

Capitolul IV.

Tratarea apelor reziduale din industria de pielarie

Alegerea tehnologiei si a instalatiei de tratare a apelor uzate se face in functie de caracteristicile emisarului poluant. In cele ce urmeaza vor fi prezentate principalele solutii de tratare a apelor reziduale de la tabacarii, conform obiectivului acestei lucrari.

Desi, in functie de capacitatea de productie a tabacariei, cantitatea de apa ce trebuie tratata variaza in limite foarte largi, fiind cuprinsa intre 50 m³ si 5000 m³ pe zi, instalatiile de tratare sunt echipate cu utilaje de acelasi tip, diferind numai capacitatea de productie.

Instalatia de epurare a apelor reziduale rezultate la tabacarii au in componenta echipamente care sunt in functie de gradul de tratare din instalatia respectiva. Din acest punct de vedere exista mai multe posibilitati [3]:

- Tabacaria este dotata cu o instalatie de tratare completa a apelor uzate, dar namolul rezultat este trimis la statia de epurare a localitatii, pentru a i se aplica tratamentele necesare ;
- Tabacaria este conectata printr-o canalizare proprie la statia de epurare a localitatii sau la o statie de epurare specializata;
- Tabacaria dispune de o instalatie de pretratare, in care se efectueaza tratamente preliminare (in special pentru eliminarea compusilor nocivi), pentru toata apa reziduala sau numai pentru o parte din aceasta, dupa care cele doua fluxuri de apa se amesteca si se trimit, pentru desavarsirea tratarii la statia de epurare a localitatii.

In afara acestor situatii se practica si procedee combinate, care sunt impuse de particularitatile unor tabacarii si de necesitatea reducerii costurilor de tratare, care in general, sunt semnificative.

In continuare se prezinta structura operatiilor si a principalelor utilaje si echipamente pentru o statie de epurare completa a apelor reziduale de la tabacarii, care functioneaza independent de statia de epurare a localitatii.

O instalatie reprezentativa de acest fel, este statia de epurare a firmei **Carl Freudenberg** din Weinheim (R.F. Germania), care realizeaza asupra apelor uzate, tratamente mecanice chimice si biologice. Aceasta instalatie este prezentata, schematic, in fig.IV.1. [3]

Flotele de la cenusar sunt partial reciclate, iar cromul din flotele de tabacire este separat inainte de evacuarea apelor la reseaua de canalizare. Celelalte flote se deverseaza direct la canal sau sunt transportate cu pompe la bazinul de stocare-egalizare (3). Inainte de stocare apele reziduale sunt supuse la un tratament mecanic preliminar, in scopul de a se retine solidele grosiere, pe gratare sau site. Din bazinul de egalizare apele trec la bazinele de limpezire primara (4) pentru sedimentarea unei parti din faza solida. Tot aici se pot face, daca este cazul, corectii de pH al apei, cu lapte de var. Namolul rezultat la faza de limpezire primara este trimis la decantoarele de ingrosare (5), in care se realizeaza o concentrare a acestuia in faza solida. Lichidul partial limpezit este trecut la bazinul de tratare chimica (6) unde este tratat cu solutie apoasa de sulfat feros (FeSO_4), in prezenta aerului. In prezenta oxigenului din aer in apele tratate se formeaza $\text{Fe}(\text{OH})_3$ care inglobeaza colorantii si alte substante organice. Treapta chimica are ponderea cea mai ridicata, in ceea ce priveste eliminarea agentilor poluanti, in procesul de tratare din aceasta instalatie.

Tratarea chimica este urmata de o tratare biologica prin aerarea puternica a apei, in bazinul de tratare (7). Tot in aceasta treapta se adauga si agenti de floclare, care faciliteaza separarea fazei solide rezultata prin tratare chimica si biologica, in faza de clarificare finala, care se realizeaza in decantoarele (8). Apa rezultata de la decantorul de clarificare finala este limpede, neutra, practic incolora si inodora. Namolul de la decantorul de clarificare finala este trecut la decantoarele de ingrosare (9). Namolul ingrosat, obtinut la faza de limpezire preliminara (care este alcalin) este neutralizat, dupa care se amesteca cu namolul rezultat la faza de limpezire finala. Amestecul de namol este apoi trecut la un filtru presa cu camere (11), la care mediul de filtrare este un material poros, obtinut din cenusa de furnal. Turtele obtinute la filtrare contin 35% substanta uscata fiind depozitate in locuri special amenajate, de unde sunt apoi dirijate in functie de destinatia lor ulterioara.

Parametrii de lucru ai acestei statii de epurare sunt prezentati sintetic, in tabelul IV.1

Tabelul IV.1. Parametrii de lucru ai statiei de epurare de la firma C.Freudenberg - Weinheim

| | |
|---|---|
| <p><u>Incarcarea zilnica</u></p> | <p><u>Capacitatea de tratare a instalatiei:</u> 12.000 m³/zi ; 500 m³/h</p> |
| <p><u>Durata operatiilor</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Limpezire preliminara – 4 ore; - Precipitare – floclulare – 1 ora; - Tratare biologica – 6 ore; - Limpezire finala -4 ore. | <p><u>Consumul de substante de tratare</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Var – 3 tone; - FeSO₄·7H₂O – 5,5 tone; - Agenti de floclulare – 24 Kg; - Adjuvanti de filtrare – 200 Kg. <p><u>Consum de aer</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - la bazinul de tratare chimica – 20.000 m³; - la bazinul de tratare biologica – 72.000 m³. |
| <p><u>Turta de filtrare</u></p> <p>Substanta uscata, 35% din care 75% provine din namolul de la limpezirea preliminara, iar 25% din namolul de la faza de limpezire finala.</p> | <p><u>Consumul biologic de oxigen</u> pentru apa uzata; CBO₅=3600Kg.</p> |

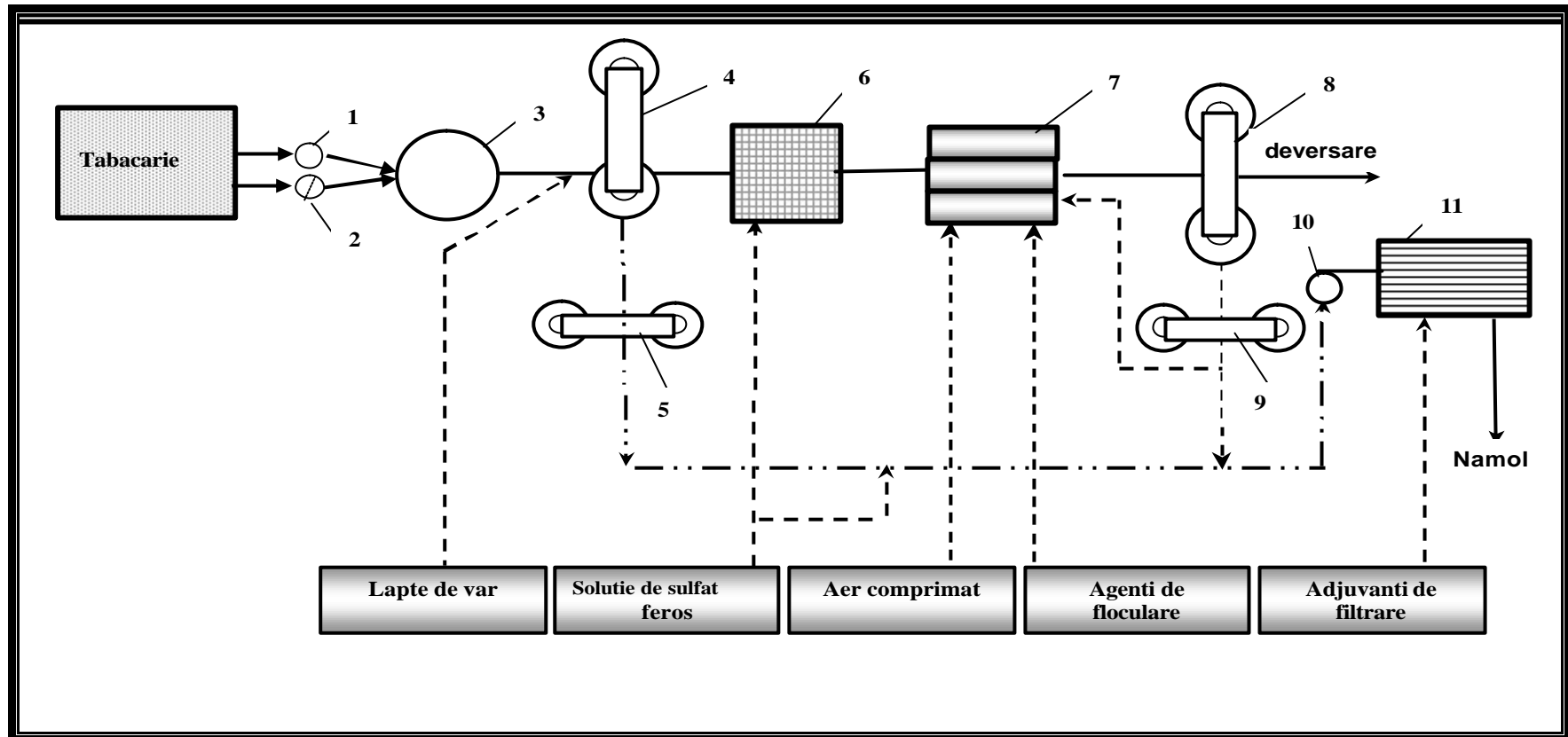


Fig.IV.I. Schema instalatiei de epurare a apelor reziduale de la firma Carl Freudenberg din Weinheim (RFG).

1 - statie de pompare; 2 - separare solide grosiere; 3 - bazin de stocare-egalizare; 4 – bazine de limpezire (clarificare) primara; 5,9 - decantare pentru ingrosarea namolului; 6- bazin de tratare chimica si aerare; 7 – bazin de tratare biologica prin aerare; 8 – bazine de limpezire finala
10 - -recipient pentru colectarea namolului; 11 – filtru presa cu camere.

IV.1. Tratamente preliminare ale flotelor epuizate, din tabacarii.

Din cele prezentate anterior rezulta ca flotele de la tabacarii sunt supuse unor tratamente care pot fi grupate in: **tratamente preliminare** si **tratamente in statia de epurare**.

Tratamentele preliminare se aplica flotelor **inainte de tratamentele din statia de epurare**, acestea avand ca scop protejarea instalatiei de epurare, prin indepartarea din flote a unor componente cum ar fi: solidele grosiere, substantele grase, solventii organici, sulfura de sodiu, proteinele dizolvate, cromul, s.a. Mai mult decat atat, indepartarea unor componente din flotele epuizate, permite recircularea acestora, de un numar de ori. Acest fapt are efecte economice si ecologice dintre cele mai favorabile, deoarece prin recircularea flotelor se face o economie considerabila de apa si, in consecinta, vor fi necesare instalatii de epurare de capacitate mai mica, ceea ce are, evident, repercursiuni benefice asupra costului investitiei (teren, constructii, utilaje) dar si asupra eficientei tehnologiilor de tratare a apelor uzate.

Tratamentele preliminare pot fi considerate ca dezvoltari ale operatiilor de baza din tehnologiile de prelucrare ale pieilor si blanurilor si se realizeaza in instalatii conexe, care sunt, in general, amplasate cat mai apropiat de utilajele in care se efectueaza operatiile principale (inmuiere, cenusarire, decalcificare-samaluire, piclare-tabacire, neutralizare, retanare-ungere-vopsire).

Prin aplicarea unor tratamente care sunt specifice fiecărei operatii se realizeaza nu numai o economie de apa ci si recuperarea si reciclarea unor componente active, ceea ce ridica eficienta economica a tehnologiilor de prelucrare.

Tratamentele preliminare de recuperare implica o izolare a flotelor si prelucrarea lor in instalatii distincte. In functie de caracteristicile flotelor epuizate, recuperarea componentelor valoroase si implicit reducerea gradului de poluare a apelor uzate se face prin doua metode:

- separarea componentilor vizati de restul flotei, urmata de recircularea flotei la utilajul din care provine, dupa ajustarea cantitatii si a compozitiei chimice a acesteia, conform cerintelor

procesului tehnologic;

- recircularea directa a intregii flote dupa indepartarea mecanica impuritatilor solide grosiere.

Desi aplicarea unor tratamente preliminare necesita cheltuieli suplimentare de investitii si de exploatare, efectele economice globale sunt pozitive, avand in vedere economia de apa, economia de substante chimice (al caror pret este tot mai ridicat) si reducerea costurilor de investitie si de exploatare a statiei de epurare. Aceste fapte au marcat, in ultima vreme, tendinta re tehnologizarii tabacariilor prin aplicarea unor tratamente preliminare pentru flotele epuizate de la diferitele operatii din tehnologiile de prelucrare a pieilor si a blanurilor.

Din motivele enumerate anterior, in cele ce urmeaza, vor fi prezentate principalele tratamente la care sunt supuse flotele epuizate din tabacarii, inainte de a fi canalizate la statia de epurare.

IV.1.1. Separarea solidelor grosiere din apele uzate.

In tabacarii si blanarii, solidele grosiere se prezinta sub diferite forme, acestea rezultand de la diferitele operatii de prelucrare a pieilor cum ar fi: decarnarea, depararea, stutuirea, egalizarea, etc. Aceste deseuri solide au dimensiuni cuprinse intre 1 si 30 cm., si cu toate ca se iau masuri de separare a lor de apele reziduale, ele se mai gasesc, ades, in efluentii.

Pentru a se evita infundarea conductelor, a pompelor si a altor dispozitive ale instalatiei de epurare, dar si pentru a se reduce gradul de poluare al efluentilor se impun masuri de separare mecanica a solidelor grosiere, prin retinerea acestora pe **gratare**, **ciururi** sau **site**, inainte ca acestea sa ajunga la statia de epurare

Gratarele sunt formate din bare, de obicei cu sectiunea trapezoidala, paralele si echidistante, fixate pe suporturi transversale. Gratarele se folosesc pentru o retinere a solidelor cu dimensiunile cele mai mari, pentru a proteja celelalte sisteme de retinere (ciururi sau site). Distanța dintre barele gratarelor este cuprinsa intre 10 si 50 mm. Pentru a se evita

infundarea fantelor, gratarele se monteaza inclinate la unghiuri cuprinse intre 60° si 80° fata de orizontala. Indepartarea refuzului solid de pe gratare se face manual, la intervale de timp ce depind de cantitatea de solide din apele uzate ce se retin pe acestea.

Ciururile si **sitele** sunt confectionate din table perforate, avand orificii de forma circulara, dreptunghiulara sau patrata, sau din tesaturi metalice sau textile. Conform standardelor, sunt considerate site, tablele perforate sau tesaturie avand orificii sau ochiuri cu diametrul, respectiv latura (patrata), sub un milimetru.

Ciururile si sitele se confectioneaza din otel inoxidabil, pentru a rezista la actiunea coroziva a substantelor din apele reziduale, dar si pentru a se evita aparitia rugozitatilor (prin coroziune) pe suprafata de separare, care au tendinta de a retine parul, producandu-se colmatarea sitei sau a ciurului.

In tabacarii se pot utiliza mai multe tipuri de ciururi sau site, dintre care mai importante sunt:

- **Ciururi curbate**, confectionate dintr-o tabla perforata, curbata, avand diametrul orificiilor de pana la 10 mm. Suprafata pe care se retine solidul este curatat periodic cu ajutorul unei raclete. Aceste ciururi sunt recomandate pentru cantitati medii de ape reziduale, a caror incarcare cu solide nu este foarte ridicata:

- **Ciururi plane**, confectionate dintr-o tabla perforata plana, montata inclinat, la un unghi cuprins intre 60° si 80° fata de orizontala. Orificiile au diametrul cuprins intre 2mm. si 10 mm. Curatirea ciurului se face cu raclete, care se deplaseaza alternativ sau continuu (antrenate de un lant fara sfarsit) pe suprafata de sitare.

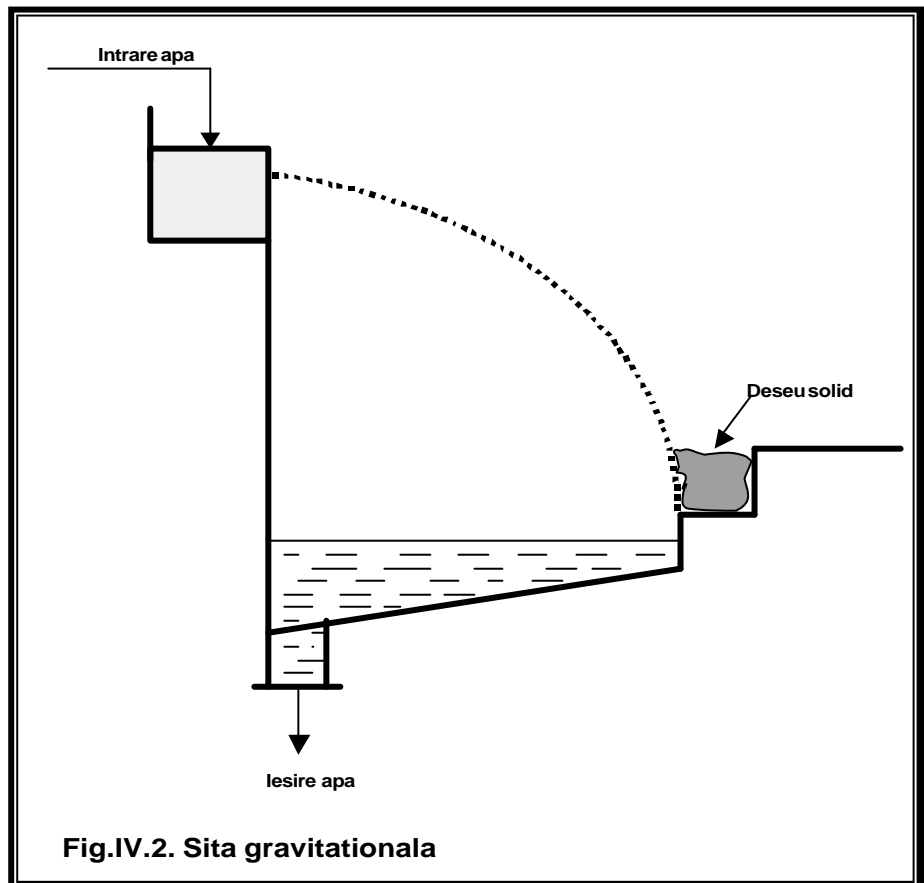
- **Sitele** se folosesc pentru retinerea unor particole solide cu dimensiuni mai mici decat 5 mm. Ele se utilizeaza, in special pentru retinerea parului din apele reziduale, daca nu s-a facut depararea chimica a pieilor. Prezenta parului deranjeaza tratamentele ulterioare la care sunt supuse apele, deoarece acesta ajunge la bazinele de limpezire si de aerare, unde pluteste la suprafata. Totusi debitele de lichid prin site sunt mai mici decat prin gratare sau ciururi si din acest motiv, sitarea apelor uzate se va efectua numai pentru flotele pentru care operatia este absolut necesara.

Pentru apele de la tabacarii se recomanda utilizarea **sitelor gravitationale**, a **sitelor vibratoare** sau a **sitelor rotative**

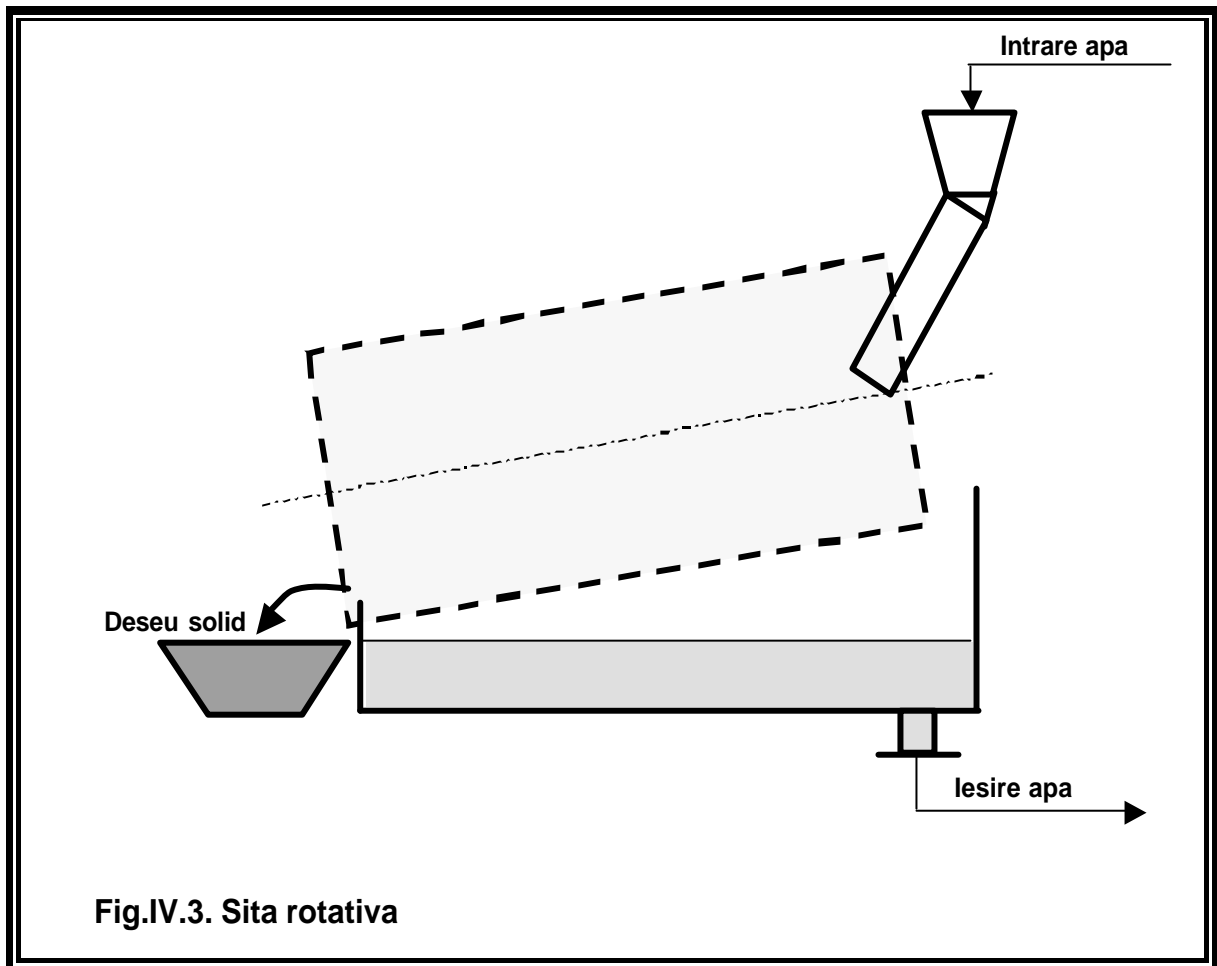
a) **Sitele gravitationale** sunt confectionate dintr-o tabla din otel inoxidabil, avand dimensiunea ochiurilor cuprinsa intre 0,25 mm. si 2,5 mm. Sita poate fi plana sau curbata si inclinata la un unghi cuprins intre 45° si 65° fata de orizontala (fig. IV.2). Apa deverseaza pe la partea superioara si se scurge pe suprafata sitei in sens descendent. Datorita gravitatiei deseul solid cade la partea inferioara, in fata sitei. Aceste site asigura debite suficient de ridicate, dar prezinta dezavantajul ca se colmateaza usor in cazul in care alimentarea cu apa se face cu intermitenta, sau cand debitul scade, astfel incat nu este utilizata, constant, intreaga suprafata a sitei. Pentru a se evita acest fenomen, se recircula apa trecuta prin sita sau se trimite in sens invers un curent de apa sub presiune, la repunerea sitei in functiune.

b) **Sitele vibratoare**, au avantajul ca se decolmateaza singure, datorita vibratiilor. La aceste site, legatura dintre rama sitei si dispozitivul de vibrare, este

elastica. Sita are dimensiunea ochiurilor cuprinsa intre 1 mm. si 2 mm. si este inclinata la 5° fata de orizontala. Aceasta inclinare este suficienta pentru a determina inaintarea refuzului solid spre capatul sitei. Debitul prin aceste site este de 3 – 10 m³ apa/hm² sita.



c) **Sitele rotative** au suprafata in forma de cilindru, dimensiunea ochiurilor fiind cuprinsa intre 0,3 mm. si 3 mm. Toba cilindrica perforata este usor inclinata fata de orizontala, la un unghi cuprins intre 2° si 9° .



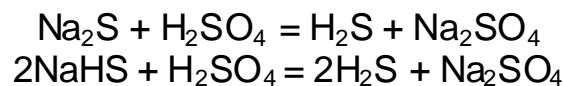
Alimentarea cu apa se face la interiorul tamburului, pe la capatul de sus al acestuia. Deseul solid se acumuleaza in interiorul cilindrului si este evacuat pe la capatul opus. Lichidul care se scurge prin ochiurile sitei este colectat intr-o cuva, asezata sub sita (fig.IV.3). Aceasta sita prezinta avantajul ca permite recuperarea deseului solid, dupa o spalare cu apa in contracurent si suflare cu aer. Astfel de site sunt recomandate, in special, pentru apele din blanarii, atunci cand se urmareste recuperarea parului.

IV.1.2. Recuperarea sulfurilor de sodiu din flotele epuizate de la cenusarire.

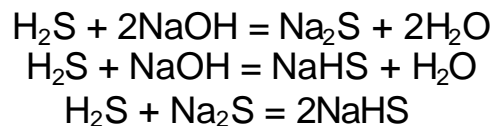
Separarea sulfurilor de sodiu din apele rezultate la cenusar, in scopul recuperarii lor si a reducerii concentratiei acestora in apele ce urmeaza a fi trimise la statia de epurare, se poate face prin mai multe procedee [1]. Un astfel de procedeu consta in:

Tratarea cu acid a flotelor.

Flotele epuizate de la cenusar, ale caror pH este in jur de 13, sunt tratate cu acid sulfuric, care transforma sulfurile in hidrogen sulfurat, conform reactiilor:



Hidrogenul sulfurat gazos este antrenat din solutie cu un curent de aer, care este dirijat intr-o coloana de chemosorbție, prin care circula, in contracurent, o solutie apoasa de hidroxid de sodiu. Hidrogenul sulfurat se combina cu hidroxidul de sodiu, conform reactiilor:



Valoarea pH-ului in faza de tratare cu acid sulfuric si in cea de tratare cu hidroxid de sodiu trebuie aleasa in functie de compusul ce urmeaza a fi recuperat (Na_2S sau NaHS). Raportul $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaHS}$ este dependent de pH si

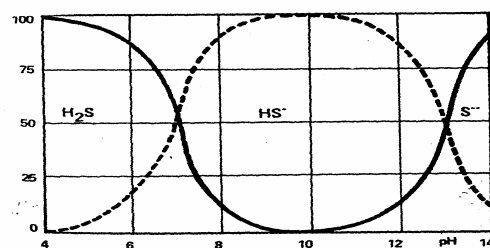


Fig.IV.4. Distributia H_2S , NaHS si Na_2S , in apa, functie de pH-ul solutiei.

poate fi determinat din curbele care dau distributia compusilor, in functie de pH, (fig.IV.4).

Prin tratarea acestor flote cu hidroxid de sodiu se realizeaza si precipitarea unei parti din proteinele pe care le contin, ceea ce impune si o faza de sedimentare.

Instalatia de recuperare a sulfurilor din flotele de la cenusar este prezentata, schematic, in fig.IV.5.

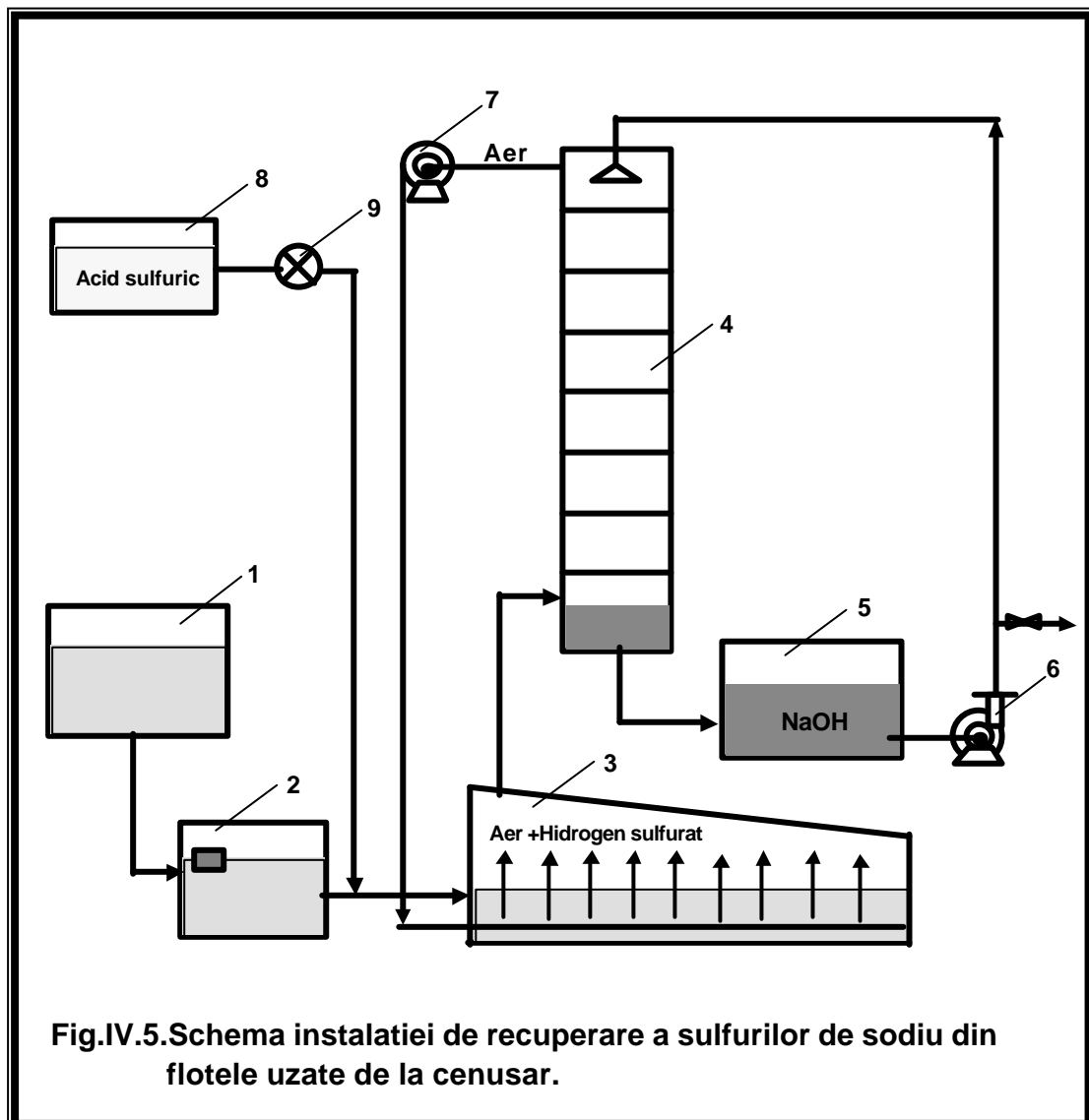


Fig.IV.5.Schema instalatiei de recuperare a sulfurilor de sodiu din flotele uzate de la cenusar.

Flota de la cenusar, dupa retinerea solidelor grosiere, pe gratate, ciururi sau site, este trecuta intr-un decantor (1), in care are loc sedimentarea varului in suspensie si a proteinelor sedimentabile. Dupa decantare, flota reziduala este trimisa in vasul de reactie (3), alimentat dintr-un rezervor cu nivel constant (2), care asigura un debit de alimentare uniform. Acidul sulfuric, depozitat in recipientul (8), este dozat cu dispozitivul (9) si amestecat cu flota, inainte de alimentarea acesteia in reactor. Curentul de hidrogen sulfurat gazos, format prin reactia dintre acidul sulfuric si sulfurile din flota, este antrenat din reactor cu un curent de aer (barbotat in reactor), intr-o coloana de absorbtie cu talere (4), prin care circula, in contracurent, o solutie apoasa de hidroxid de sodiu. In coloana are loc absorbtia cu reactie chimica a hidrogenului sulfurat in solutia de hidroxid de sodiu. La baza coloanei rezulta o solutie apoasa Na_2S , NaHS si NaOH , care este colectata in vasul (5). Gazul rezultat la partea superioara a coloanei, continand practic doar aer, este recirculat la reactorul (3), pentru a asigura antrenarea hidrogenului sulfurat. Operatia este discontinua, dar solutia rezultata la baza coloanei de absorbtie si gazul evacuat la partea superioara se recircula, pana la atingerea unei epuizari cat mai avansate a sulfurilor din flota reziduala din reactorul (3). Dupa terminarea operatiei se analizeaza compozitia solutiei din recipientul (5), se fac corectiile necesare de volum si de compozitie, dupa care aceasta este reutilizata la cenusarire.

Prin aceasta metoda se recupereaza cca. 90% din sulfurile din flotele epuizate de la cenusarire, ceea ce reprezinta 40% - 50% din cantitatea de sulfuri din flota initiala.

IV.1.3. Recuperarea sulfurilor de sodiu si a proteinelor din flotele epuizate de la cenusarire.

Toate flotele rezultate la operatiile de prelucrare umeda a pieilor contin proteine, dar continutul acestora este maxim in flotele epuizate de la cenusarire, atingand valori de la 30 pana la 40 kg substanta uscata/tone de piele bruta conservata. Acestea sunt, in principal, proteine keratinice continand cel putin 10% amino-acizi cu sulf, dintre care cel mai caracteristic, pentru keratinele din par, este cistina, ce contine legatura $S - S -$, care se rupe usor prin reactii de reducere sau de substitutie. Ruperea acestei legaturi permite umflarea si dizolvarea keratinelor in medii alcaline si reprezinta mecanismul de baza al depararii.

Proteinele din flotele de la cenusarire pot fi recuperate prin mai multe procedee si utilizate ca adaosuri pentru hrana animalelor, fiind usor digerabile si avand o valoare nutritiva ridicata.

IV.1.3.1. Separarea proteinelor prin precipitare directa.

Pentru precipitarea proteinelor, flotele epuizate de la cenusarire trebuiesc aduse la un pH cat mai apropiat de punctul izoelectric al keratinelor, care, conform datelor din literatura de specialitate, este cuprins intre 3,8 si 4,2. Dupa precipitare, proteinele se separa prin sedimentare. Decantatul este tratat cu var, pentru ridicarea pH-ului, dupa care i se adauga sulfura de sodiu, pentru a fi reutilizat la o noua cenusarire.

In fig.IV.6, se prezinta schema unei instalatii industriale in care se recupereaza proteinele si sulfurile din flotele de la cenusar, prin aceasta metoda.

Flota reziduala este stocata intr-un bazin (1) in care se realizeaza o separare a solidelor sedimentale prin decantare. Decantatul este transportat in vasul (2), in care se adauga acid sulfuric diluat pentru a aduce lichidul la $pH = 4$. Acidul sulfuric luat dintr-un recipient (9) este dozat in vasul de precipitare (2) cu o pompa dozatoare (10). Omogenizarea flotei

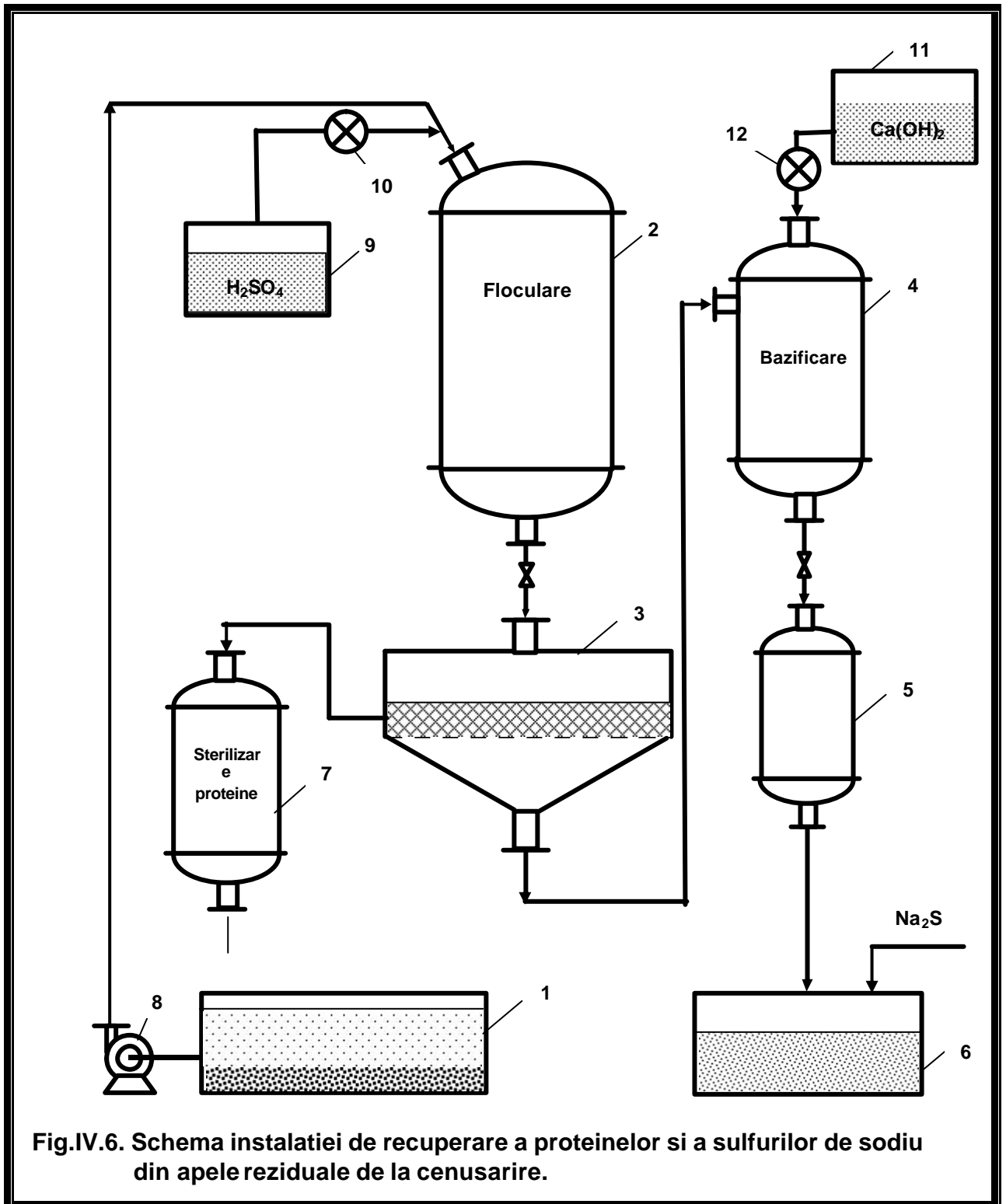


Fig.IV.6. Schema instalatiei de recuperare a proteinelor si a sulfurilor de sodiu din apele reziduale de la cenusarire.

cu acid se face prin agitare mecanica. Dupa precipitare intreaga flota este trecuta la un filtru inchis (3), in care se separa proteinele precipitate. Filtratul, ce contine hidrogen sulfurat, sulfuri si sulfat de sodiu, este trecut in vasul de bazificare (4), in care se adauga var, din recipientul (11), cu pompa dozatoare (12), pana cand pH-ul amestecului ajunge la valoarea 12. Dupa bazificare solutia trece printr-un vas tampon (5) de unde se trimite in rezervorul de stocare (6), in care se corecteaza concentratia sulfurilor la valoarea necesara. Proteinele precipitate, separate in filtrul (3) sunt trecute in recipientul (7), unde sunt neutralizate si sterilizate, dupa care se pot utiliza ca adaos in hrana animalelor.

Utilajele prin care se vehiculeaza flota tratata cu acid (2,3 si 4) trebuie sa functioneze inchise etans, pentru a se evita scaparile de hidrogen sulfurat, care reduc eficienta recuperarii sulfurilor si constituie noxe foarte toxice.

Din punct de vedere tehnico – economic, aceasta metoda de recuperare a proteinelor si a sulfurilor, se caracterizeaza prin:

- recuperarea a 70% din volumul total al flotei, ceea ce face ca necesarul de apa sa fie de numai 30% din cantitatea teoretica;
- asigurarea, prin recuperare, a 50% din sulfurile necesare prepararii flotei de cenusare.

IV.1.3.2. Separarea proteinelor prin ultrafiltrare.

Chimia contemporana a reusit sinteza si producerea la scara industrială a unor substante polimerice, care au fost prelucrate in vederea obtinerii unor filme permeabile selective pentru deversi componentii ai unui amestec, denumite **membrane artificiale**. Astfel de membrane se pot utiliza pentru separari inaintate ale unor amestecuri, prin diverse tehnici cum ar fi: **ultrafiltrarea**, **osmoza**, **osmoza inversa**, **electrodializa**, etc. Dintre acestea, ultrafiltrarea are deja numeroase aplicatii in industria farmaceutica, in industria alimentara si in alte domenii.

In ultimii ani, ultrafiltrarea este folosita si pentru tratarea efluentilor industriali, inclusiv a celor din industria de pielarie, pentru care, o aplicatie importanta si posibila, este recuperarea proteinelor din flotele de le cenusare.

Principiul ultrafiltrării este prezentat în fig. IV.7. Membrana este

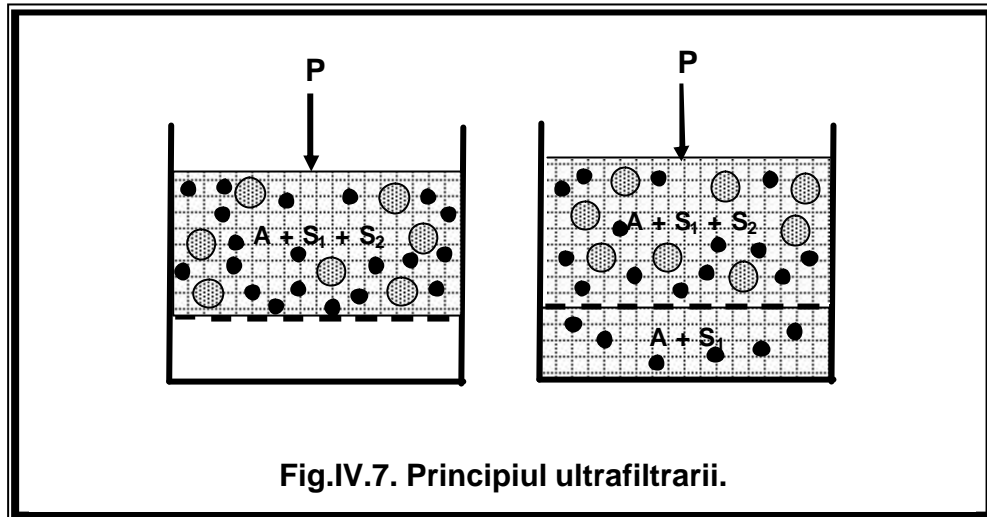


Fig.IV.7. Principiul ultrafiltrării.

permeabilă pentru solventul A , și pentru solutul S_1 , dar este impermeabilă pentru solutul S_2 , a cărui masă moleculară este mare. Exercițând o presiune suficient de ridicată asupra lichidului de deasupra membranei, prin membrană va trece numai lichidul conținând componentii A și S_1 , iar în fața membranei rămâne o soluție concentrată în componentul S_2 .

Ca membrane pentru ultrafiltrare se utilizează, în special, esteri ai celulozei cu denumiri comerciale, cum ar fi: **Dialfo** (SUA), **Iris 3069** (Franța) sau membrane din polielectroliti cum ar fi: **Iris 3038**, **Iris 3042**, **Iris 3022** și **Iris 3026**, produse în Franța, de firma Rhone Poulenc [4]. Membranele din prima generație, pe baza de esteri ai celulozei, din păcate, nu rezistă la agenți alcalini și, deci, nu se pot utiliza pentru flotele de la cenusărire. În schimb cele din generația a doua, preparate din polielectroliti complecși, pot fi folosite la valori mari ale pH-ului, deci și la prelucrarea apelor de la cenusărire.

O instalație de recuperare a proteinelor prin ultrafiltrare, este prezentată în fig.IV.8 [8].

Flota epuizată de la cenusărire este trecută printr-o sită vibratoare (1) cu ochiuri având dimensiunile între 300 și 500 μm , pentru a asigura o reținere cât mai bună a solidelor în suspensie, în vederea protejării membranelor filtrante, după care este stocată în rezervorul (2) din care este alimentat filtrul (4). Lichidul este preluat din rezervorul (2) cu pompa (3) care trebuie să asigure o presiune la intrarea în unitatea de filtrare, cuprinsă între 4 – 5 atmosfere.

Celula de ultrafiltrare este formata dintr-un numar de elemente filtrante pe care se aplica membranele filtrante sustinute de placi poroase. Sub

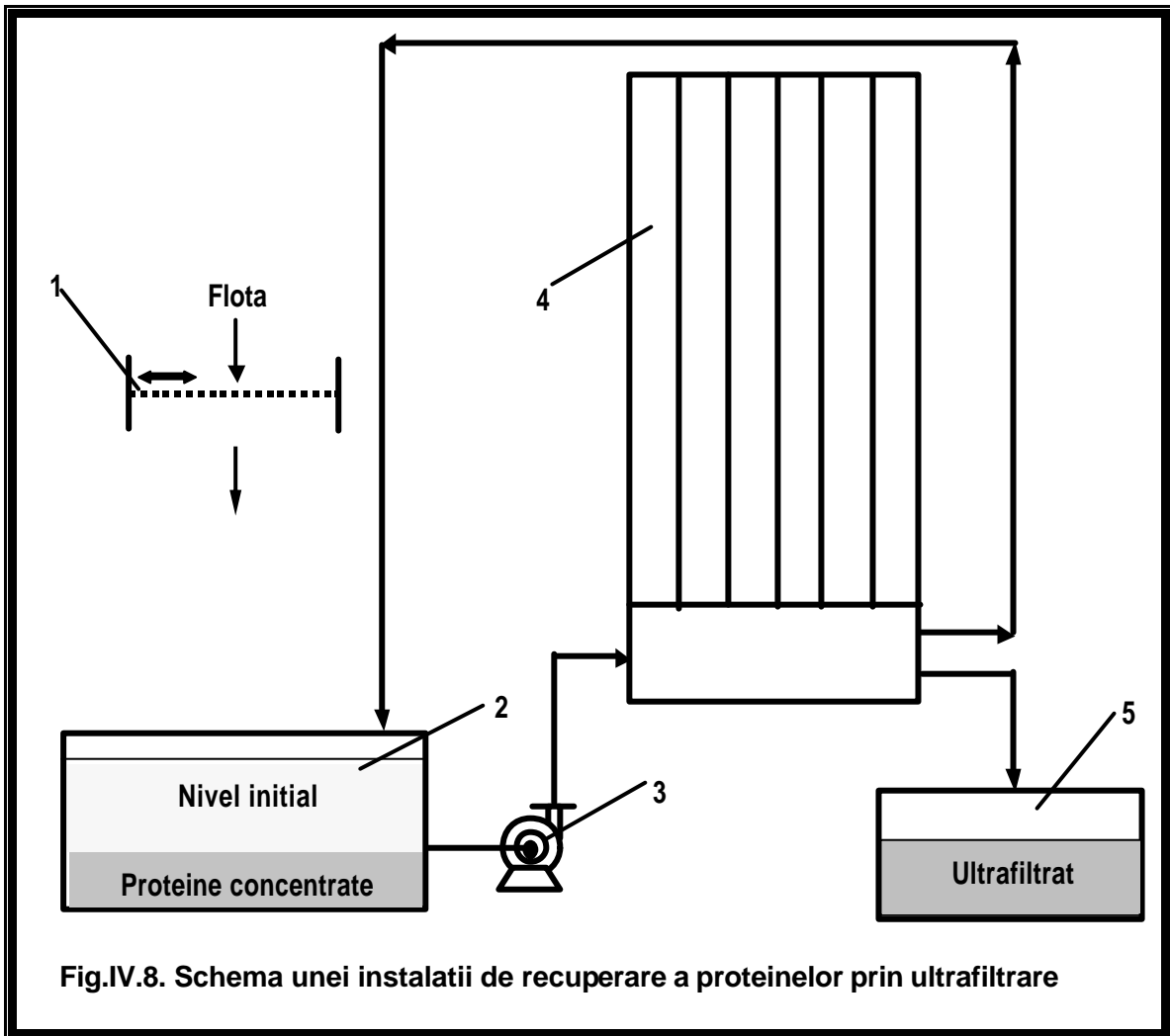


Fig.IV.8. Schema unei instalatii de recuperare a proteinelor prin ultrafiltrare

actiunea presiunii are loc filtrarea selectiva a flotei, componentele cu molecule mai mici trec prin membrana si formeaza ultrafiltratul, iar proteinele, cu masa moleculara mare si varul insolubil se concentreaza in fata membranei, formand o suspensie. Aceasta suspensie se recircula continuu, pana cand se atinge separarea dorita a flotei prelucrate prin aceasta tehnica. Ultrafiltratul contine toate sarurile din flota epuizata de la cenusarire (NaCl , Na_2S , NaHS), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si alte substante care provin din degradarea proteinelor si care au moleculele suficient de mici pentru a strabate membrana. Refuzul de la membrana filtranta este o suspensie

concentrata in proteine si var insolubil, imbibata cu solutie muma (continand aceiasi componente ca si ultrafiltratul). Ultrafiltratul dupa analiza chimica este utilizat pentru reconstituirea flotei de cenusare, prin adaugarea cantitatilor necesare de apa, de var si de sulfura de sodiu. Suspensia care constituie refuzul de la membrana de filtrare este recirculata la rezervorul (2) si de aci la unitatea de ultrafiltrare, volumul acesteia reducandu-se pe masura ce creste volumul de ultrafiltrat. Dupa terminarea unui ciclu, cand suspensia atinge concentratia dorita in proteine, aceasta este evacuata din recipientul (2) si tratat in vederea precipitarii proteinelor si a eliminarii sarurilor, dupa care este uscat.

Concentratul de proteine este supus urmatoarelor tratamente:

- adaugare de HCl, 12 N, pana cand pH-ul ajunge la o valoare apropiata de punctul izoelectric al keratinelor (cuprins intre 3,8 si 4,2);
- sedimentare in camp gravitacional, timp de 24 de ore, pentru separarea proteinelor precipitate;
- spalarea succesiva a sedimentului cu apa (de doua sau de trei ori) pentru a se elimina cat mai multe substante anorganice (in special calciu, a carui solubilitate in apa este redusa);
- uscarea concentratului de proteine spalat, fara o concentrare mecanica prealabila, la o temperatura mai mica decat 50°C;
- maruntirea si ambalarea produsului proteic, astfel obtinut.

Prin aceasta metoda se recupereaza cantitati apreciabile de sulfura de sodiu, var, proteine si de apa. In urma unui studiu efectuat pe o instalatie industriala, la Centrul Tehnic al Pielii din Lyon s-a stabilit bilantul de materiale. Instalatia utilizata a avut urmatoarele caracteristici [4]:

- suprafata activa de ultrafiltrare de 10 m², data de 48 de placi, impartite in 6 grupuri a cate 8 placi;
- membranele utilizate au fost de tip Iris 3022 – 4000, avand capacitatea teoretica de filtrare de 4000 l filtrat/zi/m², si de tip Iris 3026 – 8000, cu capacitatea de filtrare de 8000 l filtrat/zi/m².

Bilantul de materiale, pentru 1180 Kg piele bruta conservata prin sarare, calculata ca medie a 14 cicluri de recirculare, este prezentat in tabelul IV.1.

Exploatarea instalatiei de recuperare a proteinelor si a sulfurii de sodiu, prin ultrafiltrare, din flotele epuizate de la cenusare, a evidentiat urmatoarele :

- echipamentul instalatiei trebuie confectionat din materiale rezistente la actiunea coroziva a mediului ambiant din tabacarii;

Tabelul IV.1. Bilantul de materiale al instalatiei de ultrafiltrare .

| | Volum, l | Solide uscate, Kg | Sulfuri, Kg S ⁻² | Var, Kg Ca ²⁺ | CCO, Kg O ₂ | Azot. Kg N |
|---|-------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|
| Flota epuizata de la cenusar | 1350 | 105 | 3,43 | 5,41 | 64 | 4,95 |
| Ultrafiltrat | 1136 | 56,7 | 2,55 | 1,29 | 21 | 1,56 |
| Concentrat de proteina | 214 | 31,3 | 0,49 | 2,43 | 28 | 2,02 |
| Apa de spalare a membranelor | 70 | 17 | 0,39 | 1,69 | 15 | 1,37 |
| Procentul de recuperare si de reducere a poluarii, prin ultrafiltrare | 84% | 54% | 75% | 24% | 33% | 31% |
| Procentul de recuperare si de reducere a poluarii, pri prelucrarea concentratului de proteine | 11% | 30% | 15% | 45% | 44% | 41% |
| TOTAL | 95% | 84% | 90% | 69% | 77% | 72% |
| Poluare reziduala (pierderi la spalarea membranelor) | 5% | 16% | 10% | 31% | 23% | 28% |

- necesitatea utilizarii unor traductoare eficiente pentru masurarea unor parametrii cum ar fi; debitul pompelor de recirculare, presiunea si temperatura;

- necesitatea utilizarii unor tehnici speciale de spalare a celulelor de ultrafiltrare, astfel incat cantitatea de apa de spalare necesara, sa fie furnizata dupa 8 cicluri de operare.

Performantele instalatiei pot fi caracterizate prin urmatoarele:

- folosind membrane Iris 3022 – 4000 si Iris 3026 – 8000, capacitatea medie a instalatiei este de 20 l filtrat/h/m², ceea ce inseamna ca pentru 1 tona de piele bruta conservata prin sarare, este necesara o suprafata de ultrafiltrare (de membrana) de 4 m²;
- din apele reziduale de la cenusarire, rezultate la prelucrarea unei tone de piele bruta, conservata prin sarare, se recupereaza, in doua treceri a 8 ore fiecare, urmatoarele componente: 75% din sulfura de sodiu, 25% din var, 85% din volumul flotei si 10 – 12 Kg de proteine keratinice, care se pot utiliza ca adaos in hrana animalelor.

Un studiu economic a evidentiat ca investitia devine eficienta numai daca se prelucreaza o cantitate de cel putin 40 tone de piele bruta pe zi, pentru care rezulta un volum de flota epuizata de la cenusarire de peste 50 m³. Prin urmare aceasta tehnologie este recomandata pentru tabacariile de capacitate mare.

IV.1.4. Recuperarea cromului.

Cromul constituie principala sursa de poluare a apelor reziduale de la tabacarii. Avand in vedere ca pana in prezent 90% din productia mondiala de piele finita este tabacita cu crom si ca aceasta substanta este considerata un poluant periculos, se impun masuri de eliminare din apele deversate de la tabacarii.

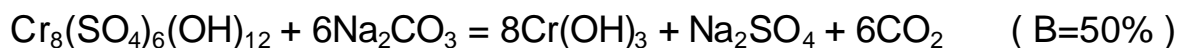
Deoarece pana in prezent nu se intrevad alternative viabile la tabacirea cu crom, preocuparile legate de reducerea continutului de crom din apele reziduale se incadreaza in una dintre urmatoarele directii:

- precipitarea si recuperarea cromului;
- recircularea flotelor de tabacire;

- cresterea randamentului de legare a cromului de grupele functionale din piele, ceea ce conduce la scaderea ofertei de crom in flota initiala. Rezultate foarte bune, in acest sens, au fost obtinute prin utilizarea unor agenti de complexare.

Separarea cromului prin precipitare din flotele epuizate de la tabacire este una dintre cele mai eficiente solutii. Flota reziduala de la tabacire, dupa separarea solidelor sedimentabile, este decantata si analizata chimic, pentru a se determina bazicitatea, continutul de crom si pH-ul. Aceste analize sunt indispensabile, pentru a stabili conditiile de precipitare a cromului sub forma de hidroxid de crom. Pentru precipitare se pot utiliza diverse substante alcaline: hidroxid de calciu, hidroxid de magneziu, hidroxid de sodiu, amoniac, bicarbonat sau carbonat de sodiu.

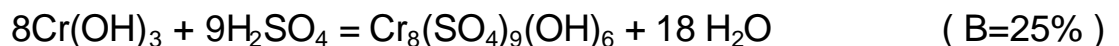
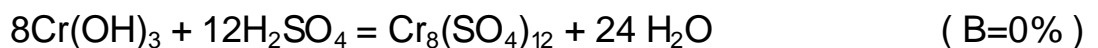
Pentru o flota epuizata de la tabacire, avand bazicitatea de 50%, reactia de precipitare, cu carbonat de sodiu, este:



Eficienta precipitarii depinde de o serie de factori, dintre care ce mai importanti sunt:

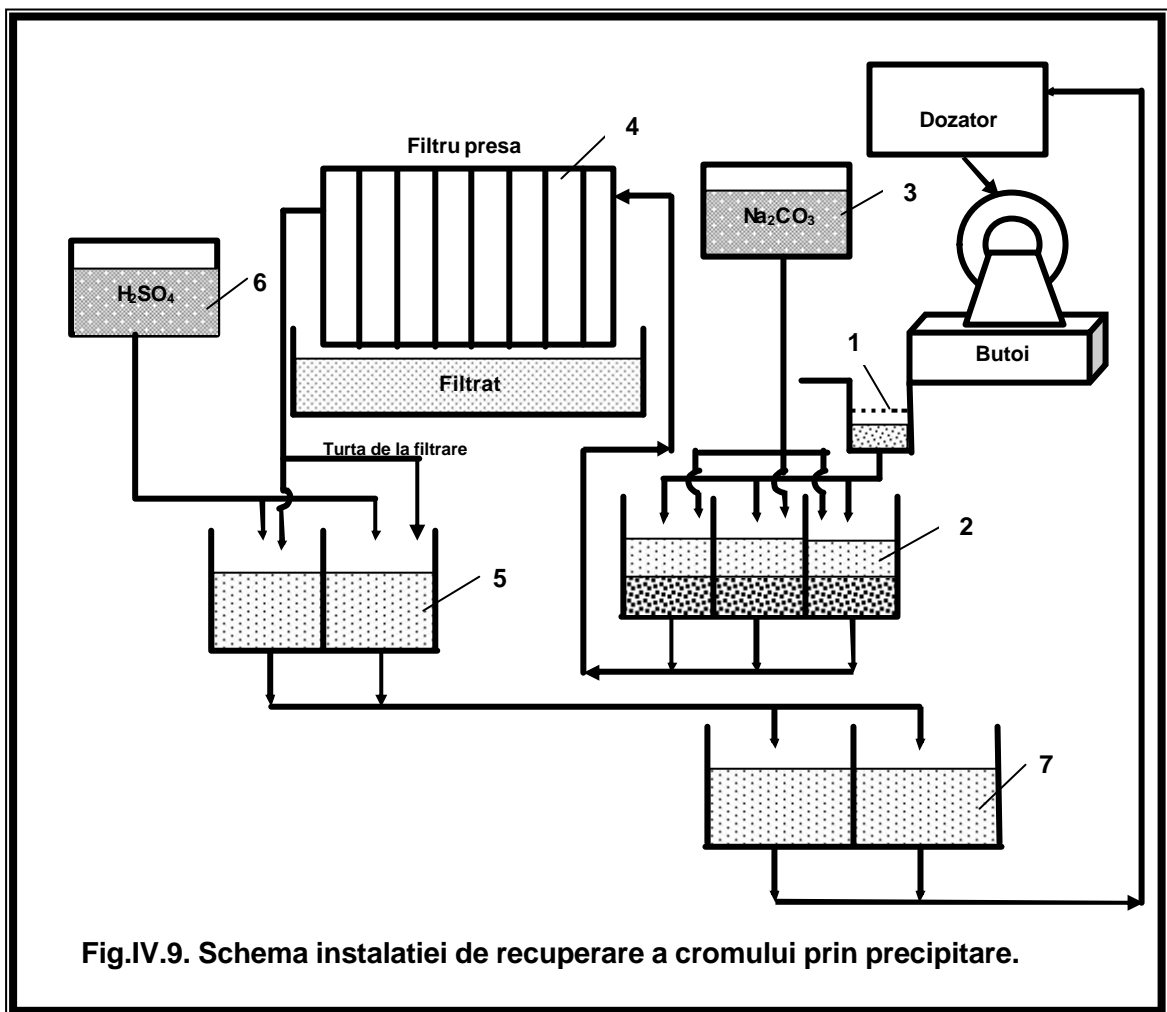
- natura agentului alcalin, care se alege in functie de costul acestuia, de produsii de reactie rezultati la precipitare, de viteza de sedimentare si de volumul precipitatului;
- parametrii de operare, cum ar fi: pH, durata de sedimentare, temperatura, s.a.

Hidroxidul de crom, dupa precipitare, este filtrat, iar precipitatul este tratat cu acid sulfuric, in cantitate calculata pentru a obtine o anumita bazicitate:



Pentru a obtine o solutie cu complexi de crom mascati, este posibila inlocuirea partiala a acidului sulfuric cu un acid organic, cum ar fi: acidul formic sau acidul oxalic.

Un exemplu de realizare industriala a recuperarii cromului prin precipitare, este prezentat, schematic, in fig. IV.9, [1].



Flota epuizata, dupa separarea solidelor grosiere, pe sita (1), este colectata in recipientul (2), in care are loc precipitarea cromului cu carbonat de sodiu, dozat din vasul (3). Dupa sedimentarea precipitatului in vasul (2), acesta este trimis cu o pompa de namol la filtrul presa (4). Filtratul se canalizeaza cu alti efluentii, iar turta de filtrare, formata din hidroxid de crom,

este tratata in recipientul (5), cu acid sulfuric, dozat din rezervorul (6). Solutia obtinuta se trece in recipientul (7), in care se face corectia continutului de crom si i se ajusteaza bazicitatea, inainte de a se reutiliza la tabacire. Gradul de recuperare al cromului, prin aceasta metoda, este de 98%.

Este de remarcat faptul ca in Italia functioneaza, in prezent, o instalatie de recuperare a cromului prin precipitare, langa Santa Croce, apartinand Consortiului pentru Recuperarea Cromului, care deserveste 172 de tabacarii din zona. Aceasta instalatie recupereaza 21 tone de sulfat bazic de crom, pe zi [5].

IV.1.5. Separarea solventilor utilizati la degresare.

Cantitatea de substante grase care se elimina din piele, in timpul prelucrării, depinde de natura si de provenienta ei. Este cunoscut ca pieile de porcine si de ovine au un continut mai mare de substante grase decat cele de bovine. Continutul de grasimi din piele depinde si de zona geografica. Pieile provenite din tari europene au un continut mai redus de grasimi (intre 5% si 10%), in timp ce pieile din Australia au un continut mai ridicat de grasimi (cuprins intre 20% si 40%).

Prelucrarea unor piei cu un continut ridicat de grasimi, include, in mod obligatoriu, operatia de degresare. Degresarea pieilor se face cu solventi organici (tricloretilena, tetraclorura de carbon, white-spirit, petrol, s.a.) sau cu emulgatori.

Flotele rezultate dupa degresare reprezinta o emulsie, relativ stabila, formata din solventii si substantele tensioactive utilizate, grasimile extrase din piele si din saramura.

Intr-o prima faza aceste flote sunt transferate intr-un decantor, pentru clarificarea emulsiei. Prin simpla clarificare a flotei, in decantor se obtin trei straturi distincte de lichid:

- **un strat de solvent**, in care sunt dizolvate grasimile extrase din piele. Continutul de substante grase din acest strat depinde de natura pieilor si este cuprins intre 30 – 300 g/l;

- **un strat apos**, care contine sare si substante tensioactive si o cantitate foarte mica de grasimi (0,5 – 1 g/l). Dispunerea celor doua faze

in decantor, depinde de densitatea solventului sau a amestecului de solventi utilizat. Daca se folosesc solventi cu denisatea mai mare decat a apei cum ar fi: percloretilena, tricloretilena, tetraclorura de carbon, monoclorbenzenul, etc., extractul reprezinta faza grea si va forma stratul de la baza decantorului. Daca se utilizeaza solventi mai usori decat apa (white-spirit, petrol lampant, etc.) faza organica formeaza stratul de la partea superioara a decantorului;

- **un strat de mijloc**, de culoare cenusie, avand consistenta unei creme. Daca acest strat este centrifugat, din acesta se separa solvent, care reprezinta cca. 80– 90% din volumul sau, si o emulsie vascoasa, continand grasimi si mici cantitati de apa si de solvent.

Din cele de mai sus rezulta ca o decantare simpla a flotelor rezultate la degresare, nu asigura o recuperare satisfacatoare a solventilor. Pentru a imbunatati recuperarea se pot utiliza doua solutii:

- reducerea cantitatii de agent tensioactiv pana la valori care reprezinta 0,2 – 0,3% din greutatea pielii piclate;
- incalzirea flotei in decantor pana la 50 -60°C, ceea ce maresta gradul de separare al solventului.

Randamentul de recuperare al solventului in functie de temperatura, este dat in tabelul IV.2, [1].

Pentru a se realiza incalzirea lichidului, decantorul este prevazut la interior cu o serpentina prin care circula abur sau apa calda

In fig.IV.10, este prezentata schema unei instalatii de recuperare a solventilor din flotele de la degresare.

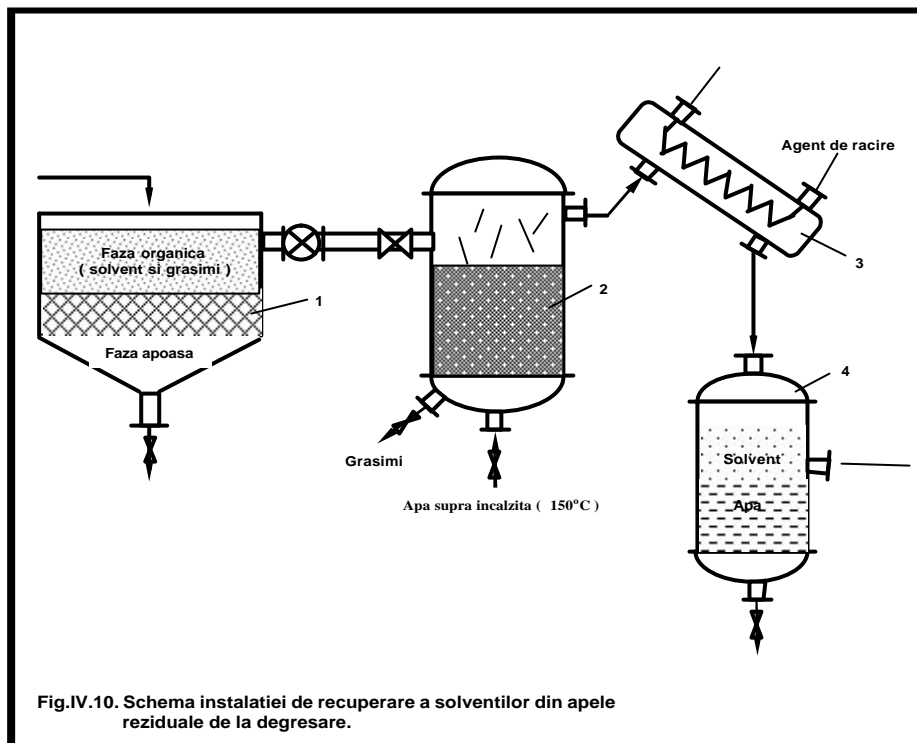
Dupa separarea fazelor in decantorul (1), faza organica, continand solventi si grasimi, este indepartata din decantor, pentru a fi purificata. Se

Tabelul IV.2. Gradul de recuperare al solventului, in functie de temperatura.

| Temperatura | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C |
|--|------|------|------|------|
| Randamentul de recuperare al solventului | 45% | 60% | 65% | 70% |

pot aplica doua variante de separare a solventilor:

a) **antrenarea cu vapori a solventilor**, pentru a se preveni degradarea termica a substantelor grase. In aceasta metoda faza organica de la decantor este trecuta intr-un recipient (2) in care se



introduce un curent de apa supraincalzita la 150°C, care realizeaza vaporizarea solventilor. Vaporii de solventi in amestec cu vaporii de apa sunt trecuti la un condensator (3). Condensatul se colecteaza in separatorul (4), in care se formeaza doua straturi de lichid, un strat de apa si un strat format din solventi recuperati. In recipientul (2), la sfarsitul antrenarii solventului, ramane un amestec de apa si de substante grase, care se separa ulterior, prin decantare;

b) distilarea directa a fazei organice rezultata la decantorul (1). Solventii organici, mai volatili decat substantele grase, formeaza produsul de varf al coloanei (distilatul), iar substantele grase se acumuleaza in produsul de blaz. Metoda este recomandata cand nu se urmareste recuperarea grasimilor ci numai a solventilor.

IV.1.6. Recircularea directa a flotelor epuizate.

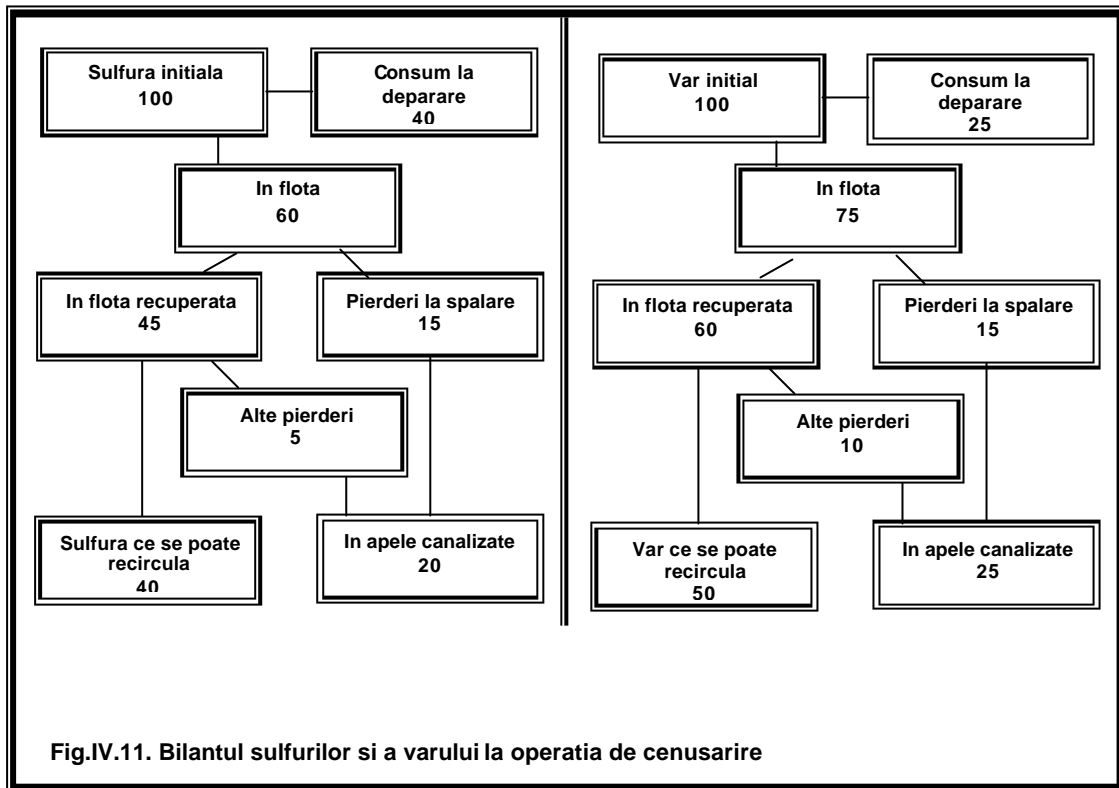
Principiul reciclării directe a flotelor epuizate, constă în recuperarea flotelor finale, în vederea reutilizării acestora fără alte tratamente, în afara reținerii solidelor grosiere. Flotelor recuperate li se aplică corecțiile de volum și de compoziție necesare, după care sunt reutilizate la efectuarea operației.

Flotele rezultate după primul ciclu sunt mai complexe decât flotele inițiale, deoarece conțin, pe lângă componentele chimice impuse de rețeta tehnologică, și de alte componente, care pot fi produși de reacție din piele sau rezultati din compuși chimici din flota inițială.

Din motivul prezentat anterior, pentru a stabili posibilitățile de recirculare, trebuie analizată distinct, fiecare flota.

IV.1.6.1. Recircularea flotelor de la cenusare.

Bilanțul de materiale al sulfurilor de sodiu și al varului, la operația de cenusare a pieilor bovine pentru fete de încălțăminte, este prezentat, schematic, în fig.IV.11, [4]. Examinând cantitățile de sulfuri și de var din schemele prezentate în fig.IV.11, rezultă că în timpul cenusării se consumă cca 40% din sulfurile inițiale, respectiv 25% din varul inițial. Restul se regăsește în flota ce se poate recircula (cca 40% sulfuri și 50% var) și în apele deversate la canal, provenite din apele de spălare și din pierderile de flota la manipularea acestora în afara butoaielor. Compoziția flotelor de la cenusare este prezentată în tabelul IV.3, [4]. Din acest tabel rezultă că, absorbția în piele, pierderile la filtrarea pe site și la pompare, reduce volumul flotei finale, recuperate cu 15 – 20% și ca 50% din sulfuri, respectiv 60% din var se regăsesc în flota epuizată. Aceste valori mari ale componentelor active justifică recircularea flotelor reziduale de la cenusare.



Din punct de vedere practic, recircularea flotelor se caracterizeaza prin urmatoarele rapoarte:

$$\frac{\text{volum initial}}{\text{volum recirculat}};$$

$$\frac{\text{sulfura in flota initiala}}{\text{sulfura in flota recirculata}};$$

$$\frac{\text{var in flota initiala}}{\text{var in flota recirculata}}$$

Dar spre deosebire de flota initiala, flotele reconstituite prin recirculare si ajustare de volum si de compozitie, contin si alti componentii (proteine, NaCl, substante grase, s.a.), al caror continut creste cu numarul de recirculari. Dintre acestia cele mai importante sunt proteinele keratinice care rezulta la dizolvarea parului, al caror concentratie se exprima, de obicei, prin continutul de azot. Daca aceste proteine nu sunt eliminate dupa fiecare ciclu, acumularea lor ar trebui sa determine formarea, dupa un numar de cicluri, a unei solutii concentrate in proteine, neutilizabila pentru reluarea operatiei de deparare. Totusi nu exista riscul unei cresteri constante a continutului de proteine in flotele reziduale, recirculate. Experimental s-a constatat ca pana la a 6-a sau a 7-a recirculare, are loc o

Tabelul IV.5. Compozitia flotelor de la cenusarire, raportata la 100 Kg piele decarnata.

| Componentul | Flota initiala (pH = 12,8) | Flota epuizata (pH = 12,7) |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Sulfuri, % | 3 | 1,5 |
| Ca(OH) ₂ , % | 2 | 1,2 |
| Azot, % | - | 0,5 |
| NaCl, % | - | 0,8 |
| Substante grase, % | - | 0,35 |
| Total solide, % | 5 | 7 |
| Apa, % | 180 | 140 |

crestere accentuata a continutului de proteine in flotele reziduale, dupa care continutul de proteine se stabilizeaza, ramanand, practic, constant in ciclurile urmatoare. Acest fapt se explica prin aceea ca la fiecare ciclu se pierde circa 15 – 20% din flota initiala, ceea ce necesita adaugare de apa proaspata pentru reconstituirea volumului flotei initiale. Prin adaugare de apa proaspata se realizeaza o diluare a proteinelor dizolvate in flota recuperata.

Gradul de diluare a flotei, in ciclul, n , se exprima prin raportul:

$$d_n = \frac{V_i(n+1)}{V_R(n)} \quad (IV.1)$$

in care: $V_i(n+1)$, este volumul initial al flotei in ciclul $(n+1)$, cunoscut din reteta tehnologica, iar $V_R(n)$, este volumul de flota recuperata din ciclul, n , determinat prin masurare.

In conditii teoretice, cantitatea de proteine rezultata in operatia de deparare este aceeaasi in fiecare ciclu. Daca se noteaza aceasta cantitate cu A , g/l, (pentru piei bovine, A , are valori cuprinse intre 3-4 g/l) compozitia flotei reziduale la fiecare ciclu, poate fi exprimata in functie de aceasta marime si de gradul de diluare, printr-o relatie care se stabileste astfel:

- notand cu Y_n , concentratia proteinelor in flota finala de la ciclul, n , atunci, pentru, $n = 1$:

$$Y_1 = A$$

- pentru, $n = 2$;

$$Y_2 = \frac{Y_1}{d} + A = \frac{A}{d}(1+d)$$

- pentru, $n = 3$:

$$Y_3 = \frac{Y_2}{d} + A = \frac{A}{d^2}(1+d) + A = \frac{A}{d^2}(1+d+d^2)$$

si asa mai departe, pna la $n = n$, pentru care:

$$Y_n = \frac{Y_{n-1}}{d} + A = \frac{A}{d^{n-1}}(1+d+d^2+d^3+\dots+d^{n-1}) \quad (IV.2)$$

In paranteza din relatia (IV.2) se recunoaste suma primilor, n , termeni ai unei progresii geometrice cu ratia, d . Prin urmare:

$$Y_n = \frac{A}{d^{n-1}} \cdot \frac{d^n - 1}{d - 1} \quad (IV.3)$$

Din relatia (IV.3), rezulta urmatoarele:

- pentru: $n = 1$ si $d = 1$, $Y = A$;
- pentru: $n \rightarrow \infty$ si $d = 1$, $Y = nA$
- pentru: $n \rightarrow \infty$ si $d \rightarrow \infty$, $Y \rightarrow A$
- pentru: $n \rightarrow \infty$ si $d > 1$, $Y_\infty = A \frac{d}{d-1}$

Relatia (IV.3) poate fi generalizata pentru toate cazurile caracterizate prin formarea in flotele reziduale a unor substante provenite din piele. Din aceasta relatie rezulta si faptul ca stabilizarea continutului de proteina, in flotele reziduale, este cu atat mai rapida cu cat gradul de diluare in fiecare ciclu, este mai mare. Acest lucru este usor de demonstrat, prin urmatorul exemplu:

- daca se recupereaza 95% din flota initiala;

$$d = \frac{V_i}{V_R} = \frac{100}{95} = 1,05$$

- daca se recupereaza 75% din flota initiala:

$$d = \frac{V_i}{V_R} = \frac{100}{75} = 1,33$$

- daca se recupereaza 50% din flota initiala :

$$d = \frac{V_i}{V_R} = \frac{100}{50} = 2$$

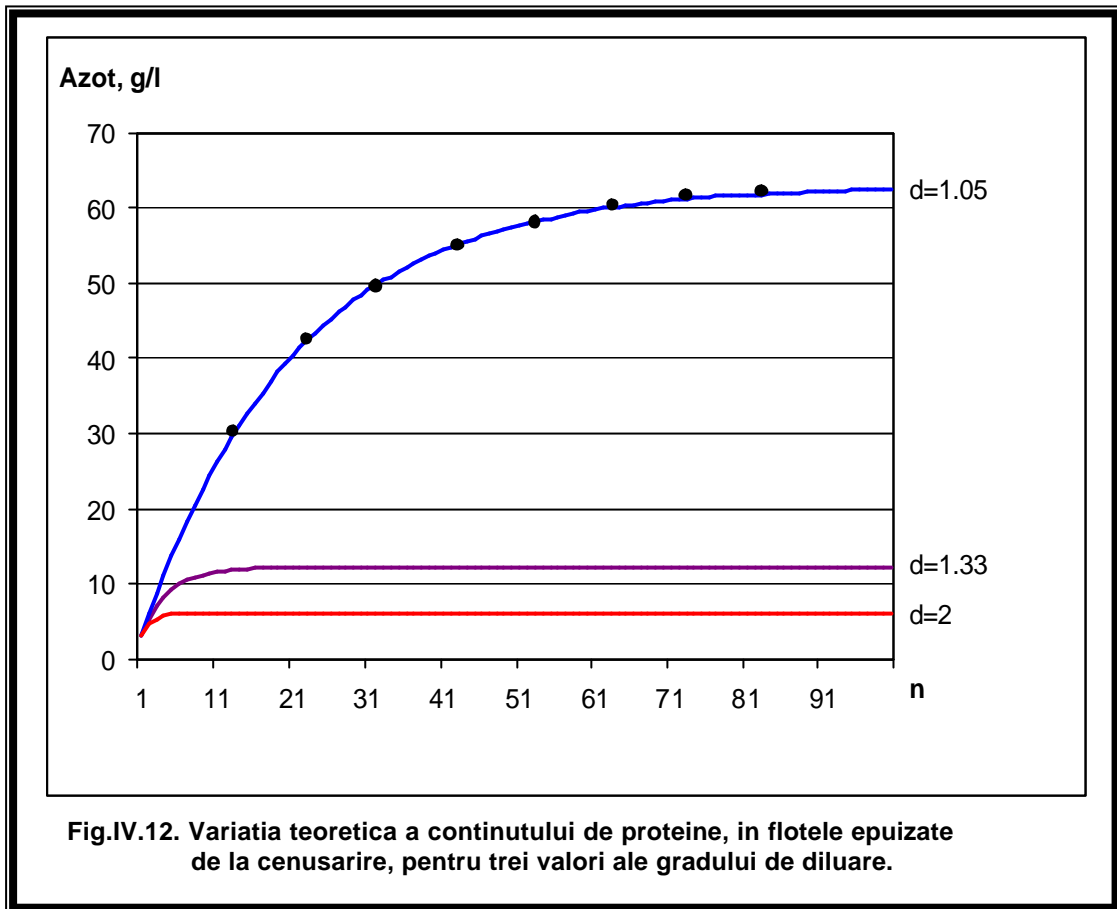
In fig.IV.12, sunt prezentate curbele care dau variatia teoretica a continutului de proteine, din flotele reziduale, in functie de numarul de cicluri, pentru cele trei valori ale gradului de diluare:

Este evident ca stabilizarea continutului de proteine in flotele reziduale de la cenusarire este cu atat mai rapida si continutul de substante proteice este cu atat mai redus, cu cat gradul de diluare este mai mare.

Relatia (IV.3) nu poate corela direct rezultatele practice, deoarece volumele de flota recuperate si deci gradul de diluare, nu sunt aceleasi la fiecare ciclu, dar si datorita faptului ca marimea A nu este riguros constanta de la un ciclu la altul. Totusi concluziile teoretice sunt folositoare deoarece, studiile experimentale au evidentiat o stabilizare a continutului de proteine, in flotele epuizate de la cenusarire, dupa cateva cicluri.

In fig. IV.13 este prezentata curba experimentală, care indica continutul de proteine, in flotele reziduale de la cenusarire, in 15 cicluri [4].

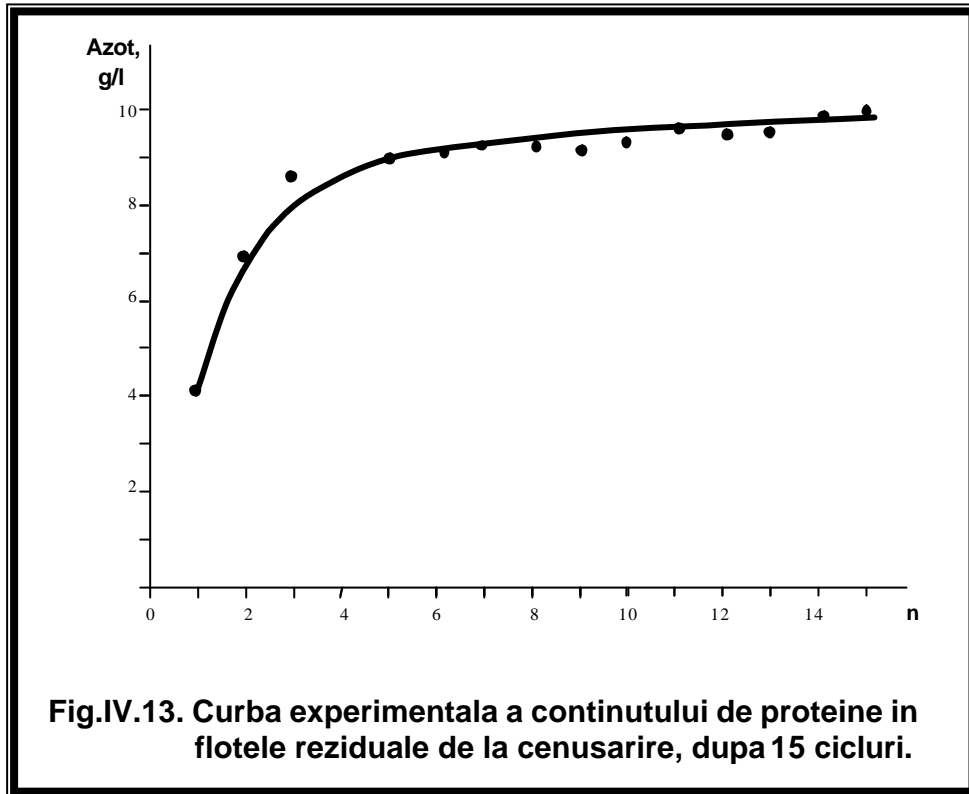
Realizarea practica a reciclării flotelor de la cenusarire, este prezentata, schematic, in fig IV.14. Flotele epuizate sunt dirijate la o sita vibratorie (1), cu dimensiunea ochiurilor de 1 mm, pentru a se retine solidele grosiere. Dupa sitare, flota este colectata in rezervorul tampon (2), prevazut cu un dispozitiv de indicare a nivelului. Se apreciaza daca volumul flotei colectate admite o diluare corespunzatoare, care sa asigure stabilizarea continutului de substante proteice, la o valoare acceptabila. Aceasta apreciere se poate face, de exemplu, prin determinarea vascozitatii flotei reziduale. Daca volumul de flota colectat conduce la un grad de diluare mic, se elimina o parte din aceasta. Flota din rezervorul (2) este analizata pentru a se stabili concentratia sulfurilor si a varului. Din rezervorul (2), flota este transportata in vasul de regenerare (3), in care se reconstituie flota, prin adaugare de apa, sulfura de sodiu si var, pana la

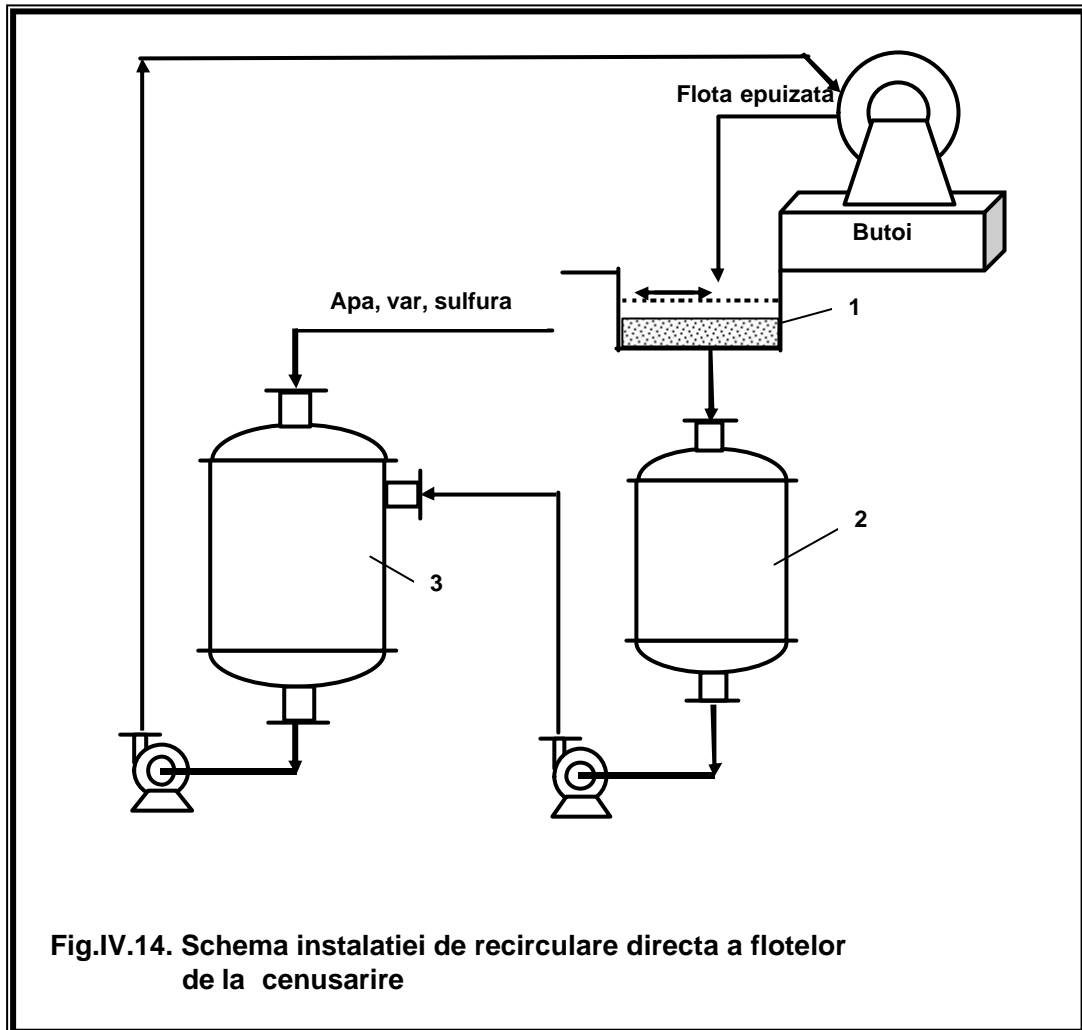


atingerea volumului impus al flotei si a concentratiei cerute de reteta tehnologica.

Fiabilitatea recircularii a fost verificata la scara industrială, constatandu-se ca volumul flotei recuperate si consumul de substante chimice necesare pentru reconstituirea flotelor, este reproductibil de la un ciclu la altul. Acest fapt simplifica urmarirea operatiei prin aceea ca nu sunt necesare analize dupa fiecare ciclu, fiind suficiente una, doua analize saptamanal. Teoretic numarul de recirculari este nelimitat, dar in practica recircularea este intrerupta la o oprire mai indelungata a instalatiei, cum ar fi, de exemplu, in perioada concediilor.

Prin recircularea directa a flotelor epuizate de la cenusare se economiseste circa 40% din necesarul de apa, 50% din necesarul de sulfuri si 60% din necesarul de var.





IV.1.6.2. Recircularea flotelor de la tabacirea cu crom.

Cromul este unul dintre cei mai toxici dintre compusii aflati in apele reziduale de la tabacarii. Din acest motiv continutul cromului in efluenti trebuie redus la valori sub limitele acceptate de legislatiile de mediu din diferite tari ale lumii.

Reducerea cromului din apele reziduale de la tabacarii a constituit o preocupare majora a specialistilor, avand in vedere ca acest agent de

tanare este utilizat, in prezent, pentru 90% din productia mondiala de piele. Efortul de reducere la continutului de crom , in apele reziduale a fost canalizat in mai multe directii:

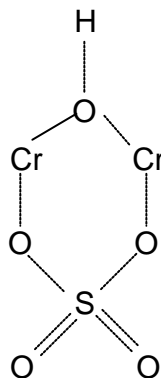
- substituirea cromului cu alti agenti de tabacire, bazati pe aluminiu, titan, zirconiu, di-aldehide, produse vegetale, etc. Totusi, pana in prezent, cu tot entuziasmul initial, toate alternativele propuse nu au condus la piei finite care sa prezinte moliciunea, plinatatea, rezistenta la vapori de apa, flexibilitatea si alte proprietati ale pieilor tabacite cu crom. In aceste conditii este aproape unanim admis ca tabacirea cu crom va domina si in viitor tehnologiile de prelucrare a pieilor;
- epuizarea avansata a flotelor reziduale de la tabacirea cu crom, prin utilizarea unor agenti complexanti care au rolul de a ridica gradul de fixare al cromului in piele. Rezultate bune in acest sens, au dat acizii dicarboxilici [6]. Recent firma Röhm din R.F. Germania a lansat doi agenti complexanti, cu denumirile comerciale "**Cromeno A**" si "**Cromeno M**", [7]. Utilizand produsul "Cromeno M" se obtine o epuizare avansata a flotei de tabacire, prin fixarea avansata a cromului in piele. Produsul "Cromeno A" asigura aceleasi performante, necesita timpi de tabacire mai lungi, dar cu flote mai mici. S-a constatat ca prin utilizarea produselor "Cromeno", continutul de crom in flotele epuizate este, in medie, de sapte ori mai redus decat in cromarea clasica, fiind cuprins intre 10- 50 ppm Cr_2O_3 , [7].
- recuperarea cromului din flotele de la tabacire, prezinta avantaje economice directe si indirecte, atat pentru tabacariile mari cat si pentru cele mai mici. Aceasta solutie a fost prezentata in paragraful IV.1.4.
- injectarea directa a agentului tanant, in piele. Metoda este netraditionala, fiind in prezent, in studiu. Agentul de tabacire este injectat individual in fiecare piele, asigurandu-se o penetrare optima a unei solutii a carei concentratie, in crom, este minima. Aceasta metoda ofera posibilitatea tabacirii cu crom, fara piclarea prealabila a pieilor, ceea ce are ca efect si reducerea continutului de NaCl, in efluentii [5].
- recircularea flotelor epuizate de la tabacirea cu crom, este o solutie de recuperare a cromului si implicit de reducere a continutului de crom in efluent, care se poate aplica fara eforturi mari de investitii.

Prin recircularea flotelor reziduale de la tabacire se poate recupera între 60% și 80% din crom. Metoda prezintă, însă, dezavantajul că este utilizabilă în acele tabacării în care tehnologiile de prelucrare sunt constante sau foarte asemănătoare. Pentru tabacăriile care practică mai multe tehnologii, care diferă esențial între ele, este preferabilă recuperarea cromului prin precipitare, dar costul acestei metode este mai ridicat și de aceea ea se recomandă pentru tabacăriile de capacitate mare.

Tabacirea este un proces chimic complex, prin care se asigură principală transformare a pielii brute în piele finită. În timpul tabacirii o parte din agentul tanant din flota se fixează în piele, ceea ce va determina o epuizare treptată a acestuia în flota, în timpul operației.

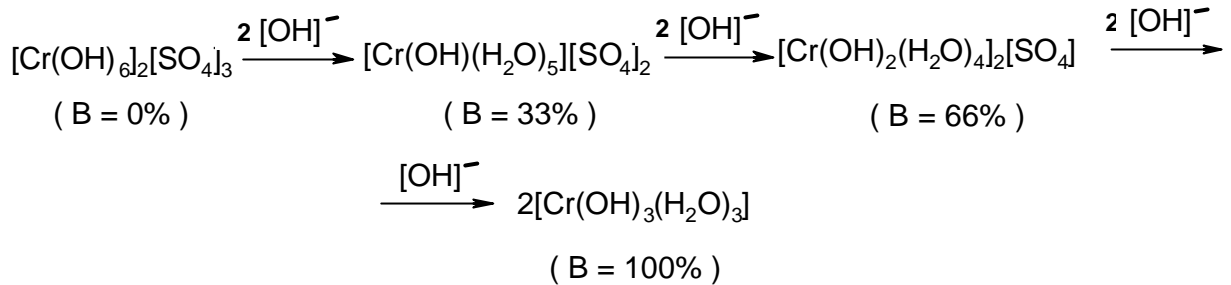
Dacă tabacirea se face cu crom, problema este mai dificil de analizat, deoarece agentul tanant suferă modificări în timpul desfășurării operației, ca urmare a bazificării acestuia în flota. Sarea de crom din flota finală nu este identică cu sarea de crom din flota inițială. Pentru a evidenția acest aspect se prezintă, în esență, comportarea specifică a soluțiilor sarurilor de crom, care este determinată de capacitatea acestora de a forma complecși bazici. Randamentul tabacirii cu saruri bazice de crom depinde de dimensiunile complexului de crom: moleculele mici nu sunt fixate iar cele foarte mari nu pot penetra fibrele de colagen. Se consideră că flotele de tabacire trebuie să conțină complecși formați în jurul a 2 până la 3 atomi de crom.

Ionii sulfat, din soluțiile de sulfat de crom, conduc la formarea unui ciclu hexagonal stabil, de forma:



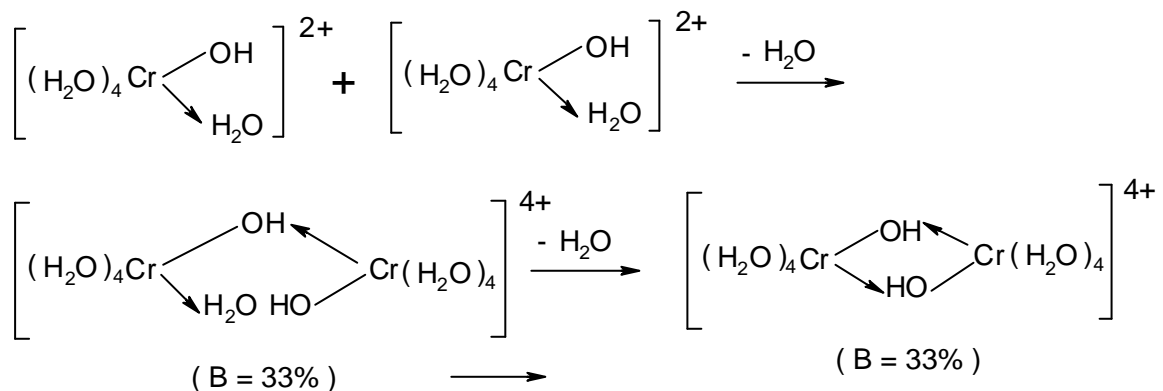
Flota de tabacire inițială este alcătuită dintr-un amestec de saruri bazice de crom ale căror bazicitate variază de la 0 % la 50%. Bazicitatea acestora crește în timpul tabacirii, pentru a permite fixarea lor la grupele

functionale ale colagenului. Diferitele stadii ale bazificarii sunt reprezentate schematic, astfel:



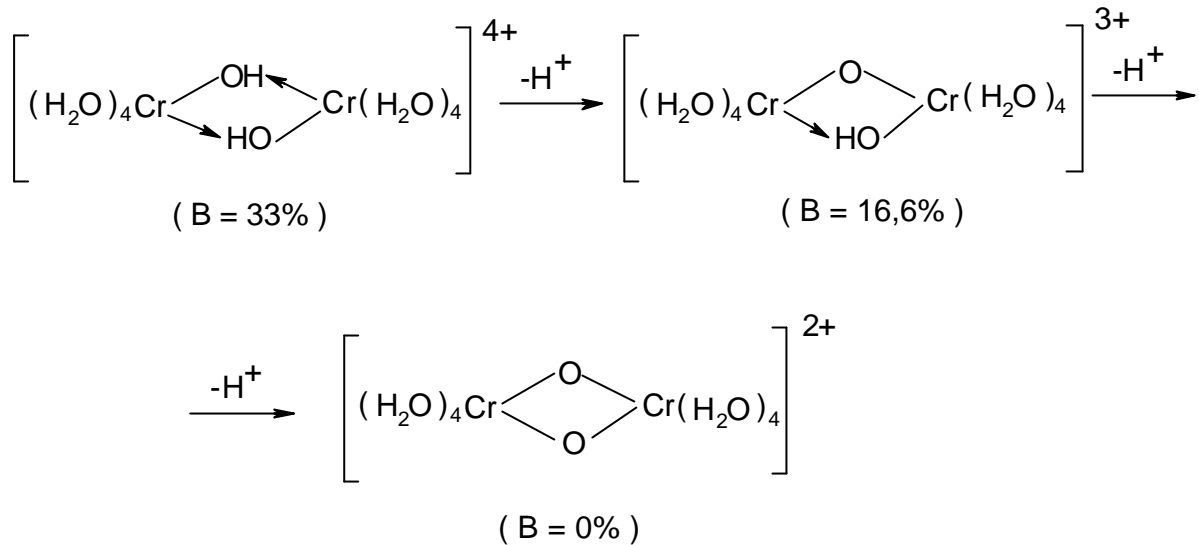
Configuratia complexilor variaza in timpul operatiei de tabacire, prin formarea unor legaturi intre atomii de crom si grupele hidroxil. Sunt posibile doua tipuri de reactii intre complexii de crom [6]:

- **reactii de olificare**, prin care rezulta complexi polinucleari, in care ionii de crom sunt interconectati **prin puncti hidroxo**, denumite si puncti **olice**. Grupa hidroxil formeaza cu un atom de crom o legatura covalenta, iar cu celalalt o legatura coordinativa:



Reactia poate continua prin formarea unor complexi cu dimensiuni din ce in ce mai mari, pana can acestia devin insolubili.

- **reactii de oxolificare**. Complexii formati prin reactiile de olificare pot suferi transformari ulterioare, prin eliminarea din grupele hidroxo a unui proton sau a doi protoni, ceea ce conduce la formarea de legaturi covalente, intre crom si oxigen. Aceste transformari se numesc reactii de oxolificare:



Efectele oxolificarii constau, in special, in scaderea rapida a bazicitatii complexilor si, in acelasi timp, a reactivitatii acestora, alaturi de cresterea stabilitatii combinatiei complexe. Astfel de reactii conduc la asa-zisa “imbatranire” a solutiilor bazice de crom.

Toate reactiile mentionate au loc in timpul tabacirii sau in flota epuizata in timpul stocarii acesteia inaintea recircularii, ceea ce poate afecta nefavorabil tabacirea in ciclul urmator. Evolutia dimensiunii complexilor de crom din flota initiala si cea finala, pentru mai multe cicluri, stabilita prin tehnica cromatografiei, a evidentiat modificari nesemnificative de la un ciclu la altul, ceea ce indica posibilitatea de recirculare, fara dificultate, a flotelor epuizate de la tabacire.

Penru aplicarea practica a recircularii trebuie sa se tina cont de cele doua posibilitati de realizare a tabacirii:

- piclarea si tabacirea se efectueaza in flote separate;
- tabacirea se realizeaza in flota de piclare.

a) Piclarea si tabacirea se efectueaza in flote separate.

Flota epuizata se caracterizeaza prin volum, pH, continutul de crom si prin bazicitate. Flota initiala de tabacire are pH-ul cuprins intre 3,3 si 3,5, dar ajunge la valori de 3,7– 4, dupa bazificare.

Regenerarea flotei in vederea reutilizarii intr-un nou ciclu de tabacire se face prin adaugarea unei cantitati calculate de solutie de sare de crom. Dupa adaugarea necesarului de crom, pH-ul flotei scade la valoarea de 3,3 – 3,5. Dar cantitatea de agent alcalin (carbonat de sodiu) necesara pentru bazificare in ciclurile urmatoare se calculeaza pentru cantitatea de crom adaugata si nu pentru cromul total. Eventuala utilizare a agentilor mascanti se face urmand acelasi principiu. Prin urmare recircularea flotelor de la tabacire se realizeaza astfel:

- flota epuizata este recuperata. Din aceasta se elimina solidele prin sedimentare sau prin trecerea flotei printr-o sita. Se determina volumul flotei si continutul ei de crom, pentru a stabili cantitatile de apa si de crom care trebuiesc adaugate pentru reconstituirea flotei. Reconstituirea flotei se poate face intr-un recipient separat, inainte de introducerea in butoi, sau direct in butoi;

Economia de sare de crom este legata de gradul de epuizare a flotei si variaza intre 25% si 50%, cu o medie de 40%. In aceeași proportie se economiseste si agentul de bazificare.

b) Tabacirea se realizeaza in flota de piclare.

Tabacirea in flota de piclare se practica destul de frecvent. Dupa o piclare scurta, care dureaza de la 2 la 4 ore, se adauga, in flota, cantitatea necesara de saruri de crom. Deoarece acidul din flota de piclare patrunde mai rapid in piele decat cromul, percipitarea cromului si deci blocarea patrunderii acestuia in piele este exclusa.

Primul ciclu presupune realizarea urmatoarelor etape:

- **piclarea**, cand flota contine acid si 10% NaCl;
- **tabacirea**, cand se adauga, la flota de piclare, cantitatea calculata de saruri de crom;
- **bazificarea**, prin adaugarea la flota a cantitatii necesare de carbonat de sodiu.

Flota epuizata din primul ciclu este o solutie salina, ce contine: clorura de sodiu, sulfat de sodiu si sulfat de crom bazificat. Cantitatea de acid ce trebuie adaugata pentru reconstituirea flotei este cea necesara pentru a aduce pielea la pH-ul acid de 3,3 - 3,5, deci este egala cu cea din primul

ciclu. Concentratia sarurilor este suficienta pentru a preveni umflarea acida a colagenului, astfel incat in ciclurile urmatoare nu mai este necesara adaugarea de clorura de sodiu. Prezenta cromului nu afecteaza penetrarea acidului in piele. Cantitatea de crom necesara reconstituirii flotei de tabacire se adauga la sfarsitul piclarii, iar bazificarea se face cu agent alcalin a carui cantitate se calculeaza in raport cu cantitatea de sare de crom proaspata, adaugata la flota. Aceste operatii se repeta la fiecare ciclu.

Un proces tehnologic bine controlat (prin respectarea proportiei componentilor si a pH-ului) este foarte fiabil, asigurandu-se o epuizare constanta a cromului de la un ciclu la altul. Analiza chimica a flotelor epuizate se poate efectua relativ rar, odata dupa cateva cicluri.

Observatie: Daca se procedeaza la recircularea flotelor epuizate de la tabacire, trebuiesc luate masuri prin care sa se evite amestecarea acestora cu alte flote. Pentru recuperarea mai usoara a flotei din butoi se recomanda utilizarea butoaielor cu perete dublu, perforat. Instalatia de recirculare este echipata cu pompe si cu vase de stocare pentru a asigura un circuit separat al flotei, fata de cel al altor flote din tabacarie. Investitiile suplimentare sunt nesemnificative, in raport cu economia de crom si cu efectul de reducere al gradului de poluare al efluentilor.

IV.2. Tratarea apelor reziduale de la tabacarii in instalatii de epurare.

Tratarea apelor reziduale de la tabacarii utilizeaza diferite solutii tehnice a caror complexitate depinde de incarcatura cu agenti poluanti a efluentilor rezultati in diferitele faze ale procesului tehnologic.

In fig. IV.15 sunt prezentate, schematic, principalele faze ale tratarii apelor reziduale in instalatiile de epurare ale tabacariilor [3].

Modul diferentiat de tratare deriva din gradul de poluare si de natura agentilor poluanti din apele reziduale care ajung la statia de epurare, care, la randul lor, depind de tratamentele preliminare la care au fost supuse flotele inainte de a fi canalizate spre statie de epurare (recuperari de componentii utili, recirculari, filtrari, s.a.).

Grupele de operatii care concura la epurarea apelor reziduale de la tabacarii se impart in : **tratamente primare** (care includ: indepartarea sulfurilor de sodiu, egalizarea efluentilor, coagularea si floclarea chimica si