



MD 1023 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1023⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁶: C 02 F 1/461, 1/20

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 97-0182 (22) Data depozit: 02.07.97	(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.09.1998, BOPI nr. 9/98
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD (72) Inventatori: Covaliov Victor, MD; Duca Gheorghe, MD; Covaliova Olga, MD (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apelor naturale de hidrogen sulfurat și instalație pentru realizarea lui**
(57) **Rezumat:**

1 2
Invenția se referă la procedee și instalații pentru eliminarea din apă a hidrogenului sulfurat și poate fi utilizată la purificarea și condiționarea apelor naturale pentru utilizarea lor ulterioară în alimentație și tehnică.

Esența invenției constă în aceea că în compoziția apei tratate se introduce clorură de sodiu și procesul se efectuează prin oxidarea electrochimică în flux a ionilor de sulfură în compartimentul anodic al electrolizorului cu diafragmă, concomitent cu prelucrarea desorbțională a apei prin barbotare cu aer și fluidizare magnetică. În continuare apa se filtrează printr-un catod poros în compartimentul catodic pentru neutralizarea ulterioară. Fluidizarea magnetică se efectuează cu ajutorul particulelor feromagnetice din material magnetic dur plasate în câmp electromagnetic variabil de 45...50 Hz.

Instalația include un electrolizor cu diafragmă și racorduri de intrare și ieșire a apei, de injecție a aerului, dotat suplimentar cu un bloc de preparare și dozare a soluției de NaCl, bloc de fluidizare magnetică, din partea exterioară a căruia este situat un solenoid și un variator de curent, iar în interior sunt plasate particule sferice cauciucate din hexaferit de bariu, cu posibilitatea fluidizării magnetice. Catodul din material carbon-grafit fibrilar este executat poros pentru filtrarea prin el și neutralizarea ulterioară a apei.

Rezultatul tehnic constă în oxidarea ionilor de sulfură cu ionii de hipoclorit generați electrochimic și intensificarea transferului de masă.

Revendicări: 3

Figuri: 1

MD 1023 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la procedee și instalații pentru eliminarea din apă a hidrogenului sulfurat și poate fi utilizată la purificarea și condiționarea apelor naturale pentru utilizarea lor ulterioară în alimentație și tehnică.

5 Este cunoscut procedeul de purificare a apelor naturale de hidrogen sulfurat prin clorare asigurând oxidarea ionilor S^{2-} până la SO_4^{2-} [1]. Însă în procesul de oxidare a hidrogenului sulfurat cu cantități mari de clor se formează acid, condiționând prin urmare scăderea esențială a pH-ului apei tratate astfel și necesitând neutralizarea ei ulterioară. La oxidarea apelor ce conțin hidrogen sulfurat cu cantități de clor mai mici are loc formarea sulfului coloidal fin dispersat, ceea ce provoacă

10 tulburarea și opalescența apei tratate, necesitând astfel o tratare suplimentară.

Este cunoscută și instalația pentru obținerea clorului activ, ce include corpul electrolizorului cu catodul și anodul instalate în interiorul lui și țevile de racordare de admisie, evacuare și decuvaj al apei tratate [2].

15 Mai aproape de esența invenției și rezultatul obținut este procedeul de purificare a apelor naturale de hidrogen sulfurat prin metoda oxidării lui în mediu acid în condiții de scurgere și tratarea alcalină ulterioară [3]. În calitate de oxidant în aceste scopuri se folosește ozonul, însă procedeul nu este destul de eficient din cauza consumului suplimentar de ozon pentru oxidarea altor componente din apa tratată. Aceasta duce la majorarea consumului energetic. Procedeul se complică, fiindcă sunt necesare operații suplimentare pentru înlăturarea surplusului de oxidanți din apă.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în majorarea randamentului procesului de purificare a apei de hidrogen sulfurat.

25 Esența invenției constă în aceea că în compoziția apei tratate se introduce clorură de sodiu și procesul se efectuează prin oxidarea electrochimică în flux a ionilor de sulfură în compartimentul anodic al electrolizorului cu diafragmă, concomitent cu prelucrarea desorbțională a apei prin barbotare cu aer și fluidizare magnetică. În continuare apa se filtrează printr-un catod poros în compartimentul catodic pentru neutralizarea ulterioară. Fluidizarea magnetică se efectuează cu ajutorul particulelor feromagnetice din material magnetic dur plasate în câmp electromagnetic variabil de 45...50 Hz.

30 Instalația include un electrolizor cu diafragmă și racorduri de intrare și ieșire a apei, de injectare a aerului, dotat suplimentar cu un bloc de preparare și dozare a soluției de NaCl, bloc de fluidizare magnetică, din partea exterioară a căruia este situat un solenoid și un variator de curent, iar în interior sunt plasate particule sferice cauciucate din hexaferit de bariu, cu posibilitatea fluidizării magnetice. Catodul din material carbon-grafit fibrilar este executat poros pentru filtrarea prin el și neutralizarea

35 ulterioară a apei.

Rezultatul tehnic constă în oxidarea ionilor de sulfură cu ionii de hipoclorit generați electrochimic și intensificarea transferului de masă.

Acest fapt duce la îmbunătățirea gustului și caracteristicilor organoleptice și bacteriologice ale apelor și face posibil utilizarea lor în industria alimentară.

40 Legătura causală dintre ansamblul elementelor esențiale ale invenției și rezultatul tehnic obținut constă în următoarele:

- introducerea soluției de NaCl în apa prelucrată în cantități dozate, care este sursa de ioni activi de clor cauzează formarea unei cantități anumite de hipoclorit ce oxidează hidrogenul sulfurat în apă;

45 - densitatea de curent stabilită pe suprafața anodică, care posedă o supratensiune înaltă a degajării oxigenului este suficientă pentru decurgerea procesului electrolizei în domeniul potențialelor de pasivare cu apariția radicalilor de tranziție a oxigenului care reacționează cu ionii de clor și formează hipoclorit;

50 - utilizarea electrolizorului cu diafragmă și cu membrană inertă sau schimbătoare de ioni care facilitează transportul ionilor de hidrogen din spațiul catodic în cel anodic, fapt care contribuie la oxidarea lui și îmbunătățirea condițiilor pentru formarea hipocloriților, precum și pentru desorbția hidrogenului sulfurat molecular dizolvat în apă; trecerea simultană a ionilor OH^- prin diafragmă duce la ridicarea pH-ului din spațiul catodic și asigură corecția pH-ului de lucru: utilizarea fluidizării magnetice ulterioare, pe de o parte asigură intensificarea eliminării desorbționale a părții neoxidate a hidrogenului sulfurat din apă, iar pe de altă parte aduce la interacțiunea chimică a hipocloriților cu

55 sulful coloidal care se poate forma, ceea ce în final aduce la o purificare completă a apelor de hidrogen sulfurat;

MD 1023 G2

4

- barbotarea aerului prin mediul prelucrat include câteva scopuri, printre care și amestecarea hidrodinamică a apei, micșorarea condițiilor de difuzie impuse la electroliză, îmbunătățirea condițiilor de oxidare pe contul migrării oxigenului în mediul apos, cât și pentru eliminarea directă a părții neoxidate de hidrogen sulfurat molecular din apă;

5 - trecerea apei după prelucrare anodică și fluidizarea magnetică ulterioară în compartimentul catodic duce la neutralizarea apei purificate, ținând cont că se utilizează un catod poros care mărește eficacitatea procesului de bazicitate electrochimică a compartimentului catodic pe contul suprafeței mari a catodului, cât și pe contul proprietăților electrochimice ale suprafeței electrodului, care posedă o supratensiune înaltă de degajare a hidrogenului;

10 - particulele feromagnetice cauciucate din hexaferit de bariu, utilizate pentru obținerea stratului magnetic fluidizant, posedă o inducție și o forță coercitivă înaltă, care permite atingerea primelor caracteristici hidrodinamice stabile ale fluidizării magnetice ulterioare;

- inducția permanentă a particulelor feromagnetice nu depășește 0,05 T, de aceea pentru asigurarea permanentă a caracteristicii dinamicii fluidizării magnetice ulterioare este necesar ca inducția impulsului magnetic exterior, produs de solenoide, să posedă valorile situate în intervalul 0,01...0,05 T, utilizând curentul electric industrial 45...50 Hz.

15 Particulele feromagnetice utilizate în instalație au fost furnizate de Uzina experimentală a Institutului de materiale al Academiei de Științe din Ucraina.

În calitate de diafragmă schimbătoare de ioni poate fi folosită membrana internă anionit din țesut belting, sau membrana anion schimbătoare MA-40-L, în calitate de anodi insolubili - titan platinat, dioxid de ruteniu (anodi de tip "OPTA") sau dioxid de mangan. În calitate de catod poros se folosește material fibrilar de carbon de tip VINN-250, NTI sau alte tipuri analoage.

25 Procedeul propus de purificare a apelor naturale de hidrogenul sulfurat constă în aceea că în compartimentul anodic decurg câteva procese, ce includ oxidarea la pH 0,3...0,5, care duce la micșorarea solubilității moleculelor hidrogenului sulfurat în apă și care apoi este antrenat prin barbotarea aerului. În același timp la anod decurge oxidarea electrochimică a clorurilor până la hipocloriți (OCl⁻) care, datorită capacității lor oxidante înalte, oxidează rapid ionul S²⁻ până la sulfați. Aerul care trece prin spațiul anodic este un purtător de oxigen suplimentar, ca urmare crește eficacitatea procesului de formare a hipocloriților. În acest proces hipocloriții formați mai au și altă proprietate, și anume acțiune bactericidă asupra apei prelucrate, ceea ce este un factor important pentru utilizarea apei purificate în scopuri tehnice și potabile când este necesar de a asigura calitățile apirogenice. Ca rezultat al proceselor de reducere hipocloriții, oxidând sulful bivalent, se reduc până la cloruri.

35 Apa prelucrată în compartimentul anodic al electrolizorului cu diafragmă trece în sectorul fluidizării magnetice, unde decurg procese chimice și desorbționale, iar apoi în compartimentul catodic, unde are loc neutralizarea și stabilirea pH-ului inițial. Utilizarea materialului fibrilar de carbon în calitate de catod asigură o suprafață mai mare a electrodului, precum și o supratensiune de degajare a hidrogenului.

40 Introducerea în apa prelucrată a NaCl este legată de faptul că clorurile introduse sunt mai active în formarea electrochimică a hipocloriților decât clorurile din apele naturale, deoarece ultimele sunt legate în compuși hidratați stabili cu alte componente ale apei.

45 Apa purificată prin metoda dată are calități gustative și organoleptice mai bune în urma eliminării complete a H₂S din ea și posedă proprietăți apirogenice datorită acțiunii sale bactericide la prelucrarea electrochimică a spațiilor anodice și catodice ale electrolizorului cu diafragmă, cât și la prelucrarea chimică a hipocloriților formați. În afară de aceasta, asupra procesului influențează și prelucrarea apei în camp electromagnetic poligradient.

Realizarea procedurii propus de purificare este ilustrată în schema instalației prezentată mai jos (fig. 1).

50 Instalația include electrolizorul 1 ce separă diafragma 2 în spațiul anodic 3 cu anodul 4 și spațiul catodic 5 cu catod poros 6, ce conține o intrare 7 a apei și alta 8 pentru introducerea aerului în spațiul anodic. Inițial, apa din capacitatea 9 cu ajutorul instalației de dozare 10 dozează o cantitate dată de soluție NaCl. La ieșirea din spațiul anodic 3 este instalat sectorul de fluidizare magnetică ulterioară 11, care include sita 12 cu încărcătură feromagnetică sferică 13, iar din partea exterioară solenoidul 14 unit la o sursă de curent variabil printr-un variator 15. În zona de sus a sectorului de fluidizare magnetică este instalat un vas 16, iar din spatele acestui sector pornește țeava 17 pentru trecerea apei prelucrate în zona spațiului catodic 5 și de eliminare a apei din el 18.

Instalația funcționează astfel: inițial apa îmbogățită cu NaCl din vasul 9 și dozatorul 10 prin intrarea 7 trece în spațiul anodic 3, umple capacitatea sectorului de fluidizare magnetică 11, trece

MD 1023 G2

5

prin țeava 17 și catodul poros 5 în spațiul catodic, de unde se elimină prin ieșirea 18, apoi se aplică un curent continuu pe anodul 4 și catodul 5 și un curent variabil pe solenoidul 14, în același timp se începe barbotarea cu aer prin intrarea 8. Ca rezultat al electrolizei apei în prezența clorurilor se formează ioni activi de hipocloriți, care oxidează rapid H₂S dizolvat până la sulfat (SO₄²⁻). Aerul barbotat este o sursă suplimentară de oxidant.

5 La alimentarea cu curent alternativ pe solenoid se formează un câmp electromagnetic alternativ, în care particulele electromagnetice sferice din material magnetic se fluidizează obținând o mișcare haotică intensivă, lovindu-se mereu una de alta. Datorită schimbului intensiv de masă și suprapunerii câmpului electromagnetic poligradient are loc oxidarea sulfului coloidal până la sulfat și desorbția totală a părții neoxidate a hidrogenului sulfurat molecular, fapt care asigură eliminarea lui completă din apa tratată.

10 Apa prin țeava 17 trece în spațiul catodic 6, se filtrează prin catodul poros 5, unde în urma proceselor de electroliză se ridică pH-ul, reducându-se la valoarea inițială a pH-ului, după ce este purificată, trece în ieșirea 18.

15 Foarte important este faptul că instalația este compactă și există posibilitatea controlului și dirijării automate a procedurii de purificare.

Rezultatul tehnic obținut este condiționat de mărirea eficacității procesului de purificare a apelor naturale de H₂S, care este asigurat de următorii factori:

20 - îmbunătățirea condițiilor de generare electrochimică a agentului activ de oxidare - a ionului de hipoclorit, care transformă rapid ionii de sulfură în forma oxidată - ioni sulfat, care sunt o parte componentă a apei potabile;

- îmbunătățirea condițiilor hidrodinamice pe contul barbotării apei cu aer, ceea ce micșorează difuzia la electroliză și totodată permite creșterea capacității de oxidare a mediului pe contul oxigenului din aer;

25 - asigurarea condițiilor hidrodinamice pentru îmbunătățirea desorbției unei părți de hidrogen sulfurat molecular, ce n-a fost supus oxidării, cât și pentru eliminarea completă din apă a particulelor coloidale de sulf prin oxidarea lor în regim intensiv prin fluidizarea magnetică;

- asigurarea neutralizării în același electrolizor a apei pe contul trecerii ei din spațiul catodic, în care are loc oxidarea H₂S, eficacitatea acestui proces fiind legată de utilizarea electrodului poros din material fibrilar de carbon.

30 Exemplu: În apa naturală din sursele subterane, după prelucrarea ei primară cu un aparat schimbător de masă pentru degazare, cu conținutul hidrogenului sulfurat 1,05 mg/L, se introduce clorură de sodiu în cantitate de 30...50 mg/L și procesul de electroliză se efectuează în condiții nestaționare cu viteză liniară 0,1...0,2 m/min și densitatea anodică a electrolizei cu diafragmă, în același timp barbotându-se aer și aplicând fluidizarea magnetică ulterioară la frecvența câmpului electromagnetic 45...50 Hz și inducția câmpului electromagnetic exterior 0,01...0,05 T, apoi se asigură trecerea apei prin spațiul catodic al electrolizorului. Calitatea apei prelucrate se apreciază după conținutul de H₂S rezidual pe baza rezultatelor analizei chimice efectuate prin metoda fotocolorimetrică.

40

Rezultatele experienței sunt expuse în tabel.

Condițiile prelucrării		Conținutul rezidual de H ₂ S, mg/L				Conținutul rezidual de H ₂ S conform condițiilor analogului proxim, mg/L
		NaCl introdus, mg/L				
		20	30	50	70	
Viteza liniară a curentului, m/min	0,1	0,1	nu s-a depistat			
	0,2	0,25	nu s-a depistat			
	0,3	0,35	0,2	0,1	0,05	
Densitatea anodică a curentului, A/dm ²	0,3	0,3	nu s-a depistat			
	0,5	0,2	nu s-a depistat			
Inducția magnetică, T	0,005	0,3	nu s-a depistat			
	0,01	0,2	nu s-a depistat			
	0,05	0,2	nu s-a depistat			
	0,06	0,1	nu s-a depistat			
Doza O ₃ , mg/L	1,4					0,2

MD 1023 G2

7

