



MD 4241 C1 2014.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4241** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C02F 1/42* (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
B01J 41/04 (2006.01)
B01J 41/08 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2012 0106 (22) Data depozit: 2012.06.11</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.07.31, BOPI nr. 7/2013</p> <p>(67)* Nr. și data transformării cererii: s 2012 0085; 2012.11.15</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventator: GUȚANU Vasile, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din soluții

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la chimie, și anume la un procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din diverse lichide, inclusiv din diferite categorii de ape, și poate fi utilizată la purificarea apelor potabile, tehnologice și reziduale.

10
Esența invenției constă în aceea că procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din soluții prevede contactarea soluției, care conține ioni de sulfură și hidrogenosulfură, cu un schimbător de anioni puternic bazic, prealabil modificat

2
cu Bi(III) prin tratarea a 5 g de polimer cu 250 mL soluție de 0,016 M Bi(NO₃)₃ cu pH-ul 0,25, la temperatura de 55°C timp de 5,5 ore.

5
Rezultatul tehnic constă în aceea că procedeu propus nu poluează apa purificată cu compuși ai sulfului oxidat – ioni de sulfat, sulfid și tiosulfat, precum și cu sulf coloidal, eliminarea căruia din apă este dificilă.

15
Revendicări: 1

MD 4241 C1 2014.02.28

(54) Process for recovery of sulphide and hydrosulphide ions from solutions**(57) Abstract:**

1
The invention relates to chemistry, in particular to a process for recovery of sulphide and hydrosulphide ions from various solutions, including various types of water, and can be used for purification of drinking, process and waste waters.

Summary of the invention consists in that the process for recovery of sulphide and hydrosulphide ions from solutions provides contacting the solution containing sulphide and hydrosulphide ions, with a highly basic

2
anionite, premodified with Bi(III) by treating 5 g of polymer with 250 mL of 0.016 M Bi(NO₃)₃ solution with pH 0.25, at the temperature of 55°C for 5.5 hours.

The technical result consists in that the proposed process does not contaminate the purified water with oxidized sulphur compounds – sulphate, sulphite and thio-sulphate ions, and colloid sulphur, which is difficult to remove from the water.

Claims: 1

(54) Способ улавливания ионов сульфида и гидросульфида из растворов**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к химии, а именно к способу улавливания сульфидных и гидросульфидных ионов из различных растворов, в том числе из различных категорий воды, и может быть использовано для очистки питьевой, технологической и сточных вод.

Сущность изобретения заключается в том, что способ улавливания сульфидных и гидросульфидных ионов из растворов предусматривает контактирование раствора, содержащего сульфидные и гидросульфидные ионы, с сильноосновным анионитом, предварительно модифици-

2
рованным Bi(III) путем обработки 5 г полимера с 250 мл раствора 0,016 M Bi(NO₃)₃ с pH 0,25, при температуре 55°C в течение 5,5 часов.

Технический результат состоит в том, что предлагаемый способ не загрязняет очищенную воду соединениями окисленной серы – ионами сульфата, сульфита и тиосульфата, а также коллоидной серой, которую трудно удалить из воды.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la chimie, și anume la un procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din diverse lichide, inclusiv din diferite categorii de ape, și poate fi utilizată la purificarea apelor potabile, tehnologice și reziduale.

5 Apa care conține hidrogen sulfurat practic nu poate fi utilizată ca apă potabilă, în gospodărie, în industria alimentară. În apa care conține hidrogen sulfurat corodează betonul, piesele din fier. Hidrogenul sulfurat care se elimină din apă este nociv pentru organismele umane și animale. Prezența în aer a 0,8 mg/L de hidrogen sulfurat poate duce la intoxicare cu consecințe letale [1].

10 Este cunoscut procedeu de eliminare a hidrogenului sulfurat din ape [2] cu utilizarea soluției apoase a unor chelați ai metalelor polivalente în calitate de catalizatori și a oxigenului dizolvat în apă. Procedeu se efectuează într-un sistem cu circulația soluției care are sectoare pentru reacție și pentru oxigenare. În sectorul în care are loc reacția, apa este diluată masiv cu soluție oxigenată. O parte din apa oxigenată care conține chelați ai metalelor polivalente este înlocuită cu altă porție după separarea deșeurilor rezultate.

15 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că el se utilizează la eliminarea hidrogenului sulfurat doar din ape acide, necesită un consum de compuși metalici și oxigen și separarea produșilor de reacție, o etapă destul de dificil de efectuat din punct de vedere tehnologic.

20 Este cunoscut procedeu de eliminare a hidrogenului sulfurat din ape [3], care constă în oxidarea catalitică a lui până la sulf elementar cu utilizarea oxigenului molecular dizolvat într-un solvent organic care conține mai puțin de 60% (volum) apă, faza lichidă care este selectată din amide, fosforamide, siloxani, nitrili și eteri în prezența a cel puțin unui catalizator care este un chelat al fierului, cuprului, manganului sau al cobaltului cu dialchiliditiocarbamați, alchilxantogenați, ditioli, 8-hidroxicinolină, reieșind din clorura, bromura, perchloratul, nitratul sau tiocianatul metalului respectiv.

25 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că la efectuarea lui se utilizează solvenți organici și compuși complecși ai metalelor de tranziție care poluează mediul apos, iar separarea fazelor este dificilă.

30 Cel mai aproape de procedeu propus este procedeu de captare a ionilor de sulfură din ape cu utilizarea schimbătorului de anioni puternic bazic descris de asemenea în [1]. Schimbătorul de anioni puternic bazic prealabil este transformat în formă de persulfat conform ecuației:



35 (R este schimbătorul de anioni puternic basic).

La contactarea schimbătorului de anioni puternic bazic cu soluția care conține sulfuri au loc reacțiile conform schemelor (2) și (3):



40 În rezultatul reacțiilor redox, ionii de sulfură din apă se transformă în ioni de sulfat, sulfat, tiosulfat și sulf elementar.

45 Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că schimbătorul de anioni puternic basic care, de regulă, se produce în Cl-formă trebuie transformat în OH-formă, apoi în formă de persulfat. Deci, prepararea sorbentului este efectuată în câteva etape care necesită un consum mare de chimicale, apă pură și timp. În urma efectuării procedurii apa se contaminează cu diverși compuși ai sulfului: sulfați, sulfiți, tiosulfați și sulf elementar. Eliminarea sulfului elementar în formă coloidală din apa purificată este foarte dificilă.

50 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este elaborarea unui procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din soluții, care exclude multiplele etape de pregătire a schimbătorului de anioni puternic bazic, consumul de substanțe chimice, contaminarea suplimentară a apei (soluției) cu compuși ai sulfului (sulfați, sulfiți, tiosulfați) și formarea sulfului elementar în faza lichidă.

55 Esența invenției constă în aceea că se propune un procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din soluții, care prevede contactarea soluției care conține ioni de sulfură și hidrogenosulfură cu un schimbător de anioni puternic bazic, totodată soluția care conține ioni de sulfură și hidrogenosulfură contactează cu un schimbător de anioni puternic bazic prealabil modificat cu compuși de Bi(III) la tratarea a 5 g de polimer cu 250 mL soluție de 0,016 M Bi(NO₃)₃ cu pH-ul 0,25, la temperatura de 55°C timp de 5,5 ore.

60 Rezultatul tehnic constă în aceea că procedeu propus pentru captarea ionilor de sulfură și hidrogenosulfură se realizează în mai puține etape, cantitatea de substanțe chimice utilizate,

precum și volumul de apă pură care se consumă la eliminarea surplusului de electrolit din faza schimbătorului de ioni la prepararea sorbentului, nu poluează apa purificată cu compuși ai sulfului (ioni de sulfat, sulfid și tiosulfat), nu poluează apa purificată cu sulf elementar în formă coloidală, eliminarea din apă a căruia este dificilă.

5 Rezultatul tehnic obținut se datorează faptului că se utilizează un schimbător de anioni comercial puternic bazic modificat cu compuși de Bi(III), care posedă o capacitate mare de reținere a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din soluții și permite captarea selectivă a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură.

Procedul se confirmă prin următoarele exemple.

10 **1. Captarea ionilor $S^{2-}(HS^-)$ la temperatura de 20°C de către schimbătorul de anioni puternic bazic Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III)**

Pentru cercetare a fost utilizat schimbătorul de anioni puternic bazic comercial, caracteristicile căruia sunt descrise în Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. Москва, Химия, 1972 p. 41-55. Polimerul este furnizat de către producător în formă de clorură (R_4NCl). Polimerul a fost modificat prin tratare cu o soluție de nitrat de bismut $Bi(NO_3)_3$ de 0,016 M la un raport de 5 g de polimer la 250 mL soluție cu pH-ul 0,25, la temperatura de 55°C timp de 5,5 ore. Cercetările efectuate cu utilizarea microscopiei electronice de baleaj și a difracției cu raze X (Gutsanu V. et al. J Appl. Polymer. Sci., 2010, vol. 118, pp. 2674-2681) au demonstrat că în faza polimerului (sorbentului) modificat, compușii de Bi, care constituie partea activă a sorbentului, sunt în formă de particule ultrafine de $BiOCl$ și în cantități mici de Bi_2O_3 .

Probe a câte 0,2 g de polimer Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) (conținutul de Bi în polimer constituind 40,5 mg/g) au contactat timp de 40 min cu 100 mL de soluție cu concentrații diferite de Na_2S , cu pH-ul 8 și temperatura de 20°C. După expirarea timpului de contactare a polimerului cu soluția a fost determinat conținutul ionilor de sulfură în soluție prin metoda iodometrică. Au fost obținute următoarele rezultate, unde C_0 este concentrația inițială a sulfurii, C_e - concentrația sulfurii la echilibru, S - valoarea sorbției sulfurii (tab.1).

Tabelul 1

30 Reținerea (S) de către polimerul modificat cu compuși de Bi(III) a ionilor $S^{2-}(HS^-)$ din soluții cu temperatura de 20°C

$C_0(S^{2-})$, g/L:	10	15	20	25	30	35	40
$C_e(S^{2-})$, g/L:	5,0	8,5	12,0	15,0	19,0	22,25	26,5
S, mg S^{2-} /g:	2,25	3,25	4,0	4,88	5,5	6,38	6,9

Din datele tab. 1 rezultă că mărirea concentrației sulfurii în soluție duce la creșterea valorii captării ionilor $S^{2-}(HS^-)$.

35 În condițiile acestea de temperatură și conținut de Bi(III) în faza polimerului, sorbentul poate să rețină maximal 18,3 mg S^{2-} /g (conform modelului sorbțional Langmuir).

2. Captarea ionilor $S^{2-}(HS^-)$ la temperatura de 40°C de către schimbătorul de anioni puternic bazic Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III)

40 Probe a câte 0,2 g de polimer Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) (conținutul de Bi în polimer a constituit 40,5 mg/g) au contactat timp de 40 min cu 100 mL soluție cu concentrații diferite de Na_2S , cu pH-ul 8 și temperatura de 40°C. După expirarea timpului de contactare a polimerului cu soluția a fost determinat conținutul ionilor de sulfură în soluție prin metoda iodometrică. Rezultatele obținute sunt prezentate în tab. 2.

Tabelul 2

45 Reținerea (S) de către polimerul modificat cu compuși de Bi(III) a ionilor $S^{2-}(HS^-)$ din soluții cu temperatura de 40°C

$C_0(S^{2-})$, g/L:	10	15	20	25	30	35	40
$C_e(S^{2-})$, g/L:	4,9	7,0	10,0	12,5	15,25	19,0	22,25
S, mg S^{2-} /g:	2,5	4,0	5,0	6,25	6,88	8,0	8,75

50 Compararea datelor din tabelele (1) și (2) demonstrează că mărirea temperaturii soluției de sulfură duce la creșterea valorii captării ionilor $S^{2-}(HS^-)$. În condițiile acestea de temperatură și conținut de Bi(III) în faza polimerului sorbentul poate să rețină maximal 23,0 mg S^{2-} /g (conform modelului sorbțional Langmuir).

3. Captarea (S) ionilor $S^{2-}(HS^-)$ la temperatura de 20°C de către schimbătorul de anioni puternic bazic Purolite A-400 (Cl) (nemodificat cu compuși de Bi(III))

Probe a câte 0,2 g de polimer Purolite A-400 (Cl) au contactat timp de 40 min cu 100 mL soluție cu concentrații diferite de Na_2S , cu pH-ul 8 și temperatura de 20°C. După expirarea timpului de contactare a polimerului cu soluția, a fost determinat conținutul ionilor de sulfură în soluție prin metoda iodometrică. Au fost obținute următoarele rezultate (tab.3).

Tabelul 3

Reținerea (S) de către polimerul nemodificat cu compuși de Bi(III) a ionilor $S^{2-}(HS^-)$ din soluții cu temperatura de 20°C

$C_o(S^{2-}), g/L:$	10	15	20	25	30	35	40
$C_e(S^{2-}), g/L:$	7,75	12,0	15,13	21,0	24,8	30,0	34,8
S, mg $S^{2-}/g:$	1,1	1,5	1,8	2,2	2,8	2,45	2,6

10

Compararea datelor din tabelele 1 și 3 demonstrează că în condiții identice polimerul Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) reține mult mai multă sulfură decât polimerul Purolite A-400(Cl) nemodificat. În condițiile acestea de temperatură, sorbentul Purolite A-400(Cl) poate să rețină maximal 4,63 mg S^{2-}/g (conform modelului sorbțional Langmuir), pe când cel modificat cu compuși de Bi(III) – 18,3 mg S^{2-}/g .

15

4. Captarea (S) ionilor $S^{2-}(HS^-)$ la temperatura de 40°C de către schimbătorul de anioni puternic bazic Purolite A-400 (Cl) (nemodificat cu compuși de Bi(III))

Probe a câte 0,2 g de polimer Purolite A-400 (Cl) au contactat timp de 40 min cu 100 mL soluție cu concentrații diferite de Na_2S , cu pH-ul 8 și temperatura de 20°C. După expirarea timpului de contactare a polimerului cu soluția a fost determinat conținutul ionilor de sulfură în soluție prin metoda iodometrică. Au fost obținute următoarele rezultate (tab. 4).

Tabelul 4

Reținerea (S) de către polimerul nemodificat cu compuși de Bi(III) a ionilor $S^{2-}(HS^-)$ din soluții cu temperatura de 40°C

$C_o(S^{2-}), g/L:$	10	15	20	25	30	35	40
$C_e(S^{2-}), g/L:$	7,70	10,75	15,0	19,25	23,5	28,0	32,75
S, mg $S^{2-}/g:$	1,25	2,13	2,5	2,88	3,25	3,5	3,63

25

Compararea datelor din tabelele 2 și 4 demonstrează că în condiții identice polimerul Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) reține mult mai multă sulfură decât polimerul nemodificat Purolite A-400(Cl). În condițiile acestea de temperatură sorbentul Purolite A-400(Cl) poate să rețină maximal 6,45 mg S^{2-}/g (conform modelului sorbțional Langmuir), pe când cel modificat cu compuși de Bi(III) - 23,0 mg S^{2-}/g .

30

5. Captarea (S) ionilor $S^{2-}(HS^-)$ de către schimbătorul de anioni puternic bazic Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) la temperatura de 20°C în funcție de pH

Probe a câte 0,2 g de polimer Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) au contactat timp de 24 ore cu 100 mL soluție cu concentrația Na_2S de 30 mg/L, cu pH-ul diferit și temperatura de 20°C. După expirarea timpului de contactare a polimerului cu soluția, a fost determinat conținutul ionilor de sulfură în soluție prin metoda iodometrică. Au fost obținute următoarele rezultate (tab. 5).

40

Tabelul 5

Reținerea de către polimerul modificat cu compuși de Bi(III) a ionilor $S^{2-}(HS^-)$ din soluții cu temperatura de 20°C în funcție de pH

pH-ul inițial:	5,0	6,	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
pH-ul la echilibru:	4,8	5,2	6,4	7,3	8,25	9,3	10,2
S, mg $S^{2-}/g:$	10,16	10,31	10,27	10,30	10,41	10,32	10,26

Din datele tab. 5 rezultă că, captarea ionilor de sulfură de către polimerul Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) practic nu depinde de pH-ul soluției.

45

6. Captarea (S) ionilor S^{2-} (HS^-) de către schimbătorul de anioni puternic bazic Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) din soluție cu amestec de săruri

5 Probe de 0,2 g de polimer Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) au contactat timp de 1,5 ore la temperatura de 50°C cu 100 mL soluție cu concentrația Na_2S de 40 mg/L, $NaHCO_3$ de 1,5 mg-echiv/L, $MgCl_2$ de 0,3 mg-echiv/L, NH_4NO_3 de 0,3 mg-echiv/L și pH-ul la echilibru 7,6.

Valoarea captării ionilor de sulfură a fost de 15,4 mg S^{2-} /g. Rezultatul demonstrează că polimerul Purolite A-400 modificat cu compuși de Bi(III) posedă o selectivitate sorbțională bună față de ionii de sulfură.

10 Cercetările de laborator au demonstrat că la contactarea sorbentului modificat cu bismut cu soluțiile care au un $pH \geq 2,5$ în faza lichidă nu apar compuși de Bi(III) (Gutsanu V. et al. J Appl. Polymer. Sci., 2010, vol. 118, pp. 2674-2681). Prin urmare este exclusă poluarea apei purificate cu ioni de bismut.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. Москва, Стройиздат, 1975, p. 146, 158
2. US 4784775 A 1988.11.15
3. US 3956473 A 1976.05.11

(57) Revendicări:

Procedeu de captare a ionilor de sulfură și hidrogenosulfură din soluții, care prevede contactarea soluției care conține ioni de sulfură și hidrogenosulfură cu un schimbător polimeric de anioni puternic bazic, **caracterizat prin aceea că** soluția contactează cu un schimbător de anioni puternic bazic, prealabil modificat cu Bi(III) prin tratarea a 5 g de polimer cu 250 mL soluție de 0,016 M $Bi(NO_3)_3$ cu pH-ul 0,25, la temperatura de 55°C timp de 5,5 ore.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

JOVMIR Tudor

Redactor:

LOZOVANU Maria