



MD 4288 C1 2015.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4288** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C02F 1/64* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 9/04 (2006.01)
C02F 9/08 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2013 0017 (22) Data depozit: 2013.04.02	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2014.06.30, BOPI nr. 6/2014
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; CIOBANU Mihail, MD; BOȚAN Victor, MD; CĂȚER Raisa, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat, ioni de fier
(II) și mangan (II)**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu de
purificare a apelor subterane de hidrogen
sulfurat, ioni de fier(II) și mangan (II).

Procedeu, conform invenției, include
tratarea apei cu peroxid de hidrogen, în raport
de 1,8...4,0 ml la 10 litri de apă, la temperatura
de 10...15°C și malaxare timp de 10 min,

2
ajustarea ulterioară a pH-ului până la
9,45...10,25 cu soluție de hidroxid de sodiu cu
malaxare timp de 20 min și filtrarea prin filtrul
cu nisip fracția 0,8...1,3 mm, la viteza de 7
m/oră.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4288 C1 2015.01.31

(54) Process for groundwater treatment from hydrogen sulfide, iron (II) and manganese (II) ions

(57) Abstract:

1
The invention relates to a process for groundwater treatment from hydrogen sulfide, iron (II) and manganese (II) ions.
The process, according to the invention, comprises water treatment with hydrogen peroxide, at a ratio of 1.8...4.0 ml per 10 liters of water, at a temperature of 10...15°C and stirring for 10 min, subsequent adjustment of

2
pH to 9.5...10.25 with sodium hydroxide solution with stirring for 20 min, and filtration through a sand filter, fraction 0.8...1.3 mm, at a speed of 7 m/h.
Claims: 1
Fig.: 3

(54) Способ очистки подземных вод от сероводорода, ионов железа (II) и марганца (II)

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к способу очистки подземных вод от сероводорода, ионов железа (II) и марганца (II).
Способ, согласно изобретению, включает обработку воды перекисью водорода, в соотношении 1,8...4,0 мл на 10 литров воды, при температуре 10...15°C и перемешивании 10 мин, последующее

2
доведение pH до 9,45...10,25 раствором гидроксида натрия с перемешиванием в течение 20 мин и фильтрование через песчаный фильтр, фракции 0,8...1,3 мм, при скорости 7 м/час.
П. формулы: 1
Фиг.: 3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat, ioni de fier(II) și mangan(II).

- 5 Fierul și manganul persistă în comun în apele subterane depășind limitele concentrației admisibile, ca rezultat apa se colorează, apar probleme cu depunerile pe rețelele de alimentare cu apă. Fierul și manganul pot fi prezenți în una din formele de bază: dizolvată – ioni Fe^{2+} și Mn^{2+} ; particule suspendate – starea Fe^{3+} și Mn^{4+} ; particule coloidale – particule de dimensiuni foarte mici. Aceste forme depind de valoarea pH, Eh (potențial redox) și
- 10 temperatura apei. Cunoașterea formelor sau stărilor de oxidare a fierului și manganului, precum și a hidrogenului sulfurat înlesnește elaborarea procedurii de tratare a apei.

Sunt cunoscute procedee de îndepărtare a ionilor bivalenți de fier, mangan și a hidrogenului sulfurat dizolvat din diferite categorii de ape, folosind diverse materiale filtrante, care servesc totodată în calitate de catalizator.

- 15 Este cunoscut procedeu de îndepărtare din ape a ionilor de fier și mangan cu aplicarea filtrului MFO-47, care conține un material granulos de origine naturală, pe suprafața căruia la tratarea în prealabil cu soluții ce conțin săruri ale manganului, în condiții ce favorizează formarea amestecului de compuși oxidici, se formează un strat catalitic activ, care constă dintr-un amestec de oxizi MnO , Mn_2O_3 și MnO_2 [1]. Acest material filtrant îndepărtează din
- 20 ape doar ionii de fier și mangan.

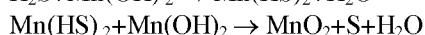
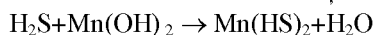
Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că el nu îndepărtează hidrogenul sulfurat, prezent și el în apele de profunzime.

- 25 Este cunoscut și alt procedeu de îndepărtare din ape a ionilor de fier și mangan în care se aplică un material natural dispers, pe suprafața căruia se obține un amestec constituit din hidroxid de mangan $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 , MnO_2 la tratare cu reagenți ce modifică materialul. Prezența în amestec a hidroxidului de mangan contribuie la descompunerea efectivă a hidrogenului sulfurat, formand un acid slab bibazic [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că nu asigură oxidarea hidrogenului sulfurat până la sulfat-ioni.

- 30 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu în care pentru îndepărtarea din apele subterane a ionilor de fier, mangan și a hidrogenului sulfurat dizolvat se aplică un mineral, pe suprafața căruia se formează un strat catalitic activ ce conține un amestec de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 și MnO_2 , în raport de masă de (1...0,5):(3...2):(6...5), respectiv. Acest material filtrant se obține aplicând două soluții ce conțin săruri de mangan: prima conținând sarea manganului bivalent și sulfatul de sodiu, a doua reprezintă soluție de permanganat de
- 35 sodiu; înainte de tratarea materialului cu permanganat de sodiu se efectuează tratarea cu o bază, iar la etapa finală el se tratează cu un agent, care favorizează reducerea manganului (VII) și duce la formarea amestecului de oxizi ai manganului [3].

- 40 Soluția de hidrogen sulfurat este un acid slab bibazic. Acizii interacționează cu bazele, în acest caz cu $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Creșterea eficienței purificării (potabilizării) apei de hidrogen sulfurat are loc datorită următoarelor reacții chimice:



Ca rezultat se obține sulf coloidal.

- 45 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că materialul filtrant se obține în urma mai multor tratări cu diverși reagenți, ceea ce devine costisitor, totodată în urma procesului de tratare se formează sulf coloidal, care poate provoca unele dificultăți în procesul de îndepărtare a lui din apa tratată.

- 50 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția revendicată constă în elaborarea unui procedeu, care să permită oxidarea hidrogenului sulfurat până la sulfat-ioni, pentru a evita formarea sulfului coloidal greu de separat și sedimentarea ionilor de $\text{Fe}(\text{II})$ și $\text{Mn}(\text{II})$ în formă de hidroxizi cu filtrarea ulterioară a acestora printr-un filtru de nisip pentru obținerea apei limpezi și curate.

- 55 Problema se rezolvă prin aceea că procedeu de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat, ioni de fier(II) și mangan(II) include tratarea apei cu peroxid de hidrogen de 35%, în raport de 1,8...4,0 ml la 10 litri de apă, la temperatura de 10...15°C și malaxare timp de 10 min, ajustarea ulterioară a pH-ului până la 9,45...10,25 cu soluție de hidroxid de sodiu cu

malaxare timp de 20 min până la formarea flocculilor și filtrarea prin filtrul cu nisip fracția 0,8...1,3 mm, la viteza de 7 m/oră.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea apei cu conținut de fier, mangan și hidrogen sulfurat mai mic decât concentrația maximă admisibilă (CMA). Rezultatul se datorează faptului că în urma tratării apelor subterane, care conțin ioni de fier și mangan bivalenți, dar și hidrogen sulfurat dizolvat peste valorile maxime admisibile, mai întâi cu H_2O_2 se oxidează hidrogenul sulfurat, transformându-se în sulfat-ioni, conținutul maxim admisibil al cărora în apă nu se reglementează atât de strict; apoi hidroxizii de fier și de mangan se precipită și se filtrează prin filtrul cu nisip.

Este cunoscut că manganul este sub formă de Mn^{2+} la valorile pH-ului cuprinse între 0 și 8,4 ($0 \leq \text{pH} \leq 8,4$) și sub formă de $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$ la $8,4 \leq \text{pH} \leq 14$, iar Fe^{3+} la $\text{pH} = 9,5$ este sub formă de FeOH^+ , dar și sub formă de $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ (Фиштик И., Ватаман И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Шттинца, Кишинэу, 1988, p. 294). Ținând cont de aceste date este posibilă eliminarea ionilor trivalenți de fier, dar și de mangan bivalenți din apă, în urma formării pH-ului bazic.

Invenția se explică cu ajutorul desenelor din fig. 1-3, care reprezintă:

- fig. 1, cinetica oxidării hidrogenului sulfurat din apă Hâncești (4 ml H_2O_2 în 10 l apă),
- fig. 2, cinetica oxidării hidrogenului sulfurat din apa-model cu concentrația H_2S de 8 mg/l (4 ml H_2O_2 în 10 l apă),
- fig. 3, schema instalației semi-pilot pentru testarea procesului de îndepărtare a Fe, Mn, H_2S din apele subterane.

Pentru procesul de îndepărtare a hidrogenului sulfurat din 10 litri de apă ce conține 10 mg/l H_2S și 60,1 mg/l SO_4^{2-} s-au adăugat 4 ml H_2O_2 de 35%. Conținutul a fost supus malaxării. Astfel, a fost obținută curba cineticii oxidării hidrogenului sulfurat din apă. În fig.1 este prezentată cinetica oxidării H_2S din apă.

Din datele prezentate constatăm o creștere a concentrației sulfat-ionilor de la 60,1 mg/l la ~ 100 mg/l, într-un timp scurt (~ 8 min), ceea ce demonstrează că procesul de oxidare a hidrogenului sulfurat s-a produs și tot conținutul de hidrogen sulfurat din apă s-a transformat în sulfat-ioni.

Studiul cineticii eliminării hidrogenului sulfurat din apa-model cu conținutul H_2S de 8 mg/l, în urma tratării cu același volum de H_2O_2 a demonstrat un proces de oxidare mai rapid (~ 5 min), decât în cazul, când apa conținea 10 mg/l H_2S (fig.2).

Exemplu de realizare a invenției

Intr-un reactor cu volumul de 20 litri, în care au loc procesele de adsorbție/oxidare catalitică a ionilor de sulfură, dar și de precipitare, se introduc 10 litri de apă, ce conține Fe – 1,24 mg/l, Mn – 0,47 mg/l și H_2S – 0,12 mg/l. Se tratează apa cu 1,8 ml H_2O_2 de 35% pentru a oxida doar hidrogenul sulfurat până la sulfat-ioni, se malaxează 10 min, se ajustează valoarea pH-ului până la 10,25 și temperatura până la 15°C. Conținutul se malaxează pe parcursul a 20 min, timp în care apar flocculi de precipitat. Se conectează pompa și conținutul din reactor se filtrează prin filtrul de nisip cu fracția 0,8...1,3 mm. Viteza de filtrare se stabilește egală cu 7 m/oră. După ce au fost filtrați 4 litri de apă se culege proba finală și se efectuează dozarea ionilor Fe^{2+} , Mn^{2+} și SO_4^{2-} . Rezultatul obținut este următorul: conținutul ionilor de sulfat inițial a fost de 60,2 mg/l, după tratare – 63,3 mg/l. Conținutul hidrogenului sulfurat a fost 0 mg/l. Valoarea inițială a pH-ului apei a fost 10,25, după filtrarea a 4 litri de apă a devenit 9,9. Temperatura s-a menținut la nivelul de 15°C.

Concentrația fierului și manganului după tratare a fost de 0,12 mg/l și < 0,05 mg/l respectiv.

Schema instalației semi-pilot pentru testarea procesului de îndepărtare a Fe, Mn, H_2S din apele subterane este prezentată în fig. 3, unde 1 este reactor, 2 – malaxor, 3 – electrozi, 4 – pH/mV-metru, 5 – filtru cu nisip.

În tabel sunt prezentate rezultatele procedeele realizate conform exemplului la diverse valori ale pH-lui și temperaturii.

Tabel

Îndepărtarea fierului, manganului și hidrogenului sulfurat din ape-model la diverse valori ale pH-ului și temperaturii

Temperatura, °C	Cantitatea H ₂ O ₂ , ml	Valoarea pH		Conținutul final			Conținutul SO ₄ ²⁻ , mg/l	
		inițial, ajustat	final	H ₂ S, mg/l	Fe ²⁺ , mg/l	Mn ²⁺ , mg/l	inițial	final
15°C (Ex.2)	1,80	8,10	8,05	0,0	0,150	< 0,050	68,60	70,00
15°C (Ex.4)		9,45	8,85	0,0	0,052	0,084	66,10	66,50
15°C (Ex.3)		9,80	9,25	0,0	0,086	0,000	70,60	73,40
15°C (Ex.1)		10,25	9,90	0,0	0,120	< 0,050	60,20	63,30
10°C (Ex.5)	1,80	9,45	8,85	0,0	0,086	0,000	65,56	70,80
22,5°C (Ex. 6)	1,80	9,50	9,45	0,0	0,070	0,078	69,20	75,50
32°C (Ex. 7)	1,80	9,40	8,70	0,0	0,084	0,105	75,50	79,60
15°C (Ex. 8)	4,00	10,25	10,15	0,0	<0,10	0,020	75,50	79,60

5

Rezultatele prezentate în fig. 1 și 2 și în tabel permit de a determina condițiile optime pentru potabilizarea eficace a apelor subterane.

10 Rezultatele prezentate confirmă faptul că procedeul revendicat înlătură dezavantajele celei mai apropiate soluții, permite purificarea apelor subterane în conformitate cu cerințele față de calitatea apei potabile. De menționat că în urma tratării cu H₂O₂ a apei supuse studiului, după cum se vede din fig. 1 și 2 hidrogenul sulfurat se oxidează până la sulfat-ioni.

(56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. Гончиков В., Губайдулина Т., Каминская О., Алпарьян А. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода. Известия Томского политехнического университета, 2012, №3, p.37-40
2. Губайдулина Т., Мельников А. Зернистый каталитически активный материал для очистки питьевой воды от железа и марганца. Труды IX Международной научно-практической конференции, г. Кемерово, 2006, p. 204-206
3. RU 2447922 C1 2012.04.20

(57) Revendicări:

Procedeu de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat, ioni de fier(II) și mangan(II), care include tratarea apei cu peroxid de hidrogen de 35%, în raport de 1,8...4,0 ml la 10 litri de apă, la temperatura de 10...15°C și malaxare timp de 10 min, ajustarea ulterioară a pH-ului până la 9,45...10,25 cu soluție de hidroxid de sodiu cu malaxare timp de 20 min până la formarea floculilor și filtrarea prin filtrul cu nisip fracția 0,8...1,3 mm, la viteza de 7 m/oră.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria

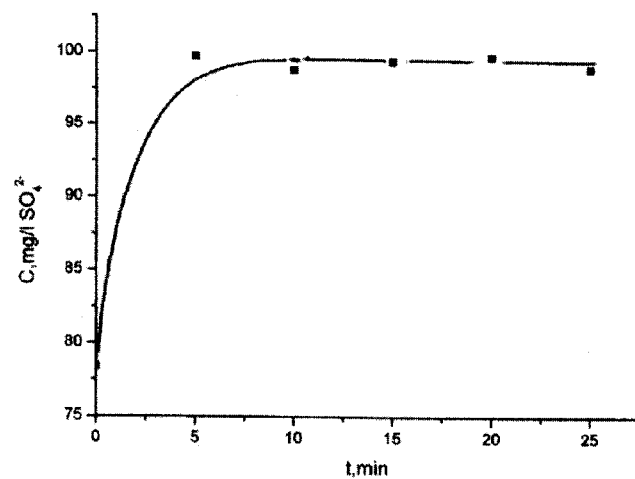


Fig. 1

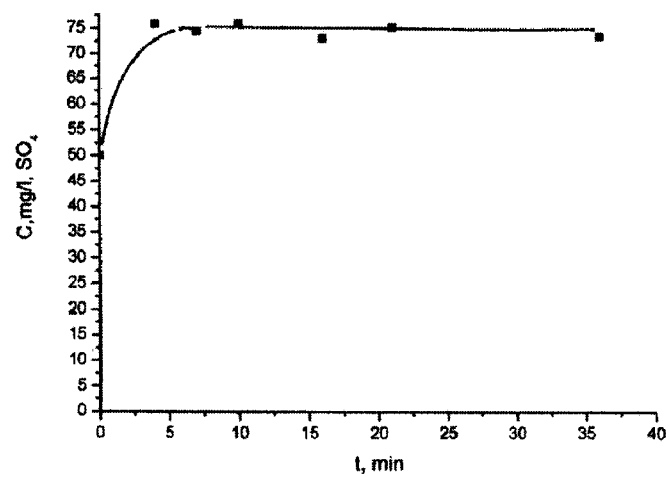


Fig. 2

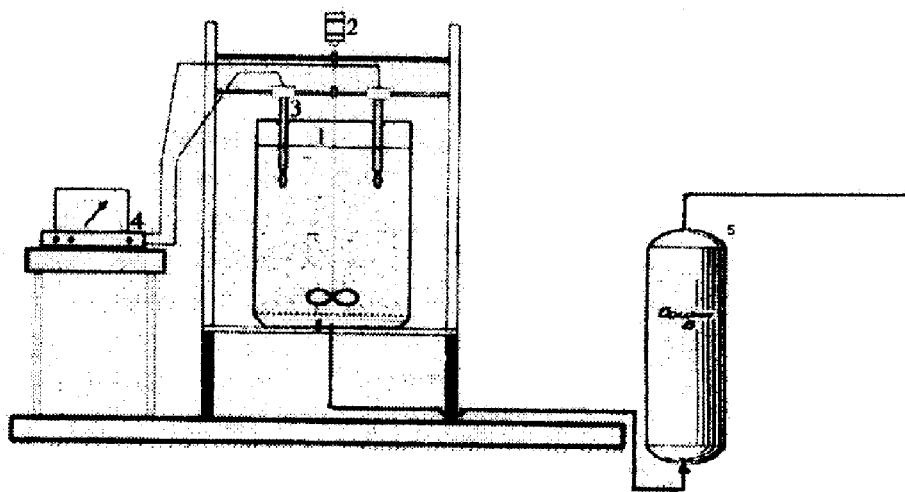


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2013 0017 (32) Data de prioritate recunoscută:
 (22) Data depozit: 2013.04.02 Raport de documentare internațională: ☐ da
 (71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**
 (54) **Titlul: Procedeu de purificare a apelor subterane de hidrogen sulfurat, ioni de fier (II) și mangan (II)**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C02F 1/64* (2006.01) *C02F 9/04* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01) *C02F 9/08* (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01) *C02F 103/06* (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 1/64 C02F 9/04 C02F 1/72 C02F 9/08 C02F 1/52 C02F 103/06*
 b) termeni caracteristici în limba română: purificare, ape, „hidrogen sulfurat”, fier, mangan, peroxid, „filtru nisip”

"Worldwide" (Espacenet):

a) *C02F 1/64 C02F 9/04 C02F 1/72 C02F 9/08 C02F 1/52 C02F 103/06*
 b) termeni caracteristici în limba engleză: «water purification», «hydrogen sulfide», iron, manganese, «hydrogen peroxide», hydroxide, «sand filter»

EA, CIS (Eapatis), FIPS(RU), SU:

a) *C02F 1/64 C02F 9/04 C02F 1/72 C02F 9/08 C02F 1/52 C02F 103/06*
 b) termeni caracteristici în limba rusă: «очистка воды», сероводород, железо, марганец, «перекись водорода», гидроксид, «песчаный фильтр»

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

1. Гончиков В., Губайдуллина П., Каминская О., Апкармян А. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода. Известия Томского политехнического университета, 2012, №3, p.320
2. Губайдулина Т., Мельников А. Зернистый каталитически активный материал для очистки питьевой воды от железа и марганца. Труды IX Международной научно-практической конференции, г. Кемерово, 2006, p. 204-206
3. Золотова Е., Асс Г. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. Москва, 1975, p. 14-17, p. 98-100

--

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Гончиков В., Губайдуллина П., Каминская О., Апкарьян А. Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода. Известия Томского политехнического университета, 2012, №3, p.37-40	1
A, D	Губайдулина Т., Мельников А. Зернистый каталитически активный материал для очистки питьевой воды от железа и марганца. Труды IX Международной научно-практической конференции, г. Кемерово, 2006, p. 204-206	1
A, D, C	RU 2447922 C1 2012.04.20	1
A	RU 2442754 C2 2012.02.20	1
A	RU 2285669 C1 2006.10.20	1
A	RU 2238912 C2 2004.10.27	1
A	RU 2288183 C1 2006.11.27	1
A	RU 2411193 C2 2011.02.10	1
A	JPS 6054787 A 1985.03.29	1
A	CN 101353209 A 2009.01.28	1
A	MD 3097 F1 2006.07.31	1
A	MD 3941 B1 2009.07.31	1
A	MD 2480 F1 2004.06.30	1
A	MD 2290 F1 2003.10.31	1
A	Золотова Е., Асс Г. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. Москва, 1975, p. 14-17, p. 98-100	1
A	US 7927488 B1 2011.04.19	1
A	RU 2098359 C1 1997.12.10	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 2014.03.10	
Examinator LEVIȚCHI Svetlana	