



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00254

(22) Data de depozit: 22.03.2011

(41) Data publicării cererii:
28.09.2012 BOPI nr. 9/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ȘI
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PIELĂRIE, ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SIMION DEMETRA,
BD. DIMITRIE CANTEMIR NR.9, BL.7, SC.B,
ET.3, AP.59, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;
• GAIDĂU CARMEN,
STR.AL.PAPIU ILARIAN NR. 6, BL.42,
AP.53, SC.2, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) TEHNOLOGII MEMBRANARE COMBINATE PENTRU
ÎNDEPĂRTAREA METALELOR GRELE DIN APELE
REZIDUALE, PROVENITE DIN INDUSTRIA DE PIELĂRIE

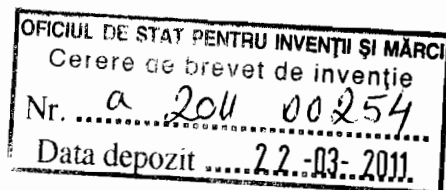
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru îndepărtarea cromului, zincului și nichelului din apele reziduale provenind din industria pielăriei. Procedeu conform invenției constă din tratarea chimică a apelor reziduale într-o instalație utilată cu membrană de microfiltrare, trecerea permeatului printr-o membrană cu osmoză inversă, la 2 bari, soluția rezultată este supusă separării prin membrane în emulsie obținută dintr-un amestec de emulgatori tensidici, din clasa bolaamfile,

și o tensidă clasică la un raport 1:1:1 și o concentrație de 0,5...3%, pentru metalele grele utilizându-se un complexant specific, de tipul unei sări cuaternare de amoniu, când se obțin două faze, o fază membrană tip emulsie ce reține metalele grele, și o fază de apă reziduală purificată.

Revendicări: 3
Figuri: 6



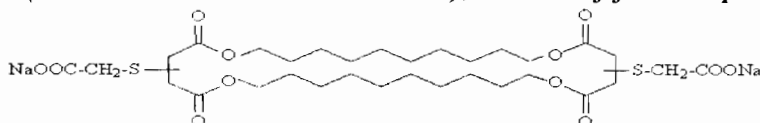


TEHNOLOGII MEMBRANARE COMBINATE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA METALELOR GRELE DIN APELE REZIDUALE, PROVENITE DIN INDUSTRIA DE PIELĂRIE

Invenția se referă la combinarea a două tehnologii membranare pentru membrane solide (polimerice) și lichide- tip emulsie, în vederea unei purificări avansate a apelor reziduale din industria de pielărie de metale grele: crom, zinc, nichel.

Noutatea prezentei invenții este reprezentată de:

- 1. combinația celor două tehnologii membranare;*
- 2. introducerea unui amestec de emulgatori format din: compuși macromoleculari tensidici (Pluronici sau Stiren-butadienici), o bolaamfilă de tipul:*



2,5,18,21-tetraoxo-1,6,17,22-tetraoxacicloditriacontan- 3,19(20) di-il bis tio-bis acetat disodic

și o tensidă clasică (SPAN 80), în raport 1:1:1, pentru un interval de concentrație: 0,5-3%, în tehnologia de purificare prin membrane emulsie.

Pentru a crește eficiența și selectivitatea separării prin membrane emulsie, s-a ales un "transportor", (complexant specific) pentru cele trei metale de tipul unei sări cuaternare de amoniu (Aliquat 336).

Tehnologiile moderne marchează dominant evoluția societății contemporane, operând cu rapiditate modificări fundamentale în toate domeniile, cu profunde schimbări: în condițiile de viață, în modul de a gândi, în concepțiile, mentalitățile și aspirațiile oamenilor.

În ultimul deceniu, membranele și tehnologiile membranare sunt tot mai mult folosite în procesele industriale, deoarece sunt mai eficiente decât cele convenționale. Sunt "tehnologii curate" sau "ecotehnologii" având la bază fenomene fizice și sunt considerate *tehnologiile viitorului*, înscriindu-se în cerințele integrării la nivel European pentru reducerea impactului negativ asupra mediului

Elementul cel mai important într-un proces de membrană îl constituie însăși *membrana*, acest element activ sau pasiv ce separă două faze între care se manifestă un transfer de masă [1-10]. Așadar, membrana este descrisă ca o barieră selectivă care separă două compartimente și permite trecerea preferențială a unei specii în raport cu altele, sub influența unei forțe de transfer. Puterea de separare este adesea rezultatul unei diferențe a vitezei de transfer a componentilor care traversează membrana (efecte sterice, efecte de solubilitate-difuziune); această viteză este determinată de forța de transfer care acționează asupra mobilității componentilor, dar și de interacțiile acestora cu membrana. În prezent, există o mare varietate de membrane care pot fi clasificate după diferite criterii:

1. după natura lor:
 - membrane naturale, caracteristice sistemelor vii;
 - membrane sintetice, întâlnite în toate procesele de separare;
2. după tipul materialului:
 - membrane polimerice;
 - membrane anorganice;
3. după structură:

-membrane poroase care posedă un sistem interconectat de capilare (10^{11} - 10^{15} pori/m²) ce permit separarea selectivă a sistemelor moleculare sau coloidale după dimensiunea, forma și structura chimică;

-membrane neporoase care neavând un sistem de pori sunt caracterizate, în general, prin viteze de transport mici;

4. după structura suprafețelor și mecanismul de transport:

-membrane simetrice (izotrope), având aceeași porozitate în toate direcțiile;

-membrane asimetrice (anizotrope) la care separarea are loc la trecerea prin mai multe straturi active;

-membrane compozite, preparate din materiale compozite.

O altă clasificare ar putea fi pe baza aplicațiilor membranelor: sisteme de faze gazoase, sisteme gaz-lichid, lichid-lichid, lichid-solid, solid-solid sau după mecanismul acțiunii membranei: membrane absorbante, reactive, difuzive, schimbătoare de ioni, osmotice, neselective. **De asemenea, membranele pot fi lichide sau solide (polimerice).**

Un domeniu aparte în cadrul tehnologiilor membranare de purificare a apelor reziduale, îl constituie **membranele emulsie**. Tehnologia membranelor emulsie de separare este relativ recentă și a atras atenția specialiștilor, datorită avantajelor pe care le oferă (performante, rapide, ecologice, au un preț de cost avantajos și nu necesită instalații complexe), comparativ cu membranele solide sau extracția lichidă.

Industria de pielărie, generează cantități importante de deșuri lichide și solide, ceea ce impune realizarea de noi tehnologii de tratare și epurare. Apele reziduale din industria de pielărie pot conține: coloranți, metale grele, sulfati, etc. Evacuările din stațiile de epurare a apelor uzate urbane, trebuie să satisfacă cerințele din NTPA-011 corespunzătoare nivelului de epurare. Se aplică categoriilor de efluenți proveniți sau nu din stațiile de epurare. Suma ionilor metalelor grele din apele reziduale, nu trebuie să depășească concentrația de 2 mg/dmc. În situația în care resursa de apă/sursa de alimentare cu apă conține zinc în concentrație mai mare decât 0,5 mg/dmc, aceasta valoare se va accepta și la evacuarea apelor uzate în resursa de apă, dar nu mai mult de 5 mg/dmc [10].

Industria de pielărie fiind o posibilă sursă de poluare cu crom (substanță prioritar periculoasă), care se găsește în exces în apele reziduale, se impune respectarea Hotărârii Guvernului nr. 351/2005. Acest H.G se referă la programul de eliminare treptată a evacuărilor, emisiilor și pierderilor de substanțe prioritar periculoase.

Metalele grele reprezintă cele mai nocive elemente pentru mediu, datorită toxicității și nebiodegradabilității lor. Apele din procesul de tăbăcire cu săruri bazice de crom, ridică cele mai mari probleme de epurare, tăbăcirea cu crom fiind procesul cu cea mai largă utilizare datorită multiplelor calități pe care le conferă acest sistem de tăbăcire. Pentru prevenirea poluării surselor de apă au fost impuse limite drastice, prevăzute în NTPA-002, de încărcare cu metale grele a apelor uzate evacuate în efluenți (tabel 1).

Tabelul 1- Indicatori de calitate pentru apă reziduală și limite admise pentru metalele grele [11]

Nr.	Indicator de calitate	UM	Valori limită admisibile	Metoda de analiză conform
3	Conținut de nichel	mg/dm ³	0,5	ISO 15586/2003
4	Conținut de zinc	mg/dm ³	0,5	SR ISO8288/2000
5	Conținut de crom	mg/dm ³	1,5	SR ISO 11083:98

În țară, majoritatea tăbăcărilor tratează apele reziduale prin:

-tratament primar sau fizico-mecanic;

-tratament secundar sau chimic.

În țară, se tratează numai apele totale. Tratarea apelor reziduale din tăbăcăriile din străinătate, se realizează prin:

-tratarea separată a apelor reziduale de la diferite operații, care are avantajul facilitării recuperării unor substanțe;

-tratarea apelor totale provenite de la tăbăcării, obținându-se astfel o neutralizare și o precipitare parțială, iar stațiile de tratare au de regulă și treaptă de tratare biologică.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este purificarea apelor reziduale de metale grele prin două tehnologii membranare și combinația lor (varianta optimă):

1. Tehnologie membranară cu membrane emulsie la îndepărtarea metalelor grele din apele reziduale

Tehnologia de obținere a membranelor lichide tip emulsie este originală, utilizată la separarea și recuperarea ionilor metalici (ex. crom, nichel, zinc, etc) din apele reziduale. Emulsia primară de fază receptoare/solvent (ex. kerosen sau benzină de extracție), s-a realizat prin dizolvarea emulgatorului și transportorului în solvent, apoi s-a adăugat un volum de fază receptoare, urmată de emulsionare cu ajutorul unui agitator. Raportul între faza apoasă și cea organică este de 1:1, valoare care s-a păstrat constantă în timpul experimentărilor. S-a lucrat la diferite concentrații de emulgator, transportor și NaHCO_3 , în scopul stabilirii compoziției optime a emulsiei primare (apă-A/uilei-U).

Realizarea separării cu ajutorul membranelor emulsie implică un proces tehnologic ce decurge în etape:

- prepararea emulsiei primare de tipul A/U;
- contactul emulsiei, pentru un timp limitat, cu faza sursă (apa reziduală cu ioni metalici) adică formarea unei emulsii duble A/U/A cu faza receptoare;
- separarea și distrugerea emulsiei, cu recuperarea solventului organic, formator de peliculă, ca și a soluției apoase ce conține permeatul transportat.

Alegerea fazei apoase receptoare și a solventului organic este determinată de proprietățile substanței chimice de separat, iar natura și concentrația emulgatorului, raportul fază apoasă receptoare/fază organică și regimul de agitare, se stabilesc pe baza considerentelor tehnico-economice, care fac procesul abordabil la scara dorită sau impusă.

Instalația de laborator este prezentată în figura 1 și este alcătuită dintr-un agitator cu elice, cuplat la un reductor de controlare a vitezei de rotație tip STIR-PAK, produs de COLE-PARMER INSTRUMENT și o plită electrică cu agitare IKAMAG R RH, realizată de JANKE @KUNKEL la care s-a fixat o temperatură de lucru constantă de 22°C.

Schema tehnologică pentru obținerea de membrane emulsie acide utilizate pentru purificarea metalelor grele din apele reziduale este redată în figura 2.

Se obțin două faze:

- una de sus, care este membrana emulsie cu ionii metalici sau coloranții înglobați;
- cea de jos- apa reziduală purificată.

Ponderele celor două faze, randamentele de extracție și eficiența epurării, depind de optimizarea procesului tehnologic (fig.3).

2. Tehnologie membranară cu membrane polimerice solide la îndepărtarea metalelor grele din apele reziduale

Testele de ultrafiltrare și osmoză inversă a apelor reziduale cu conținut de metale grele au fost efectuate într-o celulă având un volum de 100 cm³ și o suprafață utilă a membranei de 15 cm². Eșantioanele din membranele studiate au fost preparate prin metoda inversiei de fază, tehnica imersie-precipitare din soluții de: 18%, 15%, 9% polisulfonă în solvent, utilizându-se un agent de coagulare. Ca agent de coagulare s-a folosit apa deionizată cu o conductivitate de 3-10μS. Membranele au fost obținute în proces continuu pe instalația modularizată cu conducere

automată a procesului de tras membrane. S-a utilizat următoarea instalație de curgere directă, fig.4. **Fluxul tehnologic pentru purificarea apelor reziduale din industria de pielărie prin tehnologii membranare polimerice solide, este redat în fig.5.**

Utilizarea unui material bolaamfifil și a unui material macromolecular, favorizează îndepărtarea metalelor grele din apele reziduale.

3.Tehnologie membranară combinată pentru îndepărtarea metalelor grele din apele reziduale

Se urmărește combinarea celor două tehnologii pentru membrane lichide și solide, în vederea obținerii unor rezultate mai bune în purificarea apelor reziduale de metale grele din industria de pielărie. **În fluxul tehnologic din figura 6, intervine ca etapă și membrana lichidă tip emulsie.**

Se calculează retențiile conform relației:

$$R = [1 - (C_f/C_i)] \cdot 100 \% \quad (1)$$

unde: C_f - este concentrația finală;

C_i - este concentrația inițială.

S-au testat tehnologiile elaborate și s-au obținut următoarele rezultate:

-tehnologia prin membrană emulsie acidă, aplicată este eficientă pentru îndepărtarea din apele reziduale din industria de pielărie, a cromului cu o retenție de 66%, a zincului și a nichelului cu 61,29%;

-tehnologia prin membrane solide este eficientă pentru îndepărtarea din apele reziduale din industria de pielărie, a cromului cu o retenție de 55,5%, a zincului 54,83% și a nichelului cu 81,2% ;

-tehnologiilor membranare combinate sunt cele mai eficiente la îndepărtarea metalelor grele din apele reziduale provenite din industria de pielărie după cum este arătat și în tabelul 2.

Nr crt	Procedeu membranar	Retenție %		
		Crom	Zinc	Nichel
1	Osmoză inversă	95	75	89
2	Membrană lichidă emulsie	98	79	92

Tabelul 2- Gradul de recuperare al metalelor prin aplicarea tehnologiilor membranare combinate

Se observă că în funcție de membranele alese, metalele pot fi separate aproape în totalitate din apele reziduale studiate.

Alături de o primă generație de tehnologii de separare (microfiltrare, ultrafiltrare, osmoză inversă, dializă, electro-dializă) a apărut o a doua generație de tehnologii membranare care cuprinde: permeația de gaze, pervaporația, membranele lichide, distilarea cu membrane. Aceste tehnologii, prezintă însă și dezavantaje (durata redusă de utilizare, selectivitate în general mică, influențarea procesului de transfer membranar de către exterior). În ultimii cincizeci de ani, membranele și tehnologiile membranare au evoluat de la instalațiile la scară de laborator la cele industriale, având o importanță economică și comercială crescută. Tehnologiile membranare nu numai că au înlocuit unele din cele convenționale, dar au dat rezultate remarcabile și în domenii în care acestea eșuaseră sau erau costisitoare.

Informații suplimentare despre tehnologiile membranare aplicabile pentru cele trei metale din apele reziduale provenite din industria de pielărie, sunt redată în următoarele trei exemple.

Exemplul 1

1. Se introduce apa reziduală cu conținut de **CROM** după o tratare chimică în instalația de curgere directă, utilată cu o membrană de microfiltrare (15% polisulfonă în dimetilformamidă),

22-03-2011

la o presiune de 2 barri. Permeatul este apoi trecut printr-o membrană de osmoză inversă (9% polisulfonă în dimetilformamidă) la aceeași presiune. Permeatul total (Pt) obținut prin cele două tehnici membranare este supus în continuare tehnologiei prin membrane emulsie.

2. Într-un vas de reacție se prepară faza organică, prin introducerea solventului, apoi amestecul de emulgatori: Pluronic, Bolaamfifilă, SPAN 80, cu concentrații $c=1\%$, în raport 1:1:1 și unul sau doi transportori (ex. Aliquat 336), $c=1\%$. Se agită până la omogenizare cu un agitator cu elice, fixat la o viteză de rotație de 2000 rot/min, timp de o oră. Tot fluxul tehnologic se realizează la temperatură de lucru constantă de 22°C .

3. Într-un alt vas de reacție se obține faza receptoare (apoasă), prin dizolvarea în apă a acidului azotic ($c=1\%$). Timpul de agitare și viteza de rotație a agitatorului sunt identice ca mai sus.

4. Pentru realizarea următoarei fazei de emulsie primară A/U într-un al treilea vas de reacție se introduce faza organică și cea receptoare într-un raport 1:1. Se amestecă timp de o oră cu agitatorul fixat la o viteză de rotație de 2000 rot/min.

5. Într-un al patrulea vas de reacție se prepară faza sursă prin introducerea în apă a permeatului total (Pt) și amestecarea lor în aceleași condiții.

6. În al cincilea vas de reacție se obține emulsia dublă A/U/A (membrana lichidă tip emulsie) prin amestecarea într-un raport 1:1, a emulsiei primare cu faza sursă cu agitatorul cu elice, timp de o oră, cu o viteză de rotație de 2000 rot/min. În timpul agitării va avea loc transportul metalului de interes din faza sursă în faza receptoare prin membrana lichidă de tip emulsie (cu rol de transportor).

7. Are loc separarea de faze, obținându-se 2 faze, una sus care este membrana tip emulsie cu substanțele ce trebuie să îndepărtate, înglobate în ea și cea de jos, transparentă care este apa reziduală.

8. Se efectuează apoi filtrarea (sau separarea cu o pîlnie de separare) a celor două faze. Se obține emulsia cu ioni metalici sau coloranți, separat, care se poate recupera și o fază apoasă.

9. Deci, se obțin două faze:

- una de sus, care este membrana emulsie cu ionii metalici sau coloranții înglobați;

- cea de jos- apa reziduală.

Exemplul 2 și Exemplul 3 sunt identice cu exemplul 1 numai că diferă metalul, nu mai este crom, ci zinc sau nichel.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Tanford, "The Hydrophobic Effect. Formation of Micelles and Biological Membranes", John Wiley-Interscience, New York, 1973
2. G. S. Hartley, "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts", Herman et Cie, Paris, 1936
3. G. S. Hartley, Kolloid-Z, 2, 88, 1939
4. E.D. Goddard, K.P. Ananthapadmanabhan, "Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins", New Jersey, 1993
5. S. Anastasiu, E. Jelescu, "Detergenți și alți agenți activi de suprafață", Ed. Tehnică, București, 1959
6. A. Bachemmoer, L. Rusicka, O. Jeger, D. Auigoni, Chit. Acta 1155,39,1800-1904
7. IL K. Maudgal, T. T. Tchen, K. J. Bloch, Am. Chant. Soc. 1958,80, 2589-2586
8. J. W. Cornforth, R H. Cornforth, C. Donnlinger, G. Popjlk, Y. Shimisu, S
9. K J. Corey, W. K. Ruu.ey, J. Am. Chain. Soc. 1900,88,4780-4751
10. B. B Van Tamelan, J. D Wilett, IL B Clayton., K. K Lord, J. Am. Chain. Soc. 1146,88,4752-4764
11. NTPA 002-2002.

REVENDICĂRI

1. Se revendică tehnologia membranară combinată de purificare a apelor reziduale din industria de pielărie a 3 metale: crom, zinc și nichel.

Se introduce apa reziduală cu conținut de **CROM** după o tratare chimică în instalația de curgere directă, utilată cu o membrană de microfiltrare (15% polisulfonă în dimetilformamidă), la o presiune de 2 barri. Permeatul este apoi trecut printr-o membrană de osmoză inversă (9% polisulfonă în dimetilformamidă) la aceeași presiune. Permeatul total (Pt) obținut prin cele două tehnici membranare este supus în continuare tehnologiei prin membrane emulsie.

Într-un vas de reacție se prepară faza organică, prin introducerea solventului, apoi amestecul de emulgatori: Pluronic, Bolaamfifilă, SPAN 80, cu concentrații $c=0,5-3\%$, în raport 1:1:1 și unul sau doi transportori (ex. Aliquat 336), $c=0,5-1\%$. Se agită până la omogenizare cu un agitator cu elice, fixat la o viteză de rotație de 2000 rot/min, timp de o oră. Tot fluxul tehnologic se realizează la temperatură de lucru constantă de 22°C .

Într-un alt vas de reacție se obține faza receptoare (apoasă), prin dizolvarea în apă a acidului azotic ($c=0,1-1\%$). Timpul de agitare și viteza de rotație a agitatorului sunt identice ca mai sus.

Pentru realizarea următoarei fazei de emulsie primară A/U într-un al treilea vas de reacție se introduc faza organică și cea receptoare într-un raport 1:1. Se amestecă timp de o oră cu agitatorul fixat la o viteză de rotație de 2000 rot/min.

Într-un al patrulea vas de reacție se prepară faza sursă prin introducerea în apă a permeatului total (Pt) și amestecarea lor în aceleași condiții.

În al cincilea vas de reacție se obține emulsia dublă A/U/A (membrana lichidă tip emulsie) prin amestecarea într-un raport 1:1, a emulsiei primare cu faza sursă cu agitatorul cu elice, timp de o oră, cu o viteză de rotație de 2000 rot/min. În timpul agitării va avea loc transportul metalului de interes din faza sursă în faza receptoare prin membrana lichidă de tip emulsie (cu rol de transportor).

Are loc separarea de faze, obținându-se 2 faze, una sus care este membrana tip emulsie cu substanțele ce trebuiesc îndepărtate, înglobate în ea și cea de jos, transparentă care este apa reziduală.

Se efectuează apoi filtrarea (sau separarea cu o pîlnie de separare) a celor două faze. Se obține emulsia cu ioni metalici (crom), separat, care se poate recupera și o fază apoasă.

2. Se revendică tehnologia membranară combinată de purificare a apelor reziduale din industria de pielărie a metalelor: zinc și nichel. Se efectuează purificarea conform revendicării 1.

3. Se revendică faptul că invenția poate prezenta interes practic în domeniul ecologic, pentru purificarea apelor reziduale din industria de pielărie a celor 3 metale grele (din revendicările 1 și 2)

ANEXA FIGURILOR



Figura 1 -Instalație de laborator la obținerea membranelor tip emulsie, acide sau bazice

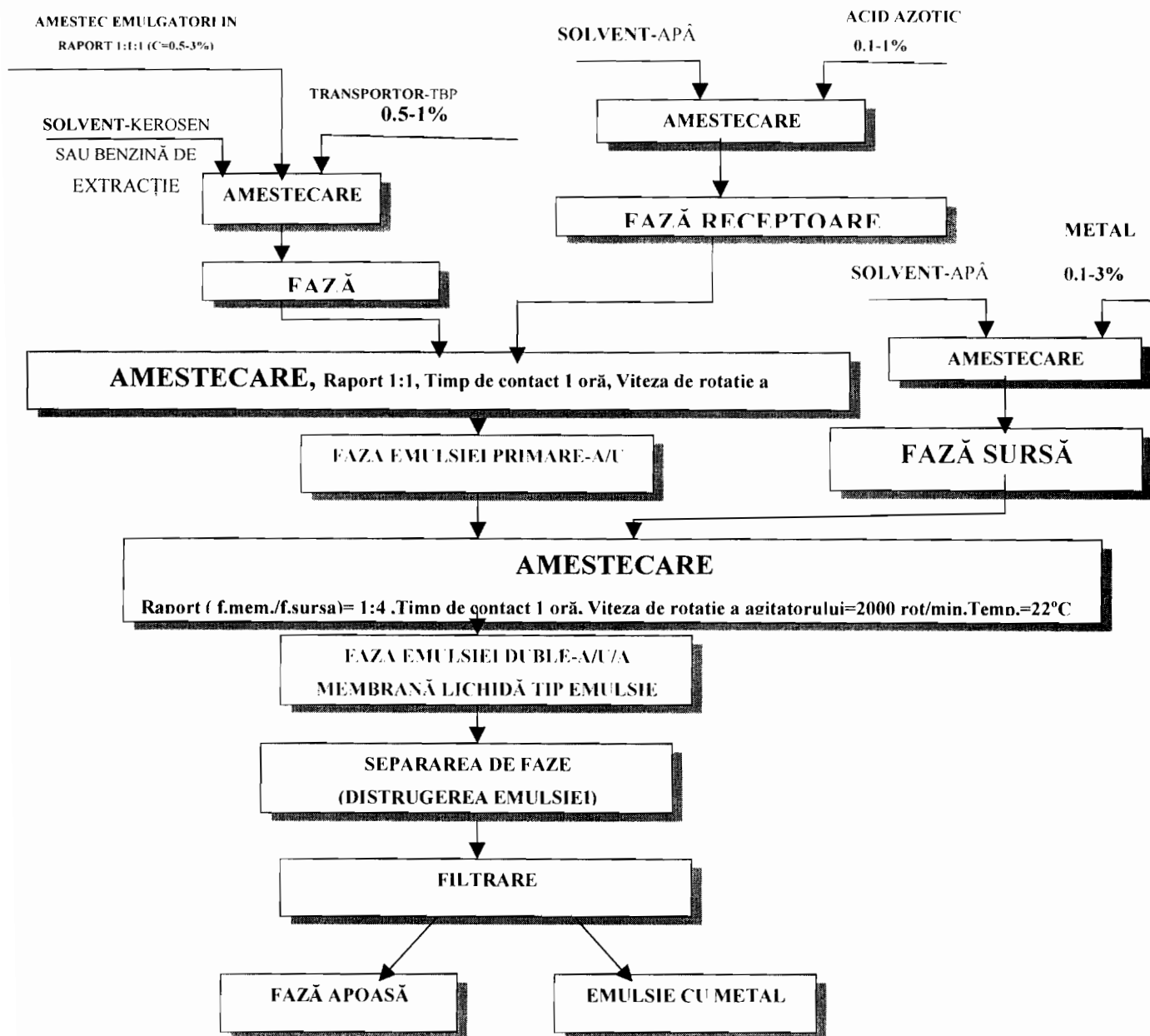


Figura 2- Schemă tehnologică pentru obținerea membranelor lichide tip emulsie, acide eficiente la extracția metalelor grele din apele reziduale, utilizând un amestec de emulgatori: Pluronici sau Stiren-butadienici, respectiv Bolaamfifilă cu o tensidă clasică (SPAN 80), în raport 1:1:1, pentru un interval de concentrație: 0,5-3%.

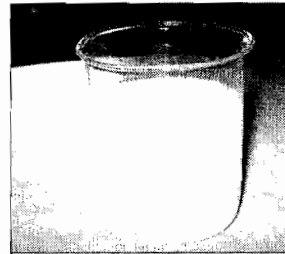


Fig. 3 - Separarea
de grăsime Membrana
catolisa

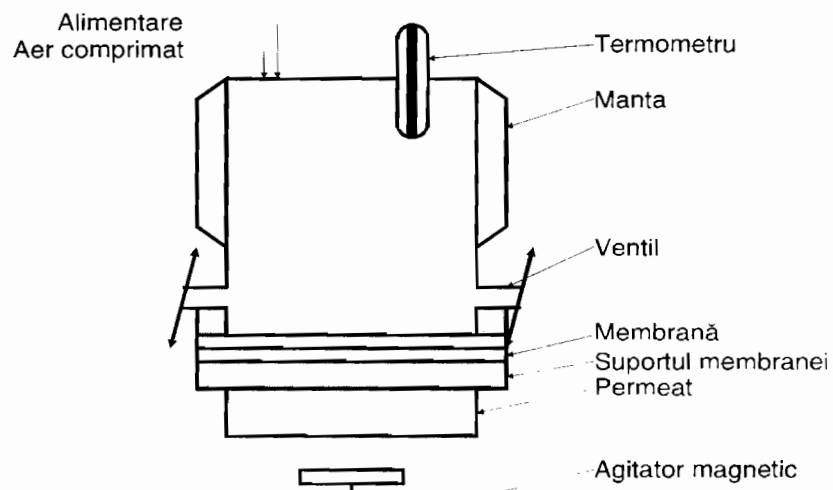


Figura 4 – Instalație de curgere directă – celulă Berghof

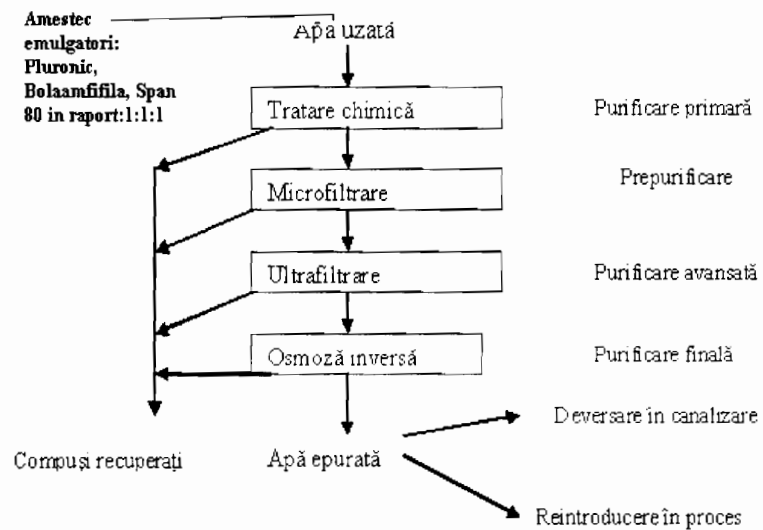


Figura 5-Tehnologie cu membrane solide pentru purificarea de metale grele a apelor reziduale din industria de pielărie

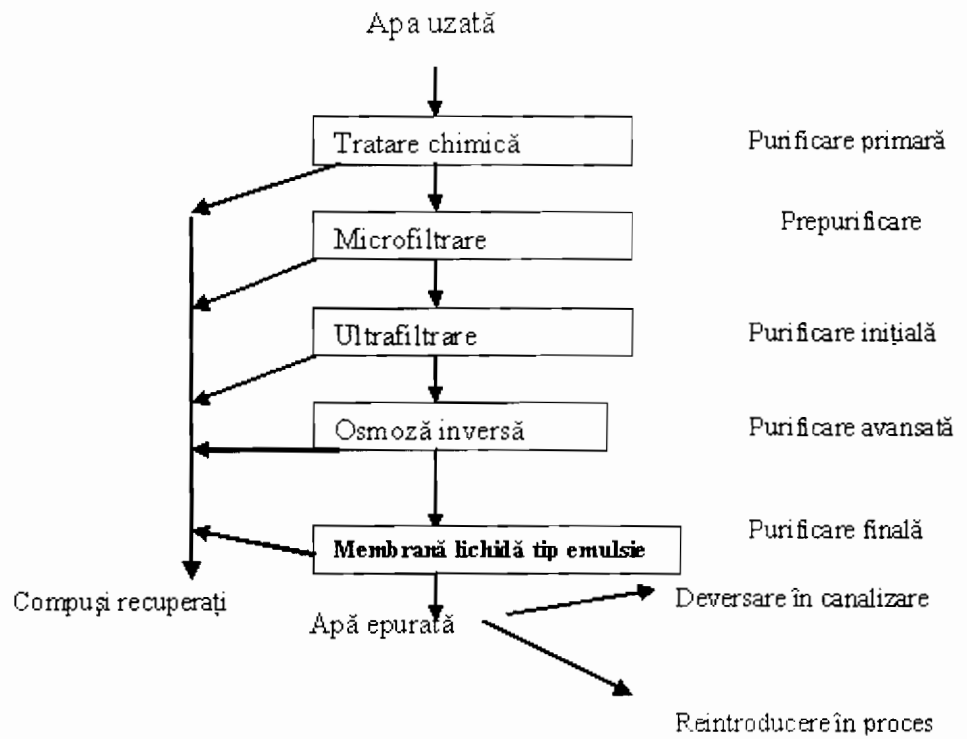


Figura 6-Tehnologii membranare combinate pentru purificarea apelor reziduale de metale grele din industria de pielărie