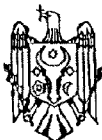




MD 4214 B1 2013.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4214** ⁽¹³⁾ **B1**
(51) Int.Cl: *C02F 1/74* (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)
C01B 31/10 (2006.01)
C01B 31/12 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2012 0054 (22) Data depozit: 2012.06.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.04.30, BOPI nr. 4/2013
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: CIBOTARU Silvia, MD; CIOBANU Mihail, MD; BOȚAN Victor, MD; LUPAȘCU Tudor, MD; SANDU Ion, RO; CREȚU Anca-Monica, RO; NISTOR Andrei, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ impregnat cu Cu(II) și utilizarea lui la purificarea apelor subterane de hidrogen sulfurat și sulfuri**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedee de modificare a structurii poroase a cărbunilor activi impregnați cu Cu(II) și la utilizarea acestora pentru purificarea prin oxidare catalitică a apelor subterane de hidrogen sulfurat și sulfuri.

Procedeele de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ impregnat cu Cu(II) include malaxarea mecanică timp de o oră la temperatura camerei a unei suspensii de adsorbant în apă demineralizată cu barbotarea concomitentă a oxigenului. Ca rezultat se micșorează suprafața specifică și volumul microporilor adsorbantului.

Procedeele de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat și sulfuri prin oxidare catalitică include adăugarea în apa subterană a

2
cărbunelui activ impregnat cu Cu(II), cu structura poroasă modificată conform procedurii sus-menționate, malaxarea mecanică a suspensiei cărbune-apă, timp de o oră la temperatura camerei cu barbotarea concomitentă a oxigenului, după care se separă cărbunele activ de apă purificată pentru o eventuală reutilizare într-un nou ciclu de purificare.

10
Utilizarea adsorbantului cu structura poroasă astfel modificată exclude formarea sulfului pe suprafața lui, ce indică asupra sporirii activității catalitice a unui astfel de adsorbant.

15
Revendicări: 2

Figuri: 7

MD 4214 B1 2013.04.30

(54) Process for modifying the porous structure of activated coal impregnated with Cu(II) and its use for the treatment of underground waters from hydrogen sulfide and sulfides

(57) Abstract:

1
The invention relates to processes for modifying the porous structure of activated coals impregnated with Cu(II) and their use for the treatment by catalytic oxidation of underground waters from hydrogen sulfide and sulfides.

The process for modifying the porous structure of activated coal impregnated with Cu(II) includes the mechanical agitation for one hour at room temperature of an adsorbent suspension in demineralized water with concomitant barbotage of oxygen. As a result is reduced the specific surface and volume of adsorbent micropores.

The process for treatment of underground waters from hydrogen sulfide and sulfides by catalytic oxidation includes the addition in the

2
underground water of activated coal impregnated with Cu(II), with a modified porous structure according to the above-mentioned process, the mechanical mixing of the coal-water suspension for an hour at room temperature with concomitant barbotage of oxygen, afterwards the activated coal is separated from the treated water for a possible reuse in a new cycle of treatment.

5
10 Use of the adsorbent with the modified in that way porous structure excludes the formation of sulfur on its surface, which indicates an increase of the catalytic activity of such adsorbent.

15 Claims: 2
Fig.: 7

(54) Способ модификации пористой структуры активного угля импрегнированным Cu(II) и его использование для очистки подземных вод от сероводорода и сульфидов

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к способам модификации пористой структуры активных углей, импрегнированных Cu(II), и их использование для очистки подземных вод от сероводорода и сульфидов каталитическим окислением.

Способ модификации пористой структуры активного угля, импрегнированного Cu(II), включает механическое перемешивание в течение часа при комнатной температуре суспензии адсорбента в деминерализованной воде с одновременным барботированием кислорода. В результате уменьшаются удельная поверхность и объем микропор адсорбента.

Способ очистки подземных вод от сероводорода и сульфидов каталитическим окислением включает добавление в воду

2
активного угля, импрегнированного Cu(II), с модифицированной пористой структурой вышеперечисленным способом, механическое перемешивание суспензии уголь-вода, в течение часа при комнатной температуре с одновременным барботированием кислорода, после чего отделяют активный уголь от очищенной воды для возможного повторного использования в новом цикле очистки.

5
10 Использование адсорбента с модифицированной таким образом пористой структурой исключает образование серы на его поверхности, что свидетельствует о повышении каталитической активности такого адсорбента.

15 П. формулы: 2
Фиг.: 7

Descriere:

Invenția se referă la procedee de modificare a structurii poroase a cărbunilor activi impregnați cu Cu(II) și la utilizarea acestora pentru purificarea prin oxidare catalitică a apelor subterane de hidrogen sulfurat și sulfuri.

5 Sunt cunoscute diverse procedee de obținere a cărbunilor activi din surse de materie primă regenerabilă, de exemplu din sămburi de migdal [1-4], diverse subproduse vegetale [5-7] și din alte produse, care au o structură poroasă bine pronunțată. Aceste procedee de obținere a structurii poroase, ca de altfel, și altele descrise în literatura de specialitate, prevăd cheltuieli mari de energie, temperaturi ridicate (400...1300°C), fie că structurile poroase se obțin prin metode fizico-chimice, chimice sau mixte. In procesele catalitice, atunci cand in calitate de suport catalitic este utilizat cărbunele activ, se recomandă, ținând cont de datele prezentate în literatura de specialitate, ca ponderea porilor cu dimensiuni mai mari să fie predominantă, așa încât să asigure o accesibilitate sporită la interfață a substanțelor reagente. Acest scop poate fi atins prin modificarea structurii poroase a cărbunelui activ, deja formată, în însăși procesul catalitic de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat, dacă acest procedeu este posibil.

10 Este cunoscut procedeu de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ modificat SC-4 după adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat în stare gazoasă, conform căruia suprafața și volumul microporilor se micșorează semnificativ de la 122 m²/g la 21 m²/g și de la 0,051 cm³/g la 0,009 cm³/g respectiv [8]. Autorii explică acest rezultat prin pătrunderea în structura poroasă a sulfului nativ ce se obține în urma procesului de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat.

15 Neajunsul acestui procedeu constă în formarea în procesul de adsorbție/oxidare a sulfului, care pătrunzând în structura poroasă a cărbunelui modificat “otrăvește” catalizatorul, diminuând drastic activitatea lui catalitică.

20 Se mai cunoaște procedeu de tratare a fibrelor de carbon activate în plasmă de oxigen la temperaturi joase [9], la realizarea căruia are loc modificarea structurii poroase a fibrelor de carbon, și anume are loc majorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor cu 10%. Un astfel de adsorbant după tratare nu poate fi utilizat ca suport catalitic deoarece la majorarea suprafeței specifice crește volumul microporilor, ceea ce diminuează eficiența catalizatorului, din cauza micșorării accesibilității substanțelor reagente.

25 Cea mai apropiată soluție de invenția propusă este procedeu de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ în sistemul cărbune activ–hidrogen sulfurat–oxigen–apă [10]. Mediul apos are un rol cheie în diminuarea drastică a suprafeței specifice a adsorbantului în condițiile procedeeului. Timp de 2 ore, în procesul de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat suprafața specifică a cărbunelui activ se diminuează de la 940 m²/g la 100 m²/g. Acest rezultat s-a obținut, în opinia autorilor, din cauza pătrunderii sulfului nativ, ce se formează în procesul oxidării hidrogenului sulfurat, în structura poroasă (mai ales în cea microporoasă) a cărbunelui activ.

30 Neajunsul procedeeului constă în faptul că prezența sulfului nativ în structura poroasă a adsorbantului “otrăvește” catalizatorul, diminuând drastic activitatea lui catalitică.

35 Este necesar de exclus formarea în structura poroasă a cărbunelui activ modificat a sulfului nativ, deoarece eliminarea lui ulterioară creează mari dificultăți. Pentru aceasta trebuie create condiții în care hidrogenul sulfurat să se oxideze până la forme superioare ale sulfului (sulfizi ori sulfați).

40 În acest scop se utilizează adsorbanți cu o activitate catalitică mai sporită prin modificarea cu ioni de metale. Se știe că impregnarea adsorbantilor carbonici cu ioni de Cu²⁺ duce la apariția activității catalitice a acestuia [9].

45 Problema tehnică pe care o rezolvă actuala invenție constă în elaborarea unui procedeu de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ impregnat cu ioni de Cu(II) cu micșorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor acestora și creșterea implicită a dimensiunilor porilor, în scopul măririi activității catalitice a adsorbantilor carbonici pentru a fi ulterior utilizați într-un procedeu de purificare a apelor de hidrogen sulfurat și sulfuri prin oxidare pe acest suport catalitic cu structură poroasă modificată.

Procedul de modificare a structurii poroase se efectuează în apă demineralizată în prezența oxigenului la barbotare.

5 Procedul de purificare a apelor naturale de hidrogen sulfurat pe suport catalitic de cărbuni activi modificați, conform invenției, include barbotarea oxigenului ($P=2$ atm) prin sistemul alcătuit din adsorbant carbonic modificat-apă subterană cu conținut sporit de hidrogen sulfurat ($5...10$ mg/L), la temperatura camerei.

Rezultatul invenției constă în faptul că structura astfel modificată exclude formarea sulfului pe suprafața lui, ce indică asupra sporirii activității catalitice a adsorbantului astfel modificat.

10 În calitate de cărbuni activi intacți sau modificați (adsorbanti carbonici) și impregnați cu ioni de Cu(II) se pot utiliza diverși adsorbanti carbonici, cum ar fi cărbunele de mesteacăn acivat (BAU-A+Cu²⁺), mangal din lemn (M + Cu²⁺), cărbune activ din coji de nuci oxidat (CAN ox + Cu²⁺).

15 Ambele procedee de modificare a structurii poroase și de purificare de hidrogen sulfurat pot fi combinate.

20 Rezultatul se datorează faptului că în urma barbotării oxigenului prin sistemul adsorbant carbonic-apă, radicalii ce se formează la interfață (în special radicalul OH, care posedă un potențial de oxidare foarte mare) oxidează atât hidrogenul sulfurat până la sulfați, dar posibil și până la sulf nativ, cât și hidrocarburile grele rămase la realizarea procesului tehnologic industrial de obținere a cărbunilor activi, favorizând astfel procesul catalitic de oxidare a acestora.

25 Formarea radicalului OH[•], în cazul dat, la interfața „cărbune activ-soluție” este posibilă doar în urma adsorbției moleculelor de oxigen, acest proces poate avea loc și atunci când oxigenul va fi barbotat prin apa demineralizată. Formarea radicalului în asemenea condiții va da posibilitatea evaluării capacității lui de oxidare a diferitor substanțe de natură organică sau anorganică ce au rămas în structura poroasă a cărbunelui activ.

Invenția se explică prin figurile 1-7, care prezintă:

30 - fig. 1, dependența suprafeței specifice a cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ de numărul de cicluri;

- fig. 2, dependența volumului microporilor cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ de numărul de cicluri;

- fig.3, dependența energiei de adsorbție a cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ de numărul de cicluri;

35 - fig.4, curba de repartiție a porilor pe dimensiuni pe M+Cu²⁺ + O₂;

- fig.5, curba de repartiție a porilor pe dimensiuni pe M+Cu²⁺ + O₂, tratat o oră;

- fig.6, curba de repartiție a porilor pe dimensiuni pe M+Cu²⁺ + O₂, tratat două ore;

- fig. 7, schema instalației semipilot pentru testarea catalizatorilor.

40 Studiul procesului de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat din apa subterană în sistemul BAU-A+Cu²⁺+O₂ la temperatura camerei pe cicluri a demonstrat o micșorare a suprafeței specifice, a volumului microporilor și a energiei de adsorbție pe măsura creșterii numărului de cicluri (fig. 1-3).

Fiecare ciclu a durat 1 oră, după care concentrația hidrogenului sulfurat s-a micșorat de la 10 la 0 mg/L.

45 Micșorarea suprafeței specifice, a volumului microporilor și a energiei de adsorbție a adsorbantului modificat (BAU-A+Cu²⁺) pe cicluri (fig.1-3) în procesul de oxidare a hidrogenului sulfurat indică asupra faptului că în structura poroasă a catalizatorului, posibil, nimeresc produsele de oxidare a H₂S și acizii humici, prezenți în apa naturală supusă studiului, sau radicalul OH[•], ce se formează la interfață oxidează unele substanțe, posibil hidrocarburile grele din structura cărbunelui activ BAU și carbon amorf, ce au mai rămas în urma procesului de obținere a lui. În favoarea ultimei presupuneri, și anume că radicalul OH[•], ce se formează la interfață, oxidează hidrocarburile grele din structura carbonizatului modificat vorbesc datele prezentate în fig. 4-6.

55 În fig. 4-6 sunt prezentate curbele de repartiție a porilor pe dimensiuni, obținute în baza izotermelor de adsorbție a azotului pe M+Cu²⁺ inițial, M+Cu²⁺+O₂ tratat 1 oră și M+Cu²⁺+O₂ tratat 2 ore, respectiv. Din datele prezentate constatăm că în urma barbotării cu oxigen a mangalului modificat cu ioni de cupru, timp de o oră și două

ore, apar 2 categorii de pori cu dimensiunile în creștere, atât a mostrei $M+Cu^{2+}$, cât și a mostrei $M+Cu^{2+}+O_2$ tratate 2ore față de $M+Cu^{2+}+O_2$ tratat 1 oră.

Pentru $M+Cu^{2+}$ maximumul curbei de repartiție este la semilărgimea porilor de 5,9Å. Pentru $M+Cu^{2+}+O_2$ tratat 1 oră, semilărgimile porilor sunt egale cu 5,85Å și 7,05Å. Mostra $M+Cu^{2+}+O_2$ tratată 2 ore are semilărgimea maximumurilor ~13,2 Å și ~23Å. Acest rezultat poate fi egalat cu micșorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor mostrelor de mangal modificat și tratat o oră și două ore, respectiv.

A fost studiat procesul ce are loc în urma barbotării oxigenului, în sistemul mangal impregnat cu ioni de cupru-apă demineralizată, inițial tratat, timp de o oră și 2 ore. În tabelul 1 sunt prezentați parametrii de structură ai mangalului inițial modificat și ai celui tratat prin barbotare cu oxigen (1 oră și 2 ore).

Tabelul 1

Suprafața specifică, volumul microporilor, energia de adsorbție a cărbunelui activ $M+Cu^{2+}$ (intact), $M+Cu^{2+}+O_2$ tratat 1 oră și $M+Cu^{2+}+O_2$ tratat 2 ore

Mostra	E, kJ/mol	V_{mi} , cm^3/g	S''_{mi} , m^2/g
$M+Cu^{2+}$	12,45	0,007	20,39
$M+Cu^{2+}+O_2$ (1oră)	11,63	0,001	1,62
$M+Cu^{2+}+O_2$ (2ore)	11,33	0,001	1,97

Barbotarea oxigenului prin sistemul alcătuit din cărbunele activ BAU-A+ Cu^{2+} in apă demineralizată, timp de o oră (proba zero), cu determinarea ulterioară a parametrilor de structură ai catalizatorului poate explica dacă radicalul OH^\bullet poate oxida (elimina) din structura poroasă hidrocarburile grele rămase în urma procesului tehnologic industrial de obținere a cărbunelui activ BAU.

În tabelul 2 sunt prezentați parametrii de structură ai cărbunelui activ BAU-A+ Cu^{2+} intact și BAU-A+ Cu^{2+} - proba zero.

Tabelul 2

Suprafața specifică, volumul microporilor, energia de adsorbție a cărbunelui activ BAU-A+ Cu^{2+} intact și BAU-A+ Cu^{2+} - proba zero

№	Mostra de cărbune activ	S_{sp} , m^2/g	V_{mi} , cm^3/g	Ea, kJ/mol
1.	BAU-A+ Cu^{2+} intact	1090,7	0,405	20,72
2.	BAU-A+ Cu^{2+} proba zero	779,9	0,294	21,29

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă că radicalul OH^\bullet , ce se formează la interfața adsorbant-apă demineralizată în prezența oxigenului, oxidează diverse substanțe din structura poroasă a adsorbantului, așa încât dimensiunile porilor cărbunelui activ BAU-A+ Cu^{2+} sunt în creștere. La realizarea acestui proces are loc micșorarea drastică a suprafeței specifice și a volumului microporilor adsorbantului supus studiului.

În lucrarea [4] s-a constatat că în urma procesului de adsorbție/oxidare a H_2S pe cărbuni activi modificați suprafața specifică și volumul microporilor descresc semnificativ, fapt ce se explică prin depozitarea în pori a produselor de oxidare, în special a sulfului.

Comparand aceste date cu rezultatele prezentate în tabelul 1, pentru BAU-A+ Cu^{2+} intact și BAU-A+ Cu^{2+} proba zero, observăm că în ambele cazuri are loc micșorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor mostrelor studiate, ceea ce ne demonstrează că radicalul OH^\bullet ce se formează în ambele cazuri poate oxida unele substanțe organice din matrița mangalului și a cărbunelui activ BAU-A modificați.

Aceeași legitate se păstrează și în cazul studiului procesului de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ CAN oxidat și impregnat cu ioni de Cu^{2+} . Experimentele au fost efectuate în aceleași condiții ca și în cazul cărbunelui activ BAU-A+ Cu^{2+} intact și BAU-A+ Cu^{2+} proba zero.

Datele sunt prezentate in tabelul 3.

Tabelul 3

5 Suprafața specifică, volumul microporilor, energia de adsorbție
a cărbunelui activ CAN ox.+Cu²⁺ intact și CAN ox.+Cu²⁺ proba zero

№	Mostra de cărbune activ	S _{sp} , m ² /g	V _{mi} , cm ³ /g	E _a , kJ/mol
1.	CAN ox. + Cu ²⁺ intact	986	0,378	19,27
2.	CAN ox. + Cu ²⁺ proba zero	785	0,311	19,5

10 Radicalul OH⁻ ce se formează și în acest sistem oxidează substanțele organice din matrița cărbunelui activ CAN deja oxidat și impregnat cu ioni de Cu²⁺, ceea ce denotă
posibilitățile mari de oxidare a radicalului OH⁻ în comparație cu acidul azotic cu care
s-a oxidat înainte de impregnare cărbunele activ CAN.

15 Păstrarea aceleiași legități pentru toate sistemele studiate indică asupra faptului că
radicalul OH⁻ ce se formează în condițiile experimentului oxidează hidrocarburile
grele din structura poroasă a adsorbantului carbonic modificat, fapt ce duce la
modificarea structurii poroase a adsorbantului în direcția creșterii dimensiunilor
porilor, așa încât adsorbantul fiind utilizat ca suport catalitic in procesul de
adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat nu-și pierde activitatea catalitică, chiar dacă
în procesul de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat din apa subterană se
formează o anumită cantitate de sulf nativ, care “otrăvește”catalizatorul.

20 S-a efectuat barbotarea oxigenului prin sistemul alcătuit din cărbunele activ CAN
ox. + Cu²⁺ (10 g) și apă demineralizată (10 L), timp de o oră, după care adsorbantul a
fost separat de soluție, spălat și uscat până la masă constantă. În 10 g din această
mostră de cărbune activ, apă subterană (10 L), cu concentrația hidrogenului sulfurat de
10 mg/L) s-a barbotat oxigen, timp de o oră. Cărbunele activ astfel tratat a fost supus
analizei în vederea evaluării conținutului de sulf în structura lui poroasă. În urma
tratării cărbunelui activ CAN ox. + Cu²⁺, apă demineralizată, timp de o oră are loc
modificarea structurii poroase a adsorbantului (a microporilor, supermicroporilor).
Determinarea conținutului de sulf în structura poroasă a adsorbantului modificat a fost
efectuată la aparatul Bruker AXS Microanalysis GmbH. Conținutul sulfului în
30 structura poroasă a adsorbantului astfel tratat a fost de zero procente.

35 E de menționat că, cărbunele activ CAN ox. + Cu²⁺ intact conținea carbon - 45%,
după tratare conținutul s-a redus până la 37,4%. Cărbunele activ BAU – A intact
conținea 48%, după 5 cicluri de tratare – 32,3%. Aceste date confirmă fenomenul de
eliminare, în urma tratărilor descrise, a hidrocarburilor grele din structura adsor-
banților supuși studiilor.

Exemple de realizare a invenției

Studiile au fost efectuate pe apa de profunzime din fântâna arteziană № 1 din
Hîncești, cu conținutul hidrogenului sulfurat de 6,15 mg/L.

40 După tratare conținutul hidrogenului sulfurat în apa supusă studiului a fost de
practic 0 mg/L.

Cărbunele activ CAN-8 a fost oxidat cu acid azotic de 20%, la temperatura de
fierbere a apei, timp de 9 ore, apoi spălat și uscat la 110°C până la masă constantă. În
continuare mostra obținută a fost impregnată cu soluție de 0,1 mol/L sulfat de cupru,
apoi spălată și uscată până la masă constantă.

45 S-a utilizat o instalație semipilot (v. fig. 7) constituită din 1 – reactor, 2 – malaxor,
3 - electrozi, 4 - pH/mV-metru, 5 – balon cu oxigen, 6 - membrană, care permite
crearea unui jet de gaze uniform in tot volumul.

Exemplul 1

50 În reactorul instalației semipilot cu un volum de 20 L, în care au loc procesele de
adsorbție/oxidare catalitică a ionilor de sulfură în urma barbotării cu oxigen, dar și
procesul de oxidare a hidrocarburilor grele din matrița adsorbantilor carbonici, se
introduc 10 g cărbune activ BAU-A + Cu²⁺ și 10 L de apă subterană. Amestecul se
malaxează și se barbotează cu oxigen la p=2 atm timp de o oră (1 ciclu). Se efectuează
5 cicluri. După fiecare ciclu se prelevează mostre de adsorbant, care se spală și se

usucă. Mostrele obținute se supun studiului în vederea evaluării parametrilor lor de structură. S-a stabilit o micșorare, în comparație cu mostra inițială, a valorii suprafeței specifice cu 4,9%, iar a volumului microporilor cu ~ 5,8%.

Exemplul 2

- 5 Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ BAU-A + Cu²⁺ în apă demineralizată. S-a stabilit o micșorare, în comparație cu mostra inițială, a valorii suprafeței specifice cu 28,4%, iar a volumului microporilor cu 27%.

Exemplul 3

- 10 Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ CAN oxidat și impregnat cu Cu²⁺ în apă demineralizată. S-a stabilit o micșorare, în comparație cu mostra inițială, a valorii suprafeței specifice cu 21,4%, iar a volumului microporilor cu 17,7%.

Exemplul 4

- 15 Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului mangalul impregnat cu Cu²⁺ în apă demineralizată. S-a constatat o micșorare a valorilor "suprafeței microporilor" cu 92,1%, iar a volumului microporilor cu 85,7%.

Exemplul 5

- 20 Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ CAN ox + Cu²⁺ în apă subterană. În structura poroasă a adsorbantului a fost identificat sulful (0,13%).

Exemplul 6

- 25 Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ CAN ox + Cu²⁺ în apă demineralizată. După tratare mostra de cărbune activ astfel obținută, fiind separată și uscată, se supune studiului în continuare în apă subterană. După aceste tratări, în structura poroasă a adsorbantului nu a fost identificat sulful.

- 30 Astfel, tratarea în prealabil a cărbunelui activ CAN ox + Cu²⁺ în apă demineralizată favorizează procesul de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat, așa încât în structura poroasă a adsorbantului nu s-a identificat sulful, ceea ce permite utilizarea cărbunelui activ modificat timp mai îndelungat, fără a fi „otrăvit” cu sulf nativ.

35

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A., Molina-Sabio M. The two-stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons: Caracterization by adsorbtion from solution. Adsorpt. Sci. and Technol., 1984, vol. 1, No. 3, p. 223-234
2. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A., Molina-Sabio M., Lorez-Gonzalez I. D. The two-stage air-CO₂ activation in thee preparation of activated carbons. I : Caracterization by gaz.1. Adsorpt. Sci. And Technol., 1984, vol. 1, № 3, p. 235-239
3. Rodriguez-Reinoso F., Lorez-Gonzalez I. Activated carbons from almond shels. Caracterization of the pore structure. Carbon, 1984, vol. 22, №1, p.13-18
4. Rodriguez-Reinoso F., Torregroza R., Nakayamo I., Nosokawa K. The effect of j-irradiation of the pore structure. Carbon, 1984, vol. 22, №1, p. 13-18
5. MD 1005 G2 1998.08.31
6. MD 660 G2 1997.01.31
7. MD 999 G2 1998.07.31
8. US 20110071022 A1 2011.03.24
9. Rodriguez A., Ovegero G., Mestanza M., Callago V., Garcia J. Degradation of Methylene Blue by Catalytic Wet Air Oxidation with Fe and Cu Catalyst Supported on Multiwaled Carbon Nanotubes. - Chemical engineering trans-actions, 2009, vol. 17, p. 145 - 150
10. Alessandra Primavera, Alessandro Trovarelli, Paulo Andreussi, Giuliano Dolcetti. Applied Catalysts A. General. 1998, vol. 173. p. 185-192

(57) Revendicări:

1. Procedeu de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ impregnat cu Cu(II), care include malaxarea mecanică timp de o oră la temperatura camerei cu barbotarea concomitentă a oxigenului la presiunea de 2 atm a unei suspensii de 1g/L de cărbune activ impregnat cu Cu(II) în apă demineralizată, după care cărbunele activ modificat se separă, se spală și se usucă până la o masă constantă.

2. Procedeu de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat și sulfuri prin oxidare pe suport catalitic de cărbune activ impregnat cu Cu(II), care include adăugarea în apa subterană a cărbunelui activ cu structura poroasă modificată conform revendicării 1, reieșind din calculul 1 g/L, malaxarea mecanică a suspensiei cărbune-apă subterană timp de o oră la temperatura camerei cu barbotarea concomitentă a oxigenului la presiunea de 2 atm, după care se separă cărbunele activ de apa subterană purificată pentru o eventuală reutilizare într-un nou ciclu de purificare.

Șef Secție:	IUSTIN Viorel
Examinator:	JOVMIR Tudor
Redactor:	LOZOVANU Maria

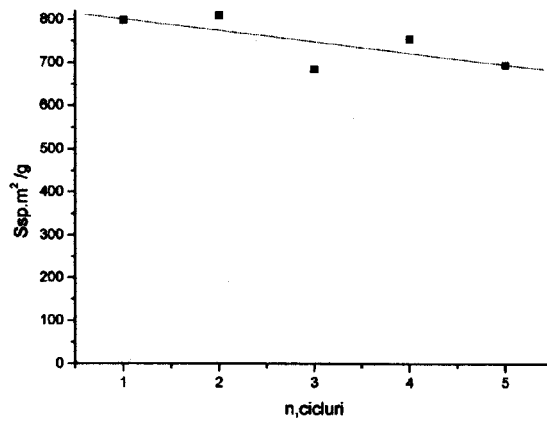


Fig. 1

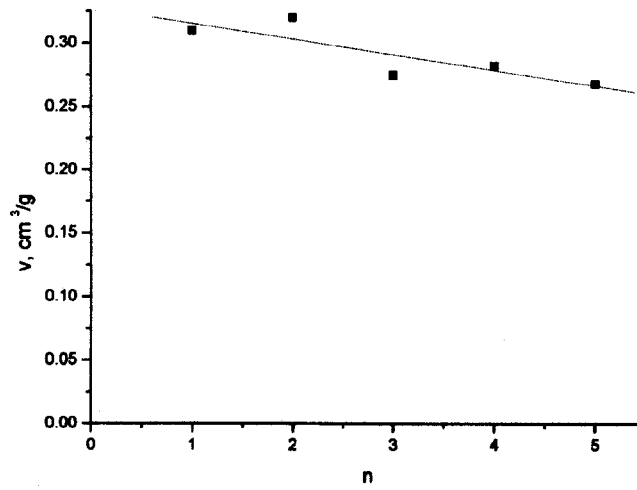


Fig. 2

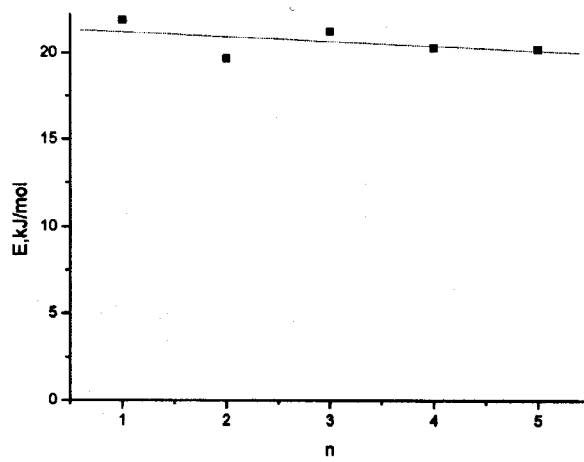


Fig. 3

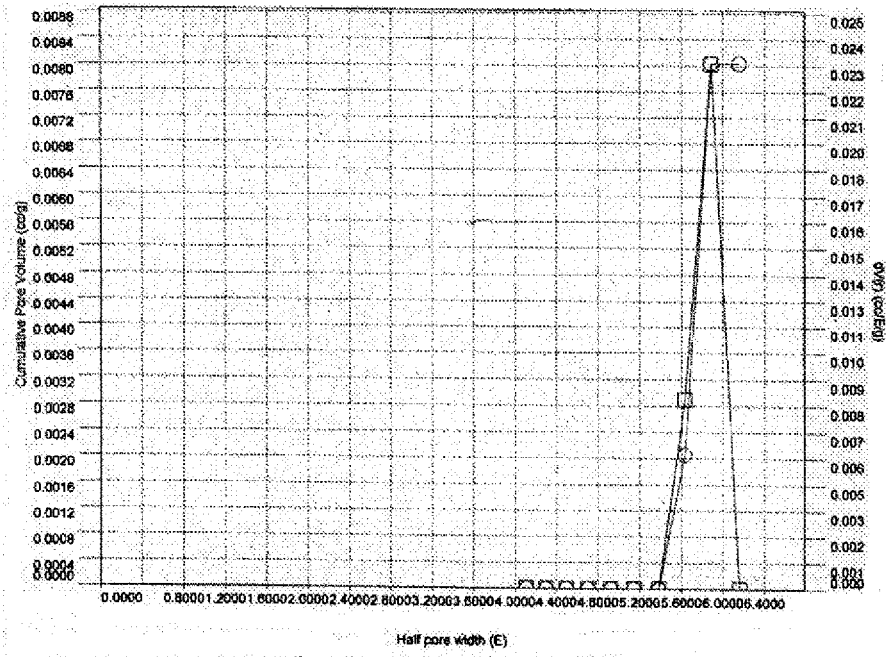


Fig. 4

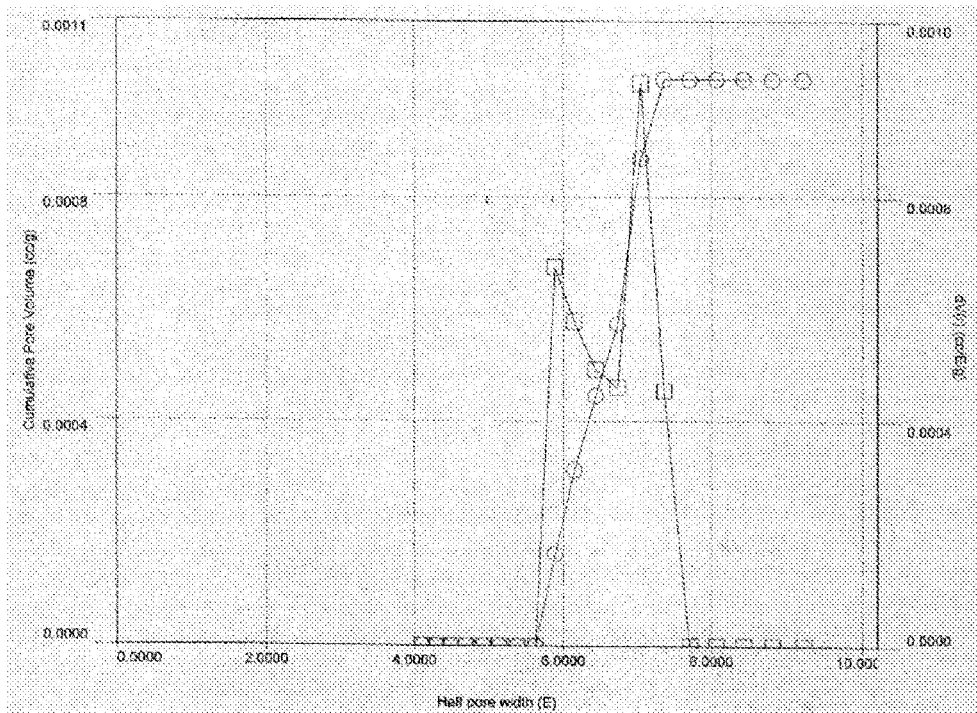


Fig. 5

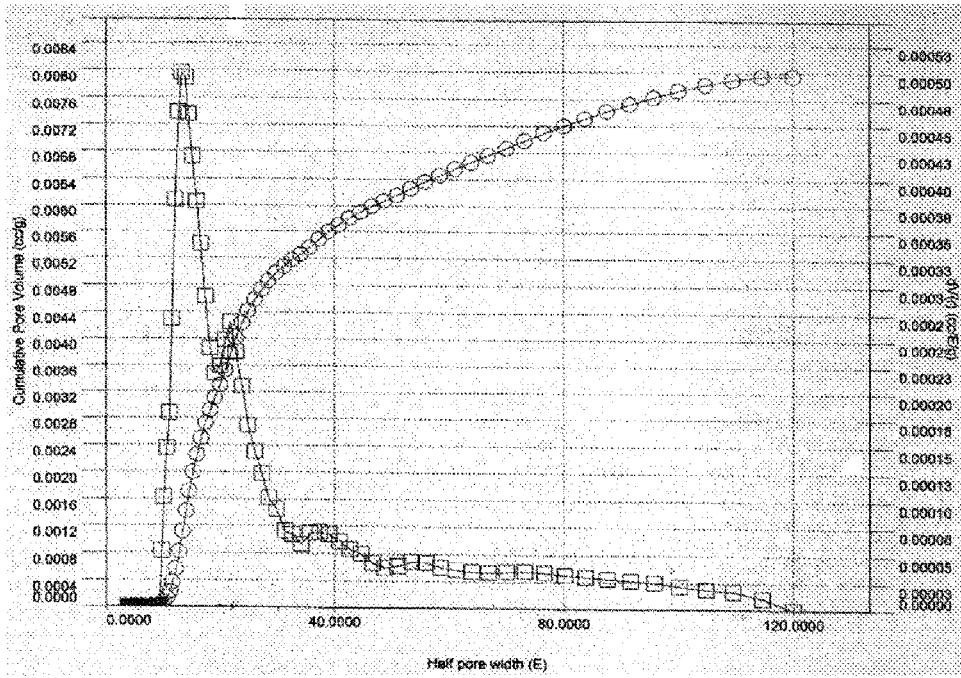


Fig. 6

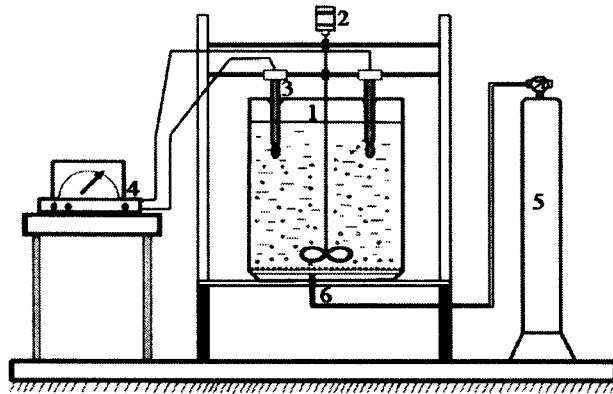


Fig. 7

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2012 0054 (32) Data de prioritate recunoscută: **N/A**
 (22) Data depozit: 2012.06.18 Raport de documentare internațională: **N/A**
 (71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**
 (54) **Titlul: Procedeu de purificare a apelor naturale de hidrogen sulfurat pe suport catalitic de cărbuni activi modificați**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C02F 1/72* (2006.01) *C02F 101/10* (2006.01)
C02F 1/74 (2006.01) *C02F 103/10* (2006.01)
C02F 9/00 (2006.01) *C02F 103/06* (2006.01)
C02F 101/00 (2006.01) *C01B 31/12* (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):
 cărbune OR adsorbent ; sulf AND (C02F OR C01B 31) ;

"Worldwide" (Espacenet):

EA, CIS (Eapatis):

SU (nonpublic):

Alte BD –

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – 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	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
Y – 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	D – document menționat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării 2013.02.22		
Examinator JOVMIR Tudor		