

SÉPARATION DES METAUX LOURDS EXISTANTS DANS LES EAUX USÉES

Georgeta Popescu *, and Liliana Pasăre

résumé: On a étudié la separation et la récupération des metaux lourds des eaux usées par des technique membranaires. On a utilisé des membranes indigènes MEMBRAFIL® de polysulfone et MEMBRASEP® des dérivés cellulosiques et aussi des membranes liquides de type émulsion. On a déterminé la retention des ions: Cr^{6+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , présentent en eaux monométalliques ou polymétalliques. On a établi les conditions de travail convenable à la technique membranaire la plus efficace.

mots clés: membranes, techniques membranaires, osmose inverse, membranes liquides, métaux lourds.

Introduction

La récupération et la récirculation des métaux est importante pour le contrôle de la pollution de l'environnement, la protection des ressources de l'eau et pour la protection de la santé de la population.

En Roumanie il y a des problèmes graves de l'environnement à la suite de la politique industrielle basée sur une haute productivité dans la période antérieure, communiste, qui n'a pas tenu compte de l'impact sur celui-ci et sur la santé des hommes. Les plus graves problèmes sont liés à la qualité de l'eau, à la gestion des déchets et la pollution de l'air et du sol.

En présent, l'alignement aux standards européens de protection de l'environnement est une priorité nationale. La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre parce-que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a déterminé l'augmentation du volume de l'eau usée restitué aux ressources naturelles, en provoquant la détérioration de la qualité et à la fois la balance quantitative.

Ainsi, l'éloignement des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives, pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la nonbiodégradabilité [1].

Les limites de chargement des eaux d'évacuation dans les effluents avec des métaux lourds sont très sévères (Tableau 1):

* Centre de Recherche pour des Matériaux Macromoléculaires et Membranes
Splaiul Independenței nr. 202B, sector 6, Bucarest

Tableau 1. Valeurs limites de chargement avec des métaux lourds des eaux usées évacuées dans des récepteurs naturels.

Indicateur de qualité	Limite maximum admise (mg/l)
Cr ³⁺ + Cr ⁶⁺	1,0
Cr ⁶⁺	0,1
Cu ²⁺	0,1
Zn ²⁺	0,5
Cd ²⁺	0,1
Ni ²⁺	0,1
Pb ²⁺	0,2
Ag ⁺	0,1

Il y a un grand nombre de procédés de séparation qui s'appliquent au traitement de résidus, mais aussi plusieurs processus bien développés qui permettent la réalisation des technologies performantes du point de vue économique et de la récupération-récirculation. Ces technologies sont classifiées en fonction de la forme soluble (en milieu aqueux / nonaqueux) ou insoluble dans le déchet. Ainsi pour les métaux solubles sont recommandés: l'adsorption, la cémentation, l'électrolyse, les changements des ions, la séparation par membranes, l'extraction avec des solvants. Pour les métaux insolubles s'applique: la flottation, la séparation biologique, magnétique, la pyrometallurgie.

L'étude publiée par l'Office of Technology Assessment USA relève l'importance du processus de séparation-récupération: au niveau 1998 on a réalisé sur plan mondial la récirculation 100% du Fe, 24% Cu, 42% Al, 21% Cr, 15% Ni et 69% Pt et autres métaux précieux [2].

Dans ce travail on présente quelques résultats des recherches concernant la séparation de métaux lourds par des techniques membranaires. Ces techniques nonconventionnelles s'appliquent aux étapes finales de purification, ayant des processus écologiques basés sur des phénomènes physiques et ne s'obtiennent pas des sous-produits qui constituent des nouveaux déchets; de même, réalisent la concentration des composants toxiques dans un volume petit, en redonnant au circuit industriel des quantités importantes des eaux ou des solvants. En combinaison avec autres techniques réalisent des systèmes hybrides d'épuration, en assurant une haute efficacité et sélectivité de séparation.

L'élément le plus important dans un procédé à membrane est la membrane définie comme une barrière sélective actionnant sous l'influence d'une force motrice en but de séparer quelques espèces, en fonction des propriétés de transfert et de la perméabilité [3]. D'après la force motrice appliquée les procédés sont de baromembranes (différence de pression hydrostatique), électromembranaires (différence de potentiel électrique) ou membranes liquides (différence de concentration) [4].

Le choix du procédé membranaire, dépend des propriétés des espèces chimiques de séparation d'un mélange. On tient compte de la grandeur des particules qui se séparent. Ainsi par microfiltration (MF) on sépare les particules colloïdales des suspensions aqueuses, par ultrafiltration (UF) les microparticules et les grandes molécules et par osmose inverse (OI) on sépare les ions des sels dissous dans l'eau.

Partie expérimentale

Les eaux usées provenant de l'industrie électrochimique contiennent les ions des métaux utilisés à la déposition électrochimique (chrome, cuivre, zinc, nickel, argent) qui sont nocives et il faut être éloigner. Ainsi, les eaux usées provenant du processus de lavage des pièces soumis à électrodéposition contiennent 1-10 mg/l métaux lourds, en fonction de la concentration d'électrolyte et de la qualité des procédés de traitement. Les eaux du processus de chromage posent les plus grands problèmes d'épuration, ce processus ayant le plus utilisé à cause des nombreuses qualités de la déposition du chrome. Par le chromage on assure une grande dureté aux pièces qui dépasse la dureté des aciers avec du wolfram. En général, ces eaux de lavage sont traitées avec du sulfite de sodium pour la réduction du Cr^{6+} à Cr^{3+} qui a une toxicité moins réduite et qui est séparé par la précipitation. Après ce traitement les eaux contiennent entre 10-1000 mg/l Cr^{3+} , des valeurs bien au-dessus de la limite admise de 1 mg/l Cr^{3+} .

Les technologies membranaires, comme MF, UF, OI et la technique des membranes liquides, sont des techniques nonconventionnelles qui ont constituées les objectifs des plusieurs études [5].

Nous avons utilisés des membranes indigènes type MEMBRAFIL[®] de polysulfone et MEMBRASEP[®] de dérivés cellulosiques réalisées en Centre de Recherche pour des Matériaux Macromoléculaires et Membranes.

Les membranes liquides emulsion, type A/U ont été obtenues en emulsionnant la phase aqueuse qui contient un surfactant pour la stabilisation dans la phase organique, sous une forte agitation, en but d'obtenir des ampoules entre 0,5-10 μm . Ensuite, l'emulsion est dispersée dans une phase continue – phase source – dans laquelle se trouve le composant à séparer. On agite le mélange jusqu'à on obtient des particules de 0,1-2 mm. Après l'extraction, l'emulsion est séparée de la phase continue et de la phase organique, la dernière ayant récupérée et réintroduite en processus.

Pour l'augmentation d'efficacité et de la sélectivité de la séparation, on utilise d'habitude un "transporteur" (complexant spécifique) pour Cr^{3+} , comme un sel quaternaire d'ammonium (Aliquat 336, mélange commercial de chlorure de trialquilméthylammonium, trialquil= C_8 . C_{10}).

Résultats et discussion

Le traitement des eaux résiduelles se fait par des procédés combinés (hybrides), en fonction de l'existence d'un seul métal (solutions monométalliques) ou de plusieurs (solutions multimétalliques) et de la concentration des ces-ci. Dans un schéma général, le flux d'opération contient:

- la purification primaire par un traitement chimique;
- la prépurification par microfiltration;
- la purification avancée par ultrafiltration;
- la purification finale par osmose inverse.

On a suivi la rétention de Cr^{6+} en utilisant des membranes d'osmose inverse d'acétat de cellulose à une pression minimum de travail de 20 bars. Les valeurs obtenues (tableau 2) montrent que le flux par membrane baisse à mesure que la concentration en ion de chrome baisse, mais à cause des concentrations petites des solutions traitées, le flux normalisé (J_0) varie très peu; dans le cas des solutions diluées 1-4, le flux est approché de flux de l'eau (environ $30 \text{ l/m}^2 \text{ h}$) et pour les solutions plus concentrées 5-6, le flux arrive à 27,8 et respectivement $24,69 \text{ l/m}^2 \text{ h}$. La rétention baisse depuis 99,8% pour la solution de concentration 5 mg/l Cr^{6+} à 85% pour la solution de $1000 \text{ mg/l Cr}^{6+}$; en solutions dont la concentration dépasse 500 mg/l se fait l'apparition l'effet de la polarisation de la concentration, déterminé par le flux et par la sélectivité de la membrane. Ce phénomène s'atténue lorsque le flux et la sélectivité de la membrane sont plus petits.

Tableau 2. Séparation du Cr^{6+} par membranes d'osmose inverse

Nr. échantillon	Conc. Cr^{6+} en solution initiale (mg/l)	Conc. Cr^{6+} en perméat (mg/l)	Flux J ($\text{l/m}^2\text{h}$)	Rétention R (%)	J/J_0^*
1	5	0,01	31,1	99,8	0,96
2	25	0,1	30,8	99,6	0,95
3	50	1,2	30,5	97,6	0,94
4	100	7,8	29,2	92,2	0,90
5	500	58,6	27,8	88,28	0,86
6	1000	150	24,6	85,0	0,76

* $J_0 = 32,31 \text{ l/m}^2\text{h}$

Fig. 1 qui donne la dépendance du flux de rétention illustre ces observations.

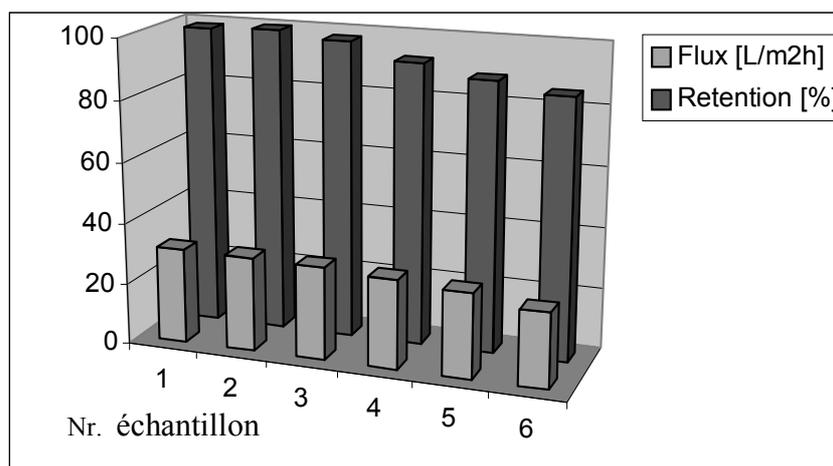


Fig. 1: Variation de la rétention et du flux en fonction de la concentration de Cr^{6+} .

Ces résultats conduisent à la conclusion qu'on peut appliquer l'osmose inverse seulement à la purification des eaux dont la concentration ne dépasse 100 mg/l Cr^{6+} . Pour obtenir la limite admise pour l'évacuation il faut appliquer l'osmose inverse en étapes (Fig. 2).

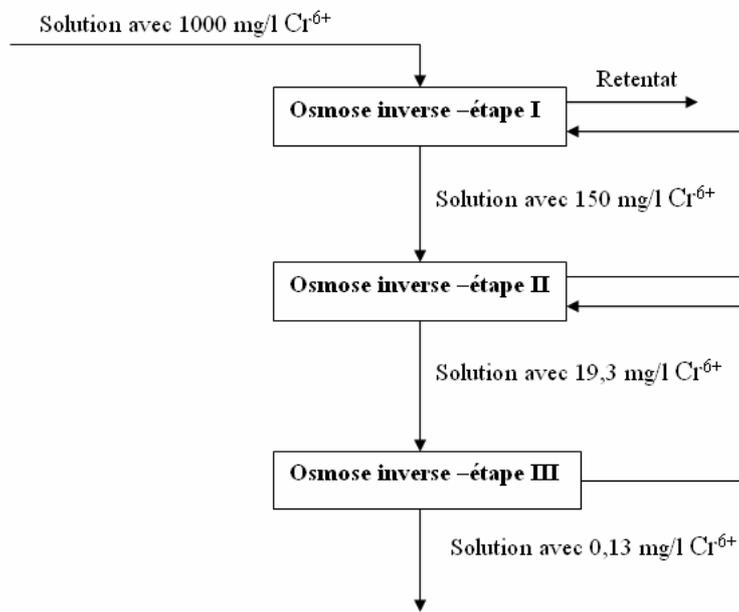


Fig. 2: Schéma du processus d'osmose inverse en étapes

Dans cette variante, le perméat d'une étape devient la solution sorse pour l'étape suivante. Pression de travail est 24 bars.

Cette conclusion a été verifiée en utilisant des eaux provenant de la Société AVERSA S.A. d'après la station d'épuration avec 14,8 mg/l Cr^{6+} , ainsi qu'avec des eaux de la Fabrique de Timbres, Bucarest ayant un contenu de 3020 mg/L Cr^{6+} , (l'unité ne dispose d'une station d'épuration).

Tableau 3. Rendement d'extraction du Cr^{6+} des solutions de différentes concentrations, en fonction de la concentration du transporteur ajouté.

Nr. experiment	Conc. Cr^{6+} (mg/l)	Conc. Aliquat (%)	0,1	0,25	0,5	1
1	5	84,5	99,3	99,3	99,4	99,4
2	25	78,6	98,7	98,7	99,7	99,8
3	50	64,2	97,5	97,5	98,3	99,5
4	100	37,7	84,6	84,6	96,3	99,5
5	500	5,4	17,5	17,5	28,3	35,6
6	1000	3,5	5,8	5,8	10,1	15,6

L'étude concernant la séparation du chrome par la technique des membranes liquides émulsion a tenu compte de:

- concentration de Cr^{6+} des eaux plus diluées (sous 1000 mg/l);
- pH entre 3-4,5;
- concentration de transporteur Aliquat 336;

- temps de contact entre les phases;
- influence du rapport des phases sur le processus d'extraction;
- influence du temps et de la concentration de la phase receptrice.

Pour exemplifier, dans le Tableau 3 sont présentés les rendements d'extraction en fonction de la concentration du transporteur et en Fig. 3 la variation du rendement d'extraction avec le temps de contact.

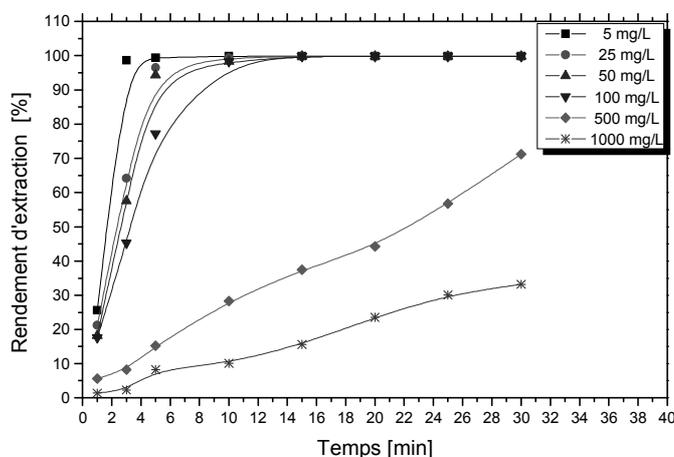


Fig. 3: Variation du rendement d'extraction du Cr^{6+} en fonction du temps de contact des phases

On remarque que les eaux concentrées de 500 et respectivement 1000 mg/l Cr^{6+} présentent une augmentation lente du rendement avec le temps de contact et ne dépassent pas les valeurs de 71%, respectivement 33%. L'extraction n'est pas favorisée par l'augmentation du temps de contact, en remarquant encore une fois l'inefficacité du processus pour les eaux dont la concentration dépasse 100 mg/l Cr^{6+} ; le temps optimum de contact est 10 minutes pour les solutions ayant des concentrations au-dessus de 100 mg/l et plus 20 minutes pour celles de concentrations plus grandes.

La conclusion d'étude concernant la séparation du Cr^{6+} des eaux usées par la technique des membranes liquides est mise en évidence par le flux d'opérations du Fig. 4.

Tableau 4. Performances du procédé combiné osmose inverse-membrane liquide au traitement des eaux contenant du chrome et du cadmium

Elément	Conc. initiale mg/l	Conc. Finale mg/l	Conc. admise mg/l
Cr total	10-50	0,1-0,5	1,0
Cd	10-35	0,03-0,1	0,5

Autre schéma de traitement des eaux usées utilise des procédés combinés, comme par exemple OI – membrane liquide. Les performances du procédé sont illustrées par des données du Tableau 4 et le degré de récupération des métaux, en fonction du procédé membranaire, par celles du Tableau 5.

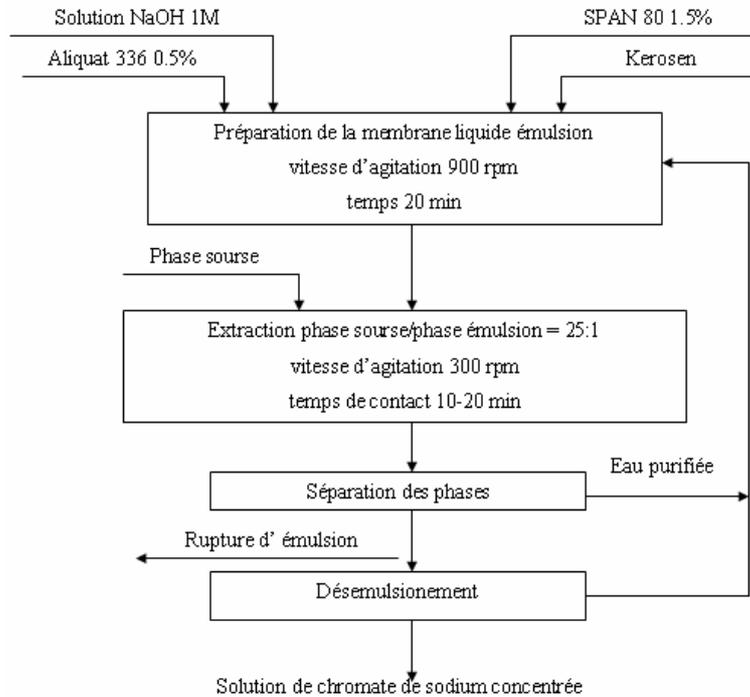


Fig. 4: Flux des opérations à la séparation du chrome par membranes liquides émulsion

Tableau 5. Degré de récupération des métaux en fonction du procédé membranaire utilisé

Procédé	Cr ⁶⁺	Ni ²⁺	Cr ⁶⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cr ⁶⁺
Osmose inverse	99,9	98,7	99,9	98,0	93,2	95,6
Membrane liquide	99,8	–	99,8	–	99,8	99,8

Conclusions

- Utilisation des techniques membranaires au traitement des eaux usées contenant des métaux lourds constitue une alternative viable aux procédés classiques, qui permet l'obtention des valeurs limites imposées au déversement.
- On choisit la technique de traitement, en fonction de la concentration d'ion métallique et des autres composants.
- Pour la séparation et la concentration des éléments utiles des eaux polymétalliques, s'applique des techniques combinées qui assurent la séparation des systèmes métalliques complexes, dans des conditions avantageuses du point de vue technique et économique.
- Dans le cas des eaux monométalliques un paramètre important est la concentration. Pour les solutions dont la concentration est au-dessous de 1000 mg/l Cr⁶⁺ on peut appliquer l'osmose inverse, aux pressions jusqu'à 40 bars.

- Application d'une seule étape d'osmose inverse est possible seulement pour les eaux plus diluées (au-dessous 100 mg/l Cr⁶⁺); pour les concentrations plus grandes on applique le procédé d'osmose inverse en étapes.

La qualité de l'eau traitée fait possible la récirculation de celle-ci dans le processus industriel, l'apport de coût d'opération ayant important, en tenant compte de la quantité de l'eau utilisée. Le nombre des métaux et la présence des autres composants chimiques influence l'efficacité du procédé de récupération.

REFERENCES

1. Blatt, H.G., Sykes, R.M. et Sweney, T.L. (1999) **Management of toxic and hazardous wasters**, Chelsea.
2. ****Report of recycling trends in the United States*, Office of Technology assesment, Congres of the U.S. Washington D.C., OTAM-97, sept. 1998.
3. Michaels, A.S. (1968) *Chem. Eng. Progress* **64**, 31.
4. Lacey, R.E. (1972) *Chem. Eng.* **4**, 56.
5. Pasăre, L. (2002) *Teză de doctorat: Valorificarea elementelor utile din industria electrogalvanică*, Univ. Babeş-Bolyai, Fac. de Chimie și Inginerie Chimică.