



MD 3190 F1 2006.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3190** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *C02F 5/02* (2006.01)
C02F 1/48 (2006.01)
C02F 9/12 (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 2006 0116 (22) Data depozit: 2006.04.10	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.11.30, BOPI nr. 11/2006
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de dedurizare a apei fierbinți fără reagenți**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de dedurizare a
apei fără reagenți, care poate fi utilizat în sistemele
de încălzire centrală și autonome pentru preîntâmpinarea
formării depunerilor pe suprafața interioară
a conductelor.

Procedeul de dedurizare a apei fierbinți fără
reagenți include tratarea apei cu curent periodic cu
impulsuri dreptunghiulare directe și indirecte în
prezența unei suspensii de particule magneto-
susceptibile cu filtrarea ulterioară a precipitatului
fin dispersat.

Esența invenției constă în aceea că în calitate
de particule magnetosusceptibile se folosește mag-
netit, în cantitate de 0,01...0,05% din masa apei

2
5 prelucrate, obținut prin dizolvarea anodică a
electrozilor metalici în câmp electric continuu cu
densitatea curentului de 3...5 mA/cm². Totodată se
10 utilizează electrozi fabricați din oțeluri cu conținut
reduc de carbon, amplasați la o distanță de 1...3
mm, iar dizolvarea lor are loc la temperatura de
60...80°C, cu schimbarea periodică a polarității
electrozilor în regim automat peste fiecare 10...20
min.

Rezultatul invenției constă în majorarea gra-
dului de dedurizare a apei.

Revendicări: 3

15

MD 3190 F1 2006.11.30

MD 3190 F1 2006.11.30

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de dedurizare a apei fără reagenți, care poate fi utilizat în sistemele de încălzire centrală și autonome pentru preîntâmpinarea formării depunerilor.

5 Este cunoscut procedeu de dedurizare a apei fără utilizarea reagenților, ce include tratarea apei în flux cu unde electromagnetice de frecvență joasă în câmp electromagnetic variabil și tratarea prin magnetofluidizare realizată la mișcarea haotică vibratoare a particulelor sferice de hexaferit de bariu, magnetizate până la saturație, cu trecerea ulterioară a apei printr-o umplutură de materiale inerte și separarea suspensiei cu dispersie fină [1].

10 Se mai cunoaște procedeu de dedurizare a apei, care servește în calitate de cea mai apropiată soluție, ce prevede tratarea apei cu un curent periodic cu impulsuri dreptunghiulare directe și indirecte, în prezența unei suspensii de particule feromagnetice coloidale ale oxizilor și/sau hidroxizilor de fier [2]. Însă acest procedeu nu asigură condiții optime pentru procesul de demagnetizare la schimbarea conținutului ionic al apei, precum și în funcție de mulți parametri – viteze de curgere a apei în conducte, tensiunea câmpului magnetic și alți factori. Mai mult ca atât, cu scurgerea timpului de prelucrare factorul acțiunii magnetice 15 asupra apei se diminuează, ca rezultat eficacitatea îndepărtării sărurilor din apă scade și procesul devine instabil.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea eficacității și stabilității procesului electromagnetic de dedurizare a apei și îmbunătățirea calității prelucrării ei din contul formării în volum a centrelor de cristalizare magnetosusceptibile.

20 Esența invenției constă în aceea că procedeu de dedurizare a apei fierbinți fără reagenți include tratarea apei cu un curent periodic cu impulsuri dreptunghiulare directe și indirecte în prezența unei suspensii de particule magnetosusceptibile cu filtrarea ulterioară a precipitatului fin dispersat. În calitate de particule magnetosusceptibile se folosește magnetit, în cantitate de 0,01...0,05% din masa apei prelucrate, obținut prin dizolvarea anodică a electrozilor metalici în câmp electric continuu cu densitatea curentului de 3...5 25 mA/cm². Totodată se utilizează electrozi fabricați din oțeluri cu conținut redus de carbon, amplasați la o distanță de 1...3 mm, iar dizolvarea lor are loc la temperatura de 60...80°C, cu schimbarea periodică a polarității electrozilor în regim automat peste fiecare 10...20 min.

30 Rezultatul invenției constă în aceea că în urma dizolvării electrochimice a fierului în apa fierbinte prelucrată au loc un șir de procese de oxido-reducere și catalitice, precum și transformări fazo-disperse, de formare a microparticulelor de magnetit, care devin centre de cristalizare a sărurilor. Astfel are loc majorarea gradului de dedurizare a apei și îmbunătățirea calității prelucrării apei, sporirea eficacității și a stabilității procesului în timp datorită magnetosusceptibilității centrelor de cristalizare, care fac procesul 35 dirijabil.

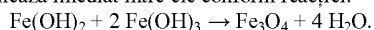
40 Electrozi metalici electrochimic dizolvabili în formă de placă cu grosimea de 2...3 mm, distanța dintre ei de 1...3 mm și cu suprafața totală de 5...10 cm² fiecare pot fi amplasați în conductă înainte de prelucrarea electromagnetică a apei, fiind izolați de scurgeri de curent. Exploatarea acestora este posibilă timp de câteva luni, după care ei se înlocuiesc cu alții. Procesul de electroliză poate fi însoțit de o pasivare neînsemnată a suprafeței anodice și în legătură cu aceasta se efectuează periodic în regim automat schimbarea polarității electrozilor peste fiecare 10...20 min, asigurând astfel desfășurarea procesului de 45 dizolvare electrochimică a fierului în regim activat.

În calitate de electrozi metalici este utilizat oțelul de tip nr. 3 sau oțelul Armco, care conține o cantitate minimă de impurități, având o pasivare neînsemnată în procesele electromagnetice.

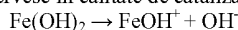
Pentru alimentarea electrozilor cu curent continuu și schimbarea automată a polarității electrozilor poate fi utilizat blocul redresor din instalația de formare a impulsurilor electromagnetice.

45 Prelucrarea electromagnetică cu impulsuri a apei se efectuează prin metode cunoscute. Pe conductă se deapănă conductorul electric de 12...20 ori, prin care trece curent impulsional cu frecvența de scanare a impulsurilor dreptunghiulare în limitele 2,5...5,3 kHz cu valoarea amplitudinii de 0,4...0,5 V la curentul de 4,5 mA cu schimbarea succesivă a pasului de 5...6 μs în limitele de la 185 μs până la 380 μs și invers.

50 Mecanismul proceselor de formare a microparticulelor de magnetit (Fe₃O₄) este legat de dizolvarea anodică primară a fierului cu formarea ionilor de Fe²⁺. Mai departe acest proces are loc în trepte, dar rapid, practic momentan, unde o parte de ioni de Fe²⁺ se oxidează până la starea trivalentă datorită unui șir de factori – prezența oxigenului și a substanțelor organice în apă, apoi împreună cu ionii Fe²⁺ hidrolizează repede cu formarea hidroxizilor corespunzători în stare coloidală. În condițiile prelucrării apei fierbinți la temperatura de 60...65°C și mai mare acest proces continuă să se dezvolte datorită instabilității stratului de 55 particule coloidale, care interacționează imediat între ele conform reacției:

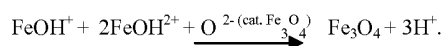
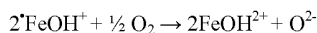


Ultimul proces are natură autocatalitică și se dezvoltă conform mecanismului radical în lanț, deoarece particulele de magnetit inițial formate servesc în calitate de catalizatori:

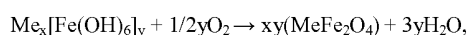


MD 3190 F1 2006.11.30

4



În cazul prezenței ionilor altor metale grele în apa prelucrată, au loc procese de formare a unor structuri cristaline complicate de tipul spinel, care posedă de asemenea proprietăți feromagnetice puternice, conform reacțiilor:



unde Me – Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ș.a.

Particulele de microferită formate și alte structuri spinel de tipul $\text{Me}_n\text{Fe}_{n-3}\text{O}_4$ posedă o structură pseudocristalină cu mărimea cristalelor mai mică de 1 μm , iar în condițiile acțiunii electromagnetice cu frecvență joasă devin centre de cristalizare a sărurilor. Deosebirea acestei cristalizări constă în aceea că ea se dezvoltă în volumul apei prelucrate cu formarea carbonatului de calciu și/sau de magneziu (CaCO_3 , MgCO_3) cu structură argonitică.

Această acțiune a câmpului electromagnetic preîntâmpină formarea pietrei de cazan pe elementele de încălzire datorită acțiunii lui asupra impurităților magnetosusceptibile din apă, de exemplu a particulelor de magnetit, iar prin intermediul lor asupra cristalizării sărurilor. Microcristalele de magnetit sub acțiunea câmpului magnetic cu frecvență variabilă a impulsurilor se fragmentează în elemente mici și particule separate, care modifică proprietățile apei prelucrate. Mecanismul acestor procese este cauzat de faptul că sub acțiunea câmpului electromagnetic exterior particulele formate inițial se distrug, deoarece microcristalele din care sunt formate acestea capătă aceeași orientare de-alungul câmpului, iar din contul forțelor apărute, particulele se distanțează una de alta. Astfel, mărunțirea particulelor de ferită conduce la formarea multiplexelor centre de cristalizare și formare a gazelor.

Concomitent cu aceasta, dezintegrarea sărurilor de bicarbonat de calciu și magneziu este însoțită de degajarea dioxidului conform reacției: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, care dizolvă sărurile de calciu cu formarea repetată a sărurilor de bicarbonat, care apoi sub acțiunea câmpului electromagnetic cu impulsuri de frecvență variabilă în direcție crescătoare și descrescătoare în limitele indicate, repede se transformă în structură argonitică cristalină în volumul de apă prelucrată, care ușor se înlătură prin filtrare sau prin sedimentare, asigurând în final dedurizarea fără reagenți a apei cu curățirea concomitentă a suprafeței cazanului de piatră formată anterior.

Un rol aparte în preîntâmpinarea formării de piatră pe suprafața instalațiilor de încălzire îl joacă microbulele de CO_2 , care posedă sarcină electrică și adeziune înaltă în raport cu depunerile organice și minerale. Ciocnindu-se cu pereții suprafeței, bulele rup particule de precipitat și le duc cu fluxul de lichid, curățind pereții țevilor și ai elementelor de încălzire. Datorită prezenței sarcinii electrice microbulele, aparute în urma prelucrării magnetice și distrugerii sărurilor de bicarbonat în apă capătă stabilitate chiar și la o presiune înaltă.

Astfel, un rol aparte în procesele de dedurizare electromagnetică a apei îl joacă procesul inițial de generare electrochimică a microparticulelor de magnetit, care sunt interrelaționate pentru dezvoltarea proceselor de cristalizare a sărurilor în volumul apei prelucrate, care asigură majorarea eficacității și stabilității procesului electromagnetic de dedurizare a apei și îmbunătățirea calității prelucrării ei din contul formării în volum a centrelor de cristalizare magnetosusceptibile. Eficacitatea acestui procedeu este condiționată de cristalizarea mai deplină a sărurilor în timp, ceea ce conduce la majorarea gradului de dedurizare în comparație cu cea mai apropiată soluție. Stabilitatea procesului de dedurizare este legată de generarea electrochimică continuă a microparticulelor feromagnetice, care devin centre de cristalizare a sărurilor și de formare a gazelor și înlătură sărurile din apă. Astfel, se îmbunătățește calitatea apei prelucrate, deoarece concomitent cu îndepărtarea sărurilor au loc procesele de cristalizare a sărurilor minerale și a ionilor metalelor grele și de adsorbție a particulelor proaspăt sedimentate a compușilor organici și a unui șir de anioni, inclusiv a nitraților și nitriților, ce se conțin în apă.

Procesele de cristalizare și formare a precipitatului decurge repede în timp. Particulele formate se precipită și sunt separate prin filtrare. Celelalte substanțe formate pot fi înlăturate prin metode-standard.

Exemplu de realizare a invenției

Dedurizarea electromagnetică a apei la temperatura de 65...80°C cu duritatea inițială de 5,3 mg echiv./l s-a efectuat în flux la generarea electrochimică a unei microcantități de particule magnetosusceptibile de magnetit obținut la dizolvarea anodică a fierului în câmp electric continuu cu schimbarea periodică a polarității electrozilor metalici peste fiecare 10...20 min în regim automat de electroliză cu densitatea curentului de 3...5 mA/cm² și spațiul interelectrodic de 1...3 mm. Se utilizează electrozi din oțel carbon nr.3 sau oțel Armco. Apa prelucrată a fost supusă filtrării, apoi s-a determinat duritatea.

MD 3190 F1 2006.11.30

5

Pentru realizarea procedurii a fost utilizat curentul cu frecvență de scanare a impulsurilor dreptunghiulare în limitele 2,5...5,3 kHz, valoarea amplitudinii de 0,4...0,5 V și curentul de 4,5 mA cu pasul de 5...6 μs în limitele de la 185 μs până la 380 μs și invers.

Datele experimentelor sunt prezentate în tabel.

5

Tabel

Prelucrarea electrochimică identică						Duritatea apei, mg echiv./l			
Tipul electrozilor metalici	Distanța interelectrodică, mm	Temperatura, °C	Densitatea anodică a curentului, mA/cm ²	Frecvența de schimbare a polarității ori/min	Cantitatea magnetitului generat, % masă	Conform condițiilor invenției		Conform condițiilor celei mai apropiate soluții	
						În prima perioadă	Peste 5 zile de prelucrare electromagnetice	În prima perioadă	Peste 5 zile de prelucrare electromagnetice
Oțel .3	1	60	5	10	0,05	0,8	0,8	1,8	1,9
	3	80	3	20	0,01	1,1	1,1	1,5	1,7
Armko	3	80	3	20	0,01	1,0	1,0	1,9	2,0
	1	60	5	10	0,05	1,1	1,1	1,7	1,8

În baza datelor prezentate în tabel conchidem că prelucrarea electromagnetice a apei cu dozarea concomitentă a magnetitului generat electrochimic în calitate de compus cu proprietăți fieromagnetice asigură procesului de dedurizare a apei o stabilitate mai mare, deoarece nu se atestă schimbări esențiale ce țin de duritatea apei în timp, pe când în condițiile celei mai apropiate soluții duritatea apei crește treptat și, respectiv, se majorează de 1,5...1,8 ori gradul de dedurizare al apei, care caracterizează îmbunătățirea calităților apei după prelucrare.

10

15

(57) Revendicări:

1. Procedeu de dedurizare a apei fierbinți fără reagenți, ce prevede tratarea apei cu un curent periodic cu impulsuri dreptunghiulare directe și indirecte în prezența unei suspensii de particule magnetosusceptibile și filtrarea ulterioară a precipitatului fin dispersat, **caracterizat prin aceea că** în calitate de particule magnetosusceptibile se folosește magnetit, în cantitate de 0,01...0,05% din masa apei prelucrate, obținut prin dizolvarea anodică a electrozilor metalici în câmp electric continuu cu densitatea curentului de 3...5 mA/cm².

20

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează electrozi fabricați din oțeluri cu conținut redus de carbon, amplasați la o distanță de 1...3 mm, iar dizolvarea lor are loc la temperatura de 60...80°C.

25

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dizolvarea are loc la schimbarea periodică a polarității electrozilor în regim automat peste fiecare 10...20 min.

30

(56) Referințe bibliografice:

- MD 2983 F2 2006.02.28
- MD 3049 F1 2006.05.31

Director adjunct Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

CIOCĂRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0116		
(22) Data depozit: 2006.04.10		
(51) ⁸ : Int.Cl: <i>C02F 5/02</i> (2006.01) <i>C02F 1/48</i> (2006.01) <i>C02F 9/12</i> (2006.01) Titlul : Procedeu de dedurizare a apei fierbinți fără reagenți (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: dedurizare, magnetit, curent continuu b) limba engleză: "hardness removal", magnetite, "direct current"		
Int.Cl.⁸: <i>C02F 5/02</i> (2006.01) <i>C02F 1/48</i> (2006.01) <i>C02F 9/12</i> (2006.01) I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (8) MD 1994-2005 EA 1996-2005 SU 1970-1992		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. MD 2983 F2 2006.02.28	1
A	2. MD 3049 F1 2006.05.31	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		25.09.2006
Examinatorul		Alexandru CIOCARLAN

