



MD 4435 B1 2016.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4435** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C02F 1/20* (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 9/04 (2006.01)
C02F 9/08 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2015 0088 (22) Data depozit: 2015.09.14	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2016.09.30, BOPI nr. 9/2016
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; CIOBANU Mihail, MD; BOȚAN Victor, MD; CAȚER Raisa, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedee de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat.

Procedeeul, conform invenției, include tratarea apei cu hipoclorit de calciu în raport de 1...5 g la 5 litri de apă, la temperatura de 15°C, malaxarea timp de 30 min și ajustarea

2
ulterioară a pH-ului până la 5,28...8,0, sedimentarea carbonatului de calciu format timp de 30 min, după care stratul de apă limpede se filtrează printr-o coloană cu cărbune activ AG-3 la viteza de 8 m/oră.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 4435 B1 2016.09.30

(54) Process for purification of deep waters from ammonium, ammonia and hydrogen sulfide ions

(57) Abstract:

1
The invention relates to processes for purification of deep waters from ammonium, ammonia and hydrogen sulfide ions.

The process, according to the invention, comprises treatment of water with calcium hypochlorite in the ratio of 1...5 g per 5 liters of water, at a temperature of 15°C, mixing for

2
30 min and subsequent bringing of pH to 5.28...8.0, precipitation of formed calcium carbonate for 30 min, after which the clarified layer is filtered through a column with activated charcoal AG-3 at a rate of 8 m/hour.

Claims: 1

Fig.: 5

(54) Способ очистки глубинных вод от ионов аммония, аммиака и сероводорода

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к способам очистки глубинных вод от ионов аммония, аммиака и сероводорода.

Способ, согласно изобретению, включает обработку воды гипохлоритом кальция в соотношении 1...5 г на 5 литров воды, при температуре 15°C, перемешивание 30 мин и последующее

2
доведение pH до 5,28...8,0, осаждение образованного карбоната кальция в течение 30 мин, после чего осветленный слой фильтруют через колонну с активным углем АГ-3 при скорости 8 м/час.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

Descriere:

Invenția se referă la procedee de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat.

5 În Republica Moldova, în apele de profunzime, conținutul ionilor de amoniu și amoniacului frecvent depășește concentrația maximă admisibilă, ceea ce creează mari probleme de sănătate persoanelor care o utilizează în scopuri potabile. Ionii de amoniu, la valorile pH-ului care se regăsesc în apele de profunzime, pot forma ioni de nitriți în condiții oxidative care sunt toxici, deoarece conduc la oxidarea fierului bivalent din hemoglobină în 10 ioni de fier trivalent, formând methemoglobina, care face transportul de oxigen imposibil și cauzează hipoxie.

Este cunoscut un procedeu de îndepărtare a ionilor de amoniu și amoniacului din apele uzate, care se efectuează prin iradierea cu o lampă cu mercur a apei în prezența peroxidului de hidrogen [1].

15 Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că în urma iradierii cu lampa cu mercur a apei în prezența peroxidului de hidrogen, amoniacul se oxidează până la nitriți.

Mai este cunoscut un procedeu de îndepărtare a ionilor de amoniu din apele uzate, care include corecția valorii pH-ului cu agent chimic, după care urmează procesul de oxidare cu un gaz, care conține clor [2].

20 Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că nu pot fi identificate produsele care se obțin în urma acestei tratări, se constată doar îndepărtarea din ape a ionilor de amoniu și amoniacului. Totodată, este posibilă formarea cloraminelor, care au un impact negativ asupra funcționării stației de epurare biologică. Cloraminele sunt substanțe cu acțiune antiseptică.

25 Este cunoscut de asemenea un procedeu de purificare a apelor reziduale cu conținut de amoniac și săruri de amoniu, care include tratarea apei cu hipoclorit de sodiu la pH-ul mai mic de 8,0 [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că acesta se referă doar la îndepărtarea ionilor de amoniu și amoniacului din apele uzate.

30 Cea mai apropiată soluție de invenția revendicată este un procedeu de tratare a apelor de profunzime cu conținut de compuși ai azotului (amoniac, uree), care include aplicarea în calitate de agenți de oxidare a hipocloriților, hipobromiților, hipiodiților și a agentului chimic Fentons [4].

35 Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că hipobromiții și hipiodiții sunt substanțe relativ scumpe, mai mult ca atât, aceștia conduc la accelerarea coroziunii utilajului tehnologic. Hipocloritul de sodiu, fiind în stare lichidă, este nestabil în timp. Utilizarea lui în calitate de agent de oxidare mărește semnificativ valoarea pH-ului (la hidroliza NaOCl se formează NaOH, ceea ce duce la necesitatea corecției pH-ului cu o cantitate mai mare de acid).

40 Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de îndepărtare a ionilor de amoniu, amoniacului și hidrogenului sulfurat din apele de profunzime tehnologic simplu, avantajos din punct de vedere economic și puțin ofensiv.

45 Procedeu de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include tratarea apei cu hipoclorit de calciu în raport de 1...5 g la 5 litri de apă, la temperatura de 15°C, malaxarea timp de 30 min și ajustarea ulterioară a pH-ului până la 5,28...8,0, sedimentarea carbonatului de calciu format timp de 30 min, după care stratul de apă limpede se filtrează printr-o coloană cu cărbune activ AG-3 la viteza de 8 m/oră.

50 Rezultatul invenției constă în aceea că în urma tratării cu hipoclorit de calciu a apei de profunzime, care conține ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat peste valorile maxime admisibile, ionii de amoniu și amoniacul se oxidează până la azot liber, iar hidrogenul sulfurat până la ioni de sulf.

55 Rezultatul soluției revendicate se datorează faptului că hipocloritul de calciu, fiind în stare solidă, este relativ stabil, prețul lui este relativ mic, este simplu în utilizare și are durată mare de păstrare fără a-și pierde calitățile de oxidant. La utilizarea lui în calitate de agent de oxidare, la hidroliza lui se formează $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fapt care necesită pentru corecția pH-ului o cantitate mai mică de acid în comparație cu NaOH. La contactul cu apa hipocloritul de calciu hidrolizează cu formarea hidroxidului de calciu și acidului hipocloros (HOCl), care, fiind agentul de oxidare propriu-zis, interacționează cu amoniacul și ionii de amoniu, formând în

dependență de valoarea pH-ului monocloramină ($\text{NH}_2 \text{Cl}$) ($\text{pH}>7,5$), preponderent dicloramină (NHCl_2) ($\text{pH}>7,5$) și tricloramină (NCl_3) ($\text{pH}<7,4$).

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- 5 - fig. 1, spectrul de masă al produselor oxidării ionilor de amoniu și amoniacului, extrase în benzen;
- fig. 2, spectrul de masă al dimetilbenzenului;
- fig. 3, spectrele de masă ale cloraminei libere (a) mono- (b), di- (c) și tricloraminei (d) (vezi sursa: Chii Shang and Ernest R. Blatchley. Differentiation and Quantification of Free Chlorine and Inorganic Chloramines in Aqueous Solution by MIMS. Environmental Science Tehnology, 1999, 33 (13), p. 2218-2223);
- 10 - fig. 4, variația valorii pH-ului în timp la doza de hipoclorit de calciu de 0,2 g/l;
- fig. 5, schema tehnologică de potabilizare a apei din fântâna arteziană de la Budești.

Procedeele de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat include tratarea apei cu hipoclorit de calciu în raport de 1...5 g la 5 litri de apă, la 15 temperatura de 15°C, malaxarea timp de 30 min și ajustarea ulterioară a pH-ului până la 5,28...8,0, sedimentarea carbonatului de calciu format timp de 30 min, după care stratul de apă împede se filtrează printr-o coloană cu cărbune activ AG-3 la viteza de 8 m/oră.

Pentru reducerea simțitoare a procesului de formare a trihalometanilor, este necesar de a îndepărta din apa supusă studiului substanțele organice. Monocloramina, spre deosebire de dicloramină și tricloramină, nu este toxică.

Rezultatul studiului dependenței cantității restante a ionilor de amoniu și amoniacului după tratarea apei demineralizate, ce conține inițial 5 mg/l ioni de amoniu și amoniac, cu diverse cantități de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ în 100 ml soluție la diverse valori ale pH-ului este prezentat în tabel.

25

Tabel

Cantitățile restante ale ionilor de amoniu și amoniacului după tratarea apei demineralizate cu diverse cantități de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ în 100 ml soluție la diverse valori ale pH-ului (conținutul inițial de ioni – 5 mg/l)

Doza de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, mg/100 ml soluție	Valoarea pH-ului									
	0,7	0,8	1,0	1,8	2,0	2,5	3,0	3,2	4,2	
20						3,1		2,2		
30				1,35						
40						0,3			0,5	
60	0,34	0,40					0,20			
100			0,30		0,50		0,48			
Doza de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, mg/100 ml soluție	Valoarea pH-ului									
	5,0	5,4	6,0	7,0	8,0	9,0	9,2	9,4	9,8	
25						0,48				
30							0,5	0,4		
35								0,4		
40	0,5						0,31		0,5	
60	0,23	0,33		0,35				0,22		
100	0,3		0,3	0,32	0,32					

30

Din datele prezentate în tabel se observă că în intervalul valorilor pH-ului studiat și doza de 100 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ /100 ml soluție, concentrația ionilor de amoniu și amoniacului este mai mică decât concentrația maximă admisibilă (CMA) a acestora, conform normativelor în vigoare ($\text{CMA}_{\text{NH}_3, \text{NH}_4^+} = 0,5 \text{ mg/l}$).

35

Micșorarea cantității de hipoclorit de calciu în același volum de soluție, la aceeași concentrație inițială a ionilor de amoniu și amoniacului (60 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ în 100 ml soluție la diferite valori ale pH-ului) conduce de asemenea la diminuarea drastică a conținutului de amoniac și ionilor de amoniu în apa supusă studiului.

La doza de hipoclorit de calciu de 40 mg/l la 100 ml soluție se constată un proces de oxidare a ionilor de amoniu și amoniacului foarte eficient, pe intervalul valorilor pH-ului studiat. Practic, concentrația restantă a ionilor de amoniu și amoniacului după tratare este mai mică decât concentrația maximă admisibilă, conform normativelor în vigoare.

5 La cele mai mici cantități de hipoclorit de calciu adăugate (20 mg/100 ml) și la valorile pH-ului ajustate, concentrația restantă a NH_4^+ , NH_3 depășește concentrația maximă admisibilă.

În scopul elucidării produselor ce se obțin în urma procesului de oxidare a ionilor de amoniu și amoniacului cu hipoclorit de calciu în soluția-model, ce conține 5 mg/l ioni de amoniu și amoniac, se adaugă 40 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ în 100 ml apă demineralizată. După malaxarea timp de 30 min, se măsoară valoarea pH-ului, care este egală cu 9,8. Concentrația ionilor de amoniu și amoniacului devine egală cu 0,5 mg/l, deci egală cu CMA. În apa astfel tratată se adaugă benzen (4,0 ml) pentru a extrage produsele obținute, în vederea efectuării analizei spectrului de masă (CG-MS). În urma analizei produselor se constată lipsa cloraminelor. Sunt prezente doar impuritățile benzenului di- și trimetilbenzenului (vezi fig. 1 și 2).

Spectrele de masă ale mono-, di- și tricloraminei sunt prezentate în fig. 3.

În aceste condiții procesul de oxidare a ionilor de amoniu și amoniacului decurge cu formare de azot liber. Are loc următoarea reacție:



A doua variantă de studiu al produselor, care se obțin în urma tratării cu hipoclorit de calciu, atunci când în mostrele tratate concentrația restantă a ionilor de amoniu și amoniacului este la limita maximă admisibilă, se realizează în modul următor: după tratare, la 90 ml soluție tratată, se adaugă 2 ml n-heptan, conținutul se agită timp de ~ 3 min, extractul se separă. Procedeeul se repetă. La 4 ml de extract unit se adaugă sulfat de sodiu anhidru pentru a elimina din extract eventualele cantități de apă. Se măsoară spectrele CG-MS. Spectrele de masă și în acest caz au demonstrat lipsa cloraminelor. Cromatografia în strat subțire la fel a demonstrat lipsa cloraminelor.

Exemple de realizare a invenției

30 Apa din fântâna arteziană din c. Budești, care conține 2,49 mg/l NH_4^+ , NH_3 a fost supusă procesului oxidării. La 5 litri de apă de Budești se adaugă 1,0 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, se malaxează și la un interval de 10 min se iau probe și se măsoară valoarea pH-ului. Rezultatele sunt prezentate în fig. 4.

35 Din datele fig. 4 se constată o diminuare semnificativă a valorii pH-ului în timp de 30 min. Acest rezultat poate fi explicat prin faptul că $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ în apă hidrolizează cu formare de hidroxid de calciu, care este puțin solubil în apă și care în timpul malaxării interacționează cu bioxidul de carbon, formând carbonat de calciu foarte fin dispersat. După malaxare timp de 30 min și decantare timp de 30 min, constatăm o viteză relativ mică de sedimentare a carbonatului de calciu obținut. În continuare, la acei 5 litri de apă tratată astfel, se adaugă 0,5 ml soluție concentrată de acid clorhidric, pentru a dizolva carbonatul de calciu obținut, dar și pentru a corecta valoarea pH-ului apei tratate. Ca rezultat se dizolvă doar o parte din precipitat, care însă după malaxare, se precipită mai rapid. O mărire a volumului acidului clorhidric pentru a dizolva toată cantitatea de precipitat nu se admite, deoarece atunci valoarea pH-ului apei tratate se coboară la valori mai mici de 6, aceasta fiind valoarea maximă admisă în unele procese tehnologice. Hipocloritul de calciu utilizat are conținutul de substanță activă (clor activ) 31%. La un conținut mai mare de substanță activă va fi necesară o cantitate mai mică de hipoclorit de calciu, în consecință se va forma în urma tratării o cantitate mai mică de carbonat de calciu. Adăugarea unui anumit volum de acid clorhidric pentru corecția valorii pH-ului poate duce la dizolvarea completă a precipitatului format, dar și la creșterea concentrației ionilor de calciu în apa astfel tratată.

Exemplul 1

55 La 5 l de apă din fântâna arteziană ($t = 15^\circ\text{C}$) de la Budești cu conținut de: Ca^{2+} - 14,08 mg/l, Mg^{2+} - 17,9 mg/l, SO_4^{2-} - 93,5 mg/l, Cl^- - 14,3 mg/l, NH_4^+ - 2,49 mg/l, H_2S - 1,19 mg/l, pH_{init} - 7,1 se adaugă 1 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, se malaxează timp de 30 min la turații mari ale malaxorului. pH-ul probei devine egal cu 8,2. Se adaugă 0,5 ml HCl concentrat pentru corecția pH-ului până la valoarea 6,7. Apa limpede tratată astfel se trece prin coloana de dimensiuni mici (450x20) cu cărbune activ AG-3 granulat. Viteza de filtrare fiind de 8 m/oră. Concentrația restantă a hidrogenului sulfurat, ionilor de amoniu și amoniacului în apa astfel tratată este egală cu zero. Cloramine nu se înregistrează.

Exemplul 2

La 5 l de apă din fântâna arteziană de la Budești cu conținut de: Ca^{2+} - 14,08 mg/l, Mg^{2+} - 17,9 mg/l, SO_4^{2-} - 93,5 mg/l, Cl^- - 14,3 mg/l, NH_4^+ - 2,49 mg/l, H_2S - 1,19 mg/l, $\text{pH}_{\text{iniț.}}$ - 7,1 se adaugă 2 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, se malaxează timp de 30 min la turații mari ale malaxorului. Conținutul din reactor se supune decantării timp de 30 min. pH-ul apei devine egal cu 8,0. Apa limpede astfel tratată se filtrează prin coloana cu cărbune activ AG-3 granulat. Viteza de filtrare fiind de 8 m/oră. Concentrația restantă a hidrogenului sulfurat, ionilor de amoniu și amoniacului în apa astfel tratată este egală cu zero. Cloramine nu se înregistrează.

Exemplul 3

La 5 l de apă din fântâna arteziană de la Budești cu conținut de: Ca^{2+} - 14,08 mg/l, Mg^{2+} - 17,9 mg/l, SO_4^{2-} - 93,5 mg/l, Cl^- - 14,3 mg/l, NH_4^+ - 2,49 mg/l, H_2S - 1,19 mg/l, $\text{pH}_{\text{iniț.}}$ - 7,1 se adaugă 2g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, se malaxează timp de 30 min la turații mici ale malaxorului. Conținutul din reactor se supune decantării timp de 30 min. pH-ul apei devine egal cu 8,0. Apa astfel tratată se filtrează prin coloana cu nisip cu fracția de 0,8...1,3 mm. Viteza de filtrare fiind de 8 m/oră. Concentrația restantă a hidrogenului sulfurat, ionilor de amoniu și amoniacului în apa astfel tratată este egală cu zero. Cloramine nu se înregistrează. Coloana cu nisip nu reține particulele fine de CaCO_3 din soluție.

Exemplul 4

La 5 l de apă din fântâna arteziană de la Budești cu conținut de: Ca^{2+} - 14,08 mg/l, Mg^{2+} - 17,9 mg/l, SO_4^{2-} - 93,5 mg/l, Cl^- - 14,3 mg/l, NH_4^+ - 2,49 mg/l, H_2S - 1,19 mg/l, $\text{pH}_{\text{iniț.}}$ - 7,1 se adaugă 1 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ și 1,5 ml HCl concentrat, conținutul se malaxează timp de 30 min la turații mari ale malaxorului. Conținutul din reactor se supune decantării timp de 30 min. pH-ul apei devine egal cu 5,85. Concentrația restantă a hidrogenului sulfurat, ionilor de amoniu și amoniacului în apa astfel tratată este egală cu zero. Cloramine nu se înregistrează. Concentrația ionilor de calciu și clor nu depășește concentrația maximă admisibilă a acestor ioni în apa astfel purificată.

Exemplul 5

La 5 l de apă din fântâna arteziană de la Budești cu conținut de: Ca^{2+} - 14,08 mg/l, Mg^{2+} - 17,9 mg/l, SO_4^{2-} - 93,5 mg/l, Cl^- - 14,3 mg/l, NH_4^+ - 2,49 mg/l, H_2S - 1,19 mg/l, $\text{pH}_{\text{iniț.}}$ - 7,1 se adaugă 1 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ și 1,7 ml HCl concentrat. Conținutul se malaxează timp de 30 min la turații mari ale malaxorului. Conținutul din reactor se supune decantării timp de 30 min. pH-ul apei devine egal cu 5,28. Apa limpede astfel tratată se filtrează prin coloana cu cărbune activ AG-3 granulat. Viteza de filtrare fiind de 8 m/oră. Concentrația restantă a hidrogenului sulfurat, ionilor de amoniu și amoniacului în apa astfel tratată este egală cu zero. Cloramine nu se înregistrează.

Exemplul 6

La 5 l de apă din fântâna arteziană de la Budești cu conținut de: Ca^{2+} - 14,08 mg/l, Mg^{2+} - 17,9 mg/l, SO_4^{2-} - 93,5 mg/l, Cl^- - 14,3 mg/l, NH_4^+ - 2,49 mg/l, H_2S - 1,19 mg/l, $\text{pH}_{\text{iniț.}}$ - 7,1 se adaugă 1 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ și 0,4 ml H_2SO_4 concentrat, conținutul se malaxează timp de 30 min la turații mari ale malaxorului. Conținutul din reactor se supune decantării timp de 30 min. pH-ul apei devine egal cu 5,65. Apa limpede astfel tratată se filtrează prin coloana cu cărbune activ AG-3 granulat. Viteza de filtrare fiind de 8 m/oră. Concentrația restantă a hidrogenului sulfurat, ionilor de amoniu și amoniacului în apa astfel tratată este egală cu zero. Cloramine nu se înregistrează.

Analiza apei astfel tratate a demonstrat o creștere a concentrației ionilor de Cl^- - 100,7 mg/l, iar concentrația ionilor de amoniu și a hidrogenului sulfurat a devenit egală cu zero. La unele procedee tehnologice, pH-ul apei ce se utilizează trebuie să fie în intervalul valorilor 5,2...5,5.

În urma investigațiilor efectuate se propune următoarea schemă tehnologică de potabilizare a apei din fântâna arteziană de la Budești (vezi fig. 5): **1** - reactor cu malaxor, **2** - dozator al hipocloritului de calciu (sare), **3** - dozator al acidului sulfuric, **4** - decantor, **5** - coloană cu cărbune activ AG-3, **6** - rezervor de apă curată.

55

(56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. Li Huang, Liang Li, Wenbo Dong, Yan Liu and Huiqi Nou. Removal of Ammonia by OH Radical in Aqueous Phase. Environ. Sci. Technol, 2008(21), p. 8070-8075
2. RU 2253626 C1 2005.06.10
3. US 4137166 A 1979.01.30
4. US 6994793 B2 2006.02.07

(57) Revendicări:

Procedeu de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu, amoniac și hidrogen sulfurat, care include tratarea apei cu hipoclorit de calciu in raport de 1...5 g la 5 litri de apă, la temperatura de 15°C, malaxarea timp de 30 min și ajustarea ulterioară a pH-ului până la 5,28...8,0, sedimentarea carbonatului de calciu format timp de 30 min, după care stratul de apă limpede se filtrează printr-o coloană cu cărbune activ AG-3 la viteza de 8 m/oră.

Șef Secție Examinare:

LEVIȚCHI Svetlana

Examinator:

SĂU Tatiana

Redactor:

LOZOVANU Maria

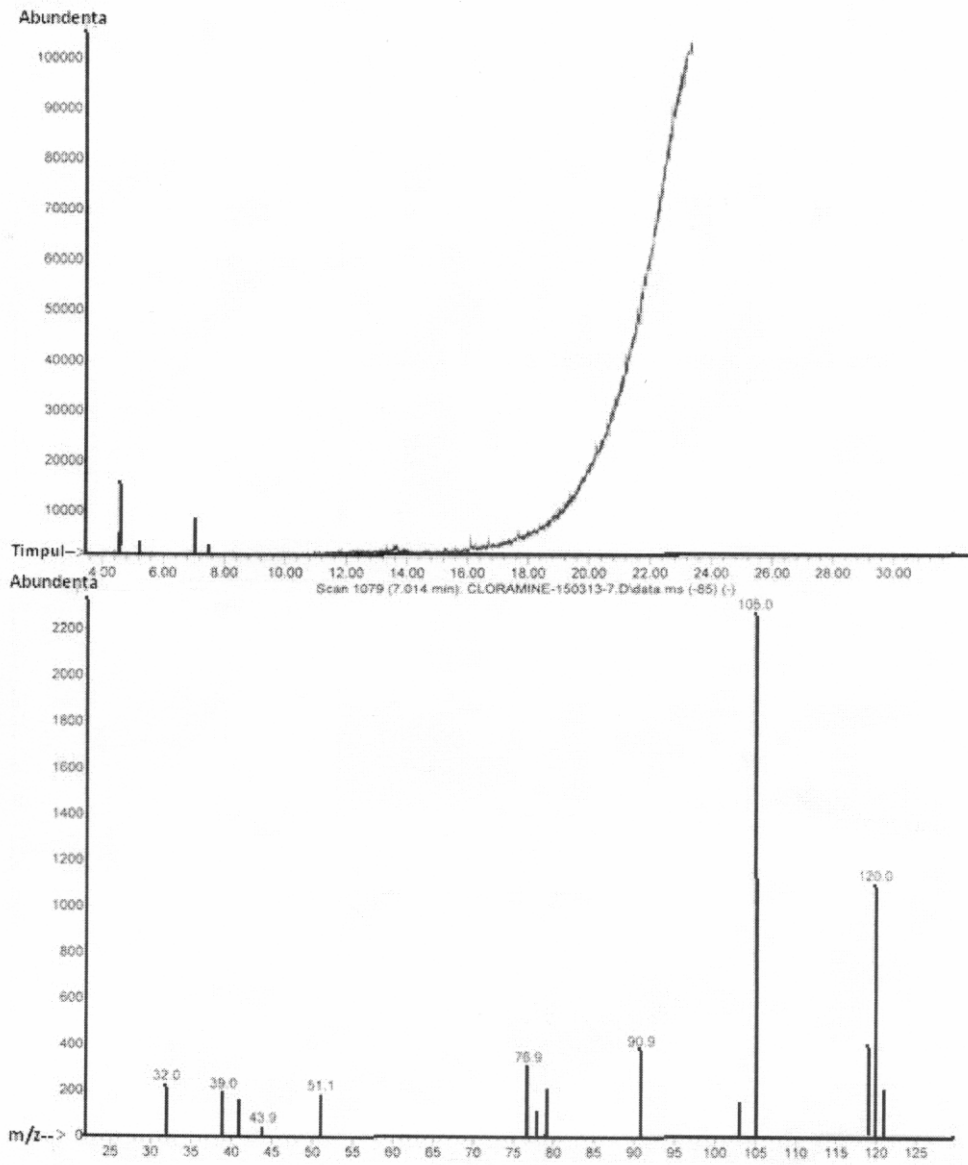


Fig. 1

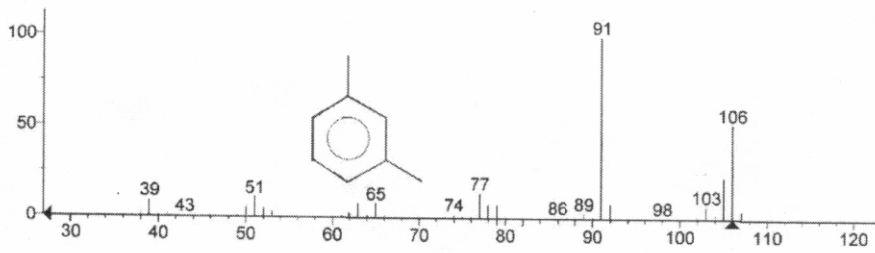
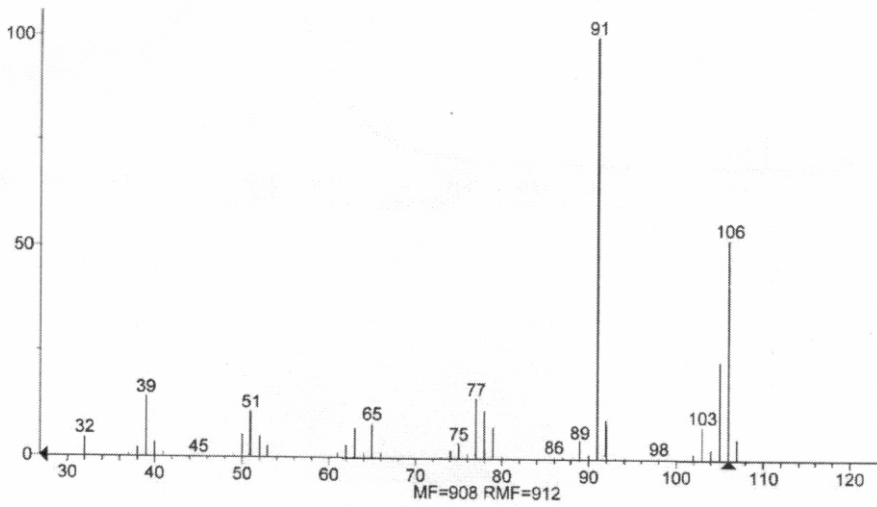
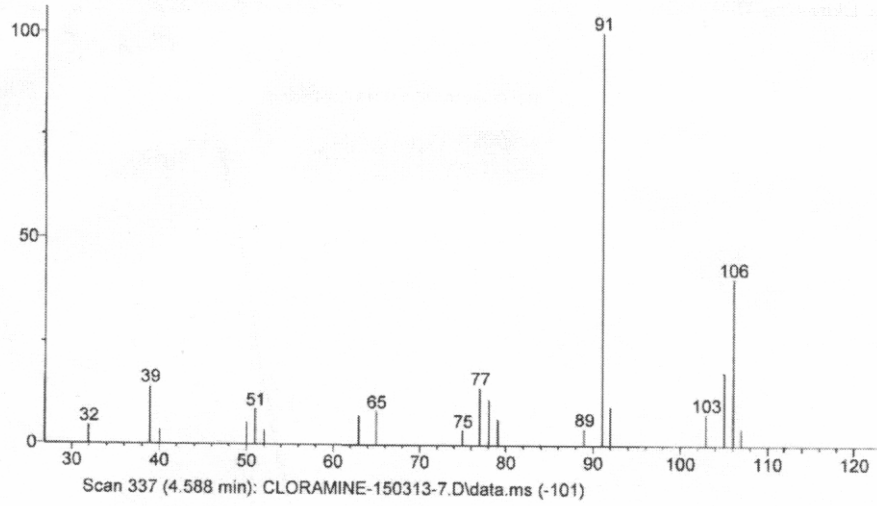


Fig. 2

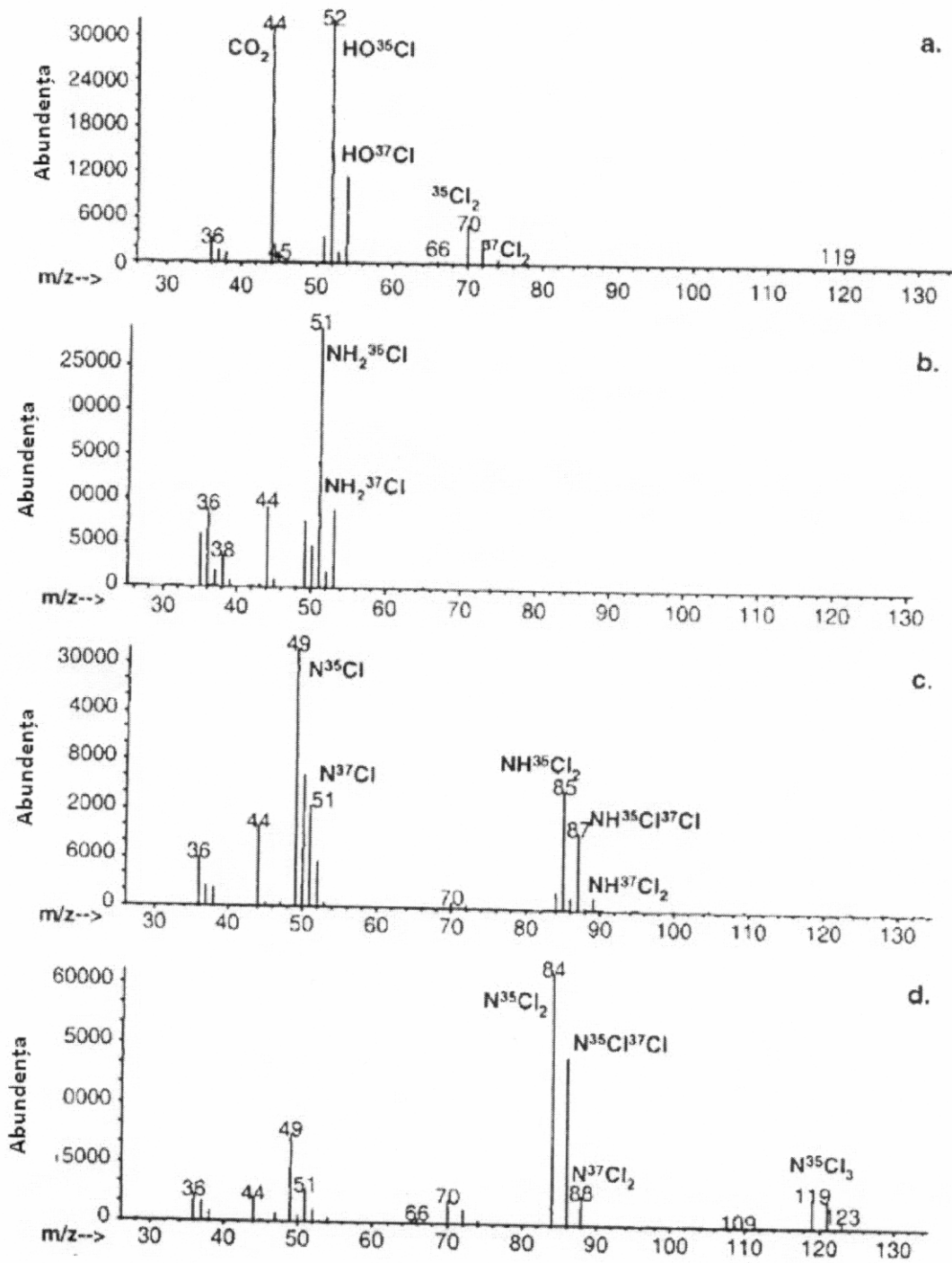


Fig. 3

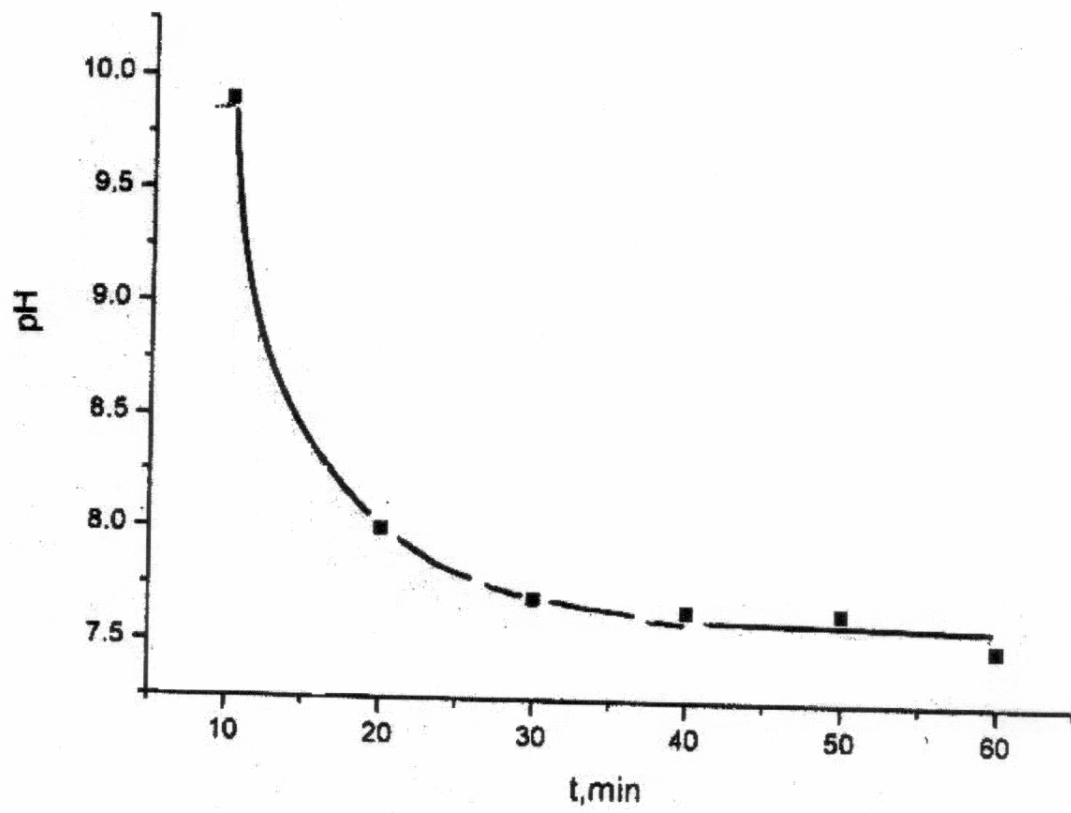


Fig. 4

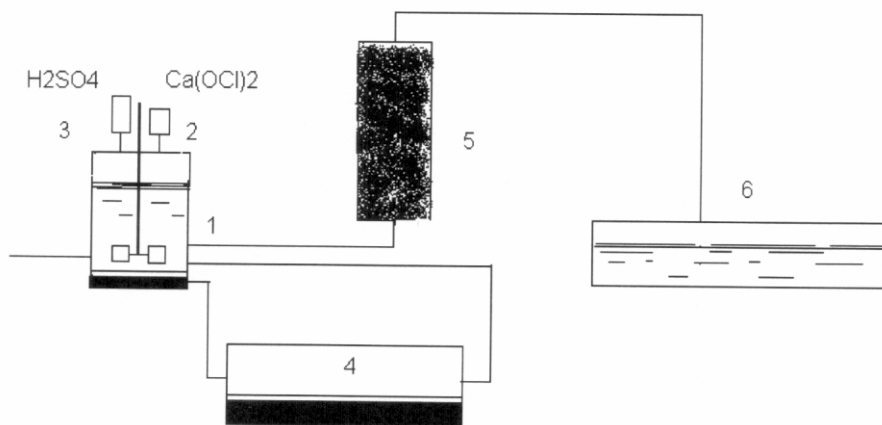


Fig. 5