

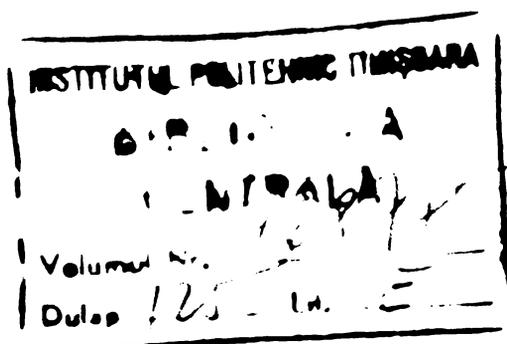
MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VUIA” TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Ing. VICTOR IOSIF POP

UNELE ASPECTE CU PRIVIRE LA EPURAREA APELOR
REZIDUALE DIN RAFINABILILE DE PETROL

TEZA DE DOCTORAT

CONDUCATOR STIINTIFIC
Prof. Dr. Ing. VASILE COCECI



- 1 9 8 2 -

CUPRINSUL TEZEI

	Pagina
I. INTRODUCERE	1
II. PRINCIPALII POLUANTI AI APTELOR REZIDUALE DIN RAFINARII SI EFECTELE LOR ASUPRA EMISARULUI...	4
III. METODE DE EPURARE A APTELOR REZIDUALE INDUSTRIALE	11
IV. PARTEA EXPERIMENTALA	26
IV.1. Cercetări privind preepurarea unor fluxuri de ape reziduale din rafina- riile de petrol	26
IV.1.1. Procedeu de epurare a apelor reziduale cu conținut de acizi naftenici.....	26
IV.1.2. Procedeu de epurare a apelor reziduale impurificate cu acizi sulfonici	28
IV.1.3. Procedeu și instalație pentru purificarea apelor reziduale cu conținut de coos.....	31
IV.1.4. Epurarea leșiei sulfonice prin coagulare	40
IV.1.5. Epurarea leșiei sulfonice prin precipitare cu clorură de calciu	51
IV.1.6. Indepărtarea acizilor sulfo- nici din apele reziduale prin schimb ionic	57
IV.1.7. Desulfurarea prin stripare a unor surse de ape reziduale.....	63
IV.1.8. Striparea selectivă a hidroge- nului sulfurat din apele re- ziduale, în prezența amoniacului	66

IV.1.9.	Striparea cu gaze arse a sulfurilor din apele reziduale	71
IV.1.10.	Oxidarea cu oxigen a sulfurii de sodiu în soluție apoasă. Aspecte cinetice privind oxidarea necatalitică și catalitică cu metale tranziționale.....	76
IV.2.	Cercetări privind epurarea primară a apelor reziduale din rafinările de petrol	114
IV.2.1.	Coagularea efluentului primar.....	114
IV.2.2.	Coagularea apelor reziduale din rafinării cu conținut de acizi naftenici și sulfonici.....	123
IV.2.3.	Influența polielectroliților asupra coagulării apelor reziduale	131
IV.3.	Cercetări privind epurarea secundară a apelor reziduale din rafinările de petrol	137
IV.3.1.	Influența timpului de aerare asupra eficienței de epurare	137
IV.3.2.	Determinarea capacității de epurare a unui sistem cu nămol activat	142
IV.3.3.	Comparație între sisteme de epurare cu nămol activat într-o treaptă și în două trepte de aerare	147
IV.3.4.	Epurarea biologică a apelor reziduale cu compuși fenolici și mercaptanici	154

IV.3.5. Degradarea biologică a acizilor naftenici și a acizilor sulfonici	159
IV.4. Condiționarea cu coagulanți anorganici complecși a nămolurilor provenite din epurarea apelor reziduale din rafinării....	163
V. CONSIDERATII ASUPRA TEHNOLOGIEI DE EPURARE A APELOR REZIDUALE DIN RAFINARII IN STATIA DE LA CORLATESTI	174
VI. CONCLUZII GENERALE	184
BIBLIOGRAFIE	191

I. INTRODUCERE /1-10/

Apa este o substanță indispensabilă vieții, și un element de bază al activității umane. Domeniile care consumă cele mai mari cantități de apă, în ordinea importanței sînt: industria, agricultura, populația, producția hidroelectrică, activitățile de agrement.

Ca urmare a ritmului ridicat de dezvoltare a industriei noastre, a cerințelor sporite ale agriculturii și ale populației, consumul de apă crește substanțial. În această privință, cifrele sînt edificatoare. Astfel, dacă înainte de cel de al doilea război mondial volumul total de apă utilizat de noi era de numai 800 milioane metri cubi, în 1950 se ajunsese la 1 miliard metri cubi, în 1960 consumul a crescut la 2,6 miliarde metri cubi, în 1970 la 9,9 miliarde metri cubi, iar în 1980 la 20 miliarde metri cubi; în 1985 se prevede a fi de 28 miliarde metri cubi.

Aceste ritmuri înalte de creștere a cantităților de apă, utilizate în industrie, în agricultură și în centrele populate atrag atenția că, la un moment dat, se va ajunge la limita capacității de satisfacere a cerințelor, față de resursele de care dispunem.

România, din punctul de vedere al resurselor de apă dulce, poate fi considerată o țară săracă. Debitul multianual al râurilor noastre interioare este de aproximativ 33,6 miliarde de metri cubi pe an ceea ce raportat la populație înseamnă doar 1.700 m³/locuitor. În Franța, în Italia, de pildă, cantitatea medie anuală de apă ce revine la un locuitor variază între 3.000 și 5.000 m³; în Austria și Elveția, între 5.000 și 10.000; în timp ce în Finlanda, Norvegia și Suedia urcă la peste 20.000 m³. Aceasta face, ca problema gospodăririi raționale a apelor în România să se pună cu o stringență deosebită,

cu atât mai mult cu cât majoritatea râurilor noastre au un regim de curgere, în mare măsură, torențial.

Concomitent cu reducerea cantităților de apă disponibile, se mărește și pericolul de poluare a resurselor de apă, prin creșterea cantităților de ape reziduale evacuate și a complexității substanțelor cuprinse în acestea.

În prezent la noi se evacuează, anual, în cursurile de apă aproximativ 4 miliarde metri cubi de apă poluată, din care numai 25% sînt complet epurate, aproximativ 45% se epurează parțial, iar restul se deversează direct în apa râurilor, afectîndu-le calitatea.

În ansamblu, impurificarea apelor naturale constituie o problemă foarte serioasă în lumea modernă. Ca receptori ai evacuirilor menajere și industriale, apele de suprafață se încarcă cu impurități cu diferite grade de dispersie, care prin consumul oxigenului din apă, prin schimbarea pH-ului sau prin introducerea de substanțe toxice pot afecta ireversibil procesele vitale din acest mediu. Apele curgătoare din regiunile puternic industrializate au devenit canale colectoare care transportă reziduurile activității omenești. În ultima instanță, există numai o singură „gură de canal” destinată să înghită, să recupereze și să recicleze deșeurile întregii civilizații, și anume oceanul planetar, proprietate a nimănui, dar care reprezintă o sursă vitală și vulnerabilă pentru fiecare țară.

Experiența mondială demonstrează necesitatea de a se lua măsuri pentru protecția calității apelor, concomitent cu dezvoltarea economică și socială; orice rămînere în urmă a măsurilor de protecție are ca efect sporirea dificultăților financiare și tehnice pentru lichidarea lor.

Protecția mediului înconjurător și în special protecția calității apelor constituie o problemă de interes național. Preocupările conducerii de partid și de stat în acest domeniu se reflectă prin grija de a se realiza un echilibru perfect

între dezvoltarea activității industriale și păstrarea calității fizico-chimice ale mediului înconjurător.

Apele reziduale din rafinările de petrol reprezintă una din cele mai importante surse de impurificare a cursurilor de ape, așa încât epurarea acestor ape reziduale a devenit o necesitate stringentă.

Datorită complexității calitative a apelor reziduale din rafinările de petrol a fost necesară abordarea unor cercetări pentru preepurarea locală a unor fluxuri de ape reziduale cu un grad foarte ridicat de poluare și pentru epurarea fizico-chimică și biologică a efluenților totali ai rafinărilor, în vederea stabilirii tehnologiei de epurare.

Cercetările întreprinse și expuse în această teză de doctorat aduc o serie de contribuții la elaborarea tehnologiei de epurare a apelor reziduale de la rafinările de petrol. Datele de cercetare obținute au servit la proiectarea și realizarea a două stații de epurare.

Teza de doctorat alcătuită, cu precădere, pe baza a 20 lucrări publicate și a 4 brevete de invenție se extinde pe 205 pagini și este împărțită în 6 capitole cuprinzând 93 figuri, 48 tabele și a fost executată în laboratorul de ape reziduale al Institutului de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării și instalații petrochimice (ICITPR) Ploiești, în colaborare cu catedra de Bazele tehnologiei chimice a facultății de Tehnologie chimică din Timișoara, și sub conducerea prof.dr.ing. V.Cocheci.

II. PRINCIPALII POLUANTI AI APELOR REZIDUALE DIN RAFINARII SI EFECTELE LOR ASUPRA EMISARULUI

Efluentul general al unei rafinării conține o mare varietate de substanțe: hidrocarburi, compuși cu oxigen, cu azot și sulf, dizolvanți, substanțe anorganice aflate în țiței sau adăugate în cursul prelucrării, impurități mecanice sub formă de particule de nisip, argilă și cocs de petrol, etc.

Hidrocarburile se găsesc sub formă de suspensie, în stare emulsionată și dizolvată. Într-o rafinărie se poate considera că 0,1-0,2% /11/ din țițeiul intrat se scurge la separare sub formă de produse petroliere libere (suspensii). Aceste produse petroliere provin din : scurgerile de la presgarniturile pompelor, neetanșeitățile ventilelor și racordurilor, pierderi la ventilele de luat probe, pierderi și scurgeri în momentul opririi instalațiilor, spurgeri de conducte, etc.

O parte din compușii cu oxigen, sulf și azot sînt preexistenți, iar alții rezultă din transformarea compușilor naturali în timpul prelucrării. Distribuirea lor în fracțiunile de țiței se face în funcție de temperatura lor de fierbere, de presiunea de vapori a compusului respectiv, și ca urmare a formării de azeotropi /12/.

Acizii cicloalcanoici (naftenici) fac parte din clasa compușilor cu oxigen, care se găsesc în toate țițeiurile. În timpul prelucrării se repartizează în fracțiunile medii și superioare. Fracțiunile distilate cele mai bogate în acizi naftenici sînt cele de petrol lampant, de ulei total și de motorină din țițeiurile neparafinoase /13/. Acizii naftenici se concentrează mai ales în leșiile naftenice sub formă de naftenai.

Fenolii și compușii înrudiți, numiți generic „fenoli” se găsesc în cantități mici în țițeiuri; proporția lor însă este apreciabilă în distilatele provenite de la cracarea păcurii sau a motorinei. În acești „fenoli” sînt reprezentați

aproape toți termenii: fenolul nesubstituit, crezoli, xilenoli. Fenolii se formează în timpul prelucrării secundare, prin descompunerea termică a unor rășini cu greutate moleculară mare /14,15/ și se concentrează în apele rezultate din procesele tehnologice și leșii crezilice.

Compușii cu sulf se găsesc în țitei în proporții variabile, mai ales sub formă de sulfuri și disulfuri organice. Prin descompunerea termică a combinațiilor organice cu sulf preexistente în țitei se formează hidrogen sulfurat și mercaptani. Hidrogenul sulfurat se concentrează în apele rezultate din procesele tehnologice și în fracțiunea C₃, separată prin fracționare. Mercaptanii inferiori cu C₁ și C₂ se concentrează în fracțiunea C₄, iar termenii superiori până la C₇ distilă împreună cu benzinele de cracare /14,16,17/. Sursele de impurificare a efluenților de rafinare cu hidrogen sulfurat sînt apele rezultate din procesele tehnologice și leșiile sulfuroase. Contaminarea cu mercaptani se produce prin leșiile mercaptanice, bogate în mercaptani inferiori, și prin leșiile crezilice, conținînd cantități apreciable de mercaptani superiori.

În procesul de rafinare acidă a uleiurilor, se formează diferite tipuri de acizi sulfonici. Acizii sulfonici solubili în apă, rămași în uleiul acid după separarea gudroanelor, se extrag cu soluție de hidroxid de sodiu. Leșiile rezultate, cunoscute sub denumirea de leși sulfonice, conțin cantități importante de derivați sulfonați. Aceștia au greutate moleculară în jur de 300, sînt solubili în apă și au caracter puternic tensioactiv, datorită constituției asemănătoare cu detergenții anionici de tip alchil-aril-sulfonat.

Azotul se găsește în țitei, în mare parte legat în combinații cu caracter neutru, cu structură complexă, de tipul porfirinilor. Acești compuși dau naștere prin descompunere termică la compuși baziici cu structură mai simplă. În distilatele țiteiurilor românești au fost identificați derivați ai piridinei /14/. Datele din literatura de specialitate arată că prin

./.

INSTITUTUL PETROLIER
ROMÂNIA
BUCUREȘTI

hidrogenare se rupe legătura C-N, cu formare de amoniac /18,19/
Reacția alcalină a unor ape de proces, rezultate în timpul operațiilor de prelucrare secundară, poate fi atribuită prezenței amoniacului.

Uneori, efluenții rafinăriilor pot conține dizolvanți, cum este furfurolul, provenind din operațiile de rafinare selectivă.

O altă categorie de impurități conținute în apele reziduale ale rafinăriilor sînt substanțele anorganice.

Tițeiul conține săruri anorganice dizolvate în apă, care se îndepărtează prin desalinare. Aceste săruri sînt, în general, cloruri, sulfuri și carbonați de sodiu, magneziu și de calciu. În efluenții rafinăriilor se mai găsesc acizi și hidroxizi alcalini epuizați, reprezentînd deșeurile de la rafinarea chimică a fracțiunilor petroliere.

Impuritățile mecanice sub formă de nisip și argilă provin din apa proaspătă, cu un conținut mare de substanțe în suspensie, care uneori este trimisă la rafinării, fără o decantare prealabilă. O asemenea apă stînjenește buna funcționare a echipamentului de condensare-răcire și a separatoarelor finale, datorită depunerilor la care dau naștere. În afară de aceasta, particulele de argilă favorizează stabilizarea emulsiilor în rețeaua de canalizare și în separatoarele finale.

Particulele de cocs din efluenții rafinăriilor provin de la tăierea hidrolică a cocsului, ce rezultă în procesul de cocsare întîrziată a fracțiunilor petroliere. Aceste particule se depun în rețelele de canalizare și în separatoarele finale, producînd înfundarea lor.

În continuare se vor prezenta efectele impurificărilor din efluenții rafinăriilor asupra emisivelor.

Hidrocarburile datorită nemiscibilității lor cu apa formează o peliculă uleioasă. Stratul uleios acționează asupra faunei și florei pe cale directă, mecanic, fie prin acoperirea organismelor cu un film gras care împiedică respirația și alte

procese fiziologice, fie prin împiedicarea accesului aerului. în mediul acvatic, influențând negativ asimilația clorofiliană și respirația organismelor /20 p.19, 21 p.7, 22 p.197/.

O altă acțiune directă a hidrocarburilor asupra organismelor se datorește toxicității lor. Hidrocarburile acționează în primul rând bacteriostatic, puțin bactericid din cauza solubilității scăzute în apă. Multe bacterii se adaptează la prezența hidrocarburilor și le metabolizează. Asupra protozoarelor, hidrocarburile alifatiche în soluție saturată acționează inițial prin paralizarea lor; după un interval de o oră devin mortale. Olefinele și hidrocarburile ciclice sînt mai toxice și acționează ca toxici ai sistemului nervos. Hidrocarburile aromatice prezintă toxicități ridicate, în concentrații de 1-10 mg/dm³, în funcție de organismele asupra cărora acționează /23 p.198/.

La efectele arătate se adaugă unele indirecte ca : creșterea toxicității diferitelor substanțe datorită dezoxigenării mediului /20 p.177/, imprimarea unui gust și miros neplăcut cărnii animalelor acvatice și apei /20 p.54/. Din punctul de vedere al potabilității apelor de suprafață și de adîncime se menționează că diluarea apelor cu conținut de produse petroliere în raportul 1:500.000 sau chiar 1:1.000.000 cu spele emisarului face apa improprie de băut /23 p.197/.

Se menționează că hidrocarburile cancerigene (3,4-benzpiren) concentrate în organismul animalelor acvatice comestibile ajung în alimentația omului. Urmările, încă insuficient cunoscute, constituie un serios motiv de îngrijorare /22 p.198, 23 p.198/.

În ceea ce privește problema concentrației maxime de produse petroliere, care poate fi admisă la tratarea într-un sistem de oxidare biologică, literatura este foarte variată și nu toate cifrele concordă. În general se admite că sistemele de filtre biologice suportă încărcări mai mari, decît cele cu nămol activat. De asemenea, pornind de la premiza că sistemele

cu nămol activat sînt mai sensibile, majoritatea cercetătorilor și proiectanților au ales ca limită maximă de concentrație 50 mg/dm^3 , în timp ce filtrele biologice admit 100 mg/dm^3 /23 p.215/.

Conținutul maxim admis de produse petroliere în apele de suprafață este de $0,1 \text{ mg/dm}^3$.

Acizii naftenici, au efect toxic asupra animalelor acvatice. Ei acționează ca toxici ai sistemului nervos, și ca iritanți ai tegumentelor, influențînd și asupra sistemului endocrin /20 p.193/. Datorită structurii chimice, cicloalcanii aparțin compuşilor celor mai rezistenți la transformări chimice și biologice. Totuși în natură nici cicloalcanii și nici acizii cicloalcanici nu rezistă degradării microbiene. Valcum și colaboratorii /24/ au testat activitatea microorganismelor în prezența unor leșii naftenice din rafinării prin respirometrie ~~Warkburg~~ Warburg. S-a stabilit că în concentrație de 10 mg/dm^3 are loc metabolizarea, dar la 40 mg/dm^3 soluția de naftenaci este practic nemetabolizată. Respirația microorganismelor nu a fost totuși inhibată, dar a fost diminuată.

Conținutul maxim admis de acizi naftenici în apele de suprafață este de $0,3 \text{ mg/dm}^3$.

Compușii fenolici influențează negativ prin consumul mare de oxigen și prin efectul toxic asupra faunei acvatice. Numeroase cercetări au arătat că fenolul este pentru pești un toxic nervos. Limita de toxicitate depinde de specie, fiind cuprinsă între 6 și 20 mg/dm^3 /23 p.83/.

Bacteriile și protozoarele au capacitatea de acomodare la concentrații relativ ridicate de fenoli, astfel încît în mod curent apele reziduale fenolice pot fi epurate biologic fără greutate, concentrația compuşilor fenolici putînd atinge valori de $200-250 \text{ mg/dm}^3$ /23 p.83/. Se cunosc și bacterii (Nocardia) care pot degrada fenolul la concentrații de ordinul gramelor la litru /20 p.190/.

Fenolul imprimă un gust și miros specific cărnii peștelui și provoacă o înrăutățire extrem de accentuată a proprietăților organoleptice ale apelor de suprafață în cazul sterilizării cu clor, datorită formării clorfenolilor. Din această cauză, pentru un râu de categoria I, se admite limita de $0,001 \text{ mg/dm}^3$.

Hidrogenul sulfurat și sulfurile influențează calitatea apelor emisarului, fauna și flora prezentă, prin consumarea oxigenului dizolvat din apă și printr-o toxicitate specifică. Acești impurificatori exercită o acțiune depresivă asupra respirației peștilor. Toxicitatea sulfurii de sodiu depinde foarte mult de pH; o dată cu scăderea alcalinității scade și timpul de supraviețuire al organismelor-test și invers. Limita letală pentru pești variază între $0,4$ și 12 mg/dm^3 H_2S , iar pentru alte organisme acvatice între 1 și 10 mg/dm^3 H_2S /20 p.189/.

Se cere ca apele de suprafață să fie lipsite de hidrogen sulfurat și de sulfuri.

Efectele acizilor sulfonici din fracțiunile petroliere asupra emisarului sînt comparabile cu cele ale detergenților anionici de tip alchil-aril-sulfonic, datorită constituției lor asemănătoare.

Proprietățile superficial active ale alchil-aril-sulfonaților influențează calitatea apelor emisarului, producînd spumarea, reducerea capacității de autoepurare a rîului și toxicitatea față de faună și floră.

Alchil-aril-sulfonații în concentrații de $0,3$ - $0,4 \text{ mg/dm}^3$ produc spume stabile în rîuri. Formarea și cantitatea spumelor depinde de concentrația produsului sulfonat, de pH, de temperatură și de prezența unor substanțe organice și anorganice (proteine, ioni de calciu și de magneziu) /24, p.57/.

Efectul alchil-aril-sulfonaților asupra scăderii capacității de autoepurare a rîurilor se manifestă prin reducerea transferului de oxigen în apă, și prin împiedecarea contactului substanțelor organice solide cu oxigenul.

În ceea ce privește acțiunea toxică pentru faună și floră, trebuie menționat că aceasta se datorește proprietății produșilor sulfonați de a străbate membranele celulare, care au structuri lipoide, provocând inhibarea proceselor respiratorii din interiorul celulei. Limita letală pentru pești depinde de tipul detergentului anionic și de concentrația acestuia, fiind cuprinsă între 5-20 mg/dm³ /24 p.63/. Aceeași limită de toxicitate este stabilită și pentru organismele inferioare din apă, animale și vegetale, care servesc ca hrană peștilor /24 p.64/. Cercetările privind toxicitatea acută sau cronică provocată de detergenți au condus la concluzia că aceste substanțe nu sînt periculoase pentru om sau mamifere /24 p.61/.

Proprietățile deterșive ale alchil-aril-sulfonaților ca și posibilitatea ca aceștia să fie atașați de microorganismele din apă și din instalațiile de epurare biologică, depind atît de structura și de lungimea catenei alchilice, cît și de poziția nucleului benzenic /24 p.36/. Cercetările au demonstrat că alchil-aril-sulfonații care posedă radicalul alchilic liniar sînt biodegradabili și deci că dispar rapid din râuri.

Alchil-aril-sulfonații din fracțiunile petroliere, datorită ramificării catenelor laterale nu sînt biodegradabili. Concentrații peste 25 mg/dm³ micșorează eficacitatea epurării biologice /25/.

Concentrația detergenților anion-activi în ape de categorie I este limitată la 1 mg/dm³.

III. METODE DE EPURARE ALE APELOR REZIDUALE INDUSTRIALE

Apele reziduale ale rafinăriilor reprezintă dispersii de substanțe solide și lichide în apă. Faza dispersă este formată din particule de materii minerale, organice și componente biologici. În funcție de mărimea lor, impuritățile conținute în apele reziduale se clasifică în suspensii și substanțe dizolvate.

Suspensiile din apă se împart în 3 categorii :

- suspensii gravitaționale, caracterizate prin dimensiuni $> 1 \mu$;
- suspensii fine, neîncărcate electric, cu dimensiuni $< 1 \mu$;
- suspensii coloidale, încărcate electric, cu dimensiuni cuprinse între $1 m\mu$ și $200 m\mu$.

Substanțele dizolvate se găsesc în apă dissociate în ioni sau în stare moleculară. Dimensiunile acestor particule este $< 1 m\mu$.

Clasificarea dispersiilor nu este rigidă. Granițele dintre ele sînt orientative, depinzînd de natura substanțelor ce formează faza dispersă și de prezența unor stabilizatori.

Pentru epurarea apelor reziduale s-a dezvoltat un număr de operații și procese unitare, cum sînt : sedimentarea, filtrarea, flotația, coagularea, extracția, adsorbția, striparea, schimbul ionic, precipitarea, oxido-reducerea, oxidarea biologică /26-29/. În continuare se prezintă o descriere succintă a acestora.

Sedimentarea /26,28-31, 32 p.57-69/ este operația de separare a substanțelor în suspensie din apă, sub acțiunea forței de gravitație.

Conform legii lui Stokes, elementele esențiale pentru calculul vitezei de sedimentare a particulelor sînt diametrul și greutatea specifică a acestora.

Procesul de sedimentare este influențat de concentrații de suspensii, o creștere a acestora din urmă provocînd o micșorare a vitezei de sedimentare.

Mărirea vitezei de sedimentare poate fi obținută prin coagulare, care determină o mărire a diametrului particulelor; totuși dacă gradul de hidratare a flocoanelor este prea ridicat are loc o micșorare a vitezei de sedimentare datorită micșorării densității aparente a conglomeratului.

Separatoarele gravitaționale utilizate pentru epurarea mecanică a apelor reziduale din rafinării se caracterizează printr-un dublu rol : ridicarea produselor petroliere în partea superioară a lichidului și depunerea suspensiilor solide în partea inferioară a acestora. Întrucît separatorul, care satisface condițiile de separare gravitațională a produselor petroliere, va asigura implicit depunerea suspensiilor solide în suficientă măsură, el va fi dimensionat avînd în vedere numai separarea produselor petroliere.

În ultimii ani, schimbarea cea mai importantă adusă bazinelor de sedimentare este utilizarea tuburilor de sedimentare. Sedimentarea în tuburi reprezintă concretizarea concluziilor teoretice formulate de Hazen în 1904, după criteriile sedimentării ideale. Decantorul tipic constă dintr-un modul unitar, alcătuit din tuburi de secțiune mică, cu pereți subțiri de material plastic. Sistemul cel mai eficace constă din tuburi foarte înclinate. Lichidul transportînd substanțele în suspensie suferă o limpezire prin sedimentarea suspensiilor pe măsură ce se ridică în tuburi pentru a ajunge la un deversor.

Filtrarea /26-29, 32 p.111-113, 33-35, 36 p.121-123/ este o operație de separare solid-lichid cu ajutorul căreia suspensiile sînt separate de lichid prin trecerea acestuia din urmă printr-un corp poros, mediul de filtrare.

În domeniul tratării apei se disting, în esență, filtrele de limpezire și filtrele de nămol.

Pentru limpezirea apelor, cu un conținut foarte scăzut de suspensii ($20...30 \text{ mg/dm}^3$), se întrebuintează în general filtre de nisip, constituite dintr-un strat de nisip, a cărei înălțime este de $0,6...1,5 \text{ m}$.

Din punctul de vedere al vitezei de filtrare, se deosebesc filtre lente (viteza de filtrare $5... \text{ m/zi}$) și filtre rapide (viteza de filtrare $5...25 \text{ m/h}$).

Nisipul filtrant poate acționa în trei moduri :

- suport pentru microorganismele care se fixează la suprafața filtrului (membrană biologică), exercitând o acțiune coagulantă asupra substanțelor coloidale din apă prin enzimele pe care le produc;

- fixarea prin adsorbție a substanțelor coloidale conținute în apă;

- reținerea mecanică a particulelor din apă (efectul de sită) a căror dimensiune este superioară porilor granulelor de nisip.

Acțiunea biologică nu se produce, decât sub o anumită valoare a vitezei de filtrare, care favorizează formarea membranei biologice. Acesta este cazul filtrelor lente. Filtrarea lentă asigură epurarea apelor de suprafață, fără coagulare sau decantare prealabilă.

Acțiunea esențială a filtrelor rapide se exercită prin adsorbție, particulele în suspensie fixându-se pe suprafața boabelor de nisip prin forțe van der Waals.

Pentru funcționarea normală a filtrelor rapide, în general este necesar să se efectueze o coagulare prealabilă. Calitatea apei filtrate depinde în mai mare măsură de buna execuție a acestui tratament prealabil, decât de granulometria nisipului sau de viteza de filtrare.

Funcționarea filtrelor este ciclică cu perioade alternante de filtrare și de spălare. Spălarea filtrelor este indispensabilă pentru îndepărtarea suspensiilor reținute în masa filtrantă. Ea se efectuează prin curățire-răzuire la filtrele lente și cu contracurent de apă și insuflare de aer la filtrele rapide.

În cazul filtrării nămolurilor, al căror conținut în apă este ridicat, se utilizează aparate prevăzute cu suprafețe filtrante formate din țesături textile.

Principalele tipuri de filtre de nămol sînt filtrele presă și filtrele rotative cu vid.

Filtrele presă funcționează ciclic producînd turte cu un conținut mare de substanțe uscate și filtrate clare; ele comportă investiții scăzute și sînt foarte robuste. Din contră, exploatarea lor este costisitoare datorită manoperei; acest inconvenient poate fi parțial remediat utilizînd unele elemente de automatizare.

Filtrele cu vid nu permit obținerea unui grad ridicat de dehidratare a turtelor, datorită presiunii scăzute, acționînd sub masa filtrantă. În schimb funcționarea continuă și automatizabilă contrabalansează în general prețul lor de cost ridicat.

Flotația /26,37-42/ este procesul de antrenare a particulelor în suspensie la suprafața apei cu ajutorul bulelor de aer aderente la aceste particule. Ea se bazează pe micșorarea artificială a greutatei specifice a particulelor în suspensie, datorită fixării prin capilaritate a bulelor de aer. În cazul suspensiilor coloidale și al suspensiilor fine, se impun o coagulare prealeabilă.

Randamentul flotației depinde de mărimea bulelor de aer; diametrul optim al acestora este de 50 μ .

Mijlocul de a produce asemenea bule de aer constă în detența bruscă a apei presurizate, saturată în aer (procedul de flotație cu aer dizolvat).

În procedeul de flotație cu aer dizolvat, utilizat curent în tehnologia de epurare a apelor reziduale din rafinării, o parte din debitul efluentului de la bazinul de flotație se recirculă și se saturează cu aer sub presiunea de 2-4 at., într-un rezervor avînd un timp de retenție de 1-2 min. și apoi se trimite într-o zonă la presiunea atmosferică, în care se produce degajarea bulelor de aer, care antrenează particulele în suspensie la suprafața apei. Debitul de aer necesar, în Nm^3/h , variază între 5 și 10% din debitul orar al apei brute.

În comparație cu sedimentarea, flotația prezintă avantajul de a permite o separare mai ușoară a particulelor cu viteză de sedimentare foarte mică. Acesta este cazul particulelor cu densitatea apropiată de unitate. Vitezele ascensionale întîlnite în flotație fiind sensibil mai ridicate decît vitezele de sedimentare, instalațiile de flotație vor avea dimensiuni relativ mici. Ca dezavantaje se citează controlul mai dificil al operației, costurile legate de energia necesară pentru aerare și dificultatea de a separa particulele solide și apa din spuma formată.

Coagularea. Efectele multiple ale procesului de coagulare, aplicat în tehnologia apei, a permis punerea în evidență a faptului că domeniul acțiunii acestui tratament depășește cu mult eliminarea turbidității, acțiune la care adeseori este limitat. Coheci prin studiile întreprinse, /43-45/, a adoptat termenul de coagulare pentru procesul fizico-chimic complex de tratare a apelor utilizînd reactivi chimici, proces care urmărește eliminarea din apă a colozilor, a suspensiilor fine, a unor poluanți dizolvați, precum și a microorganismelor.

În privința mecanismelor care guvernează procesul de coagulare este posibilă acțiunea forțelor fizice sau chimice, în funcție de fiecare caz în parte. Astfel forțele care pot acționa în procesul complex al coagulării sînt: forțele de atracție sau respingere coulombiană; forțele de formare a unor legături chimice, cum ar fi forțele van der Waals-London, legături de hidrogen, forțe de împînțire a particulelor prin punți de molecule polimere; forțe de adsorbție, sau pur și

simplu înglobarea particulelor în suspensie în precipitate gelatinoase și voluminoase /46-55/.

După concepția lui Martin /56/ nu se poate vorbi însă despre acțiunea exclusivă a forțelor fizice sau a celor chimice, ci doar de preponderența unora sau altora, așa după cum cazurile practice, în imensa lor majoritate au dovedit-o.

În vederea măririi eficienței tehnico-economice a procesului de coagulare, cercetarea românească a obținut și a studiat în amănunțime o serie de noi reactivi anorganici, denumiți coagulanți anorganici complecși, cu spectru larg de acțiune, accesibili în cantități mari și în condiții economice avantajoase.

Cercetătorii din București, sub conducerea Prof. Tudor Ionescu au obținut coagulanți complecși denumiți T.I., utilizând zguri din metalurgia neferoasă.

Scoala timișoreană sub conducerea prof.dr.ing. V. Coheci a obținut o serie de coagulanți denumiți după simbolurile principalelor elemente pe care le conțin :

FERALTI, coagulant brevetat, obținut din nămolul roșu de la fabricarea aluminei prin procedeul Bayer.

FERAL, se obține din zguri și cenuși de termocentra

FERIL, se obține din cenușile de pirită din industria acidului sulfuric; coagulant brevetat.

Scoala timișoreană a obținut și alți coagulanți anorganici complecși din deșeurii industriale, denumiți convențional :

FERALSIFIN,, din deșeurii de la fabricarea pământurilor decolorante,

FERALSIMIN,, din deșeurii miniere;

FERALSIFLOP,, din deșeurii provenind din procesul de flotație.

Coagulanții anorganici complecși au marele avantaj că ei conțin mai multe elemente active ale procesului de coagulare și totodată silice activă (acizi polisilicici). Toți

acești coagulanți au fost testați și din punct de vedere al toxicității, constatându-se că sînt lipsiți de toxicitate.

Pentru țara noastră în mod special, datorită faptului că sîntem deficitară în materie prime aluminoase, înlocuirea sulfatului de aluminiu cu alți coagulanți este o problemă importantă, ținînd seama de faptul că sulfatul de aluminiu se obține la ora actuală din alumină.

Extracția lichid-lichid /23 p.57-65, 26,32 p.133-134/ este operația de separare a unei impurități dizolvate în apă cu ajutorul unui solvent nemiscibil în apă.

Extracția cu solvent se utilizează relativ rar în tehnologia de epurare a apelor reziduale. Și-a găsit totuși o aplicație importantă, și anume la recuperarea compușilor fenolici din apele reziduale de la cocserii.

Un bun agent de extracție pentru epurarea apelor reziduale trebuie să îndeplinească următoarele condiții : să aibă o constantă de distribuție ridicată față de impuritatea ce trebuie extrasă; să aibă o solubilitate redusă în apă și să nu formeze emulsii cu apa; să aibă o greutate specifică cît mai diferită de aceea a apei, să nu hidrolizeze sub acțiunea apei, acizilor și bazelor; să aibă punct de fierbere cît mai diferit de al apei; să fie stabil la variații de temperatură și să fie ieftin.

Pentru realizarea unei extracții eficiente este necesară o contactare cît mai intimă a solventului cu apa reziduală și un timp de decantare suficient pentru a permite o separare cît mai bună a celor două faze formate. În practica industrială există o mare varietate de extractoare. Extracția se realizează fie în amestecătoare-decantoare fie în coloane cu funcționare continuă în contracurent. Pentru asigurarea contactului necesar dintre cele două lichide se întrebunțează coloane cu șicane, cu umplutură, cu talere, cu discuri rotative, precum și extractoare centrifuge.

./.

408775
25 E

Adsorbția /23 p.65-69, 26,57-62/ este fenomenul de reținere a unei substanțe lichide, gazoase sau a unei substanțe dizolvate pe suprafața unui corp. Substanța care este reținută se numește adsorbat, iar materialul solid sau lichid pe care are loc reținerea, adsorbant.

Fixarea moleculelor pe suprafața materialelor solide se datorește interacțiunilor moleculare ca urmare a forțelor superficiale necompensate care există pe suprafața solidului. Adsorbția datorită acestor interacțiuni (forțe van der Waals), care nu modifică sau modifică numai într-o mică măsură structura internă a moleculelor adsorbite, adică a electronilor de valență, definește adsorbția fizică. Adsorbția se numește chimică, dacă legăturile din moleculele adsorbite se modifică în urma interacțiunii cu suprafața solidă.

Teoria adsorbției gazelor pe suprafețe solide, dezvoltată pe considerente cinetice, a dus la elaborarea teoriilor adsorbției monomoleculare (Langmuir) și polimoleculare (Brunauer, Emmet și Teller). Acestea permit exprimarea izotermelor de adsorbție (pe porțiuni limitate).

Mărimea adsorbției depinde atât de caracteristicile adsorbantului (natura și caracterul suprafeței lui, mărimea suprafeței specifice, mărimea și distribuția porilor) cât și de natura și mărimea moleculelor adsorbatului, în condițiile experimentale (pH, temperatură, presiune, timp de contact) date.

Adsorbția se aplică, de regulă, pentru îndepărtarea din apă a unor impurități în concentrație scăzută (câteva miligrame la litru), rămase după aplicarea altor procedee de epurare. Sînt rare cazurile cînd substanțele adsorbite din apă sînt separate de pe adsorbant prin desorbție și apoi valorificate; aproape totdeauna adsorbantii saturați cu impurități sînt fie aruncați (adsorbantii ieftini), fie regenerați termic pentru a fi refolosiți.

În practica industrială, adsorbantul cu cea mai largă utilizare este cărbunele activ. El se livrează atât sub formă de granule cât și sub formă de praf.

Cărbunile activ granule se pune în operă sub formă de filtre cu cărbune în strat fix, asemănătoare filtrelor de nisip.

Cărbunile activ pulbere este pus în operă în amonte de decantoare. Introducerea acestuia poate fi asociată cu aceea a coagulantului. În acest caz, timpul de contact și acțiunea cărbunelui se suprapune cu aceea a coagulării (coagulare adsorbție).

Striparea (Desorbția) /26,32 p.131-3, 63-71/ este operația prin care o substanță gazoasă dizolvată este eliminată din apă, prin acțiunea unui alt gaz numit portant și al cărui rol este de a provoca în faza gazoasă o scădere a presiunii parțiale a constituentului de eliminat și de a antrena astfel degazarea.

Cea mai frecventă utilizare a operației de stripare în tehnologia epurării apelor reziduale din rafinării constă în îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a amoniacului, din unele fluxuri de ape. Metoda nu este potrivită pentru îndepărtarea compușilor cu volatilitate scăzută, cum ar fi compușii fenolici.

Eficiența procesului depinde de pH-ul mediului, de temperatură de stripare și de natura poluantului (solubilitatea în apă, punctul de fierbere, etc.).

Ca gaze de stripare se utilizează abur, gaze arse sau un amestec al acestora. Coloanele de stripare sînt analoge coloanelor de distilare, putînd fi de tipul cu talere și clopote, cu talere și plăci perforate și cu umplutură. Compușii îndepărtați se obțin ca produse de vîrf și sînt arse.

Schimb ionic /26,32 p.135, 72-78/ este procesul în care are loc un schimb între doi ioni de același semn, unul găsindu-se dizolvat în apă, celălalt fiind fixat pe o substanță, în marea majoritate solidă insolubilă, numită schimbător de ioni, fără alterarea structurii fizice a acestuia.

Schimbătorii de ioni sînt în special produse de sinteză. Se deosebesc două clase mari de schimbători de ioni : schimbători cationici și schimbători anionici.

Schimbătorii cationici rețin cationi, eliberînd ioni de hidrogen. Rășina epuizată poate fi regenerată cu un acid puternic în proporție de 200-400% față de cantitatea teoretică necesară. Acești schimbători sînt formați dintr-un polimer pe bază de polistiren pe care se grefează grupări funcționale acide : sulfonic, fosforic sau carboxilic.

Schimbătorii anionici rețin anionii eliberînd ioni de hidroxil. Ei conțin în structura lor grupe funcționale încărcate pozitiv : amoniu cuaternar, amino, imino, sulfoniu, etc. Rășina epuizată poate fi regenerată printr-un reactiv alcalin.

Reacția de schimb este o reacție de echilibru, controlată de legea acțiunii maselor.

Reacțiile de schimb ionic au o largă utilizare în procesele de dedurizare și demineralizare a apelor de alimentare.

Schimbătorii de ioni sînt utilizați și la epurarea apelor reziduale cu conținut de impurități minerale, în special pentru eliminarea ionilor de metale grele. Aplicarea acestui procedeu este interesantă numai dacă produsele reținute sînt valoroase.

În ultimii ani s-a încercat utilizarea schimbătorilor de ioni pentru reținerea unor compuși organici : ABS, fenoli, pesticide clorurate, coloranți, etc. În reținerea poluanților organici pe rășini sintetice poate apărea fie mecanismul de schimb ionic fie adsorbția (mecanisme similare adsorbției pe cărbuni activi), dar în cele mai multe cazuri apar ambele mecanisme.

Un inconvenient important al utilizării procesului de schimb ionic este acela al formării unor produse de regenerare care constituie ele însele deșeuri greu de evacuat.

Precipitarea /26,79-83/ este procesul prin care o substanță dizolvată în apă reacționează cu un reactiv trans-

formându-se într-un compus greu solubil, care poate fi separat prin operații fizice.

Reacțiile de precipitare au găsit o largă utilizare în procesele de dedurizare a apelor de alimentare.

În tehnologia epurării apelor reziduale, precipitarea se întrebuintează la eliminarea unor metale ca: Al, Ca, Fe, Ni, Cu, Cr, etc.

Reacțiile de precipitare sînt mai mult sau mai puțin totale, după gradul de solubilitate al substanței greu solubile care se formează. Pentru ca precipitățile să fie cît mai complete, se întrebuintează totdeauna un exces de reactiv. În general este necesară o ajustare prealabilă a pH-ului.

Adeseori precipitarea poate fi precedată de alte procese chimice ca : neutralizare, alcalinizare, oxidare, reducere. Pe de altă parte ea va fi întotdeauna urmată de o operație de separare solid lichid (coagulare, sedimentare, flotarea, centrifugare) pentru îndepărtarea fazei solide precipitate

Oxido-reducerea /23 p.76-78, 26, 79-81, 83-95/ este procesul prin care o substanță dizolvată în apă avînd caracter oxidant sau reducător realizează un schimb electronic complet cu o substanță reducătoare respectiv oxidantă, adăugată în apă.

Oxidarea chimică a poluanților din apele reziduale poate fi realizată cu oxigen molecular, cu oxidanți care conțin oxigen activ (ozon, peroxid de hidrogen), peracizi (acidul Caro, persulfatul de amoniu, peroxidul de hidrogen, feratul de sodiu, permanganatul de potasiu), oxidarea cu clor sau produse cu clor activ (cloramine, bioxid de clor, hipocloriți.

Reducătorii utilizați în mod obișnuit sînt : sulfatul feros, sulfiții, bisulfiții, bioxidul de sulf, etc.

Dintre substanțele anorganice ce se pot îndepărta prin oxidare chimică cităm : cianuri, sulfuri, mangan etc., iar dintre substanțele organice : aldehide, fenoli, nitrili, detergenți, pesticide, etc.

Oxidarea biologică /26,96-110/. Eliminarea impurităților de origine organică, aflate în stare coloidală sau solvită, se poate realiza prin epurare biologică. Procesele de epurare biologică se bazează pe reacțiile metabolice ale unor microorganisme inferioare (bacterii, ciuperci, protozoare, etc.) Aplicarea acestor procedee este posibilă numai în cazul substanțelor organice susceptibile să fie metabolizate (biodegradabile).

Microorganismele intervenind în fenomenele biologice sînt aerobe, dacă își iau oxigenul care le este necesar din aerul dizolvat în mediu, sau anaerobe dacă își iau oxigenul din anumite substanțe.

Microorganismele extrag din mediu materia organică, pe care o asimilează cu ajutorul echipamentului lor enzimatic. O parte din această materie servește pentru sinteza substanței celulare și alta pentru obținerea de energie necesară acestei sinteze.

Produsele finale de degradare ale hidrocarbonaților, în cazul proceselor aerobe sînt bioxidul de carbon și apa, iar cele ale proceselor anaerobe bioxidul de carbon și metanul.

Reacțiile în mediu aerob produc mult mai multă energie, decît cele din mediul anaerob. Eliberarea unei cantități mai mici de energie, în reacțiile din mediul anaerob, conduce la sinteza unor cantități mai mici de material celular, deci la creșterea mai mică a suspensiei bacteriene.

Intensitatea reacțiilor metabolice variază în funcție de natura microorganismelor în cauză, cu temperatura și compoziția fizico-chimică a mediului.

Procesele aerobiotice se utilizează curent la epurarea majorității apelor reziduale cu conținut de substanțe organice, precum și la digestia aerobă a nămolurilor, iar procesele anaerobiotice la fermentarea nămolurilor și a unor ape reziduale industriale concentrate.

Pentru epurarea biologică a apelor reziduale se utilizează trei tipuri de instalații : bazine cu nămol activat, filtre biologice și iazurile de oxidare.

În bazinele cu nămol activat se reproduc cu o abundență sporită și într-un spațiu restrâns, procesele biologice care au loc în cursul autcepurării naturale a apelor. Procesul constă în obținerea și menținerea unei culturi bacteriene sub formă de flocoane, denumită nămol activat, în bazinele de aerare în care se epurează apele reziduale, în flux continuu. Oxigenul necesar se obține prin mijloace mecanice sau pneumatice. Nămolul activat reduce concentrația materiei organice din apă prin adsorbție și mecanisme metabolice. După o perioadă de aerare de 4-8 ore, amestecul de apă reziduală și nămol activat se decantează pentru separarea nămolului activat. O parte din nămol se recirculă în bazinele de aerare, realizându-se astfel o în-sămânțare masivă cu microorganisme adaptate a apelor reziduale brute, iar excesul se îndepărtează din instalație. Randamentul de epurare față de CBO_5 reprezintă 90-95%.

Filtrele biologice reproduc procesele naturale de epurare efectuate prin sol. Procedeu constă în obținerea unei culturi bacteriene sub formă de peliculă, denumită peliculă biologică, fixată pe un strat filtrant. Acesta din urmă este format din roci naturale sau elemente de mase plastice și este așezat într-o carcasă de beton etanșă. Aerul necesar degradării aerobe vine în contact cu apa, în contra-curent, prin tiraj natural sau artificial. În condiții favorabile, pelicula biologică adsorbe și utilizează materia organică din apa reziduală, care se prelinge pe suprafața materialului filtrant. Timpul de retenție a apei fiind mic, de aproximativ o oră, un singur pasaj al apei este, în general, insuficient. De aceea, o parte din efluentul filtrului se recirculă, iar restul se limpezeste în decantoarele secundare, înainte de a fi descărcat în emisar. Recircularea efluentului permite atingerea randamentului de epurare dorit și realizează o în-sămânțare mai rapidă a apelor reziduale brute.

Iazurile (lagunele) de oxidare sînt bazine artificiale sau naturale de mare suprafață în care se realizează epurarea apelor reziduale pe cale naturală, cu ajutorul microorganismelor, sub controlul parțial al omului. După natura apelor de epurat se deosebesc iazuri de „stabilizare” și de „maturare”. Primele primesc ape reziduale brute sau parțial epurate. După încărcarea lor în materii organice, ele pot fi anaerobe, facultativ aerobe și total aerobe. Iazurile de maturare se utilizează pentru finisarea efluenților secundari.

În iazurile aerobe, oxigenul necesar bacteriilor este realizat prin procesul de fotosinteză al algelor și prin difuzia oxigenului atmosferic. Dacă este necesară funcționarea bazinului cu o încărcare mare de CBO sau reducerea timpului de retenție, se impune introducerea unei cantități suplimentare de oxigen prin mijloace mecanice.

Utilizarea iazurilor de oxidare prezintă interes cînd este disponibilă o suprafață adecvată de teren. Dimensiunile bazinelor depind de timpul de retenție. O trăsătură comună a majorității construcțiilor de acest fel este dispunerea în serie a mai multor bazine mici.

În cazul efluenților industriali conținînd constituenți avînd viteze de metabolizare diferite, sau cînd natura lor necesită intervenția unor microorganisme specifice operînd în mod succesiv, se recurge la epurarea biologică în mai multe trepte. Instalațiile de acest fel se realizează prin cuplarea în serie sau în paralel a instalațiilor biologice descrise.

În general, epurarea apelor reziduale industriale comportă mai multe etape, în funcție de diversitatea și natura poluanților și de condițiile de deversare:

- preepurarea, care implică izolarea fluxurilor puternic impurificate și prelucrarea lor individuală prin operații și procese adecvate, pentru evitarea poluării efluentului total al rafinării;

- epurarea primară, care cuprinde operațiile unitare al căror scop este îndepărtarea substanțelor gravitaționale și suspensionale;

- epurarea secundară, care include procesele biologice;

- epurarea terțiară, cuprinzând procesele consecutive epurării secundare, al căror scop este acela de a deservi și îndepărtarea substanțelor organice și a suspensiilor și în unele cazuri eliminarea azotului și fosforului sau a altor poluanți din efluentul secundar.

În mod impropriu, termenul de epurare terțiară este utilizat adesea ca sinonim al celui de epurare avansată, care de fapt cuprinde operațiile și procesele unitare care permit îndepărtarea într-un grad înaintat a impurităților care nu sînt eliminate prin metodele de epurare convențională primară și secundară. Procesele de epurare avansată se pot aplica direct apei reziduale brute sau într-un studiu convenabil al sistemului convențional.

- prelucrarea nămolurilor, care vizează distrugerea nămolurilor formate în cursul operațiilor și proceselor de epurare.

IV. PARTEA EXPERIMENTALA

IV.1. CERCETARI PRIVIND PREEPURAREA UNOR FLUXURI DE APE REZIDUALE DIN RAFINARIILE DE PETROL

IV.1.1. PROCEDEU DE EPURARE A APELOR REZIDUALE CU CONTINUT DE ACIZI NAFTENICI /111/

Pentru îndepărtarea acizilor naftenici din apele reziduale, în literatura de specialitate se găsesc relativ puține metode : oxidarea biologică, hidroliza naftenașilor, coagularea și tratarea cu sare în mediu acid.

Oxidarea biologică a acizilor naftenici constituie o problemă distinctă în domeniul epurării apelor reziduale și este tratată în altă parte.

Hidroliza naftenașilor de sodiu se aplica industrial, în mod curent, pentru fabricarea acizilor naftenici. Apele de la hidroliza naftenașilor au un conținut remanent de acizi naftenici aprecisbil.

Aplicarea coagulării comportă hidroliza prede-
bilă a naftenașilor la un pH cuprins între 2-3 și separarea gravitațională a acizilor naftenici eliberați, corectarea valorii pH-ului fazei apoase la 8,5-9 cu lapte de var și adaosul de coagulant /131, 132/.

Metoda de tratare cu sare în mediu acid /133/ este recomandată pentru toate apele din rafinării, al căror conținut de extractibile totale este cuprins între 2000 și 50000 mg/dm³, din care 1000 pînă la 6000 mg/dm³ acizi organici. Metoda comportă un pH de lucru de 3-3,5, un adaos de sare de 2%, durata de agitare cu aer de 2 ore și timpul de decantare de la 12-14 ore pînă la cîteva zile. În aceste condiții, extractibilele totale s-au redus la 100-1000 mg/dm³. Autorii recomandă o tratare ulterioară prin coagulare cu var, săruri de aluminiu, etc.

Cercetările noastre în domeniul preepurării apelor reziduale cu conținut de acizi naftenici au condus la o nouă metodă, constând în extracția acizilor naftenici cu ajutorul solvenților selectivi și anume cu fracțiuni de petrol, fracțiuni de motorină sau produse petroliere colectate la separatoarele gravitaționale ale rafinării (șlops), în mediu acid și în prezență de clorură de sodiu.

Acidularea probelor de apă s-a făcut cu acid sulfuric 1N. Clorura de sodiu s-a adăugat ca soluție 20% (saramură). Temperatura de lucru s-a variat între 20 și 25°C.

Determinarea pH-ului s-a făcut electrometric utilizându-se un pH-metru Carlo Erba model CE 201. Determinarea concentrației produselor petroliere și a acizilor naftenici s-a efectuat prin metoda absorbției în ultra-violet /129/.

Probele de apă reziduală au provenit de la eliberarea acizilor naftenici, având caracteristicile fizico-chimice prezentate în tab. 1-3.

Extracția lichid-lichid s-a realizat cu ajutorul pâlniilor de separare. Agitarea s-a făcut prin barbotare cu aer. Condițiile de lucru și eficiențele de epurare sînt prezentate în tabelele 1-3.

TABELA 1											
Condițiile de lucru și eficiența de epurare la extracția acizilor naftenici cu fracțiuni de petrol											
Condiții de lucru				Caracteristicile apelor reziduale brute			Caracteristicile apelor reziduale epurate		Eficiența de epurare %		
pH	Procentaj de sare anionică, %	Procentaj de sare cationică, %	Temp. de lucru, °C	pH	PP	AN	PP	AN	PP	AN	
10			2				57	11	97,2	98,4	
20			20				48	25	97,7	98,8	
4,0	10	20	2	6,5	2570	2050	54	30	97,4	98,5	
20			2				50	25	97,6	98,8	

PP - Produse petroliere, mg/l³
AN - Acizi naftenici în produse petroliere, mg/l³

TABELA 2											
Condițiile de lucru și eficiența de epurare la extracția acizilor naftenici cu fracțiuni de motorină											
Condiții de lucru				Caracteristicile apelor reziduale brute			Caracteristicile apelor reziduale epurate		Eficiența de epurare %		
pH	Procentaj de sare anionică, %	Procentaj de sare cationică, %	Temp. de lucru, °C	pH	PP	AN	PP	AN	PP	AN	
4,0	15	15	20	2	6,7	15,95	17,25	179	126	83,6	87,6

TABELA 3											
Condițiile de lucru și eficiența de epurare la extracția acizilor naftenici cu produse petroliere recuperate (șlops)											
Condiții de lucru				Caracteristicile apelor reziduale brute			Caracteristicile apelor reziduale epurate		Eficiența de epurare %		
pH	Procentaj de sare anionică, %	Procentaj de sare cationică, %	Temp. de lucru, °C	pH	PP	AN	PP	AN	PP	AN	
4	15	10	20	2	6,2	912	955	112	59	87,6	93,4

Din tab.1 rezultă că utilizând un adaos de clorură de sodiu tehnică 20% (saramură) în proporție de 10% în volume față de apele reziduale supuse epurării și un timp de agitare de 20 minute, este suficient un adaos de petrol în proporție de 10% în volume față de apele reziduale și un timp de decantare de 2 ore. În condițiile de lucru menționate, eficiența față de produsele petroliere reprezintă 97,2%, iar față de acizii naftenici 98,4%.

Din tab.2 se deduce că utilizând ca solvent fracțiuni de motorină, în proporție de 10% în volume, eficiența de epurare față de produsele petroliere și de acizii naftenici se situează la 83,6, respectiv 87,6%.

În cazul utilizării pentru extracție a produselor petroliere colectate la separatorul gravitațional s-au obținut eficiențe de epurare, față de produsele petroliere și de acizii naftenici 87,6, respectiv 93,4% (tab.3).

Faza organică separată având o aciditate organică de 5-20 mg KOH/100 cm³ și conținând acizii naftenici extrași se poate folosi drept component pentru combustibili.

Experimentările efectuate au demonstrat posibilitatea eliminării acizilor naftenici prin extracție cu fracțiuni petroliere alese dintre petrol, motorină sau produse recuperate la separator (șlops). În acest fel se obține o purificare avansată a apelor reziduale naftenice, în condiții simple, și ușor de realizat.

Procedeul a fost caracterizat invenția.

S-a prevăzut construirea a trei instalații industriale, în rafinăriile de pe raza municipiului Ploiești, care debitează apele reziduale la stația Corlătești.

IV.1.2. PROCEDURE DE EPURARE A APILOR REZIDUALE IMPURIFICATE CU ACIZI SULFONICI /112/

Acizii sulfonici din fracțiunile petroliere fiind alchilbenzensulfonați de sodiu, îndepărtarea lor din apele reziduale s-ar putea realiza prin metodele propuse în literatură pentru îndepărtarea detergenților anionici ABS.

O metodă recomandată în literatură pentru epurarea apelor reziduale impurificate cu detergenți anionici constă în extracția cu solvenți selectivi. Kresta /134/ a utilizat alcoolii alifatici având 6-8 atomi de carbon (în special hexanol), obținând eficiențe mai mari de 95%, cu o proporție de solvent-apă 1:50, chiar pentru concentrațiile normale de detergenți din apele de spălătorie, de exemplu, pînă la 200 mg/dm³.

Cercetările noastre în domeniul epurării apelor reziduale conținând sulfonați din fracțiunile petroliere au condus la alegerea unui nou solvent selectiv, și anume, a alcoolului isobutilic. În cele ce urmează s-a studiat efectul de epurare a alcoolului isobutilic față de acizii sulfonici conținuți în unele surse de ape reziduale din rafinările de petrol.

Incercările de extracție s-au executat în laborator, atât în regim discontinuu cît și în regim continuu, la temperatura camerei (24°C). Experiențele în regim discontinuu s-au realizat într-o singură fază (extracție în pîlnie de separare), iar cele în regim continuu au fost efectuate în două coloane de extracție de diametre egale, dar de înălțimi diferite.

În tabelul 4 sînt prezentate rezultatele operațiilor de extracție în sistem discontinuu. Se constată că utilizînd alcool isobutilic, în proporție de 10% în volume, s-au obținut eficiențe de epurare de 81,8-98,3%.

TABELUL 4

Condițiile de lucru și eficiența de epurare la extracția acizilor sulfonici cu alcool isobutilic în sistem discontinuu

Proveniența sursei de ape reziduale	Condiții de lucru				Amplas. uz. reziduale brute		Amplas. uz. reziduale epurate		Eficiența de epurare %
	pH	Proportia de solvent %	Temp. de extracție, min. la	Temp. de separare, °C	pH	AS*	pH	AS*	
Leșe sulfonice	13	10	5	1	13	1000	13	5,720	98,9
		20						930	91,8
		50						950	96,1
		100						275	98,3
Apele de balneare combinate cu apă dură din puțurile de apă	2	100	5	1	2	220	2	40	81,8

*AS - acizii sulfonici, mg/dm³

Operațiile de extracție în sistem continuu s-au executat în două coloane cu umplură, ale căror caracteristici sînt date în tabelul 5.

În tabelul 6 sînt redată rezultatele operațiilor de extracție în sistem continuu, lucrînd cu leșie sulfonică, avînd un conținut de ordinul a 10.000 mg/dm^3 acizi sulfonici. După cum se poate constata, toate extracțiile în sistem continuu au condus la leșie purificată cu un conținut de acizi sulfonici sub 100 mg/dm^3 .

Tabelul 5

Caracteristicile coloanelor

Report: $\frac{\text{diametru}}{\text{înălțime}}$	Coloana A	Coloana B
Zona de liniștire inferioară	1/4	1/4
Zona de umplură	1/28	1/44
Zona de liniștire superioară	1/12	1/12

TABELUL 6

Operații de extracție în sistem continuu

		Coloana A	Coloana B
Rata de servit. în greutate		0,5	0,5
Debit absolut, g/oră		50	50
Debit leșie, g/oră		100	100
Ți	Faza etalică	54,75	54,75
	Faza apasă	54,75	54,75
Conținut de acizi sulfonici, mg/dm ³	în leșie etalică	1000	1000
	în leșie apasă	41	41
Recuperarea alcoolului		30,4	30,4
Viteză medie în zona de umplură		0,25	0,25
Viteză medie în zona de liniștire		0,25	0,25
Viteză medie în zona de liniștire inferioară		0,190	0,190
Timp de servit. în zona de liniștire inferioară		120	120
Zona inferioară		40	40

Sulfonații recuperați pe această cale s-ar putea valorifica la prepararea uleiurilor emulsionabile.

Din datele obținute rezultă că, din punct de vedere tehnic, operația de purificare prin extracție cu alcool izobutilic a apelor reziduale conținînd acizi sulfonici este posibilă. În condiții de lucru relativ ușoare se poate obține un grad de epurare avansat, pînă la un nivel la care apele epurate pot fi evacuate în efluentul total al rafinării.

Procedeul a fost caracterizat invențic.

Rezultatele obținute sînt aplicabile în practică.

./.

IV.1.3. PROCEDU SI INSTALATII PENTRU PURIFICAREA
APELOR REZIDUALE CU CONTINUT DE COCS
/113, 135, 136/

Apele reziduale provenind de la tăierea hidraulică a cocsului se rezultă în procesul de cocsare întârziată a fracțiunilor petroliere, conțin în suspensie particule de cărbune de diferite mărimi. Evacuarea acestor ape în rețeaua de canalizare atrage după sine o serie de dezavantaje : consumarea unor importante cantități de apă proaspătă; pierderea unor cantități importante de cocs de petrol, care sub formă de particule este antrenat de apele de tăiere; producerea unor însemnate dificultăți în exploatarea rețelelor de canalizare, prin infundarea lor, datorită depunerii particulelor de cocs în canalele respective; îngreunarea epurării apelor reziduale, în special a separării produselor petroliere, datorită stabilizării emulsiilor favorizată de prezența particulelor de cocs.

Procedeele de purificare a apelor reziduale conținând particule de cărbune sînt : sedimentarea gravimetrică, sedimentarea cu adăos de coagulanți, flotajia și filtrarea /137-141/. Aceste procedee au, însă, o eficiență scăzută în cazul apelor reziduale provenite de la tăierea hidraulică a cocsului, deoarece particulele de cărbune conținute în aceste ape au dimensiuni foarte diferite, iar densitatea particulelor variază în limite mari, în raport cu densitatea apei.

Față de această situație s-au întreprins cercetări pentru epurarea apelor reziduale provenind de la tăierea hidraulică a cocsului, elaborîndu-se un procedeu eficient de separare a suspensiilor de cocs constînd din sedimentare gravitațională preliminară, coagularea suspensiilor remanente utilizînd coagulanți anorganici în asociație cu polielectroliti și sedimentare finală.

Apa rezultată de la tăierea hidraulică a cocsului a avut pH-ul cuprins între 7,8 și 8, iar conținutul de substanțe în suspensie, între 1600 și 6500 mg/dm³.

Încercările de sedimentare gravitațională s-au efectuat cu ape avînd un conținut de suspensii de 1800, 2700 și 6500 mg/dm³. După 60 minute de sedimentare, suspensiile rămase în apa decantată se cifrau la 44,240 și 62 mg/dm³, respectiv randamentul de depunere a fost de aproximativ 95,3, 91,1 și 98,6% (figura 1).

S-au determinat și dimensiunile particulelor din probele de apă, cu un conținut în suspensii de 430, respectiv de 8970 mg/dm³. Mărimile particulelor de cocs din supernatant au fost înscrise în tabelele 7 și 8; după o sedimentare de 30 minute particulele de cocs din sedimentele rezultate au avut dimensiuni cuprinse între 3 și 50 μ.

Pentru îmbunătățirea timpului de sedimentare a particulelor de cocs, s-a aplicat sedimentarea prin adaos de coagulanți anorganici, precum și coagularea cu agenți de coagulare în asociere cu polielectroliți. În vederea controlului proprietăților de sedimentare ale suspensiilor, s-au stabilit curbele de sedimentare a acestora.

Curbele de sedimentare gravimetrică s-au trasat stît pentru sedimentare cu doză optimă de coagulant, cît și pentru sedimentarea cu doza redusă, în prezența polielectroliților.

Din figura 1 rezultă că adaosul de sulfat de aluminiu mărește randamentul de depunere, după o oră de sedimentare, de la 95,3, 91,1 și 98,6% la valori de respectiv 98,8, 97,2 și 99,1%. Mărirea cantității de suspensii sedimentate cu numai 0,5%, pentru coagularea probei cu 6500 mg/dm³ de cocs, arată că turbiditățile mari conțin în mod preponderent particule gravitaționale de dimensiuni mari și grele, care sedimentează rapid.

Figurile 2,3 și 4 arată că adaosuri mici de polielectroliți, în asociere cu coagulanții minerali, asigură reducerea sensibilă a suspensiilor remanente, chiar la turbidități mari. Procentul de suspensii remanente după 5 minute

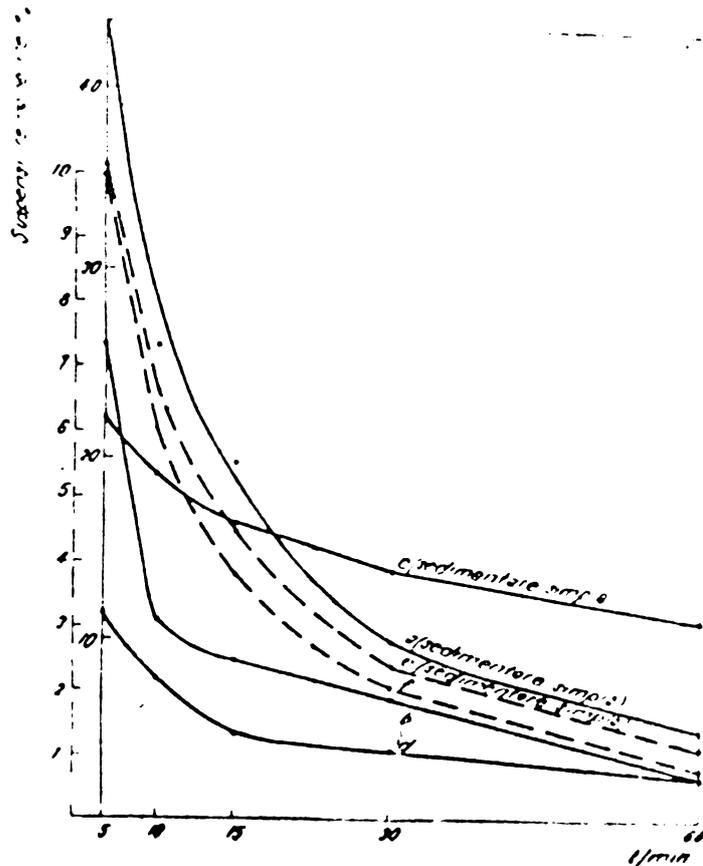


Fig. 1. Sedimentarea simplă și sedimentarea cu utilizare de coagulant mineral a particulelor de coes.

Conținutul în suspensii de coes 1.800 mg/l (proba a și b), respectiv 2.700 mg/l (proba c și d) și 0.500 mg/l (proba e și f). pH-ul apei: 7,9; Adosul de coagulant: 100 mg/l $Fe_2(SO_4)_3$ (proba a); 90 și 100 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ (proba b respectiv proba d).

Tabelul 7

DIMENSIUNILE PARTICULELOR DE COES DIN SUPERNATANT *

Mărimea particulelor în μ	Suspensiile din supernatant în % la diferite intervale de sedimentare				
	1 oră	1,5 ore	2 ore	3 ore	4 ore
<5	60,8	59,2	63,3	68,4	71,1
5-10	20,2	23,3	21,1	19,1	17,5
10-20	16,3	15,4	14,2	12,1	10,2
20-50	2,2	1,9	1,4	1,2	1
>50	0	0	0	0	0

* Conținutul inițial în suspensii de coes, 430 mg/l.

Tabelul 8

DIMENSIUNILE PARTICULELOR DE COES DIN SUPERNATANT *

Mărimea particulelor în μ	Suspensiile din supernatant în % la diferite intervale de sedimentare				
	1 oră	1,5 ore	2 ore	3 ore	4 ore
<5	55,8	52,8	50,4	50,6	79,8
5-10	24,3	32,4	35,7	36,9	16,7
10-20	15,7	10,4	12,8	11,6	5,0
20-50	4,6	4,4	1,5	0,9	0,7
>50	0	0	0	0	0

* Conținutul inițial în suspensii de coes, 8.970 mg/l.

de decantare se cifrează între 1,5-4,5%, pentru ca după 15 minute să scadă sub 1%. Apa decantată este complet transparentă în cazul poliacrilamidei și al polielectrolitului Prosedim N₅ dozele optime, determinate prin încercări preliminare, au atins 25 mg/dm³.

Din curbele prezentate în figura 5 se deduce că sedimentul gravitațional nu se tasează. Dimpotrivă, la precipitatele rezultate prin coagulare fenomenul de tasare este pronunțat, rezultând sedimente stabile, mai grele : tasarea se termină și aici după aproximativ 30 minute.

O bună operație de sedimentare comportă, de asemenea, obținerea unui sediment cu cât mai puțină apă. În cazul sedimentării gravitaționale a unei probe de apă cu un conținut în suspensii de cocs de 1650 mg/dm³, s-a obținut în 60 de minute de sedimentare, un volum de precipitat de 8 cm³/dm³ apă reziduală. Ținând seama că substanța uscată în sedimentul respectiv a fost de 4026 mg rezultă că nămolul proaspăt a avut o umiditate de 49,7%. Determinările efectuate asupra nămolului rezultat din coagularea probei de apă cu 80 mg/dm³ sulfat de aluminiu au indicat o umiditate de 37,2%.

Particulele de cocs de dimensiuni mari și grele, susceptibile la o sedimentare rapidă gravitațională, antrenează o parte din flocoanele de hidroxizi, producând pierderi de coagulant mineral. Realizarea unei bune coagulari comportă eliminarea particulelor gravitaționale printr-o decantare preliminară, fără utilizare de coagulanți, în scopul menținerii, pe cât posibil, numai a particulelor susceptibile să acționeze ca centre de cristalizare pentru formarea unor flocoane cu bune proprietăți de sedimentare.

În figura 6 este prezentat efectul predecantării asupra conținutului în suspensii de cocs. Încercările de laborator s-au efectuat cu ape având un conținut în suspensii de cocs, variind între 430 și 8970 mg/dm³. După 15 min. de sedimentare, suspensiile remanente în apa decantată erau cuprinse

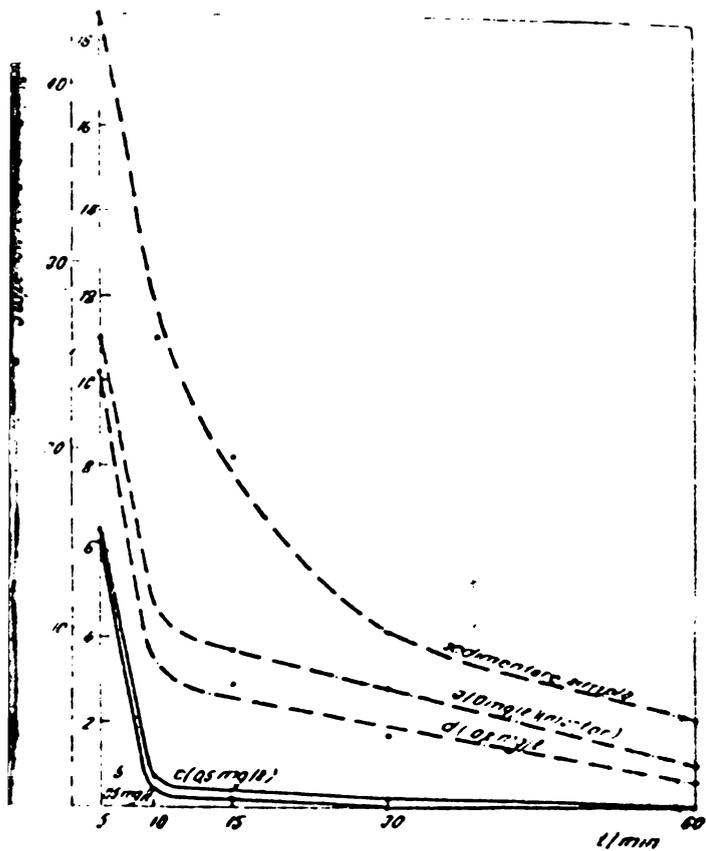


Fig. 2. Efectul polielectrolitului Nalcolyte 673 asupra suspensiilor de coac din apa provenită de la tăierea hidrolică a coesului.

Conținutul inițial de substanțe în suspensie, 1 800 mg/l; pH-ul apei 8. Coagulantul mineral $Fe_2(SO_4)_3$ a fost adăugat în proporție de 100 mg/l în probele a și b, iar în probele c și d a fost dozat în proporție de 60 mg/l.

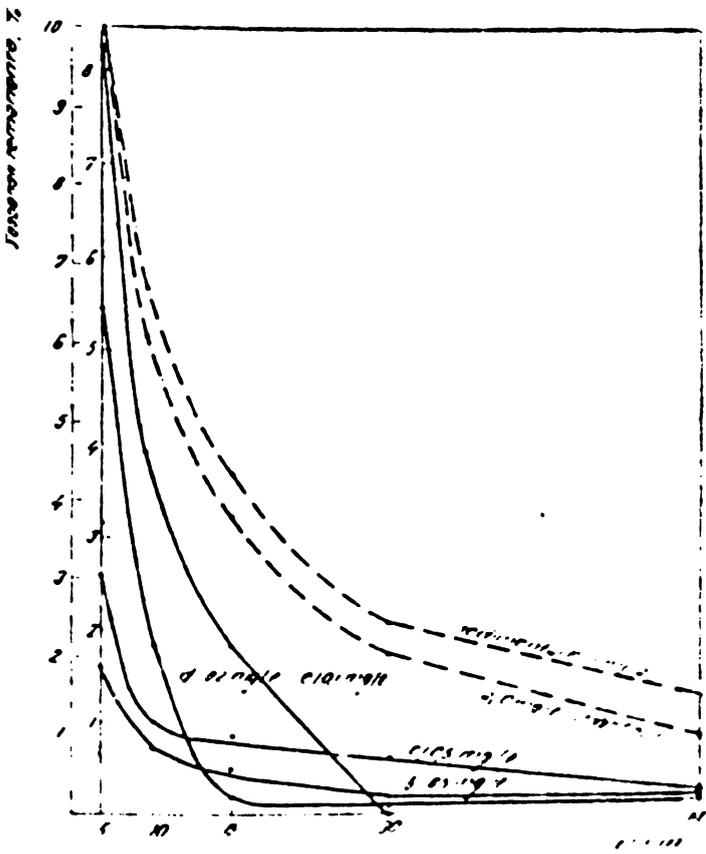


Fig. 3. Efectul polielectrolitului Nalcolyte 673 asupra suspensiilor de coac din apa provenită de la tăierea hidrolică a coesului.

Conținutul inițial de substanțe în suspensie, 8 500 mg/l; pH-ul apei 8. Probele a și b conțin 100 mg/l $Al_2(SO_4)_3$, probele c și d câte 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$, iar probele a și c conțin câte 25 mg/l $Al_2(SO_4)_3$.

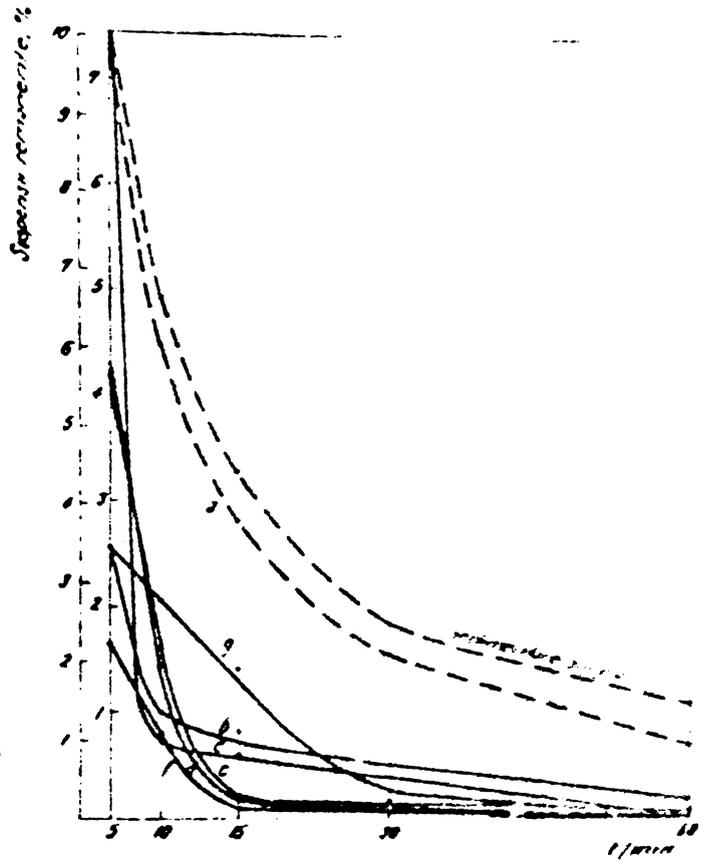


Fig. 4. Sedimentarea ioniilor de metale grele din apă provenită de la tăierea hidrolică a coesului.

Conținutul inițial de substanțe în suspensie, 1 800 mg/l; pH-ul apei 8. Curbele reprezintă următoarele concentrații:
 a - 100 mg/l $Al_2(SO_4)_3$
 b - 60 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 20 mg/l Nalcolyte 673
 c - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 20 mg/l Nalcolyte 673
 d - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 10 mg/l Nalcolyte 673
 e - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 5 mg/l Nalcolyte 673
 f - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 25 mg/l $Fe_2(SO_4)_3$

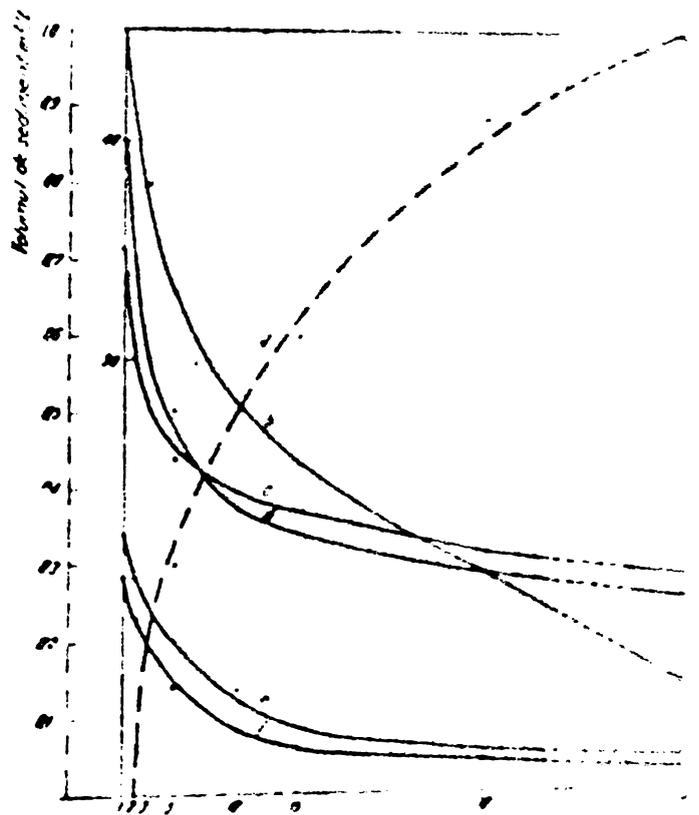


Fig. 5. Gradul de sedimentare al ioniilor de metale grele din suspensiile de coac din apă provenită de la tăierea hidrolică a coesului, având un conținut inițial de 1 800 mg/l în suspensie.

Curbele reprezintă următoarele concentrații:
 a - 100 mg/l $Al_2(SO_4)_3$
 b - 60 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 20 mg/l Nalcolyte 673
 c - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 20 mg/l Nalcolyte 673
 d - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 10 mg/l Nalcolyte 673
 e - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 5 mg/l Nalcolyte 673
 f - 50 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ + 25 mg/l $Fe_2(SO_4)_3$

între 160 și 250 mg/dm³, corespunzând unui randament de depunere de 62,7, respectiv 94,8%. Prolungirea predecantării la 30 minute atrage după sine înrăutățirea sedimentării suspensiilor de coacă (figura 7), care poate fi atribuită preponderanței particulelor de coacă fine.

Predecantarea are un efect favorabil și asupra dozei de coagulant. Ea asigură reducerea adosului de sulfat de aluminiu de la 80 la 40 mg/dm³ și, în cazul acțiunii conjugate a unui polielectrolit, la 20 mg/dm³ (figura 7).

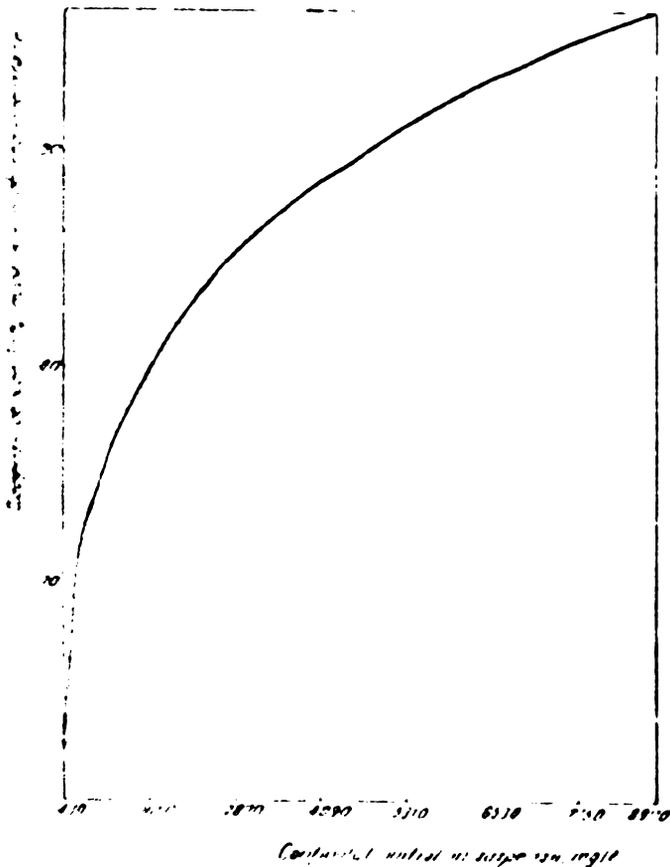


Fig. 6. Influența predecantării asupra conținutului în suspensii de coacă.

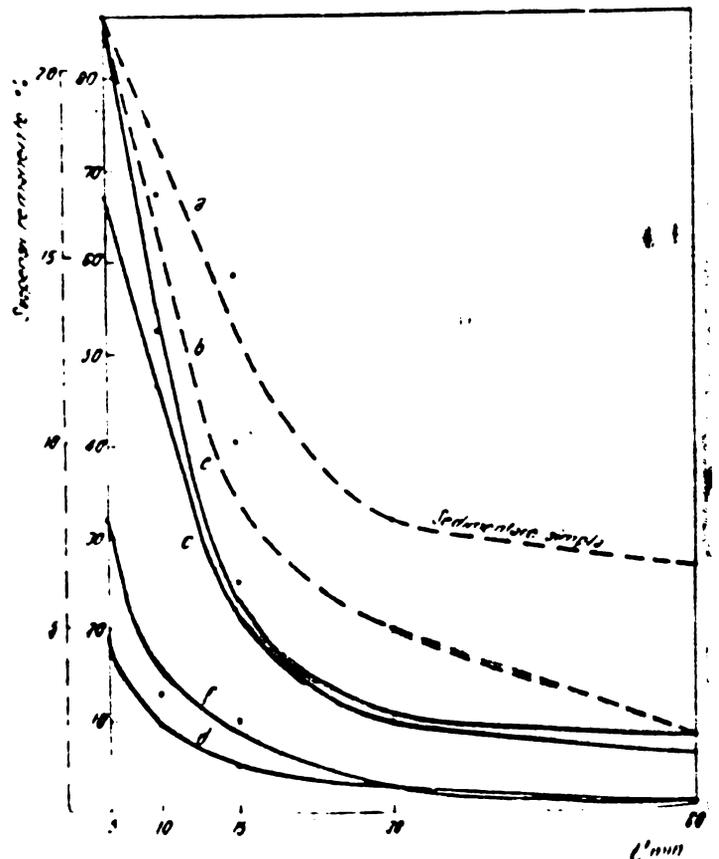


Fig. 7. Coagularea suspensiilor de coacă remanente, după o decantare preliminară.

Conținutul inițial de coacă: 1650 mg/l (curbele a și b);
 conținutul în suspensii de coacă după 15 minute și 30 minute
 de sedimentare 273 (curbele a și b), respectiv 125 mg/l
 (curbele c și f). Curbele reprezintă: a - sedimentarea simplă
 a particulelor de coacă; b - sedimentarea particulelor de coacă
 după coagulare cu 80 mg/l Al₂(SO₄)₃; c și e - coagulare cu 40
 mg/l Al₂(SO₄)₃; d și f - coagulare cu 20 mg/l Al₂(SO₄)₃ + 0,5
 mg/l Nakolyte 673.

Cercetările efectuate au demonstrat posibilitatea eliminării suspensiilor de cocs, din apele provenite de la tăierea hidraulică a cocsului, printr-o sedimentare gravitațională preliminară, urmată de coagulare cu un coagulant anorganic în asociere cu polielectroliți și sedimentare finală. Apa decantată este complet limpede, putând fi reutilizată în același scop.

Aceste cercetări au servit la proiectarea și realizarea industrială a unor instalații de epurare, a căror schemă de ansamblu este reprezentată în figura 8.

Instalația este constituită din unul sau mai multe decantoare primare (1), prevăzute cu pompe de alimentare cu apă reziduală (2) și din unul sau mai multe decantoare secundare (3), în cazul de față fiind reprezentate trei asemenea decantoare. Pentru realizarea coagulării este prevăzut un bazin de reacție (4), iar - în continuare - instalația prezintă unul sau mai multe decantoare terțiare (5), precum și un rezervor-tampon (6), pentru colectarea apei purificate, din care pompele de apă purificată (7) deservesc consumatorii. Pentru prepararea soluției de coagulant, instalația este prevăzută cu un bazin sau vas (8), în care sînt oțelizați bulgării de coagulant, precum și cu bazinele sau vasele (9), pentru prepararea soluției diluate de coagulant. În cazul de față, sînt prezentate două asemenea vase. Pentru introducerea soluției diluate de coagulant, în fluxul apelor reziduale, sînt prevăzute una sau mai multe pompe pentru coagulant (10). Pentru prepararea soluției de polielectrolit, instalația este dotată cu niște bazine sau vase suplimentare (11), două în cazul de față, precum și cu una sau mai multe pompe pentru polielectrolit (12).

Pentru transportul suspensiilor de cocs, separate în diferitele decantoare sau bazine, instalația dispune de una sau mai multe pompe (13), care conduc aceste suspensii într-un depozit adecvat, nefigurat.

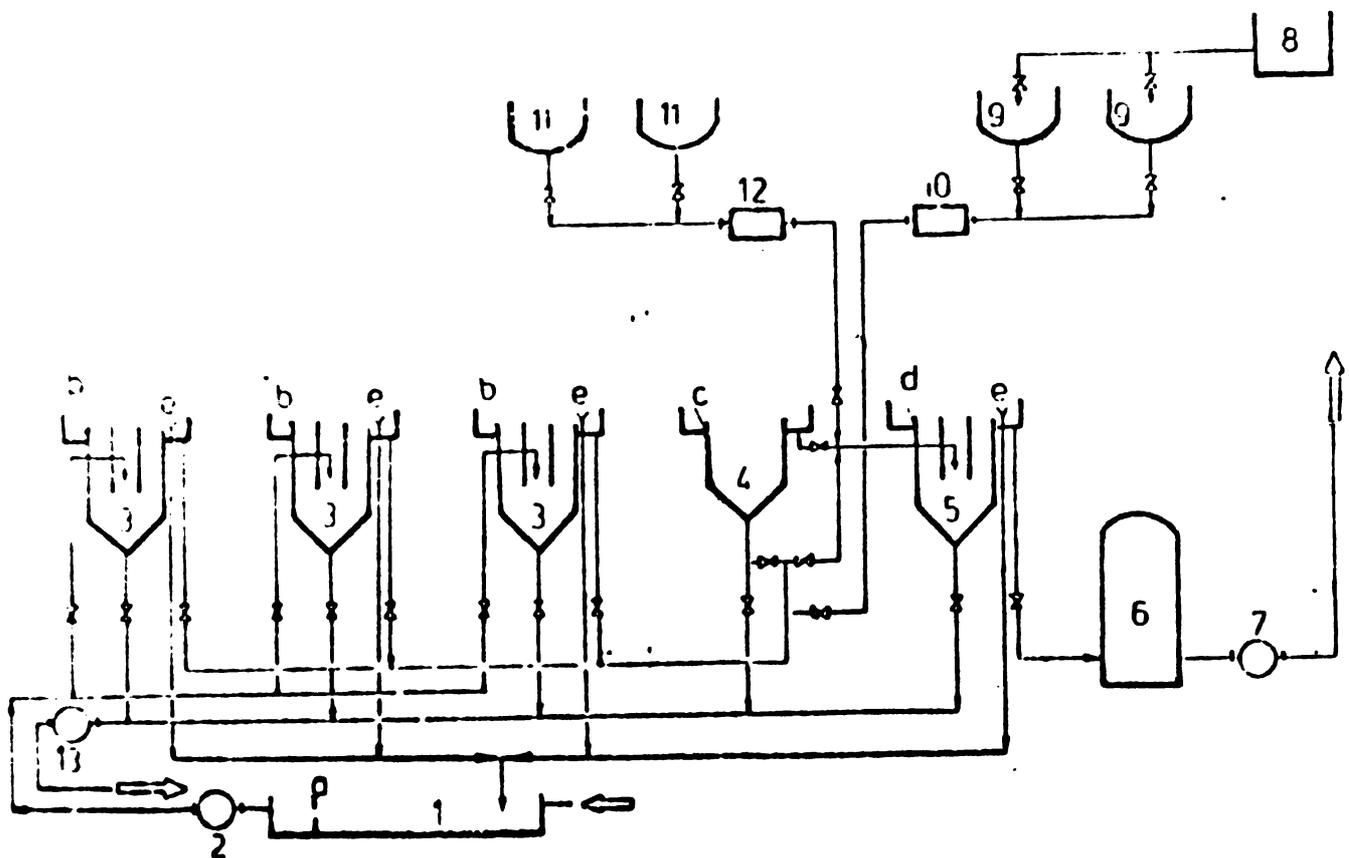


Fig.8. Schema de ansamblu a instalației de epurare a apelor reziduale provenind de la tăierea hidraulică a cocsului petrolier

Instalația funcționează astfel : apele reziduale cu suspensii solide, provenite, spre exemplu, de la tăierea hidraulică a cocsului, care conțin particule de cărbune de diferite mărimi, sînt introduse în decantorul, respectiv decantoarele primare (1), unde sînt supuse unui prim proces de decantare gravitațională. Aceste decantoare primare sînt, de preferință, de tip orizontal și dimensionate astfel încît particulele mai mari, aflate în suspensie să se sedimenteze, iar apa reziduală, după ce trece pe sub un perete semicufunda (a) și peste un deversor, nefigurat, este preluată de pompele de alimentare cu apă reziduală (2), și este introdusă în decantoarele secundare (3), care sînt, de preferință, de tip vertical sau chiar radial, și care lucrează în paralel.

./.

Ca urmare, marea majoritate a suspensiilor gravimetrice sedimentează și sînt concentrate către zona centrală a fundului decantoarelor respective, care au o formă conică, în vreme ce apa, încărcată numai cu suspensii de carbune coloidale, trece peste niște deversoare inelare (b) și este condusă, în continuare, prin curgere gravitațională, la bazinul de reacție (4), care este, de preferință, de tip turbionar.

În fluxul apei reziduale, înainte de intrarea acesteia în bazinul de reacție (4) se introduce, sub presiune, o soluție diluată de coagulant. Apa reziduală, conținând ecua particule de cocs coagulate trece peste un deversor (c), al bazinului de reacție (4) și, prin curgere gravimetrică cu nivel liber, ajunge în decantorul, respectiv decantoarele terțiare (5), introducîndu-se în prealabil polielectrolitul (adjuvantul de coagulare) necesar, preparat în bazinele sau vasele suplimentare (11).

În decantoarele terțiare (5), particulele de suspensii coagulate sedimentează și sînt concentrate către zona centrală a fundurilor respective, care sînt conice. Apa purificată, ce conține numai particule mai mici de 50 μ , trece peste niște deversoare inelare (d), dispuse la partea de sus a decantoarelor terțiare (5) și curge gravitațional în rezervorul-tampon (6), de unde, cu ajutorul pompelor de apă purificată (7) este furnizată consumatorilor. Nămolul constituit din particulele de cocs depuse pe fundul decantoarelor secundare (3), terțiare (5), sau a bazinului de reacție (4) este evacuat la depozitul de cocs al instalației de cocsare, nefigurat, cu ajutorul pompelor (13).

Pentru prevenirea eventualității unor deversuri accidentale, decantoarele secundare (3) și cele terțiare (5), sînt prevăzute, fiecare, cu cîte un preseplin (e) care conduc apa suplimentară la decantorul primar (1).

Drept coagulant principal poate fi utilizat sulfatul de aluminiu, în doze de : 5...300 mg/dm³, iar ce polielec-

trolit poate fi utilizată poliacrilaamida parțial hidrolizată în proporții de 0,3...5% din doza de coagulant folosită.

Procedeul și instalația prezintă următoarele avantaje :

- reducerea consumului de apă proaspătă;
- recuperarea unor cantități importante de cocs din apele reziduale;
- preîntâmpinarea formării de depuneri de cocs în canale;
- realizarea de economii importante de investiții și de cheltuieli de exploatare;
- funcționarea instalației este sigură și necesitatea personal redus.

Procedeul și instalația constituie obiectul unei invenții.

Instalații industriale s-au construit la toate unitățile de cocsare întinzată.

IV.1.4. EPURAREA LEȘIEI SULFONICE PRIN COAGULARE/114,

Leșia reziduală provenind de la neutralizarea uleiului de transformator, cunoscută sub denumirea de leșie sulfonică, conține cantități importante de produse sulfonate /142,143/. Derivații sulfonați din fracțiunile petroliere au greutate moleculare în jur de 300, sînt solubili în apă și au caracter puternic tensioactiv, datorită constituției asemănătoare cu a detergenților anionici de tip alchil-aril-sulfonici.

Prezența acizilor sulfonici, în efluentul total al unei rafinării, favorizează emulsionarea produselor petroliere și influențează negativ randamentul proceselor de epurare mecanică, chimică și biologică. În consecință, se impune prepararea leșiei sulfonice, pentru a evita pătrunderea acesteia în efluentul total al rafinării.

Epurarea leșiei sulfonice poate fi realizată prin metodele recomandate în literatura de specialitate, pentru îndepărtarea detergenților anion activi din apele reziduale industriale.

O grupă de metode de tratare a apelor reziduale cu conținut de detergenți anionici include metodele bazate pe coagulare.

La utilizarea coagulanților clasici (săruri de aluminiu sau de fier), se cunoaște dependența eficienței de coagulare de valoarea pH-ului optim de hidroliză și de coagulare. Culp /144/ a obținut rezultate îmbunătățite, atât la un pH alcalin, variind între 10,4 și 11,5, cât și la un pH acid cuprins între 4,5 și 5. Același autor utilizează doze de sulfat de aluminiu cuprinse între 100 și 200 mg/dm³, la un conținut de ABS de 4-6 mg/dm³, obținând un efluent cu 0,4-1,5 mg/dm³. La concentrații ridicate de detergenți și de alți impurificatori organici, valoarea dozelor de coagulanți se ridică la câteva grame /145/.

În cadrul cercetărilor efectuate s-a urmărit efectul de epurare al unor coagulanți anorganici complecși, FERAL /146/ și FERAITI /147/.

Încercările de coagulare s-au efectuat după metoda Jar Test /148/. După oprirea agitării, probe de leșie s-au centrifugat 15 minute cu 2000 rot/min., recoltându-se probe de supernatant, care apoi s-au supus analizei pentru determinarea concentrațiilor remanente de acizi sulfonici.

Dozarea acizilor sulfonici s-a efectuat după metoda descrisă în STAS 7576-66.

În cercetările întreprinse, s-a lucrat cu mai multe probe de leșii sulfonice, ale căror caracteristici fizico-chimice au variat în limitele prezentate în tabelul 9. Se constată că leșiile sulfonice au un caracter alcalin, prezintă o fluctuație mare a conținutului de acizi sulfonici, conținut ridicat în sulfat și încărcarea organică, exprimată în COO-Cr, foarte mare. Greutatea moleculară a acizilor sulfonici în probe a fost cuprinsă între 265 și 400.

Tabelul 9

Caracteristicile fizico-chimice ale leșilor sulfonice

Nr. crt.	Indicatori de calitate determinați	UM	VALORI	
			min.	max.
1.	pH	—	9,0	12,7
2.	Alcalinitate perovăentă (p) totală (m)	mg NaOH/dm ³ mg NaOH/dm ³	40 600	16 500 29 600
3.	Acizi sulfonici LSNa * AS **	g/dm ³ g/dm ³	1,35 0,82	20,0 21,8
4.	CCO-Cr	g/dm ³	18,0	82,0
5.	NO ₃ ⁻	μ/dm ³	4,0	50,0
6.	Densitate	d ₄ ²⁰	0,961	1,088
7.	Viscozitate V/20 V/57,8	CSU CSU	0,830 0,749	1,580 1,173
8.	Greutate moleculară	—	265	399

* LSNa — laurul sulfat de sodiu C₁₁H₂₃(C₁₁H₂₁)₁₁OSO₂Na (GM=288)
 ** AS — acizi sulfonici (GM=314=1,09·LSNa)

Deoarece fiecare agent de coagulare are un pH optim de hidroliză și de coagulare, legat de necesitatea formării produșilor de hidroliză, s-a procedat la stabilirea pH-ului optim de coagulare.

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 9. S-a lucrat cu o leșie sulfonică cu un conținut de acizi sulfonici de 6,4 g/dm³, utilizînd coagulanții menționați, în doze de 6400 mg/dm³.

Alura curbelor obținute atestă că pH-ul optim de coagulare al sulfatului feros și al coagulanților FERAL C și FERALDI S se situează, atît în zona acidă la 6, cît și în zona alcalină la 11, efectul de epurare fiind mai pronunțat în domeniul alcalin. În cazul sulfatului de aluminiu, domeniul optim al pH-ului de coagulare este cuprins între 5 și 6.

În continuare s-a urmărit stabilirea dozelor optime de coagulanți, lucrându-se cu leșie sulfonică cu încărcări diferite, în funcție de conținutul inițial de acizi sulfonici, corespunzând limitei superioare a eficienței coagulantului pentru care s-au obținut rezultatele cele mai slabe (Figurile 10,11,12).

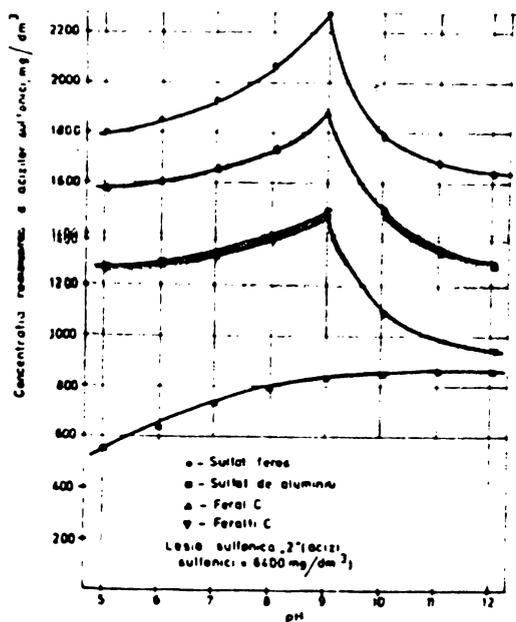


Fig. 9 Diagrama pH-ului optim de coagulare

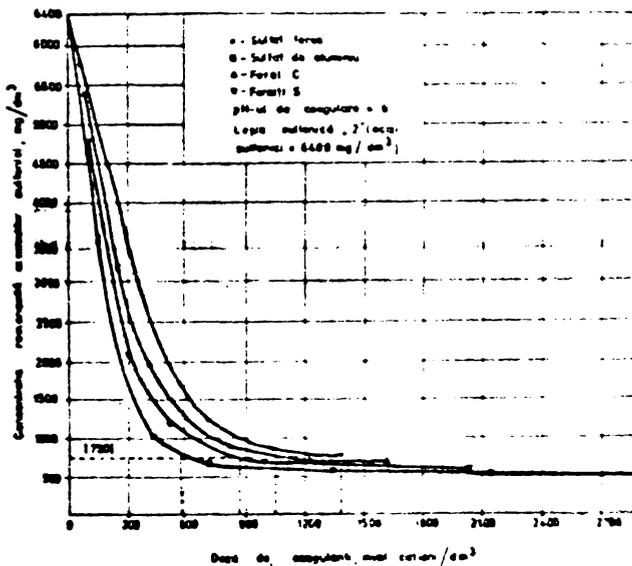


Fig. 11 Diagrama dozei optime de coagulant

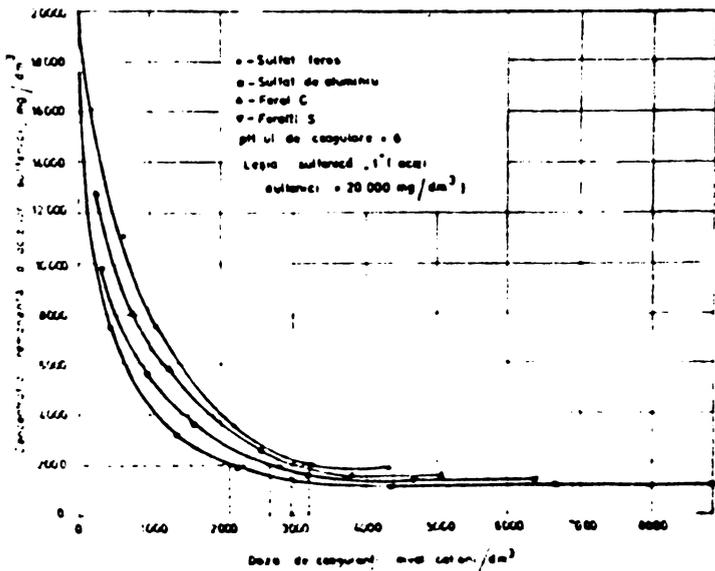


Fig. 10 Diagrama dozei optime de coagulant

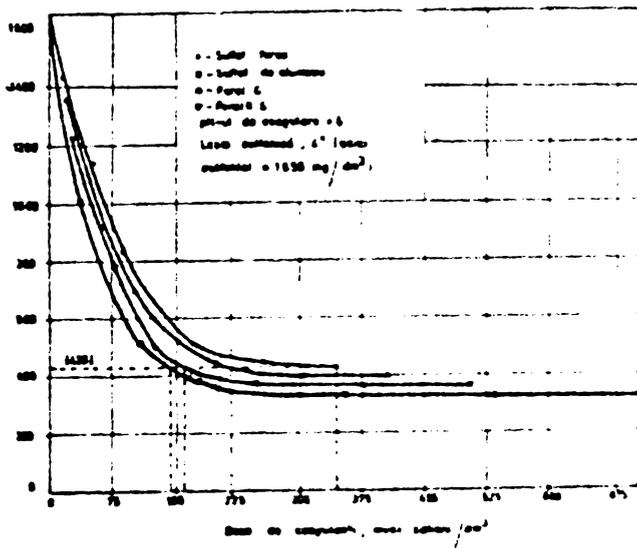


Fig. 12 Diagrama dozei optime de coagulant

./.

Din datele experimentale obținute rezultă că randamentul epurării prin coagulare depinde de concentrația inițială a scizilor sulfonici, fiind mai redus în cazul leșiei sulfonice cu încărcare mică.

Se observă că, pentru a obține aceleași concentrații remanente de scizi sulfonici, este necesar să se folosească doze de coagulanți, exprimate în mval cationi/dm^3 , mai mari în cazul sulfatului feros decât în cazul sulfatului de aluminiu.

Se constată că, coagulanții anorganici complecși prezintă o comportare intermediară între cei doi coagulanți clasici, explicabilă prin valoarea raportului Al/Fe. Astfel, coagulantul FERNAL C, cu care s-a lucrat, având raportul Al/Fe = 0,2, prezintă o comportare apropiată de a sulfatului feros, pe când FERNALTI S, cu raportul Al/Fe = 0,78, se comportă asemănător cu sulfatul de Aluminiu.

Pentru un studiu mai aprofundat al procesului de coagulare s-au executat microfotografiile ale produșilor rezultați la coagulare și s-au studiat spectrele în infraroșu ale acestora.

Referitor la aplicațiile microscopiei electronice la studiul produșilor de hidroliză ai coagulanților și la studiul produșilor de coagulare, există foarte puține date în literatură, dintre care se poate semnală lucrarea lui Sedlander și Gates /149/, în care se stabilește influența alchilbenzensulfonatului de sodiu asupra flocoanelor.

Observațiile pentru determinarea structurii precipitatelor s-au făcut la un microscop electronic EMS, 1961, la o tensiune de accelerare de 50 kV și la o mărire directă de 10000 X. Ca probe martor s-au utilizat precipitatele de hidroxizi metalici ale coagulanților clasici și ale coagulantului anorganic complex FERNAL C, obținute din soluțiile lor în apă distilată, utilizând cantități de $3200 \text{ mg cationi/dm}^3$,

la un pH de 7. Din precipitatele respective s-au pregătit probele pentru observarea la microscopul electronic, prin depunere pe site acoperite cu peliculă de colodiu. Observarea s-a făcut după uscarea sitelor la aer. Pentru obținerea probelor din leșia sulfonică cu concentrația în acid sulfonic de 1650 mg/dm^3 s-a procedat în mod asemănător.

Din probele martor s-a observat similitudinea structurală a produșilor formați prin hidroliza sulfatului feros și a sulfatului de aluminiu. Aceștia au aspectul unor aglomerări de particule mici (sub $0,1 \mu$). În cazul coagulantului complex FERAL C, particulele nu mai prezintă aglomerări, ci sînt distribuite uniform pe filmul suport, mărimea particulelor fiind de $0,1 \mu$.

La produșii obținuți prin coagularea leșiei sulfonice, structura lor este asemănătoare cu a probelor martor, învelite însă de substanța organică, ceea ce denotă reținerea prin forțe fizice a hidrocarburilor. Aspectul de spumă al peliculei de substanță organică s-ar putea datora volatilizării unor componente în fluxul de electroni din microscop.

Pentru studiile spectrofotometrice în I.R. s-a utilizat un spectrofotometru Specord IR-71, folosind tehnica pastilării în bromură de potasiu.

Reziduul rezultat la evaporarea la sec pe bază de apă a leșiei sulfonice se prezintă sub forma unui gudron de culoare neagră, al cărui spectru este reprezentat în figura 13.

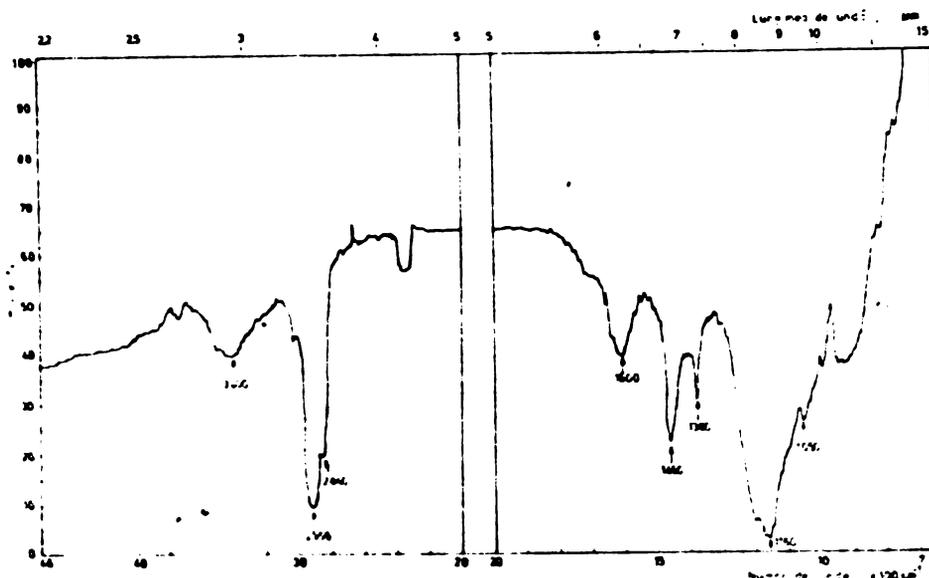


Fig. 13. Spectrul de absorbție al rezidului de leșie sulfonică.

Conform spectrului I.R., acest reziduu este constituit dintr-un amestec de alchil-sulfonați alcalini. Nu poate fi exclusă și prezența unor hidrocarburi alifatice cu catenă liniară.

Resturile alifatice din acizii sulfonici, sau din eventualele hidrocarburi apar în spectru prin vibrațiile de valență C-H (2850 și 2950 cm^{-1}), precum și prin cele de deformare C-H (1460 cm^{-1} CH_3 antisim. și CH_2 și 1380 cm^{-1} CH_3 sim) /150/.

Grupările sulfonice ionizate apar în spectru prin vibrațiile de valență antisimetrică (1160 cm^{-1}) și simetrică (1050 cm^{-1}), prima având o bandă foarte intensă /150-152/.

Sărurile acizilor alchil sulfonici sînt hidratate în măsură relativ redusă. Apa de hidratare apare prin banda largă de absorbție datorată vibrației de valență O-H de la 3400 cm^{-1} , precum și banda datorată vibrației de deformare O-H de la 1600 cm^{-1} /150/.

Prođușii de coagulare a leșiei sulfonice cu sulfat feros, sulfat de aluminiu și FERALTI S, în condițiile utilizării dozei optime de coagulant, par a avea o structură foarte asemănătoare, în baza spectrelor lor în infraroșu (figurile 14-16).

Este vorba, fără nici o îndoială, de sulfați bazici hidratați în proporții variabile, rezultați din coagulanți cu un conținut redus de componente organice. Ioni de sulfat apar în spectru prin banda de absorbție foarte intensă, datorată vibrației de valență antisimetrică de la 1125 cm^{-1} , precum și a celei foarte slabe, datorată vibrației de valență simetrică de la 1000 cm^{-1} /153/. Grupările hidroxilice legate de metal sau din apa de hidratare, apar în spectru prin benzi datorate vibrațiilor de valență O-H (3380 și 3500 cm^{-1}) și de deformare C-H (1440 cm^{-1} Me-OH, 1620 cm^{-1} și 1680 cm^{-1} , H-O-H din apa de hidratare fixată se pare în două moduri distincte în rețeaua cristalină) /55, 153/.

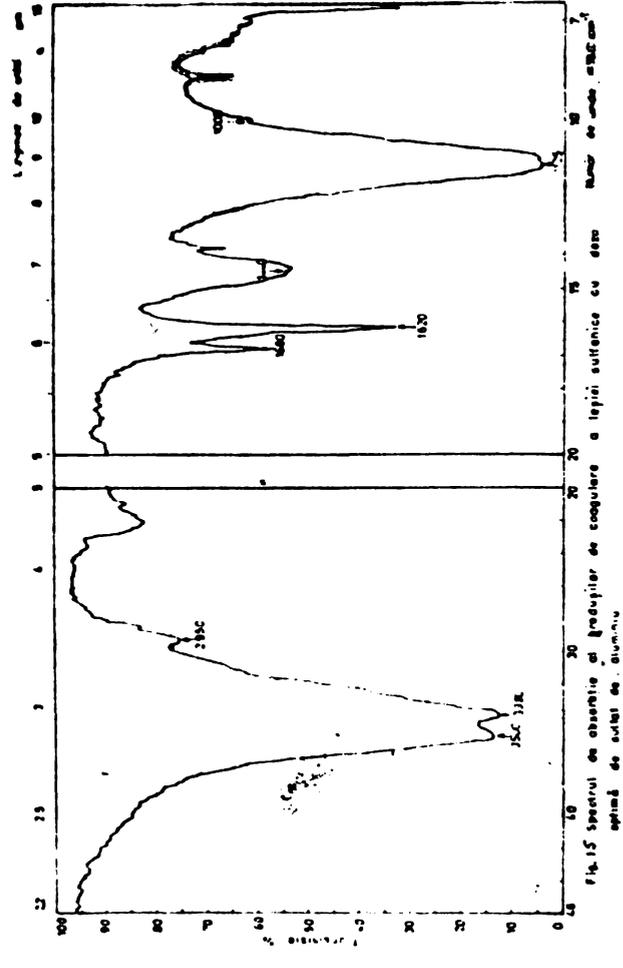
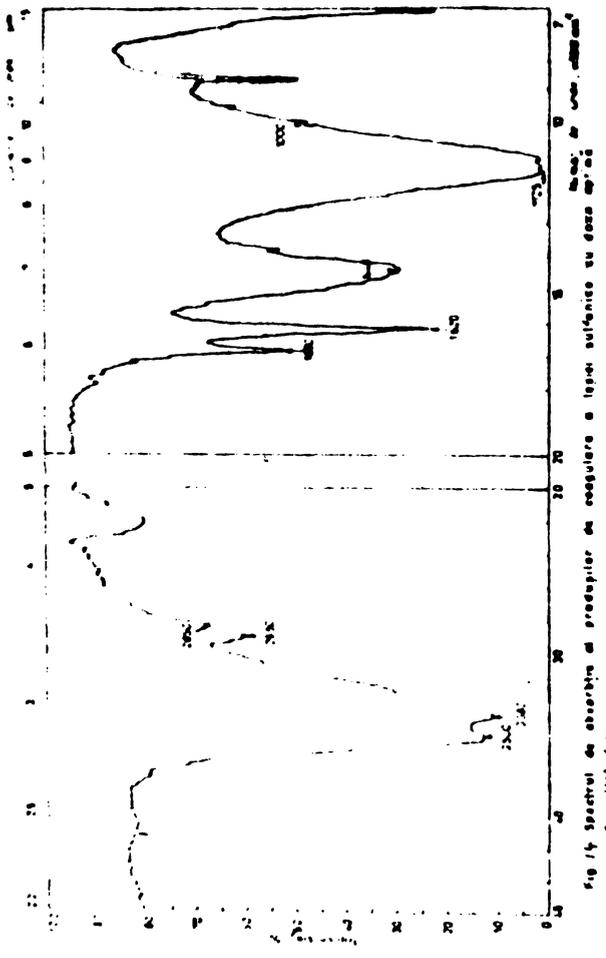
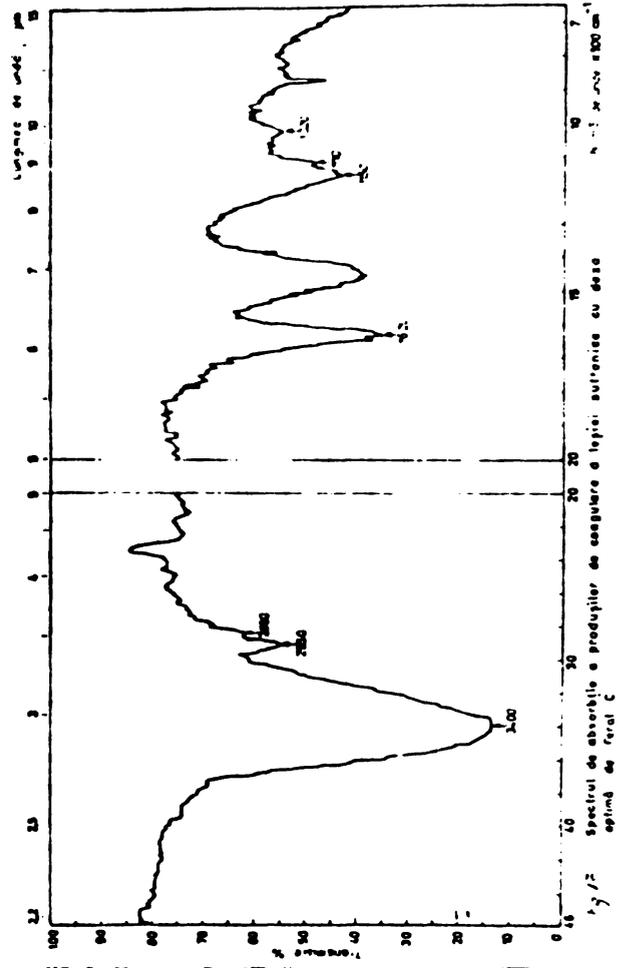
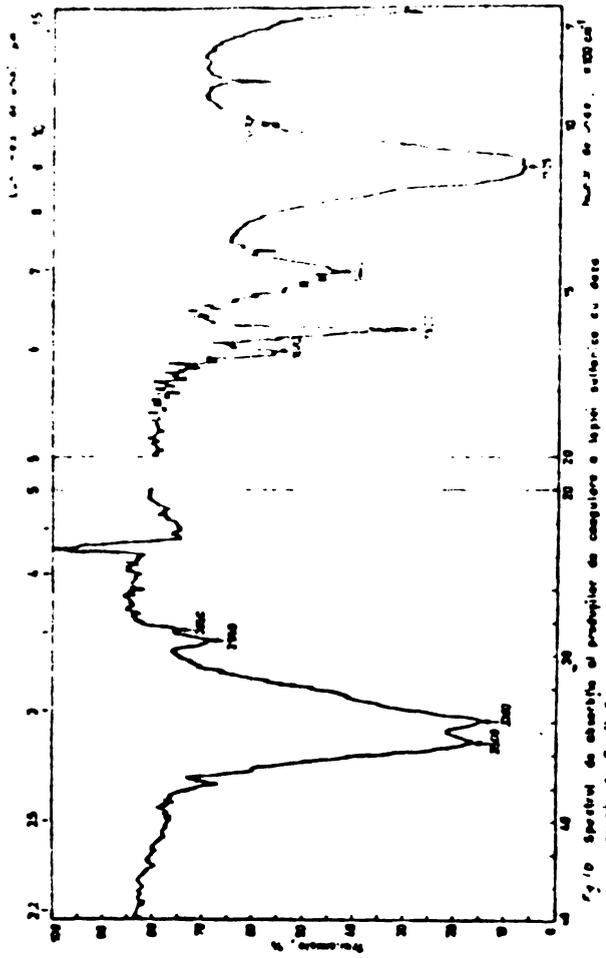
Resturile organice fixate de coagulant apar prin benzinele de valență C-H de la 2850 și 2950 cm^{-1} , dar concentrațiile lor sînt prea mici pentru a preciza natura fixării lor de coagulant.

În cazul coagulantului FERAL C (figura 17) nu apar benzile caracteristice grupării SO_4^{2-} și se modifică destul de mult spectrul în domeniile benzilor OH. Astfel nu mai apare decît o singură bandă la 3400 și 1620 cm^{-1} , ceea ce pledează pentru un singur tip de apă de hidratare. Nu este deci exclus, ca cel de al doilea tip de apă de hidratare să fie datorat în cazul celorlalți coagulanți solvării specifice ionului de sulfat.

Resturile organice, deși apar și în acest caz prin benzi relativ slabe, interpretarea spectrului este facilitată de lipsa adsorbției intense a ionilor de sulfat. Astfel, pe lîngă benzile datorate vibrațiilor de valență OH, de la 2850 și 2950 cm^{-1} se pot recunoaște benzile grupării sulfonice de la 1150 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} și 1020 cm^{-1} /150-152/. De-dublarea benzii datorate vibrației de valență antisimetrice a grupării sulfonice poate fi pusă, fără nici o îndoială, pe seama fixării pe coagulant, sub forme unor compuși complecși în care legarea covalentă a acestei grupe îi modifică în mod esențial simetria. Dedublări similare ale benzilor unor sulfati anorganici au fost interpretate ca fiind datorate formării unor combinații complexe /154/.

Pentru a putea studia modul de fixare a acizilor alchil-sulfonici pe coagulanți și în celelalte cazuri examinate, s-au efectuat coagulari cu a zecea parte din cozele optime de coagulant și s-au înregistrat spectrele produselor obținute (figurile 18-21).

În toate cazurile s-a observat o modificare esențială a spectrului. Astfel, dispăre banda de la 1125 cm^{-1} , datorată ionilor de sulfat și apare un grup de benzi intructive variabil de la coagulant la coagulant, în domeniul



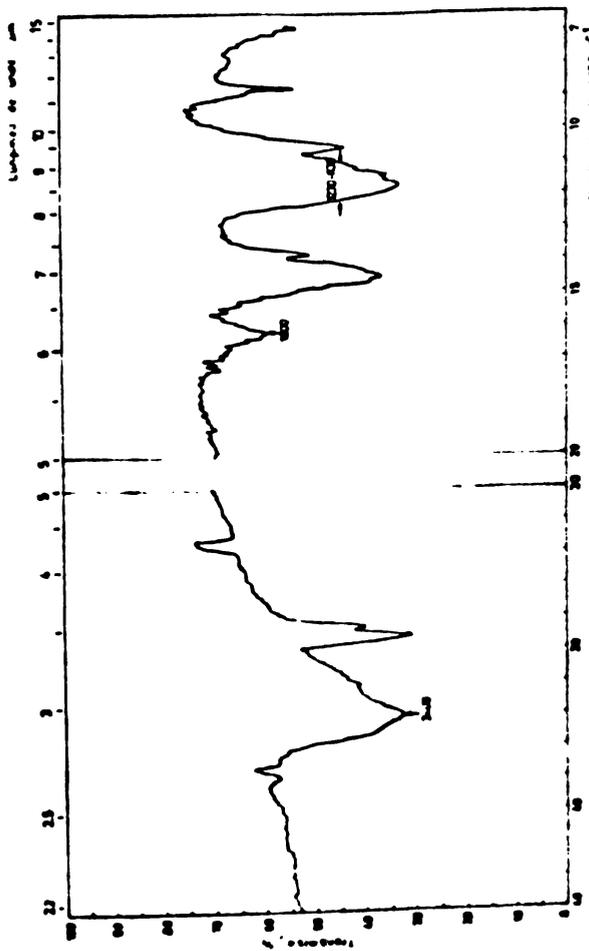


Fig. 15 Spectrul de absorbție al produsului de amonoxid de cuper și lejiți sulfonici cu $\frac{1}{10}$ din doză organică de sulfoni terți.

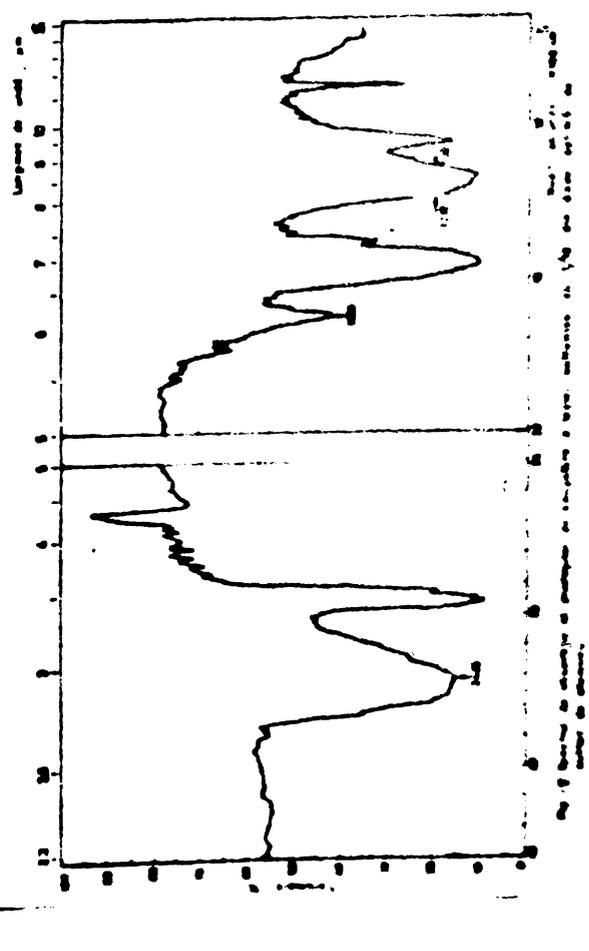


Fig. 16 Spectrul de absorbție al produsului de amonoxid de cuper și lejiți sulfonici cu $\frac{1}{10}$ din doză organică de sulfoni terți.

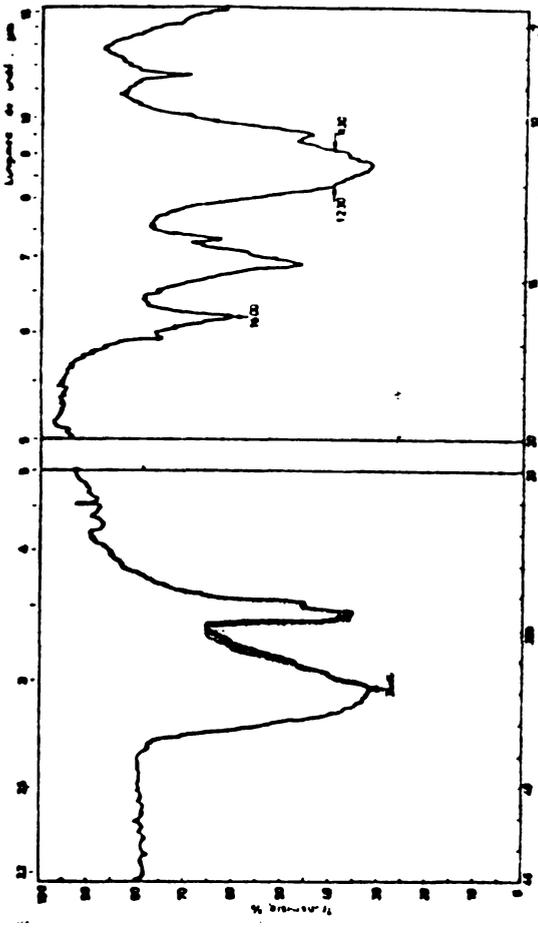


Fig. 17 Spectrul de absorbție al produsului de amonoxid de cuper și lejiți sulfonici cu $\frac{1}{10}$ din doză organică de sulfoni terți.

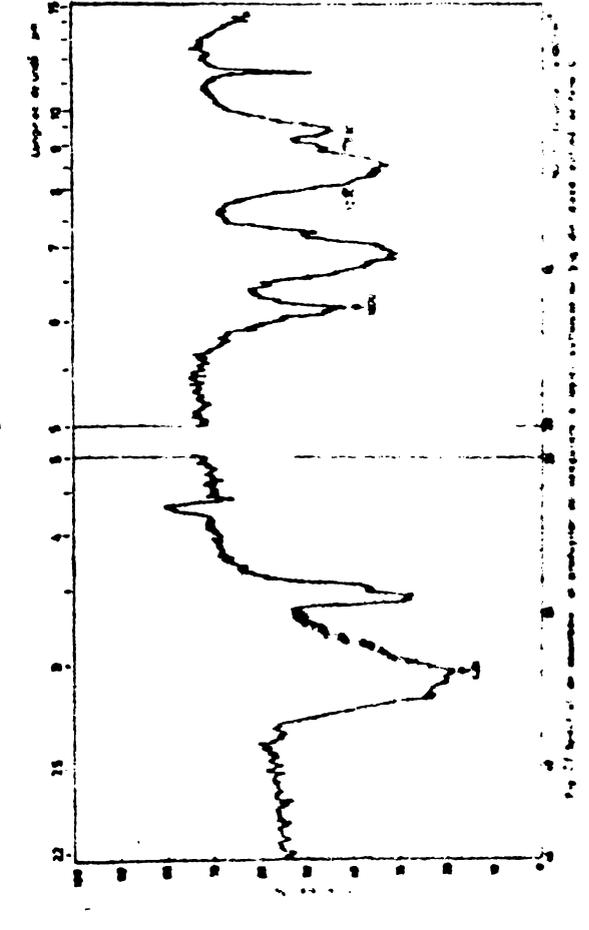


Fig. 18 Spectrul de absorbție al produsului de amonoxid de cuper și lejiți sulfonici cu $\frac{1}{10}$ din doză organică de sulfoni terți.

1130-1230 cm^{-1} . Aceasta demonstrează că ionul de sulfat a fost practic integral înlocuit de alchil-sulfonați în constituția precipitatelor. Prezența mai multor benzi de structură, ușor diferită de la coagulant la coagulant, demonstrează formarea unor combinații cu caracter complex.

Domeniul de absorbție a apei de hidratare se schimbă de asemenea radical. Dispare dedublarea benzilor de la 3400 și 1600 cm^{-1} , ceea ce indică un singur tip de apă de hidratare, apa legată de grupările hidroxilice fixate de metal. Lipsa de hidratare a alchil-sulfonaților, spre deosebire de hidratarea ionilor de sulfat pe care îi înlocuiesc în constituția precipitatului, demonstrează de asemenea o fixare mult mai puternică a celor dintâi sub forma de compuși complecși.

Spectroscopia în I.R. nu poate aduce informații asupra fixării hidrocarburilor, care prezintă benzi caracteristice legăturilor C-O și C-H care nu sînt practic afectate de fixarea fizică pe coagulant. În această direcție este fără îndoială mai semnificativă cercetarea precipitatelor prin microscopia electronică.

Din cercetările întreprinse rezultă că preepurarea leșiei sulfonice prin coagulare asigură un nivel convenabil de concentrație a acizilor sulfonici în efluentul total al rafinării, pentru epurarea chimico-biologică a acestuia în condiții normale.

Cercetările de coagulare a leșiei sulfonice au dus la stabilirea domeniului optim de pH și a dozelor necesare de coagulanți. Randamentele de epurare obținute atestă posibilitatea înlocuirii coagulanților clasici cu cei anorganici complecși.

Studiile spectrofotometrice în I.R. și cele efectuate prin microscopia electronică asupra produșilor rezultăți la coagulare, furnizează indicații asupra mecanismului de îndepărtare a acizilor sulfonici și a hidrocarburilor

IV.1.5. EPURAREA LEŞIEI SULFONICE PRIN PRECIPITARE CU CLORURA DE CALCIU /115/

În procesul de rafinare acida a uleiurilor se formează diferite tipuri de acizi sulfonici /142, 143/. Acizii sulfonici solubili în apă, rămaşi în uleiul acid după separarea gudroanelor, se extrag cu soluţie de hidroxid de sodiu. Leşia sulfonică rezultată produce contaminarea cu acizi sulfonici a apelor reziduale provenite din rafinării.

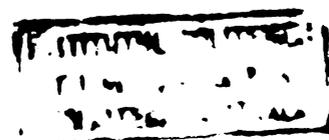
Acizii sulfonici, datorită proprietăţilor lor tensioactive, duc la emulsionarea produselor petroliere insolubile şi la stabilizarea emulsiilor în canalele colectoare ale apelor reziduale. Prin acest efect se micşorează considerabil eficienţa etapelor de epurare a apelor reziduale. S-a arătat în altă parte /120/, că epurarea chimică nu este afectată de prezenţa acizilor sulfonici în concentraţie de pînă la 10 mg/dm³.

Schindler /155/ descrie o metodă pentru tratarea soluţiilor apoase concentrate de sulfonaţi solubili în apă. În principiu, procedeul implică precipitarea acizilor sulfonici ca săruri insolubile de calciu, cu ajutorul leptelui de var, urmată, în caz de nevoie, de îndepărtarea materiilor colorate prin coagulare cu sulfat feros.

Kresta şi Koubik /145/ au constatat că folosind hidroxidul de calciu este posibil să se îndepărteze n-dodecilbenzensulfonatul de sodiu din apele reziduale, în proporţie de 50%. Prin utilizarea clorurii de calciu, randamentul de îndepărtare a detergentului a atins 95%.

S-a cercetat efectul de epurare al clorurii de calciu faţă de acizii sulfonici conţinuţi în leşia sulfonică, provenită de la neutralizarea uleiului de transformator.

Clorura de calciu, s-a utilizat sub formă de soluţie de 34%.



Ca reactiv de corectare a pH-ului s-a utilizat acid sulfuric 10 N.

Incercările de precipitare s-au executat la un agitator cu turație reglabilă. După adăosul de clorură de calciu, mediul a fost corectat la pH-ul dorit, iar amestecul rezultat s-a agitat puternic timp de 2 min. După oprirea agitării, proba de leșie s-a centrifugat 15 min. cu 2000 rot/min., recoltându-se probe de supernatant, care apoi s-au supus analizei pentru determinarea concentrațiilor remanente de acizi sulfonici.

Dozarea acizilor sulfonici s-a efectuat după metoda descrisă în STAS 7576-66.

Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru Carlo Erba model CE 201.

În cercetările întreprinse s-a lucrat cu mai multe probe de leșie sulfonică, ale căror caracteristici fizico-chimice sînt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10
CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE LEȘIEI SULFONICE

Indicatori	Proba de leșie sulfonică tip		
	„A”	„B”	„C”
pH	9,0	12,4	12,2
Acizi sulfonici, mg/dm ³	20 000	6 400	1 650
Alcalinitate liberă (p), mg NaOH/dm ³	40	6 500	2 900
Alcalinitate totală (m), mg NaOH/dm ³	600	7 300	3 700
SO ₄ ⁻ , mg/dm ³	58 000	23 000	20 000

În figura 22 este prezentată diagrama pH-ului optim de precipitare. S-a lucrat cu leșiile sulfonice „A” și „B”, utilizînd clorura de calciu, în doze de 40000, respectiv 12800 mg Ca²⁺/dm³. Alura curbelor obținute atestă că pH-ul optim de precipitare se situează la 6.

S-a procedat apoi la stabilirea dozelor optime de clorură de calciu, lucrându-se cu leșii sulfonice cu încărcări diferite, în funcție de conținutul inițial de acizi sulfonici (figurile 23, 24, 25).

Din datele experimentale rezultă că randamentul epurării prin precipitare cu clorură de calciu depinde de concentrația inițială a acizilor sulfonici, fiind mai redus în cazul leșiei sulfonice cu încărcare mică.

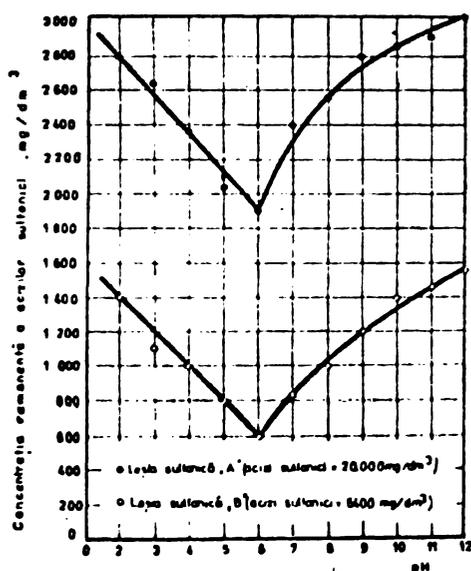


Fig. 22 Diagrama pH-ului optim de precipitare

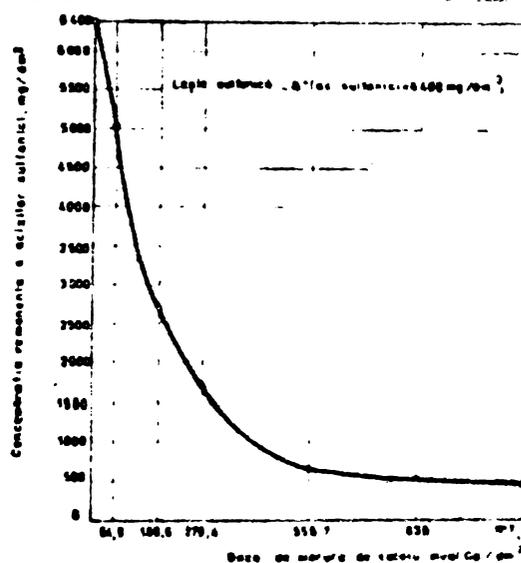


Fig. 24 Diagrama dozei optime de clorură de calciu

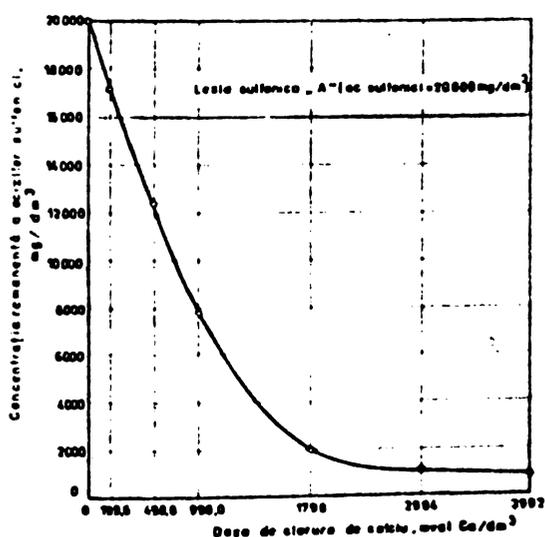


Fig. 23 Diagrama dozei optime de clorură de calciu

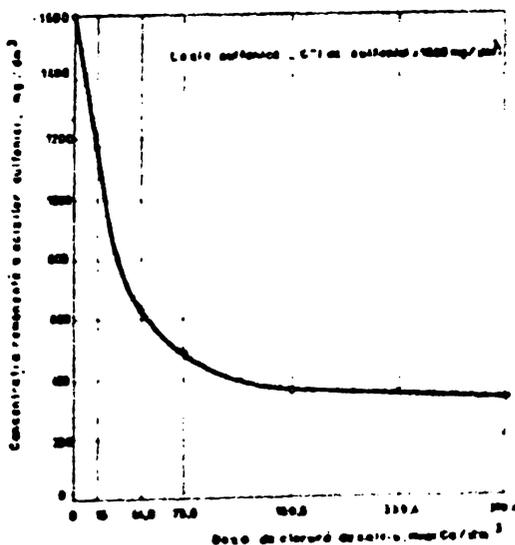


Fig. 25 Diagrama dozei optime de clorură de calciu

În continuare s-au întreprins cercetări de spectrofotometrie în I.B., pentru a lămurii modul de eliminare a acizilor sulfonici din leșie prin tratare cu clorură de calciu. Pentru studiul spectrometrie în I.B. s-a utilizat

un spectrofotometru Specord IR-71, folosind tehnica pastilării în bromură de potasiu. S-a lucrat cu leșie „C” folosind doza de $3200 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$, la $\text{pH}=6$.

Spectrul precipitatului astfel obținut este prezentat în figura 26.

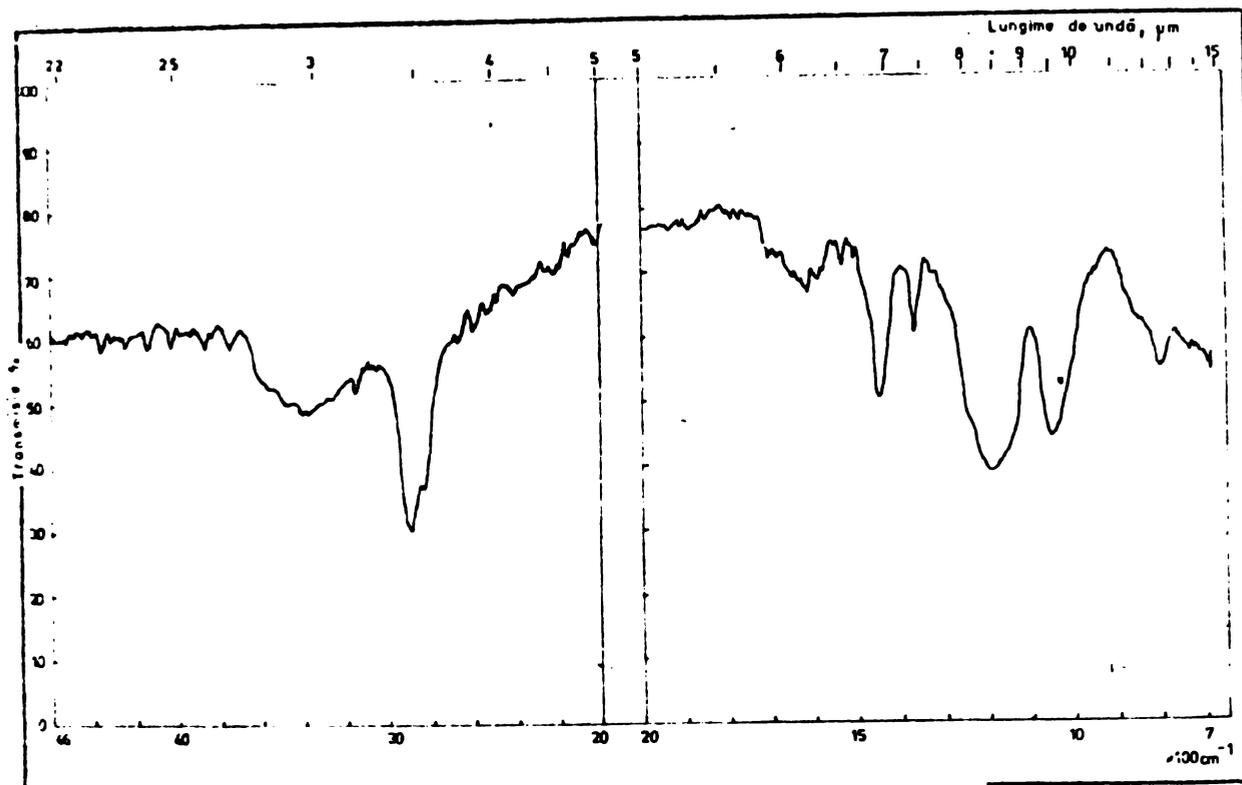


Fig 26 Spectrul de absorbție al precipitatului obținut cu doza optimă de clorură de calciu.

Precipitatul este constituit din săruri ale acizilor sulfonici, caracterizați prin benzile de valență asimetrică de la 1180 cm^{-1} și simetrică de la 1050 cm^{-1} /150-152/. Restul organic este constituit din elemente alifaticе, caracterizate prin benzile de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență simetrice și asimetrice ale grupărilor metilen ($-\text{CH}_2-$) și metil ($-\text{CH}_3$), situate în domeniul $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ precum și benzile de deformare de la 1450 ($-\text{CH}_3$ asimetric și $-\text{CH}_2-$) și 1380 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ simetric) /150/. Nu sînt excluse în acest caz și resturi de hidrocarburi aromatice în cantități relativ mici care ar putea apărea prin benzile de schelet de la 1600 și 1500 cm^{-1} , precum și de deformare $-\text{CH}$ în afara planului nucleului benzenic de la $700-900 \text{ cm}^{-1}$ /150/.

O altă direcție în care s-au îndreptat preocupările noastre a fost stabilirea posibilității de deshidratare a precipitatului obținut. Incercările de deshidratare s-au executat cu o centrifugă orizontală cu melc, de mică capacitate, folosită pentru experimentări la scară pilot, model Sharples Super-D-Canter, mărima P-600 (diametrul cilindrului = 152 mm). Schema de principiu a centrifugei este prezentată în figura 27 /156/.

Centrifuga constă în esență dintr-un tambur cilindro-conic susținut pe lagăre, care se rotește în jurul axei sale longitudinale. În interiorul tamburului se află un melc a cărui formă corespunde aproximativ cu conturul mantalei tamburului. Melcul se rotește în același sens cu tamburul, dar cu o viteză mai mică. Nămolul care urmează să fie deshidratat este condus în tambur printr-un tub de alimentare central și pătrunde prin orificiile din corpul melcului în interiorul tamburului. Sub efectul accelerației centrifuge, substanțele solide se depun pe peretele tamburului, de unde meloul, având o turație diferită față de cea a tamburului, le transportă din zona de separare către capătul conic, în zona de uscare, unde are loc deshidratarea propriu-zisă. La capătul zonei de uscare, substanța solidă părăsește tamburul, iar la capătul opus se scurge apa limpezită.

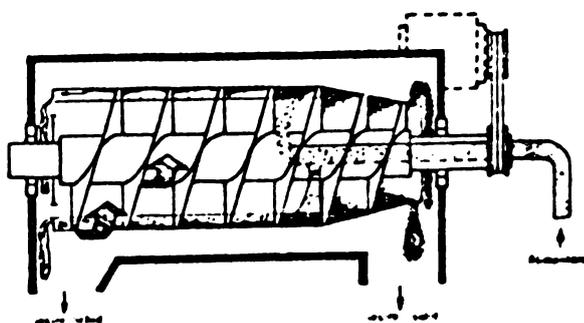


Fig. 27 Schema de principiu a centrifugei orizontale cu melc

Turația de regim a centrifugei a fost de 3000 rot/min. S-a lucrat cu proba de leșie „B”, având o concentrație în acizi sulfonici de 6400 mg/dm^3 , la $\text{pH}=6$, doza de clorură de calciu fiind $12800 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{dm}^3$.

S-au determinat caracteristicile fizico-chimice ale materialului solid și lichid evacuat din centrifugă și s-a calculat eficacitatea separării prin centrifugare, sau gradul de recuperare a materialelor solide din nămol, exprimat în procente, folosind relația (156) :

$$S (\%) = 100 \left[1 - \frac{C_p (C_s - C)}{C (C_s - C_p)} \right],$$

în care :

C este concentrația de materiale solide în nămolul alimentat, % g;

C_s - concentrația de materiale solide în sedimentul evacuat, % g;

C_p - concentrația de materiale solide în lichidul centrifugat, % g.

Rezultatele obținute sînt sistematizate în tabelul 11. Se constată că prin centrifugarea nămolului, rezultat din procesul de precipitare cu clorură de calciu, care are un conținut în substanță uscată de 4,2%, iar debitele de alimentare de 60 și 120 dm³/h, s-au obținut sedimente evacuate cu un conținut de apă de 48,1, respectiv 49,0% și concentrații de solide în lichidul centrifugat de 1870, respectiv 2510 mg/dm³, ceea ce a dus la obținerea unor eficiențe ridicate (96-94,7%). În consecință, acest tip de nămol poate fi deshidratat cu rezultate bune prin centrifugare.

Tabelul 11

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBTINUTE LA SEPARAREA PRIN CENTRIFUGARE A NĂMOLULUI REZULTAT DIN PROCESUL DE PRECIPITARE CU CLORURĂ DE CALCIU

Alimentare: nămol rezultat din procesul de precipitare cu clorură de calciu		Material solid evacuat din centrifugă					Lichid centrifugat			Randamentul separării prin centrifugare, %	
conținut în apă, %	densitate, d ₄ ²⁰	conținut de apă, %		greutate specifică, g/cm ³	cenură, %	putere calorifică superioară, kcal/kg*	substanțe în suspensie, mg/dm ³		densitate, d ₄ ²⁰	60 dm ³ /h	120 dm ³ /h
		60 dm ³ /h	120 dm ³ /h				60 dm ³ /h	120 dm ³ /h			
4,2	1,062	48,1	49,0	1,572	74,1	1240	1870	2510	1,0412	96,0	94,7

* Datele au fost făcute pe substanța uscată

Prin cercetările asupra precipitării cu clorură de calciu a leșiei sulfonice s-a stabilit domeniul optim de pH și dozele necesare de reactivi. Utilizarea clorurii

de calciu asigură un efect de epurare avansat în ceea ce privește îndepărtarea acizilor sulfonici din apele reziduale. Nămolul rezultat a fost deshidratat prin centrifugare. Studiile spectrometrice în I.R. au permis stabilirea mecanismului de îndepărtare a acizilor sulfonici.

Cercetările efectuate conțin și elemente de originalitate constând în aplicarea unor informații de literatură pentru un caz particular (leșia sulfonică rezultată la rafinarea uleiului de transformator), stabilirea mecanismului de eliminare a acizilor sulfonici sub acțiunea clorurii de calciu și evidențierea posibilității de a se deshidrata precipitatul obținut.

Rezultatele obținute sînt aplicabile în practică.

IV.1.6. INDEPARTAREA ACIZILOR SULFONICI DIN APELE REZIDUALE PRIN SCHIMB IONIC /116/

O metodă recentă pentru îndepărtarea detergenților de tip ABS (alchilbenzensulfonat) se bazează pe schimb ionic. În 1966, Abrams obține un brevet pentru îndepărtarea detergenților anionici prin tratare cu rășini slab bazice de tip fenolformaldehidice, avînd grupe funcționale aminice /157/. În aceeași perioadă, Dunning /158-161/ brevetează un procedeu de îndepărtare a detergenților anionici din apele reziduale cu ajutorul schimbătorilor de ioni lichizi. Harrison /162/ utilizează rășini lichide pentru îndepărtarea acizilor sulfonici din gudroanele acide ce rezultă din procesul de rafinare acidă a fracțiunilor petroliere. În literatură se citează posibilitatea eliberării anionilor tensioactivi, cu ajutorul rășinilor puternic alcaline /163/. Martinola /164/ descrie proprietățile unor rășini utilizabile la eliminarea substanțelor organice și a detergenților.

Pentru a evita o otrăvire ireversibilă a rășinilor puternic alcaline și slab alcaline, de către detergenți,

Literatura de specialitate recomandă instalarea în capul instalației a unei coloane cu o rășină schimbătoare adecvată. Aceasta fixează detergenții și deci protejează restul instalației /77, 165/.

Hinrichs și Snolyink au stabilit că rășinile slab bazice de tip fenolformaldehidice sînt foarte buni sorbenți, pentru unele specii organice anionice (benzensulfat, p-toluensulfat și dodecilbensensulfat) în soluții cu pH între 2 și 4 /166/.

Suspensiile coloidale, uleiurile și mare parte din substanțele organice nu fac schimburi ionice, dar dăunează rășinilor schimbătoare de ioni prin adsorbție ireversibilă. Din aceste motive, apa supusă schimbului ionic trebuie să fie clară, lipsită de suspensii. De aceea se recomandă ca apa cu conținut de acizi sulfonici să fie în prealabil epurată prin sedimentare, filtrare, coagulare sau prin tratări combinate.

În cercetările efectuate s-a studiat posibilitatea îndepărtării acizilor sulfonici remanenti, în urma tratării prin coagulare /114/ sau precipitare /115/ a leșiei sulfonice, cu ajutorul unor anioniți de bazicitate medie sau slabă, cărora li s-au determinat capacitățile utile de schimb. Acestea s-au examinat și în cazul utilizării unei instalații cu filtru cationit și anionit.

S-au lucrat în lucru patru anioniți de bazicitate medie sau slabă : Amberlite IRA-93, Duolite A 305, Lewatit MP 64 și Wofatit AK 40 tehnic. Rășinile au fost granulare, cu dimensiuni aproximativ de 50 mesh și au fost aduse în forma R-Cl prin tratare cu HCl, N.

Rășinile au fost testate inițial pentru determinarea capacității de schimb și selecționarea celeia cu randament mai bun. Pentru aceasta s-au folosit coloane de sticlă cu diametru de 20 mm și înălțimea de 300 mm, în care s-au încărcat câte 50 cm³ rășină uscată. S-a lucrat cu leșie sulfonică coagulată în prealabil avînd un conținut de acizi sulfo-

nici de 600 mg/dm^3 . Alimentarea s-a făcut dintr-o pîlnie de separare cu un debit de $15\text{-}20 \text{ cm}^3/\text{min}$ și din filtrat s-au luat periodic probe, analizîndu-se conținutul de acizi sulfonici. Prin filtrele anionice s-au trecut probe de 500 cm^3 leșie sulfonică coagulată. Epuizarea rășinii este indicată de creșterea rapidă în efluent a concentrației de acizi sulfonici.

Capacitatea de schimb volumetrică este dată de relația :

$$C = \frac{(A-A_1)A}{V_1} \text{ g acizi sulfonici/dm}^3 \text{ schimbător;}$$

în care :

- A este concentrația în acizi sulfonici a leșiei la intrare în filtrul anionic, mg/dm^3 ;
- A_1 - concentrația în acizi sulfonici a leșiei la ieșire din filtrul anionic, mg/dm^3 ;
- V - volumul de leșie sulfonică trecută prin filtru, dm^3 ;
- V_1 - volumul schimbătorului anionic, cm^3 .

Din tabelul 12 se deduce că rășinile Lewatit MP 64 și Wofatit AK 40 sînt cele mai adecvate pentru eliminarea acizilor sulfonici.

În figura 28 este redată variația conținutului de acizi sulfonici din apă tratată, în funcție de volumul de apă utilizat. Se constată că volumul de apă ce poate fi tratat, pînă la atingerea unei concentrații maxime, de exemplu, de $30 \text{ mg acizi sulfonici/dm}^3$, diferențiază și mai pregnant tipurile de rășină testate. Din acest punct de vedere, Lewatit MP 64 s-a dovedit net superior celorlalte rășini.

Cele două rășini selecționate au fost testate apoi pentru capacitatea utilă de schimb, înțelegînd prin aceasta cantitatea de acizi sulfonici în grame adsorbită de 1 dm^3 rășină, pînă la epuizarea ireversibilă a acesteia. Aceste experimentări au fost făcute discontinuu, prin amestecarea timp de o oră a 10 cm^3 rășină cu leșie sulfonică

Tabelul 12

CARACTERISTICILE A PATRU ANIONITE UTILIZATE LA ÎNDEPARTAREA ACIZILOR SULFONICI DIN APĂ

Caracteristică	Tipul anionitului			
	Amberlite IRA 93	Lewatit MP 64	Wofatit AK 40	Duolite A 305
Capacitate de schimb, acizi sulfonici/dm ³ rășină	5,2	5,8	5,4	2,3
Cantitate de agent de conversie, * gNaOH/dm ³ rășină	51	38	40	50
Cantitate de agent de conversie, g HCl/dm ³ rășină	36	36	36	36

* sarcină: 0,3-0,4 dm³ apă filtrată/dm³ masă ionică / min
 * Valorile indicate în prospectele firmelor respective

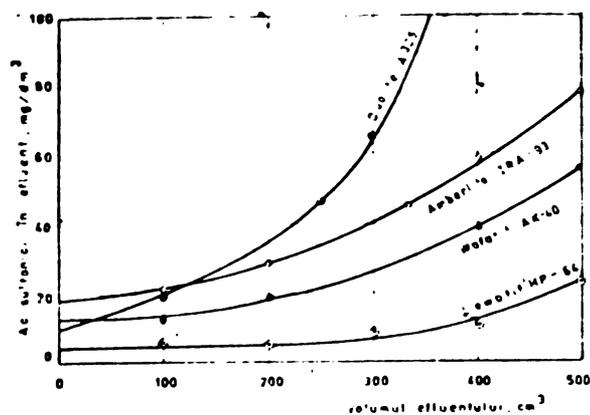


Fig. 28 Conținutul de acizi sulfonici în apa tratată cu schimbători de ioni

coagulată, avînd 600 mg acizi sulfonici/dm³. Cantitatea de leșie folosită pentru o tratare a fost de 500 cm³, ceea ce corespunde la o încărcare de 30 mg acizi sulfonici/oră x cm³ rășină. Agitarea s-a realizat cu un agitator magnetic, într-un pahar Berzelius. După fiecare tratare, leșia a fost separată de granulele de rășină și analizată pentru stabilirea conținutului de acizi sulfonici remanenți, iar rășina a fost regenerată cu soluție de hidroxid de sodiu 4%, în proporție de 1:1 volume, la temperatura de 40°C, timp de o oră. Regenerarea s-a realizat tot în pahare Berzelius și sub agitare. După spălare cu apă, pînă la reacție neutră, rășina a fost convertită în formă R-Cl cu HCl, N, prin agitare timp de 40 min. Aceste operații, tratare-regenerare-convertire au fost socotite un ciclu. Operațiunile s-au repetat pînă la epuizarea rășinii, cînd capacitatea de schimb a scăzut cu aproximativ 10% din capacitatea inițială. Pentru calculul capacității utile de schimb s-a considerat o sarcină volumetrică de 50 dm³ la dm³ schimbător și oră și un conținut mediu de acizi sulfonici în leșia coagulată de 600 mg/dm³, ceea ce revine la o încărcare medie de 30 g acizi sulfonici la dm³ schimbător și oră.

Capacitatea de schimb utilă se calculează din datele experimentale, cu ajutorul relației :

$$C_u = \frac{N \times B \times W - \sum B_1 \times W}{W_1} \text{ g acizi sulfonici/dm}^3 \text{ schimbător}$$

în care :

N este numărul de cicluri;

W - cantitatea de leșie folosită pentru o tratare, dm^3 ;

B - concentrația în acizi sulfonici a leșiei supusă tratării, mg/dm^3 ;

B_1 - concentrația în acizi sulfonici a leșiei după fiecare tratare, mg/dm^3 ;

W_1 - volumul schimbătorului anionic, cm^3 .

Testarea capacității utile de schimb s-a făcut la Lewatit MP 64 și Wofatit AK 40. Numărul de cicluri de funcționare rezultă din tabelul 13 și figurile 29 și 30.

Se constată că epuizarea ireversibilă a capacității de schimb a masei ionice survine la ambele tipuri după aproximativ același număr de cicluri, dar ținând seama de conținutul acizilor sulfonici remanenți, respectiv de capacitatea de schimb, eficiența tipului Lewatit MP 40 este superioară.

Valorile capacității utile de schimb se cifrează la 734,4 g acizi sulfonici la dm^3 masă ionică, în cazul tipului Lewatit MP 64, respectiv 600 g/dm^3 la Wofatit AK 40.

În continuare, s-a încercat tratarea apei sulfonice, într-o instalație de laborator cu filtru cationic și anionic. Pentru aceasta s-au folosit două coloane de sticlă înseriate; prima a fost încărcată cu 50 cm^3 Lewatit S 100, iar a doua cu 50 cm^3 Lewatit MP 64. Încărcarea medie revine la 30 g acizi sulfonici/h. dm^3 masă ionică. Alimentarea s-a făcut cu un debit de 15-20 cm^3/min . Periodic s-au recoltat probe pentru analiză. Regenerarea s-a realizat trecând prin coloane agentul de regenerare cu același debit ca al apei de alimentare.

Rezultatele experimentării sînt sistematizate în tabelul 14.

./.

Tabelul 14

CONȚINUTUL DE ACIZI SULFONICI DIN LEȘIA SULFONICĂ
FILTRATĂ PRINTR-UN SISTEM DE CATIONIT-ANIONIT

Volumul leșii filtrate, dm ³	Conținut de acizi sulfonici, mg/dm ³
0,100	0,133
0,200	0,180
0,300	0,083
0,400	0,286
0,500	0,112
1,0	0,19
1,5	0,38
2,0	0,98
3,0	0,35
4,0	1,10
6,0	1,09
8,0	1,21
10,6	2,08

Tabelul 15

CAPACITATEA DE SCHIMB A UNOR RĂȘINI ANIONICE LA O
INCĂRCARE MEDIE DE 30 g ACIZI SULFONICI/dm³
MASĂ IONICĂ ȘI ORĂ

Numărul de cicluri	Conținut de acizi sulfonici în apă tratăată, mg/dm ³		Capacitate de schimb pe ciclu, g acizi sulfonici/dm ³ masă ionică.	
	Lewatit MP 64	Wofatit AK 40	Lewatit MP 64	Wofatit AK 40
1	0,2	28,6	29,99	28,57
2	0,2	25,2	29,99	28,74
3	0,6	17,8	29,97	29,11
4	1,7	22,8	29,92	28,86
5	0,8	19,7	29,96	29,02
6	1,2	21,0	29,94	28,95
7	1,6	21,9	29,92	28,90
8	2,5	16,6	29,88	29,17
9	2,3	17,5	29,88	29,12
10	3,6	21,3	29,82	28,94
11	2,7	23,5	29,86	28,82
12	2,9	21,8	29,86	28,91
13	2,2	29,2	29,89	28,54
14	3,2	37	29,84	28,15
15	3,0	36,4	29,85	28,18
16	1,8	36,9	29,91	28,16
17	4,6	40,7	29,77	27,96
18	19,0	38,5	29,05	28,08
19	20,1	50,6	28,99	27,47
20	27,8	52,3	28,61	27,38
21	32,2	58,7	28,39	27,06
22	29,0	—	28,55	—
23	30,7	—	28,46	—
24	51,8	—	27,41	—
25	67,3	—	26,64	—
	$\Sigma B_1 = 313$	$\Sigma B_2 = 638$	$C_u = 734,15$	$C_u = 599,1$

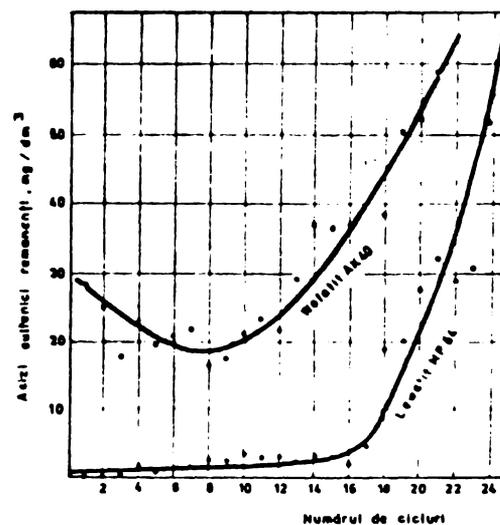


Fig. 29 Conținutul de acizi sulfonici în apa tratată
cu rășinile Lewatit MP64 și Wofatit AK40 până la
epuizarea totală a acestora

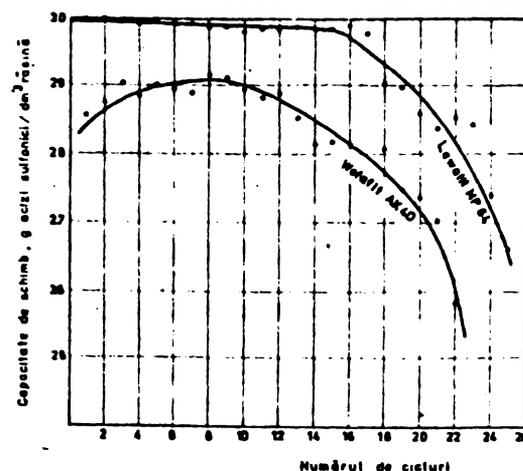


Fig. 30 Variația capacității de schimb ionic a rășinilor
Lewatit MP 64 și Wofatit AK 40, până la epuizarea
totală a acestora

Calculînd capacitatea de schimb, pentru un conținut inițial de 600 mg/dm^3 acizi sulfonici și un conținut re-manent de 1 mg/dm^3 acizi sulfonici, se obține valoarea de $72 \text{ g acizi sulfonici/dm}^3$ masă ionică. Se deduce că utiliza-rea unei instalații de laborator cu filtru cationit și ani-onit conduce la o creștere a eficienței de reținere a acizii-lor sulfonici.

Din studiile efectuate se deduce că este posi-bilă eliminarea acizilor sulfonici conținuți în apele reziduale cu ajutorul unor anioniți de bazicitate medie sau slabă, cărora li s-a determinat capacitățile utile de schimb. Acestea s-au examinat și în cazul utilizării unei instalații de laborator cu filtru cationit și anionit. S-a constatat că în ultimul caz are loc o creștere a eficienței de reținere a acizilor sulfonici.

Rezultatele obținute sînt aplicabile în practică, în special pentru eliminarea acizilor sulfonici remanenți în urma tratării prin precipitare sau coagulare a leșiei sulfonice.

IV.1.7. DESULFURAREA PRIN STRIPARE A UNOR SURSE DE APE REZIDUALE /117/

Striparea sau desorbția desemnează o operație unitară prin care un component dizolvat este îndepărtat din faza lichidă prin acțiunea unui gaz numit antrenant, al cărui rol este de a produce în faza gazoasă o cădere a presiunii parțiale a constituentului stripat.

În domeniul epurării apelor reziduale, stripa-rea este răspîndită în special în industria petrolieră și petrochimică, pentru îndepărtarea sulfurilor, mercaptanilor și a fenolilor volatili /63-71/.

Striparea se poate efectua la temperatura ambian-tă sau la temperaturi mai ridicate. Gazul de stripare poate fi aerul, oîteodată metanul, însă cel mai adesea aburul sau gazele

erse. Striparea se realizează în coloana de contact cu teler sau cu umplutură.

În cercetările efectuate s-a studiat la scară de laborator, în sistem discontinuu, striparea cu bioxid de carbon și abur a unor leșii reziduale, rezultate la rafinarea unor fracțiuni petroliere, stabilindu-se eficiența procesului.

Experimentările s-au executat cu probe, formate dintr-un amestec de leșie sulfuroasă și crezilică, provenind de la neutralizarea cu hidroxid de sodiu a produselor de cracere. Caracteristicile fizico-chimice ale probelor luate în lucru sînt prezentate în tabelul 15 de unde reiese că pH-ul este cuprins între 12,5 și 13,6. Conținutul în hidrogen sulfurat este cuprins între 40.000 și 61.000 mg/dm³ și cel de fenoli volatili între 18.000 și 97.000 mg/dm³.

Dozarea sulfurii de sodiu și a mercaptidelor de sodiu s-a făcut simultan prin metoda potențiometrică cu azotat de argint după metoda API 713-59 /167/. Fenolii volatili s-au determinat colorimetric după metoda STAS 7167-65. Determinarea pH-ului s-a făcut electrometric.

Eficiența stripării cu bioxid de carbon s-a studiat într-o instalație de laborator, reprezentată în figura 31, alcătuită din blaz, colosă cu deflegmator, răcitor, vas de recepție gradat, încălzitor pentru gaze, termometru pentru

Tabelul 15

CARACTERISTICI FIZICOCHIMICE ALE LEȘII REZIDUALE

Proba de leșie reziduală	Indicatori				
	pH	H ₂ S, mg/dm ³	mercaptani, mg/dm ³	fenoli, mg/dm ³	alcalinitate liberă, g NaOH/dm ³
A	13	61 251	4860	97 100	27,8
B	12,5	59 760	4736	97 000	26,4
C	13	60 040	4658	96 300	30,3
D	13	62 100	4530	95 750	29,6
E	12,5	65 900	4926	94 040	26,0
F	13,6	59 763	512	18 212	28,1

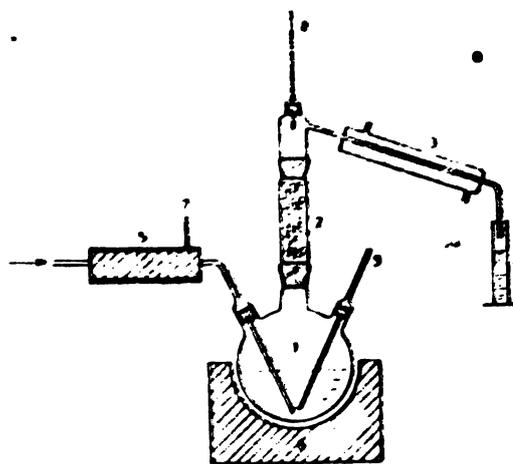


Fig. 31 Aparat pentru stripare:

1. blaz, 2. coloană cu deflegmator; 3. răcitor; 4. vas de recepție; 5. încălzitor pentru gaz; 6. încălzitor pentru blaz; 7. termometru pentru gaz; 8. termometru pentru vapori; 9. termometru pentru apă.

gaze, apă și pentru vaporii antrenai. În blazul cu capacitate de 1000 cm^3 , se introduce 500 cm^3 leșie reziduală care este încălzită la 100°C și barbotată cu bioxid de carbon încălzit la 95°C . Produsele volatile existente în leșia reziduală din blaz sînt antrenate împreună cu vaporii de apă, trec prin coloana cu deflegmator, se condensează în răcitor, apoi sînt colectate ca distilat în vasul de recepție. Temperatura vaporilor variază între 90 și 95°C . S-au efectuat cercetări în care s-a modificat timpul de încălzire a leșiei reziduale (10 și 20 minute) și debitul bioxidului de carbon (100 și $300 \text{ dm}^3/\text{h}$). La un timp de încălzire de 10 minute corespunde un distilat de 10% , iar la 20 minute, un distilat de 20% .

În tabelul 16 sînt înscrise rezultatele obținute prin striparea leșiei sulfuroase cu bioxid de carbon, cu un debit de 100 , respectiv $300 \text{ m}^3/\text{h}$ și cu îndepărtarea unui distilat de 10 și 20% . Se constată că utilizînd un debit de bioxid de carbon de $100 \text{ dm}^3/\text{h}$, hidrogenul sulfurat s-a redus cu $57-70\%$, mercaptanii cu $70-80\%$, fenolii cu $33-37\%$ și alcalinitatea cu aproximativ 90% . Utilizînd un debit de bioxid de carbon de $300 \text{ dm}^3/\text{h}$, hidrogenul sulfurat s-a redus cu aproximativ 98% , mercaptanii cu aproximativ 90% , fenolii cu aproximativ 37% , iar alcalinitatea cu aproximativ 93% .

Se menționează că în cazul stripării cu gaze arse, cantitatea de gaze arse este mai mare decît cea de bioxid de carbon, în funcție de concentrația acestuia din urmă din gaze.

În continuare s-a studiat striparea leșiei reziduale cu abur, obținut prin fierberea leșiei respective. Leșia se acidulează în prealabil cu acid sulfuric concentrat. În cursul acidulării, compușii cu sulf și compușii fenolici sînt eliminați din sărurile lor, cu formarea unei cantități importante de sulfat de sodiu. S-a utilizat aceeași aparatură ca în figura 30, cu deosebirea că nu s-a mai făcut antrenarea

cu bioxid de carbon, agentul de antrenare fiind în acest caz aburul rezultat prin fierberea leșiei. Temperatura în timpul încălzirii s-a situat între 100 și 107°C. Temperatura vaporilor a fost cuprinsă între 90 și 100°C. Timpul de încălzire a fost de 10 și 20 minute, la care au corespuns distilatele de 10%, respectiv 20%. Experiențele s-au efectuat cu leșie reziduală al cărui pH a fost corectat la 10,8; 7,3 și 4,9.

Eficiența stripării cu abur poate fi urmărită în tabelul 17. Se constată că, ea este cu atât mai bună, cu cât pH-ul obținut după acidulare este mai scăzut. Totuși, pentru a evita o coroziune prea pronunțată, pH-ul se va limita la un domeniu cuprins între 5 și 6,5. Se observă că la pH=4,9, hidrogenul sulfurat este îndepărtat integral, ca și o proporție importantă a compușilor fenolici, care stinge 62% în cazul unui distilat de 20%.

În instalațiile industriale, distilatul rezultat se recirculă, iar gazele stripate care conțin hidrogen sulfurat și mercaptani se incinerează.

Din cercetările de stripare a leșiilor reziduale rezultă că are loc eliminarea integrală a sulfurilor și mercaptanilor, în timp ce fenolii sînt îndepărtați numai parțial. Procesul de stripare se recomandă deci ca o metodă de preepurare, pentru reducerea impurificării cu hidrogen sulfurat și mercaptani a apelor reziduale afluate la instalațiile de epurare convențională.

Rezultatele obținute au permis proiectarea și realizarea unei instalații industriale pentru striparea leșiilor sulfuroase.

IV.1.8. STRIPAREA SELECTIVĂ A HIDROGENULUI SULFURAT DIN APE REZIDUALE, ÎN PREZENȚA AMONIACULUI /118

Procesul de stripare este folosit frecvent la preepurarea unor ape reziduale din rafinării pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a amoniacului. Cele două gaze

Tabelul 47
EFICIENȚA PROCESULUI DE STRIPARE CU ABUR

Impurități catori	Concentrația din apa stripată, mg/dm ³						
	10%	20%	10%	20%	10%	20%	
	32006	31634	21,4	absent	100	absent	100
Hidrogen sulfurat	39763	31634	21,4	absent	100	absent	100
Fenoli	18212	4,9	16171	11,2	32,7	10393	42,9
						8219	54,8
							6845
							62,4

Concentrația inițială, mg/dm³ pH = 10,8 pH = 7,3 pH = 4,9

Concentrația din apa stripată, mg/dm³ distilat îndepărtat, % distilat îndepărtat, mg/dm³ distilat îndepărtat, %

eficiența de epurare

Tabelul 46
EFICIENȚA PROCESULUI DE STRIPARE CU BIXID DE CARBON

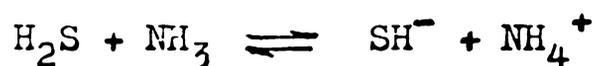
Proba de lucru soluția tip	Hidrogen sulfurat, mg/dm ³				Mercaptani, mg/dm ³				Compuși fenolici, mg/dm ³				Alcalinitate, % NaOH/dm ³							
	Concentrația inițială	CO ₂ , 100 dm ³ /h	CO ₂ , 300 dm ³ /h	distilat îndepărtat	Concentrația inițială	CO ₂ , 100 dm ³ /h	CO ₂ , 300 dm ³ /h	distilat îndepărtat	Concentrația inițială	CO ₂ , 100 dm ³ /h	CO ₂ , 300 dm ³ /h	distilat îndepărtat	Concentrația inițială	CO ₂ , 100 dm ³ /h	CO ₂ , 300 dm ³ /h	distilat îndepărtat				
"A"	61251	26282	17765	11400	978	4860	1438	1065	1165	898	97100	65621	62300	64960	61000	27,8	3,38	2,24	2,24	2,0
"B"	59760	24760	13300	10363	898	4736	1360	1120	1105	736	97000	64760	61930	64500	60960	26,4	3,60	2,5	2,3	2,1
"C"	60070	25050	18420	10600	900	4658	1563	1260	1089	694	96300	65600	64663	64080	60500	30,3	4,2	2,7	2,5	2,1
"D"	62300	23000	20360	11574	980	4540	1726	1300	996	956	95750	66830	64900	63630	60308	29,6	4,0	2,63	2,42	2,0
"E"	65000	32070	24300	12631	1042	4426	1936	1372	1240	865	94060	67375	63720	62975	59896	29,0	3,5	2,31	2,5	2,1

rezultate sînt arse. Ele pot fi folosite de asemenea ca materii prime pentru fabricarea sulfatului de amoniu /168, 169/.

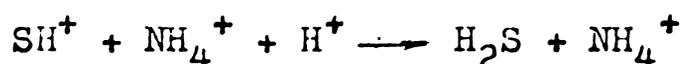
Alternativa prelucrării ulterioare a hidrogenului sulfurat desorbit pentru recuperare de sulf, este condiționată de conținutul de amoniac, care nu trebuie să depășească 50 ppm.

S-a studiat striparea hidrogenului sulfurat în prezența amoniacului, din ape reziduale provenind din instalațiile de cracare catalitică, respectiv de hidrofinare a petrolului și motorinei.

Experimentările s-au executat cu probe de apă, avînd raportul molar mediu NH_3 față de H_2S de 0,7. Echilibrul în soluția apoasă poate fi reprezentat în felul următor:



În mediu acid (pH=6,5), hidrogenul sulfurat se găsește sub formă moleculară, mai greu solubilă și volatilă, pe cînd amoniacul se află sub formă de ioni de amoniu foarte solubili, nevolatili /170/.



Caracteristicile fizico-chimice ale probelor luate în lucru sînt redată în tabelul 18. Se observă că pH-ul prezintă valori între 8,2 și 8,6, conținutul de hidrogen sulfurat este cuprins între 5440 și 6880 mg/dm³ și cel de amoniac între 3230 și 4140 mg/dm³.

Ca reactiv pentru corectarea pH-ului s-a utilizat acid sulfuric 30%. Determinarea pH-ului s-a făcut electro-metric. Dozarea hidrogenului sulfurat s-a executat prin metoda

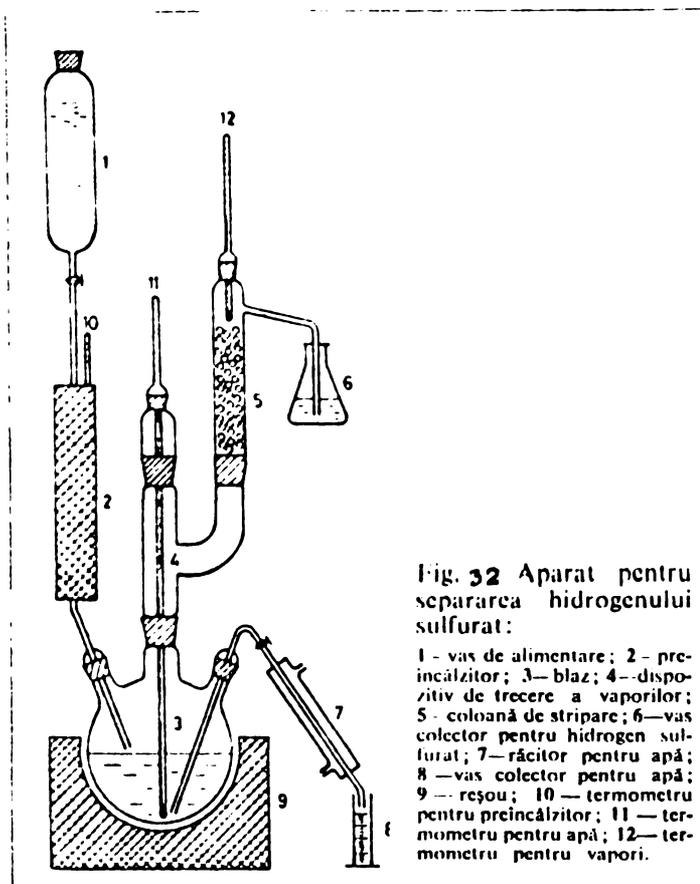
Tabelul 18
CONDITIILE DE LUCRU ȘI EFICIENȚA LA STRIPAREA HIDROGENULUI SULFURAT

Exp. nr.	Condiții de lucru						Caracteristicile apei reziduale brute			Caracteristicile apei reziduale epurate		Eficiența de epurare, %	Conținutul de NH ₃ (mg/dm ³)
	pH	temperaturi, °C			debit, cm ³ /h	pH	conținut de H ₂ S, mg/dm ³	conținut de NH ₃ , mg/dm ³	pH	conținut de H ₂ S, mg/dm ³			
		pre-încălzitor	blaz	virf coloană							timp de încălzire, min.		
1	6,5	50	60	26	15	400	8,2	5440	3230	8,8	490	91,0	
2	6,5	60	80	26	15	400	8,2	5440	3230	8,8	160	97,0	
3	6,5	60	90	26	15	400	8,2	5440	3230	8,8	9,2	98,3	3,9
4	6,6	80	90	26	10	600	8,5	6640	3590	8,9	15	98,8	4,3
5	6,6	80	90	26	5	1200	8,5	6640	3590	8,9	13	98,8	2,4
6	6,6	80	90	26	1	6000	8,5	6640	3590	8,8	24	98,6	2,7
7	6,6	80	100	28	10	600	8,5	6640	3590	8,8	0	100	2,1
8	6,6	80	100	28	5	1200	8,5	6640	3590	8,7	0	100	1,7
9	6,6	80	100	28	1	6000	8,5	6640	3590	8,8	0	100	0,4
10	6,5	80	100	28	10	600	8,6	6880	4140	9,0	0	100	
11	6,5	80	100	28	5	1200	8,6	6880	4140	8,8	0	100	3
12	6,5	80	100	28	1	6000	8,6	6880	4140	8,6	0	100	3
13	6,5	80	100	26	10	—	8,6	6880	4140	8,9	0	100	3,9
14	6,5	80	100	26	5	—	8,6	6880	4140	8,5	0	100	3
15	6,5	80	100	26	1	—	8,6	6880	4140	8,2	0	100	3

potențiometrică cu azotat de argint, după metoda API 713-59 /167/, iar azotul amoniacal, prin titrare după o distilare prealabilă.

Aparatura utilizată în laborator este prezentată în figura 32. Proba de apă circulă continuu din vasul de alimentare, prin preîncălzitor în blaz, de unde prin sifonare

curge continuu în vasul de recepție. Vaporii care iau naștere prin încălzirea apei din blaz se urcă prin coloana cu deflegmator, unde vaporii grei se condensează, iar hidrogenul sulfurat gazos (fără vaporii de apă) intră în vasul de recepție în care se găsește H_2SO_4 N/10, pentru fixarea amoniacului antrenat.



În determinările efectuate s-au păstrat constante temperaturile din vasul de alimentare (26° - $28^{\circ}C$) și din răcitor ($15^{\circ}C$). Temperaturile din preincalzitor au variat între 50 - $80^{\circ}C$, iar cele din blaz între 60° - $100^{\circ}C$. Timpul de încălzire a variat între 1 și 15 min., iar debitul între 0,4 și $6 \text{ dm}^3/\text{h}$.

În tabelul 18 se prezintă condițiile de lucru și rezultatele obținute. Din experiențele 1,2 și 3 se constată că procesul de stripare are loc deja la $60^{\circ}C$, obținându-se o eficiență de 91% față de hidrogenul sulfurat, eficiență care crește odată cu ridicarea temperaturii, ajungându-se la 98,3%, când temperatura din blaz atinge $90^{\circ}C$. Totodată, se constată că ionul NH_4^+ rămâne practic în apa stripată de hidrogen sulfurat.

Variindu-se timpul de încălzire, respectiv debitul de alimentare și menținând temperatura la 90°C (experiențele 4,5 și 6), s-a constatat că timpul optim de încălzire este cuprins între 1 și 5 min.

În determinările 7,8 și 9 s-a modificat timpul de încălzire, menținându-se temperatura la 100°C, și s-a constatat că la această temperatură se obține eliminarea completă a hidrogenului sulfurat.

În experiențele 10,11,12,13,14 și 15 s-au repetat condițiile din experiențele 7,8 și 9, cu altă probă de apă, obținându-se aceleași rezultate, ceea ce confirmă eficiența metodei studiate pentru striparea selectivă a hidrogenului sulfurat din apele ce conțin, pe lângă hidrogen sulfurat, și amoniac.

Din lucrările efectuate rezultă că prin striparea la scară de laborator a apelor reziduale conținând hidrogen sulfurat și amoniac, în condițiile arătate (corectarea pH-ului cu acid sulfuric la 6,5), se obține hidrogen sulfurat cu conținut foarte redus de amoniac și o apă lipsită complet de hidrogen sulfurat, însă bogată în amoniac.

Apele stripate pot fi trimise la epurarea biologică. Azotul amoniacal conținut în aceste ape poate fi utilizat ca substanță biogenă pentru microorganismele, care intervin în procesele de epurare biologică.

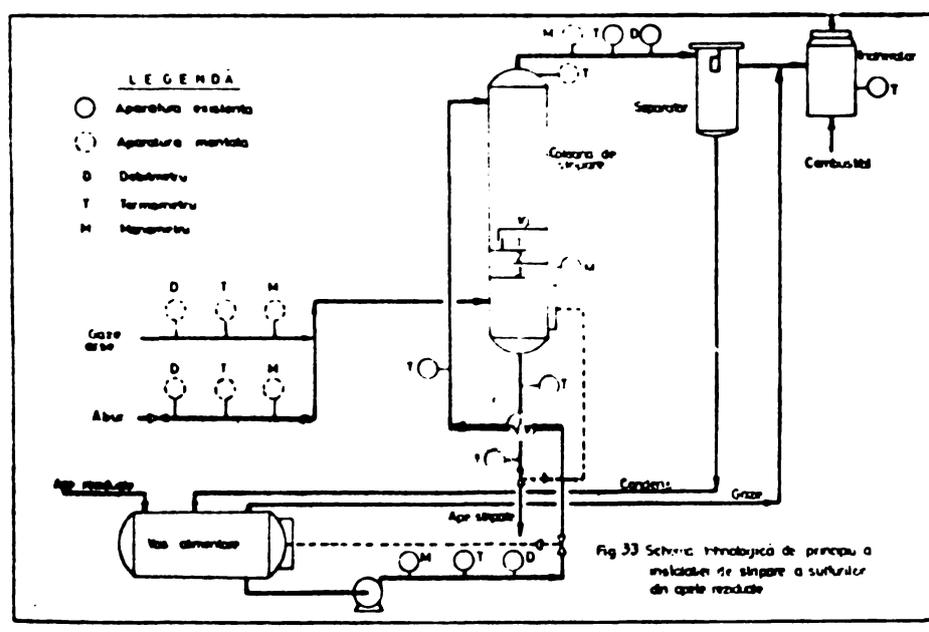
Hidrogenul sulfurat stripat poate fi dirijat la instalația de recuperare a sulfurului, dat fiind conținutul redus de amoniac, de regulă mai mic de 3 ppm.

IV.1.9. STRIPAREA CU GAZE ARSE A SULFURILOR DIN APELE REZIDUALE /119/

Problema eliminării prin stripare a hidrogenului sulfurat din ape reziduale constituie de mult timp obiectul unor cercetări intense, finalizate prin elaborarea unor tehnologii care permit îndepărtarea hidrogenului sulfurat din ape reziduale cu conținut de amoniac /168,169,171/.

În continuarea cercetărilor noastre s-a studiat, la scară industrială, posibilitatea utilizării ca agent de stripare a gazelor arse, rezultate la regenerarea catalizatorului din instalația de crăcare catalitică, în locul amestecului din aceste gaze și abur, care se utilizează obișnuit.

Schema tehnologică de principiu a instalației este prezentată în figura 33.



Din vasul de alimentare, apele reziduale sînt pompate la partea superioară a coloanei de stripare printr-un schimbător de căldură, în care are loc schimbul de căldură cu produsul de fund al stripperului. Coloana de stripare este prevăzută cu 10 talere cu clopote.

Pe la partea de jos a coloanei de stripare se introduc gazele arse din linia de gaze arse de la regenerato-
rul instalației de crăcare catalitică, cu un conținut de 4-6%,
bioxid de carbon. La conducta de gaze arse este racordată o
conductă de abur pentru completarea aportului de căldură.

Contactarea în contracurent în coloana de stripare vizează desorbția hidrogenului sulfurat.

De la fundul coloanei, apa stripată este evacuată, prin schimbătorul de căldură, la conșlizare.

Produsele de vîrf ale coloanei de stripare, constituite din hidrogenul sulfurat desorbit, oxizi de carbon, vapori de apă, etc., trec printr-un separator. Condensul este returnat în vasul de alimentare, iar faza gazoasă este dirijată la incinerator.

În perioada de pregătire a experimentării industriale s-au efectuat unele completări, în scopul îmbunătățirii posibilității de măsurare a parametrilor tehnologici.

Apele generate în instalația de cracare catalitică, aflente la coloana de stripare conțin hidrogen sulfurat și amoniac, raportul molar NH_3 , față de H_2S fiind aproximativ 0,7. În soluție apoasă se crează următorul echilibru chimic :



Problema constă deci în trecerea ionului HS^- în stare de hidrogen sulfurat, care apoi poate fi îndepărtat prin stripare. Deplasarea echilibrului, în favoarea hidrogenului sulfurat liber, se poate realiza fie prin injecție de abur, pentru obținerea temperaturii de 118°C , la care are loc descompunerea hidrosulfurii de amoniu /172/, fie prin acidularea fazei apoase /118/.

Din schema tehnologică de principiu a instalației de stripare rezultă că nu s-a prevăzut condensator pentru vaporii rezultați din coloana de stripare. Deci, din motive de economie, procesul trebuie condus cu consum minim de abur.

Pe de altă parte, experimentările de laborator, în flux continuu /118/ au arătat că striparea are loc în mediu acid ($\text{pH}=6,5$) la temperaturi joase, cuprinse între $70-80^\circ\text{C}$, cu eficiențe foarte ridicate.

Fornind de la aceste premize, experimentarea industrială s-a realizat folosind numai gaze arse, care rezultă ca deșeu la regeneratorul instalației de cracare catalitică,

suprimându-se utilizarea aburului. Ele permit acidularea fazei apoase și acționează ca mediu inert, datorită azotului pe care conțin, pentru antrenarea hidrogenului sulfurat pus în libertate.

Datorită schimbului de căldură, între apa stripată de la fundul coloanei de stripare și alimentarea coloanei și sportului termic al gazelor arse, se obține temperatura de 70-80°C, suficientă pentru desorbția hidrogenului sulfurat. Pentru a se evita eliminarea directă în atmosferă a acestuia, gazele din vârful coloanei de stripare se dirijează la incinerator.

În tabelul 19 sînt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale apei reziduale și ale apei stripate, precum și valorile principalilor parametri tehnologici, determinate în 4 zile de funcționare.

Tabelul 19

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE APEI REZIDUALE ȘI ALE APEI STRIPATE ȘI PARAMETRII PRINCIPALI AI INSTALAȚIEI DE STRIPARE

Parametru	Limite de variație	Valoarea medie
Temperaturi, °C		
Apă reziduală	43 - 66	44,5
Apă stripată	43 - 70	56,5
Gaze arse	210 - 280	257
Bază coloană	60 - 81	72
Vîrf coloană	66 - 84	76
Incinerator	500 - 700	
Presiuni, kgf/cm ²		
Apă reziduală	5,7 - 7,2	6,4
Gaze arse	0,6 - 1,4	0,9
Bază coloană	0,7 - 1,3	1,0
Vîrf coloană	0,8 - 1,3	0,9
Debite, m ³ /h		
Apă reziduală	6,0 - 13,8	11,1
Gaze arse	2 750 - 3 800	3 275
dm ³ apă stripată/m ³ gaze arse	2,2 - 4,6	3,5
Caracteristici fizico-chimice		
Sulfuri, S ²⁻ mg/dm ³ apă reziduală	2 941 - 7 531	5 236
Sulfuri, S ²⁻ mg/dm ³ apă stripată	0	0
Mercaptani, mg/dm ³ apă reziduală	0	0
pH-ul apei reziduale	8 - 10	9
pH-ul apei stripate	8 - 9	8,5

Dozarea sulfurii s-a efectuat prin metoda potențimetrică cu azotat de argint după metoda API 713-59 /167/, iar a azotului amoniacal prin titrare, după o distilare prealabilă.

Se remarcă faptul că pH-ul apei de alimentare a coloanei a fost cuprins între 8 și 10, iar conținutul de sulfuri între 3000 și 7500 mg S^{2-}/dm^3 , cu valoarea medie 5200 mg S^{2-}/dm^3 .

Exploatarea instalației de stripare la parametrii stabiliți experimental a permis eliminarea completă a sulfurilor.

În ceea ce privește nivelul de concentrație al amoniacului în apa de alimentare a coloanei de stripare s-a stabilit prezența ionului NH_4^+ , în concentrație de ordinul a 3000 mg/ dm^3 , care s-a regăsit aproape integral în apa stripată, căreia îi imprimă un pH ridicat. Deci utilizarea gazelor arse nu are influență asupra îndepărtării amoniacului, obținându-se un efect selectiv de stripare, numai față de hidrogenul sulfurat. Pe de altă parte, la capacitatea instalației cu care s-a efectuat experimentarea, rezultă o economie de abur mai mare de 10.000 tone/an.

Experimentările de stripare efectuate la scară industrială atestă posibilitatea îndepărtării sulfurilor din apele reziduale folosind ca gaz antrenant, gazele arse rezultate de la regenerarea catalizatorului de oracare catalitică. Gazele arse asigură modificarea pH-ului fazei apoase, fixează amoniacul și permit, în consecință, striparea selectivă a hidrogenului sulfurat. *

Temperatura necesară pentru stripare s-a obținut prin schimb de căldură, între apa stripată de la fundul coloanei de stripare și alimentarea coloanei și prin aportul termic al gazelor arse. *

Experimentările efectuate pe scară industrială au permis stabilirea parametrilor tehnologici ai coloanei de

stripare și au condus la îndepărtarea completă a hidrogenului sulfurat din apa stripată. Suprimarea utilizării aburului duce la o economie însemnată de energie calorică primară, operațiunea realizându-se pe seama unei resurse secundare de energie.

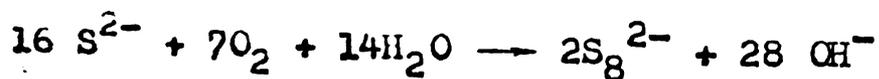
Rezultatele obținute prin cercetările efectuate la scară de laborator și la nivel industrial au servit la proiectarea și realizarea unei instalații industriale pentru stripping hidrogenului sulfurat din condensate tehnologice, încărcate cu hidrogen sulfurat și amoniac.

IV.1.10. OXIDAREA CU OXIGEN A SULFURII DE SODIU IN SOLUTIE APOASA. ASPECTE CINETICE PRIVIND OXIDAREA NECATALITICA SI CATALITICA CU METALE TRANZITIONALE

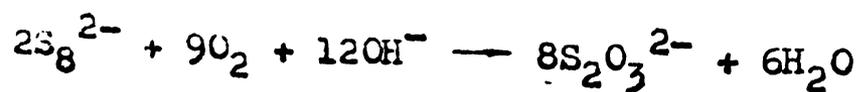
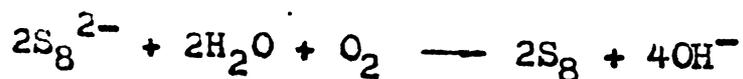
În rafinările de petrol, în industria chimică, a hârtiei și celulozei, în vopsitorii, în tăbăcării, rezultă ape reziduale care conțin sulfură de sodiu. Reglementările legale nu permit însă deversarea apelor reziduale încărcate cu sulfuri, chiar în concentrații mici, în bazinele receptoare.

Oxidarea sulfurilor cu oxigen molecular (furnizat din aer) și-a găsit o aplicare largă pentru epurarea apelor reziduale sulfurace /173-176/.

În acest proces se produce convertirea sulfurii în tiosulfat. Reacțiile se desfășoară în două etape /178,179/. În prima etapă are loc formarea polisulfurii.



care, apoi poate fi oxidată la sulf elementar sau la tiosulfat



Tiosulfatul rezultat din reacții este inofensiv sau cu mult mai puțin nociv decât sulfura.

În literatura de specialitate se găsesc puține date asupra cineticii oxidării sulfurii cu oxigen atmosferic, probabil datorită dificultății de a se obține rezultate reproductibile și a numeroaselor produse de oxidare care rezultă.

În unele studii /180-182/ s-a lucrat cu apă de mare, al cărei conținut în hidrogen sulfurat era cuprins între 0,2 și 6 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{dm}^3$ (6-200 μM), iar pH-ul apei a fost de 7,5-8,2. Concentrația inițială a oxigenului a fost de 0,4-6,4 mg O_2/dm^3 (12-200 μM). S-a găsit că reacția de oxidare a sulfurii din apa de mare este de ordinul I în raport cu sulfura /181/, respectiv de pseudo ordinul I /183/.

În alte cazuri s-a lucrat cu soluții de hidrogen sulfurat sau sulfură în apă distilată. Bowers, Fuller și Parker /184/, lucrând cu soluții aproape neutre au observat formarea de polisulfură și de sulf, atunci când concentrația de HS^- a fost scăzută și o formare mult mai rapidă a oxianionilor de sulf ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_3^- , SO_4^{2-}), atunci când HS^- a depășit 3×10^{-2} M (1000 mg/ dm^3). De asemenea, ei au semnalat un efect autocatalitic, atribuit ușurinței mai mari de oxidare a polisulfurii. Avrahami și Golding /185/ au studiat reacția în soluții apoase alcaline la pH cuprins între 11 și 13, cu concentrații de HS^- de la 10^{-4} la 10^{-3} M (3 la 30 mg/ dm^3). Ei au găsit că reacția este foarte apropiată de ordinul I, în raport cu sulfura, când celelalte variabile au fost constante. Etapa determinantă de viteză este: $\text{HS}^- + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$. Sulfitul este îndepărtat rapid, formând tiosulfat și apoi sulfat. Viteza reacției crește concomitent cu creșterea pH-ului sau a temperaturii. Chen și Morris /186, 187/ au studiat viteza inițială de oxidare a sulfurii și dependența sa de pH. Ei au găsit o perioadă de inducție pentru toate valorile pH-ului. Pentru concentrații inițiale ale sulfurii de $0,5-2,0 \times 10^{-4}$ M (1,6-6,4 mg/ dm^3) și concentrații inițiale ale oxigenului de $1,6-8 \times 10^{-4}$ M (5,1-25,6 mg/ dm^3) reacția de oxidare are ordinul 1,34 în raport cu sulfura

./.

și 0,55 în raport cu oxigenul. S-a tras concluzia pe baza existenței perioadei de inducție și din ecuația cinetică, că oxidarea sulfurii cu oxigen are loc printr-un mecanism în lanț. Dependența vitezei de pH a fost complexă.

Este notabil faptul că în literatura de specialitate se găsesc date privind cinetica oxidării sulfurii din unele surse de ape reziduale. Murry /178, 188/ s-a ocupat de oxidarea sulfurii de sodiu din leșia neagră, generată în tehnologia fabricării celulozei sulfat. El a dezvoltat ecuații care descriu viteza de oxidare în funcție de concentrația acesteia și de presiunea parțială a oxigenului.

Oxidarea catalitică cu oxigen molecular a sulfurilor, în prezența unor ioni metalici, reprezintă o alternativă aplicată în industrie, procesul putând fi condus la temperatura ambientă și la presiunea atmosferică /189-193/.

Deși în literatura de specialitate s-au publicat relativ numeroase studii privind oxidarea catalitică a sulfurilor, utilizând drept catalizatori metale tranziționale /194-200/, totuși informațiile privind cinetica reacției de oxidare sînt foarte reduse.

Krebs /201/ a studiat efectul unor ioni ai metalelor tranziționale asupra vitezei de oxidare lucrînd cu soluții 0,5 M de sulfuri, prin măsurarea manometrică a absorbției oxigenului. El a observat că în soluție de sulfură de sodiu, efectul catalitic se eșalonează în următoarea ordine : $Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$, în timp ce în soluție de sulfură de amoniu, secvența devine : $Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$.

Chen și Morris /202/ au testat, prin metoda manometrică, un număr de ioni ai metalelor tranziționale și au constatat că toți catalizează puternic oxidarea în soluții moderat alcaline, la $pH=7,5-9,5$. Chiar Ca^{2+} și Mg^{2+} au prezentat unele efecte catalitice. Ordinea activității catalitice a fost : $Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+}$ sau Mg^{2+} .

Efectul ionului Ni^{2+} este atât de mare încât o concentrație de 10^{-4} M Ni^{2+} ($5,87 \text{ mgNi}^{2+}/\text{dm}^3$) produce o scădere a timpului de oxidare a unei soluții 0,01 M sulfură de sodiu ($780 \text{ mg}/\text{dm}^3$), la $\text{pH}=8,65$, de la câteva zile la câteva minute.

În studiile întreprinse se tratează aspecte ale problematicii unui sistem de reacție necatalitic gaz/lichid, în particular oxidarea necatalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, precum și aspecte ale catalizării acestei reacții cu săruri ale metalelor tranziționale.

La abordarea studiului „Oxidarea cu oxigen a sulfurii de sodiu în soluție apoasă”, s-au admis, urmînd a fi dovedite, două ipoteze principale:

(1) Procesul de reacție decurge în sistem eterogen gaz/lichid este influențat de starea hidrodinamică a amestecului de faze. În acest sens s-a presupus că atât intensitatea turbulenței în faza lichid cît și mărimea suprafeței de interfață gaz/lichid sînt dependente de cantitatea de energie absorbită în sistemul de reacție; cu alte cuvinte în cinetica globală a procesului s-a presupus că se reflectă factorul de transfer de masă, $K_L x_a$.

(2) La oxidarea catalitică s-a pornit de la premiza că viteza de reacție este funcție de natura metalului tranzițional exprimată, atât ca produs între „% stare d” și valența metalică, cît și ca mărime a distanței S-metal. Aceasta a doua premiză a fost dictată de observația că sulfurile metalelor tranziționale sînt insolubile și deci pot constitui catalizatorul efectiv în reacția de oxidare.

S-au stabilit ecuații cinetice acceptabile, atât pentru procesul necatalitic, cît și pentru cel catalitic, care să permită calculul conversiei sulfurii de sodiu, în afara condițiilor de experimentare, în vederea utilizării lor în proiectare. Pentru a se obține indicații asupra fenomenelor care au loc în desfășurarea fizico-chimică a reacțiilor de oxidare,

s-a determinat prin calcul, după ecuația Arrhenius, energiile de activare pentru oxidarea necatalitică și pentru reacțiile catalizate de Ni^{2+} și Mn^{2+} . În cazul oxidării catalitice s-a procedat la evaluarea de criterii pentru selecționarea catalizatorilor de metale tranzitionale.

Incercările de oxidare s-au efectuat cu un aparat de laborator, reprezentat în fig.34. Celula de oxidare a constatat dintr-un vas spălător pentru gaze, cu capacitatea de 250cm³. Dispersarea aerului în bule fine, s-a asigurat prin introducerea aerului în lichid, prin plăci poroase de sticlă cu $\varnothing 32$ mm. Volumul de lichid supus oxidării a fost de 100 cm³, iar înălțimea spei în celulă de 50 mm. Debitul de aer s-a măsurat cu ajutorul unui rotametrului. Încălzirea celulei de oxidare s-a făcut prin intermediul unui ultratermostat U10.

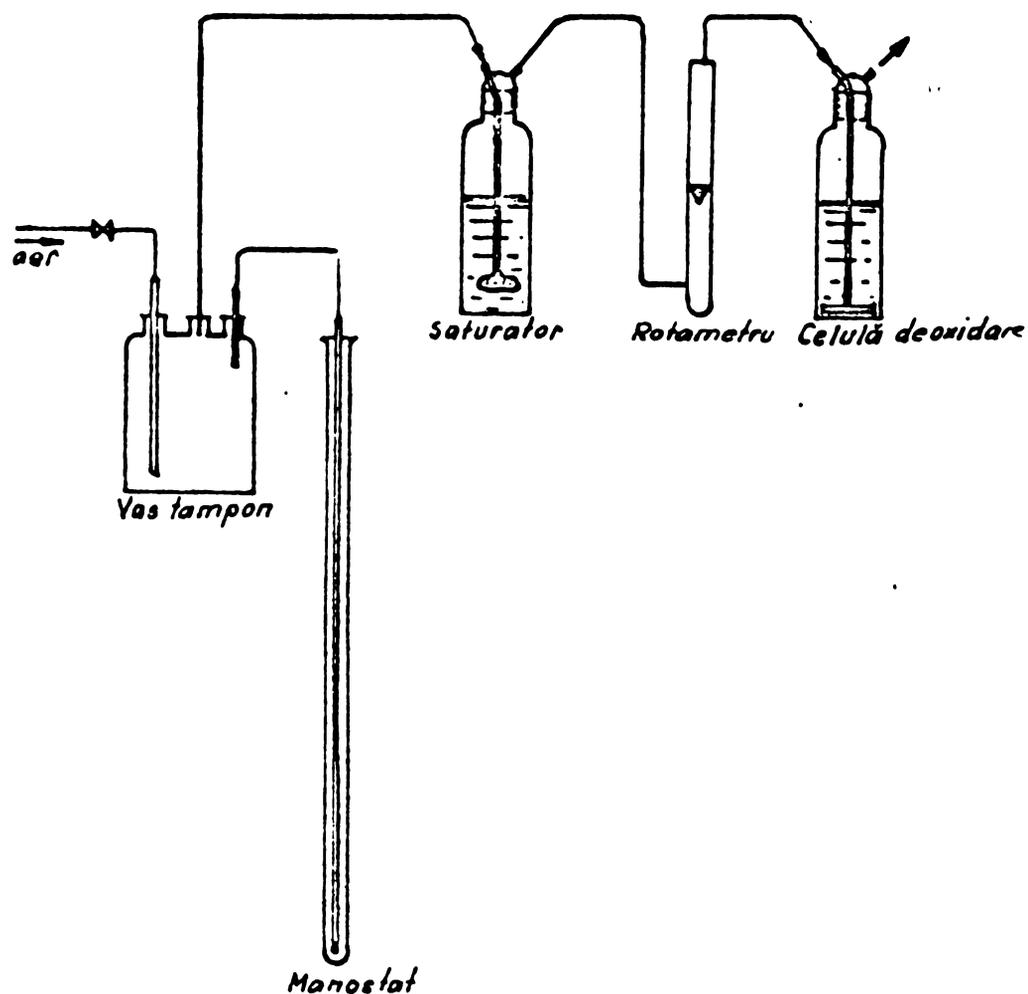


FIG.34 SCHEMA INSTALAȚIEI DE LABORATOR PENTRU OXIDAREA CU OXIGEN MOLECULAR A SULFURII DE SODIU ÎN SOLUȚIE APOASĂ.

Experimentările s-au executat cu soluții de sulfură de sodiu, cu următoarea compoziție: $\text{Na}_2\text{S} = 205000 \text{ mg/dm}^3 \pm 100$ (3,8 M); alcalinitate = $24.000 \text{ mg NaOH/dm}^3 \pm 200$.

Pentru toate experimentările, pH-ul soluției de sulfură de sodiu a fost de 13,0-13,4.

Periodic s-au prelevat probe de sulfură din celula de oxidare, care după o eventuală diluare, s-au adăugat la o soluție tampon ($100 \text{ cm}^3 \text{ NaOH N} + 1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \text{ conc.}$). Concentrația sulfurii de sodiu s-a dozat apoi prin titrare potențiometrică cu soluție de $\text{Ag NO}_3 \text{ N}/20$, după metoda API 713-5 /167/.

În primul rând s-a procedat la stabilirea influenței tipului de frită asupra oxidării necatalitice a sulfurii de sodiu, la temperatura ambiantă, 22°C , intensitatea de aerare fiind menținută la $125 \text{ N dm}^3 \text{ aer/dm}^3 \text{ lichid x oră}$. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 35. Experiențele realizate arată că, cantitatea de sulfură oxidată crește pe măsură ce se micșorează dimensiunea găurilor fritei. Pentru experiențele ulterioare s-a adoptat frita cea mai fină, menținînd deci condițiile de contact cele mai bune.

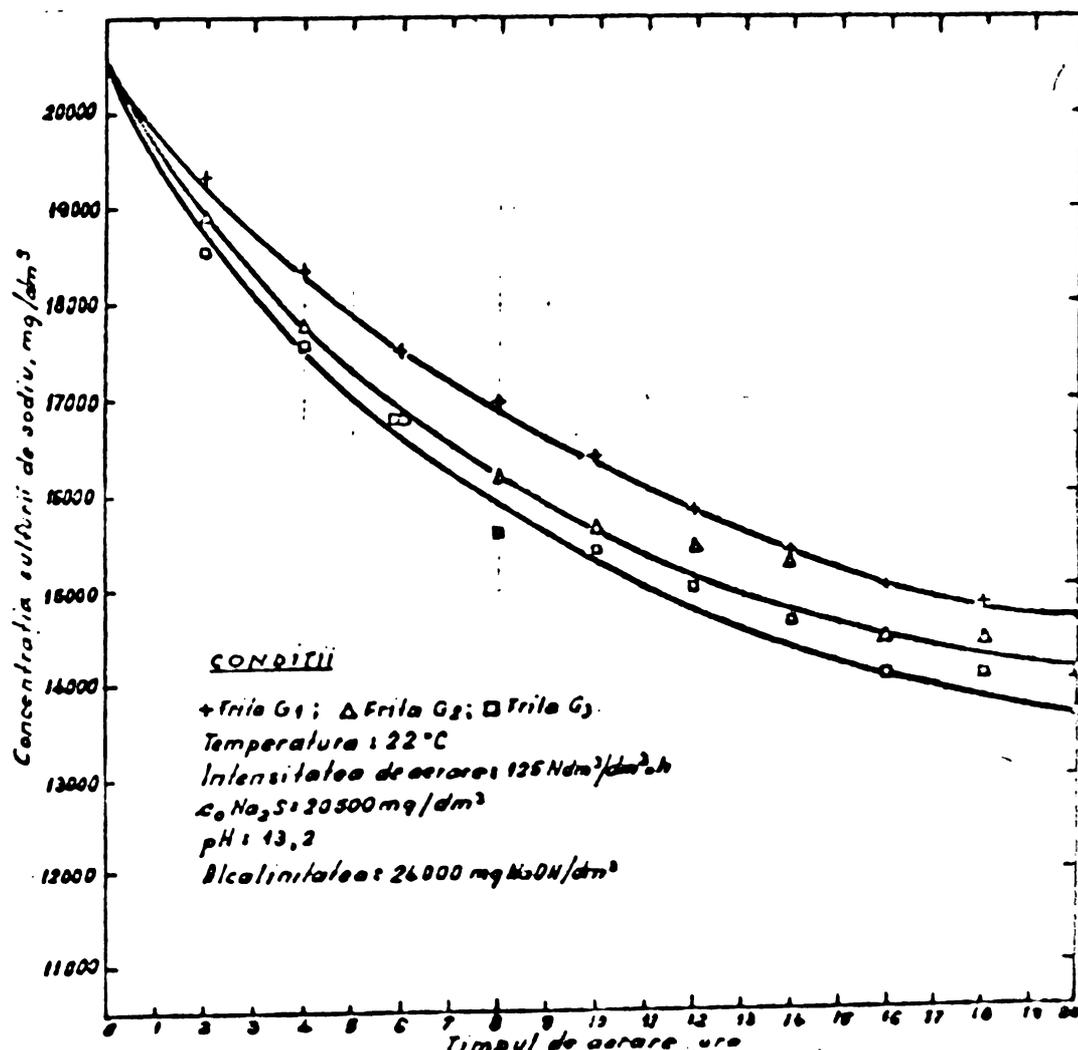


FIG.35 INFLUENȚA TIPULUI DE FRITĂ ASUPRA OXIDĂRII NECATALITICE CU CALITATE MOLECULARĂ A SULFURII DE SODIU ÎN SOLUȚIE APOASĂ.

În continuare s-a urmărit influența intensității de aerare asupra procesului de oxidare necatalitică a sulfurii de sodiu. Rezultatele experimentale obținute, la trei intensități de aerare diferite, sînt prezentate în figura 36. Se constată că un exces de aer nu are un efect semnificativ asupra vitezei de reacție, așa încît pentru experiențele ulterioare s-a luat o intensitate de aerare medie ($280 \text{ Ndm}^3 \text{ aer/dm}^3 \text{ lichid} \times \text{oră}$).

O serie de experiențe se referă la stabilirea efectului temperaturii asupra vitezei de oxidare. Rezultatele experimentale obținute, la patru temperaturi diferite, sînt prezentate în figura 37. Se remarcă faptul că temperatura influențează favorabil reacția de oxidare necatalitică. Astfel, la temperatura de 80°C , după 8 ore de aerare, eficiența de îndepărtare a sulfurii este de 60%, față de numai 20%, obținută la temperatura ambientă.

Pentru oxidarea catalitică s-a utilizat aparatura de laborator arătată în figura 34 și s-au menținut condițiile de lucru stabilite la oxidarea necatalitică: frită de tip G_3 , intensitatea de aerare $280 \text{ Ndm}^3 \text{ aer/dm}^3 \text{ lichid} \times \text{oră}$ și $c_0 \text{ Na}_2\text{S}$ 20.500 mg/dm^3 (3,8 M).

S-a investigat efectul catalitic al unor cationi ai metalelor tranziționale din prima serie (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Concentrația acestora a fost de $1703 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 38. Se remarcă, că efectul catalitic se eșalonează astfel:

$$\text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}.$$

În cazul utilizării Ni^{2+} drept catalizator, datele experimentale privind variația concentrației de sulfură de sodiu în timp, pentru diferite concentrații de Ni^{2+} sînt prezentate în figura 39.

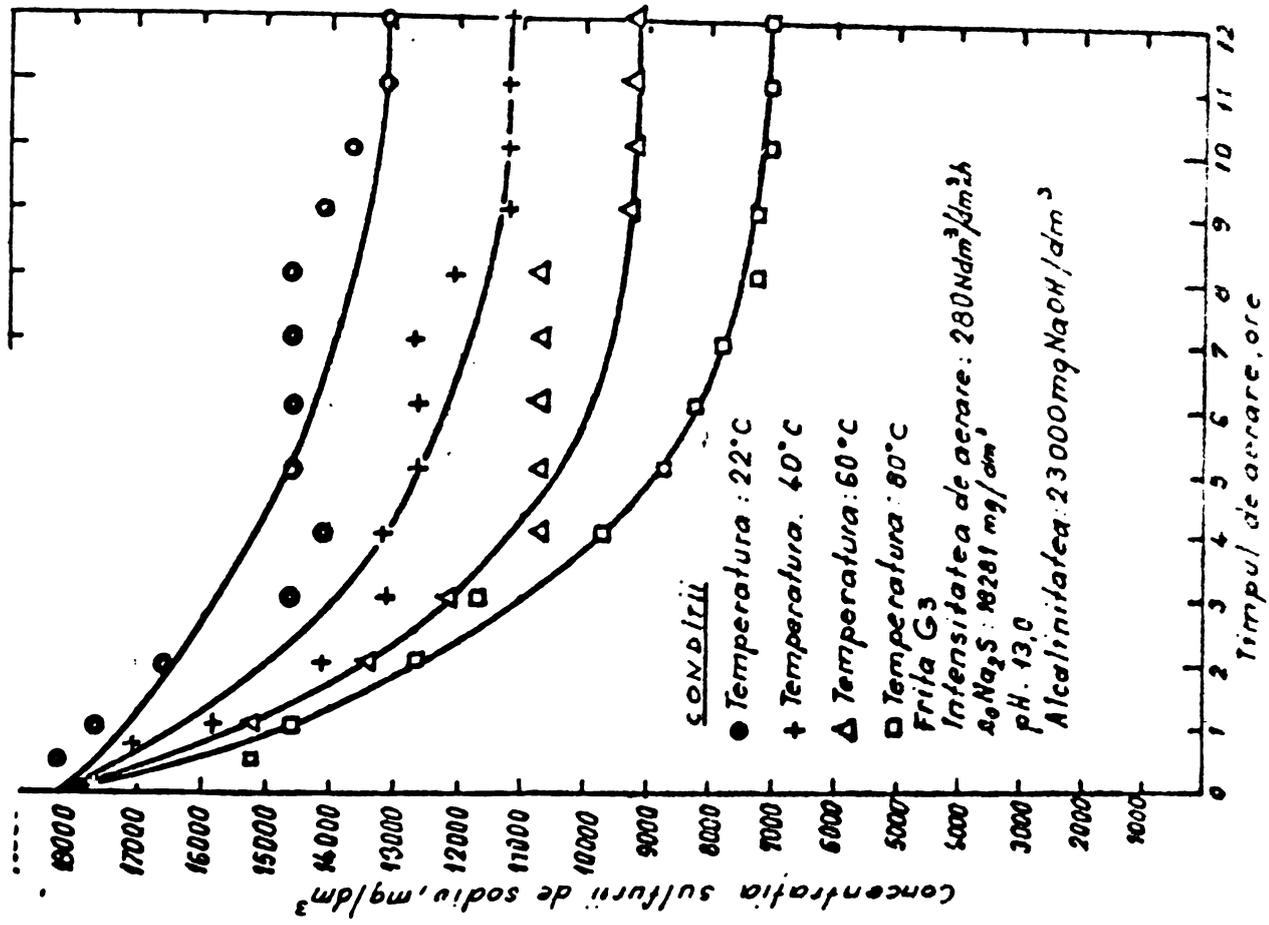


FIG.37 INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA OXIDĂRII
 CATALITICE CU OXIGEN MOLECULAR A SULFURII DE SODIU
 ÎN SOLUȚIE APOASĂ

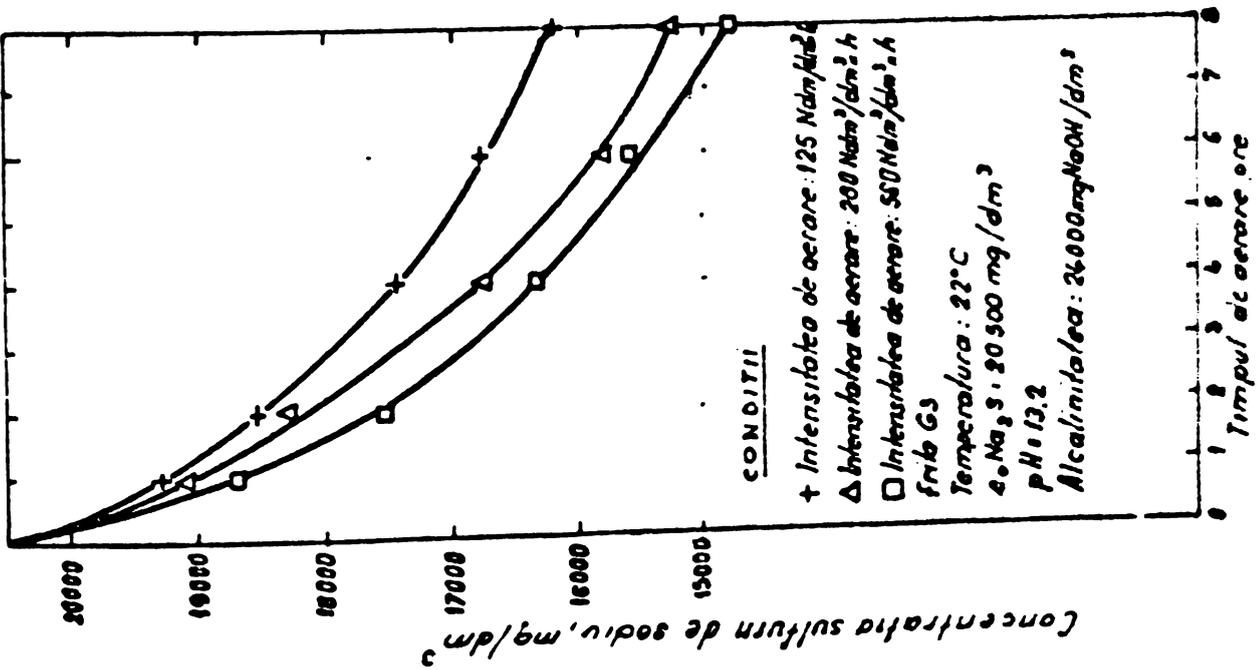


FIG.38 INFLUENȚA INTENSITĂȚII DE AERARE ASUPRA OXIDĂRII
 CATALITICE CU OXIGEN MOLECULAR A SULFURII DE SODIU
 ÎN SOLUȚIE APOASĂ

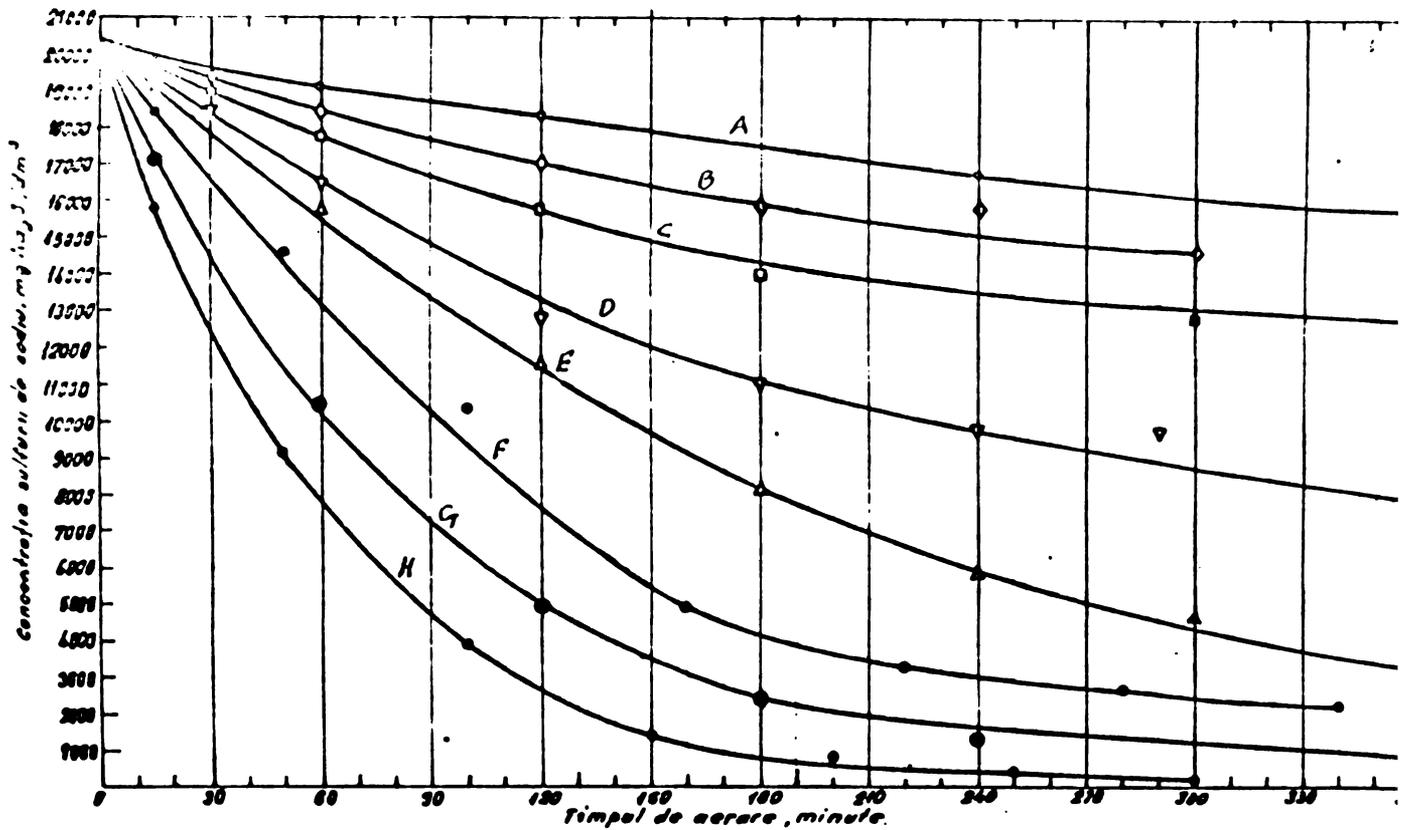


FIG. 38 EFECTUL CATALITIC AL UNOR CATIONI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DIN PRIMA SERIE ASUPRA OXIDĂRII SULFURII DE SODIU.

CONDITII

Frita G_3

Temperatura : $22^{\circ}C$

Intensitatea de aerare : $280 \text{ Ndm}^3/\text{dm}^3 \cdot \text{oră}$

$C_0 \text{ Na}_2\text{S} = 20500 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Alcalinitatea : $24000 \text{ mg NaOH}/\text{dm}^3$

Concentrația sărurilor : $1703 \times 10^{-4} \text{ mval cation}/\text{dm}^3$

pH : 13,2

A : Fără catalizator

B : $3 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{dm}^3$ (sursă $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

C : $5,41 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

D : $4,76 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

E : $5,02 \text{ mg Co}^{2+}/\text{dm}^3$ ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

F : $5,06 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$ ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (seria veche)

G : $4,80 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$ ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (seria nouă)

H : $5 \text{ mg Ni}^{2+}/\text{dm}^3$ ($\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

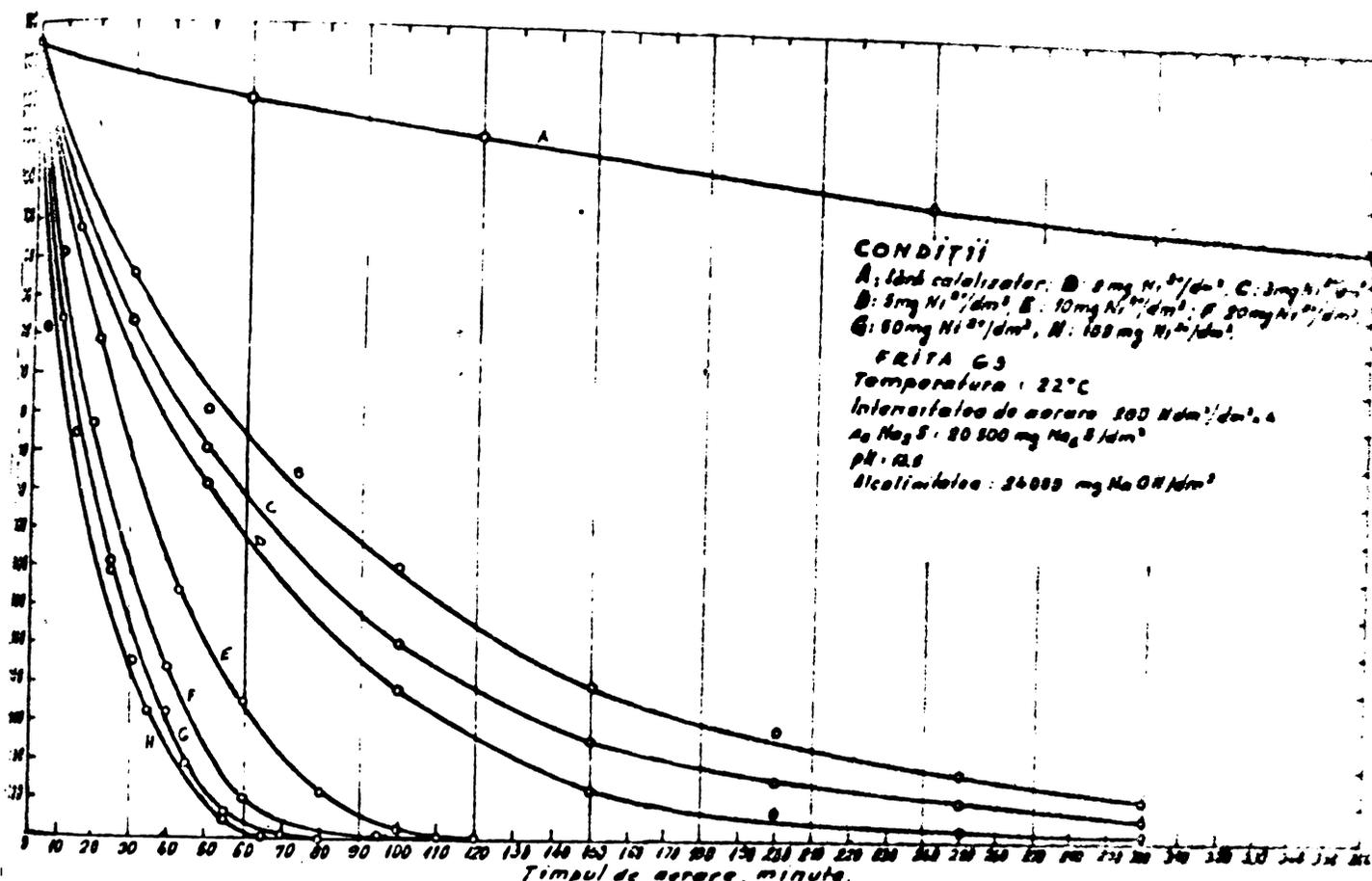


Fig. 39. INFLUENȚA CATALIZATORULUI DE Ni²⁺ ASUPRA OXIDĂRII CU OXIGEN MOLECULAR A SULFURII DE SODIU ÎN PREZENȚA APOASE LA TEMPERATURA AMBIANTĂ.

Efectul temperaturii asupra scăderii concentrației sulfurii de sodiu în timp, în prezența unei concentrații constante de catalizator de Ni²⁺, este prezentat în figura 40.

S-au efectuat experiențe asemănătoare utilizând Mn²⁺ drept catalizator.

Efectul Mn²⁺ asupra oxidării sulfurii de sodiu este prezentat în figura 41.

Influența temperaturii asupra oxidării catalitice, în prezență de Mn²⁺, este redată în figura 42.

S-a procedat apoi la testarea unor cationi și anionilor tranziționali din seria a doua și a treia (Zr⁴⁺, Ru³⁺, Rh³⁺, Pd²⁺, La³⁺, Pt⁴⁺). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 43.

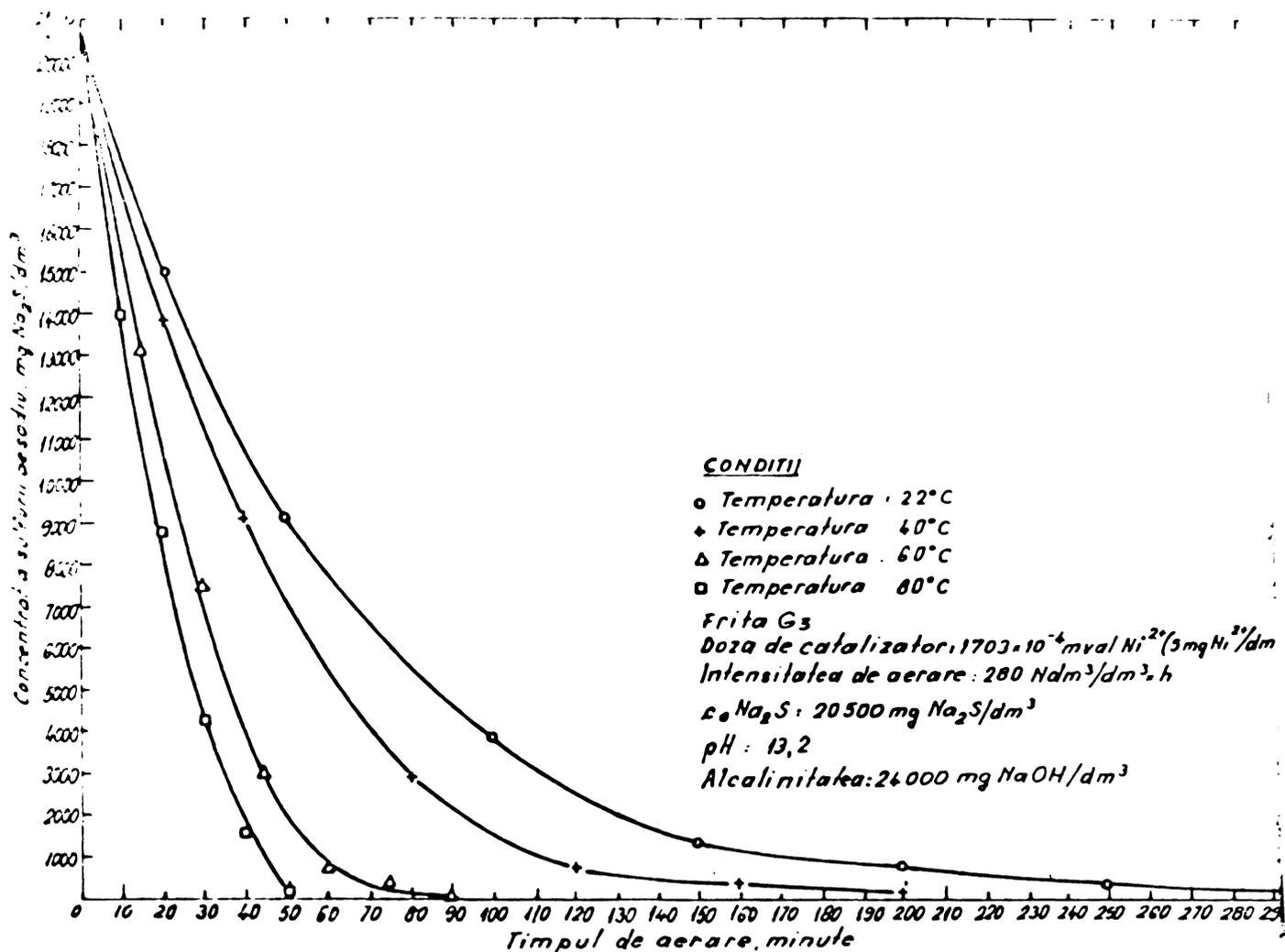


FIG. 40. INFLUENTA CATALIZATORULUI DE Ni²⁺ ASUPRA OXIDĂRII CU OXIGEN MOLECULAR A SULFURII DE SODIU ÎN SOLUȚIE APOASĂ LA CALD.

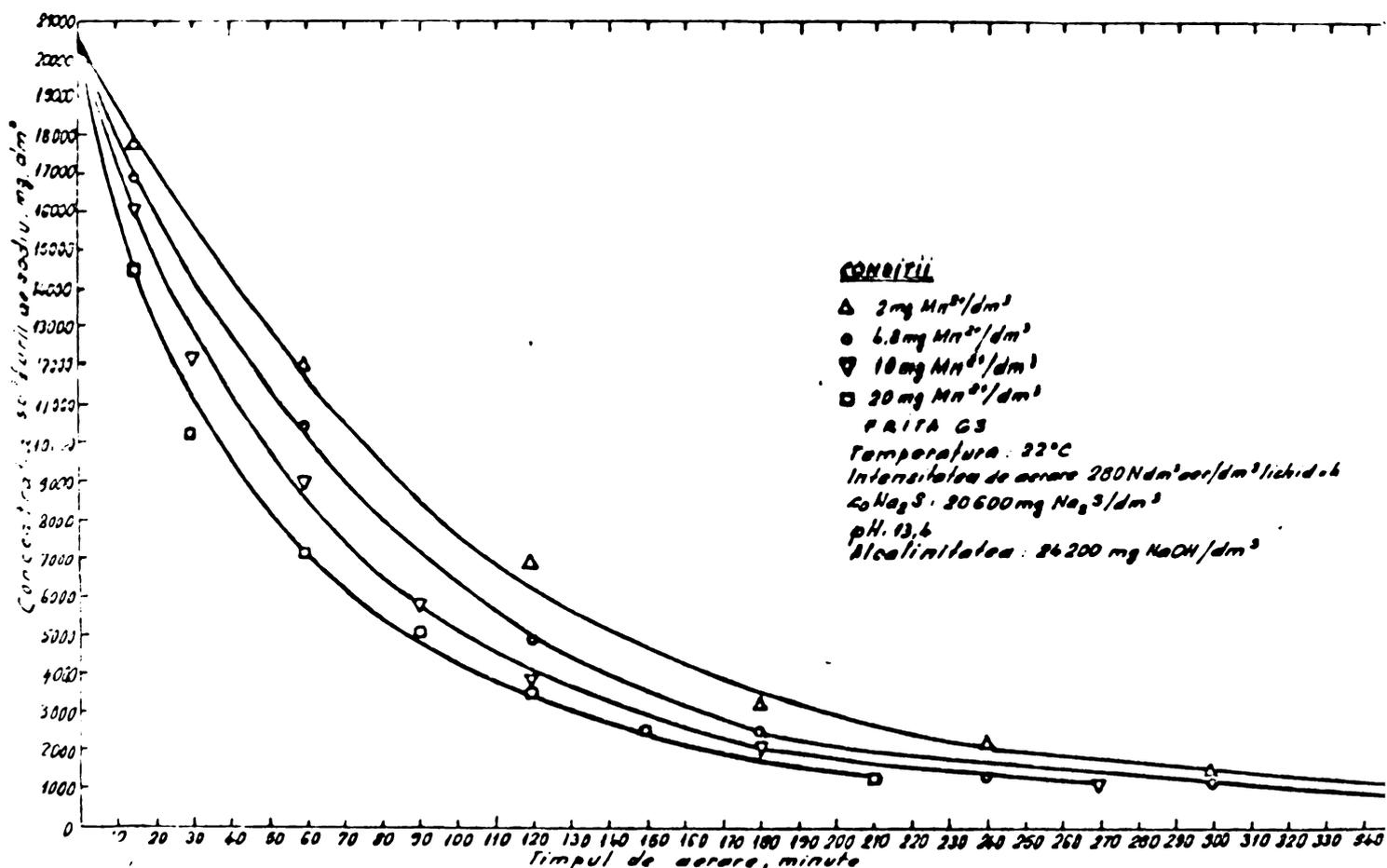


FIG. 41 INFLUENTA CATALIZATORULUI DE Mn²⁺ ASUPRA OXIDĂRII CU OXIGEN MOLECULAR A SULFURII DE SODIU ÎN SOLUȚIE APOASĂ LA TEMPERATURA AMBIANTĂ (SERIA NOUĂ)

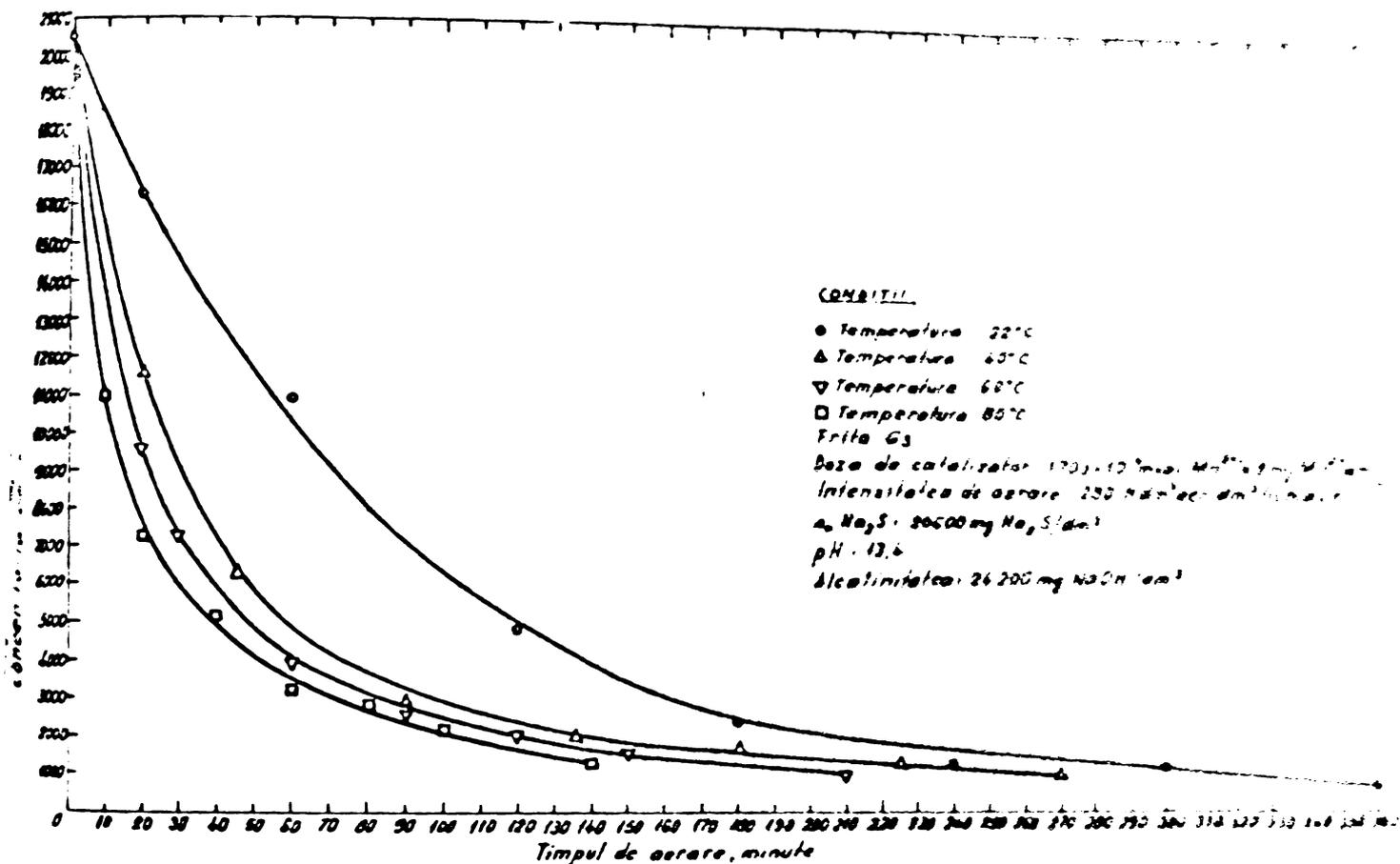


FIG. 42. INFLUENTA CATALIZATORULUI DE Mn²⁺ ASUPRA OXIDAREI CU ORIGINE MOLECULARA A SULFURULUI DE SELENIU IN SOLUTIE APOASA LA CALD (SERIA NOUA)

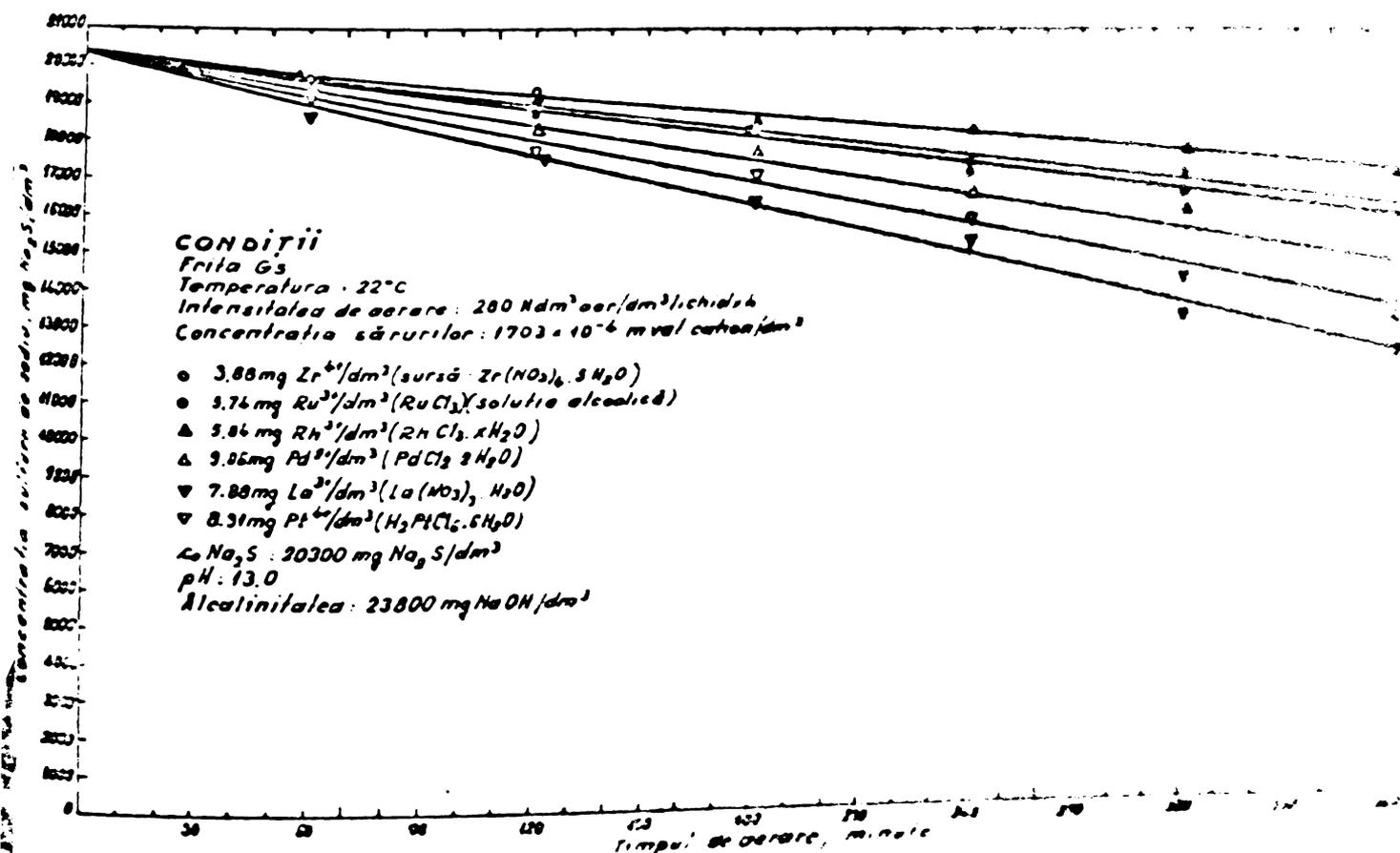


FIG. 43. INFLUENTA UNOR CATIONI AI METALELOR TRANSITIONALE DIN SERIA A IIIA PANA LA VIIA ASUPRA OXIDAREI A SULFURULUI DE SELENIU IN SOLUTIE APOASA LA CALD CU ORIGINE MOLECULARA A SULFURULUI DE SELENIU

Din experiențele efectuate rezultă că ionii unor metale tranziționale din prima serie (săruri de Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}) accelerează sensibil reacția de oxidare a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, în timp ce ionii metalelor tranziționale din seria a doua și a treia au un efect catalitic foarte redus.

Prelucrând datele experimentale obținute, s-au determinat constantele cinetice ale procesului studiat.

Sistemul experimental analizat, adică oxidarea prin barbotare a aerului într-o soluție de sulfură de sodiu în mediu alcalin, reprezintă un sistem eterogen gaz/lichid. Din acest motiv, la prelucrarea datelor experimentale s-a luat în considerare în locul unei cinetici intrinseci o cinetică globală, la care constanta vitezei de reacție are cel puțin 2 componente : (1) componenta de transfer de masă de la gaz la lichid; (2) componenta cinetică. În funcție de condițiile de lucru ca : temperatură, intensitate de aerare (debit de aer, tip de frită) viteza de reacție poate fi limitată, fie de condițiile de transfer de masă de la gaz la lichid, fiind în acest caz sub controlul difuziei externe, fie de valoarea constantei cinetice, reacția fiind în acest caz controlată cinetic, sau de fenomenele de transport (difuzivitate moleculară și/sau viscozitate) din faza lichid.

Pentru a pune în evidență zona de control de difuzie externă a fazei lichid și zona de control cinetic în faza lichid s-au corelat valorile vitezelor inițiale de oxidare necatalitică cu valoarea energiei absorbite de sistemul de reacție, calculată ca :

$$E_{\text{abs}} = \frac{\Delta P \times Q}{V_L} \left[\frac{\text{kgf} \times \text{m}}{\text{m}^3_L \times \text{h}} \right]$$

Valorile vitezelor inițiale de reacție s-au calculat ca tangentă geometrică a curbelor de scădere a concentrației sulfurii de sodiu în timp, ca urmare a reacției de oxidare:

vitezele inițiale de reacție s-au exprimat în $\text{mgNa}_2\text{S}/\text{dm}^3 \times \text{min}$, dispărute în soluție.

Pentru a se cunoaște valorile experimentale a energiei absorbite de sistemul de reacție necatalitic, s-au măsurat căderile de presiune în diferite condiții de aerare, pentru fritate de tip G_1 , G_2 și G_3 , la diverse intensități de aerare. În tabelele 20 și 21 se prezintă rezultatele experimentale și valorile energiei absorbite, calculate din datele măsurate.

În figura 44 este prezentată variația vitezei inițiale de reacție cu energia absorbită de sistemul de reacție. Se vede că, așa cum era de așteptat :

(1) viteza inițială de reacție (v_{or}) crește cu cantitatea de energie absorbită în volumul de reacție deoarece, pe de o parte crește suprafața gaz/lichid (a) prin ruperea peliculei gaz/lichid, pe de altă parte crește coeficientul de transfer de masă de la gaz la lichid (K_L); cu alte cuvinte, crește factorul de transfer $K_L \times a$;

(2) creșterea vitezei inițiale de reacție, a cărei

Tabelul 20

Energia absorbită de lichid $\left(\frac{\Delta P \times Q}{V_L} \right)$, la diferite tipuri de frită

$\frac{Q}{V_L} \left[\frac{\text{N dm}^3 \text{ aer}}{\text{dm}^3 \text{ lichid} \cdot \text{h}} \right]$	125	125	125
Tipul de frită	G_1	G_2	G_3
ΔP [mm coloană de apă]	168	270	710
$\frac{\Delta P \times Q}{V_L} \left[\frac{\text{Kgf} \times \text{m}}{\text{m}^3 \times \text{h}} \right]$	$20,4 \times 10^3$	$32,9 \times 10^3$	$86,1 \times 10^3$

./.

Tabloul 21

Energia absorbită de lichid $\left(\frac{\Delta P \times Q}{V_L}\right)$, la diferite intensități de aerare

\sqrt{L} $\left[\frac{N \text{ dm}^3 \text{ aer}}{\text{dm}^3 \text{ lichid} \times h} \right]$	125	280	560
Tipul de frită	G ₃	G ₃	G ₃
ΔP [mm coloană de apă]	700	900	952
$\frac{\Delta P \times Q}{V_L}$ $\left[\frac{Kgf \times m}{m^3 \times h} \right]$	85×10^3	$244,6 \times 10^3$	$517,6 \times 10^3$

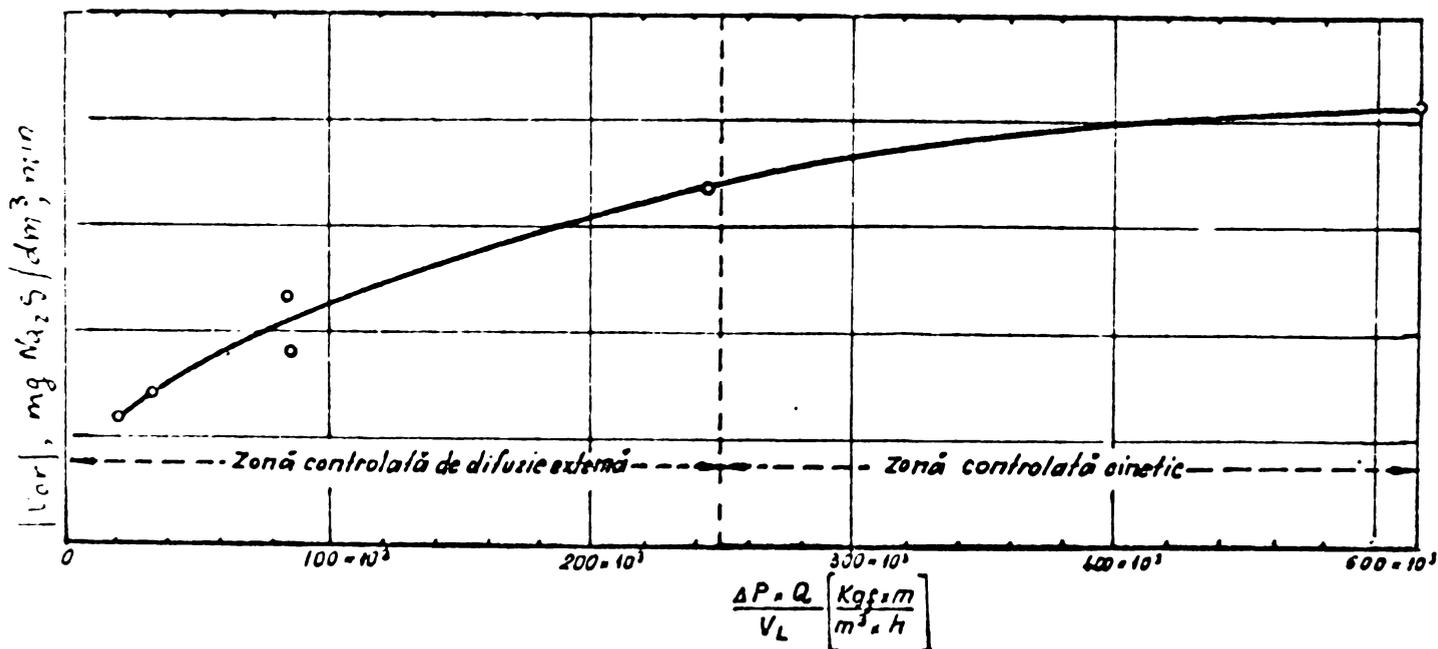


FIG 44 VARIATIA VITEZEI INIȚIALE DE REACȚIE CU ENERGIA ABSORBITĂ

./.

structură este redată mai jos, se limitează la o valoare maximă, pentru o anumită valoare a energiei absorbite.

$$v_{or} = \frac{k_{global} \cdot c_{Na_2S}^\alpha}{\frac{1}{K_L \cdot a} + \frac{1}{k_c}} = \frac{1}{\text{rezistența la difuzia externă gaz/lichid} + \text{rezistența cinetică în faza lichid}} \cdot c_{Na_2S}^\alpha$$

Aplatizarea creșterii vitezei inițiale de reacție înseamnă că în structura constantei globale de reacție (k_{global}) termenul de rezistență la difuzia externă gaz/lichid a devenit neglijabil, adică $1/K_L \cdot a$ este suficient de mic ($\ll 1/k_c$) și că reacția a ieșit din controlul difuziei externe și a intrat în zona controlată cinetic sau de difuzie internă, ceea ce pentru reacții în lichid este aproximativ același lucru.

Din figura 44 s-a extrapolat viteza de reacție corespunzătoare unei energii absorbite foarte mari (convențional ∞), găsindu-se :

$$v_{r \infty} = 53,3 \text{ mg Na}_2\text{S/dm}^3 \cdot \text{min}$$

Pe de altă parte, în urma neglijării termenului $1/K_L \cdot a$, se poate scrie :

$$v_{r \infty} = k_c \cdot c_{Na_2S}^\alpha$$

adică constanta de viteză pentru $v_{r \infty}$ este k_c .

Presupunând că $\alpha = 1$, întrucât difuzivitatea în lichid este foarte mică ($10^{-6} \div 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), iar viscozitatea lichidelor este relativ mare și ținând seama că toate vitezele inițiale de reacție corespundea concentrației inițiale de sulfură de sodiu (20.500 mg/dm^3), $v_{r \infty}$ devine :

./.

$$v_{r\infty} = 53,3 = k_0 \cdot 20500$$

$$\text{Deci } k_0 = 26 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Tipul de frită ales (G_3) asigură o energie absorbită de minim $250 \times 10^3 \text{ Kgf} \times \text{m}/\text{m}^3 \times \text{h}$, la care sistemul ieșe din controlul de difuzie externă, la intensități de aerare acceptabile ($280 \text{ Nm}^3 \text{ aer}/\text{dm}^3 \text{ lichid} \times \text{oră}$).

Folosind relația $v_{or} = k_{\text{global}} \times c_{\text{Na}_2\text{S}}$ și cunoscând că $\alpha = 1$, iar $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 20500 \text{ mg}/\text{dm}^3$, se poate calcula k_{global} . În acest scop se împart valorile individuale ale v_{or} (reprezentate în figura 44) la 20500. Variația constantelor globale de reacție (k_{global}) funcție de energia absorbită pentru $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 20500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ este prezentată în figura 45.

$$\text{Știind că } k_{\text{global}} = \frac{1}{\frac{1}{K_L \cdot a} + \frac{1}{26 \times 10^{-4}}}, \text{ se poate}$$

calcula dependența factorului de transfer $K_L \cdot a$ de energia absorbită, pentru fiecare valoare a constantei globale (k_{global}). Variația factorului de transfer $K_L \cdot a$ funcție de energia absorbită este prezentată în tabelul 22. În figura 46 este trasată

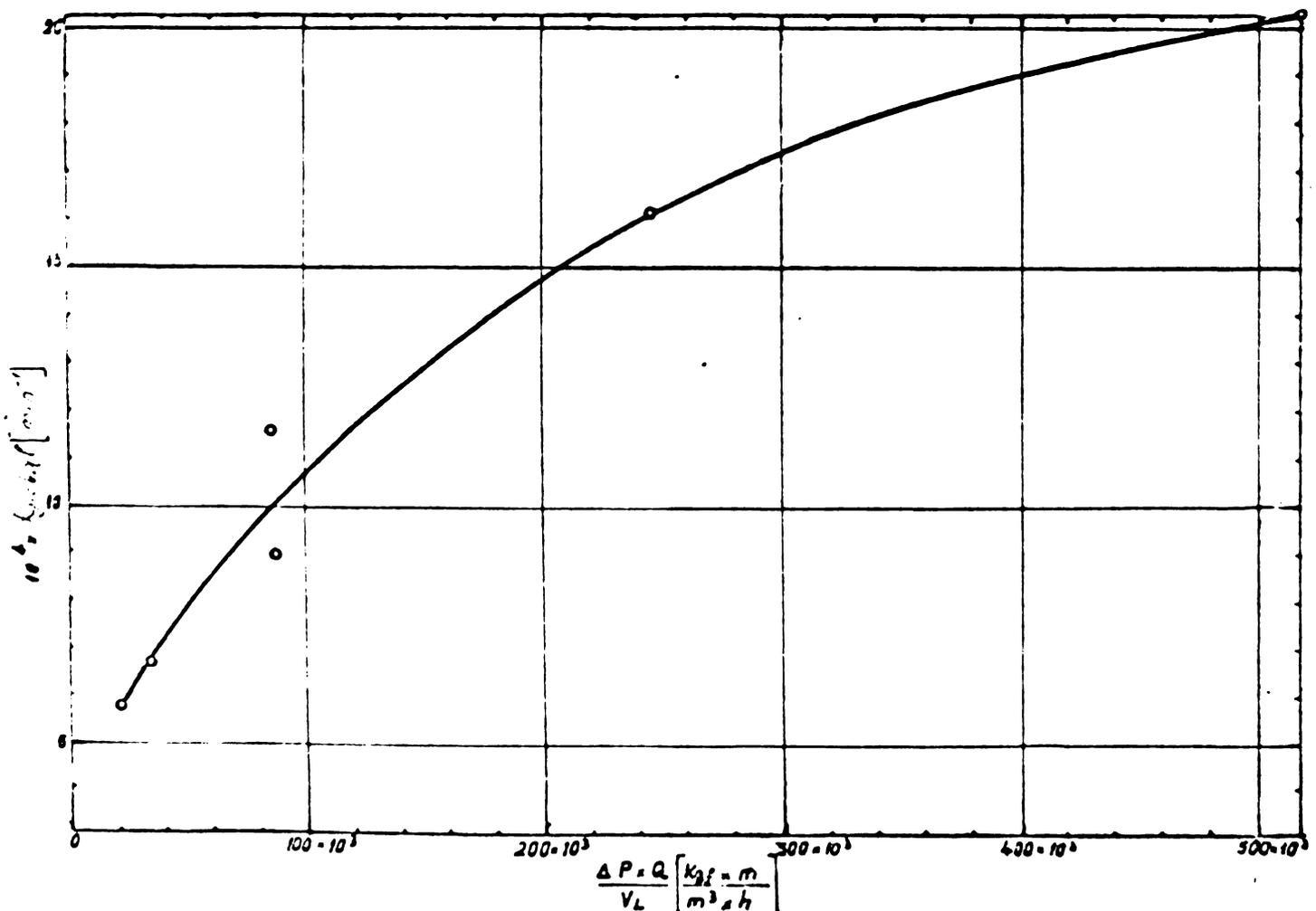


FIG.45. VARIATIA CONSTANTEI GLOBALE DE REACȚIE CU ENERGIA ABSORBITĂ, PENTRU $c_0 = 20500 \text{ mg Na}_2\text{S}/\text{dm}^3$

diagrama de variație în coordonate lg $K_L \cdot a$ față de lg E_{abs} . Panta dreptei rezultate este 0,77, iar ecuația ei va fi :

$$K_L \cdot a = 3,7 \times 10^{-7} \left(\frac{\Delta P \cdot Q}{V_L} \right)^{0,77}$$

Se vede că factorul de transfer $K_L \cdot a$ este proporțional cu energia absorbită la puterea 0,77, ceea ce sugerează dependențele arătate în literatura de specialitate ale $K_L \cdot a$ pentru sisteme gaz/lichid /203/. Acești autori au găsit pentru exponent valoarea 0,5, dar pentru transfer gaz/lichid peste umplutură; valoarea mai mică a exponentului se datorește fenomenelor superficiale lichid/solid care preponderază în cazul citat.

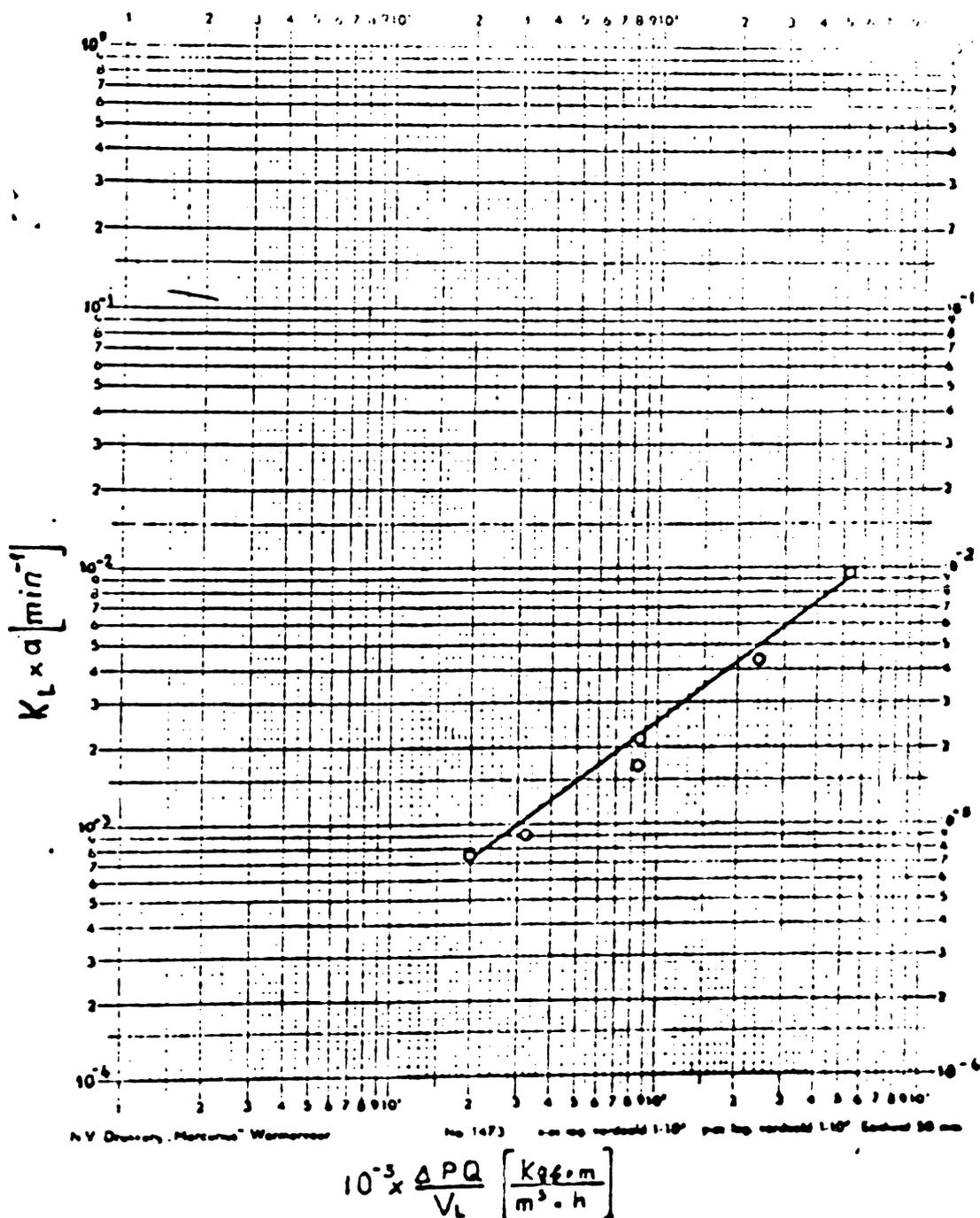


Fig. 46 VARIATIA FACTORULI DE TRANSFER CU ENERGIA ABSORBITA

Tabelul 22
 Variația factorului de transfer ($K_L \cdot a$) cu energia absorbită

$\frac{\Delta P \times Q}{V_L} \left[\frac{\text{kgf} \times \text{m}}{\text{m}^3 \times \text{h}} \right]$	$20,4 \times 10^3$	$32,9 \times 10^3$	$86,1 \times 10^3$	85×10^3	$244,6 \times 10^3$	$517,6 \times 10^3$
$k_{\text{global}} \left[\text{min}^{-1} \right]$	$5,8 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$11,6 \times 10^{-4}$	$16,2 \times 10^{-4}$	$20,3 \times 10^{-4}$
$1/k_{\text{global}} \left[\text{min} \right]$	1724	1492,5	1111	862	617,2	496,2
$1/K_L \cdot a \left[\text{min} \right]$	1339	1108	726,5	477,5	232,7	108
$K_L \cdot a \left[\text{min}^{-1} \right]$	$7,5 \times 10^{-4}$	$9,02 \times 10^{-4}$	$13,7 \times 10^{-4}$	$20,9 \times 10^{-4}$	$43,0 \times 10^{-4}$	$92,6 \times 10^{-4}$

În final, se propune ecuația cinetică formală pentru oxidarea necatalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă la temperatura ambiantă :

$$v_{or} = \frac{1}{\frac{1}{3,7 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\Delta P \cdot Q}{V_L} \right)^{0,77} + \frac{1}{26 \cdot 10^{-4}}} \cdot c_{Na_2S}$$

Pentru stabilirea datelor de cinetică formală a reacției de oxidare catalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluția apoasă, se admite următoarea ecuație cinetică generală :

$$v_r = k_{global} \cdot c_{Na_2S}^\alpha \cdot c_{O_2}^\beta$$

în care concentrația de oxigen nu apare, întrucît se presupune că se realizează saturarea în oxigen a interfaței gaz/lichid.

Cu ajutorul acestui tip de relație cinetică se vor putea determina ordinea de reacție în raport cu concentrația de sulfură de sodiu și în raport cu concentrația de catalizator, după care se pot calcula constantele globale de viteză.

Folosind datele experimentale privind variația concentrației de sulfură de sodiu în timp la oxidare cu aer în prezență de Ni^{2+} (figure 39) s-au determinat prin derivare grafică vitezele de reacție pentru trei nivele de concentrație ale sulfurii de sodiu. Valorile vitezelor de reacție, corespunzătoare celor trei nivele de concentrație de sulfură de sodiu, pentru fiecare dintre valorile concentrațiilor de Ni^{2+} sînt prezentate în tabelul 23 A.

./.

Considerînd expresia generală a vitezei de reacție admisă anterior, se observă că ordinul de reacție în raport cu concentrația sulfurii de sodiu se obține conform relației:

$$\alpha = \frac{\lg \frac{v_{1r}}{v_{2r}}}{\lg \frac{c_{1 \text{ Na}_2\text{S}}}{c_{2 \text{ Na}_2\text{S}}}}$$

pentru concentrații constante de catalizator.

Tabelul 23 A cuprinde și valorile ordinului de reacție astfel calculat, valoarea medie fiind $\alpha = 0,7$

Printr-un tratament similar, dar la concentrație constantă de sulfură de sodiu, se obține ordinul de reacție în raport cu concentrația de catalizator, conform relației :

$$\beta = \frac{\lg \frac{v_{1r}}{v_{2r}}}{\lg \frac{c_{1 \text{ cat}}}{c_{2 \text{ cat}}}}$$

În tabelul 23 B sînt indicate valorile ordinelor de reacție în raport cu concentrația de catalizator, media valorilor rotunjindu-se la $\beta = 0,5$.

Pentru determinarea constantei globale a vitezei de reacție s-a calculat prin derivare grafică viteza inițială de reacție în prezență de Ni^{2+} , după care cu ajutorul relației cinetice cunoscute se poate obține constanta globală de viteză:

$$k_{\text{global}} = \frac{v_{\text{or}}}{c_{\text{cat}}^{0,5} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}}^{0,7}} = \frac{297}{5^{0,5} \cdot 20500^{0,7}} = 0,127 \left[\text{min}^{-1} \right]$$

Tabelul 23

Determinarea ordinelor de reacție conform ecuației cinetice :

$$v_r = k_{\text{global}} \times c_{\text{Na}_2\text{S}}^\alpha \times c_{\text{cat}}^\beta$$

A		$c_{\text{cat}} = \text{const}$			
c_{cat} [mg Ni ²⁺ /dm ³]	$c_{\text{Na}_2\text{S}}$, mg/dm ³			α	
	20500	13000	7500		
	v_r , mg Na ₂ S/dm ³ x min				
2	200	125	83,3	1,03	0,73
3	250	167	100	0,89	0,95
5	297	200	118	0,86	0,95
10	372	333	250	0,24	0,52
20	496	416	294	0,34	0,63
50	740	-	-	-	-
100	1400	-	-	-	-

$$\bar{\alpha} = 0,71, \text{ rotunjit la } 0,7$$

B		$c_{\text{Na}_2\text{S}} = \text{const}$			
$c_1 \text{ cat} / c_2 \text{ cat}$ [mgNi ²⁺ /mgNi ²⁺]	$c_{\text{Na}_2\text{S}}$, mg/dm ³			β	
	20500	13000	7500		
	β				
3/2	0,55	0,71	0,46	-	
5/3	0,34	0,36	0,32		
10/5	0,32	0,72	1,14		
20/10	0,41	0,32	0,23		
50/20	0,43	-	-		
100/50	0,92	-	-		

$$\bar{\beta} = 0,52, \text{ rotunjit la } 0,5$$

În concluzie, ecuația cinetică formală pentru oxidarea catalitică a sulfurii de sodiu în soluție apoasă cu oxigen molecular în prezență de Ni^{++} la temperatură ambientă este :

$$v_r = 0,127 \cdot c_{Na_2S}^{0,7} \cdot c_{Ni}^{0,5}$$

Ecuația cinetică admisă anterior pentru oxidarea catalitică a sulfurii de sodiu cu oxigen molecular a fost supusă unei verificări, utilizând drept catalizator Mn^{2+} . Datele experimentale au fost prezentate anterior în figura 41. Calculându-se viteza inițială de reacție din figura 41, la $C_{ONa_2} = 20500 \text{ mg/dm}^3$ și la patru concentrații de catalizator : 2; 4,8; 10 și 20 $\text{mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$ rezultă valori cu ajutorul cărora în tabelul 24 s-a calculat constante globale de viteză. Se observă că valoarea acesteia este aceeași la cele patru concentrații de catalizator (Mn^{2+}) experimentate, ceea ce duce la concluzia că ecuația cinetică se verifică cu o bună reproductibilitate.

Se constată că, indiferent de natura metalului de tranziție utilizat drept catalizator, ordinul de reacție în raport cu concentrația acestora pare a fi 0,5. Aceasta ar putea sugera că mecanismul de acționare a metalelor tranziționale în reacția studiată este similar și derivă probabil din proprietățile caracteristice ale metalelor tranziționale.

Pentru punerea în evidență a efectului temperaturii, s-a studiat reacția necatalitică în domeniul de temperatură cuprins între 20 și 80°C. Rezultatele experimentale au fost prezentate anterior (figura 37).

În tabelul 25 sînt prezentate valorile vitezelor inițiale de reacție, determinate ca și în paragraful anterior, ca tangenta geometrică a funcției experimentale concentrație-timp, în momentul inițial al reacției, precum și celele ale constantelor globale de viteză.

Din aceste valori, utilizând ecuația lui Arrhenius, de forma $k = A \cdot e^{-E/RT}$, unde k este constanta de viteză a reacției, A factorul preexponențial, E energia de activare, R constanta gazelor, T temperatura absolută și cunoscând că : $\frac{1}{k_{\text{global}}} = \frac{1}{K_L \cdot a} + \frac{1}{k_0}$, în care $K_{L \cdot a} = 43 \times 10^{-4}$, s-a determinat energia de activare. Valoarea medie a acesteia este de 10160 cal/mol.

Tabelul 24

Calculul constantei globale de viteză (k_{global}) în cazul catalizatorului de Mn^{2+}

Nr. crt.	$c_{Mn^{2+}}$ mg/dm ³	v_{or}^* mgNa ₂ S/dm ³ x min	k_{global}^{**} min ⁻¹
1.	2	222	0,150
2.	4,8	334	0,146
3.	10	500	0,151
4.	20	667	0,143

* determinat prin derivare grafică în figure 41

$$** k_{\text{global}} = \frac{v_{or}}{c^{0,5} \cdot 20500^{0,7}}$$

Tabelul 25

Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție la oxidarea necatalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, pentru $c_0 = 18500 \text{ mg Na}_2\text{S/dm}^3$

Nr. crt.	t [°C]	T [K]	v_{or} [mgNa ₂ S/dm ³ x min]	$10^4 \times k_{\text{global}}$ [min ⁻¹]	$10^4 \times k_c$ [min ⁻¹]
1.	22	295	24,7	13,3	19
2.	40	313	44,6	24,1	55
3.	60	333	63,0	34,1	165
4.	80	353	77,5	42,0	1666

Valoarea energiei de activare poate indica faptul ca viteza de reacție este controlată de procese de transport, cu transfer de masă gaz/lichid sau difuzie moleculară în faza lichid. Cum din paragraful anterior se poate trage concluzia că lucrând cu frita G_3 și cu intensitatea de aerare de $280 \text{ Nm}^3 \text{ aer/dm}^3 \text{ lichid} \cdot \text{oră}$, transferul de masă gaz/lichid este suficient de intens, astfel încât contribuția sa la constanta globală a vitezei de reacție este neglijabilă, s-ar putea aprecia că fenomenul care limitează viteza de reacție, în condițiile de lucru, corespunzătoare celor din figura 45 este procesul de difuzie moleculară în faza lichidă, neputându-se specifica care din componentii fazei lichide (oxigenul dizolvat sau sulfura de sodiu) manifestă rezistență la difuzie. Aceasta confirmă ipoteza făcută la pag. 91 (și anume că $\alpha = 1$).

Pentru a se determina energia de activare aparentă în cazul oxidării catalitice s-au prelucrat datele din figura 40, reprezentând variația concentrației de sulfură în timp, la concentrații constante de catalizator de Ni^{2+} , pentru patru temperaturi diferite, obținându-se valorile constantelor globale de viteză (tabelul 26).

Considerând expresiile constantelor globale de viteză de tipul Arrhenius, printr-un procedeu care s-a folosit și în cazul oxidării necatalitice, s-a calculat energia de activare a cărei valoare este de 4600 cal/mol .

Energia de activare pentru reacția catalizată de Ni^{2+} este aproximativ jumătate din valoarea energiei de activare a oxidării necatalitice, respectiv 4600 cal/mol . față de 10160 cal/mol . Aceasta arată că, în condițiile oxidării catalitice, viteza transferului oxigenului la interfața gaz/lichid poate deveni insuficientă (manifestându-se ca o rezistență), deoarece efectul catalizatorului a fost acela de a mări viteza de consum a oxigenului în masa de lichid. Evident

că, atât energia de activare pentru oxidarea necatalitică, cât și aceea pentru oxidarea catalitică cu Ni^{2+} au valori care indică preponderența fenomenelor de transport, cu precizarea că în cazul reacției necatalitice vor fi predominant vizibile procesele de transport în faza lichid, iar în cazul reacției catalitice vor fi acelea de transfer de masă la granița gaz/lichid. Fapt, cunoscut de altfel întrucât reacții similare catalitice sînt utilizate la determinarea mării suprafețelor gaz/lichid în sisteme cu barbotare și/sau agitare mecanică /204, 205/.

În ceea ce privește calculul energiei de activare aparentă pentru reacția catalizată de Mn^{2+} , s-au prelucrat datele din figura 42, reprezentînd variația concentrației de sulfură în timp, la concentrație constantă de catalizator de Mn^{2+} , pentru patru temperaturi diferite, obținîndu-se valorile constantelor globale de viteză (tabelul 27). Din aceste valori s-a calculat energia de activare, pe baza ecuației lui Arrhenius. Valoarea medie a acesteia este de 4900 cal/mol. Se constată că valoarea energiei de activare calculată pentru Mn^{2+} (4900 cal/mol) este apropiată de aceea calculată pentru Ni^{2+} (4600 cal/mol).

Interpretarea datelor experimentale în lumina teoriei rezonanței și mezomeriei, aplicată la metalele tranziționale, au permis corelarea activității catalitice, exprimată prin valoarea constantelor globale de viteză de reacție, cu natura metalului tranzițional.

Metalele tranziționale sînt cunoscute ca reprezentînd catalizatori clasici pentru o multitudine de reacții chimice, efectul catalitic fiind datorat existenței electronilor d din cel de al doilea strat electronic exterior, situați pe nivele energetice relativ apropiate nivelelor s din primul strat electronic exterior. Această are drept consecință o instabilitate a electronilor pe orbitalii d cu formarea mai multor stări de valență ale elementului tranzițional.

Tabelul 26

Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție la oxidarea catalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă pentru $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 20500 \text{ mg/dm}^3$ și $c_{\text{Ni}^{2+}} = 5 \text{ mg/dm}^3$

Nr. crt.	t, °C	T, K	$\frac{v_{\text{or}}, \text{mg Na}_2\text{S}}{\text{dm}^3 \times \text{min}}$	$k_{\text{global}}, \text{min}^{-1}$
1.	22	295	297	0,127
2.	40	313	333	0,143
3.	60	333	500	0,214
4.	80	353	830	0,356

Tabelul 27

Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție la oxidarea catalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă pentru $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 20500 \text{ mgNa}_2\text{S/dm}^3$ și $c_{\text{Mn}^{2+}} = 4,8 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{dm}^3$ (seria nouă)

Nr. crt.	t, °C	T, K	$\frac{v_{\text{or}}, \text{mgNa}_2\text{S}}{\text{dm}^3 \times \text{min}}$	$k_{\text{global}}, \text{min}^{-1}$
1.	22	295	334	0,146
2.	40	313	375	0,164
3.	60	333	750	0,328
4.	80	353	1000	0,437

Cunoscută fiind corelația între activitatea catalitică a metalelor tranzitionale (pentru reacții tipice în domeniul hidrocarburilor) și o mărime complexă care caracterizează gradul de participare a electronilor din starea d la formarea legăturilor covalente, respectiv : „procent stare d ” x valența metalică /206/ s-a încercat ca și în cazul datelor din prezenta lucrare să se utilizeze o corelație identică. În scopul găsirii acestei corelații, s-au prelucrat datele din figura 42 reprezentând evoluția concentrației sulfurii de sodiu în timp, folosind drept catalizatori, ioni ai unor metale tranzitionale din a doua și a treia serie. Condițiile de lucru standard au fost : frită de tip G_3 , intensitate de aerare : $280 \text{ Ndm}^3 \text{ aer/dm}^3 \text{ lichid.ora}$, temperatură : 22°C , concentrație de catalizatori în jurul a 5 mg cation/dm^3 , precizată pentru fiecare caz în parte.

Aplicând același procedeu de derivare grafică și utilizând ecuația cinetică stabilită la pag. 95, s-au determinat constantele globale de viteză care, în tabelul 28 s-au corelat cu produsul dintre „% stare d ” și valența metalică, corespunzător pentru fiecare element de tranziție utilizat. Datele pentru calculul acestor mărimi s-au luat din /206 p.12/. În figura 47 este reprezentată această corelație, constatându-se că ea este univocă. Astfel pentru elementele : La, Cr, Zr, Cu, Fe, Co, Mn, Ni există o corelație rezonabilă, în sensul că activitatea catalitică crește o dată cu creșterea „% procentului stare d ” x valența metalică. Pentru elementele tranzitionale foarte grele : Pt, Pd, Ru, Rh, corelația nu se mai respectă, activitatea lor catalitică fiind mică, deși produsul „% stare d ” x valența metalică are valori mari.

Plecându-se de la observația experimentală că soluția de catalizator în soluția de sulfură de sodiu este însoțită de formarea unor precipitate foarte fine de sulfură a metalului corespunzător, cu excepția cromului, zirconului și a lantanului, ale căror sulfuri hidrolizează, s-a emis ipoteza că efectul catalitic ar putea fi produs de sulfură

Tabelul 28

Corelația dintre constanta globală a vitezei de reacție (k_{global}) și produsul : „% stare de” x valența metalică, respectiv distanța interatomică metal tranzițional-sulf

Element	cation, $\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$	$v_{\text{or}}, \frac{\text{mgNa}_2\text{S}}{\text{dm}^3 \times \text{min}}$	$k_{\text{global}}, \text{min}^{-1}$	Valența metalică	% stare de	% stare de x valența metalică	Distanța interatomică metal-sulf, Å
Cr	3	46,8	0,026	6	39	234	2,316
Mn	5,06	120,8	0,051	6	40,1	240,6	2,13
	4,80	334,0	0,146				
Fe	4,76	73,8	0,032	5,78	39,7	229,4	2,288
Co	5,02	93,8	0,040	6	39,5	237	2,284
Ni	5	297	0,127	6	40	240	2,274
Cu	5,41	53,8	0,022	5,5	36	198	2,304
Zr	3,88	13	0,0066	4	31	124	2,604
Ru	5,74	13	0,0054	6	50	300	2,372
Rh	5,48	9,5	0,0041	6	50	300	2,392
Pd	9,06	16,3	0,0054	6	46	276	2,422
La	7,88	23,1	0,0079	3	19	57	2,83
Pt	8,3	20,6	0,0070	6	44	264	2,432

Frita G_3

Temperatura : 22°C

Intensitatea de aerare : $280 \text{ Nm}^3_{\text{aer}}/\text{dm}^3_{\text{lichid}} \times \text{h}$

Concentrația sărurilor : $1703 \times 10^{-4} \text{ mval cation}/\text{dm}^3$

$^\circ\text{ONa}_2\text{S}$: 20500; 20300

pH : 13,2; 13,0

Alcalinitatea : 24000; 23800 $\text{mgNaOH}/\text{dm}^3$

./.

metalului tranzițional corespunzător. De altfel, în literatura de specialitate s-au găsit indicații din care rezultă că oxidarea unor sulfuri în prezență de săruri de cupru și de fier se face prin intermediul formării sulfurii corespunzătoare acestor metale /207/. În ipoteze că procesul de oxidare decurge în acest mod, sulfura insolubilă a metalului tranzițional constituind de fapt catalizatorul, rezultă că, cataliza decurge într-un sistem eterogen, rolul catalitic revenind suprafeței sulfurii solide. Aceasta sugerează că activitatea catalitică ar trebui corelată cu proprietăți reprezentative ale sistemului solid pentru sulfura metalului tranzițional.

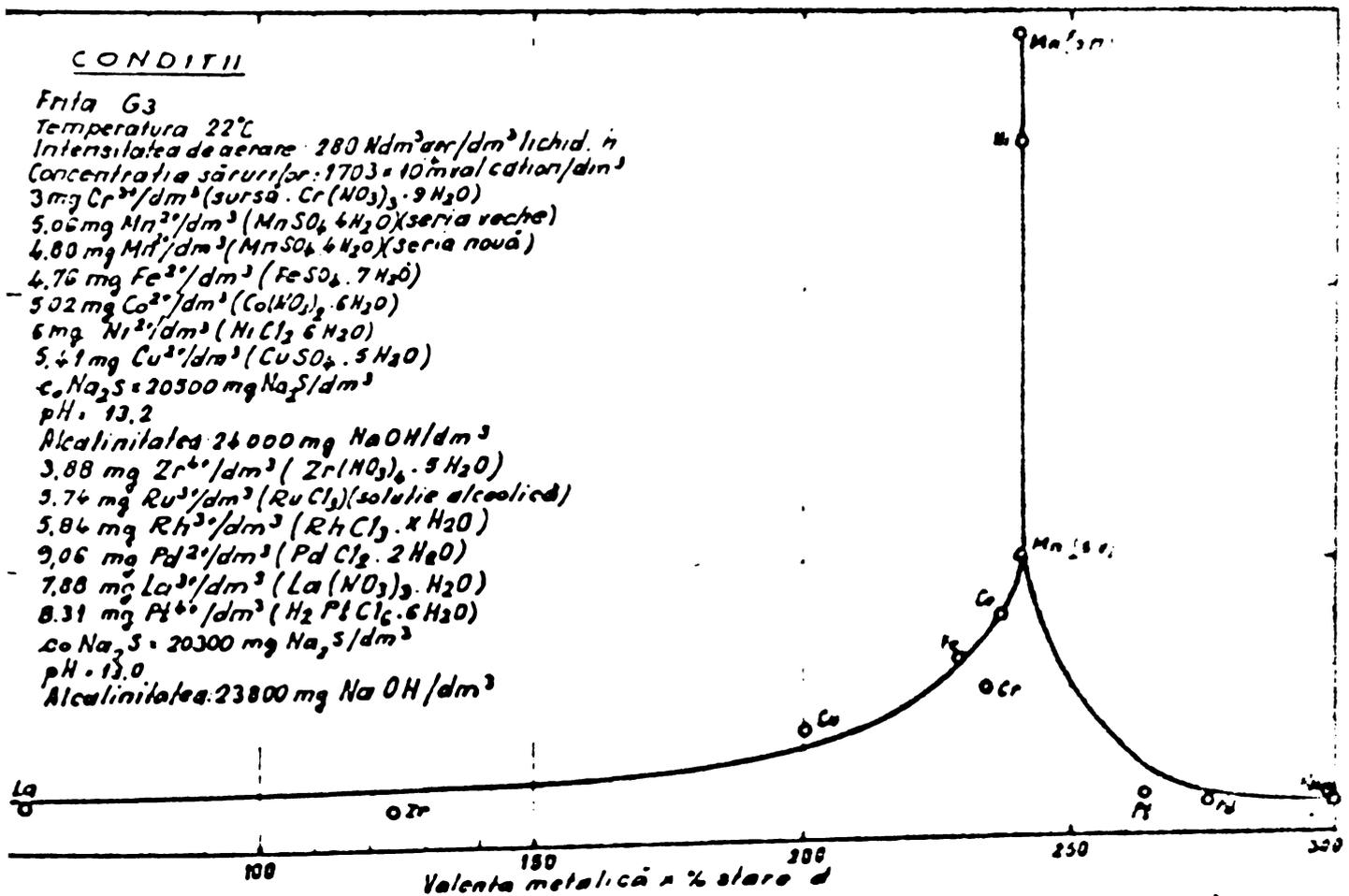
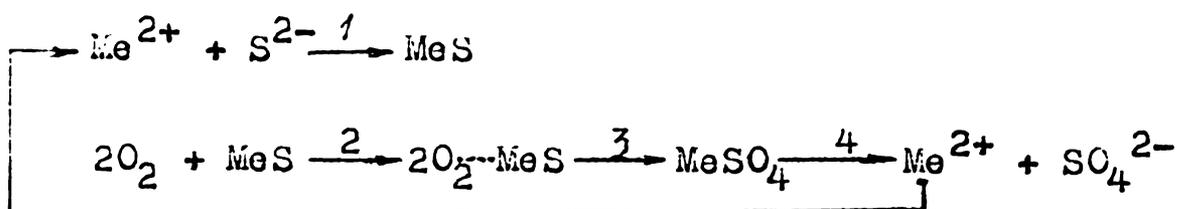


FIG. 47. CORELAȚIA DINTRE ξ_{global} SI PRODUSUL % STARE d = VALENȚA METALICĂ

În cadrul ipotezei admise ar rezulta un mecanism de oxidare catalitică cu următoarele secvențe:

1. formarea sulfurii insolubile a metalului tranzițional;
2. chemosorbția oxigenului dizolvat pe suprafața sulfurii solide;
3. oxidarea sulfurii metalului tranzițional la sulfat solubil, cu punerea în libertate a ionului metalului tranzițional;
4. dizolvarea sulfatului format.

Este evident că activitatea catalitică va fi cu atât mai intensă, cu cât viteza de parcurgere a ciclului de la etapele 1 la 4 este mai mare. În cele ce urmează se figurează schematic acest mecanism de reacție :



În acest mecanism de reacție etapa 1 este un proces instantaneu, depinzând de mobilitatea ionilor și accelerat de formarea precipitatului de sulfură, ceea ce deplasează echilibrul chimic spre dreapta. De asemenea, etapa 4 este un proces rapid, depinzând de mobilitatea ionică, care fiind mare, împiedică fenomenele de suprasaturare locală. În consecință se poate admite că etapele 1 și 4 nu sînt limitative în procesul global de reacție.

În aceste condiții par a fi limitative etapele 2 și 3. Admițînd că s-au ales astfel condițiile de lucru încît lichidul este saturat cu oxigen (intensitate mare de aerare), viteza de chemosorbție (etapa 2) poate fi cu atât mai mare cu cît distanța metal-sulf este mai mică. Aceasta este în acord cu teoria benzilor permise în rețelele cristaline ale semiconducătorilor care se lărgesc și chiar se suprapun atunci cînd

distanțele interatomice în rețeaua cristalină devin suficient mai mici. Viteza etapei 3, de oxidare a sulfurii insolubile la sulfat solubil depinde foarte mult de tăria legăturii de chemosorbție (etapa 2). S-ar părea deci că, activitatea catalitică ar putea fi corelabilă cu acele proprietăți ale sulfurii metalelor tranziționale, care sînt în legătură cu puterea de chemosorbție.

Se admite teoria benzilor energetice permise, care se formează în sistemele cristaline solide. Se știe că, cu cît distanța interatomică din rețeaua cristalină este mai mică, cu atît benzile energetice permise sînt mai largi, și deci cu atît mai ușor va fi procesul de trecere a electronilor din benzile de valență inferioare în banda de conducție superioară. Totodată, se știe că reacția catalitică este facilitată de disponibilizarea de electroni de către suprafața catalitică, care joacă un rol important în procesul de redistribuire a acestora în cadrul legăturilor chimice nou formate. Rezultă deci că un catalizator va fi cu atît mai activ cu cît va elibera mai ușor electroni, deci cu cît distanța interatomică din rețeaua cristalină va fi mai mică.

În lumina considerentelor de mai înainte se admite că, distanța interatomică metal-sulf în sulfura metalului tranzițional poate fi un factor determinant al efectului catalitic în sistemul de reacție studiat. Pentru a pune în evidență aceasta, s-au calculat distanțele interatomice metal tranzițional-sulf, pentru toate elementele tranziționale utilizate drept catalizatori. Pentru aceasta s-a utilizat relația Schomaker și Stevenson /208/.

$$L_{AB} = r_A + r_B - c \left| x_A - x_B \right|$$

în care :

- $r_{A,B}$ sînt razele atomice ale elementelor A și B
- $x_{A,B}$ - electronegativitatea elementelor A respectiv B
- c - o constantă, care în cazul nostru este 0,06

Cu valorile respective preluate din Murgulescu /209/ și apoi Pauling /210/ s-au calculat distanțele interatomice, care se dau în ultima coloană a tabelului 28.

În figura 48 este reprezentată grafic corelația dintre distanța interatomică metal-sulf și constanta globală a vitezei de reacție, constatându-se o relativ strânsă interdependență între cele două mărimi. Succesiunea punctelor experimentale arată în mod evident că ipoteza admisă se verifică în mod satisfăcător, și anume la distanțe interatomice mici, efectul catalitic crește sensibil, iar la distanțe mari, efectul catalitic devine neglijabil.† Acest fenomen

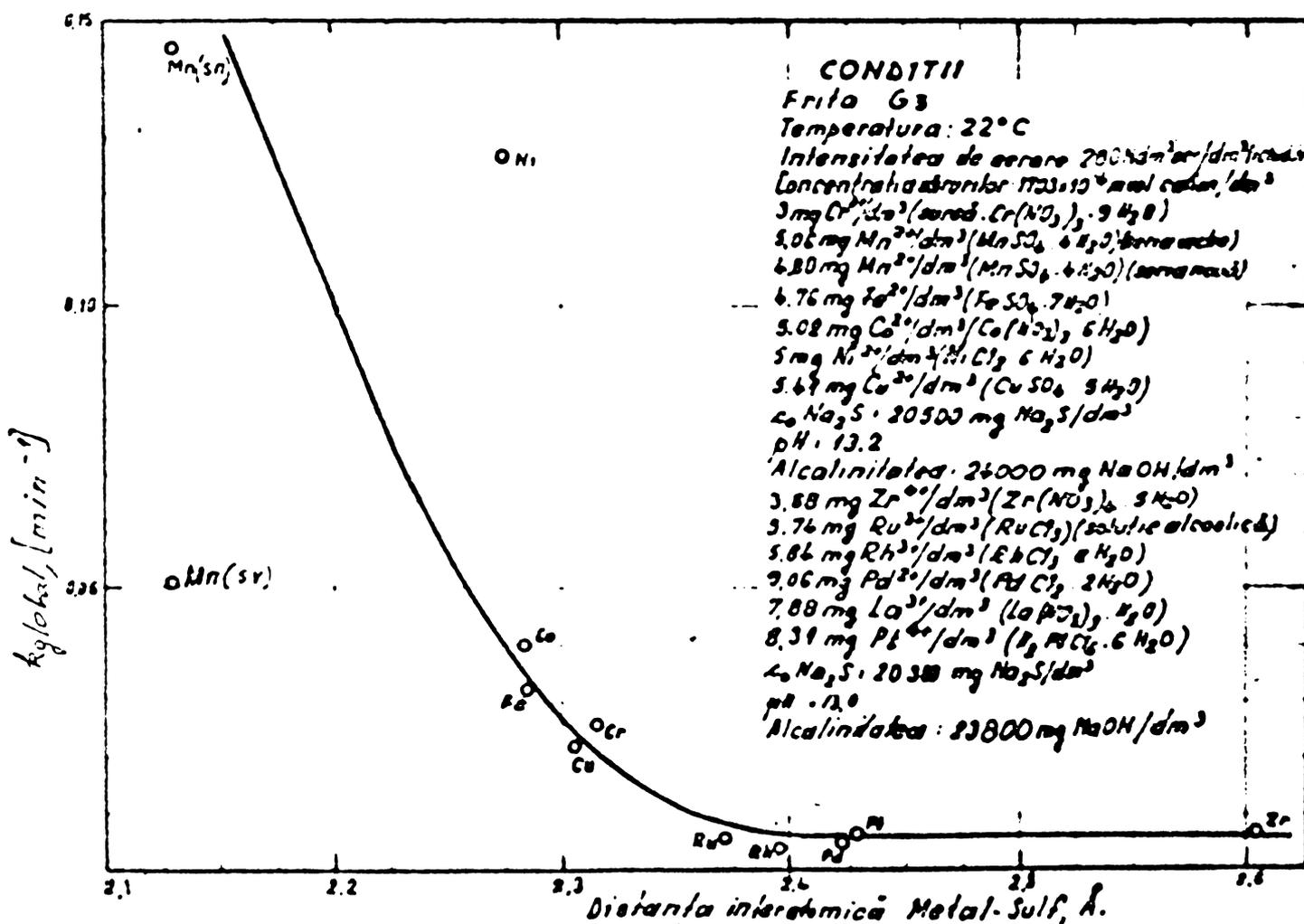


Fig. 48. CORELAȚIA DINTRE k_{glob} și DISTANȚA INTERATOMICĂ METAL-SULF.

este rezultatul faptului că, la sulfurile metalelor tranziționale cu distanță interatomică mare, chemosorbția oxigenului este slabă, iar la sulfurile cu distanța interatomică mică, chemosorbția oxigenului este puternică, ceea ce are ca efect accelerarea vitezei de oxidare la sulfat solubil, și deci accelerarea închiderii ciclului conform mecanismului de reacție propus. \times

Reprezentarea constantei globale a vitezei de reacție în diagramele $k_{\text{global}} = f(\text{stare } d \times V)$ și $k_{\text{global}} = f(\text{distanța Me-S})$ arată că $k_{\text{global Mn}^{2+}}$ (seria nouă) se așează în prima diagramă în zona valorilor pentru metale foarte active. $k_{\text{global Mn}^{2+}}$ (seria nouă) diferă de $k_{\text{global Mn}^{2+}}$ (seria veche) probabil din cauza variației gradului de impurificare a sărurilor de Mn^{2+} cu alte metale tranziționale. În diagrama a doua se constată același lucru, ceea ce ar duce la concluzia că pentru metalele Fe, Co, Ni, Mn prezintă interes adâncirea studiului în direcția elucidării efectelor impurităților, care pot fi de promovare (de ex. la Mn^{2+} , seria nouă) sau de inhibare (în cazul metalelor tranziționale din seriile a doua și a treia). Aceasta este probabil determinată de natura și/sau concentrația impurificatorului (alt metal tranzițional?). Totodată, constatarea aceasta consolidează ipoteza că distanța interatomică metal-sulf este foarte importantă (factorul esențial al efectului catalitic), impurificatorul fiind de natură să modifice distanța aceasta, prin crearea de „defecte de rețea”.

În tabelul 29 se dau rezultatele unor experiențe orientative efectuate în scopul punerii în evidență a efectului promotor al celui de al doilea metal tranzițional. Se constată, deocamdată calitativ, că într-adevăr cel de al doilea metal tranzițional poate avea efect de promovare a reacției de oxidare.

Din lucrările efectuate rezultă că pentru reacția de oxidare necatalitică cu oxigen molecular a sulfurii de

Tabelul 29

Efectul de promovare al Fe^{2+} în reacția de oxidare cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă catalizată de Mn^{2+}

Nr. crt.	Mn^{2+} , mg/dm^3	Fe^{2+} , mg/dm^3	$c_{\text{oNa}_2\text{S}}$, mg/dm^3
1.	4,8	0	10510
2.	4,8	0,4	3413
3.	4,7	0,5	2438
4.	4,6	0,6	2438
5.	4,4	0,8	3534
6.	4,0	1,2	3534
7.	3,2	2,0	4631
8.	1,6	3,6	6338
9.	0	5,2	17073

Frită G_3

Temperatura : 22°C

Intensitatea de aerare : $280 \text{ Nm}^3/\text{dm}^3 \times \text{h}$

$c_{\text{oNa}_2\text{S}}$: 20600 mg/dm^3

pH : 13,4

Alcalinitatea : $24200 \text{ mgNaOH/dm}^3$

Timpul de aerare = 60 min.

sodiu în soluție apoasă s-au ales acele condiții de lucru, care asigură rezultate reprezentative, măsurabile cu erori acceptabile : frită de tip G_3 , intensitate de aerare : $280 \text{ Nm}^3/\text{dm}^3$ aer/ dm^3 lichid x oră, $c_{\text{oNa}_2\text{S}}$: 20500 mg/dm^3 , temperatură: 22°C . Acestea s-au menținut și la oxidarea catalitică cu

./.

oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, utilizând drept catalizatori săruri ale metalelor tranziționale, în concentrație de aproximativ 5 mg cation/dm³, precizată pentru fiecare caz în parte.

Prelușrarea datelor experimentale de oxidare necatalitică cu oxigen molecular a condus la o ecuație cinetică de tipul : $v_{or} = k_{global} \times c_{Na_2S}^\alpha$, în care constanta globală de reacție are forma :

$$k_{global} = \frac{1}{\frac{1}{K_L \cdot a} + \frac{1}{k_0}}$$

Pentru aprecierea performențelor reacției de oxidare necatalitică cu oxigen molecular s-a ales drept parametru cantitatea de energie absorbită în sistem. S-au evidențiat, în raport cu acest criteriu, corelațiile cu : viteza globală de reacție, factorul de transfer de masă. Aceste corelații reflectă la valori mici ale energiei absorbite preponderența fenomenelor de transfer de masă (al oxigenului) la interfața gaz/lichid și la valori mari ale energiei, preponderența proceselor de transport din faza lichid.

Prelușrarea datelor experimentale de oxidare necatalitică cu oxigen molecular la diverse temperaturi, pentru energii absorbite suficient de mari, arată că în aceste condiții procesul global de reacție pare a fi controlat de procesele de transport în faza lichid.

Prelușrarea datelor experimentale obținute la oxidarea catalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, în prezență de Ni²⁺, a permis obținerea unei ecuații cinetice de tipul : $v_r = k_{global} \cdot c_{Na_2S}^\alpha \cdot c_{cat}^\beta$, care s-a verificat pe date experimentale de oxidare utilizând drept catalizator Mn²⁺.

Seriile de date experimentale pentru Ni²⁺ și Mn²⁺ la diferite temperaturi, în domeniul 20-80°C, și concentrații

constante de catalizatori (în jurul a 5 mg cation/dm³); prelu-
crate după ecuația cinetică determinată anterior au condus la
obținerea variației cu temperatura a constantelor globale de
viteză de reacție și deci, la determinarea prin calcul după
ecuația Arrhenius a energiilor de activare. Valorile astfel
determinate (4600 cal/mol pentru Ni²⁺, respectiv 4900 cal/mol
pentru Mn²⁺) sînt foarte apropiate, și reprezintă aproximativ
jumătate din valoarea energiei de activare a oxidării necata-
litice. Acest lucru decurge din însăși fenomenologia reacției
prin aceea că, urmare a intensificării vitezei de reacție prin
prezența catalizatorilor, se accentuează preponderența fenome-
nelor de transport, difuzivitate în faza lichid și/sau trans-
fer de masă gaz/lichid. În aceste condiții, reacția globală
poate fi controlată de transferul de masă gaz/lichid, fapt de
altfel cunoscut întrucît oxidarea catalitică a sulfurilor este
utilizată ca metodă de determinare a suprafeței de contact
gaz/lichid.

Încercările de corelare a intensității activității
catalitice, exprimată prin valoarea constantelor globale de
viteză de reacție, cu natura metalului tranzițional au condus
la următoarele :

(a) Corelarea este univocă pentru toate metalele
tranziționale testate (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ru, Rh, Pd,
La și Pt) utilizînd drept criteriu distanța interatomică sulf-
metal tranzițional din sulfura respectivă. Aceasta sugerează
ipoteza că reacția de oxidare are loc prin cataliză eterogenă
cu oxigenul chemosorbit pe suprafața particulelor de sulfură
a metalului tranzițional, greu solubilă. Prin reacția de oxi-
dare sulfurile trec în sulfati solubili, ionii metalelor tran-
ziționale reintrînd în soluție, devenind astfel disponibili pen-
tru un nou ciclu de reacție. Viteza de reacție este cu atît
mai mare cu cît ciclul sulfură-sulfat este mai scurt. Este de
presupus că aceasta se întîmplă atunci cînd oxigenul se chemo-
sorbe mai puternic, adică în cazul sulfurilor cu distanța
interatomică sulf-metal mai mică.

(b) Pentru metalele tranzitionale din prima serie (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), pe lângă criteriul distanței interatomice sulf-metal, s-a pus în evidență ca un criteriu de corelare a activității catalitice și produsul dintre "distanta d" și valența metalică.

Ecuațiile cinetice prezentate, precum și corelecțiile între viteza de reacție, cantitatea de energie absorbită și natura catalizatorului (distanța interatomică metal tranzitional-sulf) permit extrapolarea, cu destulă precizie, a datelor de oxidare necatalitică și catalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă pentru o scară mai mare de realizare.

Nomenclatură

a	=	suprafața gaz/lichid, m^2/m^3
A	=	factorul de frecvență, min^{-1}
c	=	constanta lui Schomaker și Stevenson; în lucrare $c = 0,06$
c_{cat}	=	concentrația catalizatorului, $mg\ cation/dm^3$
c_{Na_2S}	=	concentrația sulfurii de sodiu, $mgNa_2S/dm^3$
c_{oNa_2S}	=	concentrația inițială a sulfurii de sodiu, $mgNa_2S/dm^3$
$c_{Ni^{2+}}$	=	concentrația catalizatorului de nichel, $mg\ Ni^{2+}/dm^3$
$c_{Mn^{2+}}$	=	concentrația catalizatorului de mangan, $mgMn^{2+}/dm^3$
e	=	baza logaritmilor naturali
E	=	energia de activare, cal/mol
E_{abs}	=	energia absorbită ($\Delta P \times \sqrt{V_L}$), $Kgf \times m/m^3 \times h$
L_{AB}	=	lungimea legăturii dintre atomii A și B, Å
$r_{A,B}$	=	razele atomice ale elementelor A respectiv B, Å
R	=	constanta universală a gazelor perfecte = $1,98\ cal/mol \times grad$
T	=	temperatura absolută, $^{\circ}K$
v_r	=	viteza de reacție, $mg\ Na_2S/dm^3 \times min$

v_{or}	=	viteza inițială de reacție, $mg\ Na_2S/dm^3 \times min$
V_L	=	volumul de lichid, dm^3
$X_{A,B}$	=	electronegativitatea elementelor A respectiv B
α	=	ordinul de reacție în raport cu concentrația de sulfură de sodiu; pentru reacția necatalitică $\alpha = 1$
β	=	ordinul de reacție în raport cu concentrația de catalizator
ΔP	=	căderea de presiune, mm coloană de apă
k_0	=	constanta cinetică a vitezei de reacție, min^{-1}
k_{global}	=	constanta globală a vitezei de reacție, min^{-1}
k_{∞}	=	constanta vitezei de reacție pentru energii absorbite foarte mari; $k_{\infty} = k_0$
K_L	=	coeficientul de transfer de masă de la gaz la lichid, m/min
$K_L x a$	=	factorul de transfer, min^{-1}
$1/k_0$	=	rezistența cinetică în fază lichid, min
$1/K_L x a$	=	rezistența la difuzia externă gaz/lichid, min
Q	=	debitul volumetric de aer, Ndm^3_{aer}/h
Q/V_L	=	intensitatea de aerare, $Ndm^3_{aer}/dm^3_{lichid} \times h$.

IV.2. CERCETARI PRIVIND EPURAREA PRIMARA A APELOR REZIDUALE DIN RAFINARIILE DE PETROL

IV.2.1. COAGULAREA EFLUENTULUI PRIMAR /120/

Coagularea apelor reziduale din rafinăriile de petrol reprezintă o etapă principală, pentru reducerea conținutului de produse petroliere (hidrocarburi și acizi naftenici) la o concentrație corespunzătoare pentru epurarea biologică /190, 211-220/.

S-au întreprins cercetări de coagulare, asupra unor ape reziduale evacuate din rafinării și tratate mecanic în separatoare gravitaționale. În cadrul cercetărilor s-a urmărit efectul de opurare al unor coagulanți anorganici complecși, FERAL /146/ și FERALTI /147/.

S-a lucrat cu apă reziduală provenind de la o rafinărie cu profil mixt ale cărei caracteristici sînt prezentate în tabelul 30.

Tabelul 30

Caracteristicile fizico-chimice ale efluentului
primar

Aspect	Emulsie opacă de culoare galbenă
pH	7,2
Substanțe în suspensie, mg/dm ³	120
CCO-Cr [*] , mgO ₂ /dm ³	950
Produse petroliere, mg/dm ³	270
din care :	
Acizi naftenici	100
Acizi sulfonici, mg/dm ³	10
Cloruri (Cl ⁻), mg/dm ³	120

*Valoare corectată pentru conținutul de cloruri

Drept agenți de coagulare s-au folosit sulfatul feros, sulfatul de aluminiu, Feralti C și Feral C.

Pentru oxidarea fierului bivalent conținut în coagulanți, la fier trivalent, s-a utilizat apă de clor.

Că reactiv de corectare a pH-ului s-au folosit acid clorhidric, lapte de var și hidroxid de sodiu. Acidularea, respectiv alcalinizarea mediului, s-a făcut după dozarea coagulanților. Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru Carlo Erba model C3 201.

Incercările de coagulare s-au executat după metoda Jar Test /148/.

Concentrația produselor petroliere și a acizilor naftenici s-a stabilit prin metoda absorbției în ultraviolet /129/. Pentru determinarea oxidabilității s-a utilizat metoda STAS 6954-54, iar pentru suspensii s-a folosit metoda gravimetrică STAS 6953-64.

În figura 49 se prezintă diagrama pH-ului optim de coagulare, folosind doze de 10 mg cationi/dm³.

Se constată că în cazul sulfatului feros, concentrația de produse petroliere scade continuu cu creșterea pH-ului în domeniul studiat.

La sulfatul de aluminiu, intervalul optim de pH este cuprins între 6 și 8.

La coagulantul FERAL C are loc o splitezare a curbei în domeniul de pH 8 și 11, iar în cazul coagulantului FERALLI C, domeniul optim de pH se situează între 6 și 9.

În figurile 50, 51 se prezintă concentrațiile remanente de produse petroliere, respectiv de acizi naftenici, în funcție de dozele de coagulanți utilizate.

Se observă că pentru obținerea unei concentrații remanente de 57 mg/dm³ produse petroliere, acceptabilă pentru

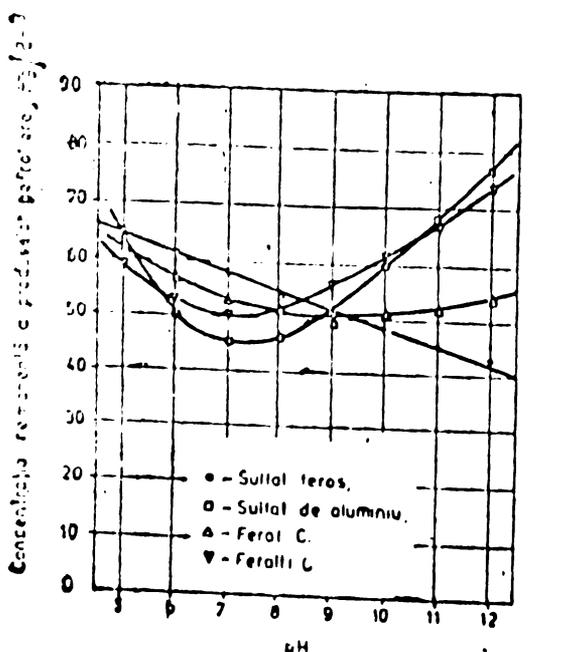


Diagrama pH-ului optim de coagulare
Fig. 49

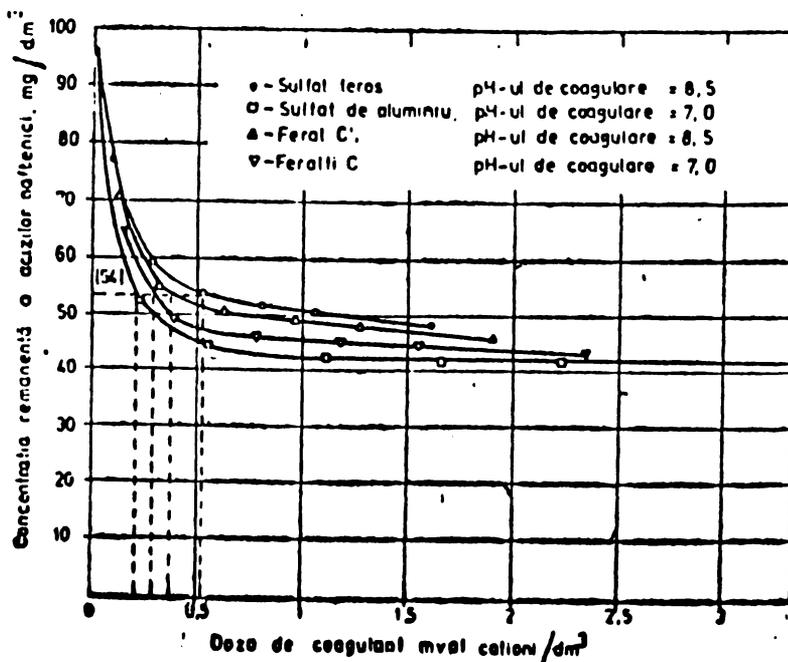


Fig 50 Influența dozei de coagulant asupra concentrației remanente a acizilor naftenici în apă coagulată

epurarea biologică, sînt necesare doze de : 0,525 mval Fe/dm³, 0,475 mval (Fe+Al)/dm³, 0,350 mval (Fe+Al+Ti)/dm³, respectiv 0,250 mval Al/dm³ corespunzînd unui randament de epurare de 78,8% (figura 50).

La utilizarea dozei de 0,525 mval Fe/dm³, conținutul de acizi naftenici scade la 54 mg/dm³. În cazul celorlalți coagulanți, această concentrație se obține cu doze de : 0,375 mval (Fe+Al)/dm³, 0,287 mval (Fe+Al+Ti)/dm³, respectiv cu 0,212 mval Al/dm³, randamentul de epurare fiind de 47% (figura 51).

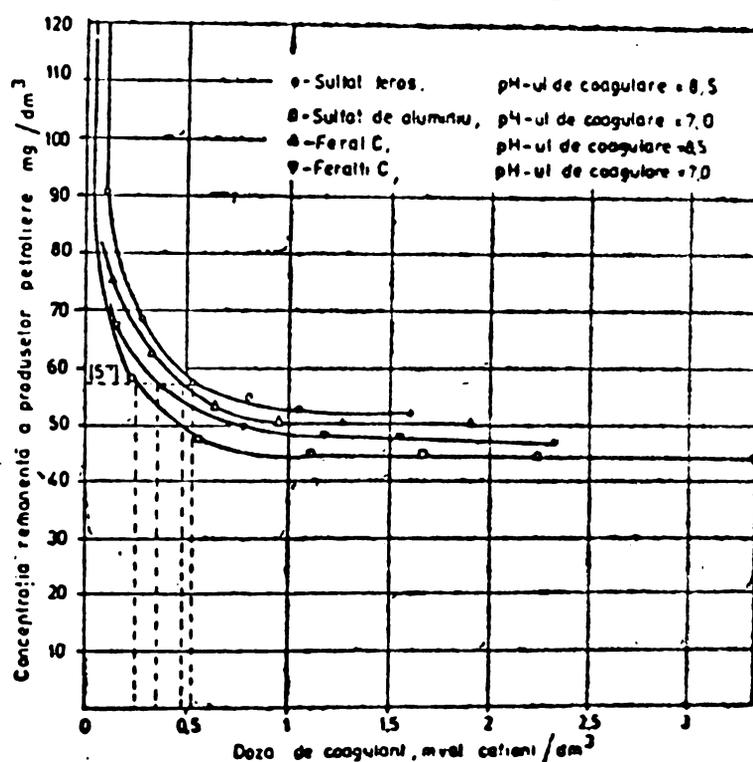
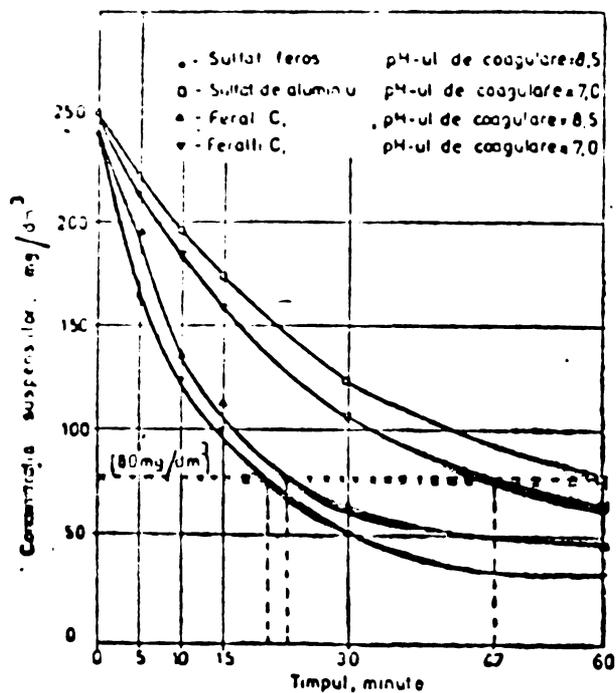


Fig. 51 Influența dozei de coagulant asupra concentrației remanente a produselor petroliere în apa coagulată

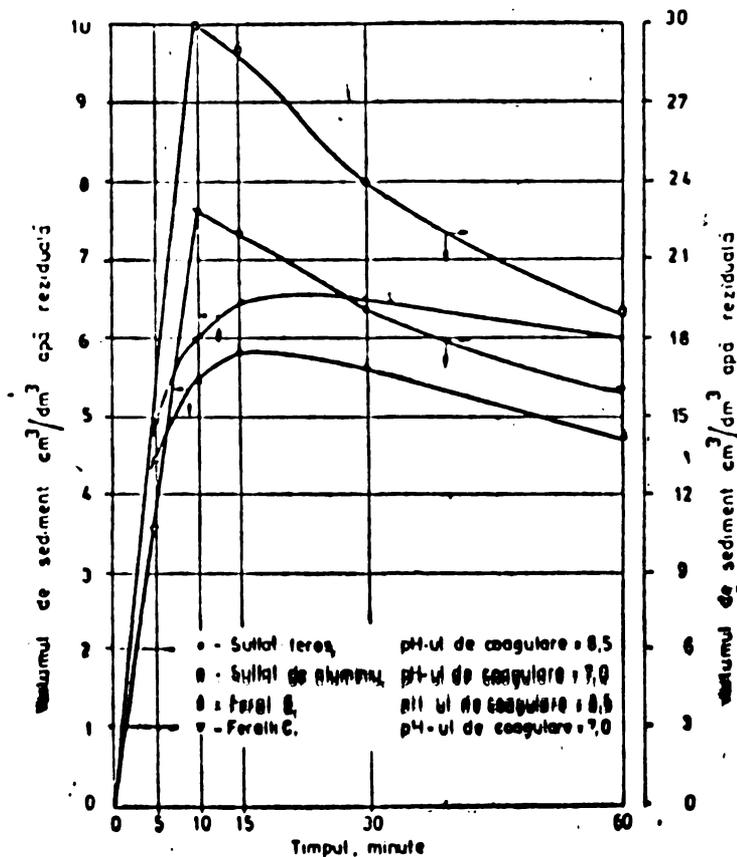
Pentru a studia posibilitățile de îndepărtare a produșilor de coagulare, s-a urmărit acest proces, atât din punct de vedere gravimetric, cât și volumetric.

În figura 52 este redată curba de sedimentare gravimetrică, iar în figura 53 curbele de sedimentare volumetrică, ambele obținute prin încercări de coagulare cu doze de 10 mg cationi/dm³. Din examinarea acestor curbe rezultă cum era de așteptat depunerea mai rapidă a flocculelor formate din coagulanții cu conținut de fier, precum și o stabilitate mai mare a sedimentului.



Curbele de sedimentare gravimetrică

Fig. 52



Curbele de sedimentare volumetrică

Fig. 53

Prođușii de coagulare au fost cercetați prin microscopie electronică. Din aceste studii rezultă că produșii de hidroliză și coagulanșilor sânt înveliți cu o peliculă de substanță organică, ceea ce pledează pentru reșinerea hidrocarburilor prin forțe fizice.

În continuare s-au întreprins cercetări de spectrofotometrie în I.R., pentru a lămuri modul de îndepărtare a acizilor naștenici din apele reziduale din rafinării, prin coagulare. În acest scop s-au făcut încercări cu leșii naștonice de concentrații între 2-20 g/dm³, care au fost tratate, atât cu coagulanșii clasici, cât și cu coagulanșii anorganici complecși.

Reziduul obșinut prin evaporarea pe baia de apă a leșii naștonice se prezintă sub forma unui gudron de culoare neagră, spectrul său în infraroșu fiind redat în

figura 54. În această figură se recunosc cu ușurință benzile caracteristice unor legături CH alifatice. Astfel apar predominant benzile datorate vibrațiilor de valență CH_2 asimetrice (2950 cm^{-1}) și simetrice (2850 cm^{-1}) precum și CH_2 de deformare (umăr 1450 cm^{-1}). Sînt mai greu de recunoscut benzile unor grupări CH_3 , care fără îndoială se găsesc în proporții mai mici. Benzile vibrațiilor de valență și de deformare asimetrice a acestei grupări sînt acoperite probabil de cele ale grupărilor CH_2 . Se poate însă recunoaște, fără nici un dubiu, un umăr la 1380 cm^{-1} (vibrație de deformare simetrică), care atestă în mod incontestabil prezența lor /150/.

Cele mai importante benzi din spectrul I.R. în domeniul $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, cele de la 1410 cm^{-1} și 1570 cm^{-1} demonstrează prezența în proporții importante a unor grupări carboxilice ionizate (vibrații de valență simetrică respectiv antisimetrică /150/. Banda largă de la 3400 cm^{-1} reprezintă vibrația de valență a hidroxilului din spa reținută puternic sub formă de apă de hidratare /150/.

În concluzie se poate afirma că rezidul leșiei naftenice este constituit în esență din cămurile acizilor carboxilici cu schelet ciclic saturat. Pe aceste schelete sînt probabil grefate grupări metilice. Nu este exclusă nici prezența unor cantități moderate de hidrocarburi saturate ciclice sau liniare.

Figurile 55 și 56 reprezintă spectrele producțiilor de coagulare a leșiei naftenice de concentrație 2 g/dm^3 , respectiv 20 g/dm^3 .

În cazul probei din fig.55 apar în mod evidente benzile caracteristice ale ionului sulfat, vibrații de valență asimetrică foarte intensă (1120 cm^{-1}) și vibrația de valență simetrică de intensitate moderată (1000 cm^{-1}) /153/, precum și cele ale unor grupări Al-OH_2 , reprezentate de vibrațiile de valență OH (3370 cm^{-1} și 3450 cm^{-1}) și vibrațiile de deformare OH (1610 și 1680 cm^{-1})/114/. Se pot recunoaște însă

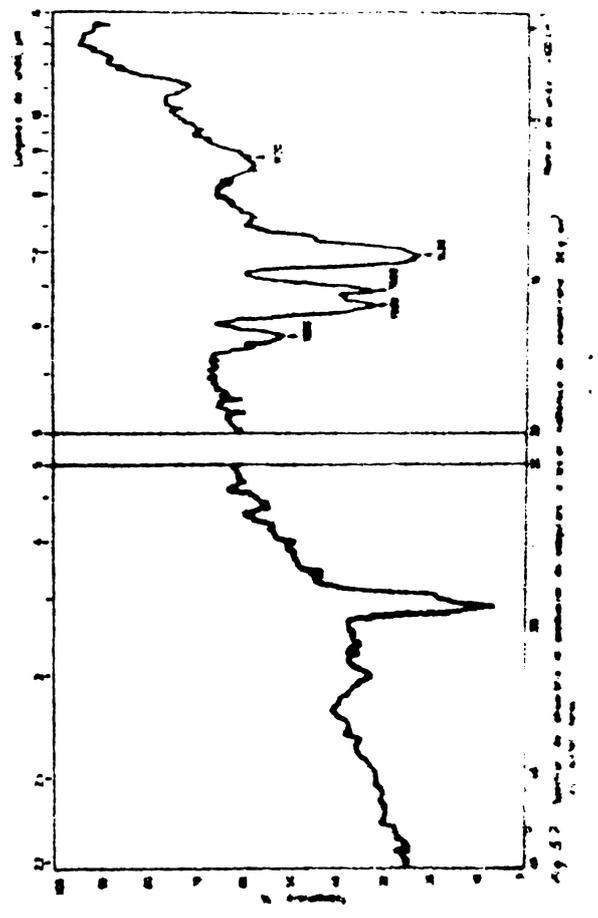
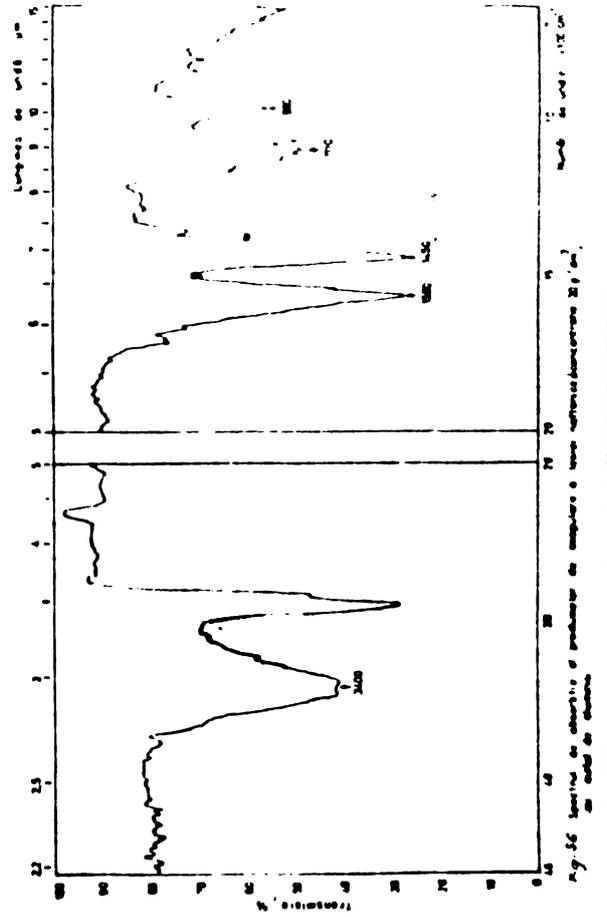
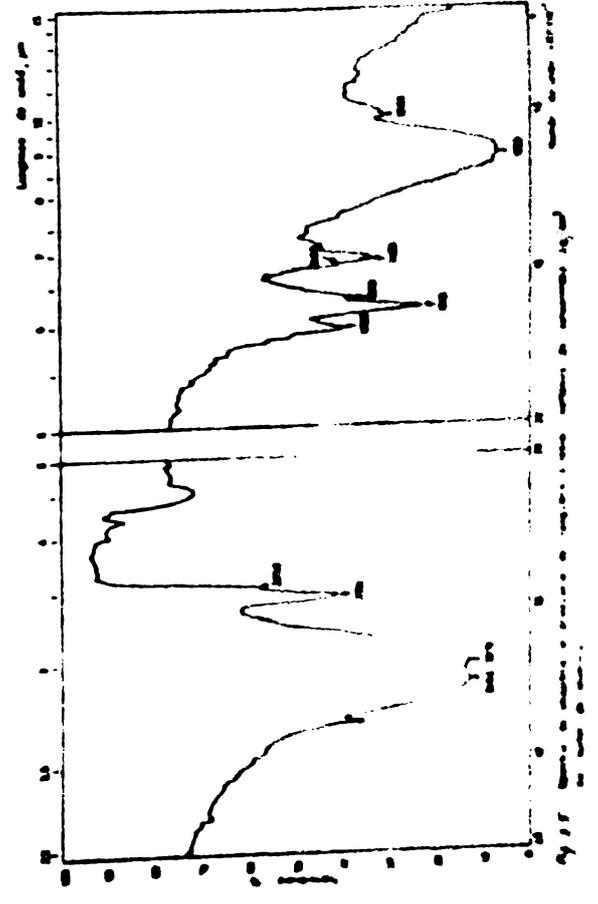
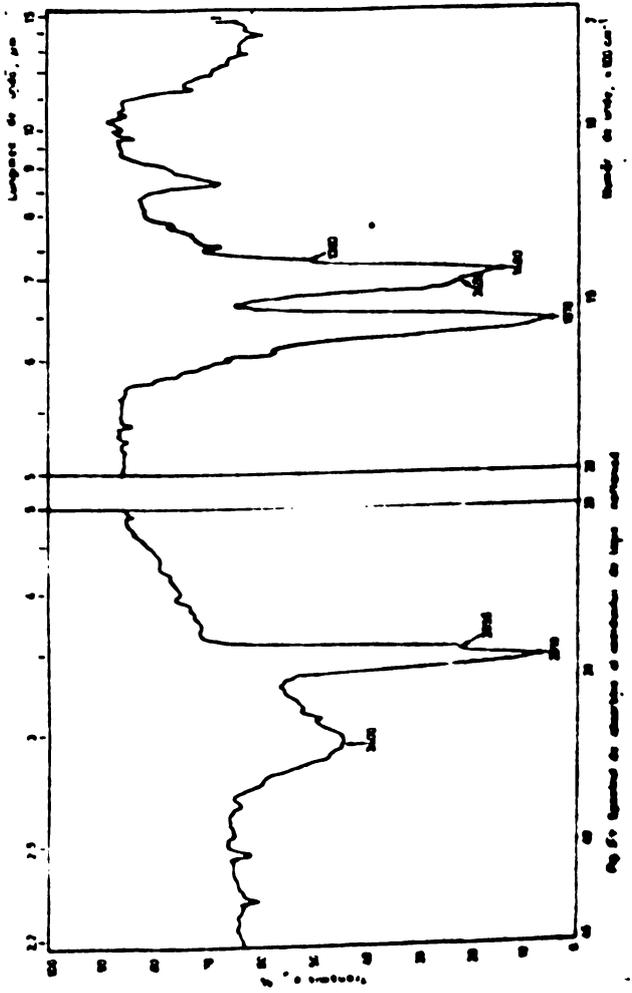
benzile grupărilor CH_2 ($2910, 2850, 1450 \text{ cm}^{-1}$) precum și ale carboxililor ionizați (1580 cm^{-1} și 1460 cm^{-1}).

Trecându-se la o concentrație mai mare a compusului organic tratat cu coagulant (figura 56) se observă o reducere considerabilă a intensității benzii caracteristice vibrației antisimetrice a ionilor SO_4^{2-} (1110 cm^{-1}), precum și dispariția integrală a celor ce reprezintă grupările H_2O fixate de metal (deformările MeCH_2 de la 1610 și 1680 cm^{-1}). Rămân prezente benzi la 3400 cm^{-1} , care se datoresc fără îndoială moleculei de apă fixată de floculă. Deosebit de intense apar benzile grupărilor carboxilice, care suferă și o ușoară deplasare spre numere de undă mai mari (1450 și 1580 cm^{-1}), deplasare care intervine în mod obișnuit la legarea sub formă complexă a acestor grupări /153/. Se poate în consecință deduce că anionii acizilor neftenici înlocuiesc în structura coagulantului ionii SO_4^{2-} și determină dispariția apei fixate de metal (Me-CH_2). Este posibilă o ușoară complexare a ionilor carboxilici cu aluminiu.

În cazul coagulării cu sulfat ferros (figura 57) aspectele sînt în general similare cu deosebirea că se mențin mai puțin ioni sulfat în precipitat (banda slabă de la 1120 cm^{-1}) dar se regăseseră grupări OH legate de metal (benzile de deformare 1430 suprapusă cu carboxilul). Și aici se recunosc grupările CH_2 alifatice și grupările carboxilice ionizate (1430 și 1550 cm^{-1}). În acest caz se pare că acizii carboxilici înlocuiesc în și mai mare măsură ionii de sulfat, dar mențin întrucare măsură caracterul de hidroxid al precipitatului.

Coagularea cu FERALTI S (figura 58) reprezintă o situație intermediară între cea cu sulfat de aluminiu și cea cu sulfat ferros. Pe lângă benzile caracteristice ionului sulfat apar și cele ale hidroxilului legat de metal, respectiv ale ionilor carboxilici.

Se remarcă prezența unor cantități mici de carbonați în precipitat, caracterizați prin banda de deformare a



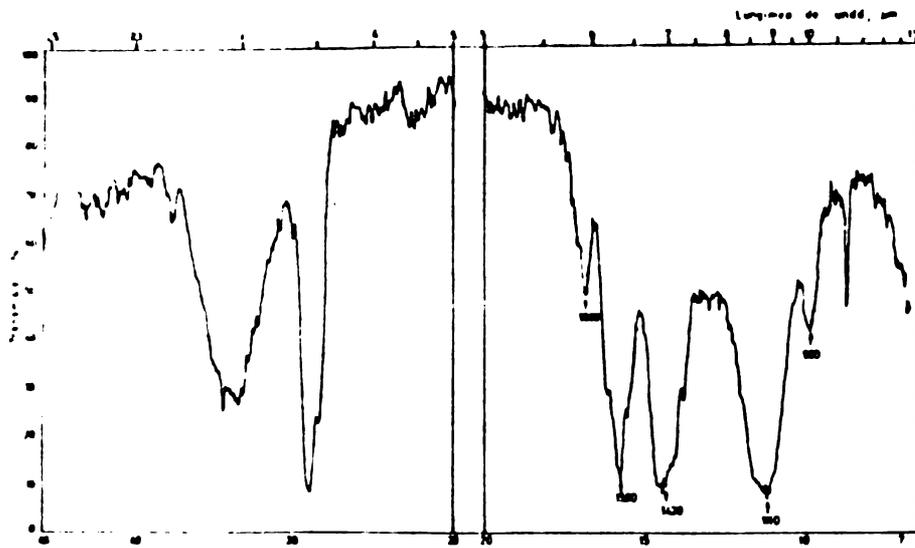


Fig. 58. Spectrul de absorbție al produsului de coagulare a unei naftene de concentrație 20 g/cm³ cu FERAL S.

ionului carbonat de la 880 cm^{-1} /153/. Banda de valență asimetrică a aceluiași ion de la aproximativ 1440 cm^{-1} se suprapune cu siguranță cu banda de valență simetrică a grupărilor carboxilice ionizate și cea de deformare CH_2 .

Figura 59 reprezintă spectrul I.R. al produsului obținut după coagulare cu FERAL C. Apar în mod clar benzile caracteristice vibrațiilor de valență CH, precum și ale grupărilor carboxilice ionizate, alături de cele ale apei de hidratare. Față de FERALTI S este remarcabilă dispariția integrală a benzilor caracteristice deformărilor Fe-OH, deși concentrația substanței organice este mai redusă. Rezultă de aici că acizii naftenici sînt fixați pe coagulant sub formă de anioni în parte complexați, înlocuind astfel grupările hidroxilice legate de metal.

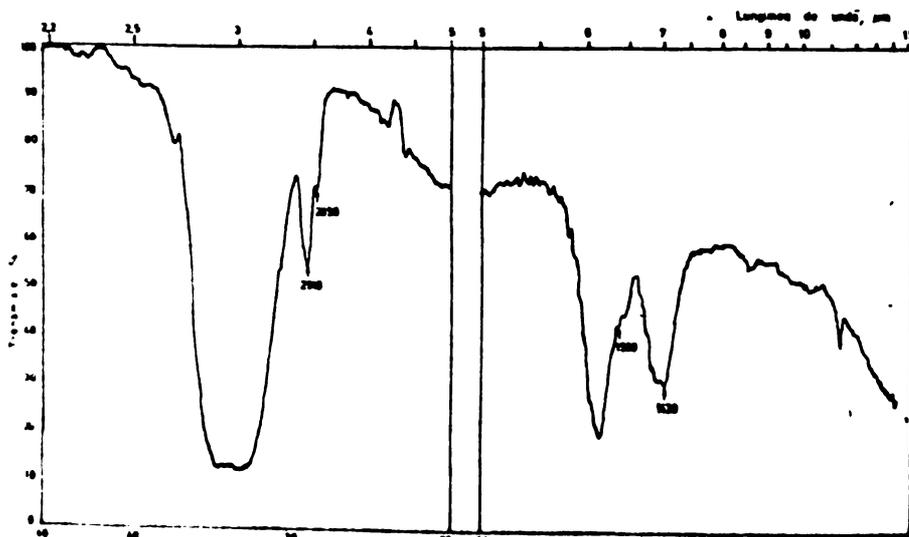


Fig. 59. Spectrul de absorbție al produsului de coagulare a unei naftene de concentrație 20 g/cm³ cu FERAL C.

În concluzie se poate deduce din examinarea spectrelor în infraroșu ale produșilor obținuți la tratarea apelor naftenice, că acizii naftenici sînt fixați sub formă de anioni complexați de metal, înlocuind astfel anionii de sulfat sau clor. Se micșorează totodată și uneori chiar dispar apa și grupele hidroxilice fixate direct de metal, fiind înlocuite și ele prin anionii naftenici.

Din studiile efectuate rezultă că coagulanții anorganici complecși FERAL C și FERALTI C se pot utiliza cu rezultate bune la epurarea apelor reziduale din rafinările de petrol. Randamentele de epurare față de produsele petroliere și acizii naftenici sînt similare cu cele ale coagulanților clasici.

S-a stabilit domeniul optim de pH pentru coagularea efluentului primar, dozele necesare de coagulanți și caracteristicile de sedimentare ale produșilor rezultați la coagulare.

Studiul în infraroșu, cît și observațiile efectuate prin microscopie electronică dau indicații asupra fenomenelor, care duc la îndepărtarea acizilor naftenici și a hidrocarburilor.

Coagularea apelor reziduale din rafinările de petrol reprezintă o fază principală în cadrul tehnologiei de epurare a acestor ape.

IV.2.2. COAGULAREA APELOR REZIDUALE DIN RAFINĂRII CU CONTINUTURI DE ACIZI NAFTENICI SI SULFONICI

/121/

Procesul de coagulare a căpătat o importanță din ce în ce mai mare pentru reducerea conținutului de produse petroliere, termen care înglobează atât hidrocarburile, cît și acizii naftenici, la un nivel de concentrație acceptabil pentru realizarea epurării biologice, consecutivă coagulării /120, 211-220/.

Apele reziduale din rafinării conțin cantități apreciabile de acizi naftenici și de acizi sulfonici, primii existând ca atare, și ultimii provenind din procesul tehnologic de fabricare al unor uleiuri.

Acizii naftenici și sulfonici prezintă proprietăți tensioactive, care duc la emulsionarea hidrocarburilor insolubili. Emulsiile formate sînt stabile în timp, și din ele nu se mai separă "uleiul" în separatoarele gravitaționale. Este cunoscută acțiunea nefavorabilă a acizilor naftenici asupra epurării mecanice, dar nu există lucrări experimentale care să descrie influența acestora asupra eficienței procesului de coagulare.

O parte din acizii sulfonici rezultați la rafinarea produselor petroliere sînt solubili în apă; aceștia, ca și sărurile lor, prezintă o activitate de suprafață analogă detergenților de tip alchilaril-sulfonat /142,143/.

În literatura de specialitate se indică incidența detergenților de tip alchilaril-sulfonat în procesele de epurare a apelor reziduale. Degens /221/ arată că detergenții anionici de acest tip, în concentrație de 30 mg/dm^3 , au o influență inhibantă în decantarea apelor. În procesul de coagulare, detergenții produc perturbații la concentrații cuprinse între 8 și 20 mg/dm^3 /222/.

Data fiind prezența obișnuită a acizilor naftenici și sulfonici în apele reziduale din rafinările de petrol în concentrații relativ mari, și presupusa influență a acestora asupra procesului de coagulare, s-au întreprins încercări de coagulare a unor ape reziduale din rafinării, după o epurare mecanică prealabilă în separatoarele gravitaționale, urmărindu-se eficiența procesului de coagulare la diferite concentrații de acizi naftenici și, respectiv, de acizi sulfonici.

Apele reziduale impurificate cu acizi naftenici (probele A,B,C), au provenit dintr-o rafinărie cu profil

mixt, iar cele cu conținut de acizi sulfonici (probele D, E și F) dintr-o rafinărie cu profil de uleiuri, fiind recoltate la ieșirea din separatoarele gravitaționale. Caracteristicile fizico-chimice ale acestor probe de apă sunt prezentate în tabelul 31.

Incercările de coagulare s-au efectuat după metoda Jar Test /148/. Drept coagulanți s-au utilizat sulfatul feros și sulfatul de aluminiu. Corectarea pH-ului mediului s-a făcut cu acid clorhidric normal, respectiv cu lapte de var în concentrație de 2%; obținerea unui pH peste 11 s-a făcut prin adăos suplimentar de hidroxid de sodiu normal. Acidularea, respectiv alcalinizarea mediului s-a efectuat după adăosul coagulanților. Temperatura de lucru a fost cuprinsă între 20 și 25°C.

Determinarea concentrației produselor petroliere și a acizilor naftenici s-a făcut prin metoda absorbției în ultraviolet /129/. Pentru dozarea acizilor sulfonici s-a aplicat metoda STAS 7576-55. Determinarea suspensiilor s-a făcut prin metoda gravimetrică STAS 6953-64. Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru Carlo Erba model C8201.

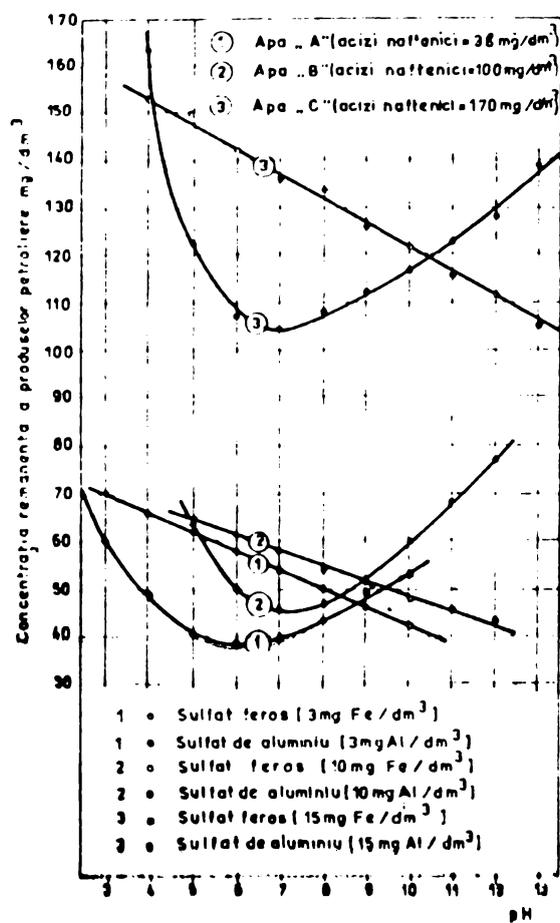
În cazul apelor cu conținut de acizi naftenici, prima serie de lucrări se referă la determinarea pH-ului optim de coagulare. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 60. Curbele care redau concentrația remanentă a produselor petroliere după coagularea probelor de apă A, B și C cu sulfat feros variază liniar cu pH-ul. Sulfatul feros acționează într-un domeniu de pH larg : 3-13, efectul de epurare fiind mai pronunțat în domeniul alcalin. Curbele obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu prezintă o alură diferită: descreșc, trec printr-un minim și cresc din nou, pH-ul optim de coagulare fiind situat în domeniul 5-8.

În continuare s-a urmărit stabilirea eficienței de epurare față de produsele petroliere și acizii naftenici.

Fig.60 Diagrama pH-ului optim de coagulare.

Tabloul 31
CARACTERISTICI FIZICO-CHEMICE ALE APILOR REZIDUALE

Indicatori	Proba de apă tip					
	A	B	C	D	E	F
Aspect	emulsie laptoasă		emulsie opacă galbuie	emulsie opacă galbuie	emulsie opacă galbuie	emulsie opacă galbuie
pH	6,5	7,2	6,8	7,5	7,2	7,4
Suspensii, mg/dm ³	60	105	85	120	94	54
Produse petroliere, mg/dm ³ din care Acizi naftenici, mg/dm ³	98	270	300	216	215	150
Acizi sulfonici, mg/dm ³	38	100	170	30	33	50
Cloruri (Cl ⁻), mg/dm ³	5	10	8	20	43	58
Cloruri (Cl ⁻), mg/dm ³	80	120	150	190	180	248



Rezultatele obținute sînt sintetizate în figurile 61-63. Din fig.61 se vede că pentru proba de apă A sînt suficiente doze foarte mici de coagulanți (0,1 mval cationi/dm³), pentru obținerea unei ape avînd o calitate corespunzătoare pentru treapta de epurare biologică (50 mg/dm³ produse petroliere).

Din figura 62 se deduce că lucrînd cu proba de apă B sînt necesare doze de coagulanți de aproximativ 0,5 mval. cationi/dm³. De exemplu, efectuînd coagularea cu 0,5 mval. Al/dm³, produsele petroliere scad de la 270 la 49 mg/dm³, ceea ce reprezintă o eficiență de 82%, iar acizii naftenici scad de la 100 la 45 mg/dm³, obținîndu-se o eficiență de 55%.

Din figura 63 rezultă că în cazul probei de apă C, avînd o încărcare în acizi naftenici de 170 mg/dm³, prin coagulare chiar cu doze de 10 mval. cationi/dm³ nu se poate obține o calitate corespunzătoare alimentării treptei de epurare biologică.

Din încercările efectuate se constată că la doze echivalente, exprimate în mval.cationi/dm^3 , sulfatul de aluminiu prezintă un efect de epurare mai bun decât sulfatul feros. Eliminarea acizilor naftenici are loc prin formarea unor combinații complexe /120/.

Intrucât conținutul de acizi sulfonici al probelor de apă din această serie nu a depășit 10 mg/dm^3 , nu poate fi discutată influența lor asupra procesului de coagulare.

Pentru evaluarea posibilităților de îndepărtare a produselor de coagulare, s-a procedat la determinarea caracteristicilor de sedimentare a acestora.

Curbele de sedimentare gravimetrică obținute la coagularea probei de apă B cu doze de $10 \text{ mg cationi/dm}^3$ sînt prezentate în figura 64. Se constată că sulfatul de aluminiu generează cantități mari de hidroxocomplecși de aluminiu, care sedimentează mai lent decât cei de fier. Sedimentarea acestora din urmă este favorizată de creșterea pH-ului mediului. Se constată că pentru obținerea unui conținut remanent de suspensii de 70 mg/dm^3 este necesar un timp de sedimentare de 60 min. în cazul sulfatului de aluminiu, în timp ce pentru sulfatul feros timpul de sedimentare necesar prezintă valori mai scăzute, în funcție de pH-ul mediului.

Curbele de sedimentare volumetrică, obținute la coagularea probei de apă B cu doze de $10 \text{ mg cationi/dm}^3$, sînt redată în figura 65. Se constată că utilizînd sulfat de aluminiu se obține un precipitat abundent, al cărui maxim atinge $30 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ după 10 min. de sedimentare. În cazul sulfatului feros se remarcă efectul pH-ului de coagulare asupra volumului depunerilor la diferite intervale de timp. La $\text{pH}=7$, volumul de sediment are valoarea minimă de aproximativ $0,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ și se menține staționar în tot timpul sedimentării. La $\text{pH}=8,5$ volumul de sediment format după 15 și 60 min. de sedimentare reprezintă 6,8, respectiv $6 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Coagularea executată la $\text{pH}=10,5$ generează sedimente voluminoase, al căror

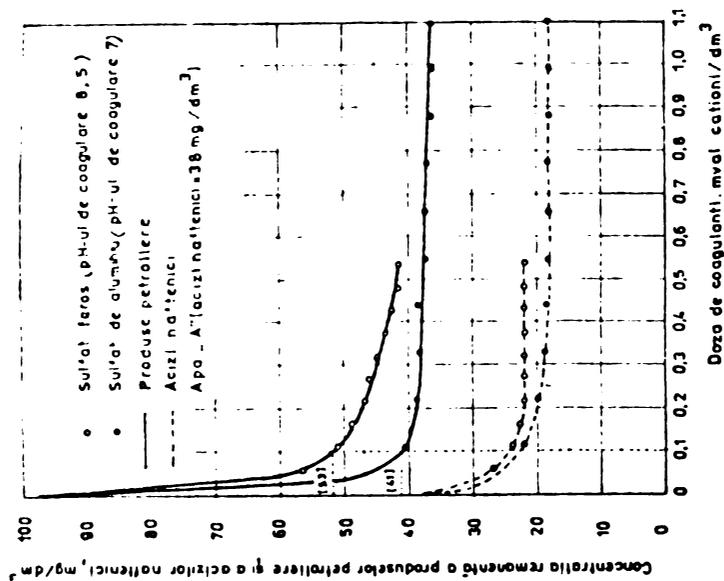


Fig. 62 Diagrama dozei optime de coagulanți.

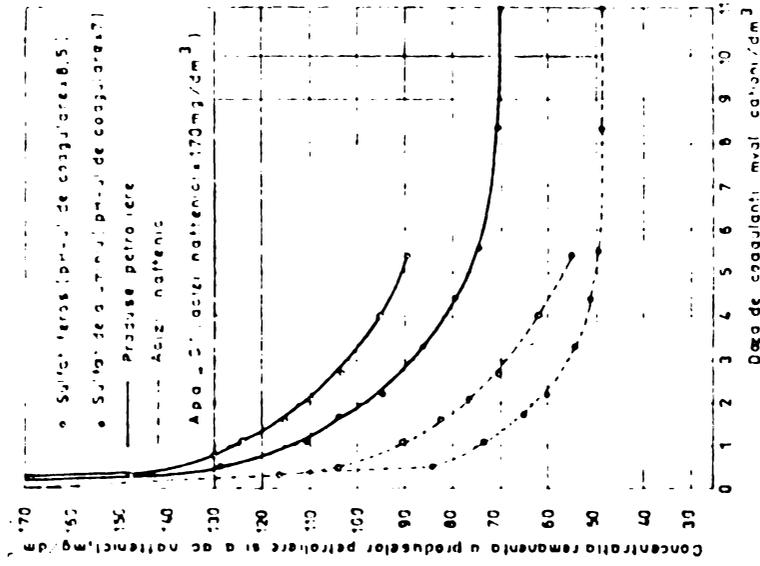
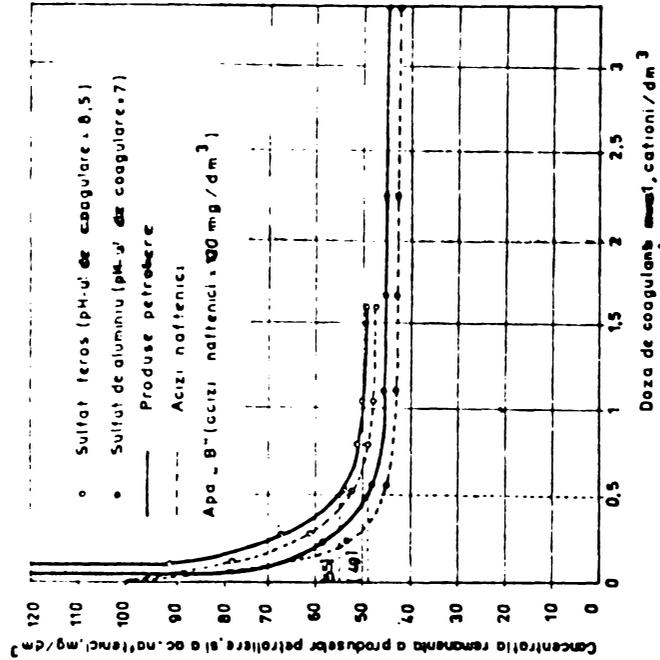


Fig. 63 Variația randamentului de epurare în funcție de doza de coagulanți.



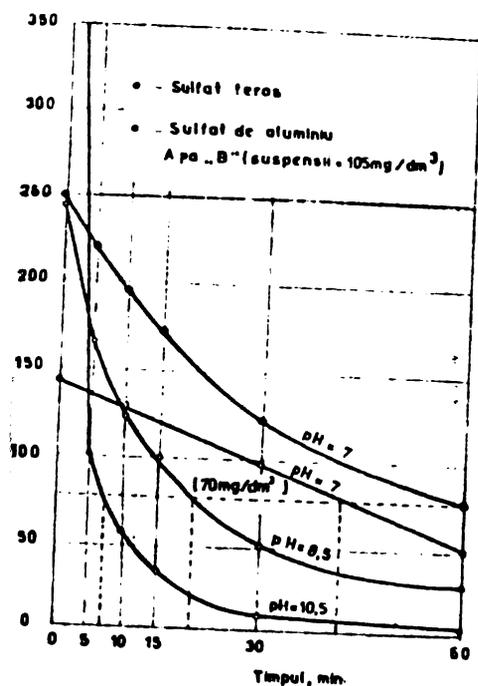
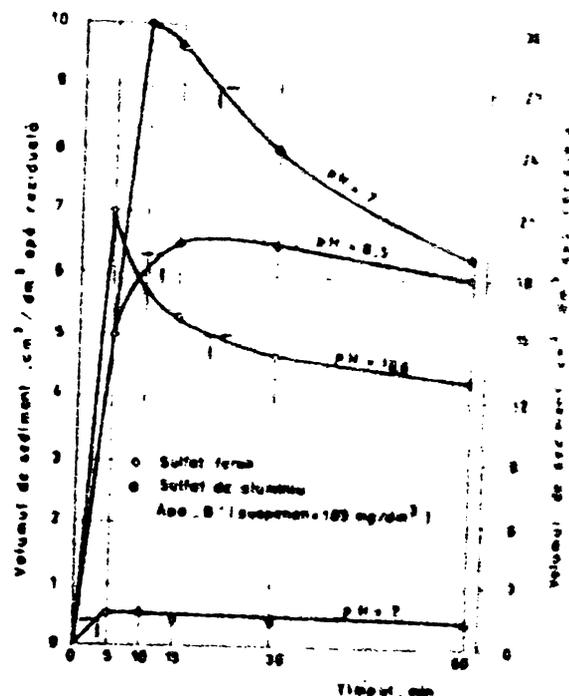


Fig. 64 Diagrama gravimetrică a sedimentării.

Fig. 65 Diagrama volumetrică a sedimentării.



maxim, obținut după 5 min. de sedimentare, indică $21 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Tăierea sedimentului este rapidă, fiind terminată după 30 min, ajungând la $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$.

Pentru stabilirea efectelor provocate de acizii sulfonici s-a lucrat cu probele de apă : D, E și F, al căror conținut în acizi sulfonici a fost cuprins între 20 și $60 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Conținutul de produse petroliere a fost cuprins între 150 și $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$. În ceea ce privește conținutul de acizi naftenici, acesta nu a depășit $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$, deci nu a fost luat în considerare la aprecierea eficienței procesului de coagulare.

În figura 66 este prezentată reducerea conținutului de produse petroliere la coagularea cu doze diferite de sulfat feros și de sulfat de aluminiu. Se constată că, utilizând sulfatul feros, calitatea apei coagulate nu este corespunzătoare pentru epurarea biologică. Inhibarea procesului de coagulare începe deja de la o concentrație de 20 mg acizi sulfonici/ dm^3 . Utilizând sulfatul de aluminiu, deteriorarea capacității de epurare nu apare decât la o concentrație de 60 mg acizi sulfonici/ dm^3 .

În figura 67 sînt redată rezultatele experimentale, privind îndepărtarea acizilor sulfonici prin coagulare. Se constată că sulfatul feros aplicat în doze de 2,1 mval Fe/dm^3 produce reducerea conținutului de acizi sulfonici de la 43 la 33 mg/dm^3 în cazul probei de apă B, respectiv de la 58 la 43 mg/dm^3 la coagularea probei de apă C, realizîndu-se eficiențe de 24, respectiv 26%. Sulfatul de aluminiu utilizat în doze echivalente, adică 2,1 mval Al/dm^3 , este mai eficient, permițînd reducerea conținutului de acizi sulfonici de la 43 la 29 mg/dm^3 , respectiv de la 58 la 37 mg/dm^3 , obținîndu-se eficiențe de 32,5, respectiv 36,2%.

Din investigațiile anterioare rezultă că îndepărtarea acizilor sulfonici se produce prin formare de complecși.

În cadrul cercetărilor privind efectul de coagulare a sulfatului feros și a sulfatului de aluminiu asupra unor ape reziduale evocate din rafinării, conținînd concentrații diferite de acizi naftenici și sulfonici, s-a stabilit

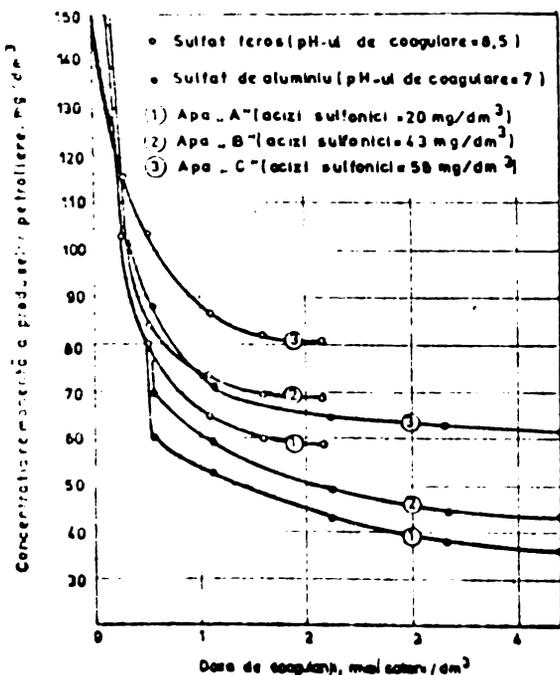
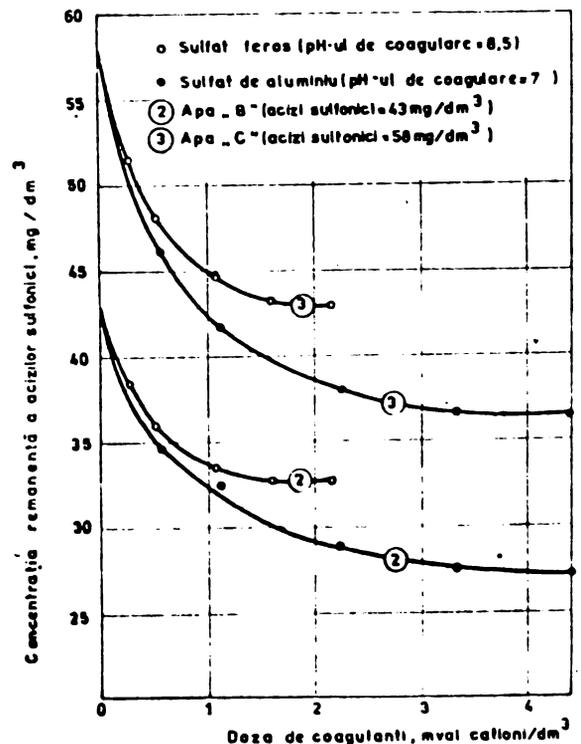


Fig. 66 Variatia randamentului de epurare față de produsele petroliere în funcție de doza de coagulanți.

Fig. 67 Variatia randamentului de epurare față de acizii sulfonici în funcție de doza de coagulanți.



domeniul optim de pH pentru coagularea apelor studiate, dozele necesare de coagulanți, eficiența coagulării și caracteristicile de sedimentare ale produselor de coagulare.

S-a constatat că la doze echivalente, exprimate în mval cationi/dm³, sulfatul de aluminiu prezintă un efect de epurare mai bun decât sulfatul feros.

Prezența scizilor naftenici și a scizilor sulfonici influențează negativ eficiența coagulării, putând duce în cazurile extreme la ineficacitatea procesului de coagulare. Pentru a se obține prin coagularea efluentului total al unei rafinării un conținut de produse petroliere corespunzător treptei de epurare biologică (50 mg/dm³), se impune preepurarea prin metode adecvate a fluxurilor de ape reziduale bogate în scizi naftenici și sulfonici.

IV.2.3. INFLUENȚA POLIELECTROLITILOR ASUPRA COAGULARII APTELOR REZIDUALE /122/

Polielectroliții sînt polimeri sintetici cu masă moleculară mare, solubili în apă. După caracterul ionic pe care îl prezintă în soluție, aceste substanțe se clasifică în polimeri neionici și polielectroliți anionici și cationici. Masa moleculară minimă a acestor polimeri este de cîteva sute de mii; în general ea este de mai multe milioane /53, 223-226/.

Cohen, Rourke și Woodward /224/ au fost primii care au studiat interacțiunea polimerilor cu apele naturale și sintetice conținînd concentrații scăzute de suspensii. Ei au stabilit că polimerii neionici și ionici pot fi utilizați în asociere cu coagulanți anorganici pentru îndepărtarea turbidității. Polimerii cationici pot fi utilizați la reducerea turbidității, fie singuri, fie cu coagulanți. Pentru toate cele trei tipuri de polimeri există un dozaj optim la care se obține o reducere maximă a turbidității, dozaje mai mari sau mai mici fiind mai puțin eficiente.

./.

Modul de acțiune a polimerilor poate fi explicat prin : (a) neutralizarea sarcinilor negative cu care sînt încărcate particulele aflate în suspensie ; (b) formarea punților de legături între particule. După cum avem de-a face cu un polimer cationic cu masă moleculară mai mică sau cu un polimer neionic sau anionic cu masă moleculară ridicată, va predomină primul sau al doilea mecanism /55, 48, 227-229/.

Poliectroliții acționează eficient în diversele operații de separare solid-lichid. Un număr mare de cercetări s-a efectuat în ultimul timp pentru eliminarea turbidității apelor de suprafață, a substanțelor în suspensie din apele reziduale /135-138, 230-238/ și pentru condiționarea nămeluților /52, 239-244/.

În cercetările efectuate s-a studiat influența unor polielectroliți asupra principalilor parametri ai procesului de coagulare, urmărindu-se ca indicator principal conținutul de produse petroliere al apelor reziduale.

Apele reziduale studiate s-au recoltat din efluentul total al unei rafinării cu profil mixt, la ieșirea din separatorul gravitațional. Aceste ape erau emulsionate, de culoare galben-opac, cu peliculă subțire de produse petroliere. Caracteristicile fizico-chimice ale probelor de apă luate în lucru sînt redată în tabelul 32.

Tabelul 32

Caracteristici fizico-chimice ale apelor reziduale

Indicatori	Proba de apă tip		
	"A"	"B"	"C"
pH	7,0	7,0	7,5
Produse petroliere, mg/dm ³	151	192	241
din care :			
Acizi naftenici, mg/dm ³	38	72	93
Suspensii, mg/dm ³	40	35	60
Acizi sulfonici, mg/dm ³	4,0	7,0	8

Încercările de coagulare s-au realizat după metoda Jar Test /129/ utilizându-se sulfat feros în asociere cu polielectroliți anionici (Nalcolyte 673, Purifloc A 23, Praestol 2900 și poliacrilamidă hidrolizată) și polimeri neionici (Purifloc N 11 și Praestol 2700). Temperatura de lucru a fost cuprinsă între 20 și 25°C.

Ca reactiv de corectare a pH-ului s-a utilizat lapte de var. Ajustarea pH-ului s-a făcut după adosul de coagulant.

Analiza concentrației produselor petroliere și a acizilor naftenici s-a efectuat prin metoda absorbției în ultraviolet /148/. Determinarea suspensiilor s-a executat prin metoda gravimetrică, STAS 6953-64. Determinarea pH-ului s-a făcut electrometric. Pentru dozarea acizilor sulfonici s-a aplicat metoda STAS 7576-55.

În primul rând s-a procedat la stabilirea dozelor optime de polielectroliți. Probele de coagulare s-au executat cu sulfat feros, în doze de 10 mg Fe/dm³ în asociere cu doze diferite de polielectroliți, lucrându-se cu probe de apă „B”. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 68. Se observă că eficiența polielectroliților Purifloc A 23 și Purifloc N 11 este maximă la doze de 0,5 mg/dm³, iar a poliacrilamidei la doza de 1,5 mg/dm³. Aceste cantități reprezintă 5%, respectiv 15% din ionul Fe²⁺. Se constată că o supradozare a polielectroliților are un efect nefavorabil asupra procesului de coagulare.

În continuare s-au întreprins încercări pentru stabilirea influenței polielectroliților asupra timpului de sedimentare. Rezultatele obținute sînt redată în figura 69. Se observă că prin coagularea probei de apă „A” cu sulfat feros în doza de 10 mg Fe/dm³, conținutul de produse petroliere al supernatantului obținut după o decantare de 60 min indică 19,4 mg/dm³, corespunzînd unei eficiențe de 87,1%.

Sub acțiunea conjugată a polielectroliților se obține o eficiență de epurare asemănătoare după un timp de sedimentare variind între 5 și 15 min. Rezultatele obținute duc la concluzia că, sub influența polielectroliților, timpul de sedimentare se micșorează cu patru pînă la douăsprezece ori față de proba martor, obținută prin tratare cu sulfat feros.

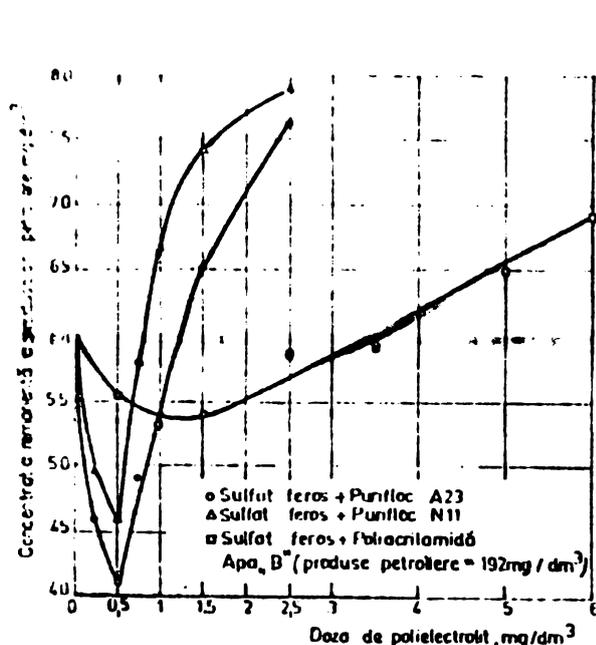


Fig. 68 Diagrama dozei optime de polielectroliți.

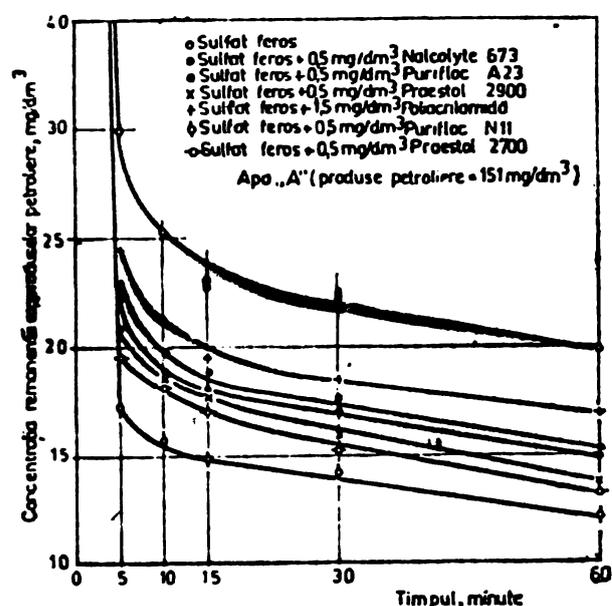


Fig. 69 Variația eficienței de epurare în funcție de timpul de sedimentare.

S-a executat o serie de încercări pentru stabilirea influenței polielectroliților asupra dozei de coagulant. Experimentările efectuate cu proba de apă „C” sînt sistematizate în figurile 70 și 71. Utilizînd sulfatul feros în doza de 10 mg/dm^3 , conținutul de produse petroliere și de acizi naftenici se reduce, după un timp de sedimentare de 60 min, la 38,8, respectiv 34,8 mg/dm^3 . Se observă că adosuri mici de Purifloc A 23 permit obținerea unor randamente similare, chiar cu doze de 2 mg Fe/dm^3 și un timp de sedimentare de 30 min. În cazul utilizării poliacrilemidei, dozele de sulfat feros se situează la 3, respectiv 2 mg Fe/dm^3 . Datele obținute duc la concluzia că, în cazul apelor reziduale avînd o încărcare în acizi naftenici de 100 mg/dm^3 , acțiunea conjugată a polielectroliților determină reducerea apreciabilă a dozei de coagulant (de aproximativ 3 pînă la 5 ori), concomitent cu reducerea timpului de sedimentare (de 2 ori).

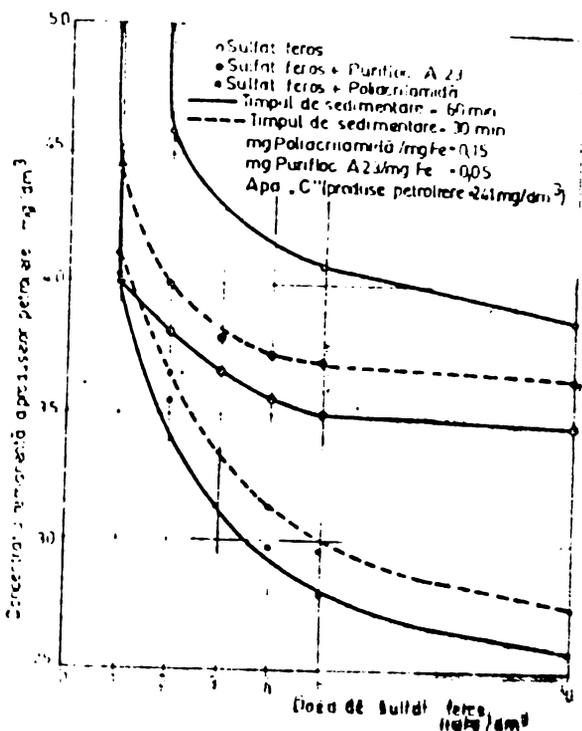
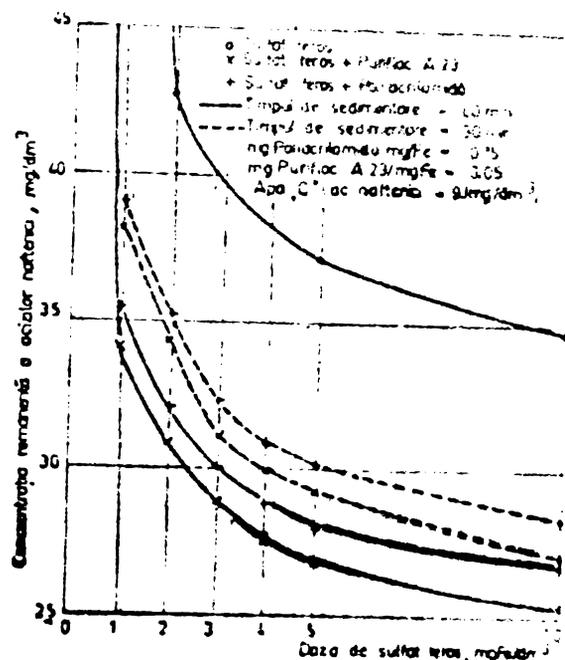


Fig. 70 Influența polielectroliților asupra reducerii dozei de coagulant și a timpului de sedimentare.

Fig. 71 Influența polielectroliților asupra reducerii dozei de coagulant și a timpului de sedimentare.



O altă serie de încercări a urmărit stabilirea influenței polielectroliților asupra caracteristicilor de sedimentare ale suspensiilor.

În figura 72 se indică acțiunea polielectroliților asupra cantității de suspensii din proba de apă „C”, după coagulare cu sulfat feros în doza de 10 mg Fe/dm^3 și în asociere cu polielectroliți. Se remarcă efectul de accelerare a sedimentării în intervalul primelor 30 min, sub acțiunea polielectroliților. Sedimentarea suspensiilor devine foarte lentă după acest interval de timp. Utilizând sulfat feros, conținutul remanent de suspensii după 60 min. de sedimentare indică 31 mg/dm^3 . În prezența polielectroliților sînt suficiente 12 pînă la 28 min, pentru a se obține același conținut remanent de suspensii. Rezultă că, sub influența polielectroliților, timpul de sedimentare se micșorează de aproximativ 2-5 ori.

În figura 73 se prezintă influența polielectroliților asupra volumului de sediment depus în proba de apă „C” după coagulare cu sulfat feros în doze de 10 mg/dm^3 , în asociere cu polielectroliți.

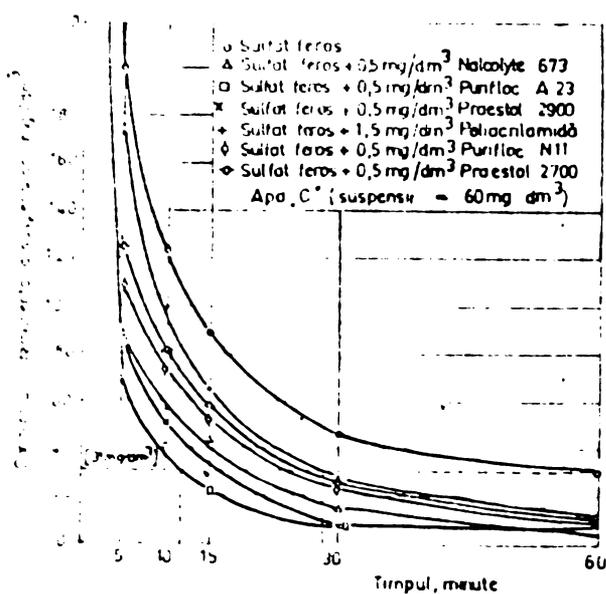


Fig. 72 Diagrama gravimetrică a sedimentării.

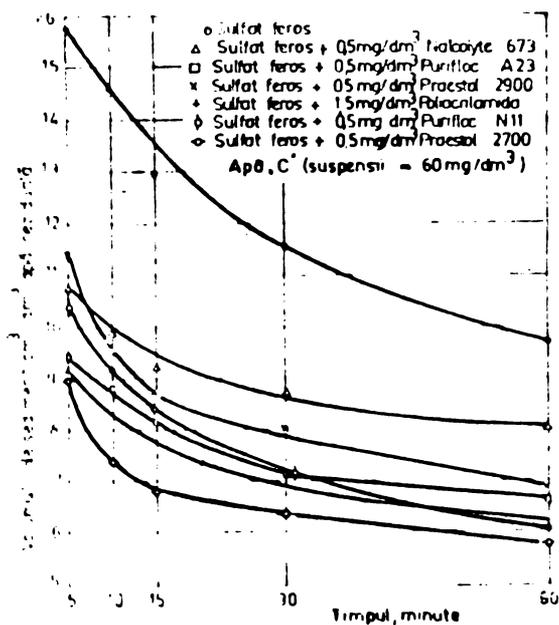


Fig. 73 Diagrama volumetrică a sedimentării.

Se observă că volumul de sediment format după 60 min. de sedimentare se situează la $9,8 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ în cazul utilizării sulfatului feros, respectiv a scăzut între $5,8$ și $8,1 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ sub acțiunea conjugată a polielectroliților. Tăsarea sedimentelor are loc paralel cu sedimentarea, fiind terminată după aproximativ 30 min. În prezența polielectroliților, tăsarea este mult mai pronunțată, rezultând sedimente mai grele, mai stabile.

Experimentările efectuate au condus la stabilirea dozelor optime de polielectroliți și a efectelor acestora asupra procesului de coagulare.

Polielectroliții nu acționează decât într-un domeniu îngust de dozaj. O doză excesivă stânjenește procesul de coagulare.

S-a demonstrat experimental eficacitatea utilizării polielectroliților în asociere cu sulfatul feros, pentru îndepărtarea produselor petroliere și a suspensiilor. Sedimentele formate au un volum mic, sînt stabile și compacte.

IV.3. CERCETARI PRIVIND EPURAREA SECUNDARA A APILOR REZIDUALE DIN RAFINARIILE DE PETROL

IV.3.1. INFLUENTA TIMPULUI DE AERARE ASUPRA EFICIENTEI DE EPURARE /123/

Sistemele de epurare cu nămol activat se supun principiilor biochimice generale, microorganismele folosind materia organică din apele reziduale pentru sinteza de protoplasmă nouă. Relațiile dintre microorganisme și substratul organic se desfășoară după o schemă generală (figura 74), care cuprinde faza de creștere logaritmică, faza de creștere încetinită și faza staționară /245/. Această succesiune de etape a făcut obiectul a numeroase studii pentru optimizarea proceselor de epurare pe scară industrială, deoarece punea logic ca sistemul să fie menținut în faza de creștere logaritmică, în care are loc stabilizarea substanțelor organice cu viteza maximă. Utilizarea acestei faze în epurarea apelor reziduale este limitată prin imposibilitatea obținerii unui efluent constant, deoarece nu se poate menține o concentrație de substrat, destul de ridicată în jurul microorganismelor și viteza

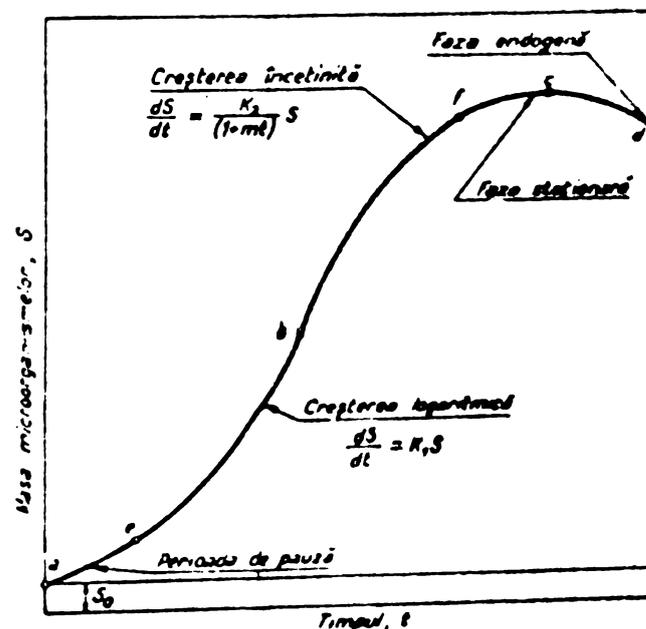


Fig. 74 Curba de creștere a microorganismelor în timp, în prezența unei cantități finite de substrat

de transfer de oxigen obținută cu ajutorul echipamentului actual este sub valoarea vitezei de consum. În mod obișnuit, se operează sistemul în faza de creștere încetinită, când necesarul de substrat organic și de oxigen este mai mic. Pentru stabilizarea completă a apelor reziduale, adesea se folosește faza staționară în care are loc o epuizare a substratului organic și stabilirea unui echilibru între concentrații mici ale acestuia și masa de microorganisme /246/.

În studiile efectuate de noi s-au întreprins cercotări privind influența timpului de aerare asupra eficienței unui sistem de epurare continuu de laborator, cu nămol activat, alimentat cu apă reziduală de rafinărie.

Instalația de laborator, construită din sticlă, se compune dintr-un vas de aerare de $1,5 \text{ dm}^3$ și un decantor de $0,5 \text{ dm}^3$. Aerarea se realizează prin introducerea de aer comprimat, printr-o placă poroasă, pe la baza vasului de aerare. Se asigură astfel și o bună amestecare. Nămolul activat se recirculă din decantor în aerator cu un sistem "air-lift". Alimentarea cu apă reziduală se face dintr-un vas de 10 dm^3 , prin cădere liberă (figura 75).

Variația timpilor de aerare se realizează prin modificarea debitului apei reziduale, astfel ca raportul dintre volumul aeratorului în dm^3 și debitul apei de alimentare în dm^3 pe oră să aibă valoarea 10,8,6 și 4.

Pentru experimentări, s-a utilizat apă reziduală de rafinărie, coagulată în prealabil cu sulfat feros, astfel încât conținutul de extractibile în eter de petrol să fie în jur de 50 mg/dm^3 . Înaintea introducerii în instalație, s-a corectat pH-ul apei la $7,2 \pm 0,3$ și s-au adăugat compuși ai azotului și ai fosforului, astfel ca în efluent să se mențină o concentrație de $0,5-1 \text{ mg/dm}^3$ N și P.

Nămolul activat a fost obținut prin aerarea apei din canalizarea orașenească, pînă la atingerea unei concentrații de aproximativ 400 mg/dm^3 suspensii solide în vasul

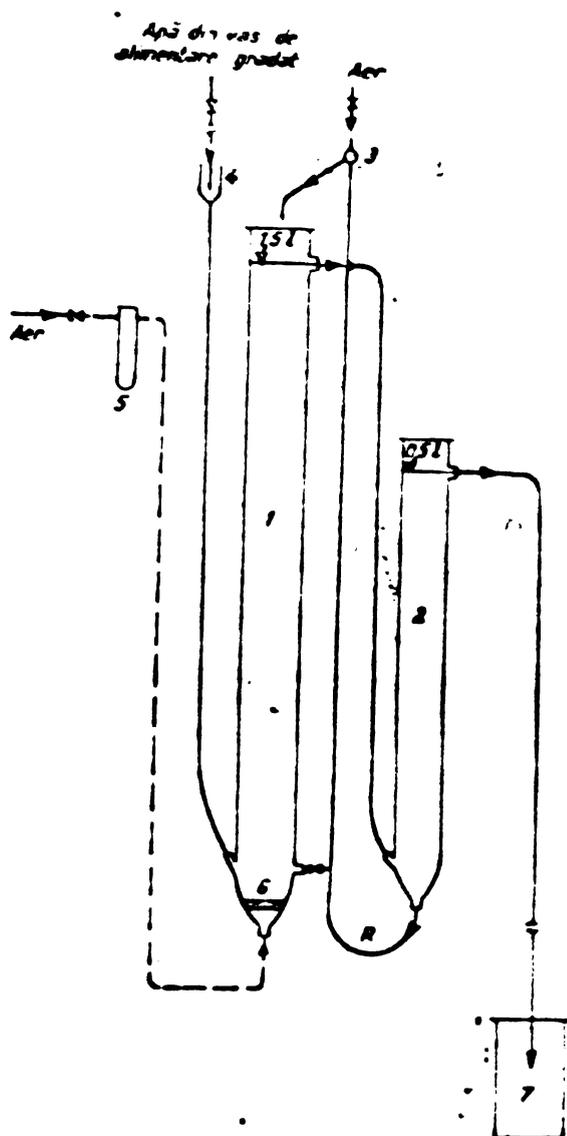


Fig. 75 Schema instalației de laborator de epurare cu mărmiel activat, cu funcționare continuă:

- 1 - aerator; 2 - distribuitor; 3 - panou „pH” pentru controlarea pH-ului;
- 4 - panou „ORP” pentru controlarea oxidantului; 5 - floteu pentru aer; 6 - distribuitor de aer; 7 - Vas colector.

de aerare, după care s-a trecut la acomodarea cu apă reziduală, diluată cu apă de canalizare în asemenea proporții, încât să se obțină o creștere progresivă a concentrației de extractibile totale în eter de petrol de la 10 la 50 mg/dm³.

Pentru fiecare timp de aerare au fost colectate date analitice zilnice, pe o perioadă de 15-20 de zile. Aerarea a rămas constantă (7 N dm³ aer/h) pentru toți timpii de aerare, dar, deoarece conținutul de oxigen dizolvat în aerator a fost mult mai mare decât concentrația critică dată în literatură (1,5-2,5 mg/dm³)/247/ se consideră că acest parametru nu a influențat rezultatele obținute.

Atât apa reziduală de alimentare, cât și efluentul biologic au fost analizate pentru conținutul de extrac-

tibile totale în eter de petrol, acizi naftenici, CCO, CBO și acizi sulfonici. Analizile au fost efectuate după metodologia prevăzută în colecția de standarde pentru protecția calității apelor /248/.

În tabelele 33 și 34 sînt sistematizate condițiile de lucru și rezultatele experimentale obținute, iar în figura 76 sînt reprezentate grafic eficiențele, funcție de timpul de aerare.

TABELUL 33

Condiții de experimentare

Temp de aerare, ore	10	8	6	4
Debit apă reziduală, l/h	0,15	0,10	0,25	0,38
Debit aer, N l/h	7	7	7	7
Temperatura ambiantă, °C	17-25	22-26	20-24	23-27
Concentrație naftol, mg/l	1100	1500	1570	1800
Oxigen dizolvat în aerator, mg O ₂ /l	7,6	6,0	5,5	3,8

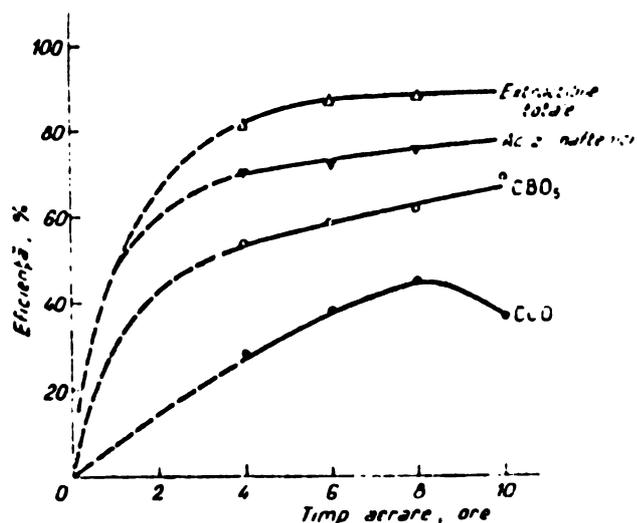


Fig.76 Eficiența de reducere a valorii diferiților indicatori de poluare funcție de timpul de aerare.

TABELUL 34

Caracteristicile apei de tratat și ale effluentului epurat la diferiți timpi de aerare și eficiențele de epurare în aceste condiții

Timp de aerare	Apă de tratat				Effluentul epurat				Eficiență, %			
	10	8	6	4	10	8	6	4	10	8	6	4
Extractibile totale, mg/l	52	51	53	55	5,3	6,6	6,7	10,0	89,8	87,8	87,1	81,8
Acizi naftenici, mg/l		11,7	15,7	21,7		3,6	4,1	6,1		75,7	72,0	70,6
Acizi sulfonici, mg/l	6	13,1	11,0	15,1	1,6	10,3	9	10	23	21,3	35,7	35,0
CCO, mg O ₂ /l	225	135	360	287	161	230	223	181	36,0	15,0	38,0	28,1
CBO ₅ , mg O ₂ /l	78	78	67	70	21	29,3	27,6	38	69,1	62,1	58,8	51,2

Se constată că timpii de aerare mai mari de 6 ore nu îmbunătățesc sensibil eficiența de îndepărtare a extractibilelor totale, deși eficiența de reducere a CBO are,

totuși, o ușoară creștere. Acest comportament se datorează scizilor naftenici a căror biodegradabilitate este mai mică, la timpuri scurte de aerare, decât a celorlalte produse petroliere înglobate în extractibilele în eter, dar crește la timpuri lungi de aerare. Paralelismul curbelor de CBO_5 și acizi naftenici este evident.

O situație deosebită se constată în privința eficienței de reducere globală a compușilor oxidabili, exprimați în consum chimic de oxigen. La timpuri lungi de aerare, oxidabilitatea efluentului crește datorită produselor finale de metabolizare și datorită produselor de liză celulară, deoarece în acest caz reacția **avansează** mult în regiunea endogenă a curbei de creștere bacteriană.

În privința eficienței de îndepărtare a scizilor sulfonici se constată o creștere sensibilă la timpuri scurte de aerare (tabelul 34). Acest fapt s-ar putea explica prin eliberarea în mediu a scizilor sulfonici, adsorbiți pe flocoanele de nămol activat /249/ și nemetabolizați, în cazul timpurilor de aerare prelungite, când are loc autooxidarea nămolului. Creșterea oxidabilității efluentului obținut la timpuri lungi de aerare (10 ore) se datorează, în parte, acestor compuși.

Se mai remarcă, din tabelul 33, că în aerator concentrația de oxigen dizolvat descrește cu micșorarea timpului de aerare, deci, cu deplasarea reacției în zona de creștere a microorganismelor. Această deplasare este confirmată și de concentrația de suspensii de nămol din vasul de aerare, care crește cu scăderea timpului de retenție.

Constatări de mai sus confirmă estimările teoretice /250 p.16/ și explică rezultatele paradoxale, obținute prin operarea cu timpuri foarte lungi de aerare a unor instalații de epurare a apelor reziduale cu nivel scăzut al concentrațiilor de substanțe organice biodegradabile.

Din cercetările efectuate rezultă că procesul de epurare biologică cu nămol activat trebuie condus la timpuri

de aerare relativ scurți (6-8 ore), în care caz efluentul are o concentrație remanentă de substanțe organice relativ scăzută (6-7 mg/dm³ extractibile totale) și un minimum de suspensii de nămol nesedimentabil în decantor.

Timpii de aerare prelungiți duc la creșterea oxidabilității efluentului prin produsele respirației endogene, iar timpii de aerare mai mici de 6 ore dau un efluent cu o impurificare remanentă mai ridicată.

Comportarea acizilor sulfonici funcție de timpul de aerare nu este bine precizată și sînt necesare experimentări speciale în acest sens.

Datele obținute în laborator privind eficiența de epurare funcție de timpii de aerare concordă cu datele generale din literatură.

IV.3.2. DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE EPURARE A UNUI SISTEM CU NĂMOL ACTIVAT /124/

Prin separarea gravitațională și coagulare, concentrația poluanților petrolieri (hidrocarburi și acizi naftenici) în efluenții rafinăriilor este coborîtă la 50-100 mg/dm³ /251 p.357/ sau chiar mai jos. La această concentrație, produsele petroliere se află sub formă dizolvată și de emulsii stabile.

Se pune problema concentrației maxime de produse petroliere care poate fi admisă la tratarea într-un sistem de oxidare biologică.

În această privință, nu toate cifrele din literatură de specialitate concordă. În general, se admite că sistemele cu nămol activat sînt mai sensibile, decît filtrele biologice și majoritatea cercetătorilor și proiectanților au ales ca limite de concentrație a produselor petroliere în spa de alimentare valori de 50 mg/dm³ pentru nămolul activat și 100 mg/dm³ pentru filtre biologice /138 p.215/.

ediția din 1969 a Manualului de tratare a apelor reziduale din rafinării, publicat de A.P.I. /32/, după o serie de considerații teoretice asupra efectului concentrației produselor petroliere, stabilește ca limite admisibile 100 mg/dm^3 pentru filtre biologice și 25 mg/dm^3 pentru nămol activat.

În mod similar, Huber /252/ și Hoinicko /217/ indică pentru funcționarea sistemelor cu nămol activat concentrații de $10-50 \text{ mg/dm}^3$ produse petroliere.

Totuși, J.E. Davis /251 p.355/ citind lucrările de laborator făcute la Field Research Laboratory al companiei Mobil Oil din Soccony și studiile de epurare a apelor reziduale efectuate de Karelin și colab. /253/ pe o instalație pilot conchide că în sisteme bine agitate, chiar concentrații de 10.000 mg/dm^3 ulei sînt degradate în proporție de 57%.

În scopul stabilirii unor limite de concentrații de produse petroliere în apa de alimentare a unui sistem de nămol activat, precum și pentru a evidenția efectele operării cu încărcări mari de produse petroliere, s-a experimentat la scară de laborator, pe instalații cu amestecare totală, capacitatea de epurare, în cazul alimentării cu concentrații mari de produse petroliere.

Instalația pentru experimentări de epurare a apelor reziduale în sistem biologic cu nămol activat și amestecare totală a fost descrisă la pagina 138.

Alimentarea cu apă reziduală s-a făcut dintr-un vas calibrat de 10 dm^3 , cu debit constant de $0,5 \text{ dm}^3/\text{oră}$, astfel încît timpul mediu de aerare a fost menținut la 10 ore. S-a ales acest timp mediu de tratare, deoarece o proporție mare din extractibilele totale cu care s-a alimentat instalația este reprezentată de acizi naftenici, care au o biodegradare mai lentă. Pentru alimentare, s-a folosit apă reziduală din rafinării, la care s-a corectat concentrația de extractibile în etor de petrol din 5 în 5 mg/dm^3 , de la 50 la 135 mg/dm^3 . Pentru fiecare treaptă de concentrație, timpul de

experimentare a fost de 5 zile, neluându-se în considerație zilele de restabilire după modificarea concentrației de alimentare. Apa de alimentare a fost menținută la $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$, iar adenosul de săruri nutritive s-a făcut în proporție de 18 mg N/dm^3 și 4 mg P/dm^3 .

Nămolul activat folosit în experimentări a fost un nămol acomodat anterior la epurarea apelor petroliere.

Atât apa de alimentare, cât și efluentul colectat au fost analizate pentru conținut de extractibile totale în eter de petrol, acizi naftenici, CCO și CBO_5 , conform metodelor standardizate /248/.

În tabelul 35 sînt înregistrate valorile medii ale indicilor de calitate ai apei de alimentare și ai efluentului epurat; în tabelul 36 sînt calculate eficiențele medii de epurare pentru fiecare treaptă de încărcare, valorile fiind reprezentate grafic în figura 77.

Se constată că în condițiile de lucru folosite în domeniul de concentrații $60\text{--}120 \text{ mg/dm}^3$ extractibile totale în alimentare, eficiențele se păstrează ridicate, chiar ceva mai bune la concentrații mai mari; în cazul CCO , există o creștere sensibilă a eficienței de reducere, proporțional cu creșterea încărcării organice în alimentare, iar eficiența de reducere a CBO_5 are o creștere pronunțată în domeniul încărcărilor volumare mici.

La concentrații mai mari de 120 mg/dm^3 extractibile totale în apa de alimentare, eficiența de reducere a tuturor indicatorilor scade brusc.

Comportamentul descris de poate explica prin mărirea activității nămolului, a cărei creștere era limitată de concentrația substanțelor organice metabolizabile din medi. Dacă în cazul altor lucrări de epurare concentrația de echilibru a nămolului alimentat cu 50 mg/dm^3 extractibile totale și aerat 10 ore se stabilizează la aproximativ 1400 mg/dm^3

TABELUL 35

Conținutul apelor de alimentare și a efluentului la timp de aerare de 10 ore

Apa de alimentare				Efluent epurat 10 ore			
ET	AN	CCO	CBO ₅	ET	AN	CCO	CBO ₅
49,3	33,3	218	77	3,5	2,0	139	38
50,0	37,1	310	89	1,0	2,5	162	36
50,7	36,3	362	116	5,7	3,7	178	-
51,7	37,6	105	116	5,8	3,1	275	35
50,9	11,0	182	122	1,8	2,1	230	38
55,1	17,0	336	135	6,1	2,9	195	10
50,3	13,1	121	152	7,1	1,6	188	51
55,3	19,2	118	158	6,6	3,9	133	55
50,5	58,3	315	170	6,9	3,9	175	61
55,1	56,2	179	149	6,6	3,7	172	28
52	-	530	149	6,3	2,7	177	-
57	70,7	651	-	5,2	3,3	-	-
53	73,5	625	151	1,0	1,7	-	-
49	70,0	-	151	1,3	2,5	166	35
50,1	63,5	583	155	5,6	3,0	183	10
53,1	78,3	516	160	7,7	5,0	191	39
50,5	71,7	520	117	10,1	11,3	178	60
50,6	90,8	501	170,5	31,7	25,7	237	78,0

ET - extractibile totale în eter de petrol, mg/l
AN - acizi nafteniți din extractibile totale, mg/l
CCO, CBO₅ - mg O₂/l

TABELUL 36

Eficiențele de epurare la diferite încărcări volumare cu produse petroliere

ET în alimentare	Încărcare volumară gE/dm ³ aer/oră	Eficiența de epurare, %			
		ET	AN	CCO	CBO ₅
50	0,12	91,1	91,0	13,9	29,0
55	0,13	92,7	89,2	32,1	50,0
60	0,11	90,5	89,9	30,9	-
65	0,16	90,5	91,7	32,0	63,0
70	0,17	91,6	91,9	32,3	68,0
75	0,18	92,0	93,2	32,0	70,1
80	0,19	91,2	87,8	35,7	66,1
85	0,20	91,2	92,0	38,1	65,1
90	0,22	92,3	93,1	33,1	68,0
95	0,21	93,3	93,1	33,1	-
100	0,21	91,0	93,1	38,0	-
105	0,25	95,0	95,2	-	-
110	0,26	96,1	97,7	-	-
115	0,28	96,3	96,5	-	-
120	0,29	95,2	97,5	38,0	73,2
125	0,30	91,8	91,5	31,0	71,1
130	0,31	87,1	81,0	35,8	75,0
135	0,32	89,5	71,0	31,0	63,8

ET - extractibile totale în eter de petrol
AN - acizi nafteniți din extractibile totale

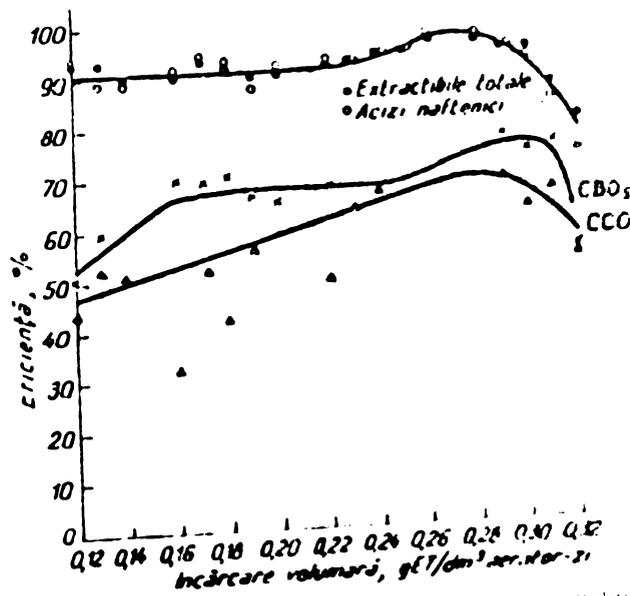


Fig. 77 Eficiența de epurare (%) de încărcarea volumară cu produse petroliere a unui sistem cu nămol activat cu timp de aerare de 10 ore

/123/, în cazul de față creșterea microorganismelor nemai fiind limitată de cantitatea de substrat, concentrația de nămol atinge valori de 3000 mg/dm^3 (la alimentarea cu 120 mg/dm^3 extractibile totale), iar proporția de suspensii volatile din totalul de suspensii crește de la 50-60% la peste 80%.

De asemenea, o explicație posibilă a descreșterii eficienței de reducere a poluării la încărcări mai mari de 120 mg/dm^3 extractibile totale ar fi insuficiența oxigenării și, eventual, micșorarea transferului de substrat între mediu și microorganisme, prin acumularea pe flocoanele de nămol a unor produse mai greu oxidabile.

În ceea ce privește caracteristicile nămolului, acestea nu s-au deosebit aparent prin nimic de cele corespunzătoare nămolului activat, alimentat cu maximum 50 mg/dm^3 extractibile totale.

Pentru sedimentare în decantor s-a utilizat un timp de ședere de 3 ore, efluentul evacuat fiind limpede, slab gălbui, fără suspensii vizibile de nămol.

Din experimentările efectuate reiese că sistemele de epurare cu nămol activat a apelor reziduale de rafinare folosite pot fi operate cu încărcări mai mari decât cele atestate în mod obișnuit, dacă produsele petroliere se găsesc sub formă dizolvată sau ca emulsii stabile.

Eficiențele de îndepărtare a produselor petroliere și a acizilor naftenici se mențin la valori ridicate - peste 90% - chiar la concentrații de $60-120 \text{ mg/dm}^3$ extractibile totale în apa de alimentare, fără a se aduce vreo modificare procedurii clasice de epurare.

Concentrații de produse petroliere mai mari de 50 mg/dm^3 dau posibilitatea operării sistemului cu concentrații mai mari de nămol, ceea ce duce la o stabilitate mai mare a sistemului față de șocuri.

Efluentul epurat rămâne limpede, fără a antrenă suspensii de nămol.

IV.3.3. COMPARATILE INTRE SISTEME DE EPURARE CU NAMOL ACTIVAT INTR-O TREAPTA SI IN DOUA TREPTE DE ABRARE /125/

Deoarece condițiile de calitate pentru deversarea apelor reziduale epurate devin tot mai stricte, ca urmare a impurificării crescînde a apelor receptoare, este necesară o tehnologie de epurare a apelor reziduale din ce în ce mai complicată și mai costisitoare. Metodele biologice rămîn, în general, metodele cele mai avantajoase, atunci cînd impurificarea este de natură biodegradabilă.

Numerose tehnologii de fabricare dau la evacuarea unor ape reziduale impurificate cu compuși organici foarte diferiți din punctul de vedere al comportării biologice, a căror epurare în amestecuri eterogene devine dificilă, datorită biodegradabilității diferite /101,254/.

Pentru rezolvarea acestei probleme, multe întreprinderi au adoptat procedee de epurare biologică în două trepte. În acest procedeu, prima treaptă se dimensionează cu sarcină mare, iar treapta a doua cu sarcină mică. Treapta a doua are, dacă este bine proiectată, o capacitate de tamponare atît de mare, încît variațiile primei trepte pot fi în mare parte atenuate și se poate asigura o evacuare foarte uniformă. Dacă rezultatele operării unei instalații în două trepte se recalculează la spațiul mediu de aerare, sau la sarcina nămolului activat a ambelor trepte, atunci capacitatea de epurare este, în general, sensibil mai mare decît în instalații cu o singură treaptă, la aceeași sarcină /255/.

Procedeele de epurare biologică în două trepte sînt importante, în special în cazurile în care sînt disponibile substanțe diferite, cu concentrații distincte; în prima treaptă se vor reduce substanțele care se descompun relativ ușor și se produce o cantitate de nămol în exces, proporțională cu cantitatea de substanță consumată. În treapta a doua,

cantitatea de nămol în exces este determinată de diminuarea restului de impurități și este sensibil mai mică. Aceste caracteristici sînt descrise de diferite modele matematice /102, 250 p.29, 255/ utilizate în calculul de proiectare a instalațiilor.

Procedeeul de epurare biologică în două trepte se aplică tot mai frecvent pentru tratarea apelor reziduale din rafinării, deoarece aceste ape conțin două categorii principale de impurificatori: compuși ușor biodegradabili, cum sînt hidrocarburile și acizii grași și compuși mai greu biodegradabili, cu acizii naftenici, acizii sulfonici, compuși chimici diferiți. Deși procedeele nu sînt prea noi și există multe instalații pe acest principiu în funcțiune, literatura este foarte săracă în date experimentale de laborator sau industriale asupra operării unui sistem de epurare în două trepte, pentru epurarea biologică a apelor reziduale din rafinăriile de petrol.

Instalația de laborator utilizată în experimentări a fost construită din sticlă, conform schiței din figura 78. Dozarea apei de alimentare și recircularea nămolului s-a realizat cu pompe peristaltice. Volumul vaselor de aerare a fost astfel ales, încît să se obțină un timp de staționare de 2 ore în treapta I și de 6 ore în treapta II-a. Timpul de staționare în decantoare a fost de o oră după treapta I și 1/2 ore după treapta a II-a. Apa de alimentare a fost apă reziduală din rafinărie, coagulată în laborator cu sulf feros în asociere cu poliacrilamidă; pH-ul a fost menținut la valoarea $8 \pm 0,5$. A fost analizat conținutul de extractibile totale în eter de petrol, conținutul de acizi naftenici și de acizi sulfonici, CCO și CBO_5 la apa de alimentare și la efluentul primei și celei de a doua trepte, utilizînd metodele din standardele respective /248/. Pentru extractibilele totale și acizii naftenici s-a utilizat și o metodă originală de dozare prin absorbția în U.V. /129/.

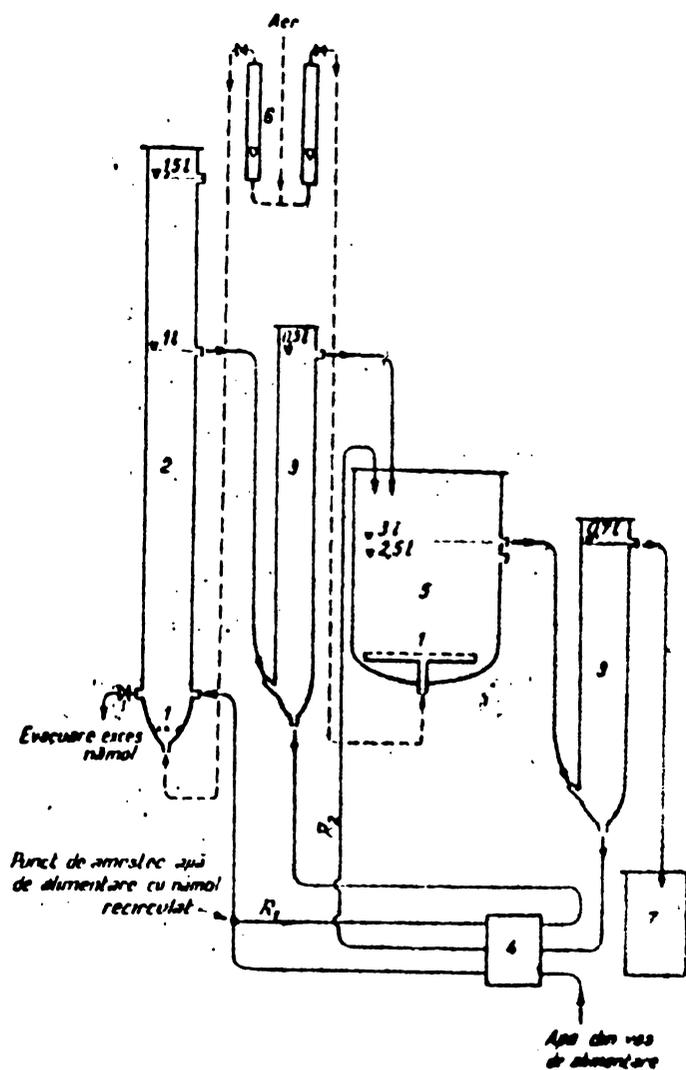


Fig. 78. Schema instalației de laborator pentru epurare biologică în două trepte :

1 - scara I; 2 - aerator treapta I-a; 3 - aerator, 4 - pompă peristaltică multiplă; 5 - aerator treapta a II-a; 6 - ramificație pentru aer; 7 - van cilindric.

Pentru obținerea în laborator a nămolului activ, s-a utilizat tehnica descrisă de Lamb și alții /256/, folosind apă reziduală din canalizarea orașului. Evoluția formării nămolului (figura 79) a fost urmărită pe preparate microscopice proaspete ce și pe frotiuri fixate și colorate. În momentul obținerii unei concentrații de suspensii de aproximativ 500 mg/dm^3 , lichidul de cultură a fost transvazat în aeratorul primei trepte continue, unde s-a fost realizată creșterea nămolului și acomodarea lui la ape reziduale cu produse petroliere. Pentru aceasta, s-a pornit de la o concentrație de 10 mg/dm^3 extractibile totale și concentrația s-a mărit treptat la 20, 35 și în final la 50 mg/dm^3 pentru o variantă și 100 mg/dm^3 pentru o a doua. În timpul acomodării, s-a făcut controlul evoluției nămolului prin observații

microscopice și determinarea concentrației de suspensii de nămol. Controlul acomodării s-a făcut prin determinarea concentrației remanente de produse petroliere și a CCO al apei trecute prin instalație. Acomodarea a durat 40 zile, considerându-se încheiată în momentul aplatizării curbei de reducere a CCO (figure 80). Este de remarcă că acomodarea nămolului față de produsele petroliere s-a realizat de 2 ori mai repede.

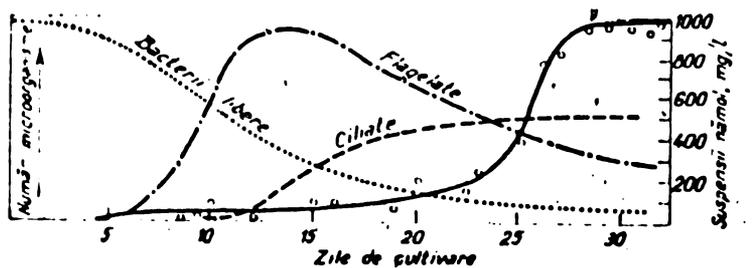


Fig. 79 Evoluția formării nămolului activat din apă reziduală menajeră și dinmolea unor populații de microorganisme.

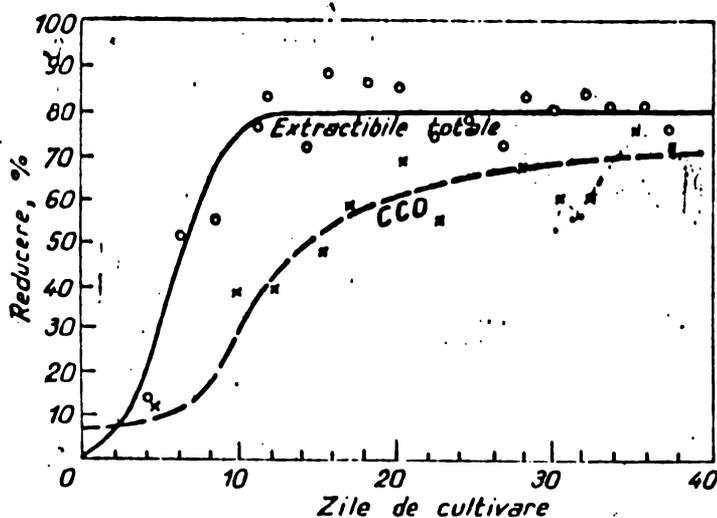


Fig. 80 Reducerea conținutului de extractibile totale în eter de petrol și a oxidabilității apelor reziduale de rafinare în perioada de acomodare a nămolului.

După acomodarea nămolului, în aeratoarele treptei a II-a, s-a introdus nămol menajer nespecific, în concentrație de aproximativ 2000 mg/dm^3 , nămolul acomodat păstrându-se pentru treapta I. Operarea instalațiilor în aceste condiții a arătat, însă, o slabă acomodare a nămolului menajer din treapta a II-e, care a avut o eficiență de reducere a extractibilelor totale de numai 10%. S-au constatat pierderi de nămol de 25% după o săptămână, iar nămolul existent prezintă o mineralizare pronunțată (50% din totalul suspensiilor reprezentat de cenușă). Pe aceste considerente, treapta a II-a s-a refăcut cu nămol acomodat în treapta I.

Pentru a determina capacitatea de epurare a instalației în 2 trepte, s-au operat, în paralel, două instalații identice, în aceleași condiții de lucru, din care una alimentată cu apă cu 50 mg/dm^3 extractibile totale, iar cealaltă, cu apă cu 100 mg/dm^3 . Cele 2 variante vor fi denumite : cu încărcare obișnuită și respectiv, cu încărcare mare.

Instalațiile cu nămol activat cu funcționare continuă în două trepte au fost operate în condiții stabile pe o perioadă mare de timp, controlându-se periodic caracteristicile efluentului epurat și ale sistemului biologic.

Adaosul de săruri nutritive s-a făcut în ambele trepte, conform raportului CCO:N:P de 100:5:1 indicat de Voicun /257/. Pentru aceasta, s-au utilizat soluții de sulfat de amoniu și de fosfat de amoniu cu titrul de 10 mg/cm^3 .

Debitul de apă de alimentare a fost de $0,5 \text{ dm}^3/\text{oră}$, astfel încât să se realizeze timpul mediu de staționare dorit.

Debitul de aer pentru aerare și aerenare a variat cu consumul de oxigen și cu caracteristicile de transfer ale fiecărui sistem. Deoarece nu s-au executat testări preliminare ale capacității de aerare a sistemelor experimentale, nu se poate preciza consumul real de aer necesar oxigenării, dar concentrația de oxigen dizolvat a fost menținută peste 1 mg/dm^3 .

Recircularea nămolului din decantare a variat între $1/2$ și $1/4$, față de debitul de alimentare și a fost în funcție de cantitatea de nămol din sistem.

Concentrația nămolului a fost menținută la aproximativ 2000 mg/dm^3 în treapta I, prin evacuări periodice ale excesului de nămol; în treapta II-a creșterea de nămol a fost limitată de concentrația substratului și s-a situat în jur de 1500 mg/dm^3 .

Încărcarea volumară și sarcina nămolului în aceste condiții de operare sînt redată în tabelul 37.

La varianta cu încărcare mare, deoarece concentrația nămolului a fost menținută la aceleași valori ca la varianta cu încărcare obișnuită, iar încărcarea organică a fost dublă, și încărcarea volumară și sarcina nămolului au fost duble.

TABELUL 37

Încărcarea volumară și sarcina nămolului pentru întreaga instalație considerată ca o treaptă unită și pentru fiecare treaptă în parte - varianta obișnuită.

	Instalația întreagă	Treapta I	Treapta a II-a
Încărcare volumară, kg CBO_5/m^3 aerator zi	0,141	0,564	0,076
Sarcina nămolului, kg CO_2/kg nămol zi	0,161	0,282	0,152

Datele analitice asupra operării instalațiilor de epurare în două trepte, colectate pe o lungă perioadă, au fost calculate ca medii și sistematizate în tabelul 38.

Pentru varianta cu încărcare dublă, rezultatele sînt sistematizate în tabelul 39.

TABELUL 38

Compoziția medie a apelor supuse epurării și a efluentului epurat - varianta obișnuită.

	apa de alimentare	efluent treapta I	efluent treapta a II-a
produse petrolere, mg/l*	50 ± 3	0,5 ± 2,5	4,0 ± 0,0
acizi naftenici, mg/l*	20 ± 2	6,3 ± 3	2,0 ± 1,7
acizi sulfonici, mg/l	8 ± 4	5,7 ± 4	5,4 ± 3,7
CCO, mg O_2/l	274 ± 30	143 ± 23	103 ± 10
CBO_5 , mg O_2/l	47 ± 5	10 ± 22	10,2 ± 0,7

* analiză prin absorbție în U.V.

TABELUL 39

Compoziția medie a apelor supuse epurării și a efluentului epurat - varianta cu încărcare mare.

	apa de alimentare	efluentul treptei I	efluentul treptei a II-a
produse petrolere, mg/l*	102 ± 2,3	6,9 ± 2,3	3,6 ± 0,98
acizi naftenici, mg/l*	57 ± 1,1	4,1 ± 2,5	1,4 ± 0,6
acizi sulfonici, mg/l**	6,5 - 20,8	5 - 16	3,8 - 12
CCO, mg O_2/l	459,2 ± 13,4	156 ± 20	121 ± 12
CBO_5 , mg O_2/l	90,4 ± 9,7	14,3 ± 3,3	10,5 ± 3,2

* analiză prin absorbție în U.V.
** valori minime și maxime

Eficiențele de epurare obținute prin tratarea în două trepte au fost comparate cu eficiențele obținute pe același tip de ape, în instalații cu o singură treaptă și cu timp de aerare, de 8 ore (tabelul 40).

Se poate observa ușor că, față de instalația clasică cu o singură treaptă, la același timp total de tratare (8 ore) eficiențele de epurare prin tratare în două trepte

sînt mult mai mari, în special la compușii greu biodegradabili ca acizii naftenici și acizii sulfonici. Rezultatele obținute în instalația clasică sînt comparabile ca valori cu cele obținute în prima treaptă a instalației cu două trepte.

TABELUL 40

Comparările între condițiile de operare și eficiențele instalațiilor de epurare cu o treaptă și cu două trepte.

		treapta I	instalație cu două trepte	instalație cu o treaptă (10)
Încărcare volumară, kg CBO ₅ /m ³ aerator · zi		0,561 1,124	0,111 0,222	0,21
arecina nămolului, kg CBO ₅ /kg nămol · zi		0,282 0,564	0,101 0,222	0,21
Eficiența, %	produse petroliere	82,7 93,2	82,7 90,5	87,8
	acizi naftenici	70,0 70,0	86,8 87,8	90,7
	acizi sulfonici	30,9 24,0	31,6 41,5	21,3
	CCO	46,1 66,0	60,6 73,0	45,0
	CBO ₅	59,3 84,1	65,3 79,0	62,1

În cazul încărcărilor mari, randamentul instalației cu două trepte crește, datorită, probabil, disponibilului mare de substrat, a cărui concentrație nu mai este factor limitativ. Funcționarea pe timp îndelungat a instalațiilor a fost supusă variațiilor inevitabile în compoziția apelor de alimentare, adesea cu șocuri importante de concentrație a unor componente. Din acest punct de vedere, se remarcă acțiunea de tamponare a treptei a doua, așa cum se reflectă în abaterile standard a mediei concentrației impurificatorilor rezanenți (tabelele 38 și 39). Acțiunea de tamponare a fost mai pronunțată în cazul produselor petroliere și a CBO₅, ceea ce confirmă ipotezele comportării unui sistem biologic eterogen față de substrata speciale, cum sînt acizii naftenici și sulfonici. În momentul creșterii concentrației acestor compuși, sistemul răspunde prin creșterea populațiilor de microorganisme capabile să-i degradeze; în cazul substratelor comune, biodegradabile ușor, răspunsul se manifestă prin creșterea vitezei de consum. Sute

evident deci, că în primul caz este nevoie de o perioadă de timp, pentru ca șocul să fie anihilat, pe cînd în cel de al doilea caz, răspunsul este imediat.

Experimentările de laborator au demonstrat avantajele utilizării unui sistem de epurare în două trepte pentru epurarea apelor reziduale din rafinării. În acest sistem, în prima treaptă are loc biosorbția și metabolizarea rapidă a compușilor ușor biodegradabili cu formare de nămol în exces; în treapta a doua, are loc degradarea compușilor mai puțin biodegradabili, cum sînt anumite fracțiuni de acizi naftenici și acizi sulfonici. În acest fel, pentru același timp de tratare, în sistemul cu două trepte gradul de epurare este mult mai mare decît într-o singură treaptă sau pentru un anumit grad de epurare dorit, timpul de tratare se micșorează, ducînd la economii de spațiu pentru instalație și cheltuieli de întreținere mai mici.

IV.3.4. EPURAREA BIOLOGICA A APELOR REZIDUALE CU COMPUȘI FENOLICI SI MERCAPTANICI /126/

Principalii impurificatori ai apelor reziduale din rafinării sînt hidrocarburile, compușii fenolici și compușii cu sulf. În timp ce, cea mai mare parte din hidrocarburi este îndepărtată prin separare gravitațională și coagulare, compușii fenolici și compușii cu sulf (sulfuri, mercaptani) pun probleme dificile în tehnologia epurării apelor reziduale. Fenolii sînt oxidați biologic. Ei conferă apelor un miros și un gust neplăcut, chiar în concentrații foarte scăzute (p.p.b.) după clorinarea apelor, în vederea potabilizării.

Principalele surse de ape cu fenoli și compuși cu sulf sînt leștile uzate, apele de spălare, condensatele tehnologice, scurgerile de la rezervoarele de țiței.

Reducerea gradului de impurificare a efluentului total al unei rafinării se poate realiza prin separarea surselor foarte poluate și tratarea lor individuală.

Chiar după o tratare preliminară a surselor individuale, efluentul total al unei rafinării conține încă cantități apreciabile de compuși fenolici și compuși sulfurici. McKinney /251 p.371/, sistematizând datele de operare a trei instalații de epurare biologică, a găsit concentrația fenolilor de 11-85 mg/dm³; Borraugh /251 p.365/ dă pentru 16 rafinării din S.U.A. și Canada ca valoare medie 135 mg/dm³ pentru fenoli și 42 mg/dm³ pentru sulfuri; pentru o rafinărie din R.F.G. s-a găsit valoarea 50-150 mg/dm³ fenoli /252/, iar pentru rafinările din România o valoare medie de 1-5 mg/dm³ fenoli și 20-60 mg/dm³ compuși cu sulf /138/.

În cadrul cercetărilor efectuate de noi, pentru stabilirea unui procedeu de tratare preliminară a leziilor crezilice și sulfhidrice, s-a găsit în efluentul total al unei rafinării o concentrație de 130-270 mg/dm³ fenoli, 25-30 mg/dm³ H₂S și 10-35 mg/dm³ mercaptani. Prin coagulare, concentrațiile acestor impurificatori s-au scăzut pînă la 50-50 mg/dm³ fenoli, 1,2-5 mg/dm³ H₂S și 5-25 mg/dm³ mercaptani.

Datorită concentrației ridicate a acestor compuși în apa de tratat cu nămol activat, s-a apărut problema influenței lor asupra epurării biologice.

Experimentările de epurare biologică s-au efectuat într-o instalație de laborator cu o singură treaptă, cu funcționare continuă /123/. Timpul de reținere în aerator a fost de 10,8,6 și 4 ore.

Pentru a verifica eficiența unui sistem cu două trepte, apa colectată după o aerare de 8 ore a fost tratată într-o a doua etapă, cu timp de aerare tot de 8 ore.

Nămolul activat utilizat, provenit dintr-un nămol menajer, a fost acomodat progresiv la epale de testat.

Apa de alimentare a fost obținută prin coagularea apelor reziduale epurate mecanic în separatoarele gravitaționale, corectîndu-se apoi pH-ul la 8±0,5 și adăugînd săruri de azot și de fosfor pentru o concentrație de 10 mg/dm³ și, respectiv, 2 mg/dm³.

În cursul experimentărilor s-au analizat apa de alimentare și efluentul tratat în privința conținutului în extractibile totale, acizi naftenici, CCO , CBO_5 , fenoli și mercaptani, conform metodelor-standard /258/.

Sistemul biologic a fost controlat periodic prin analize de concentrație de nămol și indice Mohlman și prin observații microscopice.

Parametrii și performanțele de epurare, atât pentru perioada de acomodare a nămolului cât și pentru traterea într-o singură treaptă, se găsesc sistematizate în tabelul 41 și figura 81.

Concentrația de nămol activat în aerator a fost scăzută în timpul acomodării, prezentând o creștere lentă. Aceasta se explică prin nivelul scăzut al încărcării organice a apelor.

După terminarea acomodării, creșterea nămolului decurge cu o viteză mai mare, pînă la concentrația de echilibru de aproximativ 2000 mg/dm^3 (substanță uscată), la o încărcare de $0,304 \text{ g extractibile totale/dm}^3 \text{ aerator/zi}$.

Prin micșorarea timpului de contact, autooxidarea nămolului se reduce, de asemenea, ceea ce s-a dovedit prin creșterea indicelui Mohlman.

Din graficul din figura 81 se vede marea sensibilitate a sistemului, reflectată de salturile de concentrație de extractibile totale remanente, după fiecare modificare a timpului de aerare.

Revenirea din șoc este cu atât mai dificilă, cu cât aerarea se scurtează.

Trebuie remarcat faptul că șocul se produce la oricare timp de aerare, dar randamentul de îndepărtare a extractibilelor totale nu scade sub 80%. În același timp, răspunsul la șoc este mai mic la un timp de aerare mai scurt. Această capacitate a sistemelor cu perioadă scurtă de reținere de a absorbi șocurile de alimentare dînd un efluent mai uniform, pledeză pentru utilizarea unei instalații în două trepte.

TABELUL 41

DATE GENERALE ASUPRA ACOMODĂRII NĂMOLULUI MENȘUR LA APLE REZIDUALE PE PERIODE ȘI ASUPRA DEȘURĂRII ACESTOR APL LA DIFERII TIMPI DE AERARE

CONDIȚII DE LUCRU					
ap de aerare, ore	10	10	8	6	4
bt de aer, N/h	7	7	7	7	
bt de apă, l/h	0,15	0,15	0,19	0,25	0,38
igen dizolvat în vasul de aerare, mg O ₂ /l	6,8	6,3	5,9	5,4	4,8
ncetrație de nămol în vasul de aerare, mg/l	710 - 930	1088	1550	1680	1990
lice de nămol, ml/g la 30'	30 - 35	36	41	43	48
COMPOZIȚIA APEI DE TRATAT					
tractibile totale în eter de petrol, mg/l	10 - 40,2	50	50	50	50
acizi naftenici (din extractibile totale), mg/l	7,5 - 31,6	40	40,5	41,5	41
fenoli, mg/l	2,9 - 4,5	3,5	3,5	3,3	3,8
mercaptani, mg/l	9,3 - 12,6	24,3	25	25,8	24
CO ₂ , mg/l	40 - 156	526	515	511	520
CO ₂ , mg O ₂ /l	24 - 150	169	174	170	176
COMPOZIȚIA EFFLUENTULUI					
Extractibile totale, mg/l	3 - 9,2	1,5	2,4	5,2	9,1
Acizi naftenici, mg/l	2,1 - 6,8	0,85	1,4	3,5	7,2
Fenoli, mg/l	0,13 - 0,9	0,50	0,45	0,8	1,1
Mercaptani, mg/l	2,8 - 5	5	4,5	6,2	8,7
CO ₂ , mg O ₂ /l	19 - 195	200	186	240	296
CO ₂ , mg O ₂ /l	14 - 20	20	24,6	26,8	42
Suspensii, mg/l	24 - 30	21	18	22	23

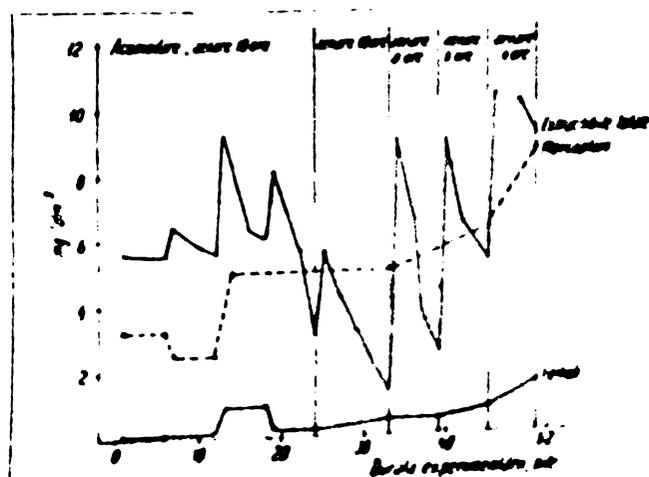


Fig. 81 Concentrația principalilor impurificatori în effluentul tratat într-o treaptă de aerare

Micșorarea timpului de aerare este însoțită de scăderea randamentului de epurare față de fenoli și mercaptani. Eficiența de îndepărtare a fenolilor este în medie de peste 80%, dar scade spre 60% la 4 ore de aerare, iar eficiența de îndepărtare a mercaptanilor este, în general, asemănătoare cu aceea a fenolilor.

Prin aerare în două trepte, în cazul extractibilelor totale, se obține o reducere cu încă 8%, realizându-se o eficiență totală de 97,6%.

În această situație, fenolii ca și mercaptanii, se degradează în proporție de peste 90%, concentrația remanentă fiind de 0,6 mg/dm³ pentru fenoli și 0,7-1,9 mg/dm³ pentru mercaptani.

Un aspect important îl constituie faptul că sistemele biologice s-au comportat normal chiar la concentrații de mercaptani în apă supusă epurării de peste 26 mg/dm³. În literatură de specialitate se arată că, dintre compușii cu sulf, mai ales mercaptanii au acțiune inhibantă asupra microorganismelor epuratoare și sînt mai greu oxidabili decît hidrogenul sulfurat /63/.

Din experimentările efectuate rezultă că apele reziduale de rafinare cu concentrații ridicate de fenoli și mercaptani pot fi epurate biologic cu nămol activat. Acomodarea nămolului, deși rapidă și ușoară, este indispensabilă pentru realizarea unei eficiențe satisfăcătoare. Biodegradarea fenolilor și mercaptanilor cere un timp de aerare mai lung, și astfel apare avantajos un proces de epurare în două trepte. Acest proces favorizează și obținerea unor caracteristici mai uniforme ale efluentului. Eficiențele obținute sînt suficiente pentru a asigura o concentrație a poluanților remanenți sub nivelul de toxicitate pentru organismele acustice din rîul receptor.

IV.3.5. DEGRADAREA BIOLOGICĂ A ACIZILOR NAFTENICI ȘI A ACIZILOR SULFONICI /127/

Acizii naftenici și acizii sulfonici sînt impurificatori permanenți ai apelor reziduale din rafinările de petrol, dar puține lucrări experimentale descriu comportarea sistemelor biologice cu nămol activat în prezența acestora.

Datorită structurii lor chimice, acizii naftenici fac parte dintre compușii cei mai rezistenți la degradarea biologică și mult timp au fost considerați ca antiseptici. Totuși, și compușii naftenici sînt lent atacați de microbi /25, 251/ /259/.

Deși, datorită rezistenței chimice și proprietăților tensioactive care duc la creșterea gradului de poluare, acizii naftenici sînt foarte importanți, datele din literatură care se referă la metodele de tratare a lor sînt foarte reduse; referitor la metodele biologice, se poate semnală numai raportul lui Ferner, care a folosit filtre biologice timp de 3 ani, pentru epurarea unui amestec de ape menajere și ape reziduale, cu conținut de 100-300 mg/dm³ acizi naftenici. Eficiența reducerii concentrației acizilor naftenici a atins 76-96% /260/.

În sfera naftenayilor, în apele reziduale din rafinării mai există acizi sulfonici și sărurile lor, cea mai mare parte fiind solubile în apă /142, 143/ și avînd un puternic caracter tensioactiv. Gradul lor de biodegradare variază cu structura lanțului de hidrocarbură, dar sînt considerați „greu biodegradabili” sau „nebiodegradabili” /24,125/.

Tratarea industrială a apelor ce conțin sulfonați și fracțiunilor petroliere este descrisă de Schindler /155/ și Harrison și colaboratorii /162/. Tratarea biologică a acizilor sulfonici este descrisă în literatură numai pentru detergenții anionici de tip alohil-aril-sulfonat, care au o constituție asemănătoare cu sulfonații de petrol /221,251-265/.

Datorită prezenței obișnuite în apele reziduale, în concentrație mare, a acizilor naftenici, biodegradabilității

incomplet elucidate și presupusei influențe a acizilor sulfonici asupra sistemelor de tratare a apelor reziduale prin nămol activat, am efectuat experimentări de laborator pentru determinarea comportării sistemelor de epurare biologică în prezența acestora.

Pentru experimentări s-a utilizat o instalație cu funcționare continuă cu nămol activat, cu amestecare completă, în două trepte, descrisă la pag. 148.

Aerarea și amestecarea s-au realizat prin insuflarea de aer, debitul acestuia fiind reglat și controlat cu rosetete.

Alimentarea cu apă reziduală în prima treaptă s-a făcut cu o pompă peristaltică, în trepte a doua apă trecând prin cădere liberă din primul decantor. Timpii medii de staționare în diferitele unități ale instalației au fost următorii:

aerator treapta I	-	2 ¹ / ₄ h ;
decantor I	-	3 ¹ / ₄ h ;
aerator treapta II	-	3 ³ / ₄ h ;
decantor II	-	1 h.

Recircularea nămolului din decantoare s-a realizat, de asemenea, cu o pompă peristaltică, cu un debit de 1/2-1/3 din debitul de alimentare cu apă.

Apa de alimentare a fost preparată în laborator din apă de robinet, la care s-a adăugat leșie naftenică și leșie sulfonică în astfel de cantități, încât să se obțină în final compoziția următoare :

extractibile totale, mg/dm ³	128-153
din care: acizi naftenici, mg/dm ³	100-114
acizi sulfonici, mg/dm ³	19-25
cloruri (Cl ⁻), mg/dm ³	70
CCO, mg O ₂ /dm ³	550-600
CBO ₅ , mg O ₂ /dm ³	46-70

După corectarea pH-ului la 8,3±0,4, s-au adăugat compuși cu azot și cu fosfor (sulfat de amoniu și fosfat de amoniu) pentru o concentrație finală de 10 mg N/dm³ și 4 mgP/dm³.

S-au făcut analize pentru fiecare șarjă de apă și, zilnic, pentru efluenții primei și celei de-a doua trepte de epurare, conform metodologiei standardelor românești, cu excepția produselor petroliere și a acizilor naftenici, pentru care s-a folosit o metodă originală de dozare simultană prin spectroscopie în UV /129/.

Nămolul activat a fost obținut prin acomodarea treptată a unui nămol de origine menajeră. Pentru păstrarea concentrațiilor optime de nămol în aeratoare, a fost necesară o evacuare periodică a excesului. În paralel s-au efectuat câteva determinări respirometrice Warburg /266/.

Examinând rezultatele de operare a instalației biologice (figura 82), se remarcă randamentul mare de îndepărtare a acizilor naftenici (95%) chiar după prima treaptă de aerare de 2 ore. Randamentul treptei a doua față de propria alimentare, este de 48%, iar îmbunătățirea randamentului general este de 3%.

În privința acizilor sulfonici, comportamentul a fost în general cel estimat, randamentul de distrugere a lor oscilând în jur de 40% după treapta I și 50% par total.

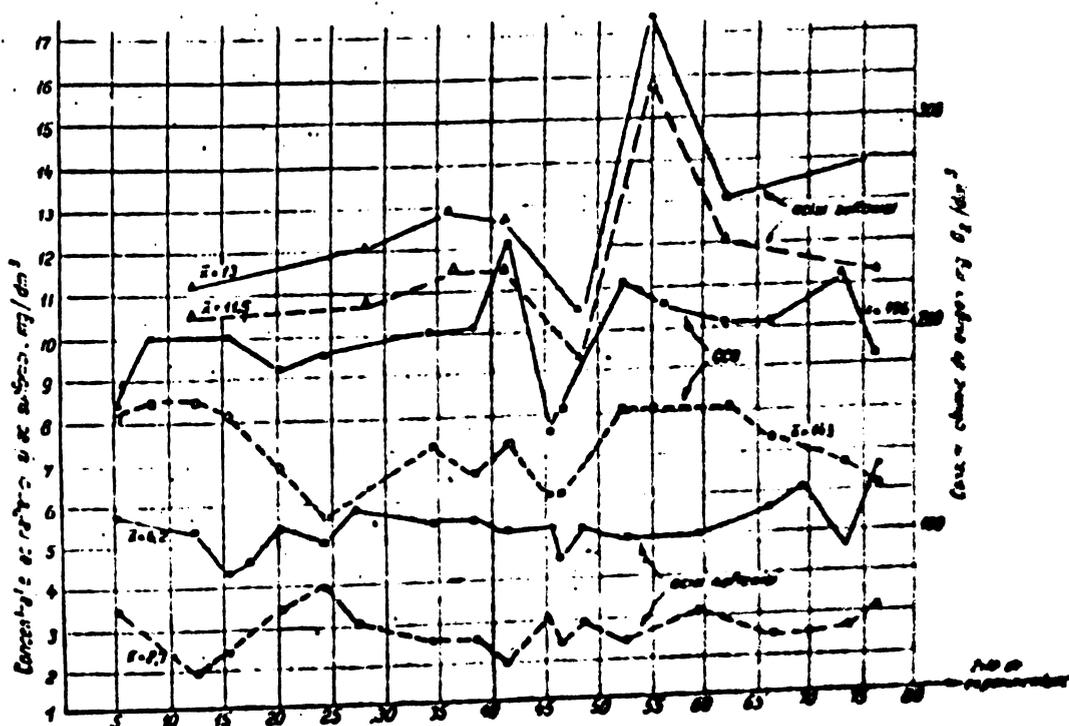


Fig. 82 Rezultatele operării instalației de epurare cu timp de epurare de 6 ore.

Din analiza curbei de variație a CCO se constată că aceasta reflectă foarte bine comportamentul celor doi impurificatori. Astfel, datorită reducerii mari a concentrației acizilor naftenici în treapta I, CCO scade cu 66%, dar nu mai mult, din cauze acizilor sulfonici remanenți.

În treapta a II-a, reducerea valorii CCO este de 27 sau 10% față de total. Reducerea aceasta se datorește în cea mai mare parte degradării acizilor sulfonici remanenți; paralelismul curbelor concentrației de acizi sulfonici și CCO constituie o dovadă.

Determinările respirometrice au demonstrat că viteza de respirație a nămolului în prezența acizilor naftenici bruți din apele reziduale este de trei ori mai mare decât respirația endogenă (figura 83). În prezența unor acizi naftenici din mostre de puritate avansată, respirația rămâne tot așa de slabă ca și cea endogenă. În acest caz, viteza de respirație crește prin adăugarea unui al doilea substrat respirator: lactoza (figura 84).

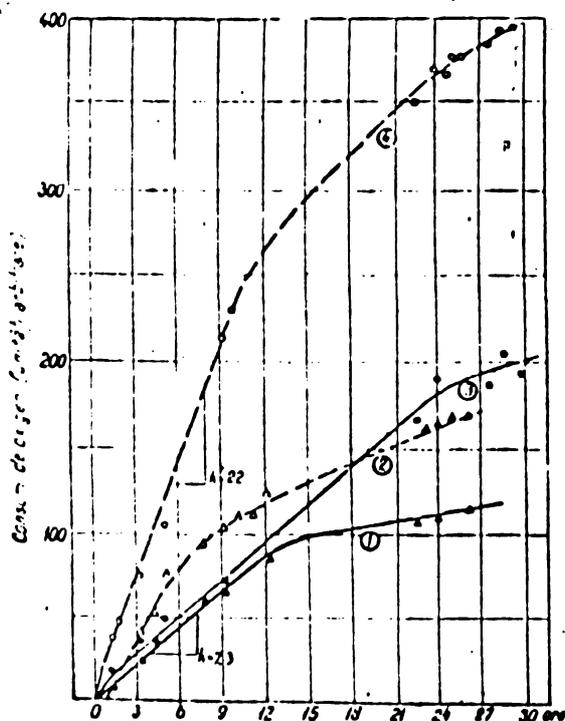


Fig. 83 Consumul respirator al nămolului activat, în prezența acizilor naftenici:

- (1) ▲ ▲ ▲ endogen; nămol 1000 p.p.m.
- (2) Δ Δ Δ cu 30 p.p.m. acizi naftenici purificați
- (3) ● ● ● endogen; nămol 2000 p.p.m.
- (4) ○ ○ ○ cu 13 p.p.m. acizi naftenici bruți $t = 25^{\circ}\text{C}$

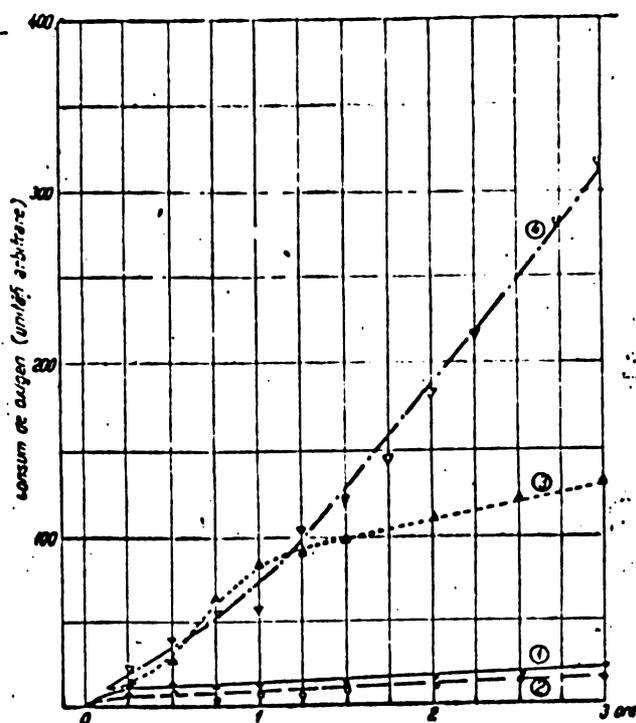


Fig. 84 Consumul respirator al unei culturi bacteriene izolate din nămolul activat în prezența diferitelor substanțe:

- (1) ● ● ● endogen
- (2) ○ ○ ○ cu 100 p.p.m. acizi naftenici purificați
- (3) ▲ ▲ ▲ cu 1 g/l lactoză
- (4) ▼ ▼ ▼ cu 1 g/l lactoză și 100 p.p.m. acizi naftenici purificați

Experimentările efectuate confirmă posibilitatea ca acizii naftenici să fie utilizați ca substrat organic de către populații specifice de microorganisme.

Date fiind constatările făcute, se poate admite ipoteza unui mod particular de utilizare a acizilor naftenici. Se poate considera că microorganismele prezente în sistemul experimental nu pot folosi acizii naftenici decât pentru sinteza de material celular, și nu în scopul obținerii de energie. Dacă se adaugă un alt substrat de respirat, acizii naftenici sînt consumați rapid și în proporție mare. Hidrocarburile parafinice pot constitui un astfel de substrat.

Absența unui al doilea substrat pentru respirație ar putea afecta rezultatele experimentărilor de laborator.

Experimentările efectuate au dovedit posibilitatea epurării biologice a soluțiilor de naftenși în sisteme cu nămol activat, chiar la încărcări mari și la timpi de tratare reduși, dacă se obține în prealabil un nămol special pentru acest substrat. Deoarece bacteriile implicate în degradarea acizilor naftenici sînt specifice, nu se poate vorbi de aclimatizarea unui nămol activat universal, ci de formarea unei populații microbiene specializate.

În ceea ce privește influența acizilor sulfonici, aceasta se rezumă numai la micșorarea eficienței transferului de oxigen, și, datorită biodegradabilității reduse, contribuie la menținerea unei oxidabilități ridicate a efluentului.

IV.4. CONDITIONAREA CU COAGULANȚI ANORGANICI COLOIDALI A NĂMOLURILOR PROVENITE DIN EPURAREA APELOR REZIDUALE DIN RAFINARII /128/

Epurarea apelor reziduale trebuie să comporte și eliminarea reziduurilor solide, provenite din tehnologiile de epurare convenționale, adică prelucrarea nămolurilor. Preocupările în acest domeniu se axează pe elaborarea unor procedee de deshidratare mecanică, al căror scop este reducerea volumului de nămol. Structura coloidală a nămolurilor impune, pentru obținerea unei deshidratări eficiente, o condiționare prealabilă.

Eficiența procedurilor de condiționare și de dehidratare a nămolului se poate aprecia cu ajutorul rezistenței specifice la filtrare și a coeficientului de compresibilitate, care exprimă cantitativ filtrabilitatea nămolului testat /267-276, 156/.

Pentru condiționarea chimică a nămolurilor se utilizează în general aceiași reactivi ca și pentru coagularea apelor reziduale industriale.

S-a cercetat efectul de condiționare al unor coagulanți anorganici complecși, FERAL și FERALTI, în comparație cu coagulanții clasici, sulfatul feros și sulfatul de aluminiu.

Ca reactivi de corectare a pH-ului s-au utilizat acid clorhidric 10 N și lapte de var 4%. Ajustarea pH-ului s-a făcut după administrarea coagulanților.

Incercările de coagulare s-au efectuat după metoda Jar test, determinându-se rezistența specifică la filtrare a amestecului rezultat, ca aparatura de laborator indicată anterior /156/ și prezentată în figura 85.

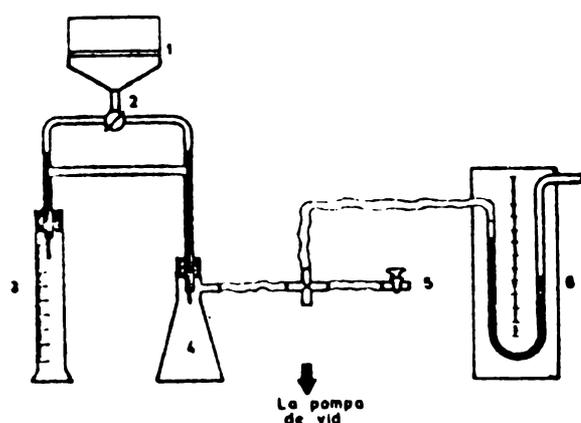


Fig. 85 Aparatura de laborator pentru determinarea rezistenței specifice la filtrare:

1 - Filtru Büchner; 2 - robinet cu 3 căi; 3 - cilindru gradat; 4 - vas tampon; 5 - priză de aer; 6 - manometru de tip deschis.

Rezistența specifică la filtrarea nămolului s-a calculat cu ajutorul relației /156/ :

$$r = \frac{2 b \cdot P \cdot A^2}{C}$$

în care :

r este rezistența specifică, cm/g;

b - panta dreptei $t/V = bV + a$, care descrie procesul

./.

- de filtrare, g/cm^6 ;
- P - diferența de presiune la care s-a lucrat, dyn/cm^2 ;
- A - suprafața de filtrare, cm^2 ;
- η - viscozitatea dinamică a filtratului, $10^{-2} dyn.s/cm^2$ (poise);
- O - greutatea specifică a solidelor în turtă, g/cm^3
(se calculează pe baza umidității finele a turtii)

$$C = \frac{W_B}{1 - W_B/W_0} \cdot \rho_f$$

în care :

- W_B este concentrația inițială a solidelor în nămol, %;
- W_0 - concentrația finală a solidelor în turtă, %;
- ρ_f - densitatea lichidului filtrat, g/cm^3 .

Determinările experimentale s-au făcut la o diferență de presiune de 300 mm Hg.

În cercetările întreprinse s-a lucrat cu diverse tipuri de nămoluri, ale căror principale caracteristici fizico-chimice sînt redată în tabelul 42. După criteriul rezistenței specifice la filtrare, probele de nămol în cauză sînt ușor de filtrat sau cu filtrabilitate medie.

TABELUL 42

Principalele caracteristici fizico-chimice ale probelor de nămol

Indicatori	Nămol pămor	Nămol de hidro- xizi	Nămol biologic	
			A	B
pH	7,5	8,9	7,7	7,6
Concentrația solidelor, %	3,5	1,8	0,3	0,26
Substanța organică, %	2,1	0,9	0,128	0,128
Substanța anorganică, %	1,4	0,9	0,078	0,068
Indice Mohlman, cm^3/g	-	-	120	365
Rezistența specifică la filtrare, $10^9 \times cm/g$	29,36	0,85	88	219

În tabelul 43 se prezintă unele caracteristici ale îngroșatelor, obținute prin sedimentare naturală (condiționare fizică) a probelor de nămol. Se constată creșterea concentrației de solide a îngroșatelor și descreșterea rezistenței specifice la filtrare. Valorile obținute pentru rezistențele specifice la filtrare vor servi drept mător la aprecierea eficienței procesului de coagulare (condiționare chimică), în cadrul încercărilor de stabilire a pH-ului și a dozei optime de coagulanți.

TABELUL 43

Principalele caracteristici fizico-chimice ale îngroșatelor de nămol.

Indicator	Îngroșatul de nămol primar	Îngroșatul de nămol de hidroxizi	Îngroșatul de nămol biologic	
			A	B
Concentrația solidelor, %	17,3	14,2	13	11
Rezistența specifică la filtrare, 10^9 s/cm/g	8,9	9,217	45,63	114,9

Îngroșatele s-au obținut prin sedimentare naturală a nămolului primar și de hidroxizi timp de 6 ore și a nămolului biologic timp de 10 ore.

În primul rând, s-a procedat la stabilirea pH-ului optim al procesului de condiționare chimică. Dozele de coagulanți utilizate s-au exprimat în mg estioni/ dm^3 . Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 86-89. Se deduce că, lucrînd cu îngroșatele naturale de nămol primar și de hidroxizi, în cazul utilizării sulfatului feros și al coagulantului complex FERAL C, domeniul optim de pH se situează între 8 și 9. Utilizînd sulfatul de aluminiu și coagulantul complex FERALTI S, intervalul optim de pH este cuprins între 6 și 7.

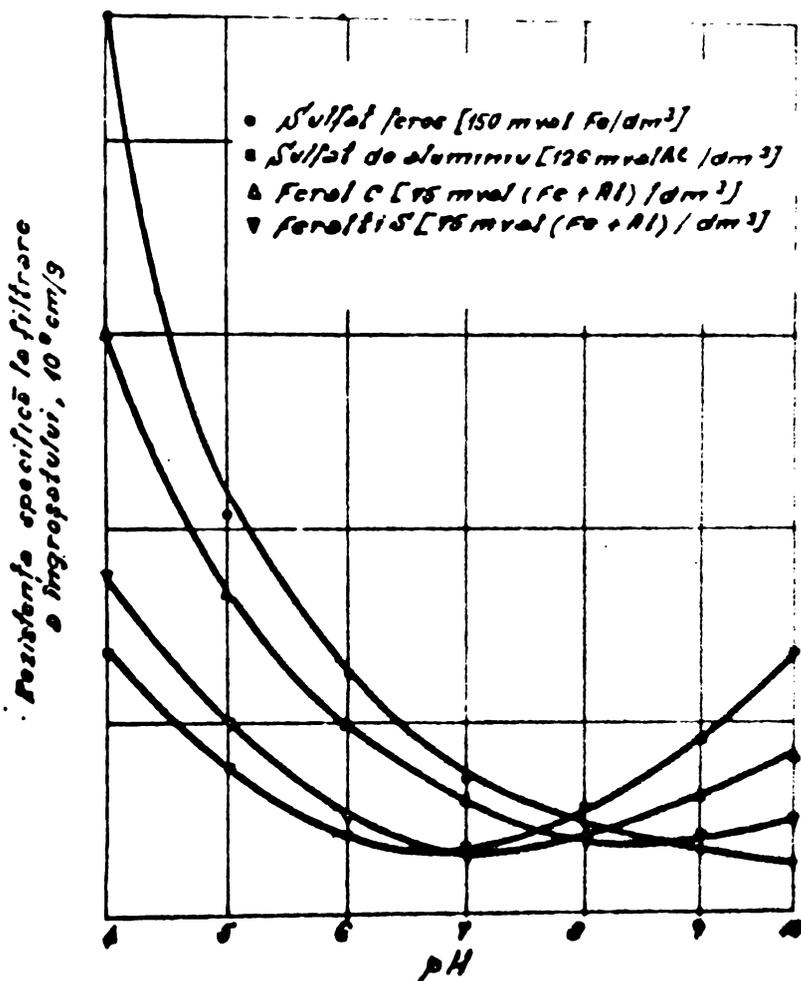


Fig.86 Diagrama pH-ului optim de coagulare. Nămol până

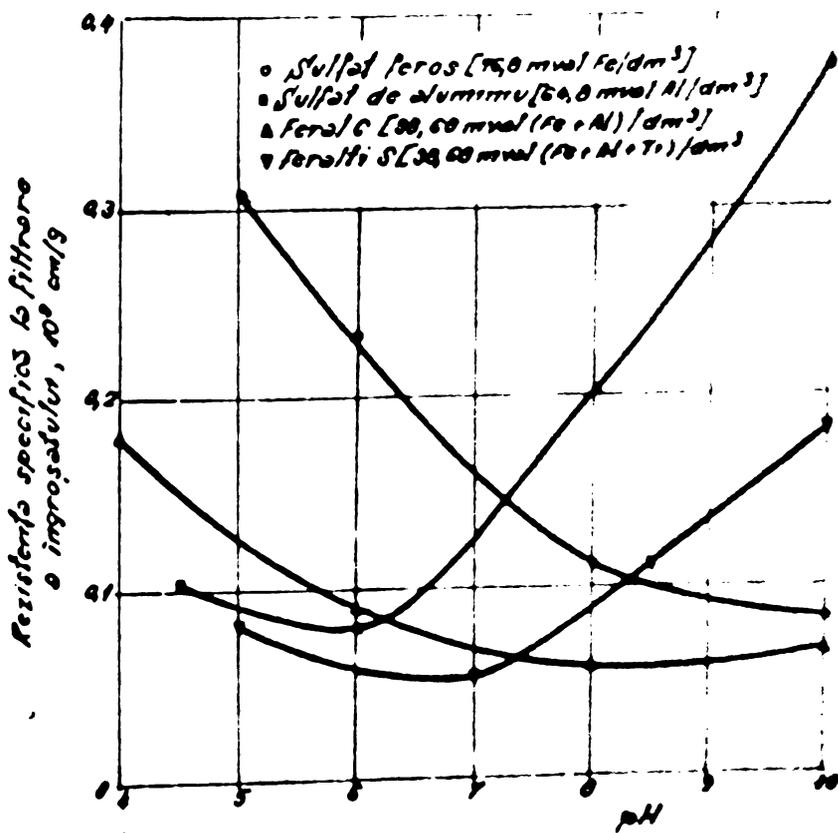


Fig.87 Diagrama pH-ului optim de coagulare Nămol de hidrozisă

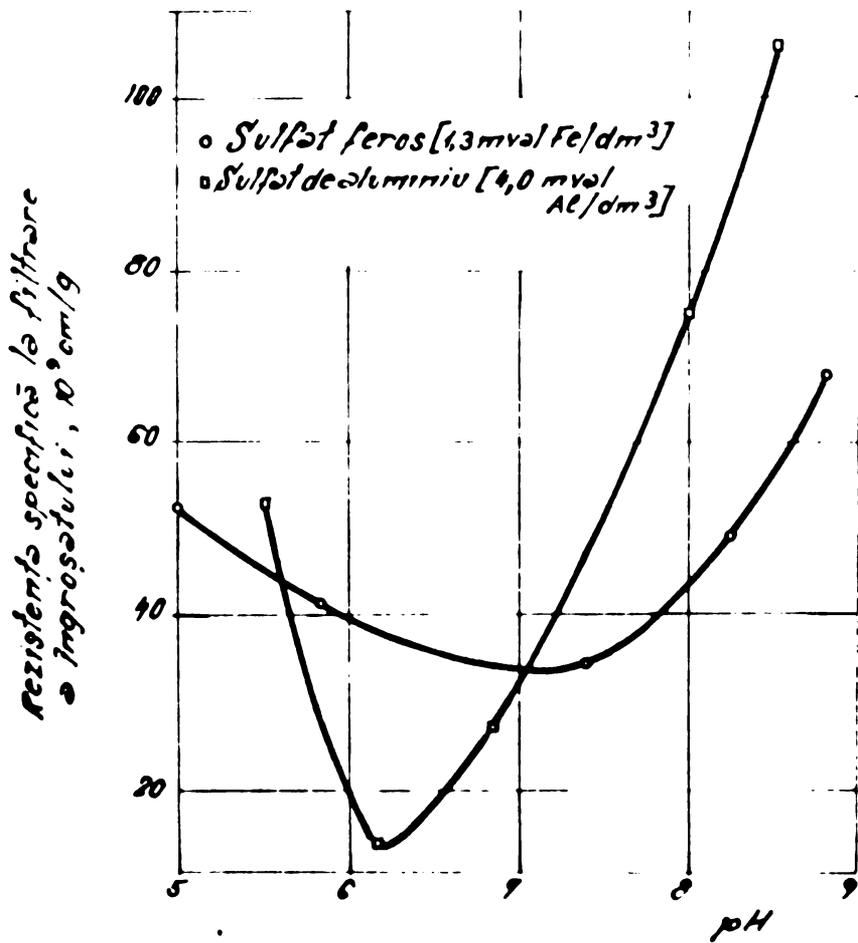


Fig. 88. Diagrama pH-ului optim de coagulare.
Nămol biologic A

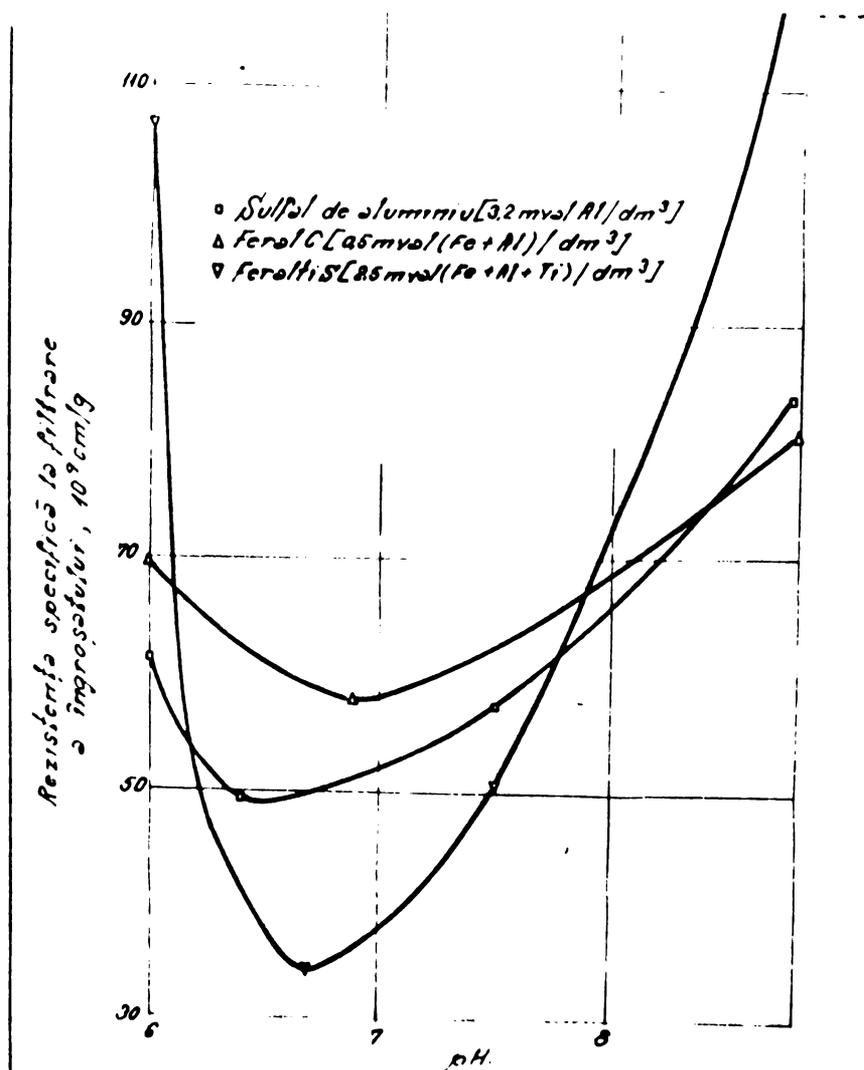


Fig. 89. Diagrama pH-ului optim de coagulare.
Nămol biologic B

La coagularea îngroșatelor naturale de nămol biologic, indiferent de coagulantul utilizat, intervalul optim de pH se situează între 6,5 și 7,5, valori de pH mai mici sau mai mari producând flotarea sedimentelor și o deteriorare a rezistenței specifice.

În continuare, s-a urmărit stabilirea dozelor optime de coagulanți, corespunzând limitei inferioare a valorilor rezistenței specifice la filtrare.

Din fig.90 rezultă că, în urma condiționării chimice a îngroșatelor naturale de nămol primar, are loc o scădere relativ rapidă a rezistenței specifice la filtrare. Pentru obținerea unei rezistențe specifice de $0,5 \times 10^9$ cm/g sînt necesare doze de : 150 mval Fe/dm³, 77,5 mval Al/dm³, 62,5 mval (Fe+Al)/dm³, respectiv 42,5 mval (Al+Fe+Ti)/dm³. Pentru coagulanții clasici dozele stabilite corespund la 40% sulfat ferros, respectiv 25% sulfat de aluminiu (procente față de substanța uscată din nămol). Se constată că adosuri suplimentare de coagulanți nu duc la o ameliorare semnificativă a rezistenței specifice la filtrare.

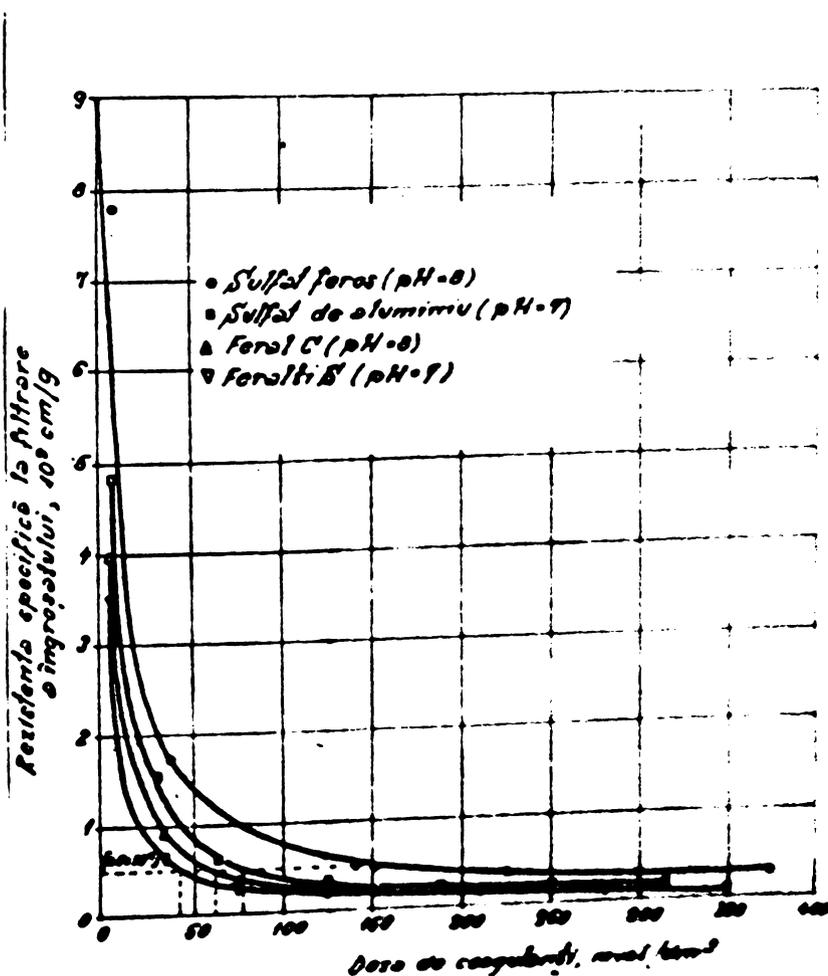


Fig.90 Diagrama dozei optime de coagulanți.
115 mval primar

Concentrația solidelor, în turtele obținute la filtrarea îngroșatelor naturale de nămol primar, condiționate chimic, a prezentat valori cuprinse între 50 și 45%.

În cazul condiționării chimice a îngroșatelor naturale de nămol de hidroxizi, se remarcă din figura 91, că, pentru obținerea unei rezistențe specifice de $0,1 \times 10^9$ cm/g, sînt necesare doze de : 80 mval Fe/dm³, 49 mval Al/dm³, 34,6 mval (Fe+Al)/dm³, respectiv 30 mval (Fe+Al+Ti)/dm³. Raportînd la substanța uscată din nămol, dozele de coagulanți clasici reprezintă 40% sulfat feros, respectiv 30% sulfat de aluminiu. Se observă că condiționarea chimică a nămolului de hidroxizi are o eficiență scăzută.

Concentrația solidelor obținute la filtrarea nămolului de hidroxizi a indicat valorile de 40-35%.

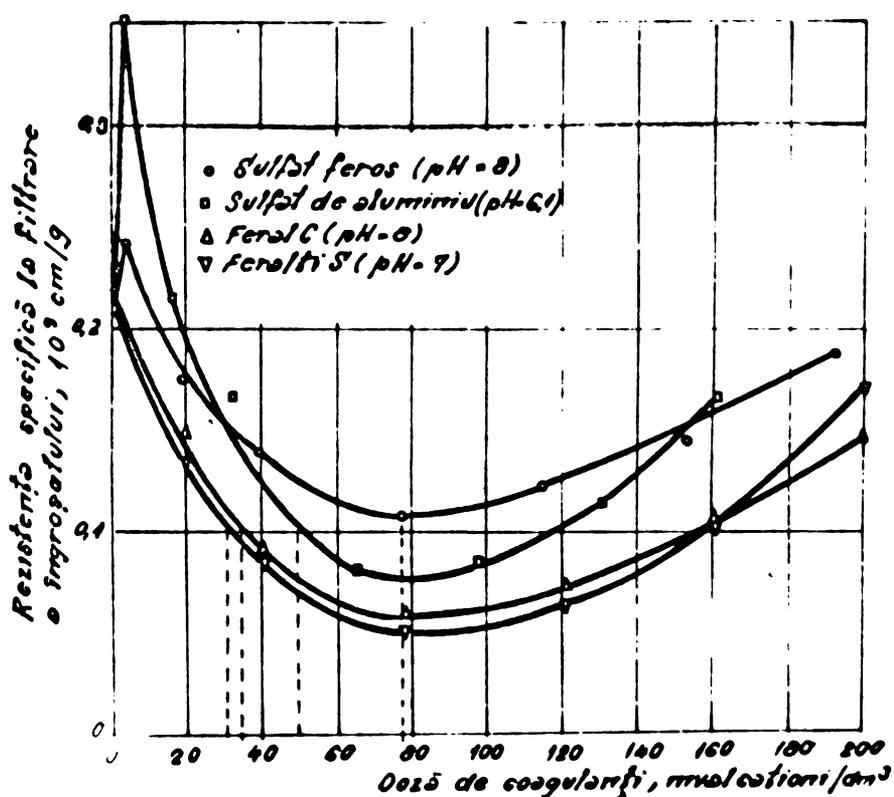


Fig.91 Diagrama dozelor optime de coagulanți:
Nămol de hidroxizi

Diagramele din fig.92 arată că, la coagularea îngroșatelor naturale de nămol biologic, are loc o scădere a rezistenței specifice la valoarea de 20×10^9 cm/g, ceea ce reprezintă o reducere de aproximativ 6 ori față de martor cu

doze de : $4,35 \text{ mval Al/dm}^3$, $3 \text{ mval (Fe+Al)/dm}^3$, respectiv $1,75 \text{ mval (Fe+Al+Ti)/dm}^3$. Doza de sulfat de aluminiu revine la 20% (procente față de substanța uscată din nămol).

Concentrația solidelor, în turtile obținute la filtrarea nămolului biologic, a fost cuprinsă între 3,5 și 3,0%.

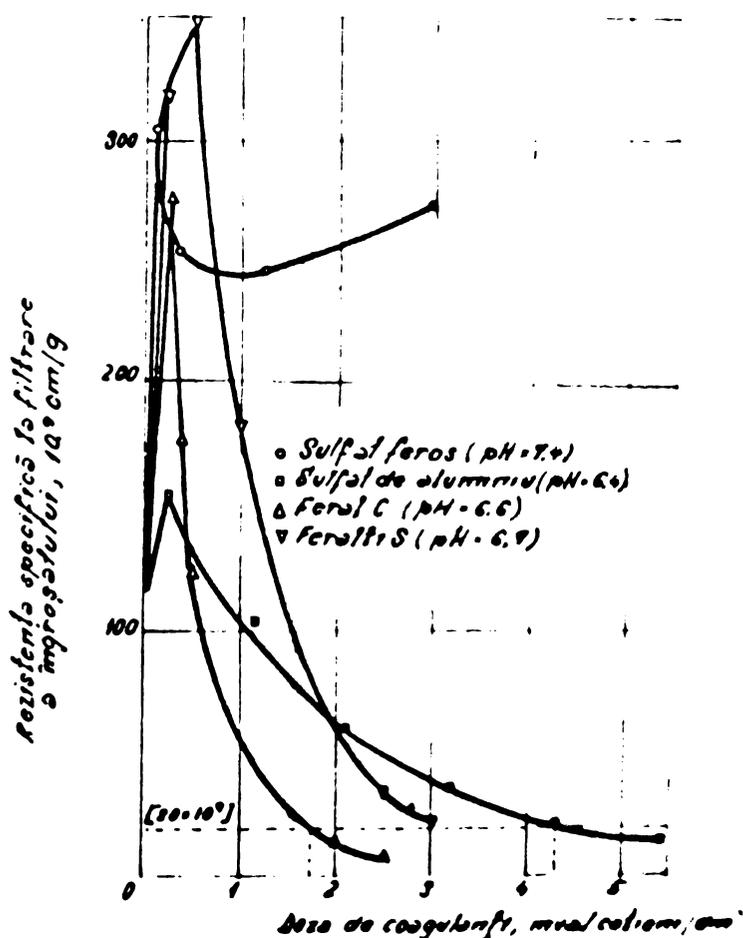


Fig.92. Diagrama dozei optime de coagulanți. Nămol biologic, B.

Din încercările efectuate se deduce că la doze echivalente, exprimate în mval cationi/dm^3 , coagulanții complecși acționează mai eficient decât cei clasici, producând o scădere mai accentuată a rezistenței specifice la filtrare.

Ultimele încercări au fost consacrate stabilirii proprietăților de sedimentare ale nămolului coagulat. Sedimentarea are loc în masă, apărând o interfață distinctă între sediment și supernatant. Din datele înscrise în tabelele

44-46 rezultă că timpul de sedimentare nu trebuie să depășească 5 ore în cazul nămolului primar, de hidroxizi și al îngroșatelor naturale ale acestora, respectiv 10 ore la nămolul biologic și al îngroșatului acestora, respectiv 10 ore la nămolul biologic și al îngroșatului natural de nămol biologic; utilizarea unui timp de sedimentare mai mare nu duce la o îmbunătățire semnificativă în ceea ce privește reducerea volumului de nămol.

Analizând modul de variație a volumului de sediment funcție de doza de coagulanți, se constată că acesta descrește la valori minime pentru dozele optime de coagulanți adăosuri suplimentare de coagulanți nu produc o scădere în continuare a volumului de sediment.

TABELUL 44

Variația procentuală a volumului de nămol primar în timpul condiționării, funcție de timpul de sedimentare.

Timpul de sedimentare, ore	Îngroșare naturală	Sulfat feros	Sulfat de aluminiu	Feral C	Feraliti 9
		157 mg Al/dm ³	126 mg Al/dm ³	150 mg (Fe+Al)/dm ³	150 mg (Fe+Al+Ti)/dm ³
		pH=8	pH=7	pH=8	pH=7
0	100	100	100	100	100
0,50	100	33	65	41	52
1	99,5	27	33	30	35
2	98,5	25	28	26	30
3	98	24	25	24	29
4	97	24	25	23	29
5	96	24	25	23	28
10	90	24	23	22	25
22	71	24	23	22	26

Din cercetările efectuate rezultă că coagulanții complecși FERAL și FERALITI se pot utiliza cu rezultate bune la condiționarea chimică a nămolului primar și cel biologic provenit din epurarea apelor reziduale ale rafinăriilor

TABELUL 45

Variația procentuală a volumului de nămol de hidroxizi în timpul condiționării, funcție de timpul de sedimentare

Timpul de sedimentare, ore.	Ingrasare naturală	Sulfat feros	Sulfat de aluminiu	Ferol C	Ferol S
		76,8 mmol Fe/dm ³ pH = 8	56,8 mmol Al/dm ³ pH = 6,1	38,6 mmol (Fe+Al)/dm ³ pH = 8,5	38,6 mmol (Fe+Al)/dm ³ pH = 8,5
0	100	100	100	100	100
0,50	16	28	34	37	33
1	12	23	18	27	23
2	10	18	14	20	19
3	9	17	14	19	19
4	9	17	14	18	16
5	9	17	14	18	16
10	8	17	14	17	16
22	8	17	14	17	16

TABELUL 46

Variația procentuală a volumului de nămol anionic în timpul condiționării, funcție de timpul de sedimentare

Timpul de sedimentare, ore	Ingrasare naturală	Sulfat feros	Sulfat de aluminiu	Ferol C	Ferol S
		63 mmol Fe/dm ³ pH = 7,4	3,2 mmol Al/dm ³ pH = 6,4	0,5 mmol (Fe+Al)/dm ³ pH = 6,6	2,5 mmol (Fe+Al)/dm ³ pH = 6,7
0	100	100	100	100	100
0,50	88	98	93,5	96,6	94,5
1	68	92,6	84,5	87	88,5
2	49,5	80	64,6	81,6	80
3	39	73	65	74	77
4	34	67	45	71	67
5	32	53,6	40	68	64,6
10	26	37,6	30	62,6	49,6
22	24,6	37	22,6	41	40

de petrol. În comparația cu coagulanții clasici, cei complecși acționează mai eficient, producând o scădere mai accentuată a rezistenței specifice la filtrare. Creșterea conținutului de substanțe solide depinde de natura nămolului, fiind mai pronunțată în cazul nămolului primar.

V. CONSIDERATII ASUPRA TEHNOLOGIEI DE EPURARE
A APELOR REZIDUALE DIN RAFINARII IN STATIA
DE LA CORLATESTI /277, 278, 279/

Pe baza cercetărilor efectuate de către autor, prezentate în capitolul IV, s-au stabilit și omologat procese de epurare chimico-biologică care au stat la baza proiectării și realizării industriale a stației Corlătești, avînd o capacitate de $1300 \text{ m}^3/\text{h}$, destinată epurării în comun a apelor reziduale provenind din cele 3 rafinării ale municipiului Ploiești și intrată în funcțiune în 1975.

În cele ce urmează vom face cîteva aprecieri privind tehnologia de epurare adoptată la stația Corlătești, vom analiza funcționarea acesteia, făcînd observații critice asupra coagulării și epurării biologice și, final, vom indica mijloacele experimentale adoptate pentru îmbunătățirea exploatarei stației, la care am contribuit direct.

Principalii impurificatori din ansamblul apelor reziduale din cele trei rafinării, stabiliți la nivelul anilor 1970-1972, perioadă în care s-au executat cercetările de epurare, au fost : hidrocarburile, acizii naftenici, acizii sulfonici și suspensiile de coas petrolier. În acea etapă nu a fost decelată prezența sulfurilor în apele reziduale, iar fenolii au fost prezenți numai la nivelul de mg/dm^3 .

În condițiile influenței poluanților specifici, acizii naftenici și acizii sulfonici, care prin caracterul lor tensioactiv afectează negativ procesele de coagulare și de epurare biologică, a fost necesară limitarea concentrațiilor acestor compuși în apele reziduale. Pentru obținerea unor eficiențe corespunzătoare de epurare, concentrațiile de acizi naftenici și de acizi sulfonici din ansamblul de ape reziduale s-a limitat la 80, respectiv $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$, iar în apa coagulată la scara de laborator, la 20 respectiv $8 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Schema tehnologică generală, propusă de autor, pe baza studiilor și cercetărilor efectuate, cuprinde următoarele etape de epurare (figura 93) :

- preepurarea locală, în cadrul rafinăriilor care debitează apele reziduale, a surselor de ape cu un grad mare de poluare, pentru micșorarea conținutului de acizi naftonici, de acizi sulfonici și de suspensii de cocs petrolier în efluentul general;

- epurarea primară cuprinzând separarea gravitațională a suspensiilor de produse petroliere din efluentul general (epurare mecanică), egalizarea debitelor și a compoziției apelor, coagularea-flotația pentru îndepărtarea particulelor petroliere remanente;

- epurarea secundară (biologică) a efluentului general, cu nămol biologic activat, în două trepte, pentru îndepărtarea substanțelor organice solubile;

- prelucrarea nămolurilor reziduale cuprinzând o îngroșare a ansamblului de nămoluri, o deshidratare a nămolurilor îngroșate prin filtrare la vid și incinerarea nămolurilor deshidratate.

Proiectul realizat pe baza datelor de cercetare întreprinse de autor și a schemei de epurare propuse, cuprinde următoarele elemente principale :

- ansamblul de ape reziduale de la cele trei rafinării intră în stația de epurare cu un debit mediu de $1300 \text{ m}^3/\text{h}$. Calitatea apei la ieșirea din separatoarele gravitaționale este indicată în tabelul 47;

- prin coagulare cu doze medii de $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ sulfat ferros și $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$ oxid de calciu, în asociere cu $1,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ poliacrilamidă și apoi prin epurare biologică în două trepte de aerare, cu timp de tratare de aproximativ 3 și 6 ore respectiv, se obține o apă epurată cu calitatea indicată în tabelul 47. Pentru realizarea gradului de epurare biologică

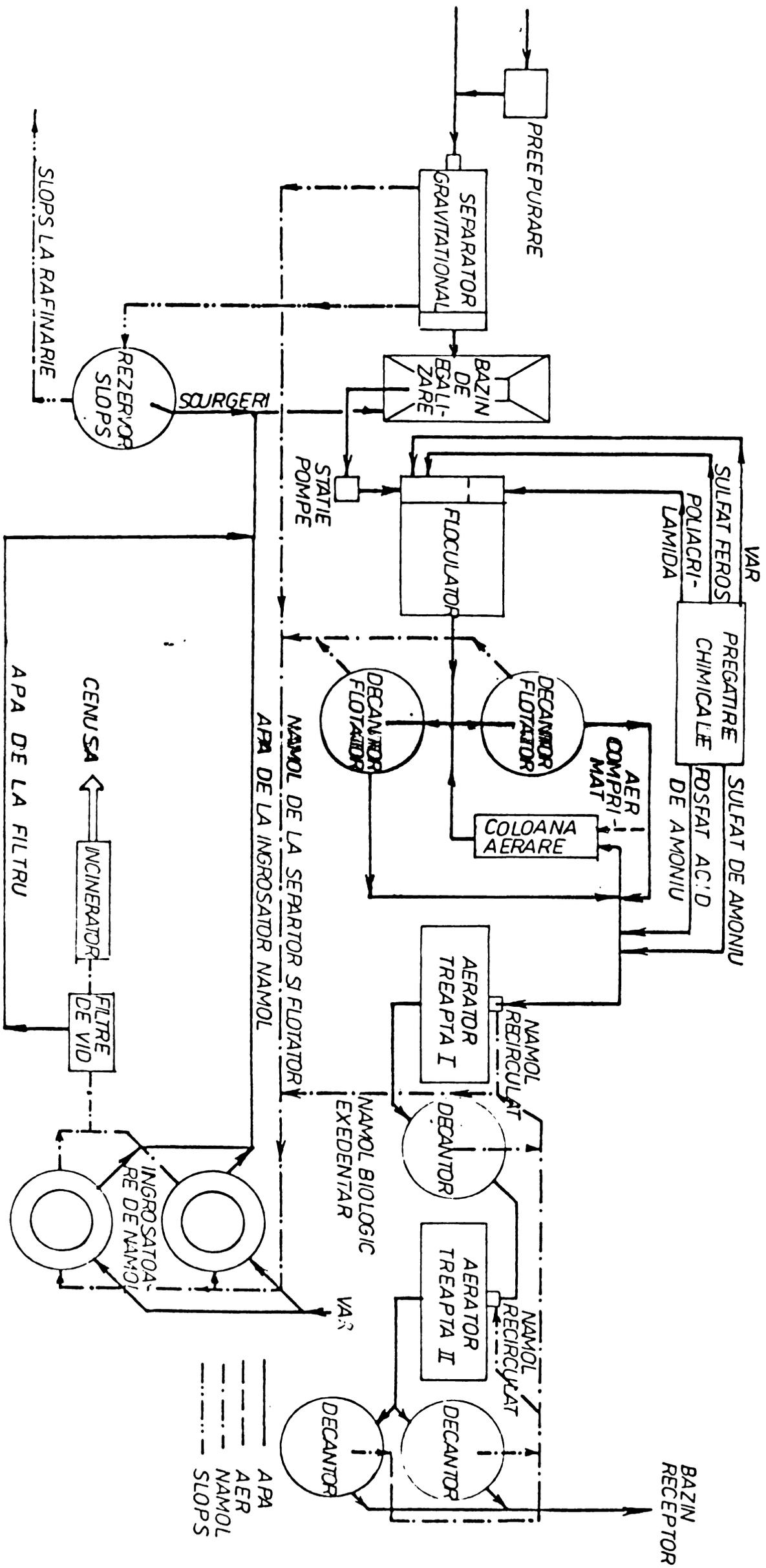


FIG.93 SCHEMA TEHNOLOGICA DE PRINCIPIU A STATIEI DE EPURARE CORLATESTI

proiectat, concentrația de nămol biologic în bazinele de aerare trebuie menținută la aproximativ 2 g/dm^3 . Nămolul biologic se separă din apa epurată în decantare radială și se recirculă în bazinele de epurare biologică;

- nămolurile rezultate la epurarea mecanică, la coagulare-flotația și excedentul de nămol biologic se amestecă, se îngroașă, se deshidratează pe filtre cu vid și apoi se incinerează în incineratoare cu strat fluidizat;

- eficiențele de epurare considerate în proces sînt indicate în tabelul 47.

Tabelul 47

Calitatea apei reziduale epurate și eficiențele de epurare estimate în proiectul stației Corlătești

Nr. ord.	Indicitori de calitate	U/M	Valori maxime		Eficiența de epurare	
			după epurare mecanică	după epurare biologică	Fizi- co- chimică	Biolo- gică
1.	Suspensii totale	mg/dm^3	160			
2.	Suspensii decantabile	mg/dm^3		absent		
3.	Suspensii nedecantabile	mg/dm^3		20		
4.	Produse petroliere	mg/dm^3	200	13	75	93,5
	din care:					
5.	Acizi naftenici	mg/dm^3	80	8,3	40	89,6
6.	Acizi sulfonici LSNa [*]	mg/dm^3	15	9,8	25	34,6
7.	Fenoli	mg/dm^3	8	0,5		93,7
8.	CCO-Cr	mgO_2/dm^3	1700	290	61,4	83
9.	CBO ₅	mgO_2/dm^3	170	42	48	75,3

* LSNa - lauril sulfat de sodiu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$

Dacă punerea în funcțiune a treptelor de epurare mecanică și fizico-chimică nu a ridicat probleme deosebite, iar apa epurată a corespuns calității estimate prin proiect, amorsarea treptei biologice (obținerea de nămol biologic) a fost foarte dificilă.

Investigațiile efectuate în cursul anului 1976 au scos în relief factorii care influențează negativ funcționarea stației de epurare : (1) deosebirea dintre compoziția estimată și cea reală a apelor reziduale influente în stație și (2) deficiențele mecanico-constructive ale echipamentului de epurare, mai ales, ale celui de serare.

În ceea ce privește compoziția influentului stației, aceasta este afectată de faptul că, în cadrul rafinărilor care debitează apele reziduale, nu s-au realizat instalația de preepurare a leșiei sulfonice, iar din cele trei instalații prevăzute pentru preepurarea fluxurilor încărcate cu acizi naftenici nu s-au realizat decât două. Din această cauză, concentrațiile acizilor naftenici și a acizilor sulfonici în apele influente în stație au depășit în mod frecvent limitele stabilite, ducând la formarea de emulsii stabile („ape albe”). Acest tip de ape reziduale scade sensibil eficiența de epurare a treptei fizico-chimice, rezultând ape cu încărcare organică ridicată și conținând în special acizi naftenici care sînt greu biodegradabili sau toxici pentru nămolul biologic. Operarea stației cu o astfel de calitate a apelor reziduale a confirmat limitele de concentrație a acizilor naftenici și sulfonici stabilite prin cercetările efectuate, evidențiind deflocularea și degradarea nămolului biologic.

Dacă așa cum s-a arătat anterior, în cursul cercetărilor din 1970-1972 nu a fost decelată prezența sulfurilor în apele reziduale, după intrare în funcțiune a stației Corlătești, acest poluant a devenit însă una din problemele majore ale calității apelor reziduale influente. Impurificarea cu sulfuri se produce prin condensatele tehnologice și prin leșiile reziduale generate în instalațiile de prelucrare secundară, intrate în funcție ulterior cercetărilor efec-

tuat pentru stabilirea datelor necesare proiectării stației Corlătești, precum și prin apele reziduale provenind din procesele de hidrofinaie. În prezent, concentrații de sulfuri de 20-50 mg/dm³ sînt aproape constante și uneori apar șocuri de peste 500 mg/dm³. Sulfurile duc la scăderea eficienței procesului de coagulare, datorită reacției cu sulfatul feros. Pătrunderea „apelor negre” în treapta biologică, mărește deficitul de oxigen și îngreunează flocoanele de nămol biologic, care se depun pe fundul bazinului.

În continuare, pentru reliefaarea deficiențelor mecano-constructive vom analiza funcționarea stației, indicînd mijloacele adoptate experimental pentru remediere.

Separatoarele gravitaționale sînt utile pentru protejarea stației în cazul unor deversări de produse petroliere de către rafinării. Produsele petroliere recuperate sînt reintroduse în fabricație.

Bazinul de egalizare și omogenizare nu a asigurat decît o retenție de aproximativ 2 ore în loc de 5 ore cît prevede proiectul. Pentru a se mări timpul de staționare s-a umplut bazinul de egalizare peste cota prevăzută, ceea ce a dus la creșterea nivelului de lichid în separatoare.

Modalitatea de omogenizare a lichidului din bazinul de egalizare, prevăzută în proiect, constă în dispersarea prizelor pompelor de evacuare a apei. Pentru îmbunătățirea omogenizării, se vor monta, pe flotoare, aeratoare vechi de aerare ce nu pot fi utilizate la epurarea biologică. Agitarea apei va avea efect și asupra îndepărtării sulfurilor.

Treapta de coagulare-flotație funcționează bine, conținutul de produse petroliere din apa coagulată fiind cuprins între 30-50 mg/dm³. După 6 ani de exploatare s-a constatat coroziunea puternică a agitatorului mecanic de la faza de amestecare rapidă, influențînd negativ procesul de coagulare. Înlocuirea acestuia cu un dispozitiv de aerare-amestecare cu jet /280/ a dus la îmbunătățirea agitării, la oxidarea

parțislă a sulfurilor din apa de epurat și la reducerea consumurilor energetice.

Pentru aerarea apei în bazinele de epurare biologică, în proiect s-au prevăzut aeratoare mecanice cu rotor de suprafață, antrenate de grupuri de acționare motor și reductor, cu o singură turație de lucru de aproximativ 70 rotații/minut, având diametrul de 0,98 m, iar puterea instalată de 7,5 kW. Pentru îmbunătățirea circulației apei în bazin, sub rotoare s-au amplasat burlane metalice de aspirație cu diametrul de 1 m, care coboară pînă la 0,2 m de la fundul bazinului. Treapta întâia de epurare biologică a fost echipată cu 16 aeratoare de tip I.M.M.U.M. Baia Mare, iar treapta a doua cu 32 aeratoare.

Testările efectuate pe model de laborator, cît și determinările de amestecare executate direct în bazinul stației prin tehnica trasorului au scos în evidență faptul că în bazinele de aerare nu se realizează o turbulență suficientă pentru a se menține în suspensie nămolul biologic. Amestecarea insuficientă duce la apariția de zone stagnante pe fundul bazinului.

Aeratoarele cu rotor montate în bazinele de epurare biologică s-au dovedit insuficiente ca putere necesară pentru menținerea nămolului în suspensie neputînd asigura un grad de amestecare suficient. În plus, aeratoarele mecanice s-au arătat necorespunzătoare, prezentînd frecvente defecțiuni mecanice.

Ineficiența aeratcurelor cu rotor în asigurarea omogenizării întregului volum al bazinelor de aerare a fost considerată ca una din cauzele majore a dificultăților de amorsare a trepei biologice.

În consecință, pentru îmbunătățirea trepei de epurare biologică s-a decis, în cursul anului 1977, înlocuirea aeratcurelor cu rotor de suprafață cu dispozitive de aerare-amestecătoare cu jet de apă /280/. Testările acestor

dispozitive privind capacitatea de oxigenare, randamentul energetic pentru aerare, eficiența de amestecare, efectuate împreună cu catedra de Mașini hidraulice, I.P. București, au confirmat justetea alegerii acestei soluții tehnice pentru situația stației Corlătești și au indicat posibilitățile de îmbunătățire a dispozitivelor prototip. În prezent, treapta întâia de epurare biologică a fost echipată în întregime cu dispozitive de aerare-amestecare cu jet, modificate (de tip „Corlătești”) și se încearcă intrarea în regim normal de funcționare a epurării biologice. Dificultățile în realizarea acestui obiectiv constau în timpul de staționare a apei reziduale în bazinul de aerare prea scurt (aproximativ 3 ore timp mediu hidraulic) și biodegradabilitatea redusă a apelor reziduale ($CBO_5/CCO \sim 0,1$). Ambii acești factori determină o producție mică de nămol biologic flocculat, care să poată fi menținut în bazinul de aerare și deci eficiența de epurare este redusă.

În viitor se preconizează reechiparea și a treptei a doua cu dispozitive de aerare-amestecare cu jet de apă și operarea epurării biologice într-o singură treaptă, ambele bazine lucrând în paralel, cu timp de aerare de aproximativ 10 ore.

Din cele expuse rezultă că există deosebiri importante între elementele de calcul care stau la baza proiectului stației Corlătești și aspectele practice de operare. În tabelul 48 sînt sistematizate comparativ principalele date de proces cuprinse în lucrările de cercetare și proiect și datele reale de operare. Se observă că deosebirile principale sînt la treapta de epurare biologică, unde sînt încărcarea volumică cît și sarcina nămolului sînt mult mai mari în realitate decît valorile pentru care s-a stabilit procesul. Sarcina mare a nămolului este dată de concentrația mică a așezărilor în bazinul de aerare.

Tabelul 48

Parametrii de proces ai stației de epurare Corlătești

Treapta de epurare	Parametrii de proces stabiliți prin cercetare (ж) și indicați în proiectul stației Corlătești (жж)	Datele de operare ale stației (1976-1981)
Coagulare-flotație	pH de coagulare (ж) 8,5	
	dozaj de chimicale (жж)	
	-sulfat feros, mg/dm ³ 50	46-48
	-poliacrilamidă, mg/dm ³ 1,5	-
	-var (CaO), mg/dm ³ 150	110-130
	timp de amestec, min. (ж) 3	2
	timp de reacție, min. (ж) 12	15
timp de decantare, min. (ж) 60	30-40	
Epurare biologică	timp de ședere (2 trepte), ore (ж) 9(3+6)	3(I treaptă)
	concentrație de nămol, mg/dm ³ (жж) 2200	100-200
	încărcare volumară, Kg CBO ₅ /m ³ .zi (жж) 0,564	0,725
	sarcina nămolului, Kg CBO ₅ /Kg nămol x zi (жж) 0,282	4,1

Dificultățile ivite în exploatarea stației Corlătești scot în relief necesitatea creării unei industrii proprii românești pentru echipamente specifice proceselor de epurare, cu performanțe ridicate și cu bună fiabilitate în exploatare.

În concluzie, cercetările de epurare au urmărit, în principal, stabilirea schemei de epurare, în condițiile influenței poluanților specifici: acizii naftenici și acizii sulfonici, proveniți din fracțiunile petroliere.

În cadrul acestor cercetări s-a evidențiat necesitatea pre-epurării locale a fluxurilor conținând acești poluanți, fezabilă prin tehnologiile elaborate de către autor, pentru obținerea unui efluent tratabil prin coagulare și prin epurare biologică.

Investigațiile efectuate după intrarea în funcțiune a stației de epurare au stabilit cauzele dificultății de a amorsa treapta de epurare biologică a stației Corlătești. Una din cauze rezidă în deosebirea dintre calitatea estimată a apelor reziduale influente în stație și cea reală, în ceea ce privește conținutul de acizi naftenici și de acizi sulfonici. Concentrațiile acestora depășesc adesea limitele de concentrație stabilite, datorită faptului că nu s-au realizat integral instalațiile de preepurare respective. Mai mult, s-a decelat prezența unui nou impurificator, anionul sulfhidric (S^{2-}), provenind din condensatele tehnologice și leșile reziduale generate în instalațiile de prelucrare secundară, construite ulterior punerii în funcțiune a stației de epurare. Totuși, principalul impediment constă în incapacitatea aeratoarelor cu rotor de a asigura omogenizarea întregului volum de apă din bazinele de aerare.

Experiența acumulată din exploatarea stației de epurare indică necesitatea creării unei industrii proprii românești pentru echipamente specifice proceselor de epurare în special de aerare, cu performanțe ridicate și cu bună fiabilitate în exploatare.

VI. CONCLUZII GENERALE

Cercetările întreprinse asupra epurării apelor reziduale, provenind din rafinările de petrol, au dus la următoarele concluzii mai importante :

1. În domeniul preparării apelor reziduale din rafinării s-au elaborat procedee pentru epurarea fluxurilor cu conținut de acizi naftenici, de acizi sulfonici, particule de cocs petrolier și de sulfuri.

a) Metoda elaborată pentru îndepărtarea acizilor naftenici constă în extracția acestora cu petrol lampant, în mediu acid și în prezență de clorură de sodiu, la pH=4. Proporția de solvent și de sare față de apa de tratat este de 1/10. În aceste condiții s-a obținut o eficiență de epurare de 98,4%. Procedeele au fost brevetate ca invenție. Instalații de preparare prin extracție cu petrol a acizilor naftenici au fost prevăzute la trei rafinării din zona Ploiești.

b) Procedeele elaborate pentru îndepărtarea acizilor sulfonici constă în extracție cu alcool izobutilic, pH-ul mediu fiind cuprins între 1-13. Proporția de solvent este de 10-100 p. solvent la 100 p. apă de tratat. Randamentul de epurare atinge 98%. Procedeele au obținut brevet de invenție. Rezultatele obținute sînt aplicabile în practică.

- O grupă de metode studiate pentru eliminarea acizilor sulfonici se bazează pe coagulare. Coagulanții utilizați au fost sărurile de aluminiu și de fier, precum și coagulanții anorganici complecși de tip FERAL și FERALTI. S-au obținut randamente de epurare, care atestă posibilitatea înlocuirii coagulanților clasici cu cei anorganici complecși.

- O altă metodă elaborată pentru îndepărtarea acizilor sulfonici a constat în precipitarea acestora cu clorură de calciu. Lucrarea conține ca elemente originale aplicarea procedeeului pentru un caz particular (leșia sulfonică rezultată la rafinarea uleiului de transformator), stabilirea

mecanismului de îndepărtare a acizilor sulfonici sub acțiunea clorurii de calciu și evidențierea posibilității de a se decanta precipitatul obținut.

- Pentru eliminarea acizilor sulfonici remanenți, în urma tratării prin precipitare sau coagulare a leșii sulfonice, s-a investigat posibilitatea reținerii acestora pe anioni de bazicitate medie sau slabă, determinându-li-se capacitățile utile de schimb. În cazul folosirii unei instalații cu filtru cationit și anionit are loc o creștere a eficienței de reținere a acizilor sulfonici.

c) Procedul propus pentru limpezirea apelor reziduale, provenite de la tăierea hidrolică a cocsului petrolier, constă în decantare gravitațională preliminară, tratare cu coagulanți asociați cu polielectroliti și decantare finală. Apa purificată conține 2-12 mg/dm³ suspensii, putând fi reutilizată la tăierea hidrolică a cocsului. Procedul a fost caracterizat ca invenție. Instalații industriale, bazate pe această metodă, au fost construite la toate unitățile de cocsare întârziată.

d) Îndepărtarea sulfurilor din apele reziduale provenind din rafinările de petrol a fost investigată prin mai multe metode.

- O serie de lucrări au fost orientate în direcția desulfurării prin stripare a apelor reziduale în cauză. Astfel s-a cercetat la scară de laborator, îndepărtarea hidrogenului sulfurat din leșii sulfuroase, prin stripare cu dioxid de carbon (gaze arse) și prin stripare cu abur; rezultatele obținute au permis proiectarea și realizarea unei instalații pentru striparea hidrogenului sulfurat din leșii sulfuroase.

S-a experimentat în continuare, la scara de laborator, striparea hidrogenului sulfurat din condensate tehnologice, în care acesta se află în prezență de amoniac, stabilindu-se condițiile în care amoniacul rămâne în soluție și hidrogenul sulfurat este îndepărtat în faza de vapori. Soluția elaborată la scară de laborator a fost confirmată prin cercetările efectuate la scară industrială. Metoda realizează în condiții

economice (fără ebur) striparea selectivă a hidrogenului sulfurat, la temperatură relativ joasă, folosind efectul combinat, de agent acidulant (datorat prezenței CO_2) și în același timp de antrenant (datorat prezenței N_2) al gazelor arse. Eliminarea sulfurilor este selectivă și integrală.

- O altă direcție de cercetare urmărită a constat în convertirea sulfurilor sub acțiunea oxigenului în tiosulfat de sodiu, a cărei nocivitate este mult mai scăzută. S-a urmărit oxidarea necatalitică cu oxigen a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, precum și catalizarea acestei reacții cu săruri ale metalelor tranziționale.

Prelucrarea datelor experimentale pentru oxidarea necatalitică au condus la o ecuație cinetică de tipul :

$V_{\text{or}} = k_{\text{global}} \times c_{\text{Na}_2\text{S}}$, în care constanta de reacție are forma:

$$k_{\text{global}} = \frac{1}{\frac{1}{K_L \cdot a} + \frac{1}{k_c}}$$

Prelucrarea datelor experimentale obținute la oxidarea catalitică cu oxigen molecular a sulfurii de sodiu în soluție apoasă, în prezență de Ni^{2+} , a permis obținerea unei ecuații cinetice de tipul : $v_r = k_{\text{global}} \times c_{\text{Na}_2\text{S}}^\alpha \times c_{\text{cat}}^\beta$, care s-a verificat pe date experimentale de oxidare, utilizând drept catalizator Mn^{2+} .

Încercările de corelare a intensității activității catalitice, exprimată prin valoarea constantelor globale de viteză de reacție, cu natura metalului tranzițional au condus la următoarele :

(a) Corelarea este univocă pentru toate metalele tranziționale testate (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ru, Rh, Pd, La și Pt) utilizând drept criteriu distanța interatomică sulf-metal tranzițional din sulfura respectivă. Aceasta sugerează ipoteza că, reacția de oxidare are loc prin cataliză eterogenă

cu oxigenul chemosorbit pe suprafața particulelor de sulfură a metalului tranzițional, greu solubilă. Prin reacția de oxidare sulfurile trec în sulfați solubili, ioni metalelor tranziționale reintrând în soluție, devenind astfel disponibili pentru un nou ciclu de reacție. Viteza de reacție este cu atât mai mare cu cât ciclul sulfură-sulfat este mai scurt. Este de presupus că aceasta se întâmplă atunci când oxigenul se chemosoarbe mai puternic, adică în cazul sulfurilor cu distanța interatomică sulf-metal mai mică.

(b) Pentru metalele tranziționale din prima serie (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), pe lângă criteriul distanței interatomice sulf-metal s-a pus în evidență ca un criteriu de corelare a activității catalitice și produsul dintre „stare d” și valența metalică.

De asemenea s-au calculat energiile de activare pentru sistemul necatalitic și pentru cel catalizat de Ni^{2+} și de Mn^{2+} . Faptul că la sistemul catalitic energie de activare are valori de ordinul de 4600 cal/mol față de 10.100 cal/mol pentru sistemul necatalitic arată că, urmare a efectelor catalizatorilor studiați, trecerea de la reacția necatalitică la cea catalitică se caracterizează printr-o diminuare a preponderenței transferului oxigenului la interfața gaz/lichid și creșterea preponderenței fenomenelor de transport în faza lichid.

Ecuațiile cinetice stabilite și corelațiile dintre viteza de reacție, cantitatea de energie absorbită și natura catalizatorului permit extrapolarea, cu destulă precizie, în afara condițiilor de experimentare.

Concluziile asupra posibilității preparării leșiiilor sulfuroase prin oxidare cu oxigen din aer au servit pentru proiectarea și realizarea unei instalații industriale.

2. În domeniul epurării primare s-a studiat coagularea apelor reziduale din rafinării cu coagulanți clasici și cu coagulanți anorganici complecși, precizându-se parametrii

procesului : domeniul optim de pH, dozele necesare de coagulanți clasici și anorganici complecși, precum și caracteristicile de sedimentare ale suspensiilor. S-a confirmat posibilitatea înlocuirii coagulanților clasici cu cei anorganici complecși.

a) Pornind de la definiția coagulării, ca proces fizico-chimic complex de tratare a apelor bazată pe efectele coagulării, definiție dată de prof.dr.ing.V.Cocheci, am căutat să vedem dacă acest proces se poate încadra ca metodă de îndepărtare a unor poluanți solubili, specifici apelor reziduale din rafinării, cum sînt hidrocarburile, naftenatii și sulfonații. Investigațiile au urmărit de asemenea stabilirea mecanismelor de eliminare a acestor poluanți. Indepărtarea acizilor naftenici și a acizilor sulfonici se datorește unor procese de complexare, pe seama produșilor de coagulare, fapt confirmat de studiul în IR al precipitatelor depuse după coagulare, în timp ce îndepărtarea hidrocarburilor are loc prin procese de adsorbție, concluzie rezultată din studiul precipitatelor prin microscopie electronică.

b) În continuare s-au stabilit efectele prezenței acizilor naftenici și sulfonici asupra epurării prin coagulare cu sulfat feros și sulfat de aluminiu, a apelor reziduale din rafinării.

c) S-a studiat influența polielectroliților asupra dozajului de coagulant și asupra evoluției procesului de coagulare cu sulfat feros a apelor reziduale din rafinările de petrol.

3. În cadrul cercetărilor întreprinse asupra epurării secundare, pe cale biochimică, a efluenților totali ai unor rafinării de petrol s-a constatat că pentru apele reziduale de acest tip, caracterizate printr-o concentrație relativ redusă de substanțe biodegradabile, există un timp de cerasă optim, de ordinul a 6-8 ore.

a) Cercetările de laborator, în vederea epurării biologice cu nămol activat, au demonstrat că se pot supune epurării biologice ape conținând 100 mg/dm^3 produse petroliere,

față de aproximativ 50 mg/dm^3 , cât se susține în literatură.

b) În cadrul cercetărilor privitoare la epurarea biologică a apelor reziduale din rafinării, s-a relevat superioritatea oxidării biologice în două trepte, față de cea într-o treaptă. Se realizează astfel o epurare mai intensă și se crează premiza preluării „șocului” în concentrația impurificatorilor.

c) Folosind metoda epurării în două trepte și un nămol activat acomodat la fenoli și mercaptani, respectiv la acizi naftenici și sulfonici, s-a constatat că sistemul biologic se menține la un comportament și nivel de activitate normal, chiar la concentrații ridicate ale impurificatorilor în cauză. S-a emis o ipoteză originală asupra rolului acizilor naftenici în procesul de creștere a microorganismelor din nămolul activat.

4. O altă categorie de cercetări se referă la condiționarea unor tipuri de nămoluri, generate în cursul epurării apelor reziduale din rafinările de petrol, utilizându-se în acest scop coagulanți clasici și anorganici complecși. S-a stabilit domeniul optim de pH pentru coagulare, dozele necesare de coagulanți, caracteristicile de filtrare ale nămolurilor coagulate (exprimate cantitativ prin rezistența specifică la filtrare), precum și caracteristicile de sedimentare ale acestora.

Din cercetările efectuate rezultă că, coagulanții anorganici FERAL și FERALFI se pot utiliza cu rezultate bune, la condiționarea nămolului primar și cel biologic provenit din epurarea apelor reziduale ale rafinărilor de petrol. În comparație cu coagulanții clasici, cei anorganici complecși acționează mai eficient producând o scădere mai accentuată a rezistenței specifice la filtrare.

5. Pe baza cercetărilor efectuate s-au stabilit și omologat procese de epurare chimico-biologică, care au stat la baza proiectării și construirii a două stații de epurare.

Una dintre acestea, amplasată la Corlatești, având o capacitate de $1300 \text{ m}^3/\text{oră}$, este destinată epurării în comun

a ansamblului de ape reziduale din cele trei rafinării ale municipiului Ploiești.

Stația Corlătești a intrat în funcțiune în 1975. Din exploatarea pînă în prezent a acestei unități s-au constatat deosebiri importante între datele de bază ale procesului și aspectele practice de operare. Deosebirile principale sînt la treapta biologică, unde atît încărcarea volumară, cît și sarcina nămolului sînt mult mai mari în realitate, decît valorile pentru care s-a stabilit procesul biologic. Principala cauză a acestor deosebiri rezidă în incapacitatea aeratoarelor cu rotor de suprafață, de a asigura omogenizarea întregului volum de apă din bazinele de aerare.

Se scot în relief măsurile experimentale luate pentru îmbunătățirea treptei de epurare biologică și care vizează înlocuirea aeratoarelor cu rotor de suprafață cu dispozitive de aerare-amestecare cu jet de apă.

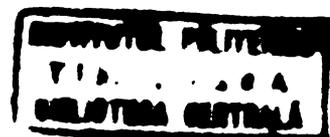
Experiența acumulată din exploatarea stației de epurare Corlătești indică necesitatea creării unei industrii proprii românești pentru echipamente specifice proceselor de epurare, în special de aerare, cu performanțe ridicate și cu bună fiabilitate în exploatare.

6. Paralel cu elaborarea proceselor de epurare s-a procedat la îmbunătățirea metodelor de control ale poluării. Utilizarea spectrelor electronice în ultraviolet (domeniu 200-300 nm) permite determinarea globală și/sau individuală a hidrocarburilor și a acizilor naftenici din apele reziduale și de suprafață, cu o precizie de 1% și o sensibilitate de pînă la 0,08 mg/dm³. Metoda a fost caracterizată ca invenție.

7. Prezenta teză se bazează, cu precădere, pe datele experimentale cuprinse în 20 de lucrări științifice publicate și 4 brevete de invenție, concentrînd o arie amplă de preocupări din domeniul epurării apelor reziduale din rafinării, o serie de probleme fiind rezolvate prin soluții originale, cu aplicații pînă la nivel industrial.

BIBLIOGRAFIE

1. DORST J., „Înainte ca natura să moară”, Editura Științifică, București, 1970, p.33 și 38.
2. ROMAN P., „Dezvoltarea tehnologică și echilibrul ecologic” în „Revoluția științifică-tehnică și modernizarea forțelor de producție”, Editura Politică, București 1976, p.247.
3. ROMAN V., „Secolul XX-secolul marilor revoluții. Sinteză și perspective”. Editura Academiei R.S.R., București, 1976, p.308 și 352.
4. RAZVAN E., Hidrotehnica, 19, 6, 270 (1974).
5. OERIU S., „Biochimie medicală”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974, p.703.
6. BANU A.C., „Influența omului asupra echilibrului hidrosferă-biosferă” în „Probleme actuale ale cercetării științifice”, Editura Academiei R.S.R., București, 1972, p.107.
7. LAZARESCU M. și RUSU G., Hidrotehnica, 17, 2, 78 (1972).
8. VAICUM L., Hidrotehnica, 19, 5, 225 (1974).
9. CONSTANTINESCU N.N., „Economia protecției mediului natural”, Editura Politică București, 1976, p.23, 28, 151, 260 și 282.
10. IANOVICI V., „Omul, creația și creatorul mediului său înconjurător”, în E.BONNEFOUS, „Omul sau natura ?” Editura Politică, București, 1976.
11. RUDOLFS W., „Industrial Wastes”, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1953, p.424.
12. POP V. a. Petrol și Gaze, 17, 5-6, 277 (1966), b. Petrol și Gaze, 17, 8, 424 (1966).
13. RADULESCU G.A., „Proprietățile țițeiurilor românești”, Editura Academiei R.S.R., București, 1961, p.323-331.
14. CREANGA C., „Curs de chimia țițeiului”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1962, p.223-257.
15. DEBEL N.C., „Tehnologie petrochimică”, București, Editura Tehnică, 1961, p.258.



16. CERNOJUKOV N.I. și OBREDCIKOV S.N., „Himie petrolului și gazele petrolului”, Gostoptekhizdat, Moskva, 1946, p.8-36.
17. RASSEV S., „Procese distructive de prelucrare a țițeiului”, Editura Tehnică, București, 1964, p.23-28.
18. COMANESCU S., „Hidrofinarea și hidrocracarea”, în „Procese de prelucrare și procese diverse” Editura ASIT, Ploiești, 1962, p.41-53.
19. RASSEV S. și C.IONESCU, „Reformarea catalitică”, Editura Tehnică, București, 1962, p.80.
20. MALACEA I., „Biologia apelor impurificate”, Editura Academiei R.S.R., București, 1969.
21. LEINCK F., STOFF H. și KOHLSCHÜTTER H., „Les eaux résiduaires industrielles”, Masson et Cie, Paris, 1970.
22. BARNEA M. și PAPADOPOULOS C., „Poluarea și protecția mediului”, Editura științifică și Enciclopedică, București, 1975.
23. MUNTEANU A., GAFITEANU M., NEGULESCU MG., VAICUM L. și TOMA I., „Apele uzate din industria petrolului” în „Epurarea apelor uzate industriale”, Editura Tehnică București, 1968.
24. VAICUM L.M., „Biodegradabilitatea detergenților”, Editura Academiei R.S.R., București, 1971.
25. OSNITKAIA L.K., Azerbaidjanskoe Naftianoe Hozeastovo, 1947, 5, 23.
26. HERMIA J., „Traitement des eaux industrielles”, Université de Louvain, ed.III, 1977.
27. SCHROEDER E.D., „Water and Wastewater Treatment”, McGraw-Hill, New York, 1977.
28. WEBER W.J., „Physicochemical Processes for Water Quality Control”, Willey, New York, 1972.
29. HAMMER M.J., „Water and Waste-Water Technology”, Willey, New York, 1975.
30. ANDERSON G.K. și ISAAC C.G., La Tribune du Cebadeau, 26, 359, 378 (1973).
31. RICHARD Y., Tech. et. Sc.munic., 69, 3, 113 (1974).

32. x x x „Manual on Disposal of Refinery Wastes. Volume on Liquid Wastes". American Petroleum Institute, New York, 1969.
33. O'MELIA C.R. și STUMM W., Jour. Amer. Water Works Assoc., 52, 11, 1393 (1967)
34. CRAFT T.F., Jour. Amer. Water Works Assoc., 55, 4, 428 (1966)
35. IVES K.J., Water. Res., 4, 3, 201 (1970).
36. x x x „Memento Technique de l'Eau", Baginmont, 1968.
37. MARTIN M.J.J., Eff. and Water Treat J., 14, 8, 12 (1974)
38. GARDNER N.A., Eff. and Water Treat J., 11, 2, 82 (1972)
39. GRIEVES R.B., MALONE D.P. și BEWLEY J.L., Water Res, 6, 2, 145 (1972).
40. KÖHLER R. Luft u. Betrieb., 13, 9, 324 (1969).
41. KATZ WJ. Petrol Refiner, 32, 5, 211 (1958).
42. ROHLICH G.A., Ind.Eng.Chem., 46, 2, 304 (1954).
43. COCHECI V., „Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicații la epurarea apelor reziduale industriale, teză de doctorat, I.P. „Traian Vuia" Timișoara, 1971.
44. COCHECI V., Bul. științ. și tehnic, seria chimie, I.P.T.V., Timișoara, tom 15/29, fasc.2, 177 (1970).
45. COCHECI V., Bul. științ. și tehnic, seria chimie, I.P.T.V., Timișoara, tom 15/29, fasc.2, 189 (1970).
46. BLACK A.P., J. Amer. Water Works, Assoc., 52, 4, 492 (1966).
47. OVERBEEK J.Th.G., „Flocculation and deflocculation, Stability of colloidal dispersiens", în „Surface and Coatings related to Paper and Wood". Syracuse University Press, Syracuse, New York, 1967, p.157-195.
48. STUMM W. și MORGAN J.J., Journ. Amer. Water Works Assoc., 54, 8, 971 (1962).
49. RUEHRWEIN R.A. și WARD D.W., Soil Science, 23, 6, 485 (1952).
50. BLACK A.P., BIRKNER F.B. și MORGAN J.J. Journ. Amer. Water Works Assoc., 52, 12, 1547 (1965).
51. BIRKNER F.B. și MORGAN J.J., Journ. Amer. Water Works Assoc., 60, 2, 175 (1968).

52. COLIN F., La Tribune du Cebedeau, 22, 309-10, 365(1969).
53. BEGLIN J.C., Chim.Ind. Génie Chimique, 105, 9, 527, (1972).
54. x x x Jour. Amer. Water Works Assoc., 63, 2, 99 (1971).
55. O'MELIA C.D. Public Works, 100, 5, 87 (1969).
56. MARTIN A. „Asupra unor aspecte ale procesului de coagulare și ale aplicării acestuia la tratarea și epurarea apelor”, teză de doctorat, I.P.T.V., Timișoara, 1982
57. GIRARDOT P.L., Tech. et. Sc.munic., 65, 2, 51 (1970).
58. BRENER L., La Tribune du Cebedeau, 31, 421,461 (1978)
59. DIVET P.Y., La Tribune du Cebedeau, 27, 371, 413 (1974).
60. WEBER W.J., Journ. San. Eng., Div. ASCE, 89, SA2, 31 (1963).
61. CHIFU E., „Chimie coloidală”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969, p.128, 131 și 141-142.
62. MÂNDRU I. și CEACĂREANU D.M., Chimia coloizilor și suprafețelor, Editura Tehnică, București, 1976, p.310 și 316.
63. SUATON J., L'Eau, 53, 12, 549 (1966).
64. BROOKS K., Oil Gas J., 58, 50, 132 (1960).
65. RESEN L., Oil Gas J., 57, 41, 176 (1959).
66. LEWIS A.W. și KAPLOVSKI A.J., Sew. and Ind.Wastes, 31, 4, 424 (1959).
67. HODGKINSON C.F., Sew. and Ind. Wastes, 31, 11, 1304 (1959).
68. x x x Sew. and Ind. Wastes, 30, 2, 185 (1958).
69. ELKIN H.F., Can. Jour. Chem. Eng., 35, 3, 129 (1957).
70. ELKIN H.F., Oil Gas J., 54, 56, 118 (1956).
71. GOTHARD N.J. și FOWLER J.A., Ind.Eng.Chem., 44,3,503 (1952).
72. HERVE D. Information Chimie, 1972, 109, 161.
73. WOLFF J.J., Chim.Ind. Génie Chimique, 103, 4,429 (1970).
74. POLLIO F.X., KUNIN R. și PETRALIA, J.W., Oil Gas J., 67, 20,126 (1969).
75. ROWE M.C., Eff. and Water Treat. J., 15, 10, 519 (1975).
76. GREGORY J. și DHOND R.V., Water Res., 6,6,681 (1972).
77. WOLFF J.J., La Tribune du Cebedeau, 24, 336, 487 (1971).

78. ABADIE A., AURELLE Y. și ROQUES H., La Tribune du Cebedeau, 23, 323, 445 (1970).
79. LASH L.D. și KOMINEK E.D., Chem. Eng., 82, 21, 49 (1975).
80. CHEREMISINOFF P.N. și HABIB Y.H., Water and Sew. Works, 112, 8, 46 (1972).
81. SIMON M., La Technique de l'Eau, 1971, 292, 31.
82. ROUSE J.W., Jour. Environ. Eng. Div., 102, EA5, 929 (1976).
83. REIDT M.J., La Tribune du Cebedeau, 23, 323, 410 (1970).
84. MAJUMDAR S.B., Water Res., 8, 5, 253 (1974).
85. ROSEN H.M., Water and Sew. Works, 119, 9, 102-104 (1972).
86. LAPLANCHE A., MARTIN G. și RICHARD Y., La Tribune du Cebedeau 27, 362, 22 (1974).
87. MALLEVIALLE J., Tech. et. Sc. munic., 70, 3, 107 (1975).
88. GOMELLA C., La Tribune du Cebedeau, 20, 287, 397 (1967).
89. ROSEN H.M., Jour. Water Poll. Control Fed., 45, 12, 2521 (1972)
90. HENRY C. și BOEGLIN J.C., La Tribune du Cebedeau, 24, 331-332 282 (1971).
91. KIESUKOWSKI M. și KRAJEWSKI S., La Technique de l'Eau, 1968, 259-260, 21.
92. MURMANN R.K. și ROBINSON P.B., Water Res., 8, 7, 543 (1974).
93. KIESZKOWSKI M., La Technique de l'Eau, 1968, 262, 39.
94. DESSART H., La Tribune du Cebedeau, 27, 362, 31 (1974).
95. TOUSSANT M., La Tribune du Cebedeau, 25, 342, 260 (1972).
96. ECKENFELDER W.W., Jour. Water Poll. Control Fed., 39, 2, 240, (1967).
97. BROUZES P.H., Water Res., 7, 5, 783 (1973).
98. MORTIER A., La Technique de l'Eau, 1974, 330, 59.
99. CHASICK A.H., Jour. Water Poll. Control Fed., 41, 7, 1377 (1969).
100. SHERWOOD P.W., Erdöl u. Kohle, 11, 12, 868 (1958).
101. BREBION, G., CABRIDENC, B. și HURIET, B., Rev. Inst. Franco. Pétrole, 22, 6, 1029 (1967).
102. BURKHEAD C.E. și MCKINNEY R.E., Jour. Water Poll. Control Fed, 40, 4, 557 (1968).
103. SCHROEDER E.D., Water and Sew. Works, 114, 8, 299 (1967).
104. WILDERER P., DIETZEL F. și HARTMANN, Das Gas- und Wasserfach, 116, 7, 315 (1975).

105. WAICUM L., Hidrotehnica, 15, 1, 5 (1970).
106. LABOUREUR P., Tech. et. Sc.munic., 71, 2, 45 (1976).
107. SAINT-PAUL și DESCLOS, La Technique de l'Eau, 1969, 271-272, 31
108. WALKER J. și LECLERC H., Water Res., 7, 5, 707 (1973).
109. EDELINE F., La Tribune du Cebedeau, 29, 391-342, 240 (1976).
110. ECKENFELDER W.W. Jr., Water and Sew. Works, 114, 6, 207(1967)
111. POP V.I., CEIANU M. și IONESCU S.I., Brevet RSR 60191 (1976).
112. POP V.I., IONESCU S.I., CIORT V., DESPA S.I., FARCAS I. și GRIGORIU D., Brevet RSR 58309 (1972).
113. MUNTSANU M.M., POP V.I., DACIN E. și STOICA A., Brevet RSR 65449 (1978).
114. COCHECI V., POP V.I., BACALOGU R., MARTIN A. și LÖRINCZI E., Bul.științ. și tehnic, seria chimie, I.P.T.V., Timișoara, tom 23(37), fas.1,7 (1978).
115. POP V.I., Rev.Chim., 29, 1, 60 (1978).
116. POP V.I., IONESCU S.I., Rev. Chim., 29, 2, 153 (1978).
117. POP V.I., TRUSCA V., BALAN M. și MANEA M., Rev.Chim. 30, 3, 257 (1979).
118. POP V.I., TRUSCA V., PLATON A. și TOMESCU P., Rev.Chim., 30, 8, 784 (1979).
119. POP V.I. PLATON A., MARIN I. și GHEORGHE S., Rev. Chim. 32, 12, 1191 (1981).
120. COCHECI V., POP V.I., BACALOGU R., MARTIN A., LÖRINCZI E., Bul.științ. și tehnic, seria chimie, I.P.T.V., Timișoara, tom.23(37), fasc.1,15 (1978).
121. POP V.I., Rev. Chim. 29, 10, 967 (1978).
122. POP V.I., Rev. Chim., 29, 11, 1060 (1978).
123. POP V.I. și IONESCU S.I., Petrol și Gaze, 25, 1, 46 (1974).
124. POP V.I. și IONESCU S.I., Petrol și Gaze, 25, 2, 97 (1974).
125. POP V.I. și IONESCU S.I., Petrol și Gaze, 25, 3, 144 (1974).
126. POP V.I. și IONESCU S.I., Rev.Chim., 26, 1, 56 (1975).
127. POP V.I. și IONESCU S.I., Rev.Chim., 26, 3, 241 (1975).
128. COCHECI V. și POP V.I., Lucrări tehnicō-științifice, Chimie și tehnologie chimică, I.P.T.V.Timișoara, 13-15 mai 1977.

129. MOSESCU N., KALMUTCHI G. și POP V.I., Brevet RSR nr. 60217 (1976).
130. MOSESCU N., KALMUTCHI G. și POP V.I., Rev. Chim., 27, 10, 697 (1976)
131. PHILLIPS C. jr. Ind. Eng. Chem., 46, 2, 300 (1954).
132. KOSSOVICZ L., Przemysl Chem., 1960, 6, 376.
133. CHACHULSKI J., OBRZUTOWA J., SUKNARDVSKI, S. și SLED H., Prace Instytutu Naftowego, Seria B, nr. 41, Stalinograd, 1956
134. KRESTA V. și KOUBIK M., „Removal of anion-active detergents from concentrated Industrial Wastes”, Hydraulic Research Institute, Praha-Podbaba, 1949.
135. POP V.I. și DACIN E., Materialele Congresului al 39-lea de Chimie Industrială, București, 7-11 sept. 1970, p. 4/43-4/46.
136. POP V.I. și DACIN E., Petrol și Gaze, 18, nr. special, 133 (1967).
137. DRU G., Revue de l'Industrie Minière, 42, 5, 374 (1965).
138. NEGULESCU M., GHEDERIM, V. și MIHAILESCU C., „Studii de protecția și epurarea apelor”, vol. 5, București I.S.C.H., 1964.
139. BOLT M.A., MAKARUSINA M.L. și STEPANOVA D.I., Koks i Him., 1966, 6, 14.
140. ROZGAJ S., Waste Water Kem. Ind. 14, 3, 134 (1965), ref. in : Chem. Abstr., 64, 4, 4783b (1966).
141. GIESSEKE E.W., Brevet U.S.A. nr. 3079331.
142. SPERLING R., Ind. Eng. Chem. 40, 5, 890 (1948).
143. LEWICKI L. și TOMASIK Z., Chim. Ind. Génie Chimique, 92, 3 bis 155 (1964).
144. CULP R.S., Jour. Water Poll. Control Fed., 35, 6, 799 (1963)
145. KRESTA V. și KOUBIK M., Chem. prumysl, 14, 6, 287 (1964).
146. COCHENCI V., TAUBER R., WINTER P., RETEZAN P., Bul. științ. și tehnic, seria chimie, I.P.T.V. Timișoara, tom 12(26), fasc. 1, 83 (1967).

147. COCECI V., MARTIN A., SAMARGHETAN P., HUSZ W., Brevet RSR nr.55844 (1972)
148. x x x „Book of A.S.T.M. Standards, vol.23, American Society for Testing and Materials, Baltimore, 1963, p.511.
149. SEDLANDER N.R. și GATES C.D., Ind.Eng. Chem. Proc. Des.Dev. 4, 1,55 (1965).
150. COLTHUP N.B., DALY L.H., și WITERLEY S.F., „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”. Academic Press, New York, London, 1964, p.191 și 310.
151. JANDER J. și HAZELDINE R.N., J.Chem. Soc. 1954, 919.
152. DETONI S. și HADZI, D., „Colloquium Spectroscopicum Internationale IV (Amsterdam, 1956). Pergamon Press Ltd., London, p.601-608.
153. NAKAMATO K., „Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds”. Traducere în limba rusă, Ed.Mir., Moscova, 1966, p.224; 132,151 și 268; p.132.
154. NAKAMATO K., FUJITA J., TANAKA S. și KABAYASHI M., J.Am. Chem.Soc., 79, 4904 (1957).
155. SCHINDLER H., Petrol Refiner, 28, 10, 152 (1949).
156. POP V.I. și ZAMFIRACHE R., Rev.Chim., 28, 11, 1078 (1977).
157. ABRAMS I.V., Brevet S.U.A. nr.3.232.867 (1966).
158. DUNNING H.N., KREEVOY M.M. și WHITE J.M., Brevet S.U.A. nr. 3.215.620 (1965).
159. WHITE J.M., DUNNING H.N. și KREEVOY M.M., Brevet S.U.A. nr. 3.213.621 (1965).
160. DUNNING H.N., KREEVOY M.M. și WHITE J.M., Brevet S.U.A., nr. 3.215.622 (1965).
161. DUNNING H.N., WHITE J.M. și WITTCOFF H., Brevet S.U.A. nr. 3.215.625 (1965).
162. HARRISON A.F., LOUDEN W.L. și JONES G., Erdöl u Kohle, 19, 8, 587 (1966).
163. x x x Gaz, Woda i Technica Sanitarna, 1969, 7, 240.
164. MARTINOLA F. și RICHTER A. „Jahrbuch vom Wasser”, Verlag Chemie Weinheim, 37, 1970, 250-264.

165. x x x Informations Chimie, 1971, 8-9, 89.
166. HINRICHS R.L. și SNOLYNINK V.L., Water Res., 10, 1, 79 (1976)
167. x x x „Manual on Disposal of Refinery Wastes”,
vol.IV, Sampling and Analysis of Waste Water,
American Petroleum Institute, New York, 1957.
168. BEYCHOK M.R., „Seventh World Petroleum Congress”, 9, London,
Elsevier Publishing Co Ltd., 1967, p.313-320.
169. x x x „Manual on Disposal of Refinery Wastes”,
vol.III, Chemical Wastes, ed.IV, American
Petroleum Institute, New York, 1960, p.75,
79 și 80.
170. CHEDAL M., Tech. et Sc.munic., 20, 5, 173 (1975).
171. BEYCHOK M.R., „Aqueous Wastes for Petroleum and Petrochemi-
cal Plants”, John Willey, London, 1967.
172. x x x Manualul inginerului chimist, vol.I, Editura
Tehnică, București, 1972, p.762.
173. SMITH A.G., Oil Gas J., 54, 62, 95 (1956).
174. BURROUGHS L.C. și SAMPLE, Sew. and Ind. Wastes, 31, 1, 57,
(1958).
175. ABEGG O., Erdöl u. Kohle, 14, 8, 621 (1961).
176. MARTIN J.D. și LEVANS L.D., Hydrocarbon Process and Petrol
Refiner 41, 5, 149 (1962).
177. x x x Brevet U.S.A. nr.3.963.611 (1976)
178. MURRAY F.E., Pulp Paper Mag. Can., 69, 1, 82 (1968).
179. TSUCHIYA G. și JOHANSON L., Tappi, 55, 5, 777 (1972).
180. ÖSTLUND G.H. și ALEXANDER J., J.Geophys Res., 68, 3995(1963)
181. CLINE J.D. și RICHARDS F.A., Environ. Sci. and Technol.,
3, 9, 838 (1969).
182. SOROKIN, Yu., Okeanologia, 11, 423 (1971).
183. ALMGREN T. și HAGSTRÖM I., Water Res. 8, 2, 395 (1979).
184. BOWERS J.W., FULLER M.J.A. și PARKER J.E., Chemistry and
Industry, 1966, 2, 65.
185. AVRAHAMI M. și GOLDING R.M., J.Chem.Soc.(A), 1968, 647.
186. CHEN K.Y. și MORRIS J.C., „Advances in Water Pollution
Research”, vol.2, Ed.Jenkins S.E., Pergamon
Press, Oxford, 1977.

187. CHEN K.Y. și MORRIS J.C., Environ. Sci. and. Technol., 6, 6,529 (1972).
188. MURRAY F.E., Tappi, 42, 9, 761 (1959).
189. ABEGG O. și ELSTER J. Erdöl U.Kohle, 15, 9, 721 (1962).
190. MARIC C., L'Industrie du Pétrole, 39, nr.spec. 109 (1970).
191. MERR A.J.J., Chimie du cuir, 1968, 1, 17 și 1968, 2, 43.
192. BARKER R.C. și BECKER E.S., Brevet U.S.A. nr.3860479 (1975).
193. BENDER M., Brevet U.S.A., nr.3.186.942 (1965).
194. BAILEY D.A. și HUMPHRES F.E., J. Soc. Leather Trades' Chemists, 51, 5, 154 (1967).
195. EYE D. și CLEMENT P.D., J.Am. Leather Chemists' Assoc., 67, 6, 256 (1972).
196. CCHECI V. și TAUBERT R., Bul. științ. și tehnic, seria Chimie, I.P.T.V. Timișoara, tom 19(33), fasc.1, 91 (1974).
197. UENO J., Jour. Water Poll. Control Fed., 46, 12, 2778(1974)
198. PASCHKE R.A., HWANG M.S. și JOHNSON D.W., Jour. Water Poll. Control Fed., 49, 12, 2445 (1977).
199. POP V.I., Rev. Chim. 28, 8, 765 (1977).
200. UENO Y., WILLIAMS A. și MURRAY F.E., Water Air and Soil Poll. 11, 1, 23 (1979).
201. KREBS H.A., Biochem Z., 204, 343 (1929), citat după (202).
202. CHEN K.Y. și MORRIS J.C., Jour. San Eng., Div. ASCE, 98, nr.AS 1 215 (1972).
203. SPECCHIA V., SICARDI S. și GIANETTO A.A., AIChE Journal, 20, 4, 646 (1974).
204. VALENTIN F.H.H., „Absorption in gas-liquid dispersions: some aspects of bubble technology”, E și F.N. Spon London, 1967, p.149.
205. CALDERBANK P.H. și MOO-YOUNG M.B., Chem. Eng. Sci, 16, 1-2, 39 (1961).
206. BAKER M.MoD. și JENKIS I., „The Electronic-Factor in Heterogeneous Catalysis”, în „Advances in catalysis and related subjects”, vol.VII (Frankenburg, Komorewski, Rideal, eds.). Academic Press New York, 1955, p.1-45.

207. HENGLEIN F. și HIRSCH E., *Erzbergbau und Metallhütten*, 4, 172 (1961), citat după (175).
208. SCHOMAKER V. și STEVENSON D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2710 (1961) citat după (209 a).
209. MURGULESCU I.G., „Introducere în chimia fizică”, București, (a) vol. I.1, 1976, p.211-212 și (b) vol. I.2., 1978, p.66.
210. PAULING I., „Chimie generală”, Editura științifică, București, 1972, p.183.
211. WATSELET B., *La Technique Moderne*, 62, 2, 56 (1970).
212. EMDE W., *Das Gas- und Wasserfach*, 104, 4, 94 (1963).
213. DIETRICH K.R.R., *Erdöl u. Kohle*, 19, 6, 430 (1966).
214. KAUFMANN, E. și LÖWE H., *Wasserwirtschaft-Wassertechnik*, 29, 4, 122 (1970).
215. JACQUES J., *L'Industrie du Pétrole*, 37, 404, 35 (1969).
216. ESSELBORN H. și MONNET J.D., *La Technique Moderne*, 61, 8-9 (1969).
217. HEINICKE D., *Erdöl u. Kohle*, 18, 6, 465 (1965).
218. SONTHEIMER H., *Erdöl u. Kohle*, 16, 6, 515 (1963).
219. MITCHELL G.E., *Oil Gas J.*, 68, 6, 515 (1963).
220. SEABRIGHT K.G., *Oil Gas J.*, 59, 38, 106 (1961).
221. DEGENS P.N., ZEE H. și KOMMER J.D., *Sewage and Industrial Wastes*, 27, 1, 10 (1955).
222. SMITH R.S., COHEN J.M. și WALTON G., *Jour. Amer. Water Works Assoc.* 48, 1, 55 (1956).
223. JOHNSON C.E., *Ing. Eng. Chem.*, 48, 6, 1080 (1956).
224. COHEN J.M. ROURKS G.A. și WOODWARD R.I., *Jour. Amer. Water Works Assoc.*, 50, 4, 463 (1968).
225. FITZGERALD C.L., CLEMENS M.M. și BILLY R.B., *Chem. Eng. Progress*, 66, 1, 36 (1970).
226. STREATFIELD E.L. „Technological Advances Industrial Water Treatment and Desalination”, in „Effluent and Water Treatment Convention”, London 1967.
227. x x x *Jour. Amer. Water Works Assoc.* 23, 2, 99 (1971).
228. MICHAELS A.S., *Ind. Eng. Chem.* 46, 1485 (1954).

229. LA MER V.K. și HEALY T.W., Rev. Pure Appl. Chem., 13, 112 (1963).
230. SAGOSCHEN J., Chem. Rundschau, 17, 3, 47 (1964).
231. MUELLER K.C. și BURBANK N.C. jr., Jour, Amer. Water Works Assoc., 56, 3, 333 (1964).
232. FENDER G., RUMMEL W. și STARK W., Wasserwirtschaft-Wasser-technik, 16, 5, 160, 1966.
233. MINZ D.M., Wasser, Luft und Betrieb, 8, 11, 679 (1964).
234. CONWYA R.A., Water and Sew. Works, 109, 9, 342 (1962).
235. HIEBENTHAL F. și SPETCH D., Eff. and Water Treat J., 2, 6, 308 (1967).
236. POLLIO F. și KUNIN R., Water and Wastes Eng., 4, 8, 64 (1967).
237. ANTKOWIAK R., Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 15, 7, 230 (1965).
238. MANFROY W., La Technique de l'Eau, 1968, 255, 35.
239. SHERBECK J.M., Jour Water Poll. Control Fed., 37, 8, 1180. (1965).
240. MORRIS R.H., Water Works and Wastes Engineering, 2, 3, 68 (1965).
241. SHARMAN L., Water and Wastes Engineering, 4, 8, 50 (1967).
242. BEARDSLEY J.A., Jour Amer. Water Works Assoc., 65, 1, 85, (1973).
243. REUTER J., La Technique de l'Eau, 1969, 267, 25.
244. HENRIET M. și WOLFF J.J., La Technique de l'Eau, 1973, 316, 49.
245. MCKINNEY B.E., „Microbiology for Sanitary Engineers”. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1962, p.118.
246. WESTON R.F., STACK V. și SITMAN W., „Mass Transfer Relationships in Biological Waste Treatment”. Pres. AICHE Annual Meeting. Atlanta, Ga, USA, 1960.
247. WUHRMANN K., „Effect of Oxygene Tension on Biochemical Reactions in Sewage Purification Plants”. Adv. in Biol. Waste Treat. W.W. Eckenfelder and Brother J. Mc.Cabe Ed. Pergamon Press, 1963.

248. x x x Protecția calității apelor. Seria tehnică
A-79. Editura Tehnică, București, 1972.
249. FENG T.H., Water and Sew Work, 109, 5, 183, 1962.
250. ECKENFELDER, W.W. și O'CONNOR J., „Biological Waste
Treatment”. Pergamon Press Ltd., Headington
Hill Hall, Oxford, ed.III, 1966.
251. DAVIS J.B., „Petroleum Microbiology” Elsevier Pub.Co.
Amsterdam, London.
252. HUBER L., Neue Entwicklungen bei der Biologischer
Reinigung von Erdölraffinerieabwässern.
Münchner Beiträge zur Abwasser. Fischerei
und Flussbiologie. Oldenbourg Verlag.
München Wien, 1964.
253. KARLIN, J.A., PEREVALOV, V., „Ooistka stocinih vod ot
nefteproduktov, Gostroizdat, Moscova, 1961,
p.71.
254. HEINICKE D., Chemie-Ingenieur, Tech., 39, 4, 183 (1967).
255. HEINICKE D., „Erfahrungen bei der biologischen Reinigung
industrieller Abwässer und der Aufbereitung
der anfallenden Schlämme”. Industrieabwasser
(1966).
256. LAMB C.J., WESTGARTH W.C., ROGERS J.L. și VERNEREN A.P.,
Jour.Water Poll. Control. Fed., 36, 10, 1263
(1964).
257. VAICUM L., Rev.Chim., 21, 11, 712 (1970).
258. x x x „Standard Methods for examination of Water
and Wastewater” American Public Health
Association, ed. 12, New York, 1979.
259. TRECCANI V., Ann. Inst. Super. Sanita, 1, 805 (1965).
260. FERNER R.R. „The Biological Decomposition of Naphtenic
Acids in a Refinery Effluent Stream” in
„V-th World Petroleum Congress”, New York,
sec.VII, paper nr.3 (1959).

261. BOGAN R.H. și SAWYER C.N., Sew. and Ind. Wastes, 26, 9, 1058 (1954).
262. DOWNING A.I., MELBOURNE K.L. și BRUCE A.M., J. Appl. Chem., 7, 590 (1957).
263. MCGAUHEY P.H. și KLEIN S.A., Sew. and Ind. Wastes, 31, 8, 877 (1959).
264. MCKINNEY R.E. și DONOVAN F.J., Sew and Ind. Wastes, 31, 690 (1959).
265. SIERP F. și THIELE J., Vom Wasser, 21, 197 (1954)
266. UMBREIT W.W. ș.a. „Manometric Techniques and Related Methods for the Study of Tissue Metabolism, Burgess Publ. Co., Minneapolis. Minn, 1948.
267. VESILIND A. „Treatment and Disposal of Wastewater Sludges” Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor Michigan, 1979.
268. GATES C.D. și McDERMOTT R.F., Jour. Amer. Water Works Assoc., 60, 3, 331 (1968).
269. GLENN B.W., JUDKINS J.F. și MORGAN J.M. Jour. Amer. Water Works Assoc., 65, 6, 414 (1973).
270. NOTSBAERT F.F., van HOUTE A.A. și WILMS P.A., Water Res., 9, 12, 1037 (1975).
271. EL-GOHARY F.A. și SALEH M., Water and Sew Works, 123, 3, 72 (1976).
272. FIKUM A.S. și PALSRUD B., Water Res., 8, 3, 203 (1976).
273. GHEDERIM V. „Contribuții la tehnologia de deshidratare a nămolurilor provenite din epurarea apelor uzate”, în „Studii de protecția și epurarea apelor”, vol.14, București, 1971.
274. GHEDERIM V. și WIEZEK M. „Metodologia de cercetare în laborator a parametrilor specifici de prelucrare a nămolurilor” în „Studii de protecția și epurarea apelor”, vol.12, București, 1969.
275. GHEDERIM V. și WIEZEK M., Hidrotehnica, 14, 7, 338 (1969)
276. GHEDERIM V., La Tribune du Cebedeau, 25, 347, 410 (1972).

277. POP V.I., și IONESCU S.I. „Elaborarea tehnologiei de epurare chimică și biologică a apelor reziduale din rafinării - Stația centrală Corlătești”. Referate tehnice I.C.I.T.P.R. nr.743 (1970), nr.941 (1971) și nr.1019 (1972).
278. POP V.I. și IONESCU S.I. „Stabilirea condițiilor optime de funcționare a stației de epurare Corlătești”. Referat tehnic I.C.I.T.P.R. nr.2063 (1976).
279. POP V.I. și IONESCU S.I., Rev.Chim., 33, 4, 383 (1982).
280. BALACESCU A., VÎLCU S., PCPOVICI G. și IONESCU S.I. Brevet R.S.R. nr.74485 (1978).