



MD 4148 C1 2012.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4148** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C01G 49/02* (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
C08L 5/12 (2006.01)
C08L 89/04 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2010 0107 (22) Data depozit: 2010.09.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.02.29, BOPI nr. 2/2012
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; JALBĂ Vitalii, MD; BESSE Pascale, FR; MAILHOT Gilles, FR; DELORT Ane-Marie, FR (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a goetitului stabilizat

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la un procedeu de
obținere a goetitului stabilizat, care poate fi
5 utilizat în procesele de tratare fotocatalitică și
microbiologică a apelor reziduale, ce conțin
compuși organici greu degradabili.

Procedeul, conform invenției, include
dizolvarea galvanochimică a fierului dintr-un
amestec de fier și cocs în soluție apoasă,
conținând agar-agar sau gelatină și clorură de
15 sodiu, la agitare continuă în flux, în prezența
aerului.

2
Procedeul se efectuează la un pH 6...10,
5 într-un galvanocoagulator cu tambur rotativ la
o viteză de 10...15 rot./min și un raport masic
fier : cocs de 1 : (2...3), timpul de contact fiind
10 de 5...8 min, după care se efectuează
concentrarea ulterioară a sedimentului prin
introducerea unui floclant, sedimentare și
centrifugare sau prin ultrafiltrare. În calitate de
15 floclant se utilizează poliacrilamidă, în
concentrație de 5...10 mg/l.

Revendicări: 2

MD 4148 C1 2012.09.30

(54) Process for producing stabilized goethite

(57) Abstract:

1 The present invention relates to a process
for producing stabilized goethite, which can be
used in the processes of photocatalytic and
microbiological treatment of wastewaters con-
taining hardly degradable organic matters.

The process, according to the invention,
includes the galvanochemical dissolution of
iron from a mixture of iron and coke in an
aqueous solution, containing agar-agar or
gelatin and sodium chloride, under continuous
flow agitation, in the presence of air.

2 The process is carried out at a pH 6...10,
in a drum galvanocoagulator rotating at a rate
of 10...15 rev./min and a mass ratio iron:coke
of 1: (2...3), the contact time being of 5...8
min, followed by subsequent concentration of
sediment by introducing a flocculant, sedi-
mentation and centrifugation, or ultrafiltration.
As flocculant is used polyacrylamide, in a
concentration of 5...10 mg/l.

Claims: 2

(54) Способ получения стабилизированного гетита

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к способу полу-
чения стабилизированного гетита, который
может быть использован в процессах фото-
каталитической и микробиологической об-
работки сточных вод, которые содержат
труднодеградируемые органические ве-
щества.

Способ, согласно изобретению, вклю-
чает гальванохимическое растворение же-
леза из смеси железа и кокса в водном
растворе, содержащем агар-агар или желатин
и хлорид натрия, при непрерывном
перемешивании в потоке, в присутствии
воздуха.

2 Способ проводят при pH 6...10 во вра-
щающемся со скоростью 10...15 об./мин
барабанном гальванокоагуляторе и мас-
совом соотношении железо:кокс равном 1 :
(2...3), время контактирования при этом
5...8 мин, после чего осуществляют после-
дующее концентрирование осадка путем
введения флокулянта, отстаивания и
центрифугирования, либо ультрафильтра-
цией. В качестве флокулянта используют
полиакриламид, в концентрации 5...10 мг/л.

П. формулы: 2

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a goetitului stabilizat, care poate fi utilizat în procesele de tratare fotocatalitică și microbiologică a apelor reziduale, ce conțin compuși organici greu degradabili.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a goetitului α -FeO(OH), care include hidroliza clorurii de fier FeCl₃ [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că hidroliza are loc lent, iar goetitul format este insuficient de stabil, deoarece la hidroliza necontrolată se formează oxid de fier (α -Fe₂O₃).

10 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu de obținere a particulelor hidrofile de goetit, care include dizolvarea galvanochimică a fierului pe baza formării elementului galvanic de scurtcircuit fier-cocs în mediu apos la contactarea alternativă între ele a componentelor cuplului galvanic.

15 Datorită diferenței de potențial electrochimic, fierul se polarizează anodic și trece în soluție fără a folosi o sursă electrică exterioară. Cocsul în cuplul galvanic se polarizează catodic [2].

Dezavantajul procedurii cunoscut constă în instabilitatea goetitului, deoarece odată cu continuarea procesului și atingerea în soluție a raportului molar al componentelor Fe(III):Fe(II)=2:1 se formează magnetit: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

20 Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea goetitului stabilizat și micșorarea cheltuielilor de producție.

Problema se soluționează prin aceea că procedeu de obținere a goetitului stabilizat include dizolvarea galvanochimică a fierului dintr-un amestec de fier și cocs în mediu apos la agitare continuă în flux, în prezența aerului, totodată în calitate de mediu apos se utilizează o soluție apoasă conținând agar-agar sau gelatină și clorură de sodiu, în următoarea concentrație, % mas.:

agar-agar sau gelatină 0,05...0,10

clorură de sodiu 0,5...1,0;

30 procedeu se efectuează la un pH 6...10, într-un galvanocoagulator cu tambur rotativ la o viteză de 10...15 rot./min și un raport masic fier : cocs de 1 : (2...3), timpul de contact fiind de 5...8 min, după care se efectuează concentrarea ulterioară a sedimentului prin introducerea unui floclant, sedimentare și centrifugare sau prin ultrafiltrare. În calitate de floclant se utilizează poliacrilamidă, în concentrație de 5...10 mg/l.

35 Agar-agarul este un produs obținut industrial din alge marine (agarofite) și are proprietatea de a forma geluri dense. El conține 70...80% polizaharide, 10...20% apă și 1,5...4,0% substanțe minerale.

Gelatina este un produs obținut la prelucrarea substanței proteice naturale – colagenului, ce se dizolvă bine în apă formând un gel.

40 Rezultatul tehnic obținut constă în aceea că la contactul aerului cu elementul galvanic în timpul scurtcircuitării pe suprafața cocsului are loc preponderent reacția catodică, iar pe suprafața fierului cea anodică. Procesul redox de bază are loc pe suprafața cocsului în condiții de aerare la un pH 6...10 și reprezintă reacția de reducere a oxigenului: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ cu alcalinizarea soluției. Totodată, în acest interval al pH este caracteristică reacția de pasivare a suprafeței fierului, de aceea rolul ionilor de clor adăugați în soluția apoasă constă în activarea neîntreruptă a suprafeței fierului și intensificarea reacției de dizolvare anodică a fierului, pentru formarea în aceste condiții a hidroxidului de fier: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$, care ulterior în procesele de oxidare și hidroliză se transformă în goetit: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$. Luând în considerare particularitățile reacției catodice, procesul galvanochimic va fi influențat de intensificarea aerării amestecului de reacție și mărirea suprafeței specifice a materialului catodic folosit (cocsului).

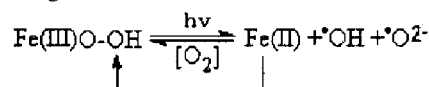
50 Optimal pentru desfășurarea acestor procese este pH 6...10. Aerarea și, respectiv, acțiunea oxigenului din aer asupra procesului poate fi asigurată prin construcția galvanocoagulatorului cu tambur rotativ, în care se încarcă amestecul fier-cocs și, respectiv, soluția apoasă, astfel încât să constituie jumătate din volumul tamburului. Prezența în interiorul tamburului a polițelor contribuie la amestecarea și aerarea continuă a amestecului. Aceasta se asigură la viteza optimă de rotație a tamburului de 10...15 rot./min și a timpului de contact

de 5...8 min. În dependență de parametrii menționați și de diametrul tamburului, precum și de alte caracteristici ale galvanocoagulatorului, se alege viteza de circulație a soluției prin el.

Totodată, particulele de goetit formate în acest proces se află în stare dispersă. Prezența în soluție a gelatinei sau agar-agarului, care au proprietăți tensioactive, duce la acoperirea particulelor de goetit, prevenind procesele de oxido-reducere, precum și de transformări fazo-disperse, stabilizând astfel structura particulelor formate de goetit.

Ca rezultat se obține un sediment relativ stabil sub formă de gel. Concentrarea lui poate fi accelerată prin introducerea flocculantului – poliacrilamidei (PAA) în concentrație de 5...10 mg/l, și ulterior prin sedimentare și centrifugare, sau prin ultrafiltrare la instalații standarde de tip BTY 0,5/2.

Goetitul astfel obținut poate fi folosit ca adaos la distrucția fotocatalitică sau microbiologică a compușilor organici greu degradabili din apele reziduale. Particulele de goetit, datorită dimensiunilor foarte mici, de la sine posedă reactivitate foarte înaltă, iar în condiții de iradiere ultravioletă sunt inițiate și reacții fotocatalitice cu formarea radicalilor liberi $\cdot\text{OH}$ și $\cdot\text{O}^{2-}$, care apar ca urmare a fotodisocierii $\text{FeO}(\text{OH})$ datorită grupei hidroxil și a oxigenului din componența moleculei de goetit.



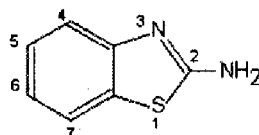
Radicalul $\cdot\text{OH}$ posedă energie liberă ce atinge valoarea de 263 kJ/mol, prin urmare manifestă activitate de oxidare sporită în raport cu substanțele organice, oxidând moleculele lor în baza mecanismului de desprindere a atomului de hidrogen cu formarea moleculei de apă, conform reacției de tip general: $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$. Radicalul $\cdot\text{O}^{2-}$ posedă proprietăți atât de oxidant, cât și de reducător, participând activ la procesele fotodistructive ale substanțelor organice, de exemplu din apele reziduale.

Agar-agarul și gelatina se folosesc deseori la cultivarea microorganismelor, de aceea prezența lor pe suprafața particulelor de goetit contribuie la dezvoltarea microorganismelor, de exemplu – genul *Rhodococcus* sau altele, care în procesul de dezvoltare accelerează distrucția compușilor organici greu degradabili până la mineralizarea completă a lor.

Astfel, se asigură rezultatul declarat – obținerea goetitului stabilizat și ieftinirea procesului de producție a lui.

Exemplu

Procedeu de obținere a goetitului stabilizat a fost efectuat prin dizolvarea galvanochimică a fierului dintr-un amestec de fier și coals, în mediu apos care conține soluție de agar-agar 0,1% mas. și clorură de sodiu 0,7% mas., în flux la pH=9,0 într-un galvanocoagulator cu tambur rotativ la o viteză de 10...15 rot./min, prin contactarea multiplă a pilurii de fier și coalsului în raport masic de 1 : 2,5, timpul de contact fiind de 8 min. În gelul format s-a introdus poliacrilamidă cu concentrația de 10 mg/l, s-a sedimentat, centrifugat și uscat. Sedimentul uscat a fost supus analizei difractometrice cu raze X. În același timp au fost supuse unei analize comparative proprietățile fotocatalitice, pentru aceasta substanța obținută a fost introdusă într-o soluție de 0,5 mmol/l de 2-aminobenzotiazol (ABT), cu următoarea structură:



în concentrație de 0,001 g/l. Benzotiazolii se referă la unele dintre cele mai greu degradabile substanțe organice. Astfel soluția obținută a fost supusă tratării ultraviolete folosind lămpile de tip DRT- 400 cu lungimea de undă a emisiilor de 180...400 nm, timp de o oră, ulterior soluția a fost filtrată și supusă analizei cromatografice gaz-lichid la cromatograful de tip HPLC Agilent Technology. Evaluarea scăderii concentrației ABT-ului a fost efectuată pe baza curbei de calibrare în dependență de schimbarea maximului cromatografic al acestui compus.

Paralel acestui procedeu, obținerea sedimentului cu conținut de fier și analize similare au fost efectuate conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel.

Tabel

Caracteristicile sedimentului		Concentrația ABT, mmol/l		Caracteristicile cristalografice ale sedimentului	
		Conform invenției	Conform celei mai apropiate soluții	Conform invenției	Conform celei mai apropiate soluții
Timpul tratării fotocatalitice, h	1	0,35	0,47	-	-
	2	0,27	0,45		
	3	0,21	0,42		
Caracteristicile roentgenografice ale sedimentului		-	-	Structură roentgen-amorfă	Intensitatea liniei de reflexie (400), (311) și (200), corespunzătoare compusului Fe_3O_4
Caracteristicile feromagnetice		-	-	Nu posedă	Posedă

5 Rezultatele prezentate relevă faptul că sedimentele obținute conform invenției nu sunt feromagnetice și se caracterizează printr-o structură amorfă, ceea ce indică o dispersare înaltă a particulelor. În același timp, caracteristica indirectă a proprietăților fotocatalitice poate servi ca dovadă a structurii ce corespunde goetitului cu formula $\alpha\text{-FeO(OH)}$, care poate fi utilizat în procesele de tratare fotocatalitică a apelor reziduale, ce conțin compuși organici greu degradabili.

10

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Реми Г. Курс неорганической химии. Москва, Мир, 1974, с. 270
2. Ковалева О. В. Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Кишинэу, USM, 2008, с. 302

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a goetitului stabilizat, care include dizolvarea galvanochimică a fierului dintr-un amestec de fier și cocs în mediu apos la agitare continuă în flux, în prezența aerului, **caracterizat prin aceea că** în calitate de mediu apos se utilizează o soluție apoasă conținând agar-agar sau gelatină și clorură de sodiu, în următoarea concentrație, % mas.:

agar-agar sau gelatină 0,05...0,10
clorură de sodiu 0,5...1,0;

procedeu se efectuează la un pH 6...10, într-un galvanocoagulator cu tambur rotativ la o viteză de 10...15 rot./min și un raport masic fier : cocs de 1 : (2...3), timpul de contact fiind de 5...8 min, după care se efectuează concentrarea ulterioară a sedimentului prin introducerea unui floclant, sedimentare și centrifugare sau prin ultrafiltrare.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de floclant se utilizează poliacrilamidă, în concentrație de 5...10 mg/l.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2010 0107 (22) Data depozit: 2010.09.27 (54) Titlul: Procedeu de obținere a goetitului stabilizat (71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (51) (Int.Cl): Int.Cl: C01G 49/02 (2006.01) C08L 89/04 (2006.01) B01J 13/00 (2006.01) C02F 101/30 (2006.01) C08L 5/12 (2006.01)	(32) Data de prioritate recunoscută: Raport de documentare internațională: ☐ da
II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface Note:	
III. Revendicări: claritatea, susținerea de descriere Note: ☒ satisface ☐ nu satisface	
IV. 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) C01G 49/02 C08L 5/12 B01J 13/00 C08L 89/04 b) termeni caracteristici în limba română: goethit, „oxi-hidroxid al fierului”, „goethit stabilizat cu gelatină, agar-agar”, „cuplul galvanic fier-cocs”, „amestec de fier și cocs”, floculare, poliacrilamidă, benzotiazoli "Worldwide" (Espacenet): a) C01G 49/02 C08L 5/12 B01J 13/00 C08L 89/04 b) termeni caracteristici în limba engleză: goethite, «iron oxyhydroxide», „goethite stabilized with gelatine, agar-agar”, „galvanic pair iron-coke”, „mixture of iron-coke”, flocculation, polyacrylamide, benzothiazole EA, CIS (Eapatis), FIPS (RU), SU: a) C01G 49/02 C08L 5/12 B01J 13/00 C08L 89/04 b) termeni caracteristici în limba rusă: гетит, «оксигидроксид железа», «гетит стабилизированный желатином, агар-агар», «гальванопара железо-кокс», «смесь железо и кокс», «флокуляционная обработка», полиакриламид, бензотиазол	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate 1. Ковалева О. В. Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Кишинэу, USM, 2008, p. 302	

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	RU 99113261 A 2001.05.10	1
A, D	Реми Г. Курс неорганической химии. Москва, Мир, 1974, с. 270	1
A, D, C	Ковалева О. В. Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Кишинэу, USM, 2008, р. 302	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 evidența 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 2011.12.12		
Examinator LEVIȚCHI Svetlana		