



MD 2497 F1 2004.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2497 (13) F1
(51) Int. Cl.⁷: C 02 F 1/32

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
<p>(21) Nr. depozit: a 2003 0013 (22) Data depozit: 2003.01.15</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.07.31, BOPI nr. 7/2004</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; DRAGALIN Ion, MD; MAILHOT Gilles, FR; BOLT Michele, FR; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de epurare a apei de impurități organice

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la un procedeu fotocatalitic de epurare a apei și poate fi utilizată la epurarea apelor de impurități organice.

Esența invenției constă în aceea că procedeul propus include prelucrarea fotocatalitică a apei cu raze ultraviolete, în prezența peroxidului de hidrogen și a ionilor metalelor polivalente. Totodată ionii metalelor polivalente se generează galvanochimic în câmpul de contact al cuplurilor galvanice formate la încărcarea particulelor din aliaj de fier și(sau) feromagnetic, în calitate de anod și material

2
5 carbonic, și(sau) cuprului - de catod, la magnetofluidizare, realizată de mișcarea în câmpul electromagnetic alternativ de 0,2...0,4 T a particulelor sferice de hexaferit de bariu magnetizate până la saturare, iar prelucrarea fotocatalitică se efectuează în flux cu viteza liniară de 10...20 cm/min, la un raport de masă peroxid de hidrogen / componente organice de (3...4) : 1, la un pH de 4,0...4,6 și iradiere ultravioletă de 12...20 mJ/cm².

Revendicări: 1

15

MD 2497 F1 2004.07.31

MD 2497 F1 2004.07.31

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu fotocatalitic de epurare a apei și poate fi aplicată la epurarea apelor de impurități organice.

5 Este cunoscut procedeu de epurare a apei de impurități organice și microfloră patogenă, pe calea tratării ei fotochimice cu raze ultraviolete.

Dezavantajul acestui procedeu constă în eficiența scăzută, deoarece procedeu nu asigură descompunerea fotochimică a substanțelor organice greu biodegradabile, a substanțelor organice toxice și a microorganismelor [1].

10 Cea mai apropiată soluție conform esenței invenției și rezultatului obținut este procedeu de epurare a apei de impurități organice, care include prelucrarea fotocatalitică cu raze ultraviolete, în prezența peroxidului de hidrogen și a ionilor metalelor polivalente [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în eficiența scăzută la epurarea apei cu o concentrație sporită de substanțe toxice greu biodegradabile și în faptul că procesul de epurare necesită mult timp.

15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sporirea eficienței și productivității instalațiilor de epurare a apei prin distrugerea substanțelor greu biodegradabile, pe calea acționării fizico-chimice complexe asupra lor și transformarea compușilor toxici în substanțe netoxice biodegradabile.

20 Esența invenției constă în aceea că procedeu propus include prelucrarea fotocatalitică a apei cu raze ultraviolete, în prezența peroxidului de hidrogen și a ionilor metalelor polivalente. Totodată, ionii metalelor polivalente se generează galvanochimic, în câmpul de contact al cuplurilor galvanice formate la încărcarea particulelor din aliaj de fier și (sau) feromagnetic, în calitate de anod și material carbonic, și (sau) cuprului - de catod, la magnetofluidizarea realizată de mișcarea în câmpul electromagnetic alternativ de 0,2...0,4 T a particulelor sferice de hexaferit de bariu magnetizate până la saturare, iar prelucrarea fotocatalitică se efectuează în flux, cu viteza liniară de 10...20 cm/min, la un raport de masă peroxid de hidrogen/componente organice de (3...4) : 1, la un pH de 4,0...4,6 și iradierea ultravioletă de 12...20 mJ/cm².

25 Rezultatul invenției constă în sporirea eficacității procesului de dezinfectare a apei de compuși organici stabili, prin distrugerea fotocatalitică în compuși netoxici, rezultați în urma acțiunii magnetohidrodinamice succesive în câmp electromagnetic, facilitând diminuarea stabilității structurilor lor moleculare și generarea catalitică a particulelor active - a ionilor metalelor polivalente - fier și magneziu, precum și a microparticulelor compușilor lor oxizi, pentru intensificarea reacțiilor de oxidare sub influența radicalilor activi, care se formează în condițiile radiației ultraviolete, în prezența peroxidului și a particulelor active catalitice, ceea ce asigură sporirea productivității procesului de distrugere a compușilor organici. Microparticulele compușilor oxizi ai fierului și magneziului, formate pe parcursul procesului galvanochimic, posedă proprietăți absorbante datorită cărui fapt adsorb produsele intermediare a reacțiilor de oxidare, ceea ce permite majorarea eficacității procesului de epurare.

30 Pentru realizarea procedeuului propus pot fi utilizate particule sferice, magnetizate până la starea de saturație, din hexaferit de bariu, care posedă proprietăți magnetice sporite, au diametrul de 5...8 mm, sunt acoperite cu un strat de nairit vulcanizat și sunt magnetizate până la saturare. În calitate de sursă de radiație ultravioletă, pot fi utilizate lămpi cu mercur de presiune sporită TQ 718, cu puterea de 700 W, lămpi de tipul NOC, de marca ДВ 36 sau analogice acestora.

35 În calitate de aliaje ale fierului ca component anodic a perechii galvanice pot fi utilizate deșeurile de pilitură metalică sau de fier Armko, precum și zăcământ natural îmbogățit de feromagnetit. În calitate de componentă catodică a perechii galvanice poate fi utilizat grafitul sau cocsul, sau pilitura de la prelucrarea mecanică a pieselor de cupru.

40 La acțiunea magnetohidrodinamică asupra particulelor de hexaferit de bariu cu proprietăți magnetice sporite în câmpul electromagnetic poligradient intensiv, format pe contul câmpului magnetic continuu al particulelor și al câmpului electromagnetic aplicat alternativ în procesul obținerii stratului magnetofluidizat, are loc ciocnirea continuă a particulelor metalice între ele, în volumul apei prelucrate și cu ajutorul căreia se asigură acțiunea câmpului magnetic asupra diminuării stabilității legăturii electronice în structura moleculelor substanțelor organice în apă. Concomitent în apă se degajă gazele dizolvate în apă, în special oxigenul, care ulterior participă la procesele de oxidare-generare.

55 Magnetofluidizarea particulelor sferice de hexaferit de bariu, care posedă energie cinetică și masă sporită, transmite mișcare de vibrație încălzirii componentelor perechii galvanice, care este amplasată deasupra particulelor feromagnetice vibrante. La contactul suprafețelor particulelor perechii galvanice, diferență de potențial electrochimic a scurtcircuitului elementului galvanic este de circa 1 V. În urma procesului de electroliză internă, la contactul succesiv al componentelor perechii

MD 2497 F1 2004.07.31

4

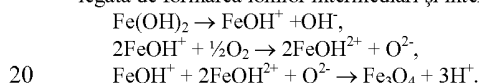
galvanice, are loc dezvoltarea fierului și/sau a magneziului în ioni, au loc de asemenea transformările fazo-disperse, care formează microparticulele feritelor și a hidroxizilor acestor metale în stare microcoloidală.

5 Astfel, materialul carbonic, ca și cuprul în perechea galvanică, se polarizează catodic, iar în prezența oxigenului, pe catod are loc reacția: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$. În prezența peroxidului de hidrogen se poate produce reacția: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^- + 2\text{OH}^-$.

În aceste condiții, aliajul de fier sau feromagnetitul se polarizează anodic, ceea ce conduce la dezvoltarea lor electrochimică însoțită de formarea ionilor de fier (II) și magneziu (II), precum și a ionilor de fier (III).

10 Microcoloizii se formează la interacțiunea ionilor solubili ai metalelor polivalente – de fier și magneziu cu grupele hidroxide, stabilindu-se un echilibru între ele determinat de valorile derivatelor solubilității hidroxizilor.

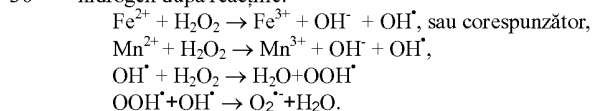
Microferitele se formează în procesul galvanochimic în urma interacțiunii microcoloizilor sau a radicalilor lor în formă de precipitate înalt disperse de oxizi cu structură cristalină cu formula generală $(\text{Me}_2^{k+} \text{O}_k^{2-})_{m/2} (\text{Fe}_2^{3+} \text{O}_3^{2-})_n$, unde Me caracterizează metalul, k – valența lui, m și n – numere întregi. Mecanismul formării feritelor la interacțiunea hidroxizilor metalelor (fierului și cromului) este legată de formarea ionilor intermediari și interacțiunea lor:



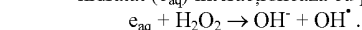
Particulele de magnetit formate catalizează acest proces comunicându-i un caracter catalitic. Hidroxizii de crom (III) și magneziu (II) formează de asemenea radicali intermediari, care interacționează analogic cu radicalii hidroxizi ai fierului, cu formarea feritelor cu structură spinel. Acțiunea catalitică a microferitelor poate fi determinată de defectele lor de structură, care condiționează dezvoltarea proceselor de catalizare electronică heterogenă, intensificând procesele de distrugere fotocatalitică a substanțelor organice în mediu acvatic.

Sub influența ionilor de fier (II) și (III), care sunt catalizatori într-un proces omogen de prelucrare a sistemelor acvatice ce conțin substanțe organice, se formează un șir de radicali activi

30 OH^\cdot , OOH^\cdot și $\text{O}_2^{\cdot-}$, ca rezultat al reacțiilor de disproporționare a moleculelor de peroxid de hidrogen după reacțiile:



Formarea radicalilor activi, care sunt oxidanți puternici în soluțiile apoase, are loc în urma radiolizei moleculelor de apă, sub influența unei radiații ultraviolete puternice, din diapazonul lungimilor de undă de 180...300 nm, conform reacției: $\text{H}_2\text{O} + \lambda\text{-raze} \rightarrow \text{OH}^\cdot + e_{\text{aq}}^-$. Astfel, electronul hidratat (e_{aq}^-) interacționează cu peroxidul de hidrogen, formând radicali activi:



Astfel, în conformitate cu procedeele propuse, se asigură formarea radicalilor activi în prezența peroxidului de hidrogen, prin patru mecanisme:

- datorită proceselor fotochimice a catalizei omogene și heterogene, care are loc în prezența metalelor polivalente (fierul și magneziul) sau a particulelor în formă de microferite și microcoloizi, care generează în soluții din contul electrolizei interne perechi galvanice din fier/material carbonic sau cupru, iar magneziul sporește acțiunea catalitică a fierului, din contul efectului sinergetic;
- 45 - în urma radiolizei moleculelor de apă sub influența radiației ultraviolete;
- sub influența electroionilor hidratați;
- în urma interacțiunii radicalilor activi.

Radicalii OH^\cdot și OOH^\cdot posedă valori înalte ale energiei negative (263 kJ/mol), prin urmare denotă activitate de oxidare sporită în raport cu substanțele organice, oxidând moleculele organice conform mecanismului de scindare a atomului de hidrogen cu formarea moleculei de apă, conform reacției: $\text{RH} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$. Radicalul $\text{O}_2^{\cdot-}$ posedă proprietăți favorabile în calitate de oxidant și reducător, de aceea reduce ușor legăturile organice. Distrugerea compușilor organici stabili, care nu se supun metodelor biochimice de distrugere, sub influența radicalilor activi, decurge prin diferite mecanisme, care depind atât de structurile moleculare a acestor legături, cât și de condițiile tratării.

60 Așadar, prelucrarea fizico-chimică complexă a apei asigură o eficacitate și productivitate sporită a procesului de distrugere a compușilor organici stabili.

MD 2497 F1 2004.07.31

5

Exemplu de realizare a invenției:

Au fost supuse decontaminării soluțiile model, în care în calitate de component de bază a fost utilizat benzotiazolul C_7H_5NS , care este aplicat în pesticidele ce poluează mediul. Apa a fost de asemenea prelucrată conform celei mai apropiate soluții.

5 În calitate de sursă de radiație ultravioletă s-a utilizat lampa cu lungime de undă 205...315 nm și maximumul de 260 nm. Concentrația galvanochimică a ionilor de fier și magneziu generați, precum și a hidroxizilor și oxizilor au fost determinată prin metoda spectrofotometriei atomice, iar cantitatea de benzotiazol a fost analizată după filtrarea apei prelucrate, prin metoda gascromatografică. Cantitatea sumară a fazelor organice în mediul acvatic, până și după epurare, a fost apreciată conform consumului chimic de oxigen (CCO), după valoarea oxidării bicromatice și conform consumului biologic de oxigen (CBO). Rezultatele analizelor CCO și CBO sunt prezentate mai jos:

Tabelul 1

Nr.	Concentrația benzotiazolului, mg/l	CCO, mg/l	CBO, mg/l
I	37	224	37
II	55	318	38
III	95	439	38

15

Conform datelor obținute, concentrația de benzotiazol în apa prelucrată scade până la concentrația remanentă de mai puțin de 1 mg/l, iar eficacitatea este de 98,5...99,6%, deci cu 3...3,5% mai sporită decât la soluția cea mai apropiată. În același timp, durata epurării s-a micșorat de 5, 6 ori, iar concentrația peroxidului de hidrogen introdus – de 1,72 ori.

20

25 (57) Revendicare:

Procedeu de epurare a apei de impurități organice, care include prelucrarea fotocatalitică cu raze ultraviolete, în prezența peroxidului de hidrogen și a ionilor metalelor polivalente **caracterizat prin aceea că**, ionii metalelor polivalente se generează galvanochimic în câmpul de contact al cuplurilor galvanice formate la încărcarea particulelor din aliaj de fier și(sau) feromagnetită, în calitate de anod și material carbonic, și(sau) cupru - de catod la magnetofluidizare, realizată de mișcarea în câmpul electromagnetic alternativ de 0,2...0,4 T a particulelor sferice de hexaferit de bariu magnetizate până la saturare, iar prelucrarea fotocatalitică se efectuează în flux cu viteza liniară de 10...20 cm/min la un raport de masă peroxid de hidrogen / componente organice de (3...4) : 1, la un pH de 4,0...4,6 și iradiere ultravioletă de 12...20 mJ/cm².

35

(56) Referințe bibliografice:

1. Photochemical oxidation of p - chlorofenol by UV/H₂O₂ and photo - Fenton process// Montaser Y. Ghaly, et al. "J. Waste Management". Vol. 21, Issue 1, 2001, p.41...47

Șef Secție: EGOROVA Tamara

Examinator: IUSTIN Viorel

Redactor: UNGUREANU Mihail

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0013		
(22) Data depozit: 2003.01.15		
(51) ⁷ : C 02 F 1/32 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de epurare a apei de impurități organice (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : impurități organice, epurare, fotocacalitic		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
Au fost consultate cererile de brevet și brevetele MD, EA, SU pe anii 1994-2003,1995-2003 și respectiv 1971-2003 Int. Cl. ⁷ C 02 F 1/32		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 1636, G2 2001.03.31	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> 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	2004.04.28	
Examinatorul	IUSTIN Viorel	