



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00437**

(22) Data de depozit: **06/05/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2012 BOPI nr. **2/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 69366; RO 121109 B1;
RU 2281918 (C1); RO 122544 B1**

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A CROMULUI HEXAVALENT
DIN APELE REZIDUALE**



RO 127099 B1

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

3 Combinațiile 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
5 acestea, Cr(VI) este forma cea mai solubilă, mobilă, reactivă și, totodată, cea mai toxică; în
schimb, combinațiile Cr(III) au o solubilitate, mobilitate și toxicitate mult mai scăzută
7 (**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 tratare a apelor
9 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
11 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
13 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.,
15 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
17 removal from wastewater - a pollution prevention approach", WM'01 Conference,
February 25-March 1, 2001; Tucson, A. Z., Ahn, M. L., "Remediation of chromium (VI)
19 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.-
21 H., Chen C.-P., Juang K.-V. V., & Lee D.-Y., "The effectiveness of ferrous iron and
sodium dithionite for decreasing resin-extractable Cr(VI) in Cr(VI)-spiked alkaline
23 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
25 media: stoichiometry and kinetics", Environmental Science and Technology, 35, 2001,
2219-2225). Utilizarea acestor reactivi are însă dezavantajul că aceștia sunt scumpi și/sau
27 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
29 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
31 perioadă de timp, fie randamentul procesului de reducere a Cr(VI) să fie mai mic (la o
creștere a concentrației Cr(VI)), fie cantitatea de reactivi de reducere utilizată să fie prea
33 mare (la o scădere a concentrației Cr(VI)).**

Prin aplicarea invenției se elimină dezavantajele menționate prin aceea că include
35 următoarele etape:

- colectarea apelor reziduale cu conținut de crom hexavalent, și aducerea acestora
37 la un pH = 2,5;

- aducerea în contact a apelor reziduale cu șpanul de fier activat, cu un timp de
39 staționare de 1...2 h, când are loc reducerea cromului hexavalent la crom trivalent;

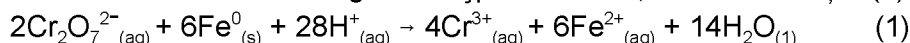
- precipitarea cromului trivalent din apele reziduale, prin tratare cu hidroxid de sodiu
41 30%, la o valoare a pH-ului de 8,3, cu un timp de staționare de 5 h.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea randamentului de
43 reducere 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
45 tratarea continuă a apelor reziduale cu concentrații variabile de Cr(VI).

RO 127099 B1

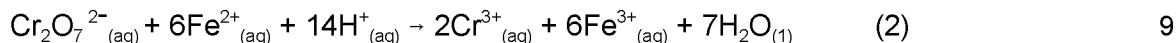
Procedeul pentru îndepărtarea cromului din apele reziduale poluate cu Cr(VI), conform invenției, constă în reducerea totală a Cr(VI) la Cr(III) într-o coloană umplută cu șpan de fier, urmată de precipitarea Cr(III) cu NaOH. Reducerea Cr(VI) în interiorul coloanei cu umplutură de șpan de fier are loc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

- reducerea directă/heterogenă cu șpanul de fier, conform reacției (1):

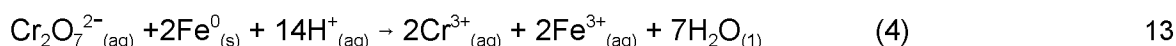


- reducerea indirectă/omogenă cu Fe^{2+} rezultat din reacțiile (1) și (3), conform reacției

(2):



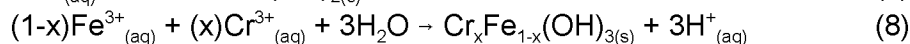
Reacția globală a reducerii Cr(VI) în interiorul coloanei cu umplutură de șpan de fier este:



Din reacțiile (1), (2), (3) și (4) se observă că procedeul este favorizat de prezența protonilor. Eficiența maximă a reacției este la pH 2,5, aceasta scăzând considerabil la $\text{pH} > 3$. În schimb, la $\text{pH} < 2$ are loc consumul rapid al șpanului deoarece, în condiții extrem de acide, reducerea protonilor (reacția (3)) este reacția dominantă, aceasta determinând o dizolvare oxidativă extrem de rapidă a șpanului.

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 efluentului coloanei, 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:

- se folosește ca material reducător un 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);

- se utilizează o instalație simplă 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 ce 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).

RO 127099 B1

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

$$13 \quad t_{contact} = 1 + \frac{C}{100} (h) \quad (10)$$

14 unde: C - concentrația Cr(VI) (mg/L).

15 Masa de șpan necesară este calculată, în funcție de cantitatea de Cr(VI) care se
16 dorește a fi total redusă până la epuizarea umpluturii, astfel:

$$17 \quad m_{span} = \frac{m_{Cr(VI)}}{2} (kg) \quad (11)$$

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

20 Volumul umpluturii de șpan este calculat cu ajutorul relației:

$$21 \quad V_{umplutură} = \frac{m_{span}}{d_{vrac}} (L) \quad (12)$$

22 unde: m_{span} - masa de șpan (kg) calculată conform relației (11); d_{vrac} - densitatea în
23 vrac a șpanului (kg/L).

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

$$25 \quad Q_{maxim} = \frac{P \cdot V_{umplutură}}{t_{contact}} (L/h) \quad (13)$$

26 unde: $t_{contact}$ - timpul de contact (h) calculat conform relației (10); $V_{umplutură}$ - volumul
27 umpluturii de șpan (L) calculat conform relației (12); P - porozitatea șpanului (%).

28 Din coloana de reducere 8 apa reziduală este trimisă gravitațional către bazinul de
29 precipitare-decantare 10, unde, cu ajutorul agitatorului 11, are loc amestecarea cu reactivul
30 de precipitare, transferat din rezervorul de stocare 3 cu ajutorul pompei 4, astfel încât pH-ul
31 în bazin să fie 8,3. Coloana de reducere 8 este prevăzută, la o înălțime de 80% din înălțimea
32 umpluturii, cu un racord R din care se prelevează zilnic câte o probă de apă care este anali-
33 zată pentru determinarea Cr(VI) conform SR ISO 11083. Când în proba de apă colectată

RO 127099 B1

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 loc corectarea pH -ului la valoarea 2, în vederea activării șpanului, prin adaosul a 2,67 mL H_2SO_4 30%/L apă reziduală. După ce șpanul a fost activat, pH -ul apei reziduale este în continuare corectat la valoarea 2,5, prin adaosul a 0,84 mL H_2SO_4 30%/L 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 h, și un debit de maximum 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 h și pH de 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 -ul 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 de 2,5 prin adaosul a 0,69 mL NaOH 30%/L 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 h și un debit de maximum 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 h și pH de 8,3. În momentul în care umplutura de șpan a fost epuizată, se efectuează reactivarea acesteia, prin pomparea apei reziduale la pH de 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 hexavalent, tratate prin fluxul cu fazele: corecție pH → activare șpan/reactivare șpan/reducere Cr(VI) la Cr(III) → precipitare-decantare, au fost reproductibile.

RO 127099 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de îndepărtare a cromului hexavalent din apele reziduale, prin reducerea acestuia la crom trivalent, cu șpan de fier, urmată de precipitarea cromului trivalent obținut cu un hidroxid de sodiu, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

5

- colectarea apelor reziduale cu conținut de crom hexavalent, și aducerea acestora la un $pH = 2,5$;

7

- aducerea în contact a apelor reziduale cu șpanul de fier activat cu un timp de staționare de 1...2 h, când are loc reducerea cromului hexavalent la crom trivalent;

9

- precipitarea cromului trivalent din apele reziduale, prin tratare cu hidroxid de sodiu 30%, la o valoare a pH -ului de 8,3, cu un timp de staționare de 5 h.

11

13

2. Procedeu de îndepărtare a cromului hexavalent din apele reziduale, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** șpanul de fier este activat sau reactivat după ce a fost epuizat, prin tratare cu apă reziduală al cărei pH a fost corectat la o valoare de 2 cu acid sulfuric 30%, sau hidroxid de sodiu 30%, în funcție de pH -ul inițial al apelor reziduale, apa ce rezultă de la activarea sau reactivarea șpanului fiind recirculată în proces.

15

17

3. Procedeu de îndepărtare a cromului hexavalent din apele reziduale, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** timpul optim de contact pentru realizarea reducerii cromului hexavalent la crom trivalent se stabilește în funcție de concentrația cromului hexavalent în apa reziduală.

19

21

4. Procedeu de îndepărtare a cromului hexavalent din apele reziduale, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** masa optimă de șpan de fier necesară reducerii cromului hexavalent la crom trivalent se calculează în funcție de capacitatea medie de reducere a șpanului, și de cantitatea totală de crom hexavalent care trebuie redusă până la epuizarea șpanului.

23

25

