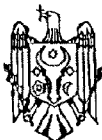




MD 4142 B1 2011.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4142** (13) **B1**  
(51) Int.Cl: *C02F 1/28* (2006.01)  
*C02F 1/72* (2006.01)  
*C02F 103/06* (2006.01)  
*C02F 101/10* (2006.01)  
*B01J 20/14* (2006.01)  
*B01J 23/34* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
(21) Nr. depozit: a 2010 0114 (22) Data depozit: 2010.10.12	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.12.31, BOPI nr. 12/2011
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: RUSU Vasile, MD; NASTAS Raisa, MD; MAFTULEAC Alexei, MD; PANIȘ Aliona, MD; LUPAȘCU Tudor, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri și poate fi utilizată în gospodării comunale, piscicole, în acvarii publice, filtre autonome, precum și la purificarea apelor subterane.

Procedeul, conform invenției, constă în utilizarea diatomitului modificat, obținut prin tratarea preventivă a diatomitului cu soluție de 24% de NaOH, luate în raport de 1 : (10...15), timp de 12 ore, după care suspensia obținută se încălzește pe baie de apă la temperatura de fierbere timp de 2 ore, se adaugă în exces o

2

5 soluție de 30% de MnCl<sub>2</sub> și se menține timp de 24 ore la temperatura camerei, faza solidă se filtrează, se imersează și se menține în soluție de 24% de NaOH timp de 24 ore la temperatura camerei, supernatantul se decantează și faza solidă se expune la aer, după care se spală cu apă distilată până la reacția negativă la ionii de Cl<sup>-</sup>, se granulează și se usucă la temperatura de 105...200°C, totodată raportul adsorbantului la apa purificată este de 1 : 800.

Revendicări: 1

15

MD 4142 B1 2011.12.31

#### (54) Process for water purification from hydrogen sulfide and sulfides

##### (57) Abstract:

1  
The invention relates to a process for water purification from hydrogen sulfide and sulfides and may be used in communal farms, fish breeding enterprises, public aquariums, autonomous filters, as well as for purification of ground waters.

The process, according to the invention, consists in the use of modified diatomite, obtained by pre-treatment of diatomite with 24% NaOH solution, taken in a ratio of 1: (10...15), during 12 hours, after which the obtained suspension is heated in a water bath at the boiling temperature for 2 hours, it is added

2  
in excess a 30%  $MnCl_2$  solution and is maintained for 24 hours at the room temperature, the solid phase is filtered, immersed and maintained in a 24% NaOH solution for 24 hours at the room temperature, the supernatant is decanted and the solid phase is exposed to air, after which is washed with distilled water until the negative  $Cl^-$  ions reaction, granulated and dried at the temperature of 105...200°C, at the same time the ratio of the adsorbent and purified water is 1: 800.

Claims: 1

#### (54) Способ очистки воды от сероводорода и сульфидов

##### (57) Реферат:

1  
Изобретение относится к способу очистки воды от сероводорода и сульфидов, и может быть использовано в коммунальных хозяйствах, на рыбопродуктивных предприятиях, в общественных аквариумах, автономных фильтрах, а также для очистки подземных вод.

Способ, согласно изобретению, заключается в использовании модифицированного диатомита, полученного путем предварительной обработки диатомита раствором NaOH 24%, взятых в соотношении 1 : (10...15), в течение 12 часов, после чего полученную суспензию нагревают на водяной бане при температуре кипения в

2  
течение 2 часов, добавляют в избытке раствор  $MnCl_2$  30% и выдерживают в течение 24 часов при комнатной температуре, твердую фазу фильтруют, погружают и выдерживают в растворе NaOH 24% в течение 24 часов при комнатной температуре, супернатант декантируют и твердую фазу подвергают воздействию воздуха, после чего промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$ , гранулируют и сушат при температуре 105...200°C, причем соотношение адсорбента и очищенной воды составляет 1: 800.

П. формулы: 1

## Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri și poate fi utilizată în gospodării comunale, piscicole, în acvarii publice, filtre autonome, precum și la purificarea apelor subterane.

5      Circa 50% din cantitatea totală de ape subterane de pe teritoriul republicii se caracterizează printr-un conținut sporit de diferiți poluanți (hidrogen sulfurat, nitrați, fluor, metale grele). Compușii sulfului (hidrogenul sulfurat, sulfurile) influențează negativ asupra calității organoleptice a apei, au proprietăți corozive, toxice și dăunează sănătății omului, impunându-se necesitatea eliminării sau reducerii conținutului lor până la limitele admisibile.

10     Eliminarea compușilor sulfului prin aerare în prezența unor adsorbanti și/sau catalizatori, de exemplu cărbune activ, oxizi superiori ai manganului, complecși ai fierului are dezavantajul că necesită utilaj și materiale speciale, procedeele fiind costisitoare.

15     Este cunoscut procedeu de purificare a apei de hidrogen sulfurat care constă în utilizarea cărbunelui activ BAU-A, unde la barbotarea aerului prin apă, hidrogenul sulfurat și sulfurile se oxidează [1].

Dezavantajul procedeuului constă în faptul că în procesul de tratare a apei, pe suprafața cărbunelui se formează sulf coloidal care blochează porii, scoțându-l astfel repede din uz.

20     La fel este cunoscut procedeu de purificare a apelor de hidrogen sulfurat și/sau sulfuri prin aerarea apei în prezența cărbunelui activ, unde în calitate de cărbune activ se utilizează cărbune activ oxidat, iar aerarea apei se efectuează timp de 30...90 min, cu un debit de aer de 10 ... 15 L/oră la 1 g de cărbune activ oxidat, la un raport de masă cărbune activ oxidat : apă de 1 : (350...450) și pH-ul apei de 7,5...8,5 [2].

25     Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că adsorbantii carbonici sunt relativ scumpi, în comparație cu cei minerali, din care cauză deseori se dă prioritate utilizării adsorbantilor minerali.

În calitate de cea mai apropiată soluție se prezintă procedeu de oxidare a sulfurilor din apă în prezența adsorbantului „nisip verde” (greensand) natural sau special prelucrat cu săruri de mangan, apoi cu soluție de permanganat de potasiu. Forma obținută de Mn-glaucconit și oxizii manganului servesc în calitate de catalizator și oxidanți în procesul de tratare a apelor [3].

30     Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că materialul necesar, adică adsorbantul (nisipul verde) este foarte costisitor fiind un material importat.

35     În componența diatomitului, resurse însemnate ale căruia sunt localizate în lungul fluviului Nistru, recomandate pentru utilizare în procese sorbtive, de floclare-sedimentare la epurarea apelor reziduale, de rând cu materialul silicios provenit din diatomee, există așa minerale, cum sunt montmorilonitul, ilitul, caolinitul, precum și componente amorfe – alumosilicați, oxizi ai aluminiului și fierului. Compoziția chimică generalizată a diatomitului este prezentată în felul următor (%): SiO<sub>2</sub> – 85, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2, MgO – 0,5, CaO – 2, pierderi la calcinare – 7.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu simplu și ieftin de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri.

40     Comparativ cu alți adsorbanti, diatomitul este mai ieftin, iar compoziția poliminerală a lor, precum și modificarea chimică permite de a manifesta proprietăți catalitice de adsorbție sporite.

45     Procedeu, conform invenției, constă în utilizarea diatomitului modificat, obținut prin tratarea preventivă a diatomitului cu soluție de 24% de NaOH, luate în raport de 1 : (10...15), timp de 12 ore, după care suspensia obținută se încălzește pe baie de apă la temperatura de fierbere timp de 2 ore, se adaugă în exces o soluție de 30% de MnCl<sub>2</sub> și se menține timp de 24 ore la temperatura camerei, faza solidă se filtrează, se imersează și se menține în soluție de 24% de NaOH timp de 24 ore la temperatura camerei, supernatantul se decantează și faza solidă se expune la aer, după care se spală cu apă distilată până la reacția negativă la ionii de Cl<sup>-</sup>, se granulează și se usucă la temperatura de 105...200°C, totodată raportul adsorbantului la apa purificată este de 1 : 800.

Rezultatul invenției constă în elaborarea unui procedeu simplu și ieftin de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri prin sporirea eficienței utilizării diatomitului.

Conform invenției, procedeu posedă următoarele avantaje:

55     - În procesele de purificare a apelor de hidrogen sulfurat și sulfuri este utilizat diatomit autohton, cationic modificat în formă de Mn(IV)-diatomit.

# MD 4142 B1 2011.12.31

4

- Datorită porozității pronunțate (de cca 30 ori mai mare decât a glauconitului), în particulele de diatomit pot fi fixate cantități mai mari de compuși de mangan per unitate de masă, asigurând o durată de utilizare mai mare.

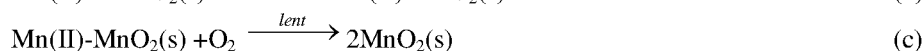
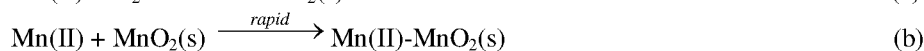
5 - Densitatea mică (cca 0,3 g/cm<sup>3</sup>) a diatomitului, comparativ cu cea a „nisipului verde”, permite utilizarea altor tipuri de aparate de tratare a apei, cu adsorbant/catalizator în suspensie, ceea ce face ca procedeul de purificare a apei propus să fie mai ieftin, mai avantajos și deosebit de cel luat ca cea mai apropiată soluție.

- Diatomitul autohton, ca materie primă pentru obținerea adsorbanților/catalizatorilor, este mai ieftin și prezintă perspective reale pentru solicitări de un spectru mai larg de utilizatori.

10 *Exemplu concret de realizare*

Pentru exemplificare s-a folosit diatomitul din localitatea Ghidirim. Mostra de diatomit (fracțiunea <0,14 mm) a fost modificată prin tratarea preventivă a diatomitului cu soluție de 24% de NaOH, luată în raport de 1 : (10...15), timp de 12 ore, după care suspensia obținută se încălzește pe baie de apă la temperatura de fierbere timp de 2 ore, se adaugă în exces o soluție de 30% de MnCl<sub>2</sub> și se menține timp de 24 ore la temperatura camerei, faza solidă se filtrează, se imersează și se menține în soluție de 24% de NaOH timp de 24 ore la temperatura camerei, supernatantul se decantează și faza solidă se expune la aer, după care se spală cu apă distilată până la reacția negativă la ionii de Cl<sup>-</sup>, se granulează și se usucă la temperatura de 105...200°C, totodată raportul adsorbantului la apa purificată este de 1 : 800.

20 Reacția de oxigenare a Mn(II) în Mn(IV) prezintă un proces autocatalitic, schematic incluzând etapele:



25 Testarea capacității de adsorbție/oxidare a ionilor de sulfură în prezența adsorbanților minerali s-a efectuat folosind soluție model de Na<sub>2</sub>S (având pH-ul 8,86, ajustat cu soluție tampon de tetraborat de sodiu), cu un conținut recalculat la ioni de S<sup>2-</sup> circa 250 mg S<sup>2-</sup> per litru. Contactarea soluției model cu adsorbanții exemplificați s-a efectuat în condiții statice, la raportul solid : lichid egal cu 1 : 800, timp de 24 ore la temperatura de cameră, după care s-a determinat concentrația de echilibru a ionilor de sulfură în supernatant, folosind metoda colorimetrică cu săruri de plumb.

30 Pentru comparație, s-a testat diatomitul natural integru (fracțiunea <0,14 mm) și adsorbantul obținut după tratare cu sare de mangan în condițiile descrise mai sus, rezultatele fiind prezentate în tabel.

35

Tabel

Capacitatea de eliminare a hidrogenului sulfurat din soluția model  
Raportul solid:lichid 1 : 800. Concentrația inițială C<sub>0</sub>=268 mg/L, pH=8,86

Adsorbantul	Concentrația de echilibru C <sub>e</sub> , mg/L	Capacitatea de adsorbție/oxidare		Caracteristicile organoleptice ale apei tratate
		mg/g	%	
Diatomit natural. Mostră uscată la 105°C	80	150	70	Soluția de echilibru este opacă, are miros de H <sub>2</sub> S
Diatomit tratat cu sare de mangan. Mostră uscată la 105°C	0	214	100	Soluția de echilibru este ușor opalescentă, colorată în roz pal, miros de H <sub>2</sub> S nu se simte
Diatomit tratat cu sare de mangan. Mostră uscată la 200°C	0	214	100	Soluția de echilibru nu este colorată, miros de H <sub>2</sub> S nu se simte

40

- 5 Adsorbantul sintetizat prin impregnarea diatomitului cu hidrați de oxizi Mn(IV) posedă o capacitate de circa 1,5 ori mai înaltă de eliminare a hidrogenului sulfurat din soluții, în comparație cu diatomitul inițial. Adsorbantul poate fi granulat (brichetat în diferite dimensiuni), iar granulele după calcinare la temperatura de 200°C posedă o duritate mecanică suficientă, nu dispersează în mediu apos și nu colorează apa tratată, ceea ce prezintă perspective reale de utilizare în practică pentru purificarea apelor.

10

## (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Николадзе Г. И. Улучшение качества подземных вод. Москва. Стройиздат, 1987, с. 240
2. MD 2480 G2 2005. 02. 28
3. Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J. M., Krukowski S. T. Industrial Minerals and Rocks: commodities, markets, and uses. soc. for Mining. Metallurgy and exploration, Colorado, 2006, p. 495-505

## (57) Revendicări:

Procedeu de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri, care include oxidarea sulfurilor în prezența adsorbantului, **caracterizat prin aceea că** în calitate de adsorbant se utilizează diatomitul modificat, obținut prin tratarea preventivă a diatomitului cu soluție de 24% de NaOH, luată în raport de 1 : (10...15), timp de 12 ore, după care suspensia obținută se încălzește pe baie de apă la temperatura de fierbere timp de 2 ore, se adaugă în exces o soluție de 30% de MnCl<sub>2</sub> și se menține timp de 24 ore la temperatura camerei, faza solidă se filtrează, se imersează și se menține în soluție de 24% de NaOH timp de 24 ore la temperatura camerei, supernatantul se decantează și faza solidă se expune la aer, după care se spală cu apă distilată până la reacția negativă la ionii de Cl<sup>-</sup>, se granulează și se usucă la temperatura de 105...200°C, totodată raportul adsorbantului la apa purificată este de 1 : 800.

**Director Departament:**

GUȘAN Ala

**Examinator:**

IUSTIN Viorel

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

<b>I. Datele de identificare a cererii</b>	
(21) Nr. depozit: a 2010 0114	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2010.10.12	Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da
(54) <b>Titlul: Procedeu de purificare a apei de hidrogen sulfurat și sulfuri</b>	
(71) Solicitant: <b>INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</b>	
(51) <b>Int. Cl.: C02F 1/28</b> (2006.01) <i>C02F 1/72</i> (2006.01) <i>C02F 103/06</i> (2006.01) <i>C02F 101/10</i> (2006.01) <i>B01J 20/14</i> (2006.01) <i>B01J 23/34</i> (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
Note:	
<b>IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)</b>	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) – 1993-2010	
termeni caracteristici în limba română: „purificarea apei”, „purificarea apelor de hidrogen sulfurat și sulfuri”, „hidrogen sulfurat”, sulfuri, diatomit	
"Worldwide" (Espacenet) – 1993-2010	
termeni caracteristici în limba engleză: „water purification”, „water purification of hydrogen sulfide and sulfides”, „hydrogen sulfide”, sulfides, diatomite	
EA, CIS (Eapatis) – 1997-2010	
termeni caracteristici în limba rusă: “очистка воды”, “очистка воды от сероводорода и сульфидов”, сероводород, сульфиды, диатомит	
SU (nonpublic) – 1970-1991	
Oficiul European de Brevete (ep. espacenet.com)	
<b>V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Николадзе Г. И. Улучшение качества подземных вод. М.: Стройиздат, 1987, -240 с.</li> <li>2. Greensand – Nature’s way Resources – an organically based company, găsit Internet: &lt;URL: <a href="http://www.natureswayresources.com">www.natureswayresources.com</a>&gt;</li> <li>3. Industrial Minerals and Rocks: commodities, markets, and uses / Edited by J. E. Kogel, N.C. Trivedi, J. M. Barker, S. T. Krukowski. /soc. For Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME). Littleton, Colorado, 2006, pp.495-505.</li> <li>4. Flick Ernest W. Water treatment chemicals: an industrial guide. New York: William Andrew Publishing, LLC, 1991, p. 319.</li> </ol>	

5. С.Н.Линевич. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод - М.: Стройиздат, 1987. - С.17-21.
6. И.Э.Апельцин, Е.Ф.Золотова, Е.С.Перемыслова. Лабораторные исследования методов очистки дренажных вод от сероводорода. Сборник «Исследования по водоподготовке». - М.: Госстройиздат, ВНИИ ВОДГЕО. - 1959. - №3. - с.154-155.
7. Greensand. From Wikipedia, the free encyclopedia, 2010, găsit Internet: <URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Greensand>>
8. Manganese Greensand. MGS (марганцево зеленый песок: материал для удаления железа, марганца, сероводорода), 2010.05.03, găsit Internet: <URL: <http://www.ekomarket.ru/product/73>>

#### VI. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 3973 C2 2009.11.30	1
A	MD 1103 G2 1998.11.30	1
A	MD 86 C2 1994.11.30	1
A	MD 1103 G2 1998.11.30	1
A	MD 726 G2 1997.05.31	1
A	MD 3097 G2 2006.07.31	1
A, D	MD 2480 G2 2004.06.30	1
A	CN201062223 (Y) 2008-05-21	1
A	CN101185876 (A) 2008-05-28	1
A	CN101215042 (A) 2008-07-09	1
A	CN101298348 (A) 2008-11-05	1
A	CN101318757 (A) 2008-12-10	1
A	CN101607750 (A) 2009-12-23	1
A	CN101607192 (A) 2009-12-23	1
A	CN101648735 (A) 2010-02-17	1
A	WO2010069097 (A1) 2010-06-24	1
A	CN101716488 (A) 2010-06-02	1
A	CN101774714 (A) 2010-07-14	1
A	CN101088924 (A) 2007-12-19	1
A	CN1669635 (A) 2005-09-21	1
A	US4675115 (A) 1987-06-23	1
A, D	Николадзе Г. И. Улучшение качества подземных вод. М.: Стройиздат, 1987, -240 с.	1
A, D	Greensand – Nature’s way Resources – an organically based company, găsit Internet: <URL: <a href="http://www.natureswayresources.com">www.natureswayresources.com</a> >	1
A, D, C	Industrial Minerals and Rocks: commodities, markets, and uses / Edited by Kogel J. E., Trivedi N.C., Barker J. M., Krukowski S. T. /soc. For Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME). Littleton, Colorado, 2006, pp.495-505.	1
A, D	Flick Ernest W. Water treatment chemicals: an industrial guide. New York: William Andrew Publishing, LLC, 1991, p. 319.	1
A	Линевич С.Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод - М.: Стройиздат, 1987. - С.17-21/	1
A	Апельцин И.Э., Золотова Е.Ф., Перемыслова Е.С. Лабораторные исследования методов очистки	1

	дренажных вод от сероводорода. Сборник «Исследования по водоподготовке». - М.: Госстройиздат, ВНИИ ВОДГЕО. - 1959. - №3. - с.154-155.	
A	Greensand. From Wikipedia, the free encyclopedia, 2010, găsit Internet: <URL: <a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Greensand">http://en.wikipedia.org/wiki/Greensand</a> >	1
A	EA 200701700A1 28.02.2008	1
A	SU 1824235A1 30.06.1993	1
A	SU 1650225A1 23.05/1991	1
A	RU 2361822 20.07.2009	1
A	RU 2285670 20.10.2006	1
A	SU 941303 07.07.1982	1
A	Manganese Greensand. MGS (марганцево зеленый песок: материал для удаления железа, марганца, сероводорода), 2010.05.03, găsit Internet: <URL: <a href="http://www.ekomarket.ru/product/73">http://www.ekomarket.ru/product/73</a> >	1

**\* categoriile speciale ale documentelor citate:**

<b>A</b> – document care definește stadiul anterior general	<b>T</b> – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 11.09.2011

Examinator DUMANSCAIA Oliga