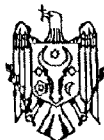




MD 657 Y 2013.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **657** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 101/14 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
B01J 20/14 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2013 0034 (22) Data depozit: 2011.03.18	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.07.31 (67)* Nr. și data transformării cererii: a 2011 0099, 2013.02.27
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: ZELENȚOV Veaceslav, MD; DAȚCO Tatiana, MD; DVORNICOVA Elena, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apei de ioni de fluor și acizi humici**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de
purificare a apei concomitent de ioni de fluor și
acizi humici.

Procedeul, conform invenției, include
trecerea apei cu viteza fluxului de 0,3 dm³/min
printr-un volum de 14...28 cm³ de sorbent pe
bază de diatomit modificat cu hidroxid de
aluminiiu fin dispersat. Diatomitul modificat se

2
5 obține prin mărunțirea și calcinarea acestuia,
menținerea într-o soluție a sării de aluminiiu,
tratarea cu soluție de amoniac, filtrarea,
10 spălarea și uscarea la aer.

Revendicări: 1

15

MD 657 Y 2013.07.31

(54) Process for purification of water from fluorine ions and humic acids

(57) Abstract:

1
The invention relates to a process for
purification of water concomitantly from
fluorine ions and humic acids.

The process, according to the invention,
includes passage of water at a flow rate of 0.3
dm³/min through a volume of 14...28 cm³ of
diatomite-based sorbent modified with finely

2
dispersed aluminum hydroxide. The modified
diatomite is prepared by grinding and
calcination thereof, keeping in a solution of the
aluminum salt, treatment with ammonia
solution, filtration, washing and drying in the
air.

Claims: 1

(54) Способ очистки воды от ионов фтора и гуминовых кислот

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к способу
очистки воды одновременно от ионов фтора
и гуминовых кислот.

Способ, согласно изобретению, вклю-
чает пропускание воды со скоростью
потока 0,3 дм³/мин через объем 14...28 см³
сорбента на основе диатомита, моди-
фицированного высокодисперсным гидро-

2
ксидом алюминия. Модифицированный
диатомит получают путем его измельчения
и прокаливания, выдерживания в растворе
соли алюминия, обработки раствором
аммиака, фильтрования, отмывки и сушки
на воздухе.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apei concomitent de ioni de fluor și acizi humici.

5 Este cunoscut că pentru înlăturarea fluorului din apă prin metoda de adsorbție în țările dezvoltate se utilizează oxidul de aluminiu activat [1].

Dezavantajele utilizării acestuia reprezintă un șir de restricții semnificative. În afară de problemele pur de adsorbție, astfel cum sunt cinetica lentă și capacitatea nu prea mare de adsorbție, pregătirea sorbentului pentru procesul de purificare prevede un consum mare de energie și operații de activare costisitoare, calcinarea la temperaturi 10 înalte și durata semnificativă. Afară de aceasta, utilizarea sorbentului costisitor necesită regenerarea lui, adică includerea operațiilor suplimentare, ceea ce implică un nou consum de energie și reagenți.

15 Este cunoscut un procedeu de defluorurare a apei cu folosirea în calitate de sorbent a unui material necostisitor, ce conține aluminiu 27% și reprezintă deșeuri de la procesul de prelucrare electrochimică dimensională cu utilizarea în calitate de anod a aliajului de aluminiu. Deșeurile au fost calcinate la o temperatură de 200...800°C cu intervalul de 100°C. Aceste produse prezintă oxihidroxizi de aluminiu [2].

Dezavantajele procedurii cunoscute constau în temperaturile înalte de calcinare, compoziția variabilă a sorbentului, complexitatea și durata lungă de pregătire a 20 sorbentului.

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de înlăturare a fluorului din apă cu aplicarea diatomitului natural, modificat cu diferiți compuși ce conțin metale, în particular aluminiu sau calciu, cum sunt hidroxizii de calciu și aluminiu, fosfații de calciu și aluminiu, care sunt tratați ulterior la temperatura de 200...250°C. Cel mai activ 25 față de fluor este fosfatul de aluminiu (16,01 mM/g), după care urmează hidroxidul de aluminiu, fosfatul de calciu și hidroxidul de calciu [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că, de rând cu gradul suficient de defluorurare, în acest procedeu nu se cercetează problemele de înlăturare a acizilor humici.

30 Este cunoscut un procedeu de înlăturare a acizilor humici cu aplicarea unui material natural – argilă intercalată cu hidroxizi dubli de zinc și aluminiu, obținuți pe cale sintetică prin precipitare cu baze alcaline a nitraților de zinc și aluminiu în raport bază alcalină : sare de metal de 0,1 : 0,05, la un pH = 7,0. Sorbentul înlătură acizii humici mai bine decât cărbunele activat. Înlăturarea acizilor humici are loc pe baza schimbului 35 ionic [4].

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de înlăturare a acizilor humici cu nisip modificat cu oxizi de fier. Adsorbția acizilor humici de către sorbentul modificat s-a cercetat în funcție de concentrația lor, viteza fluxului în coloană, pH-ul soluției și forța ionică. S-a stabilit că sorbentul obținut adsoarbe acizii humici cu o viteză de 5...7 ori 40 mai mare decât nisipul nemodificat [5].

Dezavantajul acestor procedee constă în lipsa de date experimentale pentru înlăturarea ionilor de fluor.

45 Este cunoscut procedeu de înlăturare a fluorului în prezența substanțelor organice, în particular, a urmelor de acizi humici, prin electrodiализă cu folosirea membranelor de schimb ionic. Gradul de epurare a apei de fluor, nitrați și compuși borului depinde în mare măsură de dimensiunea ionilor hidratați – ionii nitraților (cu rază mică) se înlătură prin electrodiализă mai ușor decât cei de fluor, care au raza mai mare. Prezența urmelor de acizi humici pasivează membranele, micșorând extragerea fluorului [6].

Dezavantajul acestui procedeu este complexitatea aparatului, legată de utilizarea 50 membranelor, costul ridicat al apei epurate și cel mai important – lipsa datelor ce țin de înlăturarea acizilor humici.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de înlăturare a fluorului în prezența acizilor humici prin aplicarea hidroxidului de aluminiu electrogenerat, obținut prin dizolvarea anodică a aliajului de aluminiu. Dizolvarea anodică a aluminiului s-a efectuat la intensitatea curentului electric de 1,80 A și durata procesului de electroliză 55 de 5,4 min. A fost cercetată înlăturarea fluorului din soluție cu concentrația inițială de 2,37...19,0 mg/dm³ în prezența acizilor humici cu conținutul de 7...14 mgO₂/dm³. Cantitatea de aluminiu necesară pentru atingerea valorilor concentrației maxime

admisibile (CMA) după fluor la concentrația inițială a acestuia de 5 mg/dm^3 alcătuiește $67,5 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$. Consumul de electricitate a fost de 580 C [7].

Dezavantajele acestui procedeu sunt complexitatea aranjării aparatelor, folosirea materialului anodic costisitor din aluminiu pur ori a aliajului de aluminiu, efectuarea procesului în două etape și consumul mare de energie. De asemenea în acest procedeu lipsesc orice date experimentale despre gradul de înlăturare a acizilor humici prezenți în comun cu fluorul.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în majorarea eficacității de epurare a apei de ionii de fluor și acizii humici prezenți împreună, adică reducerea dozei de sorbent, a numărului de operații necesare pentru purificarea apei de doi componenți, reducerea timpului și a volumului de muncă necesar pentru purificare.

Problema se soluționează prin aceea că procedeul de purificare a apei de ioni de fluor și acizi humici include trecerea apei cu viteza fluxului de $0,3 \text{ dm}^3/\text{min}$ printr-un volum de $14...28 \text{ cm}^3$ de sorbent pe bază de diatomit modificat cu hidroxid de aluminiu fin dispersat, cu conținutul acestuia recalcultat la Al_2O_3 de $12...19\%$ mas. Totodată diatomitul modificat se obține prin mărunțirea și calcinarea acestuia la temperatura de $400...450^\circ\text{C}$, menținerea într-o soluție a sării de aluminiu de 2M la temperatura de $50...60^\circ\text{C}$ timp de $1...3$ ore la agitare continuă, tratarea cu soluție de amoniac la un pH mai mare de 9 timp de $2...5$ ore, filtrarea, spălarea și uscarea la aer.

Materialul ce conține hidroxid de aluminiu, recalcultat la Al_2O_3 mai puțin de 12% mas., nu asigură gradul necesar de purificare a apei, iar cu conținutul acestuia recalcultat la Al_2O_3 în material mai mare de 19% mas. nu duce la creșterea suficientă a indicilor de purificare și este irațional.

Rezultatul tehnic al invenției propuse constă în aceea că înlăturarea concomitentă a ionilor de fluor și acizilor humici din apă cu sorbentul obținut este efectivă fără utilizarea unui utilaj complex, fără un consum mărit de energie și materiale costisitoare. Apa purificată corespunde normelor standard pentru apă potabilă după acești componenți nocivi – $1,5 \text{ mg/dm}^3$ după fluor și $5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ după acizi humici.

Procedeul propus permite micșorarea considerabilă a dozei de sorbent, reducerea numărului de operații la efectuarea epurării apei de doi componenți nocivi, a timpului și volumului de muncă necesar pentru epurare și se obține un grad înalt de purificare concomitentă de doi poluanți.

Modificarea superficială a diatomitului constă în următoarele: proba inițială se supune încălzirii la temperatura de $400...450^\circ\text{C}$. Apoi se menține într-o soluție a sării de aluminiu de 2M la temperatura de $50...60^\circ\text{C}$ timp de $1...3$ ore la agitare continuă, după care faza solidă se separă de soluție și se tratează cu soluție de amoniac la un pH mai mare de 9 timp de $2...5$ ore. Faza solidă se separă, se spală, se menține la aer și se usucă la temperatura de 110°C .

Tratarea termică a diatomitului la temperatura de $400...450^\circ\text{C}$ este însoțită de carbonizarea parțială a componenților organici în diatomit și de majorarea afinității materialului față de acizii humici, iar tratarea cu soluția sării de aluminiu la încălzire la $50...60^\circ\text{C}$ la agitare și tratarea ulterioară cu soluție de amoniac provoacă precipitarea hidroxidului de aluminiu fin dispersat pe suprafața și în porii diatomitului, ceea ce duce la mărirea suprafeței specifice și a capacității de adsorbție a materialului sintetizat față de fluor. Aceste operații asigură și selectivitatea mărită a sorbentului concomitent față de ionii de fluor și acizii humici.

Mai jos sunt demonstrate exemple de realizare a procedurii propus pentru purificarea apei concomitent de fluor și acizi humici.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Apa pentru purificare cu concentrația inițială a acizilor humici de $20,8 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ și a ionilor de fluor de $5,2 \text{ mg/dm}^3$ a fost trecută printr-un volum de sorbent de 15 cm^3 cu viteza fluxului de $0,3 \text{ dm}^3/\text{min}$. Conținutul de hidroxid de aluminiu recalcultat la Al_2O_3 – 12% mas., suportul silicios – restul.

Indicii apei inițiale și tratate după procedeul propus
Caracteristicile apei:

Poluantul	Apa inițială	Apa după purificare	Concentrația maximă admisibilă
Fluorul total, mg/dm ³	5,2	1,0	1,5
Acizii humici, mgO ₂ /dm ³	20,8	4,5	5,0

5

Exemplul 2

Apa pentru purificare cu concentrația inițială a acizilor humici de 20,8 mgO₂/dm³ și a ionilor de fluor de 5,2 mg/dm³ a fost trecută printr-un volum de sorbent de 15 cm³ cu viteza fluxului de 0,3 dm³/min. Conținutul de hidroxid de aluminiu recalculat la Al₂O₃ – 19% mas., suportul silicios – restul.

10

Indicii apei inițiale și tratate după procedeul propus
Caracteristicile apei:

Poluantul	Apa inițială	Apa după purificare	Concentrația maximă admisibilă
Fluorul total, mg/dm ³	5,2	0,35	1,5
Acizii humici, mgO ₂ /dm ³	20,8	3,5	5,0

15

În așa mod, la un conținut al ionilor de fluor în apă de 5 mg/dm³ și mai mult și al acizilor humici de 20,8 mgO₂/dm³, procedeul propus asigură un grad de purificare a apei concomitent de ioni de fluor și acizi humici până la concentrațiile maxime admisibile ale acestor componenți pentru apă potabilă. Procedeul permite micșorarea considerabilă a dozei de sorbent, reducerea numărului de operații la efectuarea epurării apei de doi componenți nocivi, a timpului și volumului de muncă necesar pentru epurare și obținerea unui grad înalt de purificare concomitentă de doi poluanți.

20

25

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Stewart T. Removal of fluoride from drinking water: Analysis of alumina based sorption. Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Department Environmental Sciences, ETH, Zurich, 2009, p. 2-24

2. Zelentsov V., Datsko T., Dvornikova E. Fluorine adsorption by aluminum oxihydrates subjected to thermal treatment. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2008, v. 44, No. 1, p. 64-68

3. Zelențov V., Dațko T., Dvornikova E. Studiul aplicabilității diatomitului modificat pentru înlăturarea ionilor de fluor din apele naturale. Simpozion Internațional "Mediul și Industria", România, București, 2005, v. 1, p. 213-218

4. Santosa S., Sudiono S., Shiddiq Z. Effective humic acid removal using Zn/Al layered double hydroxide anionic clay. Journal Ion Exchange, 2007, v. 18, No. 4, p. 322-326

5. Kim Hyon-Chong, Park Seong-Jik, Lee Chang-Gu, Han Yong-Un, Park Jeong-Ann, Kim Song-Bae. Humic acid removal from water by iron-coated sand: A column experiment. Environmental Engineering Research, 2009, v. 14, No. 1, p. 41-47

6. Banasiak L., Schafer A. Removal of boron, fluoride and nitrate by in the

presence of organic matter. Journal of Membrane Science, 2009, 334(1), p. 101-109

7. Матвеевич В. Сорбция фторид-ионов электрогенерированным гидроксидом алюминия в присутствии гуминовых кислот. Электронная обработка материалов, Институт прикладной физики АН Молдовы, 1999, № 2, с. 22-26

(57) Revendicări:

Procedeu de purificare a apei de ioni de fluor și acizi humici, care include trecerea apei cu viteza fluxului de 0,3 dm³/min printr-un volum de 14...28 cm³ de sorbent pe bază de diatomit modificat cu hidroxid de aluminiu fin dispersat, cu conținutul acestuia recalculat la Al₂O₃ de 12...19% mas., totodată diatomitul modificat se obține prin mărunțirea și calcinarea acestuia la temperatura de 400...450°C, menținerea într-o soluție a sării de aluminiu de 2M la temperatura de 50...60°C timp de 1...3 ore la agitare continuă, tratarea cu soluție de amoniac la un pH mai mare de 9 timp de 2...5 ore, filtrarea, spălarea și uscarea la aer.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2013 0034 (32) Data de prioritate recunoscută:
 (22) Data depozit: 2011.03.18 Raport de documentare internațională: ☐ da
 (67)* Nr. și data transformării cererii: a 2011 0099, 2013.02.27
 (71) Solicitant: **INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**
 (54) **Titlul: Procedeu de purificare a apei de ioni de fluor și acizi humici**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C02F 1/28* (2006.01) *B01J 20/14* (2006.01)
C02F 101/14 (2006.01) *B01J 20/08* (2006.01)
C02F 101/30 (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):

a) *C02F 1/28 C02F 101/14 C02F 101/30 B01J 20/14 B01J 20/08*
 b) termeni caracteristici în limba română: purificare, epurare, fluor, humic, diatomit, kieselgur, tripoli, aluminiu

EA, CIS (Eapatīs), FIPS(RU), SU:

a) *C02F 1/28 C02F 101/14 C02F 101/30 B01J 20/14 B01J 20/08*
 b) termeni caracteristici în limba rusă: «очистк* вод*», фтор, гуминов*, «модифицирован* диатом*», кизельгур, трепел, опок*, алюмин*

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

1. Stewart T. Removal of fluoride from drinking water: Analysis of alumina based sorption. Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Department Environmental Sciences, ETH, Zurich, 2009, p. 2-24
2. Zelentsov V., Datsko T., Dvornikova E. Fluorine adsorption by aluminum oxihydrates subjected to thermal treatment. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2008, v.44, No. 1, p. 64-68
3. Zelențov V., Dațko T., Dvornikova E. Studiul aplicabilității diatomitului modificat pentru înlăturarea ionilor de fluor din apele naturale. Simpozion Internațional "Mediul și Industria", România, București, 2005, v. 1, p. 213-218
4. Santosa S., Sudiono S., Shiddiq Z. Effective humic acid removal using Zn/Al layered double hydroxide anionic clay. Journal Ion Exchange, 2007, v. 18, No. 4, p. 322-326
5. Kim Hyon-Chong, Park Seong-Jik, Lee Chang-Gu, Han Yong-Un, Park Jeong-Ann, Kim Song-Bae. Humic acid removal from water by iron-coated sand: A column experiment. Environmental Engineering Research, 2009, v. 14, No. 1, p. 41-47
6. Banasiak L., Schafer A. Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter. Journal of Membrane Science, 2009, 334(1), p. 101-109
7. Матвеевич В. Сорбция фторид-ионов электрогенерированным гидроксидом алюминия в присутствии гуминовых кислот. Электронная обработка материалов, Институт прикладной физики АН Молдовы, 1999, № 2, с. 22-26

--

V. 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 B1 2009.11.30	1
A	MD 1760 F1 2001.10.31	1
A	MD 726 F1 1997.05.31	1
A	MD 2940 F1 2005.12.31	1
A	SU 645941 A1 1979.02.05	1
A	SU 1330077 A1 1987.08.15	1
A	SU 1701638 A1 1991.12.30	1
A, D	Stewart T. Removal of fluoride from drinking water: Analysis of alumina based sorption. Institute of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Department Environmental Sciences, ETH, Zurich, 2009, p. 2-24	1
A, D	Zelentsov V., Datsko T., Dvornikova E. Fluorine adsorption by aluminum oxihydrates subjected to thermal treatment. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2008, v. 44, No. 1, p. 64-68	1
A, D	Zelențov V., Dațko T., Dvornikova E. Studiul aplicabilității diatomitului modificat pentru înlăturarea ionilor de fluor din apele naturale. Simpozion Internațional ”Mediul și Industria”, România, București, 2005, v. 1, p. 213-218	1
A, D	Santosa S., Sudiono S., Shiddiq Z. Effective humic acid removal using Zn/Al layered double hydroxide anionic clay. Journal Ion Exchange, 2007, v. 18, No. 4, p. 322-326	1
A, D	Kim Hyon-Chong, Park Seong-Jik, Lee Chang-Gu, Han Yong-Un, Park Jeong-Ann, Kim Song-Bae. Humic acid removal from water by iron-coated sand: A column experiment. Environmental Engineering Research, 2009, v. 14, No. 1, p. 41-47	1
A, D	Banasiak L., Schafer A. Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter. Journal of Membrane Science, 2009, 334(1), p. 101-109	1
A, D, C	Матвеевич В. Сорбция фторид-ионов электрогенерированным гидроксидом алюминия в присутствии гуминовых кислот. Электронная обработка материалов, Институт прикладной физики АН Молдовы, 1999, № 2, с. 22-26	1

* 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 evidență 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 2013.05.14	
Examinator LEVIȚCHI Svetlana	