



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00437

(22) Data de depozit: 06.05.2011

(41) Data publicării cererii:
28.02.2012 BOPI nr. 2/2012

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN
TIMIȘOARA, STR. PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• GHEJU MARIUS TRAIAN,
ALEEA CRIVAIA NR. 2, SC. B, AP. 9,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• PODE RODICA,
STR. DR. IOAN MUREȘAN NR. 71, SC. B,
AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;

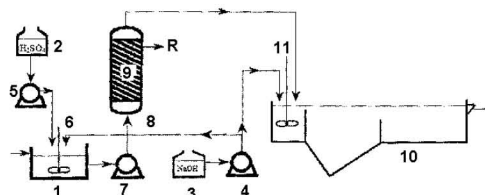
• IOVI AUREL,
STR. DR. ALEXANDRU MARTHA NR. 2A,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• BALCU IONEL, CALEA ARADULUI NR.10,
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO;
• COCHECI LAURA,
STR. ALEXANDRU GOLESCU NR. 6,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• CIOPEC MIHAELA ELVIRA,
STR. MARTIR MARIUS CIOPEC NR. 20,
SC. B, AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) PROCEDU ȘI INSTALAȚIE DE ÎNDEPĂRTARE A
CROMULUI DIN APELE REZIDUALE CU CONȚINUT DE
CROM HEXAVALENT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și o instalație de îndepărtare a cromului din apele reziduale cu conținut de 1...100 mg/l Cr (VI). Procedeu conform invenției constă în reducerea cromului hexavalent la crom trivalent, cu șpan de fier, la un timp de contact de 1...2 h, la pH de 2, respectiv, 2, 5, după care efluentul este adus, cu NaOH 30%, la pH de 8,3 într-un bazin în care este lăsat să precipite timp de 5 h, apa tratată, decantată, încadrându-se în final în limitele maxime admise pentru deversarea în rețelele de canalizare. Instalația conform invenției este formată dintr-un bazin (1) de corecție a pH-ului, o coloană (8) de activare/reactivare/reducere cu umplutură din șpan de fier, și un bazin (10) de precipitare-decantare.

Revendicări: 4
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



167

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2011 00437</i>
Data depozit <i>06.05.2011</i>

DESCRIEREA INVENȚIEI

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE ÎNDEPĂRTARE A CROMULUI DIN APELE REZIDUALE CU CONȚINUT DE CROM HEXAVALENT

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație de îndepărtare a cromului din apele reziduale cu un conținut de crom hexavalent (Cr(VI)) de 1-100 mg/L.

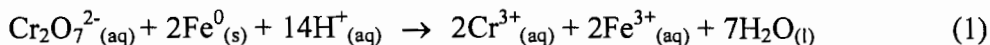
Combi-națiile cele mai stabile și mai des întâlnite ale cromului în natură sunt cele la starea de oxidare +3 (crom trivalent - Cr(III)) și +6 (crom hexavalent - Cr(VI)). Dintre acestea, Cr(VI) este forma cea mai mobilă, reactivă și, totodată, cea mai toxică; în schimb, combinațiile Cr(III) au o solubilitate, mobilitate și toxicitate mult mai scăzută (Fendorf, S.E., Surface reactions of chromium in soil and waters, Geoderma, 67, 1995, 55-71). Din aceste motive, unul dintre cele mai răspândite procedee de detoxifiere a apelor cu conținut de Cr(VI) constă în reducerea chimică a Cr(VI) la Cr(III). Cei mai importanți agenți chimici reducători folosiți pentru reducerea Cr(VI) existent în apele reziduale contaminate cu acest poluant sunt: săruri ale fierului divalent, sulfiți, metabisulfiți, dioxid de sulf, ditioniți, hidrogen sulfurat. (Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F.J., Passino, R., The reduction of chromium(VI) by iron(II) in aqueous solutions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 1998, 1509-1519; Beukes, J.P., Pienaar, J.J., Lachmann, G., Giesekke, E.W., The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater, Water SA, 25, 1999, 363-370; Chang, L.Y., Chrome reduction and heavy metals removal from wastewater – a pollution prevention approach, WM'01 Conference, February 25-March 1, 2001, Tucson, AZ; Ahn, M., Remediation of chromium(VI) in the vadose zone: stoichiometry and kinetics of chromium(VI) reduction by sulfur dioxide, Master of Science Thesis, Texas A&M University, 2003; Cheng, C.-J., Lin, T.-H., Chen, C.-P., Juang, K.-W., & Lee, D.-Y., The effectiveness of ferrous iron and sodium dithionite for decreasing resin-extractable Cr(VI) in Cr(VI)-spiked alkaline soils, Journal of Hazardous Materials, 164, 2009, 510-516; Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E. C., & Xu, H., Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. Environmental Science and Technology, 35, 2001, 2219-2225). Utilizarea acestor reactivi are însă dezavantajul ca aceștia sunt scumpi și/sau toxici. Dizolvarea și dozarea acestor reactivi, precum și procesul de reducere în sine, implică utilizarea unor instalații complexe, care trebuie operate și supravegheate de către personal cu o calificare superioară în acest domeniu. În cazul variațiilor bruște ale concentrației Cr(VI), este necesară recalcularea dozei de reactiv de reducere, ceea ce face ca, pentru o anumită



periadă de timp, fie randamentul procesului de reducere a Cr(VI) să fie mai mic de 100% (la o creștere a concentrației Cr(VI)), fie cantitatea de reactivi de reducere utilizată este prea mare (la o scădere a concentrației Cr(VI)).

Scopul invenției este acela de a elimina dezavantajele reducerii Cr(VI) cu reactivii chimici menționați, prin aceea că realizează reducerea totală a cromului existent sub formă de Cr(VI) în apele reziduale, utilizând un agent reducător ieftin, cu toxicitate scăzută, folosind o instalație simplă de reducere care permite tratarea continuă a apelor reziduale cu concentrații variabile de Cr(VI).

Procedeul pentru îndepărtarea cromului din apele reziduale poluate cu Cr(VI), conform invenției, constă în reducerea totală a Cr(VI) la Cr(III) într-o coloană umplută cu șpan de fier, urmată de precipitarea Cr(III) cu NaOH. Reducerea Cr(VI) are loc conform reacției:

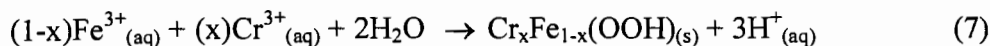
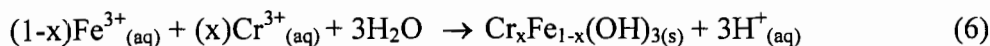


Din această reacție se observă că procedeul este favorizat de prezența protonilor. Eficiența maximă a reacției este la pH 2.5, aceasta scăzând considerabil la pH > 3. În schimb, la pH ≤ 2 are loc consumul rapid al șpanului deoarece, în condiții extrem de acide, reducerea protonilor și nu cea a Cr(VI) este reacția dominantă care contribuie la coroziunea șpanului, conform reacției:



Totodată, datorită faptului că reducerea Cr(VI) la Cr(III) are loc cu consum de protoni, va avea loc o creștere moderată a pH-ului, fapt ce va avantaja etapa următoare de îndepărtare a speciilor cationice rezultate din reacțiile (1), (2) și (3).

Speciile chimice cationice rezultate din reacțiile (1), (2) și (3) sunt în continuare îndepărtate din efluentul coloanei într-un bazin de precipitare-decantare, prin (co-)precipitare cu NaOH la pH 8,3, conform reacțiilor:



În aceste condiții de operare, efluentul bazinului de precipitare-decantare va avea concentrații ale Cr(VI) și Cr(total) în conformitate cu limitele maxime admise de HG 352/NTPA 002/2005 la deversarea în rețelele de canalizare.



Invenția prezintă următoarele avantaje:

- folosirea ca material reducător a unui deșeu industrial ieftin, netoxic, disponibil în cantități mari pe plan local în numeroase localități: șpanul rezultat în urma prelucrării mecanice a pieselor din oțel (nu și din oțel inox);
- utilizarea unei instalații simple de reducere a Cr(VI) la Cr(III);
- activarea inițială a șpanului și reactivarea șpanului epuizat au loc simultan cu reducerea Cr(VI), ceea ce permite o funcționare în flux continuu a instalației de tratare a apelor reziduale;
- obținerea unor efluenți tratați conformi cu limitele normate de HG 352/NTPA 002/2005 pentru Cr(VI) și Cr(total) la deversarea în rețelele de canalizare.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției, în legătură cu figura 1 care reprezintă schema de flux pentru realizarea procedurii conform invenției, care implică următoarele faze tehnologice:

- Corecția pH-ului apelor reziduale;
- Activarea șpanului/reactivarea șpanului/reducerea Cr(VI) la Cr(III);
- Precipitarea speciilor cationice rezultate în urma reducerii Cr(VI) la Cr(III).

Apa reziduală este stocată în bazinul 1 unde are loc corecția de pH cu soluție acidă din rezervorul 2, sau cu soluție alcalină din rezervorul 3, în funcție de valoarea inițială a pH-ului apei reziduale. Soluțiile acide sau alcaline sunt transferate în bazinul 1 prin intermediul pompelor 4 sau 5, omogenizarea fiind realizată cu ajutorul agitatorului 6. Pentru activarea inițială a șpanului (eliminarea oxizilor/hidroxizilor de la suprafața șpanului) pH-ul este reglat la valoarea 2 și apa reziduală este transferată din bazinul 1 cu ajutorul pompei 7 în coloana de reducere 8 prevăzută cu umplutură de șpan de fier 9 și având un raport înălțime umplutură/diametru coloană = 2. Activarea este considerată încheiată atunci când șpanul din partea superioară a coloanei este lipsit de producții de coroziune existenți inițial la suprafața sa. După ce șpanul a fost activat, apa reziduală este în continuare transferată, fara niciun fel de întrerupere, din bazinul 1 în coloana de reducere 8, dar la o valoare a pH-ului de 2,5. Timpul de contact al apei reziduale cu șpanul în coloana de reducere 8 este calculat astfel:

$$t_{\text{contact}} = 1 + \frac{C}{100} \text{ (h)} \quad (8)$$

unde: C – concentrația Cr(VI) (mg/L)

Masa de șpan necesară este calculată, în funcție de cantitatea de Cr(VI) care se dorește a fi total



R. Amis

redușă până la epuizarea umpluturii, astfel:

$$m_{span} = \frac{m_{Cr(VI)}}{2} \quad (\text{kg}) \quad (9)$$

unde: $m_{Cr(VI)}$ – masa de Cr(VI) care se dorește a fi redusă (g); 2 – capacitatea medie de reducere a șpanului (g Cr(VI)/kg șpan).

Volumul umpluturii de șpan este calculat cu ajutorul relației:

$$V_{umplutură} = \frac{m_{span}}{d_{vrac}} \quad (\text{L}) \quad (10)$$

unde: m_{span} – masa de șpan (kg) calculată conform relației (9); d_{vrac} – densitatea în vrac a șpanului (kg/L);

Debitul maxim de apă reziduală prin coloană este calculat cu ajutorul relației:

$$Q_{maxim} = \frac{P \cdot V_{umplutură}}{t_{contact}} \quad (\text{L/h}) \quad (11)$$

unde: $t_{contact}$ – timpul de contact (h) calculat conform relației (8); $V_{umplutură}$ – volumul umpluturii de șpan (L) calculat conform relației (10); P – porozitatea șpanului (%).

Din coloana de reducere 8 apa reziduală este trimisă gravitațional către bazinul de precipitare-decantare 10 unde cu ajutorul agitatorului 11 are loc amestecarea cu reactivul de precipitare, transferat din rezervorul de stocare 3 cu ajutorul pompei 4 astfel încât pH-ul în bazin să fie 8,3. Coloana de reducere 8 este prevăzută, la o înălțime de 80% din înălțimea umpluturii, cu un racord R din care se prelevează zilnic câte o probă de apă care este analizată pentru determinarea Cr(VI) conform SR ISO 11083. Când în proba de apă colectată este identificată prezența Cr(VI) se consideră că umplutura de șpan a fost epuizată și este necesară reactivarea acesteia. Reactivarea șpanului se efectuează la fel ca și activarea inițială, la pH 2, fără a întrerupe funcționarea coloanei de reducere. După ce șpanul a fost reactivat, apa reziduală este în continuare transferată, fără niciun fel de întrerupere, din bazinul 1 în coloana de reducere 8, dar la o valoare a pH-ului de 2,5.

Exemplul 1. Influentul instalației are o concentrație a Cr(VI) de 1 mg/L și pH neutru iar șpanul are o densitate în vrac de 1 kg/L și o porozitate de 90%.

Influentul instalației este colectat în bazinul de corecție a pH-ului unde are corectarea pH-ului la valoarea 2, în vederea activării șpanului, prin adaosul a 2,67 cm³ H₂SO₄ 30% / litru apă reziduală. După ce șpanul a fost activat, pH-ul apei reziduale este în continuare corectat la



Ator

valoarea 2,5 prin adaosul a 0,84 cm³ H₂SO₄ 30% / litru apă reziduală. Pentru o cantitate de 100 g Cr(VI) dorită a fi redusă, masa de șpan necesară este de 50 kg. Apa reziduală cu pH-ul corectat inițial la 2 iar apoi la 2,5 este pompată în curent ascendent în coloana cu umplutură de șpan de fier, cu un timp de contact de 1 oră și un debit maxim de 45 L/h. Efluentul coloanei de reducere este direcționat gravitațional către bazinul de precipitare-decantare unde are loc precipitarea cu NaOH 30% a cationilor rezultați în urma reducerii Cr(VI), la un timp de staționare de 5 ore și pH 8,3. În momentul în care umplutura de șpan a fost epuizată, se efectuează reactivarea acesteia, prin reglarea pH-ului apei reziduale la valoarea 2. După ce șpanul a fost reactivat, se reia reglarea pH-ului apei reziduale la valoarea 2,5, fără întreruperea funcționării instalației.

Exemplul 2. Influentul instalației are o concentrație a Cr(VI) de 100 mg/L și pH 2 iar șpanul are o densitate în vrac de 1,6 kg/L și o porozitate de 60%.

Pentru activarea șpanului apa reziduală este direct transferată din bazinul de corecție a pH-ului în coloana de reducere, fără a mai fi necesară, în acest caz, corecția de pH. După ce șpanul a fost activat, apa reziduală este în continuare transferată în coloana de reducere dar după o prealabilă corecție a pH-ului la valoarea 2,5 prin adaosul a 0,69 cm³ NaOH 30% / litru apă reziduală. Pentru o cantitate de 1200 g Cr(VI) dorită a fi redusă, masa de șpan necesară este de 600 kg. Apa reziduală cu pH-ul inițial 2 iar apoi corectat la 2,5 este pompată în curent ascendent în coloana cu umplutură de șpan de fier, cu un timp de contact de 2 ore și un debit maxim de 112,5 L/h. Efluentul coloanei de reducere este direcționat gravitațional către bazinul de precipitare-decantare unde are loc precipitarea cu NaOH 30% a cationilor rezultați în urma reducerii Cr(VI), la un timp de staționare de 5 ore și pH 8,3. În momentul în care umplutura de șpan a fost epuizată, se efectuează reactivarea acesteia, prin pomparea apei reziduale la pH 2. După ce șpanul a fost reactivat, se reia reglarea pH-ului apei reziduale la valoarea 2,5, fără întreruperea funcționării instalației.

Randamentul de îndepărtare al instalației, conform invenției, este de 100% pentru Cr(VI) și de 98,5% pentru Cr(total).

Rezultatele obținute pentru probe sintetice de ape reziduale cu conținut de crom hexavaent tratate prin fluxul cu fazele: corecție pH → activare șpan/reactivare șpan/reducere Cr(VI) la Cr(III) → precipitare-decantare, au fost reproductibile.



R. Avila

REVENDICĂRI

1. Procedeu de îndepărtare a cromului din apele reziduale cu conținut de crom hexavalent, **caracterizat prin aceea că** se corectează pH-ul apei reziduale la valoarea 2 pentru activarea/reactivarea șpanului concomitentă cu reducerea Cr(VI), respectiv la 2,5 pentru reducerea Cr(VI) după ce activarea/reactivarea șpanului a fost efectuată, cu H₂SO₄ 30% sau NaOH 30%, în funcție de valoarea inițială a pH-ului, după care apa reziduală este tratată cu șpan de fier într-o zonă de reducere, cu un timp de staționare de 1-2 ore, când are loc reducerea cromului hexavalent la crom trivalent, efluentul rezultat fiind direcționat gravitațional către o zonă de precipitare unde are loc tratarea lui la pH 8,3 cu NaOH 30% pentru îndepărtarea cationilor rezultați în urma reducerii, la un timp de staționare de 5 ore.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pentru calculul timpului optim de contact din coloana de reducere se ține cont de concentrația Cr(VI) în apa reziduală, conform ecuației (8).

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pentru calculul masei optime necesare de șpan din coloana de reducere se ține cont de capacitatea medie de reducere a șpanului, conform ecuației (9).

4. Instalație pentru aplicarea procedurii de îndepărtare a cromului din apele reziduale cu conținut de crom hexavalent, definit la revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este formată dintr-un bazin de corecție a pH-ului (1), o coloană de activare/reactivare/reducere (8) și un bazin de precipitare-decantare (10).



DESENE EXPLICATIVE

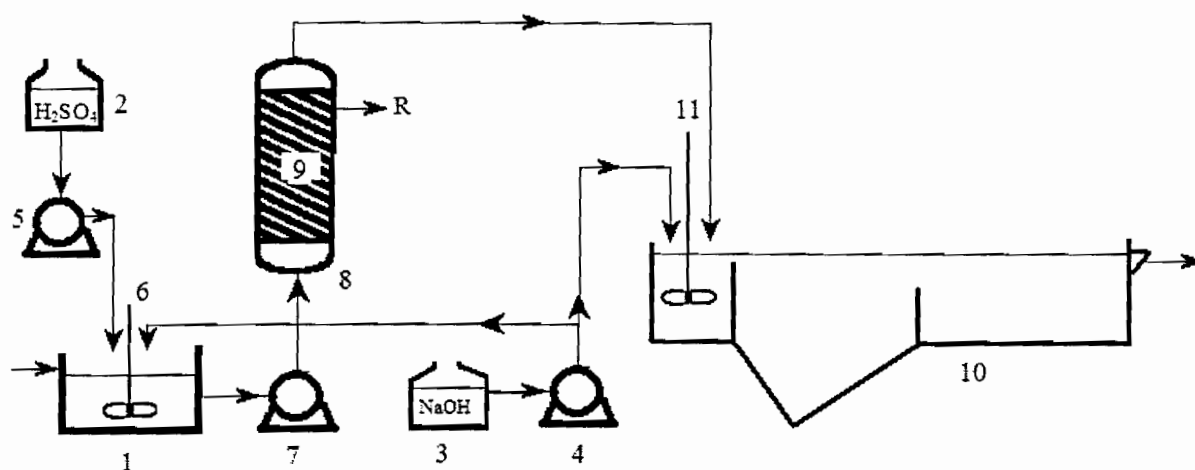


Figura 1. Instalație pentru aplicarea procedurii de îndepărtare a cromului din apele reziduale cu conținut de crom hexavalent

