



MD 129 Z 2010.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **129** (13) **Z**

(51) Int. Cl.: *C02F 1/42* (2006.01)
C02F 1/463 (2006.01)
C02F 5/04 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)
C02F 5/02 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2009 0028 (22) Data depozit: 2009.02.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.01.31, BOPI nr. 1/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu.

Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu include prelucrarea apei cu eluanți, conținând ionii de Mg^{2+} obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate la dedurizarea apei și cu soluțiile uzate de la degresare alcalinizată conținând trisodiuofosfat la raportul masic $[NH_4^+] : [Mg^{2+}] : [PO_4^{3-}] = 1 : (5,2...5,5) : (9,0...9,5)$ și pH-ul 8,5...10,0. După care apa se prelucrează prin

2
5 electrocoagulare cu electrozi solubili de aluminiu la densitatea anodică a curentului de 0,2...0,5 A/dm² și se separă prin electroflotare complexul compus din magneziu-amoniu-fosfat.

Revendicări: 1

10

15

MD 129 Z 2010.01.31

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu.

Este cunoscut un procedeu de epurare a apelor reziduale de azot amoniacal, care include interacțiunea ionilor de amoniu ce se conțin în apă cu componentele ce conțin magneziu și ioni fosfați cu separarea ulterioară a sedimentului de magneziu-amoniu-fosfat [1]. Acest procedeu este bazat pe extragerea hidroxidului de magneziu la electroliza apei de mare, care a fost adăugată în cantitate de 20% din volumul întreg de apă. Însă la o astfel de electroliză ionii de magneziu se află în stare legată din cauza dizolvării reduse a hidroxidului de magneziu, de aceea eficacitatea acestui procedeu e scăzută. Totodată, aplicarea practică a acestui procedeu este limitată din motivul că apa de mare este inaccesibilă, precum și din cauza că ea conține puțin compuși ai magneziului.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea eficacității epurării apelor uzate de la producerea galvanică de compuși azotului, diminuarea cheltuielilor energetice, lărgirea bazei de materie primă și diminuarea cheltuielilor.

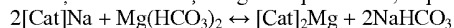
Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu include prelucrarea apei cu eluanți, conținând ioni de Mg^{2+} obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate la dedurizarea apei și cu soluțiile uzate de la degresare alcalinizată conținând trisodiu-fosfat la raportul masic $[NH_4^+] : [Mg^{2+}] : [PO_4^{3-}] = 1 : (5,2...5,5) : (9,0...9,5)$ și pH-ul 8,5...10,0. După care apa se prelucrează prin electrocoagulare cu electrozi solubili de aluminiu la densitatea anodică a curentului de 0,2...0,5 A/dm² și se separă prin electroflotare complexul compus din magneziu-amoniu-fosfat.

Rezultatul invenției constă în majorarea eficacității epurării apelor uzate de la producerea galvanică de compuși azotului, diminuarea cheltuielilor energetice, lărgirea bazei de materie primă și diminuarea cheltuielilor.

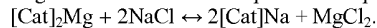
Acest rezultat este condiționat de utilizarea deșeurilor de producție a eluanților de la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni, precum și posibilitatea de a utiliza în scopul epurării apelor reziduale a soluțiilor uzate de la degresare și fosfatare cu conținut majorat de ioni de fosfat, care se folosesc în galvanotehnică, din care cauză dispare necesitatea procurării sărurilor de acid ortofosforic. Aceasta ieftinește procesul de epurare și lărgeste baza de materie primă pentru realizarea lui. Majorarea eficacității se datorează utilizării complete a sărurilor de magneziu introduse în formă solubilă, ceea ce diminuează consumul lor pentru formarea precipitatului greu dizolvabil de magneziu-amoniu-fosfat.

În tehnologia galvanotehnică se utilizează pe larg electroliții amoniacali pentru zincare, acoperire cu un strat de cadmiu, cu alte tipuri de acoperire electrochimică și prelucrare a suprafețelor. În tehnologia de producere a plăcilor sunt utilizate soluțiile amoniacale pentru tratarea selectivă a cuprului din dielectrice. În procesul de spălare a confecțiilor în apele de spălare se pot regăsi de rând cu ionii metalelor grele și soluții amoniacale și ioni de fosfat. În legătură cu aceasta, la prima etapă de epurare a acestor ape reziduale este oportună mai întâi selectarea din apele reziduale a ionilor metalelor grele prin metode electrochimice și chimice cunoscute. La cea de-a doua etapă are loc epurarea definitivă a apei de ioni de amoniu conform procedurii propusă. Prelucrarea prin electrocoagulare a apelor reziduale cu precipitat suspendat de magneziu-amoniu-fosfat facilitează limpezirea mai rapidă a lor și concomitent, asigură sedimentarea completă a cantității remanente de ioni ai metalelor grele și a altor impurități. Prezența în apa prelucrată a cantităților majorate de ioni de clor, introduse în eluanți, facilitează activarea suprafețelor electrozilor de aluminiu pentru dizolvarea anodică a acestora în procesele de electrocoagulare și concomitent, măjorează electroconductibilitatea apei tratate, ceea ce, respectiv, diminuează tensiunea la electrozi, adică micșorează cheltuielile energetice pentru acest proces. Analogic pot fi tratate și soluțiile tehnologice ce conțin amoniu și fosfați.

Compuși magneziului sunt mereu prezenți în apele subterane și arteziene, care împreună cu compuși calciului determină durtatea apei. Pentru dedurizarea ei se aplică pe larg metoda sodiu-cationării bazată pe absorbția selectivă a bicarbonaților de calciu și magneziu pe cationit, în particular pentru magneziu conform reacției:



Regenerarea cationitului după uzarea capacității sale de schimb se face cu o soluție de clorură de sodiu:



Reacții similare au loc și cu ionii de calciu. Ca rezultat se formează eluanți care, în funcție de compoziția inițială a apei conțin de la 3 până la 10 g/L de ioni de magneziu sub formă de clorură. Acești eluanți sunt niște reziduuri neutilizate de către întreprinderi, aruncate în cantități mari în sistemele de canalizare de către centralele termoelectrice, cazangeriile mari și mici și de către întreprinderile industriale care folosesc apa dedurizată.

În urma interacțiunii ionilor de magneziu, de fosfați, precum și a celor de amoniu, în apa tratată se formează un precipitat sub formă de suspensie hiperdispersivă, conform reacției generale: $Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow + H_2O$.

Produsul solubilității compusului $MgNH_4PO_4$ este egal cu $2,5 \cdot 10^{-13}$, și anume $MgNH_4PO_4 = [Mg^{2+}] \cdot [PO_4^{3-}] \cdot [NH_4^+] = 2,5 \cdot 10^{-13}$, ceea ce leagă ionii de amoniu și ortofosfați, într-un compus greu solubil în apă. Un pH optim pentru acest proces este de 8,5...10, atins prin introducerea unei soluții alcaline ce conține trinitrofosfat.

Prelucrarea prin electrocoagulare a apelor reziduale cu utilizarea electrozilor din aluminiu facilitează formarea de floculi de hidroxid de aluminiu, care facilitează concentrarea coagulativă a particulelor de magneziu-amoniu-fosfat și sedimentarea lor mai rapidă. Concomitent, pe particulele astfel formate se absorb multe impurități, facilitând astfel curățirea de ele a apei. Totodată, datorită prezenței cantității majorate de ioni de clor introduși în apă, este evitată pasivarea suprafeței electrozilor de aluminiu și ameliorarea gradului lor de solubilitate. Aceasta măjorează electroconductibilitatea apei prelucrate, ceea ce permite realizarea procesului de electroliză la valori mici ale tensiunii la electrozi și la o densitate a curentului anodic de 0,2...0,5 A/dm².

Prelucrarea în două etape a apelor reziduale asigură nu doar epurarea de azot amoniacal, ci o tratare completă de metale grele și alte impurități. Datorită conținutului sedimentului de magneziu-amoniu-fosfat format, ele pot fi utilizate în

MD 129 Z 2010.01.31

4

calitate de îngrășămintă din grupul II. Magneziu-amoniu-fosfatul este produs special în formă de mono- sau de hexahidrat $MgNH_4PO_4$ în calitate de îngrășămintă minerale, ceea ce face posibilă utilizarea sedimentelor formate pentru aceste scopuri, apa epurată astfel poate fi utilizată repetat în scopuri tehnologice.

- 5 Astfel se asigură atingerea scopurilor propuse orientate spre majorarea eficacității epurării apelor reziduale de la producerea galvano-chimică de compuși ai azotului și fosfatului, diminuarea consumului de energie, lărgirea bazei de materie primă și ieftinirea procesului.

Exemplu de realizare a procedurii

- 10 Pentru experiențe au fost utilizate ape reziduale model cu volumul de 1 L în condiție inițială, respectiv, 50 și 100 mg/L ioni de amoniu. Pentru epurarea acestora au fost utilizați eluanții de la procesele de regenerare a rășinilor cu schimb de cationi de la procesele de dedurizare a apei prin cationare cu sodiu cu conținutul inițial de clorură de magneziu, Mg^{2+} și soluția uzată de la degresarea alcalină, ce conține 30 g/L de trifosfat de sodiu sau 17,34 g în recalcul pe ioni de PO_4^{+3} . Soluțiile acestor săruri au fost dozate în apele reziduale respectându-se raportul molar al cantității lor în raport cu ionii de NH_4^{+} în apa inițială, exprimată drept o unitate, care include: $[NH_4^{+}] : [MgCl_2] : [Na_3PO_4] = 1 : 5,24 : 9,1$, valoarea pH-ului era 9,0.

- 15 Cea de-a doua etapă a procesului de epurare a apelor reziduale a fost realizată prin electrocoagulare cu utilizarea electrozilor solubili de aluminiu la densitatea anodică a curentului de 0,5 A/dm².

Concomitent au fost efectuate experiențe și conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Determinarea prin metode chimice a cantităților remanente de ioni de amoniu a fost efectuată prin metode standard. Rezultatele experiențelor sunt prezentate în tabel.

- 20 Procedul propus asigură atingerea concentrației remanente de azot amoniacal în apele tratate în limitele normelor admisibile pentru sare a acestora în bazine deschise, adică de 0,2 mg/L. Totodată, diminuarea consumului de energie se face din contul diminuării consumului de energie pentru procesul de electrocoagulare mai mult decât de 2 ori comparativ cu electroliza apei de mare și electroflotare, propuse conform celei mai apropiate soluții.

Tabel

25

Nr.	Concen- trația inițială a [NH ₄ ⁺] în apă, mg/L	Reactivi introduși				Raportul componentelor regenerante în apele reziduale, în următorul raport al maselor, [NH ₄ ⁺]:[MgCl ₂]: [Na ₃ PO ₄]	Valorile pH	Indicii de epurare a apei		Indicatori electromagnetici ai procesului			
		MgCl ₂		Na ₃ PO ₄				Concen- trația remanentă, [NH ₄ ⁺]	% epurării	Densita- tea curentului, A/dm ²	Tensi- unea la elec- trozi, V	Cheltuieli specifice de energie, kW·h/m ³ de apă tratată	
		Cantita- tea de eluant, ml/L	Cantita- tea de MgCl ₂ , mg	Cantita- tea de soluție, ml/L	Cantita- tea Na ₃ PO ₄ , mg/L								
Conform condițiilor propuse													
1	50	12,4	262	15,15	455	1 : 5,24 : 9,1	9,0	0,15	99,7	0,3	5	1,5	
2	100	24,8	524	30,3	910	1 : 5,24 : 9,1	9,0	0,2	99,8	0,3	5		
3	100	Conform condițiilor celei mai apropiate soluții						4,4	95,6	0,4	8	3,2	

MD 129 Z 2010.01.31

5

(57) Revendicări:

5 Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu, care include prelucrarea
și cu eluanți, conținând ionii de Mg^{2+} obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate la dedurizarea apei
și cu soluțiile utilizate de la degresare alcalinizată conținând trisodiuofosfat la raportul masic $[NH_4^+] : [Mg^{2+}] : [PO_4^{3-}] = 1$
: (5,2...5,5) : (9,0...9,5) și pH-ul 8,5...10,0, prelucrarea apei prin electrocoagulare cu electrozi solubili de aluminiu la
densitatea anodică a curentului de 0,2...0,5 A/dm² și separarea ulterioară prin electroflotare a complexului compus din
10 magneziu-amoniu-fosfat.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Лукиных Н. А. и др. Методы доочистки сточных вод. Москва, Стройиздат, 1978, с. 129-130

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2009 0028		
(22) Data depozit: 2009.02.26		
(51) IPC: Int. Cl.: C02F 1/42 (2006.01) C02F 1/463 (2006.01) C02F 5/04 (2006.01) C02F 5/14 (2006.01) C02F 5/02 (2006.01) Titlul: Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvanico-chimice de ioni de amoniu (71) Solicitantul: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
I. Condiția de unitate a invenției ☐ satisfacă ☐		
II. Minimul de documente consultate: MD 1993-2009; EA 1996-2009		
III. Domeniul de documentare: epurare apelor uzate Indicii IPC (ultima redacție): Int. Cl.: C02F 1/42 (2006.01); C02F 1/463 (2006.01) C02F 5/04 (2006.01); C02F 5/14 (2006.01); C02F 5/02 (2006.01) a) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: epurare apelor uzate, producțiile galvanico-chimice, ioni de amoniu		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
A	Лукиных Н. А. и др. Методы доочистки сточных вод. Москва, Стройиздат, 1978, с. 129-130	1
A	MD 2144 C2 2002.11.30	1
A	MD 2724 G2 20054.03.31	1
A	MD 1231 G2 1999.05.31	1
A	MD 3727 G2 2008.10.31	1
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată		D - Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării		2009.11.19
Examinatorul		Bazarenco Tatiana