



MD 4564 C1 2018.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4564** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C02F 1/00* (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2017 0056 (22) Data depozit: 2017.05.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2018.05.31, BOPI nr. 5/2018
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; CIOBANU Mihail, 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 și ioni de nitriți

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedee de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu și ioni de nitriți și poate fi aplicată la stațiile de potabilizare a apelor de profunzime.

Procedeu, conform invenției, include tratarea apei cu hipoclorit de calciu în raport de 150...400 mg la 750 ml apă, la temperatura de

2
15°C, malaxarea soluției timp de 30 min, și ajustarea ulterioară a valorii pH în limitele 6,94...9,0.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 4564 C1 2018.12.31

(54) Process for purification of deep waters from ammonium ions and nitrite ions**(57) Abstract:**

1

The invention relates to processes for purification of deep waters from ammonium ions and nitrite ions and can be used in stations for deep water purification to drinking quality.

The process, according to the invention, comprises treating water with calcium hypochlorite in a ratio of 150...400 mg to 750

2

mL of water, at a temperature of 15°C, stirring the solution for 30 min and further adjusting the pH within the limits 6.94...9.0.

Claims: 1

Fig.: 1

(54) Способ очистки глубинных вод от ионов аммония и ионов нитрита**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к способам очистки глубинных вод от ионов аммония и ионов нитрита и может применяться на станциях по очистки глубинных вод до питьевого качества.

Способ, согласно изобретению, включает обработку воды гипохлоритом кальция в соотношении 150...400 мг на 750

2

мл воды, при температуре 15°C, перемешивание раствора в течение 30 минут и последующее регулирование pH в пределах 6,94...9,0.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de potabilizare a apelor, și anume la purificarea apelor naturale de ioni de amoniu și ioni de nitriți și poate fi aplicată la stațiile de potabilizare a apelor de profunzime.

În Republica Moldova, în apele de profunzime, conținutul ionilor de amoniu și a amoniacului frecvent depășește cu mult concentrația maximă admisibilă, ceea ce creează mari probleme de sănătate persoanelor care o utilizează în scopuri potabile. Ionii de nitriți la fel sunt prezenți în apele de profunzime, însă în Republica Moldova concentrația lor, deși depășește concentrația maximă admisibilă de 0,5 mg/l, nu este mai mare de ~ 4 mg/l. Având în vedere faptul că concentrația maximă admisibilă, conform regulamentului în vigoare, a nitraților în apa utilizată în scopuri potabile este de 50 mg/l, oxidarea nitriților în nitrați cu un agent de oxidare potrivit ar da posibilitatea de a înlătura ionii de nitriți din apă. Nitrit-ionii sunt toxici, deoarece conduc la oxidarea fierului bivalent din hemoglobină în ioni de fier trivalent, cu formarea methemoglobinei, care face transportul de oxigen imposibil și, prin urmare, cauzând hipoxia.

Sunt cunoscute mai multe procedee de îndepărtare a ionilor de amoniu, amoniacului și a nitriților din diferite categorii de ape.

Este cunoscut un procedeu de îndepărtare a ionilor de amoniu și a nitriților din ape în care a fost efectuată oxidarea fotocatalitică a amoniacului/amoniacului apos ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) și nitritului NO_2^- în suspensiile cu TiO_2 și iluminate cu UV [1].

Dezavantajul procedeuului descris este că, în urma oxidării fotocatalitice a ionilor de amoniu în mediul acid ($\text{pH}=1$) se formează ionii NO_3^- , iar în mediul bazic ($\text{pH}=11,5$) se formează ionii NO_2^- . Asemenea valori ale pH-ului practic nu se atestă în apele de profunzime. Chiar și așa, la valori intermediare ale pH-ului, în procesul oxidării catalitice, probabil, se vor forma atât ioni de nitriți, cât și de nitrați. Important este ca nitriții, ce se formează în urma procesului, cu nitriții prezenți în apă să nu depășească concentrația maximă admisibilă. Alt neajuns este faptul că acest procedeu este relativ scump.

Este cunoscut și procedeu de îndepărtare a ionilor de amoniu, amoniacului, nitriților și a altor substanțe în sistemele marine, utilizând în acest scop ozonul, ca agent de dezinfectare, dar și de oxidare [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că se referă la tratarea apelor uzate, care fiind tratate, nu vor fi utilizate în calitate de apă potabilă.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de îndepărtare a ionilor de amoniu și a nitriților din ape, care include tratarea fotocatalitică cu TiO_2 modificat cu Ce^{3+} - Ag^+ ; cu TiO_2 modificat cu Ce^{3+} și Ag^+ și iradierea cu raze ultraviolete, timp de 2 ore. Ca rezultat se elimină 69,9% NH_4^+ și 59,9% NO_2^- [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că necesită cheltuieli mari. Obținerea numai a pudrei de TiO_2 necesită utilizarea etanolului, dietanolamnei, tetrabutilalcoxidului, AgNO_3 și/ori $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, calcinarea la 500°C .

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

Procedeu de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu și ioni de nitriți, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include tratarea apei cu hipoclorit de calciu în raport de 150...400 mg la 750 ml de apă, la temperatura de 15°C , malaxarea timp de 30 min, ajustarea ulterioară a valorii pH-ului în limitele 6,94...9,0, concentrația inițială a ionilor de amoniu fiind de 1,95...3,5 mg/l, iar a ionilor de nitriți de 3,2...10,3 mg/l.

Rezultatul invenției constă în faptul că în urma tratării apei de profunzime, ce conține ioni de amoniu (amoniac) și nitriți în cantități peste valorile maxime admisibile, cu hipoclorit de calciu, ionii de amoniu se oxidează până la azot liber, iar nitriții, până la nitrați.

Avantajul soluției revendicate constă în faptul 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. În aplicare ca agent de oxidare la hidroliza lui se formează $\text{Ca}(\text{OH})_2$, care necesită corecția pH-ului.

Rezultatul obținut se datorează faptului că potențialul de oxido-reducere standard al $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (E_0)=1,36 v este mai mare decât potențialul de oxido-reducere standard $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$

(1,23 v). Ultimul se utilizează pe larg în procesele catalitice de adsorbție/oxidare a diferitor poluanți din apele de profunzime.

Utilizarea hipocloritului de calciu pentru oxidarea simultană a ionilor de amoniu și a nitriților creează unele probleme la determinarea nitriților după efectuarea procedurii de oxidare. În prezența hipocloritului determinarea concentrației restante a nitriților prin metoda cunoscută, cu reactivul Griss, nu dă rezultatele corecte. În loc să obținem o culoare roz, caracteristică complexului, se formează o culoare portocalie.

Invenția se explică prin desenele din figură, care reprezintă spectrul UV-VIS al compușilor ce se formează la determinarea nitriților în apa-model, în care curba 1 – inițială, 2 – tratată cu hipoclorit de calciu.

În urma tratării apei-model cu hipoclorit de calciu, după cum se vede din datele figură, maximumul se deplasează semnificativ. Astfel, determinarea concentrației ionilor de nitriți după tratarea apei cu hipoclorit de calciu devine problematică. Putem rezolva această problemă prin oxidarea apei, care conține doar nitriți, la diferite valori ale pH-ului, determinând conținutul de nitrați obținuți în rezultatul tratării. În mediul acid nitriții se oxidează până la NO_3^- , iar în mediul bazic – se reduc până la NO . Nitriții în anumite condiții pot fi oxidanți, dar și reducători.

Intr-un balon cotat se iau 4,8 mg NaNO_2 și se adaugă apă până la un litru. Din soluția obținută se toarnă 250 ml pentru determinarea produselor de oxidare (în mediul acid al nitraților). Inițial concentrația nitriților este de 5,68 mg/l. La 750 ml soluție inițială se adaugă 350 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Corecția valorii pH-ului – 6,25. Urmează malaxarea timp de 30 min, după care se determină concentrația nitraților formați în procesul de oxidare. Concentrația nitraților este de 7,41 mg/l. Practic, în condițiile experimentului, la valoarea pH-ului ajustată și la cantitatea de hipoclorit de calciu adăugată, tot conținutul de nitriți (97%) se transformă în nitrați.

În continuare, în alt experiment, la 750 ml soluție inițială se adaugă 300 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Corecția valorii pH-ului – 7,05. Urmează malaxarea timp de 30 min, după care se determină concentrația nitraților formați în procesul de oxidare. Concentrația nitraților este de 12,5 mg/l. În acest caz concentrația inițială a nitriților a fost de 9,71 mg/l. S-au oxidat 95,6% nitriți. Din aceste date rezultă că la valori pH aproape de cel neutru procesul de oxidare cu hipoclorit de calciu a nitriților în nitrați decurge foarte eficient.

La valori mici ale concentrațiilor hipocloritului de calciu (100 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ în 750 ml apă, NH_4^+ - 2,3 mg/l și NO_2^- - 4,65 mg/l, pH – 7,28, concentrația restantă a ionilor de amoniu după tratare 1,5 mg/l și concentrația ionilor de nitrați nou formați – 5,37 mg/l), procesul este ineficient.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

300 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NO_2^- - 6,86 mg/l, NH_4^+ - 2,89 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (7,14), concentrația restantă a ionilor de amoniu (<0,05 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (8,16 mg/l).

Exemplul 2

350 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 3,5 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (8,5), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (6,4 mg/l).

Exemplul 3

350 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 3,5 mg/l și NO_2^- - 3,22 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (8,4), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (0,45 mg/l).

Exemplul 4

350 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 3,5 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (8,5), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0 mg/l).

Exemplul 5

300 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 3,5 mg/l și NO_2^- - 3,2 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-

MD 4564 C1 2018.12.31

5

ului (8,4), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (1,15 mg/l).

Exemplul 6

250 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 2,44 mg/l și NO_2^- - 3,49 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (8,2), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0,15 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (0,84 mg/l).

Exemplul 7

350 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 1,98 mg/l și NO_2^- - 4,6 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (8,18), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0,21 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (4,12 mg/l).

Exemplul 8

350 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 2,52 mg/l și NO_2^- - 10,3 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (8,4), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0,09 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (11,3 mg/l).

Exemplul 9

400 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml soluție, care conține NH_4^+ - 3,5 mg/l și NO_2^- - 3,2 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (9), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (2,0 mg/l).

Exemplul 10

250 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 1,95 mg/l și NO_2^- - 4,29 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (7,71), concentrația restantă a ionilor de amoniu (<0,05 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (5,09 mg/l).

Exemplul 11

150 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 2,0 mg/l și NO_2^- - 3,81 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (6,94), concentrația restantă a ionilor de amoniu (0 mg/l) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (0,96 mg/l).

Exemplul 12

100 mg $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ se adaugă la 750 ml apă, care conține NH_4^+ - 2,3 mg/l și NO_2^- - 4,65 mg/l. Conținutul se supune malaxării timp de 30 min, după care se determină valoarea pH-ului (7,28), concentrația restantă a ionilor de amoniu (1,5 mg/l, apare turbiditate) și concentrația ionilor de nitrați nou formați (5,37 mg/l).

La doza de hipoclorit de calciu de 350 mg/750 ml apă cu concentrația ionilor de amoniu de 3,5 mg/l, valoarea pH-ului după tratare de 8,5, în urma procesului de oxidare concentrația nitraților a devenit 6,4 mg/l, adică ~ 50% din conținutul de ioni de nitriți, în aceste condiții, s-a oxidat până la nitrați.

(56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. X.Yhu, S. Castleberry, M. Nanny, E. Butler. Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions. Environ.Sci. Technol. 39 (10) (2005) p. 3784-3791
2. J.P. Schroeder, P.L.Croot, B. Von Dewitz, U.Waller, R. Hanel. Potential and limitations of ozone for the removal of ammonia, nitrite, and yellow substances in marine recirculating aquaculture systems. Aquacultural Engineering 5/30/2016
3. Li-Fen Liu, Yang Zhang, Feng-Lin Yang, Guohua Chen, Jimmy C.Yu. Simultaneous photocatalytic removal of ammonium and nitrite in water using Ce^{3+} - Ag^+ modified TiO_2

(57) Revendicări:

Procedeu de purificare a apelor de profunzime de ioni de amoniu și ioni de nitriți, care include tratarea apei cu hipoclorit de calciu în raport de 150...400 mg la 750 ml de apă, la temperatura de 15°C, malaxarea soluției timp de 30 min, ajustarea ulterioară a valorii pH în limitele 6,94...9,0, concentrația inițială a ionilor de amoniu fiind de 1,95...3,5 mg/l, iar a ionilor de nitriți de 3,2..10,3 mg/l.

MD 4564 C1 2018.12.31

7

