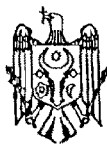




MD 4103 C1 2011.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4103** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int.Cl: *C02F 1/463* (2006.01)
C02F 101/14 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 103/12 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2010 0120 (22) Data depozit: 2010.10.25</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.03.31, BOPI nr. 3/2011</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de epurare a apelor reziduale de ioni de fluorură**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la procedeele de epurare a apelor reziduale și de protecție a mediului ambiant, și anume la un procedeu de epurare a apelor reziduale de ioni de fluorură.

Procedeu, conform invenției, prevede tratarea apelor reziduale prin coagulare galvanică la acțiunea mecanică abrazivă cu utilizarea unui cuplu galvanic aluminiu/material carbonic cu adaos de corindon in calitate de material abraziv și separarea ulterioară a sedimentului format, totodată prealabil tratării in apele uzate se introduce suplimentar un eluat, care se formează la regenerarea rășinilor

2
5 schimbătoare de ioni cu clorură de sodiu, după dedurizarea apei. Eluatul se introduce reieșind din următorul calcul, 2...4 mg-echiv. de cationi de calciu și magneziu la 1 mg de fluor eliminat, iar procesul de coagulare galvanică se efectuează la un pH de 4,6...5,0 in decurs de 10 8...10 min.

15 Rezultatul constă în majorarea eficienței și a randamentului procesului de eliminare a fluorului din apele reziduale, precum și în ieftinirea procesului.

15 Revendicări: 1

MD 4103 C1 2011.10.31

(54) Process for waste water treatment from fluoride ions

(57) Abstract:

1
The invention relates to processes for waste water treatment and environmental protection, namely to a process for waste water treatment from fluoride ions.

The process, according to the invention, provides for the galvanocoagulative treatment of waste waters upon the abrasive mechanical action using a galvanic pair aluminum/carbonic material with the addition of corundum as abrasive material and subsequent separation of the formed sediment, at the same time prior to treatment in the waste waters is additionally introduced an eluate, which is formed during the regeneration of

2
ion-exchange resins with sodium chloride, after the water softening. The eluate is introduced according to the following calculation, 2...4 mg-equiv. of calcium and magnesium cations per 1 mg of removed fluoride, and the galvanocoagulation process is carried out at a pH of 4.6...5.0 during 8...10 min.

10
The result is to increase the efficiency and productivity of the process for fluoride removal from waste waters, as well as reduce the cost of the process.

15
Claims: 1

(54) Способ очистки сточных вод от фторид ионов

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к способам очистки сточных вод и защиты окружающей среды, а именно к способу очистки сточных вод от фторид ионов.

Способ, согласно изобретению, предусматривает гальванокоагуляционную обработку сточных вод при абразивно механическом действии с использованием гальванопары алюминий/угольный материал с добавкой корунда в качестве абразивного материала и последующим отделением образующего осадка, причем перед обработкой в сточные воды дополнительно вводят элюат, который

2
образуется при регенерации ионообменных смол хлоридом натрия, после умягчения воды. Элюат вводится исходя из следующего расчета, 2...4 мг-экв. катионов кальция и магния на 1 мг удаляемого фтора, а процесс гальванокоагуляции осуществляется при pH 4,6...5,0 в течение 8...10 мин.

10
Результат состоит в увеличении эффективности и производительности процесса удаления фтора из сточных вод, а также в удешевлении процесса.

15
П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de epurare a apelor reziduale și de protecție a mediului ambiant, și anume la un procedeu de epurare a apelor reziduale de ioni de fluorură.

Procedeuul poate fi aplicat în producțiile galvano-chimice, tehnologiile de prelucrare a vaselor/butelelor de sticlă pentru asigurarea purității ecologice a acestor producții.

Este cunoscut procedeuul de epurare a apelor uzate de ioni de fluorură, care include tratarea prin coagulare galvanică cu utilizarea cuplului electrochimic fier sau aluminiu/cocs și sedimentarea ulterioară a nămolului format [1].

Însă acest procedeu este puțin eficient la epurarea apelor uzate cu conținut de fluoruri și necesită o durată lungă de tratare, până la 24 ore.

De asemenea, este cunoscut procedeuul de eliminare cu reactivi a fluorului prin intermediul hidroxidului de magneziu cu adaos de var [2].

Însă și acest procedeu este puțin eficient pentru epurarea apelor uzate cu conținut înalt de poluanți din cauza consumului înalt de reactivi și necesității de dozare a acestora cu mare precizie, precum și datorită complexității lui și dificultății de operare.

Cea mai apropiată soluție este procedeuul de epurare a apelor uzate de ionii de fluorură, care include tratarea lor prin coagulare galvanică cu utilizarea cuplului electrochimic aluminiu/cărbune activ cu adaos de material inert abraziv și sedimentarea ulterioară a nămolului format [3].

Însă acest procedeu este acceptabil pentru eliminarea fluorului din apele naturale cu conținut limitat al ionilor de fluorură, iar procesul de epurare a apelor uzate cu conținut înalt de fluor este insuficient de stabil din cauza solubilității electrochimice a aluminiului rezultată din susceptibilitatea înaltă la pasivarea suprafeței electrozilor. Afară de aceasta, conținutul sporit de ioni de fluorură în apele uzate necesită un consum sporit de aluminiu, care constituie până la 3...5 g la 1 g de fluor eliminat.

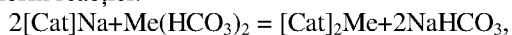
Problema pe care o soluționează invenția constă în creșterea eficienței și a randamentului procesului de eliminare a fluorului din apele uzate cu conținut înalt de poluanți, reducerea consumului specific de aluminiu cu ieftinirea concomitentă a procesului din contul utilizării deșeurilor industriale.

Procedeuul propus de epurare a apelor uzate de ionii de fluorură prevede tratarea acestora prin coagulare galvanică la acțiunea mecanică abrazivă cu utilizarea unui cuplu galvanic aluminiu/material carbonic cu adaos de corindon în calitate de material abraziv și separarea ulterioară a sedimentului format, totodată, prealabil tratării, în apele uzate se introduce suplimentar un eluat, care se formează la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni cu clorură de sodiu, după dedurizarea apei. Totodată, eluatul se introduce reieșind din următorul calcul, 2...4 mg-equiv. de cationi de calciu și magneziu la 1 mg de fluor eliminat, iar procesul de coagulare galvanică se efectuează la un pH de 4,6...5,0 în decurs de 8...10 min.

Rezultatul constă în majorarea eficienței și a randamentului procesului de eliminare a fluorului din apele reziduale, precum și în ieftinirea lui.

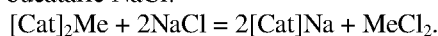
Rezultatul este condiționat de faptul, că eluații introduși în apele uzate supuse epurării conțin o cantitate mare de compuși ai magneziului și calciului, iar aceasta duce la formarea fluorurilor greu solubile ale acestor metale, iar conținutul în componența eluaților a ionilor activi de clor inlesnește preîntâmpinarea pasivizării suprafeței particulelor de aluminiu metalic polarizate anodic și solubilizarea lor eficientă la contactarea cu particulele de cărbune polarizate catodic.

Compușii de magneziu și calciu sunt permanent prezenți în apele subterane și condiționează durezza lor. Pentru dedurizarea apei se utilizează foarte larg procedeuul de cationizare cu sodiu, care se bazează pe absorbția selectivă a bicarbonaților de calciu și magneziu ale acestor elemente pe cationiți conform reacției:



în care Me sunt ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} .

Regenerarea cationului, după epuizarea capacității lor de schimb ionic, se efectuează cu soluție de 8...10% de sare de bucătărie NaCl:



În urma acestei operații se formează eluați, care conțin, în funcție de componența apei brute, 10...15 g/l de ioni de Mg^{2+} și 25...30 g/l de ioni de Ca^{2+} și, respectiv, 50...60 g/l de ioni liberi de clor. Astfel eluații sunt deșeuri neutilizabile de producție, care se deversează în cantități importante în sistemele de canalizare ale CET, cazangeriilor mici și mari, întreprinderilor industriale, care folosesc apă dedurizată. În acest scop se folosesc și filtrele de

absorbție cu cărbune activ, care pe măsura epuizării capacității lui de absorbție periodic este schimbat cu cărbune nou, iar cel uzat, din cauza lipsei metodelor de regenerare eficiente, de obicei, este ars. Însă el, de rând cu grafitul concasat, poate fi utilizat eficient în calitate de cuplu galvanic în procesul de coagulare electrochimică. Ajustarea pH-ului apelor uzate tratate în limitele 4,6...5,0 poate fi efectuată cu lapte de var – soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 3...5%.

La introducerea eluațiilor care conțin o cantitate importantă de ioni de Ca și Mg, aceștia din urmă intră în reacție cu ioni de fluorură și la valorile prescrise ale pH-ului, formează fluoruri greu solubile ale Ca și Mg. În același timp, produsele de solubilitate ale acestor compuși în apă sunt insuficiente pentru precipitarea completă a ionilor de fluorură, care devine posibilă la tratarea cu coagularea galvanică ulterioară a apei.

La trecerea apei prin umplutură și la contactul aluminiului cu materialul carbonic apare un cuplu galvanic. În acest cuplu galvanic aluminiul, care posedă un potențial electrochimic standard egal cu $S_{\text{Al}} = -1,662 \text{ V}$, servește drept anod, pe când materialul carbonic, la care potențialul electrochimic standard este egal cu $S_{\text{C}} = +0,1316 \text{ V}$, este catod. Diferența mare de potențial, care constituie în jur de 2V, asigură solubilizarea activă a aluminiului conform reacției: $\text{Al}^0 - 3\text{e} = \text{Al}^{3+}$. În procesul de hidratare a ionilor de aluminiu se formează hidroxid de aluminiu $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, precum și un șir de alți compuși micști, care la rândul lor reacționează cu ionii de fluor, formând complecși greu solubili de aluminofluoruri încărcăți pozitiv de tipul $\{(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{HF}\}^{3+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{AlF}]^{2+}$. Datorită sarcinii plasate pe suprafața exterioară, acești complecși sunt absorbiți pe suprafața hidroxidului de aluminiu, ceea ce asigură efectul de epurare a apei de fluor.

Activarea suprafeței aluminiului lichidează efectul specific de pasivizare a metalului și majorează stabilitatea procesului de solubilizare galvano-chimică a aluminiului și, respectiv, de defluorizare a apei prin impactul următorilor factori:

- activarea suprafeței aluminiului, pentru solubilizarea și dizolvarea electrochimică, datorită prezenței ionilor de clor în componența eluațiilor introduși proveniți de la procesele de dedurizare a apei prin schimb de ioni;

- acțiunea mecanico-abrazivă a particulelor solide dispersate de corindon, care posedă proprietăți abrazive, ceea ce contribuie la activarea mecanică a suprafeței aluminiului datorită înlăturării de pe suprafața sa a compușilor oxizi și hidroxizi la agitarea umpluturii în timpul rotirii tamburului coagulatorului galvanic.

Prezența în umplutură a cărbunelui activ, care este un adsorbant natural, contribuie la adsorbția compușilor de fluorură de Mg și Ca formați, precum și a complecșilor aluminohidrofluorurați.

O astfel de acțiune sumară a componentelor duce la epurarea eficientă a apelor uzate. În calitate de sursă a ionilor de aluminiu în acest procedeu se utilizează deșeuri ale aliajului de AOO, AO, D16, iar în calitate de material carbonic poate fi utilizat cărbune activ de marca BAU, ARB, ARA, ARB, precum și grafit dispersat cu diametrul particulelor de 0,5...1,0 mm.

În calitate de material abraziv poate fi utilizat corindon sintetic, cu diametrul particulelor de 0,5...1,0 mm, obținut industrial prin încălzirea amestecului de oxid de aluminiu sau a bauxitei cu cărbune în cuptorul electric cu arc, sau discuri de rectificat din corindon concasate cu dimensiunile particulelor de 1,0...3,0 mm.

Procesul de coagulare galvanică poate fi realizat în coagulatoare galvanice cilindrice rotative de tip KB-1 sau alte tipuri, cu debitul apelor uzate de 1,0...1,3 m³/h și timpul de retenție în aparat de 5...8 min. Rotația cilindrului cu umplutură cu viteza de 10...15 rot/min asigură un schimb de masă a apei tratate și contactul cuplurilor galvanice cu acțiunea mecanică abrazivă simultană asupra suprafeței de dizolvare a aluminiului. Procesul de eliminare a fluorului din apele naturale se poate efectua în regim dinamic la un debit al fluxului de apă de 0,3...0,5 dm³/min sau în regim intermitent. După limpezirea apei tratate au loc fazele de sedimentare și filtrare în mod obișnuit.

În așa mod se obține sporirea eficienței și a productivității procesului de defluorizare a apelor uzate concomitent cu ieftinirea lui din contul utilizării deșeurilor industriale.

Exemplu

În apele uzate de la mătuirea buteliilor de sticlă ce conțin 78 mg/l de ioni de fluorură s-au introdus eluați ai rășinilor schimbătoare de ioni, care conțineau compuși ai Mg și Ca în cantitate sumară de 3 mg-echiv/l la 1 mg de fluor eliminat, corectându-se pH-ul până la 5,0, iar mai apoi acestea au fost trecute printr-un coagulator galvanic, încărcat cu deșeuri de talaș de aluminiu marca D16 de la procesele de frezare mecanică amestecate cu grafit dispersat și cărbune activ cu gradul de dispersare de 0,5...1,0 mm, corindon sub formă de deșeuri abrazive

concasate cu fracția particulelor fărâmițate de 1,0...3,0 mm în raport de greutate (% mas.): 55 : 25 : 5, la viteza de rotație a coagulatorului galvanic de 15 rot/min. După aceasta apa a fost decantată și filtrată.

Determinarea ionilor de fluorură s-a efectuat cu ajutorul electrodului ionselectiv de marca EE-U1 cu electrod de comparație de argint clorurat la un pH-metru de marca pH-121. Au fost determinate gradul de epurare a apei de ioni de fluorură, consumul specific de aluminiu pentru 1 mg de fluor eliminat și consumul de energie electrică.

Rezultatele sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr. crt.	Indicatorii procesului	În condițiile procedurii propuse	În condițiile celei mai apropiate soluții
1.	Consumul specific de aluminiu, g Al/g fluor eliminat	2,5	12,5
2.	Timpul de contact al apei tratate în coagulatorul galvanic, min	7	20
3.	Gradul de epurare a apei de ionii de fluorură, %	98,5	75,3

Cum se vede din datele prezentate în tabel, procesul de epurare a apelor uzate cu conținut ridicat de ioni de fluorură în condițiile propuse se caracterizează printr-un consum specific de aluminiu de 5 ori mai mic în raport cu condițiile celei mai apropiate soluții, iar gradul de epurare este cu 23,2% mai mare. Concentrația reziduală a ionilor de fluorură în apa uzată epurată constituie 1,17 mg/l, ce corespunde cerințelor pentru deversare în canalizarea publică și la stația de epurare biologică. Concomitent a fost redus timpul de retenție în coagulatorul galvanic a apei tratate aproape de 3 ori, ceea ce permite majorarea productivității procesului.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Чаитуря В.А., Солженкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Москва, Академкнига, 2005, с.75
2. Кульский А.Л. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, Наукова Думка, 1980, с. 495-496
3. MD 1760 G2 2001.10.31

(57) Revendicări:

Procedeu de epurare a apelor reziduale de ioni de fluorură, care prevede tratarea acestora prin coagulare galvanică la acțiunea mecanică abrazivă cu utilizarea unui cuplu galvanic aluminiu/material carbonic cu adaos de corindon în calitate de material abraziv și separarea ulterioară a sedimentului format, **caracterizat prin aceea că** prealabil tratării în apele uzate se introduce suplimentar un eluat, care se formează la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni cu clorură de sodiu, după dedurizarea apei, totodată eluatul se introduce reieșind din următorul calcul, 2...4 mg-echiv. de cationi de calciu și magneziu la 1 mg de fluor eliminat, iar procesul de coagulare galvanică se efectuează la un pH de 4,6...5,0 în decurs de 8...10 min.

Șef Secție: COLESNIC Inesa

Examinator: DUBĂSARU Nina

Redactor: LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2010 0120	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2010.10.25	Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da
(54) Titlul: Procedeu de epurare a apelor uzate de ioni de fluorură	
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(51) (Int.Cl): Int. Cl.: C02F 1/463 (2006.01) <i>C02F 1/52</i> (2006.01) <i>C02F 1/58</i> (2006.01) <i>C02F 1/66</i> (2006.01) <i>C02F 101/14</i> (2006.01) <i>C02F 103/12</i> (2006.01) <i>C02F 103/16</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	
Note:	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) –C02F 1/463 C02F 1/52 C02F 1/58 C02F 1/66 C02F 101/14 C02F 103/12 C02F 103/16 galvanic coagulare fluor "Worldwide" (Espacenet) – C02F 1/463 and " waste waters" C02F 1/463 and " sewage waters" C02F 1/463 and fuor* C02F 101/14 and " waste waters" C02F 103/12 C02F 103/16 EA, CIS (Eapatis) – C02F 1/463 and φtop* C02F 1/52 and φtop* C02F 1/58 and φtop* C02F 103/12 C02F 103/16 SU (nonpublic)	

V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

<http://www.google.com/>
http://en.wikipedia.org/wiki/Sewage_treatment
http://www.contabilizat.ro/file/cursuri_de_perfectionare/economie_generala/ecotehnologii/Cap5.pdf
<http://chimie-biologie.ubm.ro/Cursuri%20online/MIHALI%20CRISTINA/CHIMIE%20TEHNOLOGICA/Chime%20tehnologica%20I.pdf>
<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JOEEDU000135000008000716000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>

VI. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A/D	1. Чаитурия В.А., Солженкин П.М. Галванохимические методы очистки техногенных вод. Москва, Академкнига, 2005, с.75	1
A/D	2. Кульский А.Л. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, Наукова Думка, 1980, с. 495-496	1
A/C	3. MD 1760 G2 2001.10.31	1
A	4. MD 129 Z 2010.01.31	1
A	5. MD 3566 G2 2008.04.30	1
A	6. MD 3941 C2 2009.07.31	1
A	7. RO 113028 B1 1998.03.30	1
A	8. RO111179 B1 1996.07.30	1
A	9. RU 2228911 C1 2004.05.20	1
A	10. RU 2340562 C2 2008.12.10	1
A	11. SU 685636 A1 1979.09.15	1
A	12. SU 1154216 A1 1985.05.07	1
A	13. UA 75838 C2 2006.05.15	1
A	14. GB 569307 A 1945.05.17	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 2010-12-03

Examinator DUBĂSARU Nina