{3+}$ ). Ca exemple se pot aminti: obținerea acidului acetic prin oxidarea n-butanului în prezența naftenatilor sau acetatilor de cobalt sau mangan, oxidarea ciclohexanului în prezența catalizatorilor solubili de cobalt, obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea o-xilenului și a naftalinei în prezența acetatului de cobalt ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ ), obținerea fenolului prin oxidarea toluenului sau a izopropilbenzenului în prezența sărurilor solubile de cobalt, obținerea acidului tereftalic în prezența naftenatilor de cobalt, etc. [138].

Din toate aceste procese rezultă cantități relativ mari de ape reziduale (spălarea produselor, a instalațiilor, etc.).

Aceste ape reziduale se supun într-o măsură mai mare sau mai mică, unor procedee clasice de purificare în vederea recuperării cobaltului și protecției mediului înconjurător. Procesul de tratare a apelor cu membrane lichide reprezintă o modalitate de separare modernă și, mai ales, avansată a ionilor metalici. Procesul presupune concentrarea acestora în volume mici de lichid (apă), sub forma unor săruri prestabilite: cloruri, sulfati, azotați, acetati, etc. Soluțiile pot fi prelucrate ulterior prin:

1. evaporare-concentrare, caz în care soluția obținută se folosește ca atare;
2. precipitare (mai rar utilizată deoarece hidroxizii metalelor nu au prea multe utilizări în practică);
3. electroliză caz în care metalul se recuperează în stare pură.

În lucrare se prezintă studiul transferului ionilor  $\text{Co}^{2+}$  prin membrane lichide și influența unor parametri asupra acestui proces.

#### 4.1. Incercări preliminare

Obținerea membranei lichide presupune alegerea materialelor și obținerea propriu-zisă.

Pentru membranele lichide de tip emulsie se aleg în ordine:

- materialul din care este alcătuită membrana,
- faza internă (captatoare),
- carrier-ul

##### 4.1.1. Alegerea materialului membranei

Materialul din care este alcătuită membrana lichidă trebuie să fie un excelent solvent pentru carrier, emulgator și specia chimică rezultată (carrier - ion metalic). Alegerea lui se face pe baza următorilor parametri: capacitate de solubilizare, toxicitate, limite de autoaprindere sau explozie, solubilitate minimă în apă și preț de cost.

Pentru caracterizarea materialelor utilizate ca membrană (alcani, izoalcani și petrol lampant) s-au efectuat următoarele determinări: compoziție chimică, densitate, viscozitate și punct de inflamabilitate.

##### 4.1.2. Caracterizarea fracțiilor petroliere

Fracțiile petroliere utilizate au fost caracterizate prin:

- metoda Engler (STAS 32/71) și spectrofotometrie IR (spectrele IR evidențiază prezența grupărilor  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  din alcani și izoalcani și un conținut scăzut în hidrocarburi aromatice):

Fig.4.1. și Fig.4.2.

- determinarea densității prin metoda picnometrului (STAS 35/81)
- determinarea viscozității prin metoda Höppler (STAS 117/66)
- determinarea punctului de inflamabilitate prin metoda Martens-Pensky (STAS 5488/80)

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul 4.1.

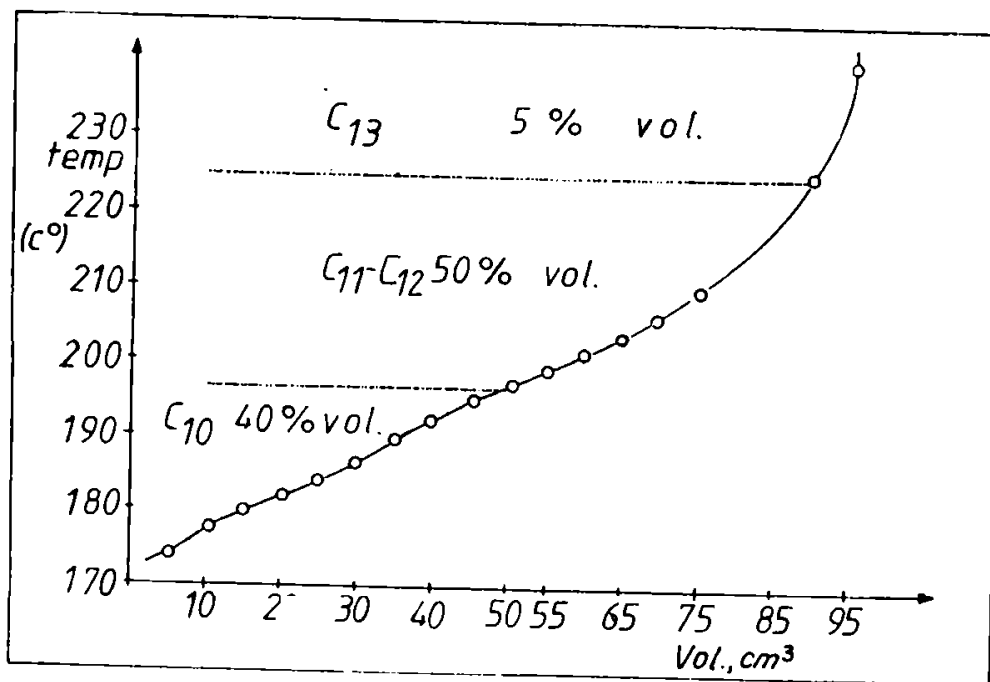


Fig.4.1. Curba Engler pentru petrol lampant

Tabelul 4.1. Caracterizarea materialelor

Membrana	Compozitie		Densitate g/cm <sup>3</sup>	Viscozitate cP	Punct inflamabilitate °C
	Denumire	%			
Petrol lampant	C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	40	0,8041	1,83	48
	C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	50			
	C <sub>13</sub>	5			
Alcani	C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>		0,8456	4,87	59
	C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>		0,8454	4,80	101
Izoalcani	C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>		0,8452	5,70	50
	C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>		0,8453	5,69	95,5

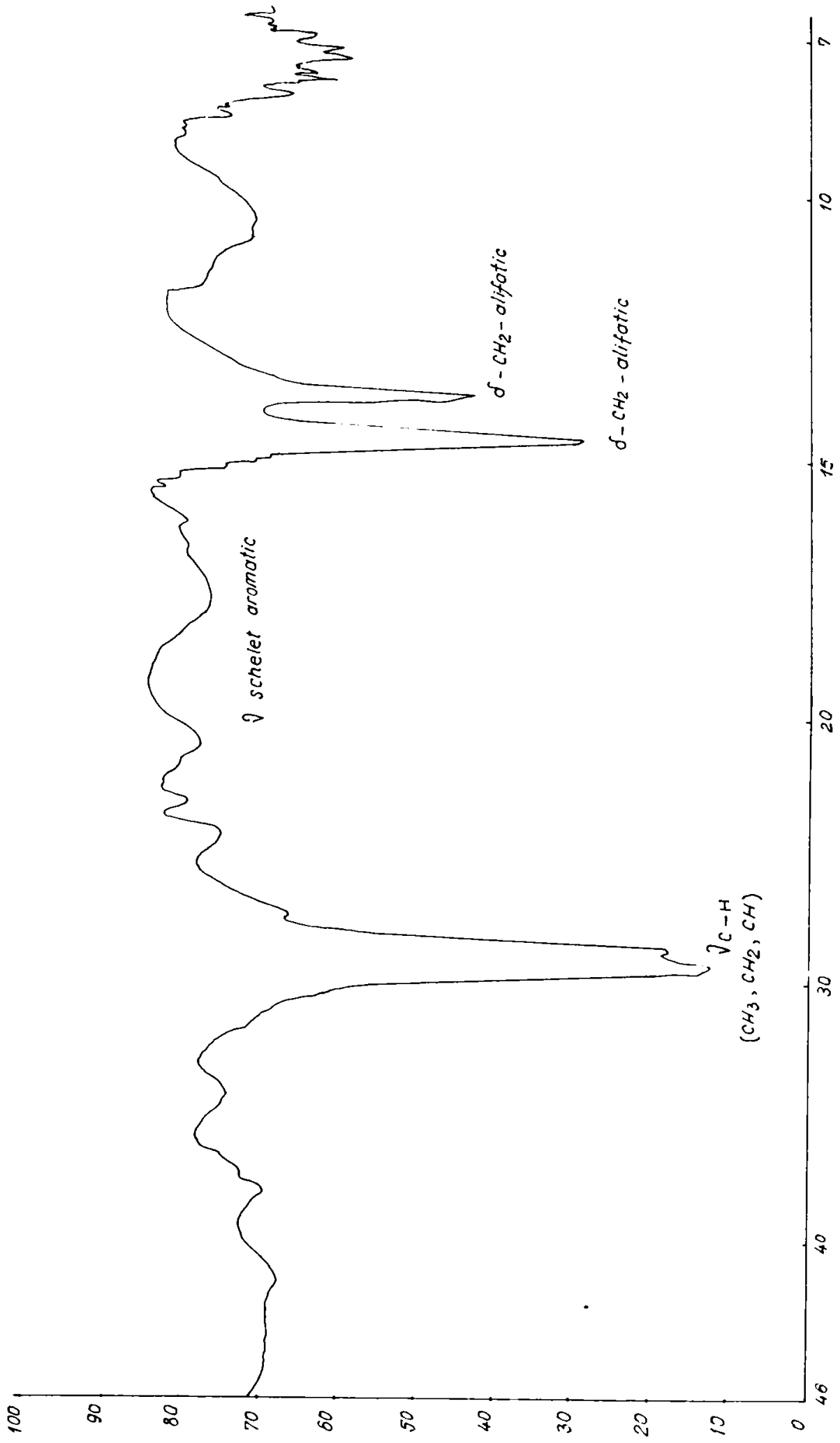


Fig. 4.2. Spectrul IR pentru petrol lampant



## 4.2. Testarea materialelor

Testarea materialelor s-a efectuat în următoarele condiții:

- pH-ul fazei interne ( $\text{pH}_i$ )	3,5
- pH-ul fazei externe ( $\text{pH}_e$ )	8
- temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	20
- turatia agitatorului [rot/min]	150
- raportul fazelor (organica:apoasa)	1:1
- concentratia $\text{Co}^{2+}$	625 mg/l

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.2.

În încercările experimentale cel mai bine se comportă petrolul lampant care a fost utilizat în toate testele ulterioare.

### 4.2.1. Determinarea pH-ului

Determinarea pH-ului s-a efectuat cu un pH-metru MV 84 (LABOR - pH - MESSGERÄT - RFG). S-a adoptat următorul mod de lucru

- determinarea pH-ului inițial al fazei interne
- realizarea emulsiei primare
- determinarea pH-ului inițial al fazei externe
- contactarea emulsiei cu faza externă
- prelevarea probelor din faza externă la intervale de timp și determinarea pH-ului

### 4.2.2. Determinarea concentrației ionilor $\text{Co}^{2+}$

Concentrațiile soluțiilor ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  s-au determinat prin spectrofotometrie de absorbție în flacără cu ajutorul unui aparat Carl Zeiss Jena AAS 1, pe baza unei curbe de etalonare  $\epsilon = f(c)$

unde:  $\epsilon$  - extincția  
 $c$  - concentrația ionilor de  $\text{Co}^{2+}$

### 4.2.3. Spectroscopia de absorbție atomică [163]

Spectroscopia de absorbție atomică permite determinarea concentrației unui element prin măsurarea absorbției radiației în vapori atomici ai probei, la o lungime de undă specifică și caracteristică elementului studiat.

Un atom poate exista în diverse stări energetice bine definite numite nivele de energie și notate  $E_i$ . Cel mai scăzut se numește stare fundamentală și se consideră  $E_0 = 0$  (Fig.4.3.).

La absorbția liniei de rezonanță atomul trece din starea fundamentală pe primul nivel de energie (prin radiație de rezonanță se înțelege radiația caracteristică absorbită, care corespunde la transferul unui electron din starea fundamentală pe un nivel mai înalt de energie din atom). Vaporii atomici se obțin prin pulverizarea soluției conținând elementul în flacără. Metoda este foarte sensibilă deoarece utilizează atomi liberi, în stare fundamentală, este independentă de temperatura flăcării, iar măsurătorile sînt puțin susceptibile de efecte interelemente.

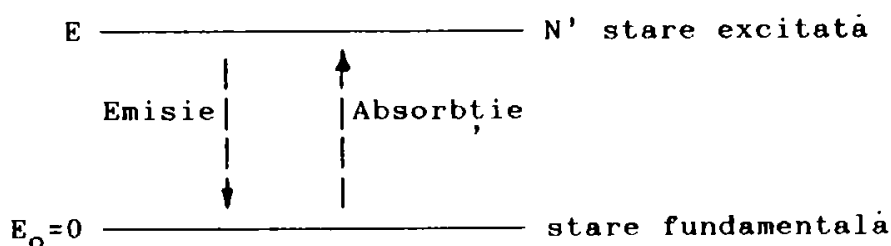


Fig.4.3. Trecerea unui atom din stare fundamentală în stare excitată

Numărul de atomi excitați variază exponențial cu temperatura. Numărul de atomi din starea fundamentală este aproape constant.

Intensitatea radiației transmise printr-un mediu de absorbție se determină folosind relația:

$$I_{\gamma} = I_0 e^{-k_{\gamma} l} \quad (4.1)$$

unde:  $I$  = intensitatea radiației transmise de frecvență  
 $I_0$  = intensitatea radiației incidente  
 $k_{\gamma}$  = coeficient de absorbție al mediului pentru lumina de frecvență  $\gamma$ , care depinde de proprietățile mediului și de frecvență.  
 $l$  = grosimea mediului absorbant

Prin integrare se obține relația:

$$\int k_{\gamma} d\gamma = \frac{\pi e^2}{mc} N_{\gamma} \cdot f \quad (4.2)$$

unde:  $e$  - sarcina electronului  
 $m$  - masa electronului  
 $c$  - viteza luminii  
 $N$  - nr. de atomi/cm<sup>3</sup>, capabili de a absorbi radia-  
 ția de frecvență .  
 $f$  - nr. mediu de  $e^-$ /atom, capabili de a fi excitați  
 de radiația incidentă.

#### 4.2.4. Alegerea fazei interne

Pentru alegerea fazei interne (incapsulate) se iau în considerare următorii factori: mecanismul de transport, stabilitatea compusului obținut la blocarea cobaltului eliberat de carier, stabilitatea membranei (evitarea fenomenelor de rupere).

Tabelul 4.2. Influența naturii fazei organice asupra randamentului procesului

Membrana	Concentrația inițială $Co^{2+}$ [mg/l]	Concentrația finală $Co^{2+}$ [mg/l]	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Randament %
Petrol lampant	625	300	3,5	8	52
n-alcani	625	500	3,5	8	16,6
izo- alcani	625	525	3,5	8	12,5

sau umflare) care este legată de tăria ionică a fazei interne;

S-au încercat diverse variante și anume soluții de: acid sulfuric, clorhidric, acetic, azotic, polietilenglicol (PEG 20000), EDTA (tabelul 4.2). Blocarea ionului metalic are loc fie sub formă de sare, fie sub formă de complex. Cele mai bune rezultate, obținute în condiții prestabilite, se prezintă în tabelul 4.3.

Se observă că randamentul de transfer cel mai ridicat se realizează la folosirea soluțiilor de acid clorhidric. Anumite concentrații permit transferul ionilor  $Co^{2+}$  prin membrană, în proporție de 98%.

**Tabelul 4.3. Dependenta randamentului de extracție de natura fazei interne**

Tip fază internă	Concentrația inițială $\text{Co}^{2+}$ [mg/l]	Concentrația finală $\text{Co}^{2+}$ [mg/l]	Rand. %	Observații
Acid sulfuric	625	575	8	Carrier acizi naftenici
Acid azotic	625	495	20,8	Carrier acizi naftenici
Acid clorhidric	625	130	79,8	Carrier acizi naftenici
Soluția PEG 5%	625	440	29,6	Emulsia suferă o umflare puternică
Soluția EDTA 0.05 M	625	420	32,8	

#### 4.2.5. Carrier-ul

În tehnica membranelor lichide metalul străbate membrana numai cu ajutorul carrier-ului, deci alegerea unui transportor potrivit, eficient, netoxic, ieftin și insolubil în apă este de maximă importanță.

Drept carrier se poate folosi: un foarte bun solvent pentru sărurile de cobalt, un compus chimic care formează ușor și reversibil combinații complexe sau un macrociclu/eter coroană, care facilitează transportul prin efect de cușcă.

Rezultatele nesatisfăcătoare obținute cu unii carrier-i (tabelul 4.4) se datoresc faptului că ionii  $\text{Co}^{2+}$  formează de preferință săruri și nu combinații complexe care sînt caracteristice stării de oxidare III a metalului [140].

Dintre carrier-ii testați cele mai bune rezultate se înregistrează în cazul acizilor naftenici. La utilizarea uleiului siliconic și a acidului stearic s-a constatat un fenomen puternic de umflare a emulsiei și greutate în separarea acesteia de fază

Tabelul 4.4. Alegerea carrier-ului

Carrier	Compus format	Conc. inițială a $Co^{2+}$ [mg/l]	Conc. finală a $Co^{2+}$ [mg/l]	& %	Observații
acizi naftenici	sare de $Co^{2+}$	625	25	97	ieftini, netoxici
D2EHPA	sare de $Co^{2+}$		385	38,4	scump, toxic
PC 88A	sare de $Co^{2+}$		480	23,2	scump, toxic
piridină	$CoPy_4Cl_2$		315	49,6	scump, toxic
acetil acetona	complex de $Co^{2+}$		500	20	scump
ulei siliconic	complex de $Co^{2+}$		550	12	scump
acid stearic	sare de $Co^{2+}$		-	-	-

D2EHPA = esterul di-2-etilhexil al acidului fosforic

PC 88A = monoesterul 2-etilhexilic al acidului fosforic

externă simultan cu randamente mici de transport.

Acizii naftenici constituie un solvent foarte bun pentru majoritatea sărurilor de cobalt. Ei reprezintă totodată și un agent de stabilizare a membranei deoarece introducerea lor în sistem conduce la creșterea viscozității acestuia (deci implică a stabilității sale).

Pentru caracterizarea carrier-ului s-au efectuat următoarele determinări: spectru IR (fig.4.4.) înregistrat pe un aparat Karl-Zeiss Jena tip Specord 75 IR, densitatea (metoda picnometru-lui, STAS 35/81), viscozitatea (STAS 117/66), indice de aciditate (STAS 145/16-67) și indice de saponificare (STAS 145/17-67).

Rezultatele obținute se arată în tabelul 4.5.

Pe tot parcursul determinărilor s-au folosit acizi naftenici provenind din aceeași șarjă.

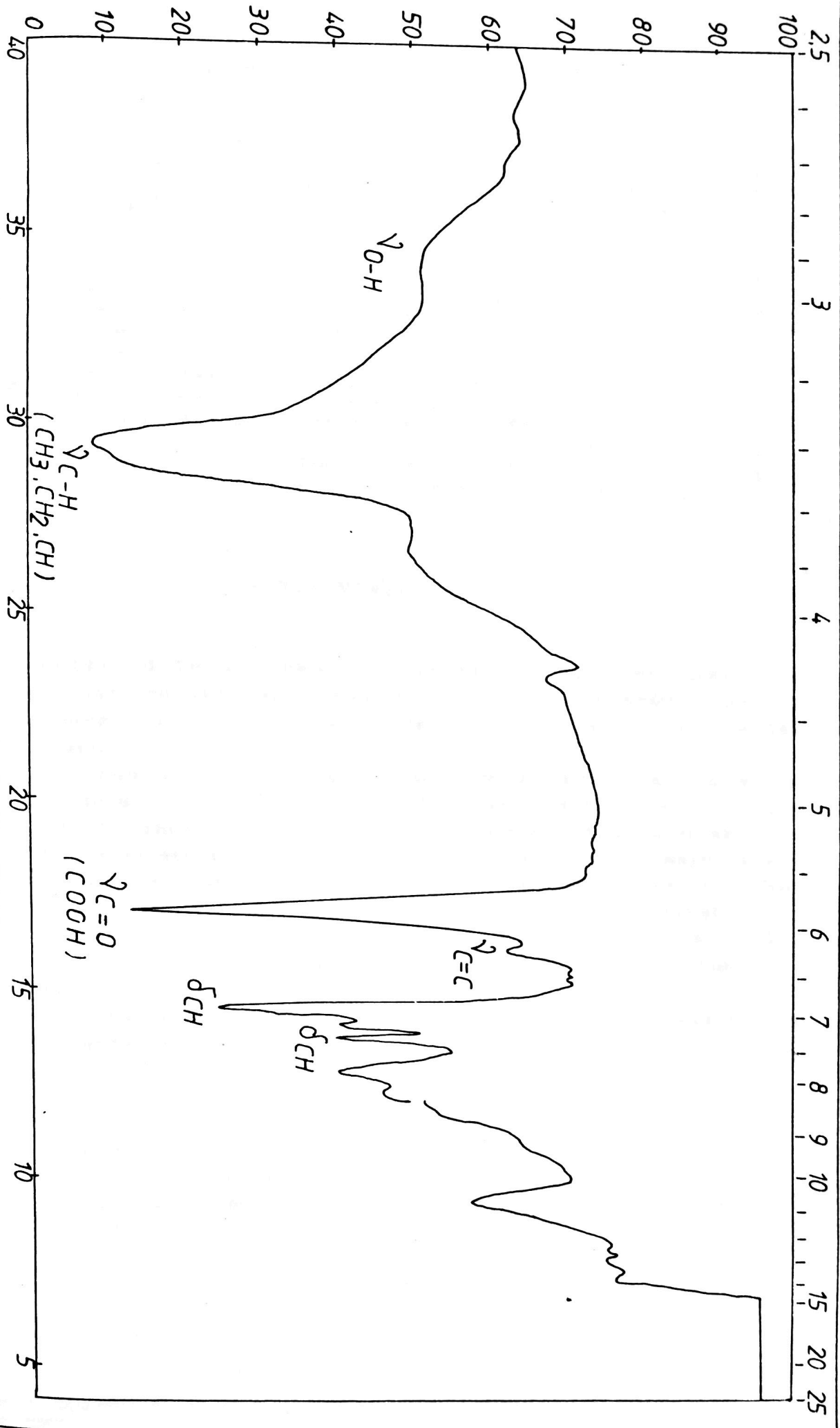


Fig.4.4 Spectru IR al acizilor naftenici în film lichid.

**Tabelul 4.5. Caracteristicile acizilor naftenici**

Caracteristici		
compoziție [150]		acizi izoalcanici acizi alchil pentanoici acizi alchil hexanoici
densitate	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,826
viscozitate	[cP]	725,788
indice de aciditate	[mg KOH/g]	243,056
indice de saponificare	[mg KOH/g]	247,13
acizi legați	[mg KOH/g]	4,08

#### 4.2.6. Viscositatea

Pentru determinarea viscozității se folosește un viscozimetru rotațional, Rheotest tip RV, recomandat pentru determinarea comportării la curgere a lichidelor în special nenenewtoniene.

Substanța a cărei comportare reologică urmează a fi măsurată se află în spațiul inelar al unui sistem de doi cilindri coaxiali. Cilindru interior, rotativ, este legat prin axul de măsurare cu un arc cilindric, elicoidal, a cărui deformare este o măsură pentru momentul de rotație, care acționează asupra cilindrului interior. Deformarea este citită de un potențiomteru, și apare sub forma unei deviații pe scala aparatului, ea fiind proporțională cu momentul de rotație, respectiv cu tensiunea de forfecare.

Intre valorile de măsurare citite și mărimile reologice sînt valabile următoarele ecuații de calcul

$$\eta = 100 z \alpha / D_r = 100 \tau_r / D_r \quad (4.3)$$

în care:

- z - constanta cilindrului (din/cm<sup>2</sup>.1/Skt)
- α - indicația instrumentului de măsurare (Skt)

- $\tau_r$  - forța de forfecare  
 $D_r$  - gradientul de viteză ( $s^{-1}$ )  
 $\eta$  - viscozitatea dinamică (CP)

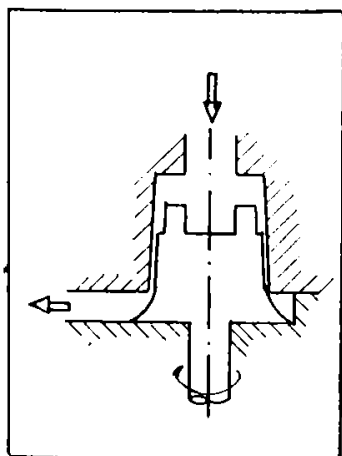
### 4.3. Obținerea emulsiei

#### 4.3.1. Obținerea emulsiei prin procedee clasice

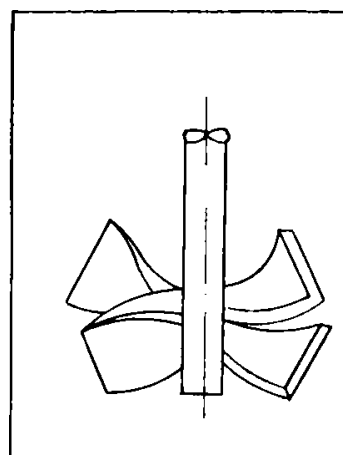
Emulsionarea fazelor (internă-soluție de HCl, organică-petrol lampant, carrier-acizi naftenici și substanță tensioactivă-monooleat de sorbitan - SPAN 80) se realizează pe cale mecanică utilizând unul din dispozitivele prezentate în fig.4.5.

În laborator, pentru obținerea emulsiilor s-a utilizat un sistem tip RW 47, cu turatie reglabilă în intervalul 100 -1300 rot/min, prevăzut cu 7 agitatoare (fig.4.5.b) ceea ce a permis efectuarea probelor în paralel. Pe baza testelor efectuate în condiții diferite, s-a stabilit regimul de lucru:

- |                                       |                   |               |
|---------------------------------------|-------------------|---------------|
| - compoziția emulsiei:                | - petrol          | 25 % vol.     |
|                                       | - acizi naftenici | 25 % vol.     |
|                                       | - sol.HCl         | 50 % vol.     |
|                                       | - SPAN 80         | 5 % gr.       |
| - raport faza internă : faza organică |                   | 1 : 1 (vol.)  |
| - raport carrier : faza organică      |                   | 1 : 1 (vol.)  |
| - turatie agitator :                  |                   | 1200 rot/min. |
| - timp de agitare :                   |                   | 15 min.       |
| - temperatura :                       |                   | 20 ± 2°C      |

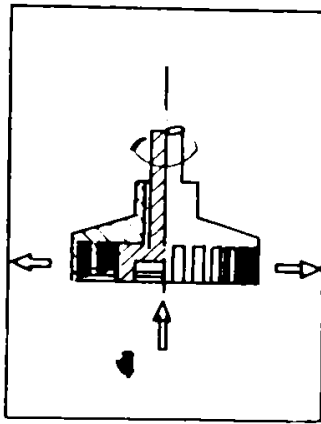


a. moară coloidală

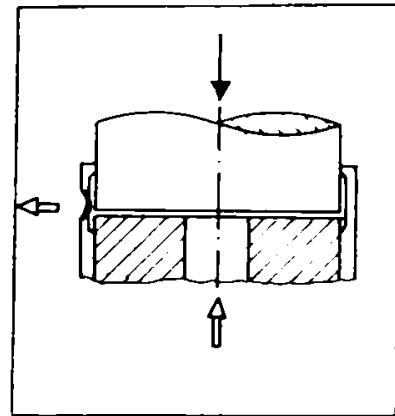


b. agitator cu paletă





c. disc rotativ cu dinți



e. omogenizator cu jet

Fig.4.5. Dispozitive de amestecare

#### 4.3.2. Obținerea emulsiilor în coloane cu promotori statici de amestecare

##### 4.3.2.1. Promotori statici de amestecare

Promotorii statici de amestecare (denumiți și promotori statici de turbulență [141] sau, cel mai frecvent în literatura străină, amestecătoare statice) sînt elemente mecanice dispuse fix în conducte sau coloane care realizează efectul de amestecare prin sectionarea fluxului principal în două sau mai multe fluxuri care sînt răsucite, deplasate, comprimate sau decomprimate și apoi recombinate, utilizînd energia cinetică a fluidului în mișcare.

Deși se cunosc un număr mare de tipuri (cca. 160) [142] foarte puține sînt industrializate: Kenics (fig.4.6), Sulzer (fig.4.7), Hi Mixer (fig.4.8) și Ross (fig.4.9) în diverse variante sub licențe [143].

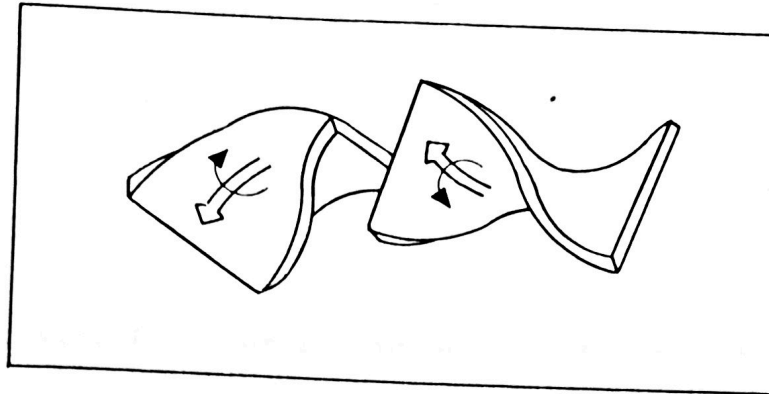


Fig.4.6. Promotor static de amestecare Kenics

Cu rare excepții (exemplu Sulzer) promotorii statici de amestecare sînt obținuți prin repetarea unei succesiuni de două elemente (avînd planele axiale de simetrie perpendiculare) primul asigurînd răsucirea fluxurilor într-un sens iar al doilea în sens opus. Sulzer folosește (indiferent de tipul amestecătorului) un singur tip de element care se repetă, dispunerea în conductă asigurînd perpendicolaritatea planelor axiale de simetrie a două elemente adiacente [143].

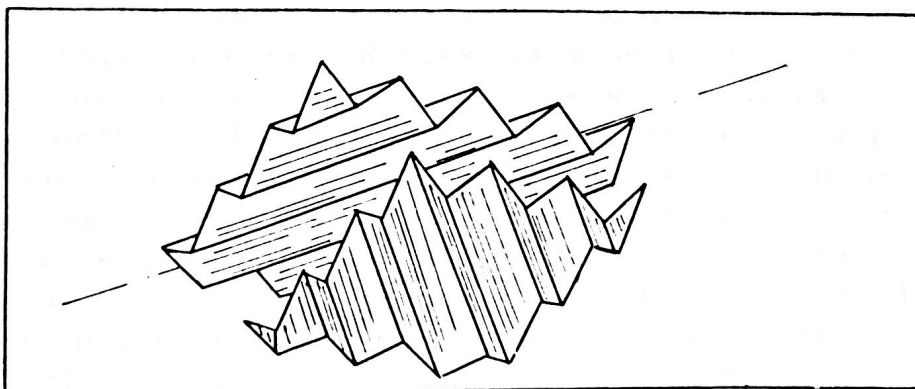


Fig.4.7. Promotor static de amestecare Sulzer SMV

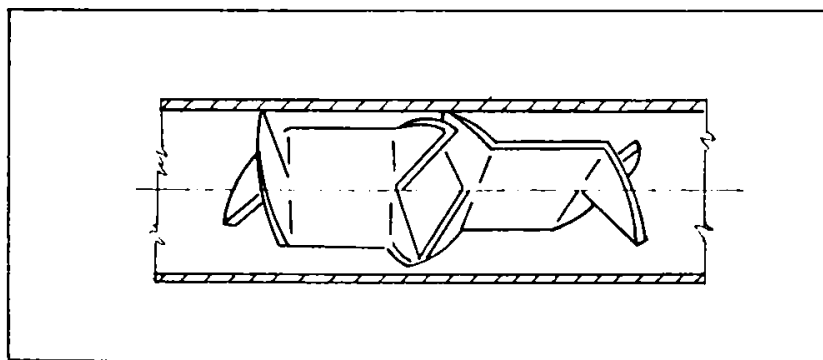


Fig.4.8. Promotor static de amestecare Hi Mixer

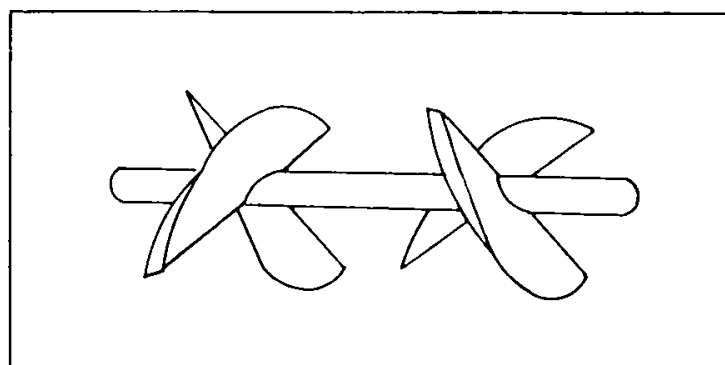


Fig.4.9. Promotor static de amestecare Ross LPD

Deși implementarea industrială a promotorilor statici de amestecare este în continua creștere, s-au publicat foarte puține date concludente sau analize teoretice ale acestora, marea majoritate a literaturii fiind dedicată calității amestecării, căderilor de presiune și comparării diferitelor tipuri (de obicei prin prezentarea grafică a parametrilor studiați). Caracteristic acestor dispozitive este faptul că asigură o amestecare corespunzătoare în toate regimurile de curgere (laminar, turbulent și intermediar), atât pentru fluidele newtoniene cât și pentru cele nenewtoniene [143], însă lipsa datelor face ca alegerea tipului de amestecător să se facă numai pe baze experimentale.

Aprecierea gradului de amestecare se poate face în trei moduri:

1. - statistic - utilizând coeficientul de variație al parametrului  $D$  [144] ca funcție de numărul de elemente (fig.4.10)

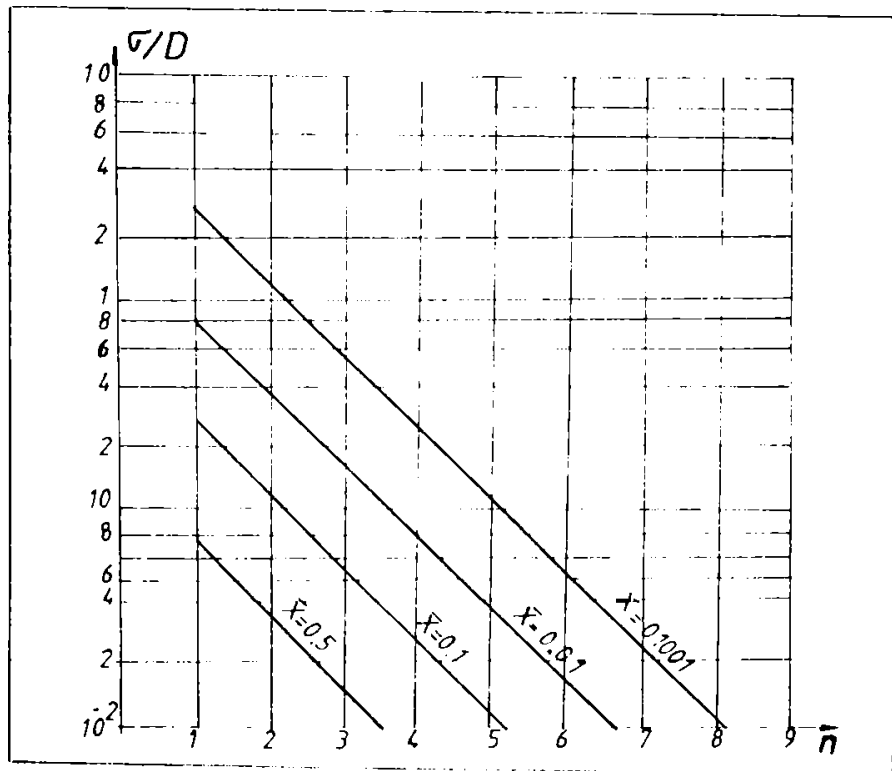


Fig.4.10. Coeficientul de variație  $\sigma/D$  în funcție de numărul de elemente Sulzer.

2. - utilizând relații criteriale de forma generală [145]

$$(4.4) \quad M = f(Re_D, We_D, Fr_D, Sc_D, \eta_1/\eta_2, l_i/D)$$

în care:

$$(4.5) \quad Re_D = \frac{\bar{w} \rho D}{\eta}$$

$$(4.6) \quad We_D = \frac{\bar{w}^2 \rho D}{\sigma}$$

3. - pe baza numărului de straturi format prin secționarea fluxului principal [146]:

$$(4.7) \quad N_s = k a^n$$

Căderile de presiune pentru promotorii statici de amestecare se apreciază [147-149] folosind relațiile: (4.8) cu valabilitate în regim laminar și turbulent și, respectiv, cu ecuația (4.10) care are valabilitate în același domeniu ca și ecuația Hagen-Poiseuille.

$$(4.8) \quad \Delta P_{SM} = \varphi_D \eta \bar{w}^2 \frac{L}{D}$$

în care  $\varphi_D$  (factor de rezistență a amestecătorului static) este o funcție de regimul de curgere și geometria amestecătorului:

$$(4.9) \quad \varphi_D = Ne_D = f(1/Re_D, l_i)$$

valorile fiind de obicei prezentate grafic (fig.4.11 și 4.12).

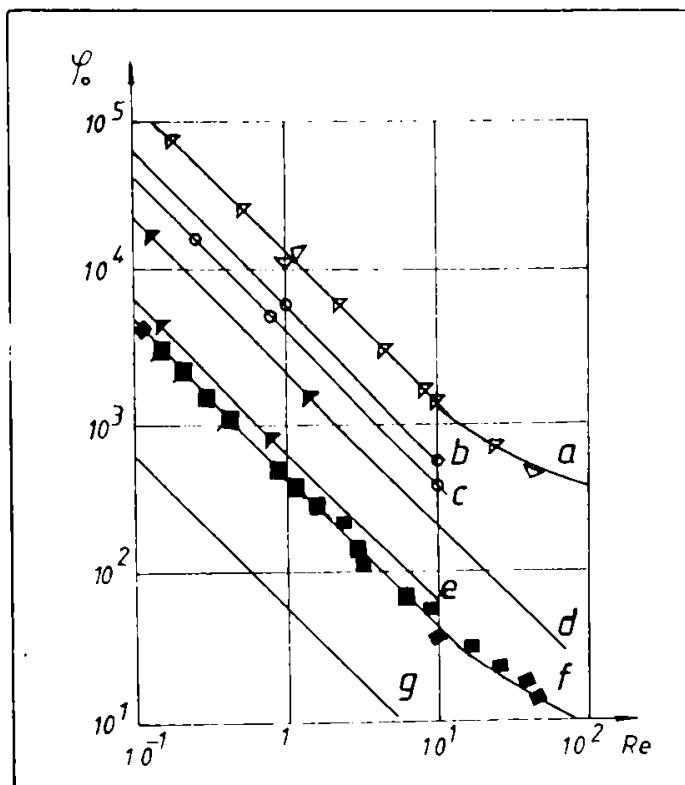


Fig.4.11.

Factorul de rezistență pentru diferiți promotorii statici de amestecare:

- a - Ross ISG
- b - Sulzer SMV
- c - Sulzer SMX standard
- d - Hi - Mixer
- e - Sulzer SMX, Ross LPD
- f - Kenics
- g - Conducta goală

$$(4.10) \quad \Delta P_{SM} = Z \Delta p = Z \frac{32 \eta \bar{w} l}{D^2}$$

în care Z este raportul între căderea de presiune într-o conductă cu promotori statici de amestecare și căderea de presiune în conducta goală (vezi tabelul 4.6).

Tabelul 4.6. Valorile parametrului Z din ecuația (4.10) pentru diferit tipuri de promotori statici de amestecare

Tipul amestecatorului	Z	Observatii
Kenics	$7,2 + Re/3$	
Sulzer SMX	10 - 100	tipic 50
Hi Mixer	~ 38	
Sulzer SMV	65 - 300	tipic 110
Ross - IGS	~ 300	

Firma Sulzer utilizează aceleași relații însă factorul de rezistență este prezentat pentru diverse tipuri de promotori statici de amestecare sub forma dependenței criteriului Newton de criteriul Reynolds (fig.4.12).

Deși tabelul 4.6 indică creșteri importante ale căderii de presiune comparativ cu tubul gol, iar datele experimentale sînt în concordanță cu valorile calculate, totuși, comparativ cu umpluturile clasice, valorile sînt mici (fig.4.13).

Sinteza datelor de literatură [150] arată că puterea suplimentară consumată pentru obținerea unui anumit grad de amestecare este egală cu cea necesară pentru compensarea căderilor de presiune introduse de promotorii statici de amestecare, deci mult mai mică decît a oricărui alt sistem de amestecare. Pentru a compara diferitele tipuri se utilizează efectul specific definit prin ecuația (4.11).

$$(4.11) \quad W = (\Delta P_{SM} * L/D) / \eta$$

în care înlocuind  $\Delta P_{SM}$  din ecuația (4.10) se obține:

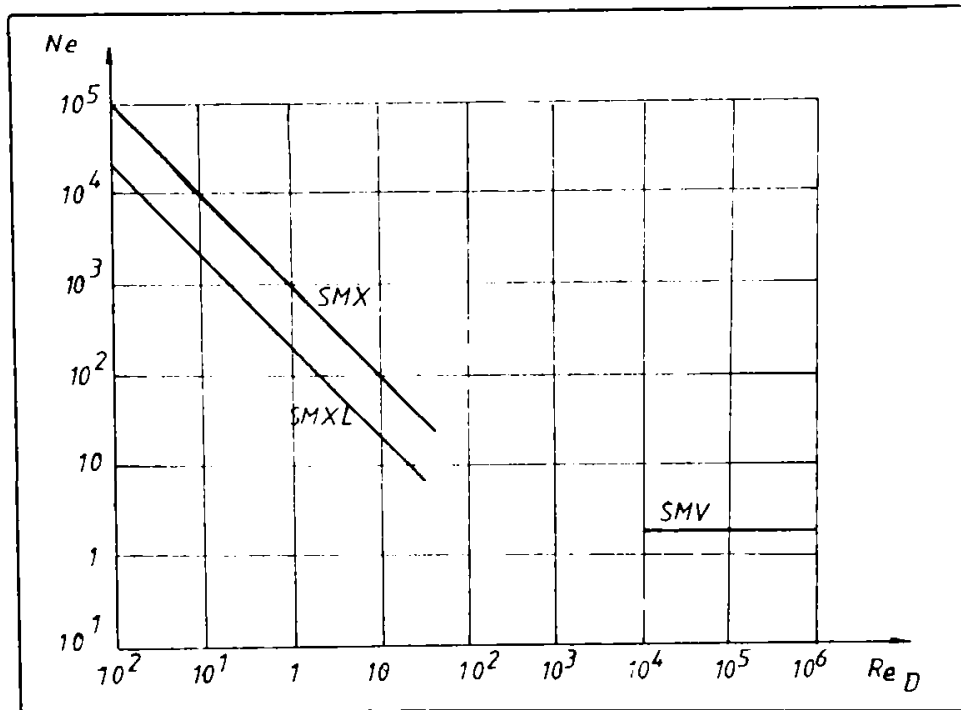
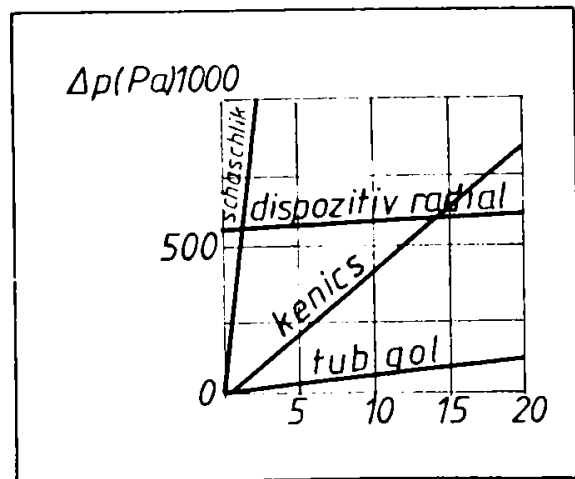


Fig.4.12. Factorul de rezistență pentru câteva tipuri de promotori statici de amestecare Sulzer

Fig.4.13. Valori uzuale pentru căderile de presiune ale promotorilor statici de amestecare Sulzer.



$$(4.12) \quad W = 32 Z (L/D)^2$$

spectiv pentru puterea totală :

$$(4.13) \quad P_{\text{tot}} = 128 Z \mu v L / (\pi D^4)$$

Se consideră ca optim amestecătorul pentru care efectul specific are valoarea minimă. Tabelul 4.7 exemplifică datele comparative obținute în curgere laminară debitul de alimentare fiind constant.

Tabelul 4.7. Efectul specific pentru diverse tipuri de promotori statici de amestecare

Promotor static de amestecare	Lungimea	$\Delta p$	Efectul specific	Puterea consumata
Sulzer SMX	1	2	1	2
Sulzer SMX.LP	2	1	1	1
Hi - Mixer	1	2	1	2
Kenics	3	1	1,5	1
Ross ISG	0,9	13	6	13

Analiza comparativă a datelor rezultate din experimente cu trasori (fig.4.14)[151] arată că promotorii statici de amestecare determină o îngustare drastică a distribuției duratelor de staționare față de tubul gol. Astfel, în timp ce la un timp egal cu durata medie de staționare cca.75% din fluid a părăsit tubul gol și 5% din acesta are o durată de staționare de 4 ori mai mare decât durata medie, în cazul promotorilor statici de amestecare peste 85% din fluid are o durată de staționare egală cu cea medie și peste 98% din acesta staționează cel mult dublul duratei medii.

În contextul în care promotorii statici realizează amestecarea prin divizarea fluxurilor principale de fluide și prelucrarea secțiunilor rezultate, aceștia pot fi utilizați pentru obținerea unor dispersii omogene a două fluide nemiscibile (două lichide, respectiv un gaz și un lichid). Rezultatele obținute (fig 4.15) arată că diametrul mediu al picăturilor de lichid (respectiv al bulelor de gaz) calculat după Sauter depinde de diametrul hidraulic al promotorilor statici de amestecare, de proprietățile fizice ale mediului de dispersie și de condițiile hidrodinamice din reactor (tabelul 4.8.) fiind calculabil cu ecuația 4.14 [152]:



$$(4.14) \quad \frac{d_{32}}{d_h} = 0,21 We^{0,5} Re^{-0,15}$$

S-a constatat că, în medie, după cinci elemente dispersia (lichid - lichid respectiv gaz - lichid) obținută este omogenă, în lipsa emulgatorilor, ceilalți promotori statici de amestecare avînd rolul de a asigura menținerea acesteia.

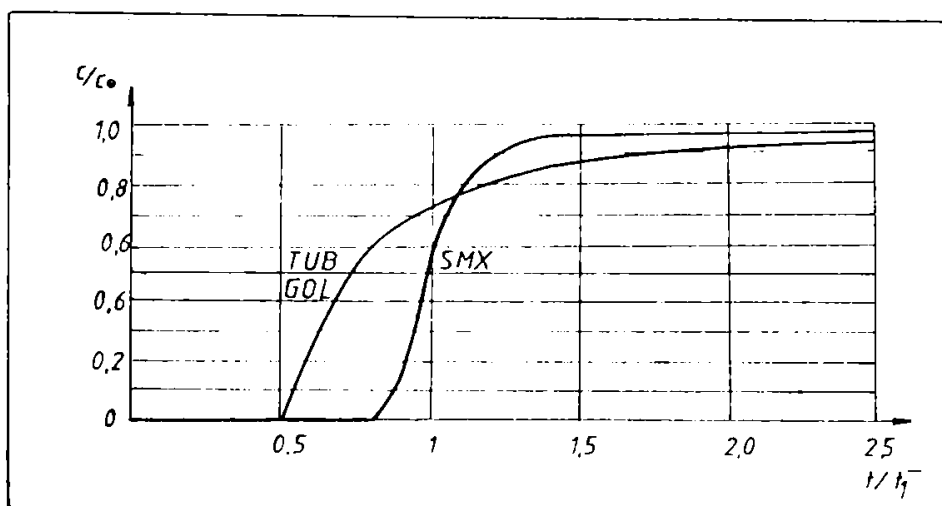


Fig.4.14. Distribuția timpilor de staționare în utilaje cu promotori statici de amestecare

#### 4.3.2.2. Instalații de laborator

Instalația de laborator este alcătuită dintr-o coloană, prevăzută cu elemente statice de amestecare - ale căror caracteristici se redau tabelul 4.9 - un vas tampon și o pompă cu roți dintate (fig.4.16).

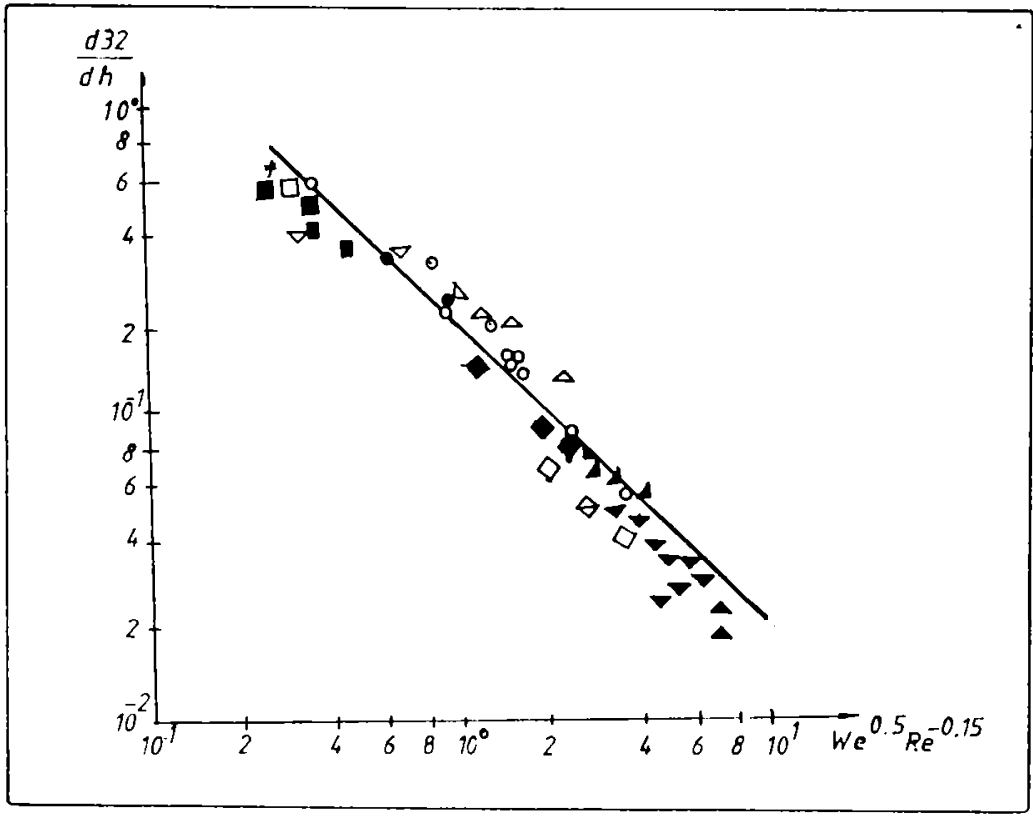


Fig.4.15. Diametrul mediu (Sauter) al picăturilor în dispersii formate cu ajutorul promotorilor statici de amestecare Sulzer SMV.

Tabelul 4.8. Dependenta diametrului hidraulic de proprietățile mediului de dispersie

Faza continua	Faza dispersa	·10 <sup>-3</sup> N/m	Diametrul hidraulic					
			2	4	8	16	32	64
			mm					
apa	gazolina	26	○	●	○			
	toluen	25			□			
	ciclohexan	46			*			
	kerosen	35			□			
	aer	74			▽	△	◆	◇
kerosen	apa	35			▲	▽		

După dozare, materiile prime se introduc în vasul tampon, fluidul (800 cm<sup>3</sup>) se recirculă în instalație cu un debit constant

de 20 cm<sup>3</sup>/min, timp de 1 h. La intervale egale de timp (10 min) se prelevează (stutul 4), probe care se analizează.

S-a urmărit influența tipului elementelor de amestecare și concentrației emulgatorului asupra caracteristicilor emulsiei.

**Tabelul 4.9. Caracteristicile promotorilor statici de amestecare utilizați**

Caracteristici	Promotori statici de tip	
	Sulzer SMV	Kenics
aspect	pachete formate din plăci cu canale triunghiulare înclinate față de axa tubului 2 pachete adiacente sînt perpendiculare	sucesiune de elice răsucite alternativ stînga-dreapta, două elemente adiacente sînt perpendiculare
lungime element	23 mm	110 mm
diametru hidraulic	5 mm	2 mm
înălțime canal triunghiular	5 mm	-
înclinarea canalului față de axa conductei	45°	-
unghi de răsucire*	90°	90°
volumul liber	95 %	99 %

\* unghiul format de planele de simetrie a două elemente adiacente

#### 4.4. Caracterizarea emulsiilor

Emulsiile rezultate sînt stabile în timp și prezintă o comportare reologică nenewtoniană. Caracterizarea lor s-a efectuat prin: dimensiunea particulelor, viscozitatea (aparatură Rheotest RV), densitate (metoda picnometrului), stabilitate în câmp centrifugal și stabilitate în câmp gravitațional.

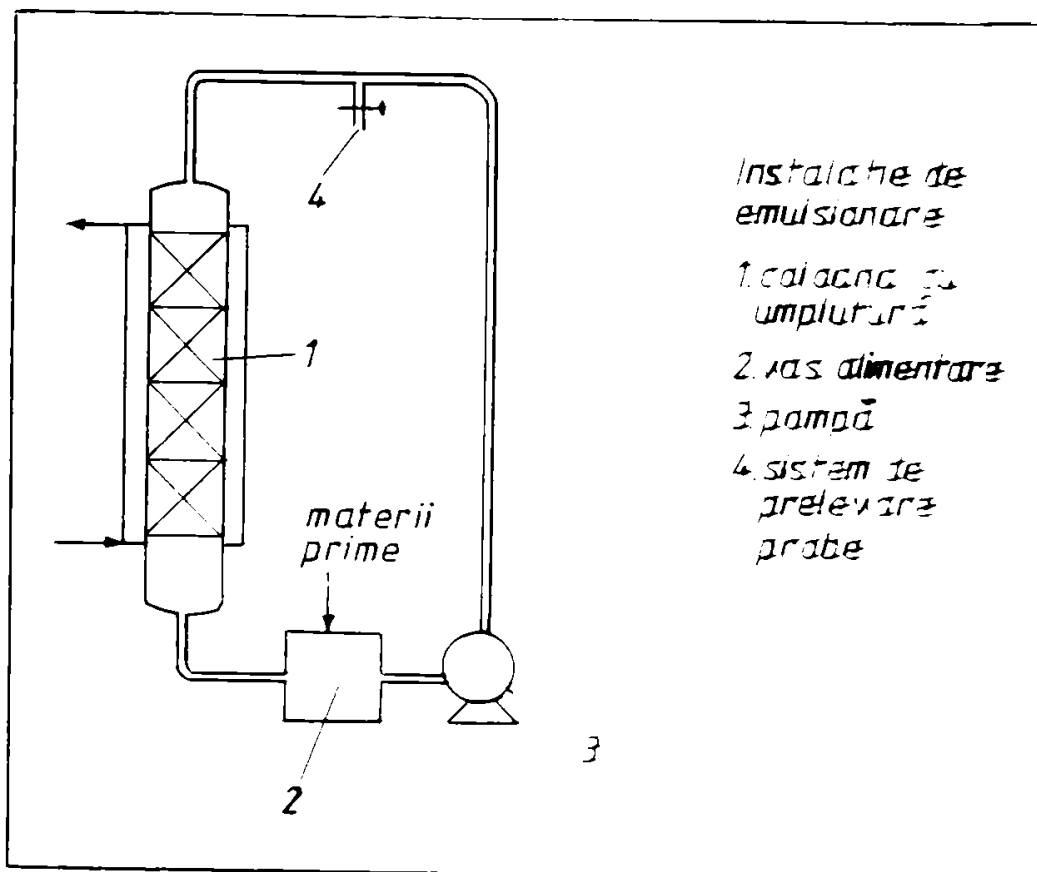


Fig.4.16. Instalație experimentală continuă pentru obținerea emulsiilor

#### 4.4.1. Dimensiunea particulelor

La determinarea dimensiunii particulelor s-a lucrat cu un microscop Carl Zeiss Jena, cu ocular de imersie, prevăzut cu gradații reticulare. Probele de emulsie s-au prelucrat prin diluare pe lamela microscopică cu o soluție 1% gelatină, pentru reducerea mobilității particulelor. S-au efectuat mai multe determinări pentru fiecare probă, iar în tabele s-au indicat valorile minime și maxime ale diametrelor particulelor.

#### 4.4.2. Stabilitate în câmp centrifugal

Stabilitatea emulsiilor în câmp centrifugal s-a determinat cu ajutorul unei centrifuge Janetzki T 23. Un volum constant (1 cm<sup>3</sup> a cărui înălțime este de 5 cm) din fiecare probă s-a centrifugat

fugat timp de 10 min. la 4000 rot./min. Ca măsură a stabilității emulsiei s-a utilizat raportul înălțimilor (exprimate în cm) straturilor separate: strat organic sau apos și, respectiv, strat de emulsie nedistrusă.

#### 4.4.3. Stabilitatea în câmp gravitațional

Aprecierea stabilității în câmp gravitațional s-a realizat prin menținerea într-un vas gradat închis a aceluiași volum (25 cm<sup>3</sup>) din fiecare probă, timp de 24 ore, și urmărirea raportului volumelor fazelor separate ( $V_{org}/V_{em} : \text{cm}^3/\text{cm}^3$ ), ca rezultat al procesului de îmbătrânire sau autocoagulare a emulsiei (ecremare).

#### 4.4.4. Discuții

Caracteristicile emulsiei realizate mecanic sînt prezentate în tabelul 4.10., iar cele ale emulsiilor obținute în sistemele cu promotori statici de amestecare tabelele 4.11 și 4.12.

Tabelul 4.10. Caracterizarea emulsiei obținute mecanic

Emulsie			Observații
Caracteristici	Unit. măsur.	Valoare	
dimensiuni particulă	μm	7-15	câmp de particule relativ uniform;
viscozitate ~ r	dyn cm <sup>-2</sup> s	conf. fig. 5.15	comportare nenevtoniană
densitate	g/cm <sup>3</sup>	1,0240	
stabilitate în câmp centrifugal	cm/cm	2/3	
stabilitate în câmp gravitațional	cm/cm	2/3	

Emulsia obținută prin procedeul clasic prezintă, comparativ cu cele obținute prin procedeul continuu, diametre de particule

mai mici (culoarea albă reflectând un grad de dispersie mai mare) și o viscozitate mai redusă (fig.4.17).

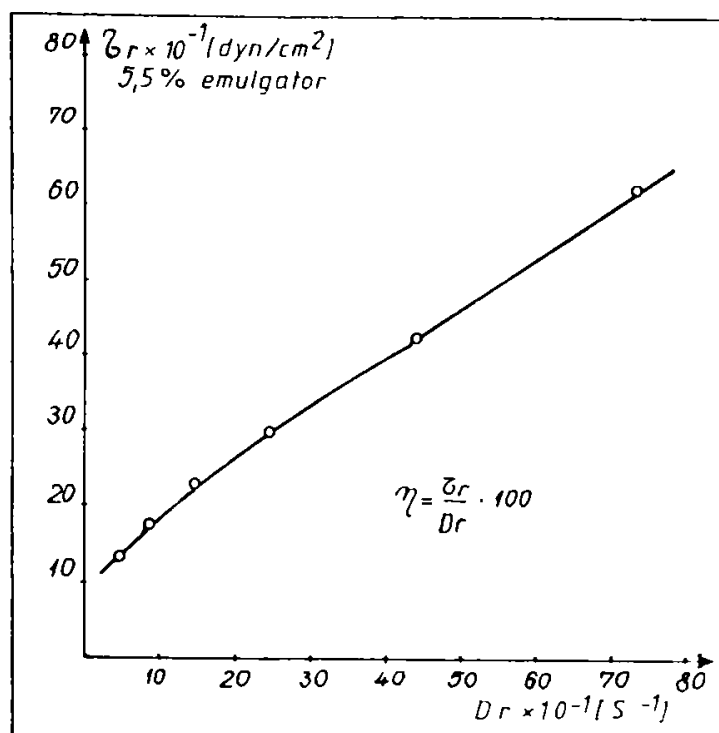


Fig.4.17. Comportarea reologică a emulsiei obținute mecanic

Stabilitățile în câmp centrifugal și gravitațional a emulsiilor obținute prin cele două metode diferă puțin, în limita erorilor experimentale. Deoarece emulsiile obținute prin procedeul continuu au particule de dimensiuni mai mari (15-90  $\mu\text{m}$ ), ar fi de așteptat o stabilitate mai mică a acestora, dar datorită viscozității ridicate a mediului particulele sînt împiedicate să se depună, respectiv să ecremeze.

S-a constatat că pentru emulsiile obținute în sistemele continue dimensiunea particulelor este puțin dependentă de concentrația emulgatorului, dar este afectată de timpul de staționare în instalație (respectiv numărul de treceri prin coloană) și de tipul de amestecător. Un domeniu relativ îngust de dimensiuni ale particulelor se obține pentru timpi de staționare de 30 - 40 min; simultan se constată o creștere a procentului de particule mici. Cele mai bune rezultate se obțin cu elementele de amestecare Sulzer SMV.

Tabelul 4.11. Caracterizarea emulsiilor obținute cu promotori statici de amestecare Kenics

E- mul- sia  nr.	Pro- ba	Conc. emul.  %	Timp recir- culare  min	Dimensiunile particulelor		Den- si- tate  g/cm <sup>3</sup>	Vis- cozi- tate  dyn cm <sup>2</sup> s	Stabilitate în câmp:		
				μm				a	b	
				min	max			c	2	3
								cm/ cm	cm	
1	1	1,5	10	30	60	0,926	-	1,5 ----- 23,5	2,6	2,4
	2		20	15	60				2,6	2,4
	3		30	15	60				3	2
	4		40	15	60				2,9	2,1
								1	2	
2	1	2	10	15	120	1,060	fig. 4.18 4.20	2 -- 23	1,1	3,9
	2		20	15	90				1,2	3,8
	3		30	15	90				1,2	3,8
	4		40	15	90				1,2	3,8
3	1	5	10	30	120	1,041	fig. 4.18 4.20	3 -- 22	1,2	3,8
	2		20	45	180				1,2	3,8
	3		30	30	90				1,2	3,8
	4		40	30	90				1,2	3,8
4	1	7,5	10	15	90	0,983	fig. 4.18 4.20	2 -- 23	1,5	3,5
	2		20	15	120				1,5	3,5
	3		30	15	75				1,5	3,5
	4		40	15	60				1,5	3,5

a gravitațional

b centrifugal

c raportul înălțimilor fazei organice și emulsiei

1 înălțimea fazei organice

2 înălțimea emulsiei

3 înălțimea fazei apoase

Tabelul 4.12. Caracterizarea emulsiilor obținute cu promotori statici de amestecare Sulzer SMV

E-mulsia nr.	Proba	Conc. emul. %	Timp recirculare min	Dimensiunile particulelor $\mu\text{m}$		Densitate $\text{g}/\text{cm}^3$	Viscozitate $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \text{ s}$	Stabilitate în câmp:				
				min	max			a	b			
								c $\frac{\text{cm}}{\text{cm}}$	1	2	3	
1	1	1,5	10	30	120	1,0749	-	23,5	0,9	1	3,1	
	2		20	30	120				1,5	1,1	1	2,9
	3		30	15	75					1,1	1,4	2,4
	4		40	15	60					1,6	3,4	
2	1	2	10	30	90	1,031	fig. 4.19 4.21	2 -- 23	1,1	3,9		
	2		20	15	60				1,2	3,8		
	3		30	15	60				1,2	3,8		
	4		40	15	60				1,2	3,8		
3	1	5	10	30	180	1,015	fig. 4.19 4.21	5 -- 20	1,6	3,4		
	2		20	30	120				1,6	3,4		
	3		30	15	90				1,6	3,4		
	4		40	15	75				1,6	3,4		
4	1	7,5	10	30	120	1,011	fig. 4.19 4.21	4,5 -- 21,5	1,5	3,5		
	2		20	15	90				1,5	3,5		
	3		30									
	4		40									

a gravitațional

b centrifugal

c raportul înălțimilor fazei organice și emulsiei

1 înălțimea fazei organice

2 înălțimea emulsiei

3 înălțimea fazei apoase



Viscozitatea emulsiilor crește cu creșterea concentrației de emulgator (fig.4.18 și 4.19) și cu timpul de staționare (fig.4.20

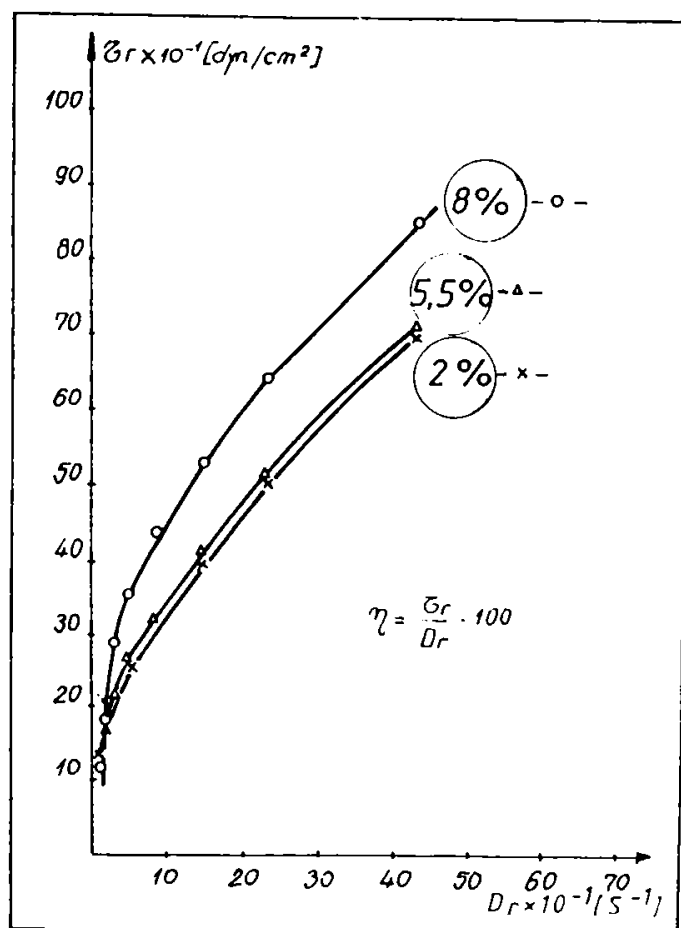


Fig.4.18. Influența concentrației emulgatorului asupra viscozității emulsiilor (elemente Kenics)

și 4.21). Emulsiile obținute în coloana cu elemente Sulzer sînt mai viscoase decît cele obținute cu promotori statici Kenics.

Deși se constată diferențe în caracteristicile emulsiilor obținute în sisteme continue și discontinue, aplicarea acestora la tratarea apelor conduce, așa cum se va arăta ulterior, la rezultate similare. Ca urmare este de preferat folosirea sistemelor continue care sînt caracterizate prin: simplitate, eficiență, productivitate și consum energetic mic (datorită căderilor mici de presiune).

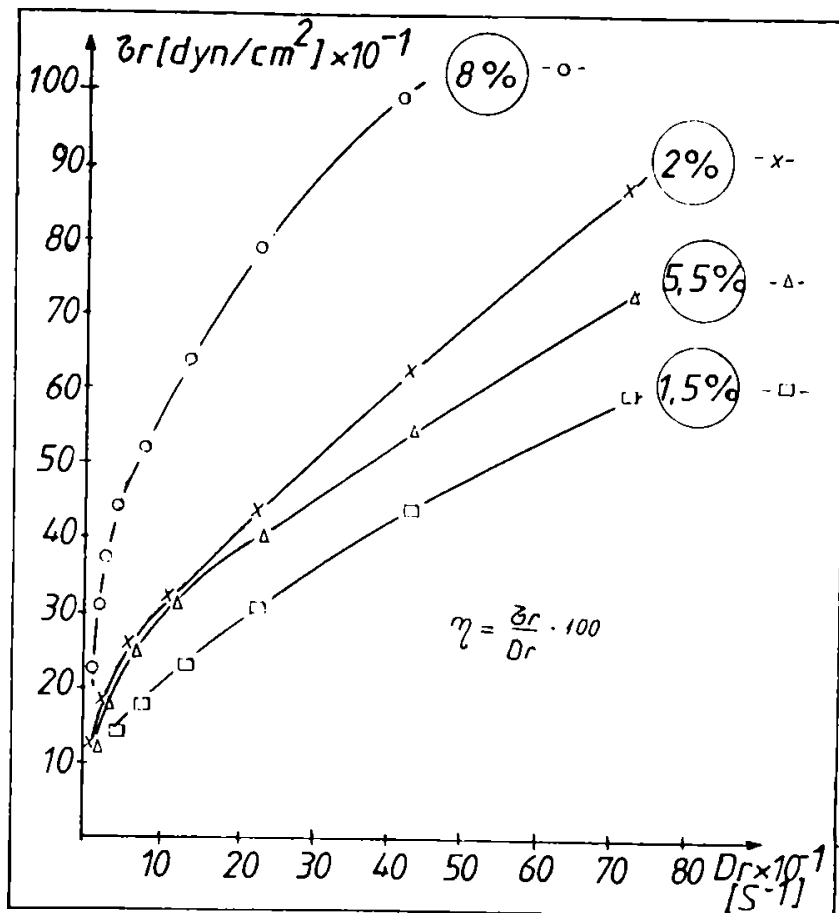


Fig.4.19. Influența concentrației emulgatorului asupra viscozității emulsiilor (elemente Sulzer)

Fig.5.18. Influența timpului de staționare în coloana cu elemente Kenics asupra viscozității emulsiilor

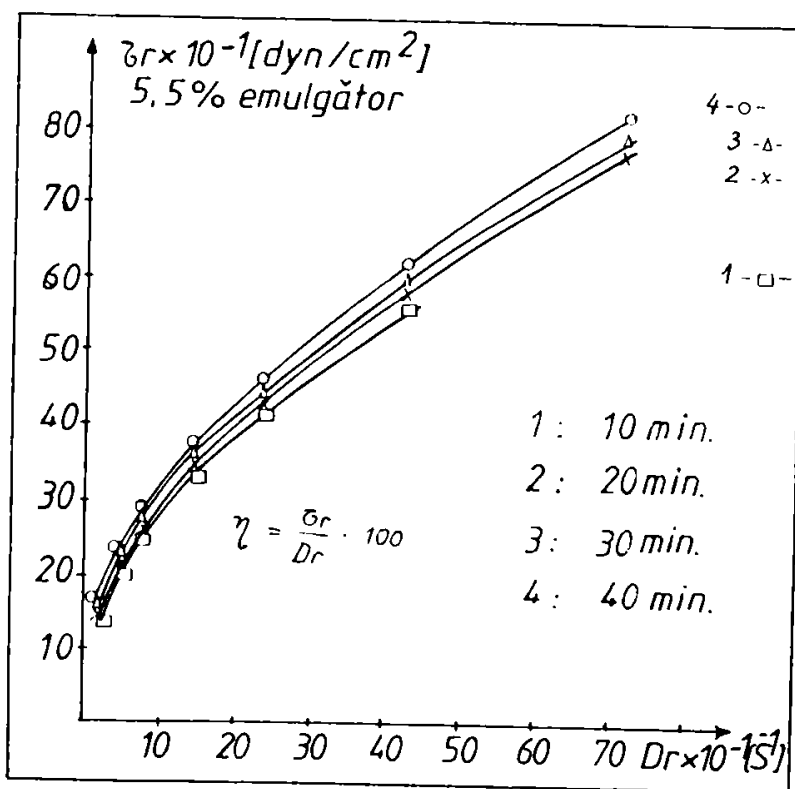
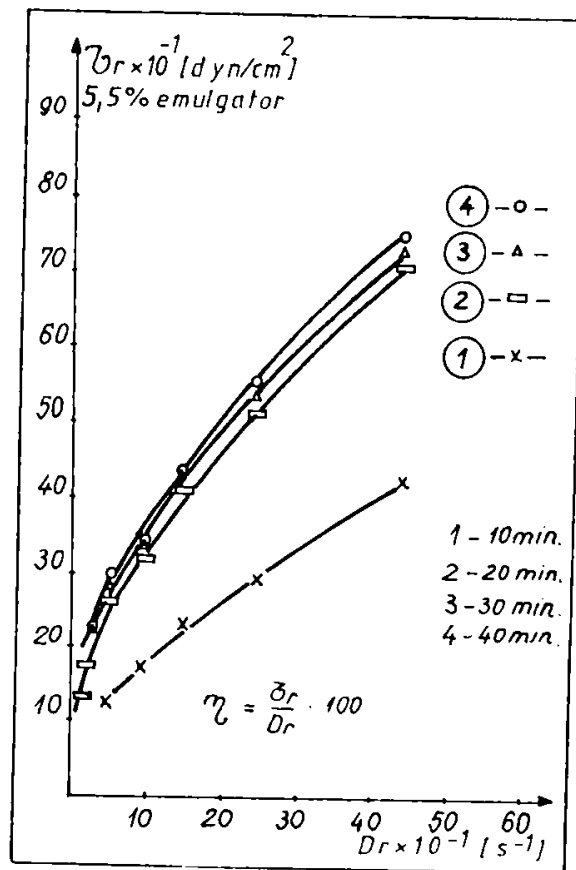


Fig.4.21. Influența timpului de staționare în coloana cu elemente Sulzer asupra viscozității emulsiilor

## 4.5. Studiul transferului ionilor $\text{Co}^{2+}$

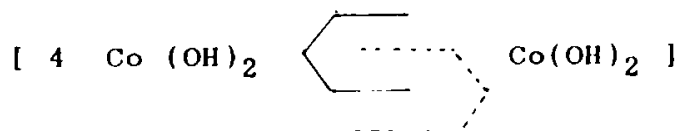
### 4.5.1. Obținerea emulsiei multiple

Emulsia multiplă apă/ulei/apă rezultă prin dispersarea emulsiei obținute în soluțiile conținând clorură de cobalt.

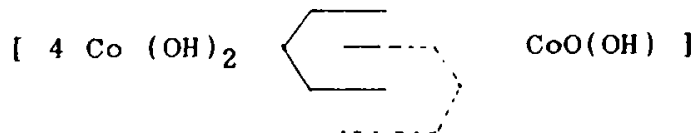
Dispersarea se realizează cu un agitator elice (cu patru palete), la turatii controlate. Dimensiunile picăturilor rezultate variază între 0,1 - 3 mm. Ionii  $\text{Co}^{2+}$  sînt preluați de acizii naftenici și transportați în faza internă, unde sînt blocați sub formă de  $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Cunoscînd mecanismul de transport (paragraful 4.5.2), o îmbunătățire a randamentului de transfer se obține prin modificarea pH-ului fazei externe prin adaosul de soluție concentrată de hidroxid de sodiu, condiții în care sarea trece în hidroxidul de cobalt forma  $\alpha$ .

Se știe că, în funcție de condițiile de lucru, hidroxidul de cobalt,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , se obține sub forma unui compus albastru ( $\alpha$ ) sau roz ( $\beta$ ), prin precipitarea soluțiilor apoase ale sărurilor de cobalt cu hidroxizi alcalini, dar numai forma  $\beta$  este stabilă [139]. Modificarea  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  are o rețea stratificată, straturile fiind aranjate paralel, însă distanța nu este constantă :



Modificarea  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  are ioni  $\text{Co}^{2+}$  aranjați hexagonal într-un plan, iar între planuri se află ioni hidroxil ( $\text{OH}^-$ ). La oxidarea cu oxigen a modificatie albastre,  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , se obține un produs verde care ar avea în rețea o aranjare de forma :



Combinatia se descompune prin ședere în apă în  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  roz și  $\text{CoO}(\text{OH})$  brun [139,140].

Toate combinațiile descrise au fost întilnite de-a lungul experimentelor în laborator, efectuate în următoarele condiții:

-raport emulsie : apă de tratare	1:3
-turație agitator, rot/min	150-200
-pH-ul apei supuse tratării	6-10
-timp de tratare, min	1-5

#### 4.5.2. Mecanismul de transport

La transferul prin membrană, metalele pot urma doar două mecanisme "co-transport" sau "counter-transport" [74,79,80,81,101,106,130,131].

Ionii  $\text{Co}^{2+}$  se supun mecanismului "counter-transport" (demonstrat experimental) ceea ce înseamnă că transportul lor prin membrană este asociat cu transportul protonilor, în sens invers. Aastă pompă de protoni asigură permeația  $\text{Co}^{2+}$  prin membrană atît timp cît există o diferență de pH între cele două faze (fig 4.22)

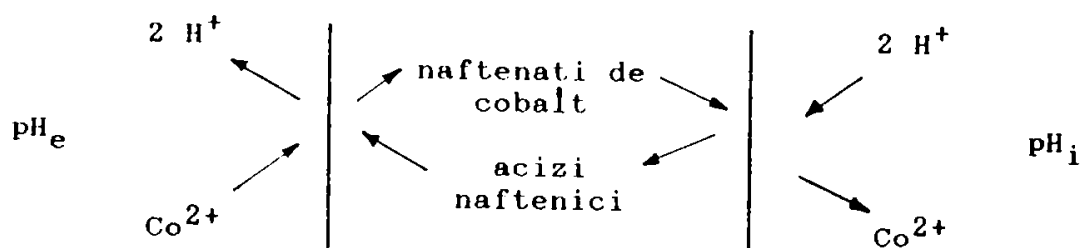


Fig.4.22. Mecanismul de transport al ionilor de cobalt

fapt confirmat de experimentele proprii (tabelele 4.13-4.15 și fig.4.23-4.24). În momentul încetării acțiunii pompei, se desfășoară procesul în sens invers, transferul ionilor  $\text{Co}^{2+}$  avînd loc spre faza externă. Viteza mare de declanșare a procesului de transfer invers conduce la presupunerea că nu întreaga cantitate de ioni metalici se transferă în faza internă, o parte rămînînd blocată în membrană [155].

#### 4.5.3. Parametrii care influențează transportul

Procesul de transport s-a studiat utilizînd soluții sintetice de clorură de cobalt de concentrații 625 mg  $\text{Co}^{2+}/\text{l}$  și 300 mg  $\text{Co}^{2+}/\text{l}$ .

În experimente s-a urmărit influența următorilor parametri asupra procesului de transport: pH-ul fazei interne ( $\text{pH}_i$ ), pH-ul fazei externe ( $\text{pH}_e$ ), raportul fazelor, concentrația emulgatorului ( $C_E$ ), raportul membrană lichidă - soluție și viteza de agitare la dispersarea membranei în soluție [156].

#### 4.5.3.1. pH-ul intern

Pentru determinarea celei mai potrivite valori (sau interval) de pH al fazei interne s-au efectuat teste cu soluții de acid clorhidric de diverse concentrații, așa cum rezultă din tabelele 4.13-4.15.

Tabelul 4.13. Variația randamentului de transfer pentru valori diferite ale pH-ului fazei interne (pH-ul fazei externe = 7)

Nr. crt.	pH <sub>i</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %	Observații
71	1,5	625	406	35	se observă o decolorare rapidă a soluției
72	2,5		448	28,3	
113	3,5		410	34,6	
149	5,5		575	8	

Tabelul 4.14. Variația randamentului de transfer pentru valori diferite ale pH-ului fazei interne (pH-ul fazei externe = 8)

Nr. crt.	pH <sub>i</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
2	1	625	500	20
3	2		425	32
105	3,5		300	52
96	5,5		425	32

Tabelul 4.15. Variația randamentului de transfer pentru valori diferite ale pH-ului fazei interne (pH-ul fazei externe = 10)

Nr. crt.	pH <sub>i</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
74	1,5	625	270	56,6
75	2,5		270	56,6
97	3,5		25	96
59	5,5		86	86

Se observă că, pentru diverse valori pH<sub>e</sub>, valoarea optimă a pH<sub>i</sub> este 3,5 pentru care procesul se desfășoară cu randamente mari. Pentru valori ale pH<sub>i</sub> mai mici de 3,5, deși diferența concentrației protonilor (forța motrice) este mai mare, randamentele de extracție sînt mai mici. Aceasta se explică prin creșterea tării ionice care determină deteriorarea membranei (rupere și umflare).

Reprezentînd grafic randamentul de transfer în funcție de pH<sub>i</sub> (fig.4.23) se observă că la pH<sub>i</sub>=3,5 curba prezintă un maxim și că pe intervalul de pH<sub>i</sub> [3,5 -5] transportul ionilor metalici decurge cu randamente cu atît mai mari cu cît valoarea pH<sub>e</sub> este mai ridicată. Aceiași concluzie rezultă și din fig.4.24.

#### 4.5.3.2. pH-ul extern

Din dependența randamentului de transfer de pH<sub>e</sub> (fig.4.24) se constată o creștere proporțională a acestuia cu creșterea bazicității inițiale a fazei externe.

La modificarea pH<sub>e</sub>, pe măsura adăugării soluției alcaline, o cantitate stoechiometrică de cobalt precipită sub formă de hidroxid, care nu are utilizări practice și de aceea îndepărtarea sub această formă din medii apoase nu este dorită.

La tratarea unei suspensii cu membrane lichide, carrier-ul captează cobaltul din precipitat, cu atît mai rapid și eficient, cu cît pH<sub>e</sub> este mai ridicat (experimental s-a determinat pH<sub>e</sub>=10 ca fiind cel mai potrivit).

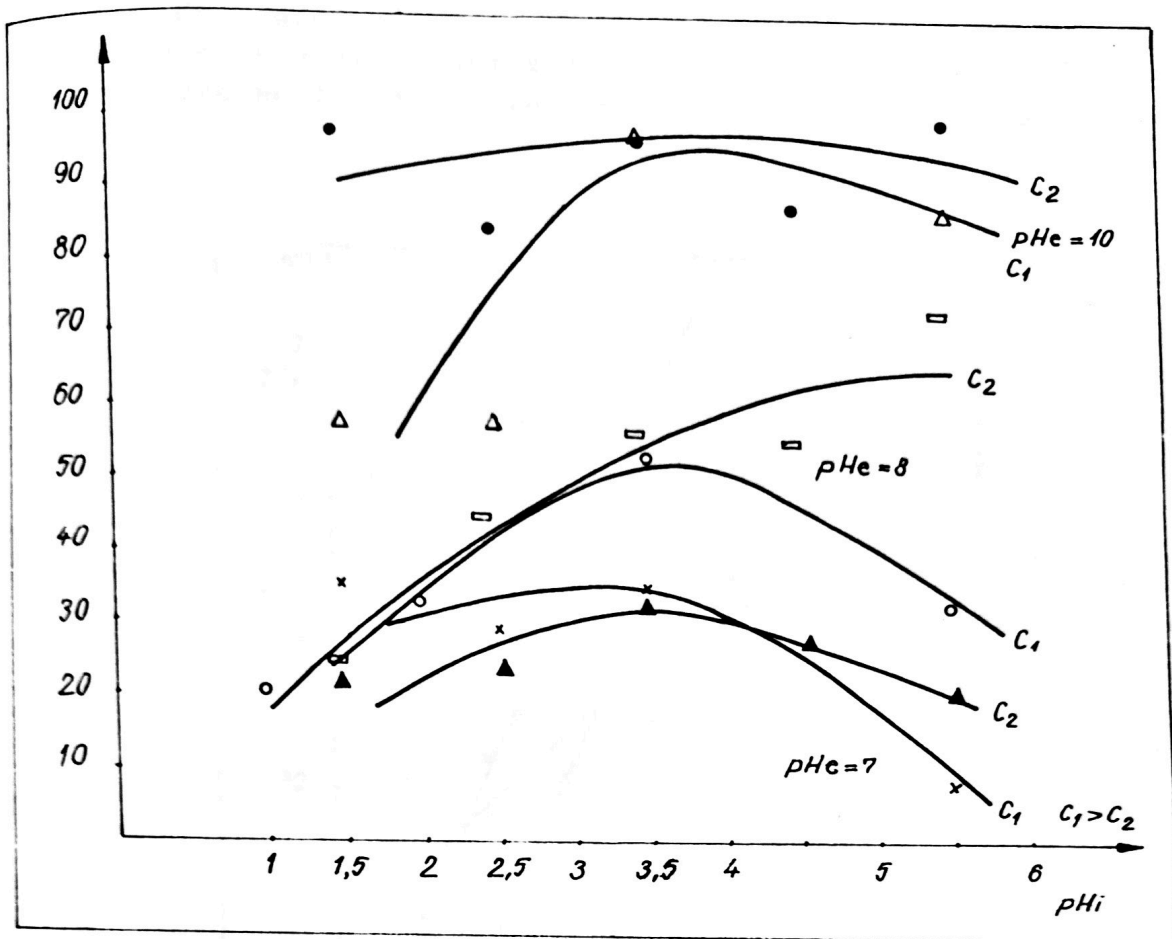


Fig.4.23. Influența pH-ului intern asupra randamentului de extracție a ionilor  $\text{Co}^{2+}$

Pentru valori  $\text{pH}_i=3,5$  și  $\text{pH}_e=10$  s-au obținut randamente de transfer de 96% (cobalt remanent = 25 ppm).

Se poate presupune că desfășurarea procesului are loc prin intermediul următoarelor etape:

1. precipitarea ionilor  $\text{Co}^{2+}$ , sub agitare, pentru realizarea unor particule cât mai fine.
2. Contactarea membranei lichide cu suspensia
  - 2.1. Adsorbția fizică parțială a precipitatului la suprafața membranei
  - 2.2. Preluarea ionilor metalici la interfață de către carrier și eliberarea ionilor de hidrogen
  - 2.3. Transportul prin membrană
  - 2.4. Eliberarea ionilor  $\text{Co}^{2+}$  prin reacție chimică ( $\text{HCl}$  este un acid mai tare decât acizii naftenici) în faza internă și preluarea



rea ionilor de hidrogen

3. Separarea emulsiei epuizate

4. Spargerea emulsiei pentru recuperarea fazei interne

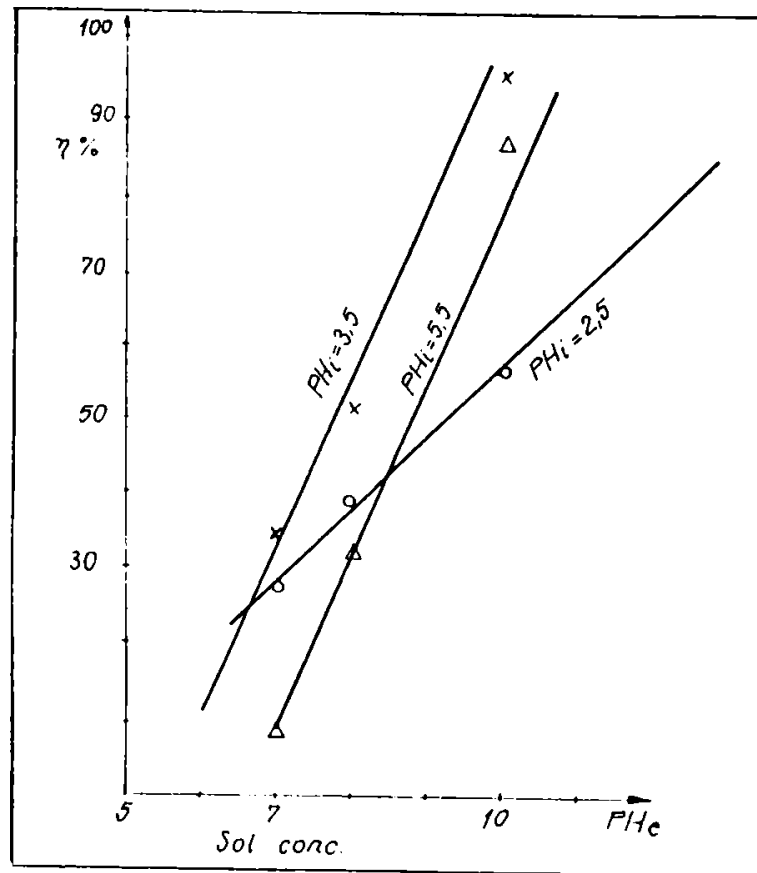


Fig.4.24. Dependența randamentului de extracție de  $pH_e$

#### 4.5.3.3. Raportul fazelor în emulsia inițială

Reducerea cantității de fază internă, față de un raport volumic 1:1 cu faza organică, ar trebui să conducă la o creștere a grosimii membranei și, implicit, la scăderea vitezei de transport. În acest caz a apărut însă o umflare excesivă a membranei prin înglobarea unei cantități de apă tratată.

Dimpotrivă, dacă faza internă este în cantitate mai mare decât faza organică (de exemplu raport volumic 2:1), atunci membrana devine mai subțire, mai ușor de străbătut. Timpul în care se realizează procesul se reduce. Apar însă probleme legate de

fragilitatea membranei-fenomenul de "rupere" prin care se eliberează conținutul capsulelor. Datele experimentale, prezentate în tabelul 4.16 indică un raport optim 1:1.

**Tabelul 4.16.** Influența raportului fazelor în etapa de obținere a emulsiei inițiale asupra randamentului de extracție

Nr. crt.	Raport faze* org/aq	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
89	1/0,25	3,5	8	625	475	24
88	1/0,5	3,5	8		450	28
105	1/1	3,5	8		300	52
87	1/2	3,5	8		400	36

\* exprimat în volume

#### 4.5.3.4. Influența concentrației carrier-ului

Concentrația carrier-ului în membrană afectează atât transportul cât și stabilitatea membranei.

**Tabelul 4.17.** Influența concentrației carrierului asupra randamentului de extracție

Nr. crt.	Conc. carrier % gr.	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %	Observații
105	11,5	3,5	8	625	300	32	
78	23	3,5	8		420	20	
77	34,5	3,5	8		500	33,3	
106	46	3,5	8		425	52	membrana se umflă puternic, este mai puțin viscoasă

La concentrații mici de carrier se obțin randamente mici

deoarece numai cantități mici de ioni metalici pot fi transportate. Viscositatea membranei se reduce și ea foarte mult. La contactarea emulsiei cu apa ce conține ioni de cobalt, dispersarea se realizează ușor și se obține o suprafață mare de transfer, dar emulsia este mai puțin stabilă. În scurt timp membrana se umflă atât de mult încât înglobează pînă la jumătate din cantitatea de apă supusă procesului de separare, pe care o eliberează numai la spargere.

#### 4.5.3.5. Influența concentrației emulgatorului

Concentrația emulgatorului influențează stabilitatea și grosimea membranei lichide. Pentru o emulsie aflată într-un echilibru dinamic, la interfață agentul tensioactiv atinge o anumită densitate  $\Gamma$  (numărul de molecule pe unitatea de suprafață) care corespunde unei tensiuni superficiale [73].

Se presupune că solubilitatea emulgatorului în apă este neglijabilă și că distribuția acestuia la interfață se face într-un strat monomolecular.

La concentrații  $C_E$  mici un număr redus de molecule de surfactant sînt prezente la interfață, iar restul se mișcă liber în soluție. Dacă concentrația crește, densitatea la interfață crește și ea, pînă la o valoare maximă  $\Gamma_{max}$ . Cînd se atinge sau se depășește concentrația critică micelară, CMC, o creștere a densității surfactantului la interfață este însoțită de reducerea tensiunii superficiale. După saturare  $\gamma$  rămîne constant.

Pentru concentrații  $C_E < CMC$ , ecuația Szyskowski descrie dependența între  $\gamma$  și  $C_E$ :

$$\gamma = \gamma_0 - k_1 \cdot \ln(1 + k_2 \cdot C_E) \quad (4.15)$$

unde:  $\gamma_0$  = tensiunea superficială între fazele pure

$k_1, k_2$  = constante

Respectînd condițiile menționate mai sus, ecuația Gibbs descrie relația între  $\Gamma$ ,  $C_E$  și  $\gamma$ :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\gamma}{\ln C_E} \right)_T \quad (4.16)$$

unde  $R$  = constanta generală a gazelor

$T$  = temperatura absolută

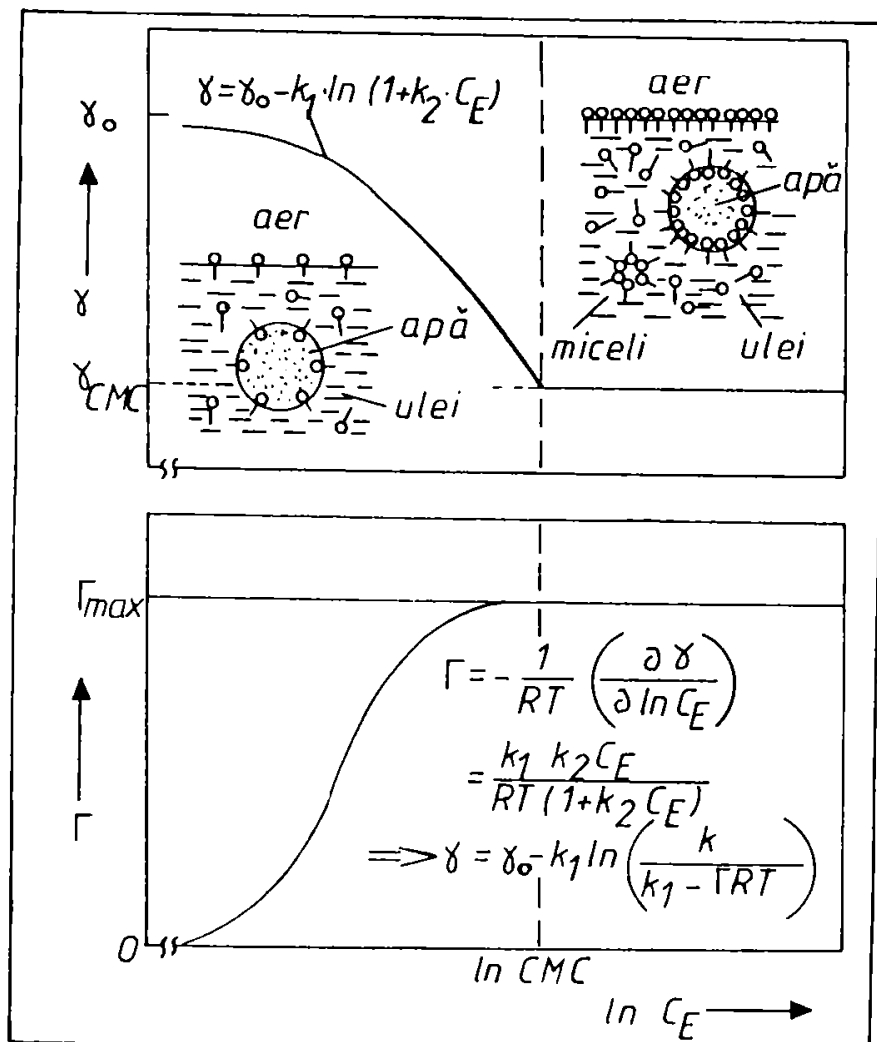


Fig.4.25. Dependența tensiunii superficiale ( $\gamma$ ) și a densității  $\Gamma$  de concentrația emulgatorului ( $C_E$ )

Combinînd cele două ecuații, pentru  $C_E < CMC$ , se obține :

$$\Gamma = \frac{k_1 k_2 C_E}{RT (1 + k_2 C_E)} \quad (4.17)$$

Această ecuație poate fi folosită pentru calculul teoretic al densității superficiale a emulgatorului din date experimentale  $\gamma = f(C_E)$ .

Ecuațiile (4.16) și (4.17) descriu condiții de echilibru și nu oferă informații despre cinetica adsorbției surfactantului.

Interfața apă/ulei, este normal complet ocupată de emulgator înainte de emulsionare ( $\Gamma = \Gamma_{\max}$ ). La formarea picăturilor, deci la dispersia unei faze în cealaltă, se realizează o descreștere temporară a densității înainte de restabilirea echilibrului. Cinetica adsorbției surfactantului la noua interfață joacă un rol important în procesul de emulsionare, pentru următoarele motive:

-dacă densitatea surfactantului descrește datorită dezintegrării picăturilor, tensiunea superficială crește, ceea ce face dificilă reducerea ulterioară a dimensiunilor particulelor;

-stabilitatea insuficientă a interfeței incomplet ocupate poate conduce la coalescența picăturilor fine abia formate; se impune necesitatea stabilizării rapide a acestora pentru a menține procesul de emulsionare în plină desfășurare.

Atâta vreme cât o nouă interfață nu este creată, moleculele de surfactant se află în trei stadii (fig.4.26) care sînt în echilibru: dizolvate, adsorbite sau în micle. La crearea suprafeței noi balanța dinamică între ele se modifică temporar pentru că are loc :

- dezintegrarea micелеlor
- transferul moleculelor spre noua suprafață
- adsorbția moleculelor la noua suprafață

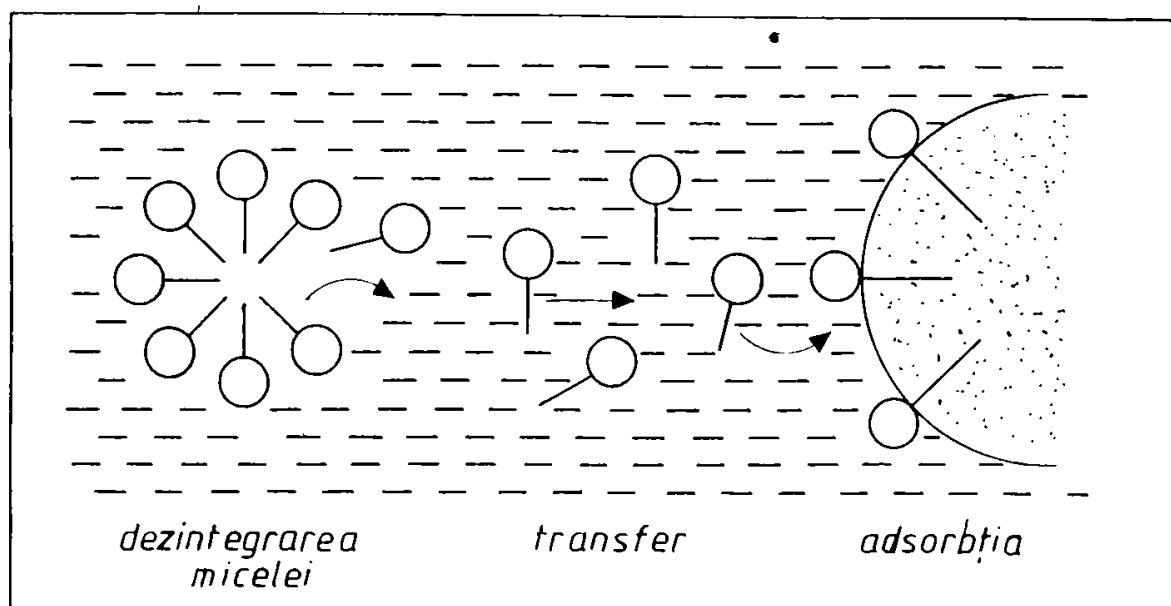


Fig.4.26.Schema transferului surfactantului dintr-o fază continuă la suprafața picăturii nou formate

Deocamdată, din datele de literatură nu este clar care din cele trei etape este determinantă de viteză pentru procesul de emulsionare [73]. Pentru alegerea concentrației optime de monooleat de sorbitan (SPAN 80), au fost efectuate mai multe încercări experimentale (tabelul 4.18).

**Tabelul 4.18.** Influența concentrației emulgatorului asupra randamentului de extracție

Nr. crt.	Conc. SPAN 80 %*	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
98	1,5	3,5	8	625	375	40
99	2	3,5	8		400	36
101	3	3,5	8		350	44
23	5,5	3,5	8		182	70,8
103	8	3,5	8		425	32

\* față de greutatea membranei lichide

Cantități mici de emulgator conduc la emulsii instabile pe timpul contactării lor cu soluțiile sintetice.

Cantități mari de emulgator determină obținerea unor emulsii foarte stabile, uneori sensibile puternic la fenomenul de osmoză a apei (umflare). În plus, după epuizare sînt dificil de distrus (în vederea recuperării fazei interne) indiferent de metoda aleasă.

Cele mai bune rezultate în experiențele efectuate în laborator s-au înregistrat la concentrații de 5,5% SPAN 80 (considerate față de masa de emulsie).

#### 4.5.3.6. Umflarea

Prin umflarea emulsiei (fig.4.27) se înțelege creșterea în volum a acesteia, cauzată de unul sau mai multe dintre următoarele fenomene [141]:



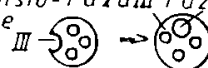
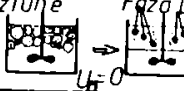
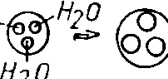
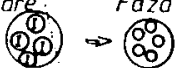
- înglobarea fizică a apei între globule
- osmoza apei
- ruperea membranei.

Asa cum se observă din fig.4.27 față de cazul ideal (a), în timpul permeației pot apare :

Fig.4.27.

Umflarea emulsiei

- $V_I(t)$  - volumul fazei interne
- $V_{II}(t)$  - volumul fazei membrana
- $V_{III}(t)$  - volumul fazei sursă

		$V_I(t)$	$V_{II}(t)$	$V_{III}(t)$
a) ideal		c	c	c
b) spargerea		-	+	+
c) emulsio-nare		+	c	-
d) incluziune		+	c	-
e) osmoza		+	c	-
f) separare		c	(-)	(+)
c. constant + crește - scade				

-separarea membranei (b) cu eliberarea unei cantități din faza internă, ceea ce determină creșterea volumului fazei externe,

-eliberarea unei cantități suplimentare din faza sursă (c) ce are ca efect creșterea volumului fazei interne,

-incluziunea fizică a apei în spațiile dintre globule ceea ce conduce la diminuarea volumului fazei sursă (d),

-osmoza apei, care determină o creștere a volumului fazei receptoare (e),

-spargerea membranei cu eliberarea unei cantități de material organic, care diminuează volumul fazei membranei (f).

**Tabelul 4.19. Influența concentrației emulgatorului asupra volumului membranei**

Nr. crt.	Volumul inițial al membranei [ml]	Volumul final al membranei [ml]	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. SPAN 80 %*	V [ml]
98	40	42	3,5	8	1,5	2
131	40	40	3,5	8	2	0
100	40	45	3,5	8	2,2	5
132	40	35	3,5	8	3	-5
102	40	42	3,5	8	5,5	2
133	40	42	3,5	8	8	2

\* față de greutatea membranei lichide

Umflarea emulsiei utilizate în experiențe este relativ puțin dependentă de concentrația emulgatorului. Nu se înregistrează variații volumice mai mari de 10% (tab.4.19) și aceasta, probabil, datorită viscozității mari a emulsiei (emulsiile care nu conțin acizi naftenici prezintă viscozități reduse). Stabilitatea și gradul ei de umflare sînt afectate mai mult de condițiile de lucru:

- diferențe mari de pH între fazele separate de membrană
- reducerea viscozității membranei (utilizarea unor cantități mici de carrier care este și stabilizator pentru membrane)
- viteze mari de agitare la tratarea soluțiilor de  $\text{Co}^{2+}$  (600 - 800 rot/min).

#### 4.6.3.7. Raportul emulsie primară -soluție $\text{Co}^{2+}$

Tratarea soluțiilor sintetice cu membrane lichide s-a realizat utilizînd rapoarte emulsie primară :soluție cuprinse între 1:3 și 1:10 . Valorii 1:3 îi corespund randamentele cele mai ridicate. Este de remarcă că randamentele de transfer au fost mai mici, dar rămîn constante pentru valori mai mici ale raportului membrană: soluție 1:5, 1:7 și 1:10 (tabelul 4.20).



**Tabelul 4.20. Determinarea raportului optim între membrana lichidă și soluție  $\text{Co}^{2+}$**

Nr. crt.	Raport volumic*	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_e$	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
102	1/3	3,5	8	625	300	52
90	1/5	3,5	8		450	28
91	1/7	3,5	8		450	28
92	1/10	3,5	8		450	28

\* vol. emulsie primară / vol. soluție  $\text{Co}^{2+}$

Acest lucru demonstrează că membrana are o capacitate mare de preluare a ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  și că la interfața exterioară se realizează un echilibru care, atunci când acțiunea pompei de protoni încetează se deplasează în sensul reeliberației cobaltului din membrană, în mediul din care a fost preluat, datorită gradientului de concentrație, care acționează de această dată în sens invers .

#### 4.5.3.8. Influența concentrației soluției apoase de $\text{Co}^{2+}$

Repetînd experiențele anterioare, în condiții identice, cu soluții de concentrație mai mică (300 mg  $\text{Co}^{2+}$  / l), se obțin rezultatele prezentate în tabelele 4.21-4.23.

Comparativ cu tabelele 4.13 - 4.15, se observă creșteri pronunțate ale randamentului de extracție pentru această concentrație a ionilor  $\text{Co}^{2+}$  pe măsura creșterii  $\text{pH}_e$  spre valoarea optimă  $\text{pH}_e = 10$ . Valorile rămîn ridicate pentru un interval  $\text{pH}_i$  cuprins între 3,5 - 5,5 (fig.4.23.) .

Tabelul 4.21. Infuența valorilor pH-ului fazei interne asupra randamentului de extracție în cazul epurării unor soluții diluate ( $pH_e = 7$ )

Nr. crt.	$pH_i$	$pH_e$	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
174'	1,5	7	300	231	22,7
175'	2,5	7		231	22,7
176'	3,5	7		205	31,8
177	4,5	7		218	27,7
178'	5,5	7		238	20,8

Tabelul 4.22. Infuența valorilor pH-ului fazei interne asupra randamentului de extracție în cazul epurării unor soluții diluate ( $pH_e = 8$ )

Nr. crt.	$pH_i$	$pH_e$	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
170	1,5	8	300	225	25
171	2,5	8		176	42,6
161	3,5	8		136	54,5
172	4,5	8		136	54,5
173	5,5	8		81	72,7

**Tabelul 4.23. Influența valorilor pH-ului fazei interne asupra randamentului de extracție în cazul epurării unor soluții diluate ( $pH_e = 10$ )**

Nr. crt.	$pH_i$	$pH_e$	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
166 <sup>a</sup>	1,5	10	300	9,5	96,8
167 <sup>a</sup>	2,5	10		50	83,3
167 <sup>d</sup>	3,5	10		12	96
168	4,5	10		38	87,3
169	5,5	10		3,25	98,9

Concentrații mai mici ale ionilor  $Co^{2+}$  în soluția inițială determină formarea unor precipitate de  $Co(OH)_2$  cu flocoane mai mici comparativ cu soluții mult mai concentrate, ceea ce asigură viteze mai mari de dizolvare a acestora. Transferul prin membrană se face astfel mai ușor, mai rapid și mai eficient.

#### 4.5.3.9. Viteza de agitare

Mărimea suprafeței de transfer realizate la contactarea emulsiei cu soluția este influențată de viteza de agitare și forma agitatorului. În cazul unei emulsii cu viscositate medie, se realizează o dispersare bună la turații ale agitatorului relativ scăzute (100 -200 rot/min). În cazul emulsiilor viscoase același efect se obține numai în condiții de agitare energetică (800-1000 rot/min), condiții în care stabilitatea emulsiei este periclitată, iar umflarea ei este foarte probabilă.

Influența turației agitatorului (tabelul 4.24) s-a studiat folosind o instalație de laborator cu următoarele caracteristici:

- agitator cu două palete dreptunghiulare situate în același plan :  $d_{ag} = 3,5$  cm  
 $d/d_{ag} = 1,7$   
 $S_{pal} = 0,9$  cm<sup>2</sup>
- vas cilindric pentru agitare:  $L/d = 2,5$

- volum de lichid: 160 cm<sup>3</sup>

în care: L - lungimea vasului, cm  
d - diametrul vasului, cm  
d<sub>ag</sub> - diametrul agitatorului  
S<sub>pal</sub> - suprafața unei palete

Pentru aceste condiții și acest tip de agitator se observă un optim la o turație de 500 rot/min. atât pentru soluția diluată cât și pentru cea concentrată.

Tabelul 4.24. Influența turației agitatorului\*  
asupra randamentului de extracție

Nr. crt.	Turația rot/min	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %	Nr. crt.	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
191	200	3,5	8	300	259	13,6	187	625	550	12
192	300	3,5	8		218	27	188		525	16
193	400	3,5	8		204	31	189		500	20
194	500	3,5	8		165	46	190		469	25
195	600	3,5	8		**	-	-		-	-

\* agitator cu două palete

\*\* emulsia înglobează o cantitate mare de apă

Studiul influenței turației agitatorului în cazul utilizării emulsiilor obținute pe coloane cu promotori statici de amestecare indică randamente de extracție similare pentru condiții de lucru identice (tabelul 4.25).

**Tabelul 4.25. Infuența turăției agitatorului\* asupra randamentului de extracție în cazul tratării soluțiilor diluate cu emulsii obținute cu promotori statici de amestecare Kenics**

Nr. crt.	Turația rot/min	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %
201	200	3,5	8	300	280	5**
197	300	3,5	8		177	41
198	400	3,5	8		163	45
199	500	3,5	8		187	32
200	600	3,5	8		150	50

\* agitator cu două palete

\*\* agitare ineficientă

#### 4.5.3.10. Extracția în două trepte

În condiții de lucru mai puțin severe (pH<sub>i</sub>=3,5 și pH<sub>e</sub>=8), îndepărtarea avansată a ionilor Co<sup>2+</sup> se poate realiza în două trepte (etape).

Acest lucru presupune ca soluția tratată să fie supusă unei noi contactări (a doua treaptă de tratare), cu emulsie proaspătă, în condiții identice de lucru. Rezultatele obținute experimental cu emulsii obținute în sistem discontinuu sînt prezentate în tabelul 4.26.

**Tabelul 4.26. Extracția în două trepte (pH-ul fazei externe = 8)**

Nr. crt.	pH <sub>i</sub>	Conc. init. mg/l	Conc. finală mg/l	Rand. %	Observații	
206.	3,5	625	300	52	treapta I	Randament pe întregul proces 98,4%
207	3,5	300	10	93	treapta II	

\* agitator cu patru palete

#### 4.5.4. Concluzii

Permeația  $\text{Co}^{2+}$  din membrane lichide se poate realiza cu randamente mari prin alegerea unei membrane potrivite și a unor concentrații de protoni în cele două faze (sursă și receptoare) apoase. Pentru valori inițiale  $\text{pH}_e = 10$ ,  $\text{pH}_i = 3,5$  (sau chiar  $\text{pH}_i = 3,5-5,5$ ) și concentrația carrier-ului în membrană 46% (procente masice) se obține un transport al ionilor metalici în proporție de 96% în cazul soluțiilor mai concentrate, respectiv 98% în cazul soluțiilor diluate. Membrana se comportă bine, nu suferă fenomene pronunțate de umflare sau rupere.

#### 4.6. Considerații asupra transportului $\text{Co}^{2+}$ prin membrană

Referitor la transportul  $\text{Co}^{2+}$  prin membrana lichidă se pot discuta următoarele aspecte (Fig.4.28):

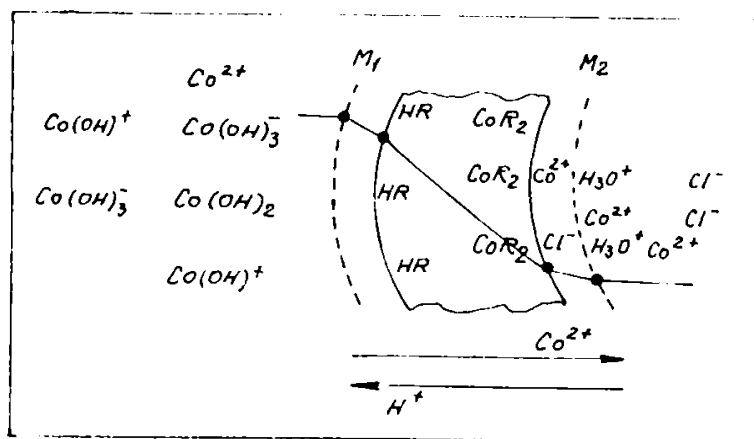


Fig.4.28. Transportul  $\text{Co}^{2+}$  prin membrană

1. transportul ionilor metalici prin soluție (faza sursă)
2. transportul ionilor metalici prin stratul limită aflat la interfața  $M_1$
3. repartitia, respectiv stabilizarea ionilor metalici în membrana la interfața  $M_1$ , concomitent cu eliberarea protonilor în faza sursă
4. difuzia prin membrană
5. eliberarea ionilor metalici la interfața  $M_2$  prin reacție

chimică, respectiv preluarea a doi protoni

6. difuzia ionilor metalici în stratul limită adiacent lui

$M_2$

7. difuziunea în masa de soluție (faza receptoare)

1,2. Sistemul de agitare folosit experimental asigură condiții hidrodinamice propice transportului ionilor metalici din faza sursă spre membrană, prin stratul limită adiacent interfeței  $M_1$  (afirmație probată de experimentele efectuate, vezi p.115). Cu toate acestea, la folosirea soluțiilor de clorură de cobalt, caracterizate prin disociere aproape completă a sării și un  $pH_e=6$ , deși există condiții de realizare a pompei de protoni ( $pH_i = 3 - 3,5$ ), sau se înregistrează fenomenul de transport.

Mai mulți autori au arătat că ionii metalici hexahidratați sînt cinetic inerti, astfel încît extracția lor din faza apoasă într-o fază organică este limitată (în cazul de față împiedicată) de eliberarea lentă a moleculelor de apă [154,163]. Introducerea unor liganzi în sistem (acetat, salicilat, propionat,) accelerează procesul de extracție prin înlocuirea moleculelor coordonate de apă cu cele ale ligandului [164]. Se formează un compus termodinamic mai puțin stabil și mai labil cinetic care permite apropierea de membrană și reacția rapidă cu carrier-ul.

Modificarea acvacationilor  $Co^{2+}$  s-a efectuat în experimente prin adaos de hidroxid de sodiu, ceea ce a permis:

- înlocuirea apei coordonate cu ioni  $HO^-$
- obținerea condițiilor potrivite pentru buna funcționare a pompei de protoni

În sistem apar următoarele specii  $Co(OH)^+$ ,  $Co(OH)_2$ , și  $Co(OH)_3^-$ , ale căror echilibre de formare sînt caracterizate de  $pK_1 = 4,4$ ,  $pK_{1,2} = 4,6$ ,  $pK_{1,2,3} = 10,5$  [160]. Acești compuși sînt capabili să înlesnească apropierea și preluarea ionilor metalici de către membrană, pînă la randamente de 96%.

Pentru studiul transportului ionilor  $Co^{2+}$  emulsia multiplă realizată se fotografiază (36 clișee). Pe fotografiile se numără și se estimează diametrele particulelor cu ajutorul unei scale gradate (Fig.4.29).

Dacă se presupune că:

- suprafața fotografiată este destul de mică încît să poată fi considerată plană (curbura vasului să nu afecteze dimensiunile particulelor)
- distribuția particulelor este uniformă în masa de lichid
- particulele obținute sînt sferice
- se estimează dimensiunile pentru un număr suficient de mare de particule, astfel încît diametrul mediu calculat să fie cît mai apropiat de cel real

- dimensiunile particulelor nu se modifică sensibil în urma proceselor de: umflare, rupere și coalescență, pe perioada experimentelor,
- atunci se poate calcula o suprafață externă medie de transfer.

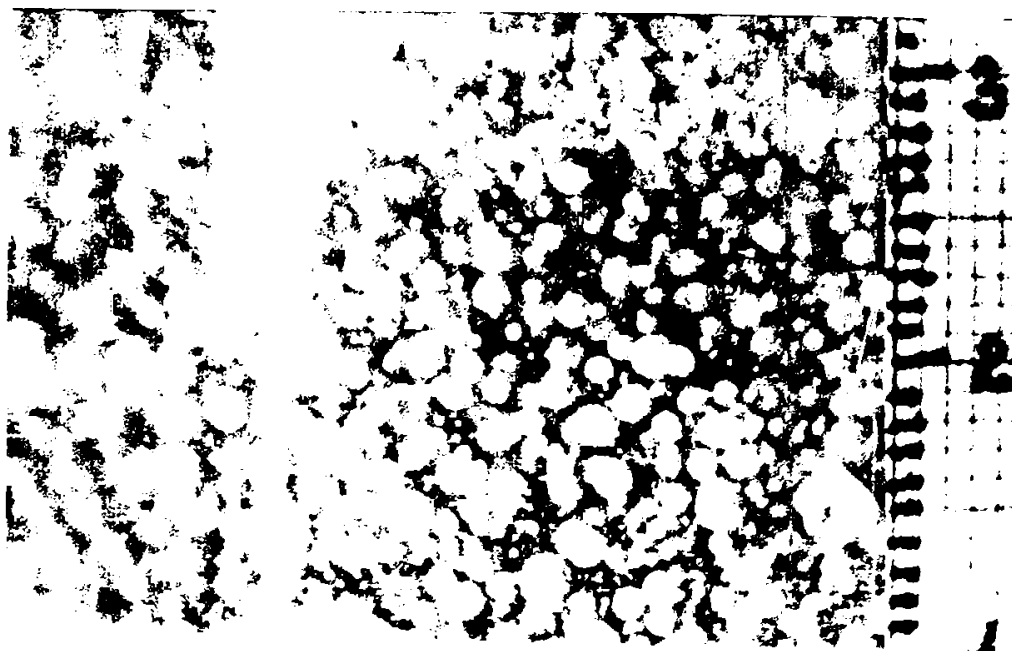


Fig.4.29. Emulsia multiplă A/U/A

Cunoscându-se:

- volumul de emulsie primară dispersat ( $V_{em} = 40 \text{ cm}^3$ )
- volumul unei picături este:

$$V_p = \frac{4\pi r_{med}^3}{3} \quad (4.18)$$

- suprafața unei picături este:

$$S_p = 4\pi r_{med}^2 \quad (4.19)$$

unde:  $r_{med}$  - raza medie determinată cu ajutorul fotografiilor,  
se poate determina numărul particulelor formate ( $N_p$ ) și suprafața exterioară medie ( $S_{med}$ ):



$$N_p = \frac{V_{em}}{V_p} \quad (4.20)$$

$$S_{med} = N_p \cdot S_p \quad (4.21)$$

Diametrul mediu determinat prin numărarea și măsurarea a 4000 particole este :  $d_{med} = 0,0776$  cm.  
Se calculează:

$$N_p = \frac{40 \cdot 3}{4 \pi \cdot 0,0388^3}$$

$$N_p = 163484$$

$$S_{med} = 163484 \cdot 4 \cdot \pi \cdot 0,0388^2$$

$$S_{med} = 3092 \text{ cm}^2$$

In faza sursă se urmărește scăderea concentrației ionilor  $Co^{2+}$  prin prelevare de probe la intervale egale de timp. Aplicarea legii I a lui Fick conduce la obținerea ecuației:

$$\ln \frac{C_i}{C_t} = \frac{D_i \cdot S_{med}}{\Delta x} \cdot t \quad (4.22)$$

unde:  $C_i$  - concentrație inițială,  $mgCo^{2+}/l$   
 $C_t$  - concentrație momentană, la timpul  $t$ ,  $mgCo^{2+}/l$   
 $D_i$  - coeficientul de difuziune

Se reprezintă grafic  $\ln \frac{C_i}{C_t} = f(t)$  (Fig.4.30)

Din panta dreptei, cunoscând valoarea  $S_{med}$ , se poate determina un coeficient aparent de difuziune ( $D_1$ ):

$$D_1 = D_i / \Delta x \quad (4.23)$$

$$tga = D_1 \cdot S_{med} \quad (4.24)$$

$$D_1 = \frac{tga}{S_{med}} \quad (4.25)$$

$$D_1 = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$$

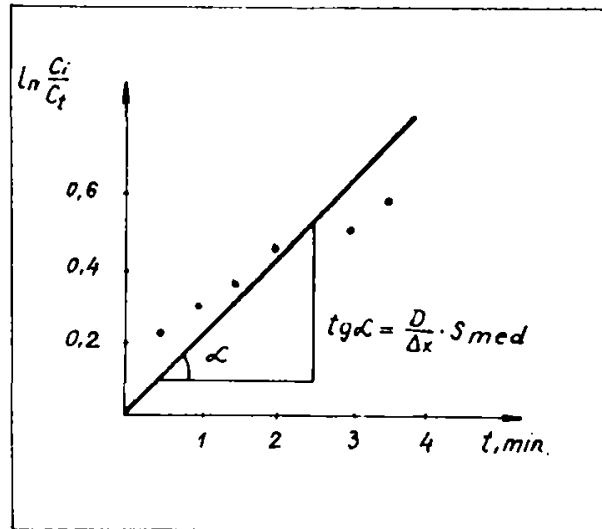
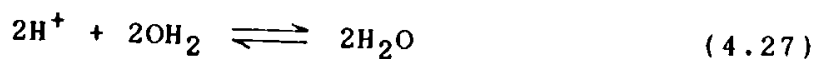
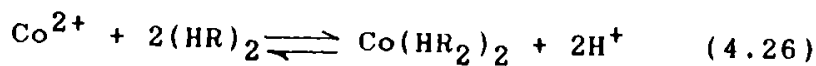


Fig.4.30. Reprezentarea funcției  $\ln C_i/C_t = f(t)$

Tabelul 4.27. Valorile concentrației reziduale a ionilor  $\text{Co}^{2+}$  în faza sursă, funcție de timp

Nr. crt.	pH <sub>i</sub>	pH <sub>e</sub>	Conc. init. mg/l	Timp min	Conc. finală mg/l	Rand. %
157a	3,5	10	625	0,5	500	20
157b	3,5	10		1	462,5	26
157c	3,5	10		1,5	437,5	30
157d	3,5	10		2	400	36
157f	3,5	10		3	375	40
157g	3,5	10		3,5	350	44

3. Carrier-ul acid aflat la interfața  $M_1$ , foarte bun solvent pentru sărurile de cobalt, preia doar ionul  $\text{Co}^{2+}$ , fără ligand respectiv grupări  $\text{OH}^-$ , eliberînd în același timp doi protoni, care reacționează rapid cu ionii  $\text{HO}^-$  disponibili.

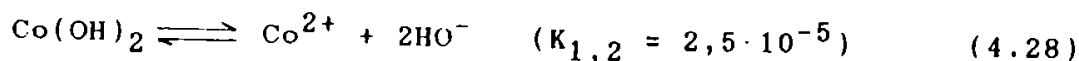


În sprijinul acestei afirmații există următoarele argumente:

- acizii naftenici aparțin grupei de schimbători de ioni lichizi, din care mai fac parte acizii fosforici: D2EHPA, PC-88A și acizii versatici ( $\text{C}_{10}$ ); acești extractanți acizi se comportă similar: formează dimeri în solvenți nepolari, în mecanismul de transport generează pompa de protoni, etc [165].

- s-a demonstrat (metode RMN) pentru acizii puri (D2EHPA) că preiau din sistem doar ionul metalic, neînsoțit de moleculele ligandului [164]

- valoarea constantei echilibrului chimic:



$$K_{1,2} = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{\text{Co}(\text{OH})_2} \quad (4.29)$$

- produsul de solubilitate al  $\text{Co}(\text{OH})_2$  este:  $\text{PS} = 6,3 \cdot 10^{-15}$  [160]; concentrația ionilor  $\text{Co}^{2+}$  în soluție este egală cu:

$$[\text{Co}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\text{PS}}{3}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-15}}{3}}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = 7,55 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

și este suficientă pentru declanșarea procesului. Pe măsura preluării ionilor  $\text{Co}^{2+}$  în membrană și a consumării ionilor  $\text{HO}^-$ , echilibrul (3) se deplasează complet spre dreapta.

4. Concentrația carrier-ului în sistem se alege mult mai mare decât cea stoechiometrică necesară deoarece favorizează preluarea mai rapidă a cantității de  $\text{Co}^{2+}$  din faza sursă și totodată crește vîscozitatea membranei, deci implicit stabilitatea ei. Pentru acest lucru se poate considera că difuziunea prin membrană nu este limitativă în procesul de transfer.

5. Eliberarea ionilor  $\text{Co}^{2+}$  la interfața  $\text{M}_2$  se realizează prin reacție chimică. Faza receptoare conține acid clorhidric, pH-ul acestei faze este 3,5 ceea ce corespunde unei concentrații

de  $3,2 \cdot 10^{-4}$  moli hidrogen. Calculul necesarului de hidrogen pentru schimbul întregii cantități de ioni metalici demonstrează că această concentrație este insuficientă ( $75 \text{ mg Co}^{2+}$  aflat într-un volum de 120 ml soluție, este preluat în schimbul a  $1,27 \cdot 10^{-3}$  moli hidrogen, ceea ce ar corespunde unui  $\text{pH}_i = 2,9$ )

S-au efectuat încercări la valori  $\text{pH}_i = 1$ ,  $\text{pH}_i = 2$  și  $\text{pH}_i = 2,9$ , care asigură concentrații de protoni mai mari sau egale cu cea stoechiometric necesară. Rezultatele obținute au fost fluctuante în ceea ce privește randamentul de transport, umflarea și ruperea membranei. Deci membrana este afectată de tăria ionică a fazei interne.

6. După spargerea emulsiei epuizate, se regăsesc în faza internă numai  $175 \text{ mg Co}^{2+}/\text{l}$ . Această cantitate este de 5,4 ori mai mică decât cea stoechiometric posibilă.

Se cunoaște că într-o picătură suprafața interioară de transfer  $M_2$  este mult mai mare decât cea exterioară. În aceste condiții, concentrația neobișnuit de mică a ionilor metalici (comparativ cu a altor specii studiate), regăsită în faza internă, conduce la presupunerea că în acest al doilea strat limită se realizează o "stază" a procesului de difuziune.

7. Acvaionii metalici și clorură, voluminoși, difuzează lent și aceasta reprezintă probabil etapa determinantă de viteză. Fenomenul apare menționat în literatură sub numele de "polarizarea concentrației" [166].

#### 4.7. Spargerea emulsiilor epuizate

Recuperarea fazei interne în vederea prelucrării ei se poate face numai după distrugerea emulsiei epuizate. Pentru spargerea emulsiilor trebuie asigurate condițiile în care fenomenul de coalescență - care duce la formarea de picături mari ce elimină faza internă înglobată - este predominant. În lucrare se prezintă rezultatele obținute la spargerea emulsiilor epuizate prin metoda termică și prin metoda electrică [157].

##### 4.7.1. Metoda termică

Se știe [71] că, prin ridicarea temperaturii, adsorbția emulgatorului la interfața globulelor scade puternic, concomitent cu creșterea agitației termice, deci a frecvenței ciocnirilor

între particule. Acestea favorizează coalescența [157].

Pe de altă parte dacă un sistem emulsionat este răcit brusc la o temperatură suficient de scăzută, comportarea constrictivă diferită și tendința de apariție a microcristalelor în picăturile de apă, determină o separare a fazelor, deci destabilizarea emulsiei.

Comparînd efectele celor două operații singulare se constată că încălzirea sistemului prezintă o ușoară superioritate în eficiență și rapiditate. Dar numai aceasta nu duce la spargerea completă a emulsiei. De aceea s-a încercat o metodă combinată de spargere a emulsiei, cu șocuri termice, în care sistemul a fost supus unor cicluri încălzire-răcire, respectînd această succesiune.

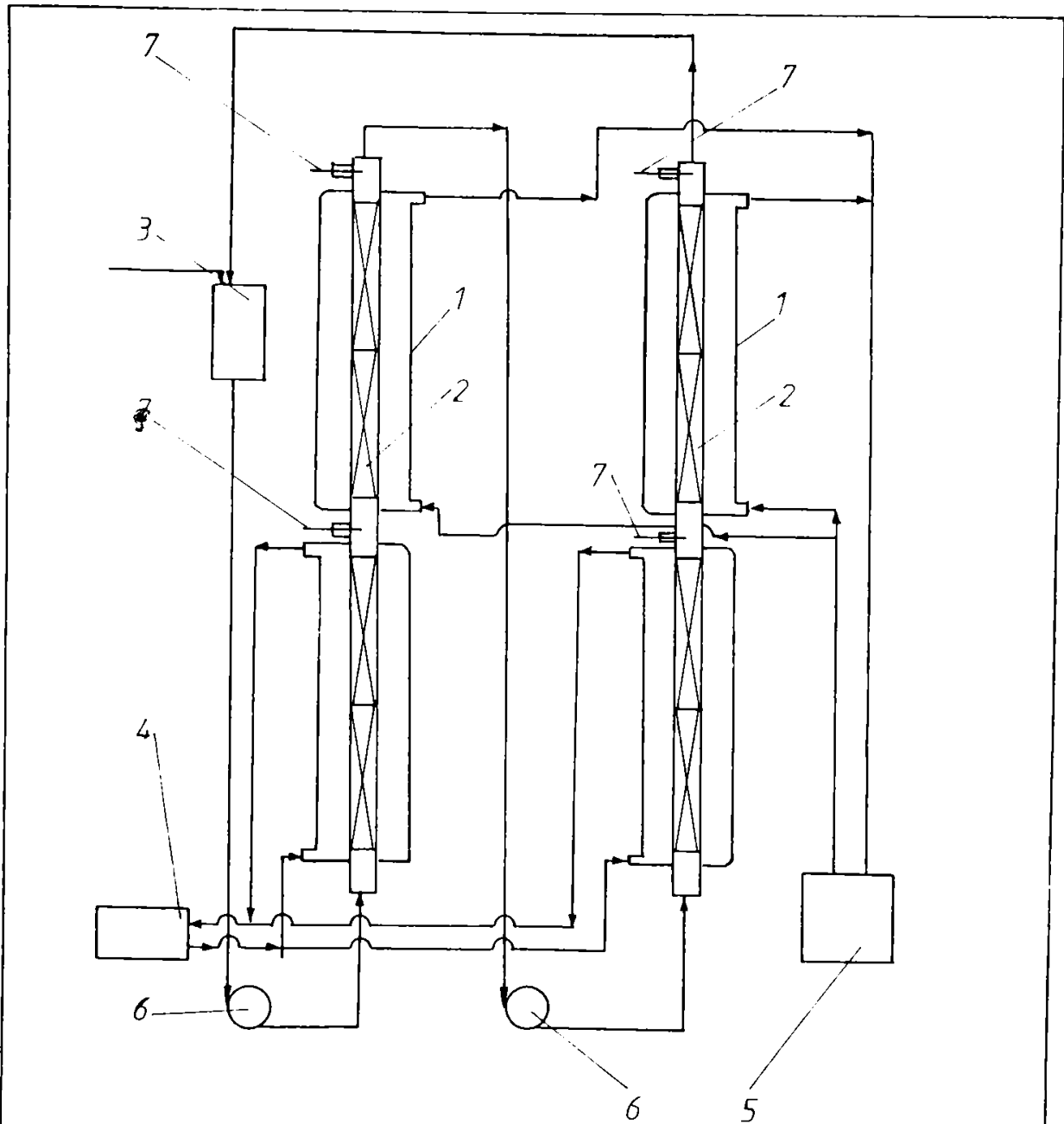
S-au efectuat încercări atît cu emulsiile obținute mecanic cît și cu cele obținute în coloane cu elemente statice de amestecare. Mai întîi s-a lucrat în eprubete, un ciclu cuprinzînd încălzire-răcire-încălzire (tabelele 4.28-4.30). Cu excepția emulsiilor obținute pe sisteme Sulzer, spargerea apare după cca. 33 minute.

Tabelul 4.28. Instabilitatea termică a emulsiilor obținute mecanic

Caracteristici		
concentrația emulgatorului [%masă]		5,5
temperatura de fierbere [°C]		80-98
timp de fierbere [min]		22
temperatura de congelare [°C]		-1
timp de congelare [min]		11
volumul inițial de emulsie [ml]		12
volumul fazei organice [ml]		5,6
volumul fazei apoase [ml]		6,4

Se observă că emulsiile obținute pe sistemele cu Sulzer sînt mult mai stabile și necesită un aport energetic mult mai mare pentru spargere și necesită repetarea ciclului termic.

Ulterior acestor studii preliminare, s-a testat dezemulsionarea termică cu o instalație continuă (fig.4.31), prevăzută cu două coloane cu manta de încălzire, respectiv de încălzire-răcire, două termostate, două pompe peristaltice și un vas intermediar. În coloane s-au dispus promotori statici de amestecare cu raport L/d mare. Fluidul, se recirculă în instalație, cu o viteză aparentă



*Legendă*

- |                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| 1. coloane cu umplutură | 5. criostat           |
| 2. umplutură Kenics     | 6. pompe peristaltice |
| 3. vas tampon           | 7. termometre         |
| 4. termostat            |                       |

*fig.5.30. Schema instalației continue de spargere a emulsiei.*

**Tabelul 4.29.** Instabilitatea termică a emulsiilor obținute cu promotori statici de amestecare Kenics

Caracteristici	Emulsia nr.			
	1*	2	3	4
concentrația emulgatorului [%]	1,5	2	5,5	8
temperatura de fierbere [°C]	110	60-99	75-92	90-99
timp de fierbere [min]	-	22	22	22
temperatura de congelare [°C]	-	-1	-1	-1
timp de congelare [min]	-	11	11	11
volumul emulsiei inițiale [ml]	-	12	12	12
volumul fazei organice [ml]	-	5	6	6
volumul fazei apoase [ml]	-	7	6	6

\* emulsia nu se sparge

**Tabelul 4.30.** Instabilitatea termică a emulsiilor obținute cu promotori statici de amestecare Sulzer SMV

Caracteristici	Emulsia nr.			
	1	2	3	4
concentrația emulgatorului [%]	1,5	2	5,5	8
temperatura de fierbere [°C]	70-98	80-98	80-95	85-98
timp de fierbere [min]	3x22	3x22	3x22	3x22
temperatura de congelare [°C]	-1	-1	-1	-1
timp de congelare [min]	2x11	2x11	2x11	2x11
volumul emulsiei inițiale [ml]	12	12	12	12
volumul fazei organice [ml]	7	7	7,2	~7
volumul fazei apoase [ml]	5	5	4,8	~5

de 0,25 mm/s, pe durata a 90 min., pentru a avea timp să preia sau să cedeze căldură. Pe porțiunile încălzite temperatura este de  $90 \pm 1^\circ\text{C}$ , iar pe cele răcite  $-15 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Se supun spargerii aceleași emulsii. După 30 - 40 min. se observă separarea parțială a fazelor (tabelele 4.31 și 4.32). Estimarea eficienței metodei s-a făcut pe baza vitezei medii de dezemulsionare definită ca volumul de emulsie spartă în unitatea de timp.

Tabelul 4.31. Influența concentrației emulgatorului asupra vitezei de spargere continuă a emulsiei obținute cu promotori statici Sulzer SMV

Caracteristici	Emulsia nr.			
	1	2	3	4
concentrația emulgatorului [%]	1,5	2	5,5	8
viteza aparentă a emulsiei [mm/s]	0,25	0,25	0,25	0,25
volumul fazei organice [ml]	75	75	75	68
volumul emulsiei nesparte [ml]	10	15	17	-
volumul fazei apoase [ml]	15	10	8	38*
viteza de dezemulsionare [ml/s]	1	0,94	0,92	-

\* apa nu e limpede (are un grad redus de emulsionare)

Comparînd vitezele de spargere, pe această instalație se observă că ele nu variază mult cu concentrația emulgatorului, dar că valorile sînt relativ mici (tabelele 4.31 și 4.32)



**Tabelul 4.32.** Influența concentrației emulgatorului asupra vitezei de spargere continuă a emulsiei obținute cu promotori statici Kenics

Caracteristici	Emulsia nr.			
	1	2	3	4
concentrația emulgatorului [%]	1,5	2	5,5	8
viteza aparentă a emulsiei [mm/s]	0,25	0,25	0,25	0,25
volumul fazei organice [ml]	75	70	60	63
volumul emulsiei nespate [ml]	25	20	15	19
volumul fazei apoase [ml]	-	10	25	18
viteza de dezemulsionare [ml/s]	0,83	0,90	0,94	0,90

#### 4.7.2. Metoda electrică

Ca și metoda termică, metoda de spargere electrică a emulsiilor are avantajul că nu impurifică membrana cu alți compuși. Procedul presupune expunerea emulsiei acțiunii unui câmp electric continuu sau alternativ avînd caracteristici controlate [74,75,109-111], rezultînd o intensificare a fenomenului de coalescență.

În câmp continuu, într-o picătură se induce un dipol care se orientează în direcția liniilor de câmp. Ca urmare apare o aplatizare a picăturii și o deformare a liniilor de câmp în apropierea acesteia (fig.4.32 a). Simultan are loc o deplasare a picăturii înspre anod unde aceasta se încarcă electric. Coalescența este rezultatul unuia din următoarele fenomene [74,75,110,111,158]:

- ciocnirea plastică a două picături (posedînd dipol indus) care se deplasează spre anod cu viteze diferite;
- interacțiuni dipol-dipol, fig.4.32 b;
- ciocnirea între un dipol în deplasare spre anod cu o picătură care se deplasează în sens contrar după ce s-a încărcat electric la anod.

În câmp alternativ apare un fenomen suplimentar: formarea unui sir de perle (picături), (fig.4.32.c) ca urmare a interacțiu-

nii dipol - dipol și a modificării intensității câmpului între picături (fig.4.32.b).

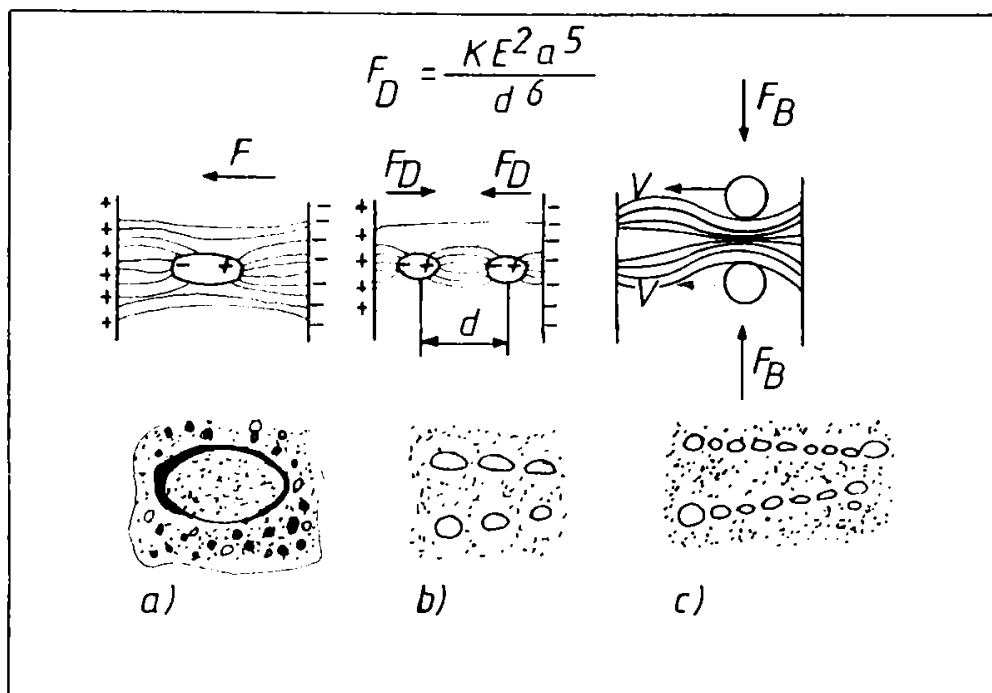


Fig.4.32.Spargerea în câmp electric

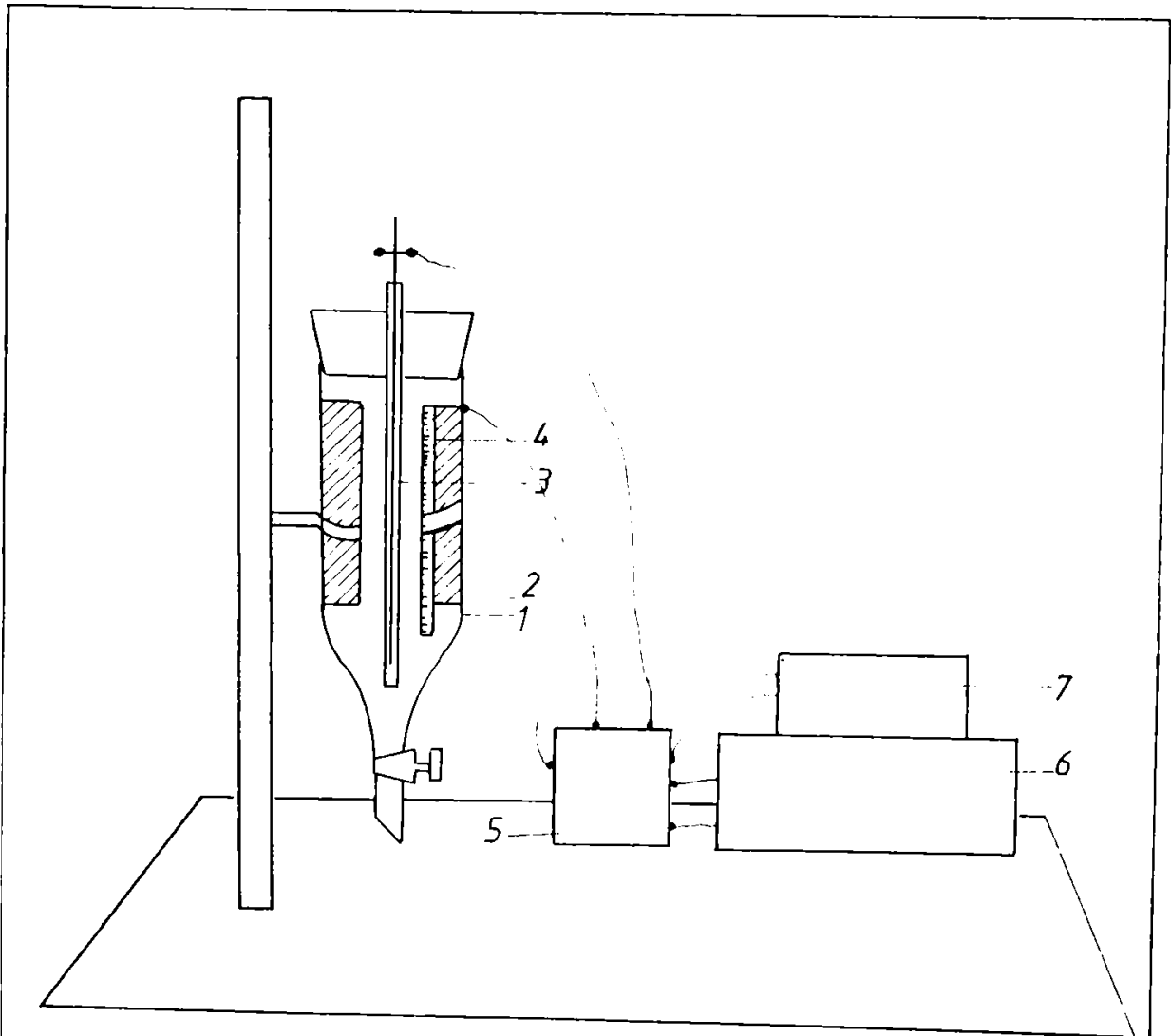
- $F_D$  - forța de atracție între dipoli
- $E$  - intensitatea câmpului electric
- $a$  - diametrul picăturii
- $d$  - distanța între dipoli

În urma contopirii, apar picături mai mari care nu mai pot păstra apa înglobată și, ca urmare, cele două faze se stratifică și se separă.

Pentru spargere s-a utilizat o celulă cilindrică (volum  $30 \text{ cm}^3$ ) unul dintre electrozi a fost plasat central în interiorul celulei iar celălalt a circumscris exteriorul celulei (fig.4.33) tensiunea alternativă aplicată (1000 - 5000 V) a avut o frecvență cuprinsă între 500 și 2000 Hz. Eficacitatea procesului a fost apreciată prin :

- timpul de declanșare a procesului și durata acestuia
- raportul între înălțimea stratului apos separat la timpul  $t$  (H) și înălțimea inițială a emulsiei în celulă ( $H_0$ )
- conținutul de apă în faza organică după spargere.

Prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat cu ajutorul



*Instalație pentru dezemulsionare în câmp electric*

- 1. celulă de sticlă
- 2. electrod exterior
- 3. electrod central, izolat în teacă de sticlă
- 4. scală gradată în mm
- 5. sursă de tensiune și frecvență înaltă
- 6. aparat pentru măsurarea frecvenței
- 7. aparat pentru măsurarea tensiunii

*Fig. 5.34*

unui calculator IBM/PC/XT, după o lege exponențială de forma:

$$y = b_1 + b_2 e^{b_3 t} \quad (4.30)$$

unde :  $y$  - raportul  $H/H_0$   
 $t$  - timp [s]  
 $b_{1,2,3}$  - constante (tabelul 4.33.)

care pentru  $y = 0$  conduce la ecuația (4.30) din care se determină timpul de declanșare al procesului  $t_d$ :

$$t_d = -\frac{1}{b_3} \ln \left( -\frac{b_1}{b_2} \right) \quad (4.31)$$

**Tabelul 4.33.** Determinarea parametrilor  $b_1, b_2, b_3$  prin regresie neliniară cu optimizare SIMPLEX

Tensiune V	Frecvență Hz	$b_1$	$b_2$	$b_3$	Coef. de core- lare	Abatere medie pătra- tică
3000	500	0,48057	-0,60787	-0,00667	0,9916	0,00413
	1000	0,51324	-0,51943	-0,00408	0,9982	0,00029
	2000	0,43494	-0,48075	-0,00319	0,9820	0,00268
	4000	0,25611	-1,44541	-0,00808	0,9541	0,00162
4000	500	0,56378	-0,61503	-0,00755	0,9979	0,00170
	1000	0,56383	-0,66049	-0,00427	0,9976	0,00104
	2000	0,52136	-0,59962	-0,00732	0,9829	0,00860
5000	500	-	-	-	-	-
	1000	0,59345	-0,59406	-0,00757	0,9844	0,00585
	2000	0,01251	-0,37641	0,01688	0,9892	0,00894

Din fig.4.34 - 4.36 se observă că pentru aceiași valoare a tensiunii pe măsura creșterii frecvenței, eficiența separării (exprimată  $H/H_0$ ) scade, dar pentru fiecare frecvență de lucru, creșterea tensiunii aplicate determină o eficiență sporită a fenomenului de spargere și o declanșare mai rapidă a procesului. (fig.4.37 - 4.39).

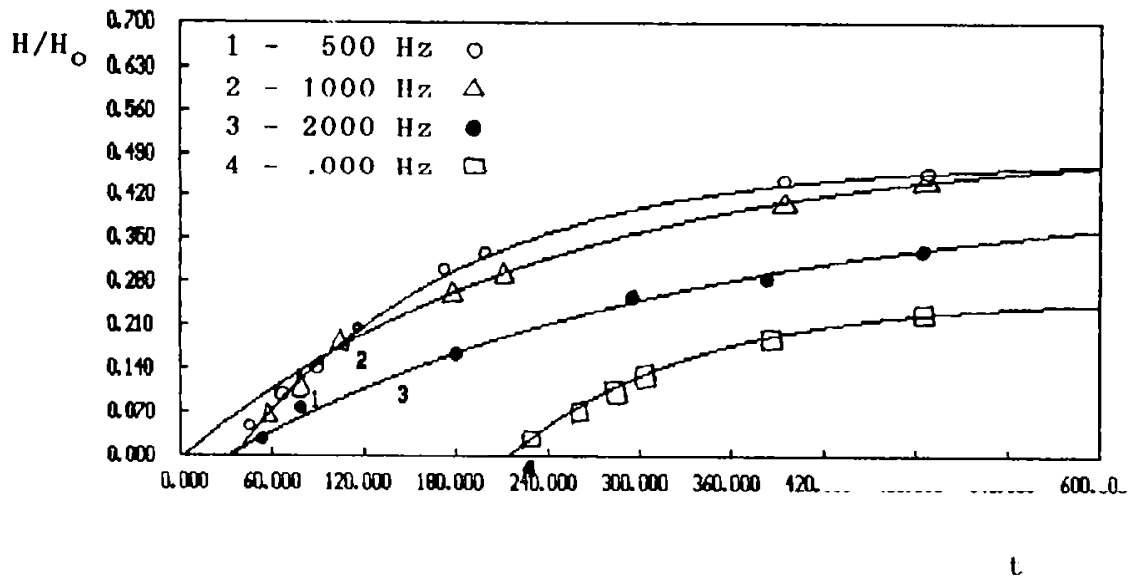


Fig.4.34. Raportul fazelor separate în funcție de timp  
tensiunea 3000 V

Pentru aceeași valoare a tensiunii, de ex.  $U=3000$  V, (fig.4.34) se observă cu creșterea frecvenței de la 500 Hz la 4000 Hz, o scădere a vitezei de dezemulsionare. La tensiuni mari efectul frecvenței se estompează (fig.4.35 și 4.36).

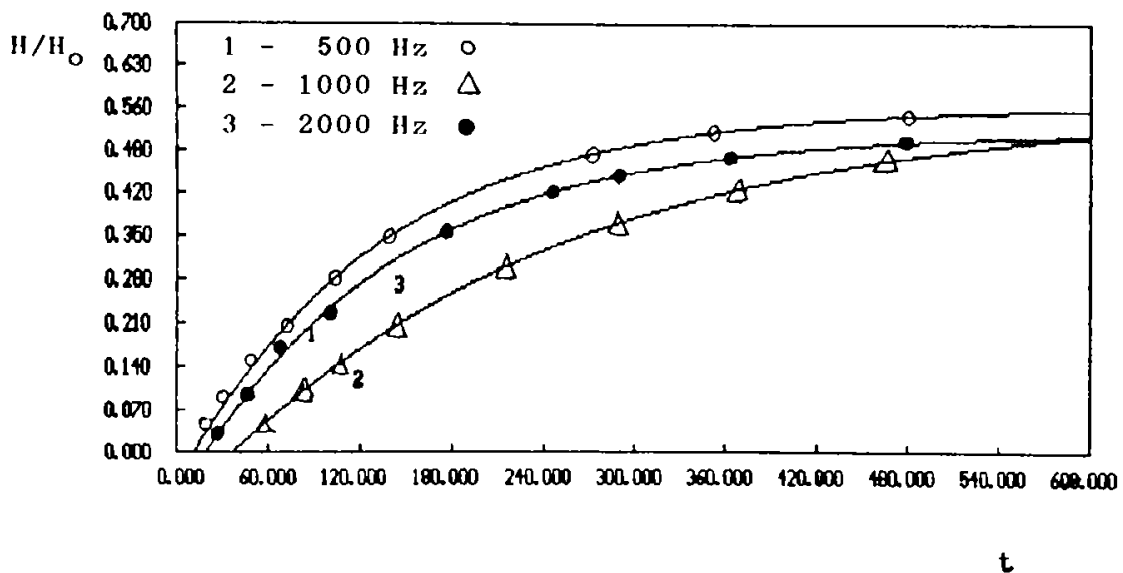


Fig.4.35. Raportul fazelor separate în funcție de timp  
tensiunea 4000 V

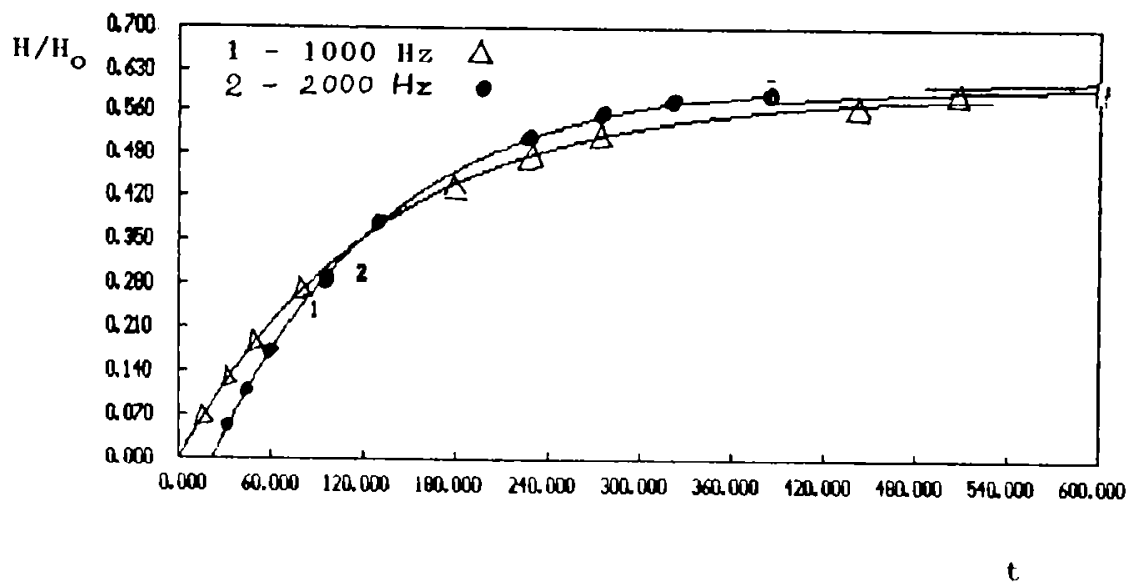


Fig.4.36. Raportul fazelor separate în funcție de timp  
tensiunea 5000 V

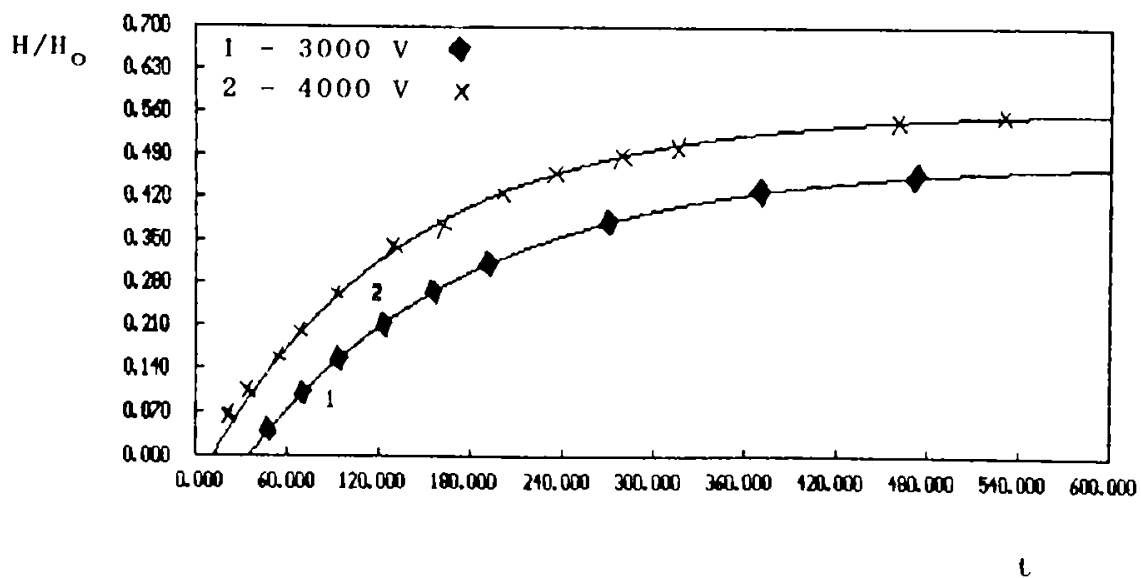


Fig.4.37. Raportul fazelor separate în funcție de timp  
frecvența 500 Hz

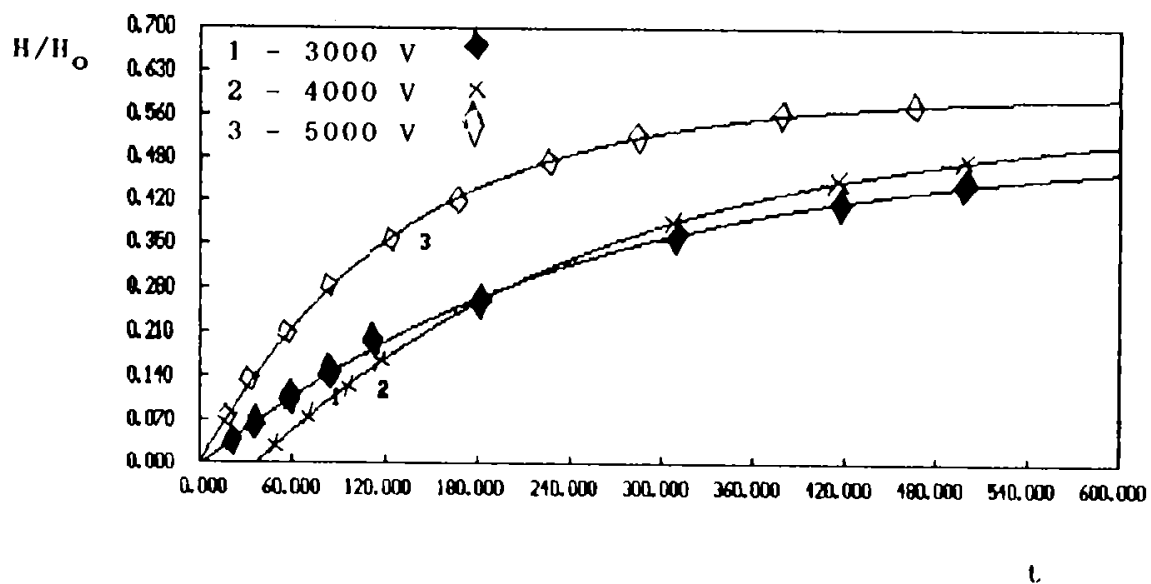


Fig.4.38. Raportul fazelor separate în funcție de timp  
frecvența 1000 Hz

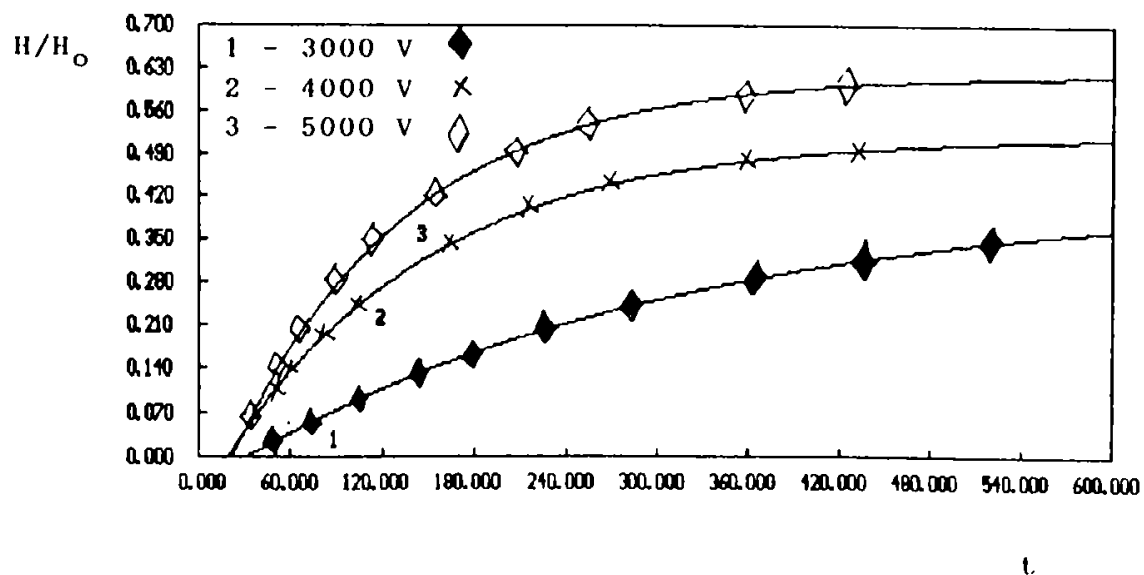


Fig.4.37. Raportul fazelor separate în funcție de timp  
frecvența 2000 Hz

În faza organică care se separă rămâne înglobată o cantitate de apă, care s-a determinat prin metoda Karl Fischer (STAS

7041/70).

Conținutul de apă remanent în faza organică, în urma acestui procedeu de separare, se prezintă în tabelul 4.34.

Tabelul 4.34. Rezultate experimentala la spargerea emulsiilor prin metoda electrică

Tensiune V	Frecvență Hz	Vol. fazei apoase ml	Vol. fazei organice ml	Vol. emulsiei nesparte ml	Conc. apei în f.org. %	Vit.de dezemul sionare ml/min
3000	500	16	2	12	1,5	1,8
	1000	12	2	16	1,2	1,4
	2000	10	1	19	1,13	1,1
	4000	6	-	24	-	0,6
4000	500	18	7	5	1,3	2,5
	1000	16	5	9	1,14	1,1
	2000	18	5	7	1,19	1,3
5000	500	-	-	-	-	-
	1000	18	4	8	0,8	1,2
	2000	18	6	6	1,19	1,4

#### 4.7.3. Concluzii

Spargerea emulsiilor prin procedeul termic decurge cu viteze mici și are o eficiență scăzută: o parte din emulsia inițială (10- 25%) nu este afectată de tratamentul aplicat.

Metoda electrică de spargere a emulsiilor este mult mai eficientă și mai rapidă. Vitezele de dezemulsionare sînt cu atît mai mari cu cît tensiunea aplicată este mai mare și frecvența cîmpului mai mică (pentru aceeași tensiune, creșterea frecvenței de lucru conduce la scăderea vitezei de dezemulsionare).

Conținutul de apă remanent în faza organică (membrană) este comparabil cu cel menționat în literatură [75].



Concluzii

---

Cercetările efectuate pe parcursul elaborării tezei de doctorat cu tema *Contribuții la separarea cu membrane lichide a metalelor grele din ape reziduale* au fost orientate în următoarele direcții: obținerea emulsiei primare, obținerea emulsiei multiple, influența unor parametri asupra procesului de transport al ionilor  $\text{Co}^{2+}$  și stabilirea condițiilor de spargere a emulsiilor.

Rezultatele cercetărilor sînt obiectul unui număr de 4 lucrări trimise spre publicare [155-158] și a două lucrări comunicate [161,162].

Din datele prezentate în lucrare se desprind următoarele contribuții de natură teoretică și aplicativă:

1. S-a efectuat o analiză critică a datelor de literatură referitoare la obținerea, mecanismele de transport și domeniile de utilizare a membranelor lichide.

2. Utilizarea membranelor lichide pentru extracția ionilor  $\text{Co}^{2+}$ , care nu este menționată în literatură, permite cumularea celor două etape aplicate în prezent separat pentru ionilor metalici din soluții apoase (extracție și stripare). Deși au fost întreprinse studii amănunțite pentru stabilirea tipului de legătură pe care îl formează extractanții cu ionii metalici, problema nu este decît parțial elucidată.

3. O etapă importantă în studiul extracției cobaltului a fost obținerea și caracterizarea emulsiei primare, investigîndu-se diverse metode de emulsionare. Deși, pentru compoziții testate, emulsiile obținute în instalațiile continue echipate cu promotori statici de amestecare (de două tipuri: Sulzer SMV și Kenics) au o dispersie mai mare a dimensiunilor particulelor decît cele rezultate prin procedeele uzuale, mai marea lor stabilitate le recomandă pentru tratarea apelor cobaltoase. Obținerea emulsiilor

în instalația continuă (nu s-au observat diferențe notabile pentru cele două tipuri de promotori testate) prezintă avantajele unei simplități tehnologice și unei productivități mari cu consum energetic mai mic .

4. Studiul influenței unor parametri (pH-ul inițial al fazei interne, pH-ul inițial al fazei externe, concentrația carrierului, concentrația emulgatorului, compoziția emulsiei primare, raportul emulsie primară/apă sintetică, intensitatea agitării) asupra transportului ionilor  $Co^{2+}$  a condus la stabilirea următoarelor condiții optime pentru extracția într-o singură treaptă:

-pH extern inițial	10
-pH intern inițial	3,5-5,5
-raport (vol) acizi naftenici:petrol	1:1
-concentrația emulgator Span 80, % greut	5,5
-raport (vol) membrană:apă de tratare	1:3
-turație agitator, rot/min	100-200
-timp de contactare, min	3 - 5

5. Pentru spargerea emulsiilor epuizate s-au testat două metode. Aplicarea metodei electrice a condus la rezultate similare cu cele prezentate în literatură. Pentru metoda termică, care nu apare menționată în cazul membranelor lichide, s-au obținut rezultate promițătoare.

Se pot menționa următoarele contribuții originale :

- studiul permeației ionilor de  $Co^{2+}$ ;
- obținerea (emulsiei) membranei lichide în instalații continue echipate cu promotori statici de amestecare;
- o propunere pentru mecanismul de transport;
- aplicarea metodei termice la dezemulsionare.

---

## Bibliografie

---

1. Basilikiotis, G.S. Himia Perivalondos, editia a 2-a, University Studio Press, Salonic, 1989
2. \*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes, vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York, 1969, cap.16 Petrochemical Waste Treatment
3. Drogaris Gr. Deltio Ing.Chim. (1988), nr.35-36, p.36
4. Stoianovici S. și Robescu D.; Procedee și echipamente mecanice pentru tratarea și epurarea apei, Ed.Teh., București,
5. \*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes, vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York, 1969, cap. 17 Monitoring.
6. Drogaris G. Epexegasia igron Viomihanikon apovlition ELKEPA, Atena, 1988.
7. Spinos M. Deltio Ing.Chim. (1986), nr.46, p. 33
8. Cocheci V. și colaboratorii; Bazele Tehnologiei Chimice Vol.II, IPT "Traian Vuia", Timișoara, (1979).
9. \*\*\* Tratat de igiena Vol.I, Ed.med., București (1984).
10. Berglund R.L. and Whipple GM. Chem.Eng.Progr., Nov.1987, p. 46.
11. Beychok R.M. Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants John Willey and sons; London-New York-Sydney.
12. Vavizos G. Viologicos Katharismos ELKEPA, Atena, (1985), p.50-190
13. Vesilind P.A. Treatment and disposal of waste-water sludges Ann Arbor Sci.Publ., Cap.I
14. Voglis V., Katsarakis G., Kotsira-Duka V., Mavroidis M. și Haralampus D. Prostasia Perivanlodos apo tin Viomihania Petrohimicon Technical Chamber of Greece, August 1978.
15. Eisenächer K. și Neumann U., Chem.-Ing.-Tech., 54, (1982), p.442
16. Chaefer S., Zimproinc T. și Rothchild W.; Hydrocarbon Proc. 60, (1981), p.100.
17. Wing R.E., Swanson C.L., Doane W.M., and Russel C.R., J.Water Poll.Control Fed. 46, (1974), p.2043
18. Boardman G.D., Vanleigh L., Nolan B.T. and McTeryan W.F., Chem.Eng.Commun.37, 55(1985).
19. \*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes, vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York, 1969, cap.9 Filtration Flocculation and Flotation
20. Hammer M.I. Water and waste - water Technology, John Wiley and sons, Inc., New-York, (1984), p.359

21. \*\*\*Imerida ia tin petrohimiki viomihania Technical Chamber of Greece,Atena,6 octombrie 1988.
22. Markantonatos Gr. Stihia igiinis perivalontos ke igionomikis mihanikis,Atena,(1984),p.20-150
23. Suciu G. și Tunescu, Ingineria prelucrării hidrocarburilor, vol.2,Ed.Teh.,București,1974,p.912
24. Rand M.C. și alții,Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water,ediția a 14-a,1973,p.195-419
25. Anagnostoulos Avg.Ripansi tu perivalontos ,Salonic,(1985),p. 263-323
26. \*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes,vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York ,1969,Cap.6. Construc-tion details of Gravity-type Separators.
27. Vogiatzis Z.S. și Stamou A.J. Vasikes arhes ke shediasmos si-stimaton epexergasias apovliton.Technical Chamber of Greece, Atena,1986,p.65-171
28. Gurol M.D., Bremen W.M. și Holden T.E. Environmental progress 4,(1),(1985),p.46
29. \*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes,vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York ,1969, cap.5 Clean Wa-ter Technology
30. AZAD H.S. Industrial Waste Water Treatment Technology Hand-book McGraw-Hill New York,1976,cap 3.,p.2-45
31. Culp R.L., Wesner G.M. și Culp G.L.Handbook of Advanced Waste-water Treatment, second edition, Reinhold,p.100-437
- 32.Tray and packing efficiencies at extremely low concentrations Efluent Guidelines Div.E.P.A. Conf.Washington USA, U.S. D.C. 6, 137 (1981).
33. \*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes,vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York ,1969, Cap.10 Strip-ping, Extraction, Adsorbtion and ion Exchange.
34. Giusti D.M.,Conway R.A., and Lawson C.T., Jour.Water Poll. Control Fed.46,(5), (1974),p.947
35. \*\*\* Chem.week, November (1975),nr.13,p.70
36. Ramalho R.S.Introduction to Waste-Water Treatment Processes, Second edition.
- 37.Cavaseno V. și alții, Industrial Waste-Water and Solid Waste Engineering Chemical Engineering Discipline,McGraw-Hill,New York,Section 4,p.127-217
- 39.Megalopulos Ant.Himia ke tehnologia idaton Atena, 1977,p.8-32
- 40.\*\*\* Manual on Disposal of Refinery Wastes,vol.1 Liquid Wastes American Petroleum Institute New York ,1969, Cap.10 Cap.11 Oxidation.
41. Fridrikhsberg D.A. A course in colloid chemistry . Mir Pub-

- lishers, Moscow 1984, p.311-328
42. Becher P., *Emulsions-Theory and Practice* Reinhold Publ., 1957
  43. Voyustky S., *Colloid Chemistry*, Mir.Publishers, Moscow, 1975, p. 403-417
  44. Tadros Th.F. *Surfactants*, Academic Press, Londra, 1984, p.175-196
  45. Schubert H. și Armbruster H. *Principles of processing and stability of food emulsions*, Comunicare proprie.
  46. Kriechbaumer A. și Maur R. *Chem.-Ing.-Tech.* 55(1983), p.707.
  47. Feng Zhaoling et al. *Water Treat.* 3,(1988), p.320
  48. Kato S. și Kawasaki S., *J.Chem.Eng.Jpn.* 21,(1988).
  49. Kato S. și Kawasaki S., *J.Chem.Eng.Jpn.* 20,(1987), p.232
  50. Jerome R. - *Ind.Chim.Belge*, 35,(7-8),(1970) p.591
  51. Jerome R. - *Ind.Chim.Belge*, 35,(9),(1970) p.707
  52. Jerome R. - *Ind.Chim.Belge*, 36,(1971) p.578
  53. Saravakos G. *Tehniki fisikon diahorismon*, Ediția a 2<sup>a</sup>, Atena 1976, p.345-370
  54. Rautenbach R. și R.Albrecht, *Membrane processes*, John Wiley & Sons, Chicester, 1989, p.18-222
  55. Cartwright, P.E. și Roseville, M., *Desalination*, 56,(1985), p.17
  56. Fouda A.E., Hazlett I.D., Matsura T. și Johnson J., *AIChE J.* 85,(1989), p.272 .
  57. Rakesh Goving and Naotsugu I. *AIChE J.* 85,(1989)p.268.
  58. Feldman J, Il Wun Shimand Milton Orchin, *J.Appl.Polym.Sci.* 34 (1987), p.969
  59. Kiani A., Bhave R.R. și Sirkar K.K., *J.Membr.Sci.* 20,(1984), p. 125.
  60. Plasad R., Kiani A., Bhave R.R. și Sirkar K.K., *J.Membr.Sci.* 26,(1986), p.79.
  61. Christopoulos T.K. și Diamandis E.D., *Analyst* 112,(1987), p. 1293
  62. Bang Mo Kim, *J.Membr.Sci.*, 21,(1984), p.5
  63. Lindheimer A. și Gavach C. *J.Membr.Sci.* 46,(1989), p.125
  64. Murgulescu I.G. și Segal E. *Introducere în chimia fizică*, vol.II, 1., Ed.Academiei, 1979, p.609
  65. Leysen R., Vermeiren Ph. și Doyen W.. *The preparation and use of zirconium oxide based composite membranes* 4-th World Congress of Chemical Engineering. Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991. Preprints IV Sesson 10.2-3.
  66. Ohaya H., Saito S., Megishi Y. și Matsumato K., *The separation of gaseos mixture composite microporous aluminas membrane at high temperature*, 4th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991. Preprints IV Sesson 10.2-4
  67. Dythnersky Yu.; *Concentration polarization in membrane separa-*

- tion, 4th Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June, 1991 Preprints IV Session 10.2-12.
68. Schlosser St. New type of hollow-fiber perreactor, 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991, Preprints IV Session 10.2-5.
  69. Tatsuguchi t. și Sakai K. Structure and permeability of Drown hollow-fiber dialysis membranes of regenerated cellulose, 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991, Preprints IV Session 10.2-36.
  70. Friesem A.T., Ray R.J., Edlund D.J. și Schofield R.W.. Removal of heavy-metal pollutants from groundmater using a reverse-osmossis coupled transport hybrid system 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991, preprints IV Session 3.8-5.
  71. Rakib M., Stambouli M., Desmares S. și Durand G.; Application of ultrafiltration to treatment of 'waste-waters 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991 Preprints I Session 3.6-4.
  72. Daufin G., Michel F. și Quemerais A.; Ultrafiltration of def-fated vhey improving' performances 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991 Pre-prints IV, Session 10.2-33.
  73. Vlavacek M., Remy I.F., Smail B., Ganger I. și Dodds I.A. Cake instabilities and non-uniformities in cross' flow microfiltra-tion , 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991, Preprints IV Session 10.2-40.
  74. Matsuyama M. și Teramoto M., Separation of rare earth metals by solvent extraction supported liquid membrane method and Dannay dialysis in the presence of aqueous complexing agent. 4-th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991 Preprints IV Session 10.2-4.
  75. Strathmann H. și Rapp H.R., New bipolar membranes and their application in' the chemical process industry 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991 Preprints IV, Session 10.2-2
  76. Cote P. și Lipski, Removal of organics from water by pervapo-ration usig a new transverse flow hollow fiber module 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991 Preprints I, Session 3.8-4.
  77. Ohaya A., Sato S., Negishi Y. și Matsumoto M. The saparation of gaseous mixture composite microporous alumina membrane at high temperature 4 th World Congres of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991, Preprints IV, Session

10.2-4.

78. Marr R., Draxler J. și Bart H.J., *Chem. Ind.* nr.4(1989, p.:78.
79. Marr R. și Kopp A., *Chem.-Ing.-Tech.* 52(1980), p.399
80. Lamb J.D., Christensen I.I. și Izatt R.M., *J.Chem.Educ.* 57, (1980), p.227.
81. Draxel J., Marr R. și Prötsch M., *Separation Technolgy*, Proc. Eng. Found., Conf 2 nd.(1988), p.204-214
82. Chiarizia R., et al., *J.Membr. Sci.*, 55,(1991), p.65-75
83. J.Meldan J., et al., *Selective Permeation of CO<sub>2</sub> through immobilized liquid membranes.* Ind. Membrane process, AICHE Symposium series p.114.
84. Brennan M.S., Fane A.G. și Fell C.J.D., *AICHE J.* 32(1986), p. 1558
85. Teramoto M., Matsuyama H., Yamashiro T. și Okamoto S. *J.Membr. Sci.*, 45,(1989), p.115
86. Teramoto M., Matsuyama H., Yamashiro T. și Katayama Y. *J.Chem. Eng.Jpn.* 19,(1986), p.419
87. Bryjak M. *J.Membr.Sci.*, 56,(1991), p.167
88. K.Schneides. *Chem.-Ing.-Tech.* 58,(1986), p.800.
88. Marr R. et al. *Chem.-Ing.-Tech.* 55,(1983), p.328.
89. Tanigaki M, Shiode T., Ueda M., și Eguchi W. *Sep.Sci.Technol.*, 23,(1988), p.1145
90. Tanigaki M, Shiode T., Ueda M., și Eguchi W. *Sep.Sci.Technol.*, 23,(1988), p.1145
91. Tanigaki M, Shiode T., Ueda M., și Eguchi W. *Sep.Sci.Technol.*, 23,(1988), p.1161
92. Tanigaki M, Shiode T., Ueda M., și Eguchi W. *Sep.Sci.Technol.*, 23,(1988), p.1171
93. Matsuyama H., Koji Komori K. și Teramoto M., *J.Membr.Sci.*, 47, (1989) p.217
94. Tanigaki M., Hashiguchi Y., Shiode T., Nori Y. și Eguchi W. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5,(1987), p.325
95. Baker R.W., Roman Y. și Lonsdale H.D.K., *J.Membr.Sci.* 31,(1987) p.51
96. R.P.Cohn și N.N.Li. *Sep.Sci.* 9(1974), p.505
97. Zhang Yuezhen, Liu Yu și Su Renshun *Water Treat.*, 3,(1988), p. 79
98. Kyo-Seon Kim, Sang-June Chal, și Sou-ki Ihun. *Ind.Eng.Chem. Fundam.* 22,(1983), p.167
99. Ho W.H., Hatton T.A. și Li N.N. *AICHE J.* 28,(1982), p.662
100. Bart H.J., Rawaseder N. și Rawaseder C., *Modeling of Mass transfer of fenol trough liquid membranes* 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991 Preprints IV, Session 10.2-35.



101. Halwachs W. și Schügerl K. *Chem-Ing.Tech.* 50,(1978),p.767.
102. Bard R.S., Bunge A.L. și Noble R.D.. *AIChE J.* 33,(1987),p.43
103. Niau-xi Yan, Song-An Huang and Ya-Iun Shi *Sep.Sci.Technol.*, 22,(1987),p.801
104. Helsel R.W., *Chem.Eng.Proc.*, May 1977, p.55
105. Rantenbach R. et al, *Chem.-Ing.-Tech.* 60,(1988),p.23
106. Degener W. *Metall*, 42,(1988),p.391
107. Ruppert M., Drawler J. and Marr R.. *Sep.Sci.Technol.*, 23(1988),p.1659
108. Qian Xueling *Water Treat.*, 4,(1989),p.99
109. Bart H.J. et al. *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 93,(1989),p.984.
110. Nakashio F., Goto M., Matsumoto ., Irie J. și Kondo K., *J.Membr. Sci.*, 38,(1988),p.249
111. Zhang Xiujuan, Fan Qingjip, Zhang Hingtai și Liu Zhenfang, *Water Treat.*, 3,(1987),p.233
112. Meares P., *Membranes Process Separation*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
113. Rajamani Krishna, Amar Nath Goswani și Anshu Sharma, *J.Membr. Sci.*, 34,(1987),p.141
114. Kato S. și Kawasaki J. *J.Chem.Eng.Jpn.* 20,(1987),p.140
115. Ollis D.F., *AIChE J.* 18,(1972),p.457.
116. Bang No Kim, *J.Membr.Sci.* 21,(1984),p.5
117. Kreeoy M.M. *Ion Transfer by Solid-Supported Liquid Membranes in Trace Metal Removal from Aqueous Solution*, editor Thompson R., Royal Society of Chem.Eng.
118. Draxlel J., Fürst W. și Marr R., *J.Membr.Sci.*, 38,(1988),p.281
119. Kirch M. și Lehn J.M., *Angew.Chem.* 14,(1975),p.555
120. Fales D.L. și Stroeve P., *J.Membr.Sci.*, 21,(1984),p.35
121. Samar S., Pareau D. și Durand G., *Extraction of Heavy metals from waste-water by liquid surfactant membrane (LSM)*. 4 th World Congress of Chemical Engineering Karlsruhe/Germany 16-21 June 1991, Preprints I Sessions 36-3.
122. Bart H.S., Bauer A., Lorbach D. și Marr R., *Chem.-Ing.-Tech.* 60,(1988),p.169
123. Matuyama K. și Araki T., *J.Am.Chem.Soc.* 102,(1980)p.1032.
124. Yoshida S. și Watenabe T., *J.Coord.Chem.*, 18,(1988),p.63
125. Lehn J.M. and Moutarov F. *Helv.Chim.Acta, Fasc.I*, 61,(1978), p.67
126. Maruyama K. and Tsukube H. *An artificial oligomer carrier for transport of organic substrate*, S.C.S.Chem Comm., 1980.
127. Nakashio F., Goto M., Matsumoto M, Irie J. și Kondo K., *J.Membr. Sci.*, 38,(1988),p.249
128. Goto M., Kondo K. și Nakashio F. *J.Chem.Eng.Jpn.*, 22,(1989), p.99



129. Goto M., Kondo K. și Nakashio F. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 22, (1989), p. 79
130. Kataoka T., Nishiki T., Kimika S. și Yoshihiro ?., *J. Membr. Sci.*, 46, (1989), p. 67
131. Yoshida S. și Hayano S., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, (1986), p. 3903
132. Maruyama K. and Tsukube H., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1980.
133. Izatt R.M., Lindh C.C., Bruening R.L., Bradshaw J.S., Lamband J.D. și Christensen J.J., *Pure and Appl. Chem.*, 58, (1986), p. 1453
134. Kobuke Y., Hanji K., Hosiquchi H., Asada M., Nakayama Y. și Furukama J., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 28), No<ember 10, 1976.
135. Yoshida S. și Hayano S., *J. Membr. Sci.*, 26, (1986), p. 99
136. Yoshida S. și Hayano S., *J. Membr. Sci.*, 11, (1982), p. 157
137. Izatt R.M., Izatt N.E., Rossiter B.E., Christensen J.J. și Hayware B. *Amer. Assoc. Advan. Sci.*, 199, (1978), p. 994
138. Vlădea R., *Technologie Chimică Organică*, vol. 2, Litografia IPT, Timișoara, 1977, p.
139. \*\*\* *Manualul Inginerului Chimist*
140. Spacu P., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Teh. București, 1978, p. 1126
141. Floarea, O. și Jinescu, G. *Procedee intensive în operații de transfer*, Ed. teh. București, 1975
142. Bucsky, Gy.; Németh, J. și Pázmány, J. *Magy. Kém. Lapja* 40, (1985), p. 405
143. Tauscher, W. *Verfahrenstechnik* 10 (1976), p. 258
144. Scheider, G. și Rimbaux, J.P. *Informations Chimie* no. 207, (1980) p. 207
145. Pawlowski, J. *Die Ähnlichkeitstheorie in der physicalische - technische Forschung*, Springer Verlag, Berlin, 1971 prin [51]
146. Schilo, D. și Ostergard, K. *Verfahrenstechnik* 6 (1972), p. 45
147. Gyenis, Gy.; Simon, A.; Bucsky, Gy. și Flórián, Gy. *Magy. Kém. Lapja* 40, 1985, p. 433
148. Hartung, K.H. și Hiby, J.W. *Chem. Ing. Tech.* 44, (1972), 1051
149. Brünemann, H. și John, G. *Chem. Ing. Tech.* 43, (1971), 348
150. Pahl, M.H. și Muschelknautz, E. *Chem. Ing. Tech.* 51, (1979), p. 347
151. Tauscher, W. *Sulzer-Bericht* Agc 106/62 prin [51]
152. Streiff, F. *Maschinenmarkt* 83, (1977), p. 289
153. Nenitescu C.D. *Chimie Organică*, vol. 1., Ed. did. pedagogică, București, 1980, p. 753
154. Subbaraman P.R., Cordes Sr.M., Freiser H., *Analytical Chem.*, 41, 3, (1967), p. 1878.

155. Amanatidou E., Vlădea R. și Ștefanuț M. Transferul ionilor  $\text{Co}^{2+}$  prin membrane lichide; trimis spre publicare
156. Amanatidou E., Vlădea R., Ștefanuț M. și Dalea V. Influența unor parametri asupra transportului ionilor  $\text{Co}^{2+}$  prin membrane lichide; trimis spre publicare
157. Amanatidou E., Vlădea R., Ștefanuț M. și Goanța I. Procedee de spargere a membranelor lichide; trimis spre publicare
158. Amanatidou E., Vlădea R., Ștefanuț M., Deretey E. și Nagy J. Distrugerea membranelor lichide în câmp electric; trimis spre publicare
159. Trandafirescu M. și Răzuș A.C. Rev. Chimie 40, (1989), p.20
160. Lurie Iu. Iu., Indreptar de chimie analitică, Ed. teh., Buc., 1970 p.93-247.
161. Vlădea R., Ștefanuț M., Amanatidou E., Permeația ionilor  $\text{Co}^{2+}$  prin membrane lichide, A XVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a societății comerciale INCERCHIM - S.A. Rm. Vlăcea, 16-17 oct., 1991.
162. Vlădea R., Amanatidou E., Ștefanuț M., Comportarea membranelor lichide epuizate în câmp electric, A XVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a societății comerciale INCERCHIM - S.A. Rm. Vlăcea, 16-17 oct., 1991.
163. Eccles H., Lawson G.J., Rawlence D.J., Proc. of International Solvent Extraction Conference, ISES 77, CIM Special Vol.21, (1979).
164. Gu Z.M., Wason D.T., "Ligand - Accelerated Liquid Membrane Extraction of Metal Ions", date necomunicate.
165. Zheng D., Gray N.B., Stevens G.W., Solv. Extr. and Ion Exchange, 9(1), (1991), p.85-102.
166. Kyung - Hee Lee, Evans D.F., Cussler E.L., AIChE Journal, vol.24, nr.5, (1978), p.860.