



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00272**

(22) Data de depozit: **11.04.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2012** BOPI nr. 5/2012

(41) Data publicării cererii:  
**30.10.2009** BOPI nr. 10/2009

(73) Titular:  
• **PERETZ SANDU, STR.TĂTULEȘTI NR.1,  
BL.103, SC.D, PARTER, AP.32, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **PERETZ SANDU, STR.TĂTULEȘTI NR.1,  
BL.103, SC.D, PARTER, AP.32, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 6203709 B1; JP 2003/113427 A;  
US 2007/0205157 A1**

(54) **PROCEDEU PENTRU REȚINEREA DERIVAȚILOR  
NITROFENOLICI DIN APELE REZIDUALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor bile de alginat și la utilizarea acestora ca adsorbant pentru derivații nitrofenolici prezenți în apele reziduale provenite din procesele de fabricare a derivaților nitrofenolici, coloranților și pesticidelor. Procedeu conform invenției constă din amestecarea a 1...4 părți pulbere de alginat de sodiu, având greutatea moleculară medie de 120...160 kDa, cu 96...99 părți apă demineralizată, amestecul se încălzește la o temperatură de 40...50°C, sub agitare continuă timp de 3...4 h, după care soluția rezultată se pune în contact cu o soluție de clorură de calciu de concentrație 2...4,5%, din care rezultă bile de alginat de calciu, cu un diamteru de 1...5 mm, care se

mențin în aceeași soluție timp de 10...14 h, pentru maturare, apoi se introduc într-o soluție de clorură ferică de concentrație 2...2,7%, timp de 14...17 h, din care rezultă bile alginat dopate cu ioni ferici care, în continuare, se tratează cu o soluție de bromură de dodeciltrimetil amoniu de concentrație 0,5...1%, timp de 10...30 min, pentru complexare. Bilele de alginat, conform invenției, se utilizează în cantitate de 0,30...0,45 kg la 100 l apă, rezultând o retenție a poluanților nitrofenolici de 92...98%.

Revendicări: 3



# RO 123443 B1

1           Invenția se referă la un procedeu pentru epurarea avansată a apelor uzate cu ajutorul  
bilelor de alginat, destinat tratării apelor provenite din procesele de fabricare a derivaților  
3           nitrofenolici, a coloranților, sau a pesticidelor.

          Sunt cunoscute în prezent diferite procedee pentru îndepărtarea poluanților organici  
5           din apele uzate ce conțin derivați nitrofenolici, care utilizează: procedee chimice (**US4804480**),  
tratamente chimice cuplate cu adsorția pe cărbune activ (**US 5356539**, oxidarea fotocatalitică  
7           a poluanților organici (**US 5501801**), procedee de biosorție (**US5648313**), adsorția pe  
schimbători de ioni sau extracția în solvenți specifici cuplată cu incinerarea poluanților organici  
9           (**US 4925565**).

          Din brevetul **US 6203709 B1** este cunoscut un procedeu de îndepărtare a compușilor  
11           oxianionici din apele poluate, prin contactarea acestora cu un mediu sorbtiv conținând alginat  
de calciu dopat cu fier feric în procent de 0,5...4%, pentru un timp care să permită  
13           îndepărtarea poluantului din apă, urmată de separarea apei decontaminate de numitul mediu  
sorbativ în formă de bile, având diametrul cuprins între 1 și 6 mm. Conform prezentării pe larg  
15           a invenției, alginatul de calciu dopat cu fier feric se obține prin tratarea unei soluții de alginat  
de sodiu cu o soluție de clorură de calciu, iar alginatul de calciu astfel obținut este reacționat  
17           cu clorură ferică, bilele de alginat de calciu dopat cu fier feric rezultate fiind deshidratate în  
scopul depozitării lor ulterioare.

          Este cunoscut de asemenea, din cererea de brevet **US 2007/0205157 A1**, un proce-  
19           deu de reducere a compușilor metalici din fluide, utilizând bile de alginat, cu dimensiunea  
mai mică de 1 mm.

          Dezavantajele acestor procedee constau în aceea că, în cazul utilizării procedeeleor  
23           chimice și a celor care utilizează extracția în solvenți specifici, se formează produși secun-  
darii de reacție; procedeele care utilizează schimbători de ioni sunt lente; procedeele biolo-  
25           gice necesită timpi mari de tratare și se aplică numai la debite moderate; oxidarea fotoca-  
talică este energofagă și costisitoare; adsorția pe cărbune activ necesită volume mari de  
27           substanță adsorbantă și trebuie cuplată cu un alt procedeu pentru ca epurarea să fie  
eficientă.

          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în reținerea practic totală a deri-  
29           vților nitrofenolici, fără a produce compuși secundari în urma procesului de tratare avansată  
a apelor reziduale conținând acești poluanți organici.

          Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, pentru  
33           îndepărtarea derivaților nitrofenolici din apele reziduale, se aduce în contact apa reziduală,  
având un conținut de 3...4 mg/l derivați nitrofenolici, cu bile de alginat de calciu cu un  
35           diametru de 1...4 mm și/sau cu bile de alginat de calciu dopat cu ioni ferici cu un diametru  
de 2...5 mm, într-un raport masic optim bile de alginat: apă de 0,30...0,45:100, sub agitare  
37           continuă cu o viteză de 30...40 rot/min, la pH menținut între 6 și 7, timp de 24...50 h, după  
care apa epurată este separată de bile prin filtrare, iar bilele încărcate cu derivați nitrofenolici  
39           sunt uscate la 20...25°C, obținându-se o micșorare a volumului acestora cu 75...81%.

          Conform invenției, bilele de alginat de calciu se prepară prin picurarea unei soluții de  
41           alginat de sodiu cu concentrația de 1,0...4,5%, într-o soluție de clorură de calciu cu  
concentrația de 2...5%, în care sunt menținute pentru maturare timp de 10...14 h, după care  
43           sunt introduse pentru complexare într-o soluție de bromură de dodeciltrimetil amoniu cu  
concentrația de 0,5...1,3%.

          Bilele de alginat dopate cu ioni ferici, conform invenției, se obțin prin introducerea  
45           bilelor de alginat de calciu într-o soluție de clorură ferică cu concentrația de 2,0...2,7%, în  
care sunt menținute timp de 14...17 h, urmată de spălarea bilelor de alginat dopate cu ioni  
47           ferici rezultate, cu o soluție de acid clorhidric având concentrația de 0,7...1,1% și complexare  
cu soluție de bromură de dodeciltrimetil amoniu cu concentrația de 0,8...1,3%.

# RO 123443 B1

Procedeul conform invenției, care utilizează bile de alginat, prezintă următoarele avantaje:	1
- asigură reținerea practic totală a derivaților nitrofenolici din apele reziduale;	3
- nu necesită dotări speciale și este simplu de operat;	
- este eficient și ușor de realizat;	5
- necesită un aport minim de energie;	
- în urma procesului de adsorbție a nitrofenolilor, nu se modifică temperatura și pH-ul apelor epurate.	7
Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.	9
<b>Exemplul 1.</b> Procedeul conform invenției constă dintr-o succesiune de faze, după cum urmează: se prepară o soluție de alginat de sodiu prin amestecarea a 1...4 părți pulbere de alginat de sodiu cu greutatea moleculară medie de 120...160 kDa și 96...99 părți apă demineralizată, părțile fiind exprimate în greutate; amestecul se încălzește la temperatura de 40...50°C, sub agitare continuă la 80...100 rot/min, timp de 3...4 h. Soluția obținută se picură de la o distanță de 3...5 cm, cu ajutorul unei microseringi prevăzute cu un ac de diametru 0,3 mm, într-o soluție de clorură de calciu ( $\text{CaCl}_2$ ) de concentrație 2,0...4,5 %. Bilele de alginat de calciu se formează instantaneu (fiecare având un diametru cuprins între 1 și 4 mm) și sunt menținute pentru maturare, timp de 10...14 h, în soluția de $\text{CaCl}_2$ . Bilele sunt introduse pentru complexare într-o soluție de tensioactiv, bromură de dodeciltrimetil amoniu, de concentrație 0,5...1,0%, unde se ține timp de 10...20 min. Într-un vas dotat cu agitator (la 30...40 rot/min), apa reziduală cu un conținut de 3...4 mg/l derivați nitrofenolici este pusă în contact cu bilele, la un dozaj optim de 0,35...0,45 kg bile alginat de calciu la 100 l apă, reglându-se valoarea pH-ului între 6 și 7. Procesul de adsorbție durează între 25 și 50 h, cu o retenție a poluanților de 92...95%, iar în momentul în care conținutul de nitrofenoli ajunge la 0,15...0,32 mg/l, apa epurată este separată de bile prin filtrare. Bilele încărcate cu poluanți organici sunt uscate la temperatura mediului de 20...25°C, când acestea își reduc volumul cu 77...81% și pot fi stocate în locuri special amenajate pentru deșeuri.	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
<b>Exemplul 2.</b> Procedeul conform invenției constă dintr-o succesiune de faze, după cum urmează: soluția de alginat de sodiu se obține prin amestecarea a 1,5...4,5 părți pulbere de alginat de sodiu cu greutatea moleculară medie de 120...160 kDa și 95,5...98,5 părți apă demineralizată, părțile fiind exprimate în greutate; amestecul se perfectează la 40...50°C, sub agitare continuă la 90...120 rot/min, timp de 3...4 h. Soluția astfel obținută se picură de la o distanță de 2...4 cm, cu ajutorul unei microseringi prevăzute cu un ac de diametru 0,3 mm, într-o soluție de clorură de calciu de concentrație 2,5...5,0 %. Bilele de alginat de calciu se formează instantaneu (fiecare având un diametru cuprins între 2 și 5 mm) și sunt menținute pentru maturare în soluția de $\text{CaCl}_2$ , timp de 11...15 h. Bilele sunt introduse într-o soluție de clorură ferică ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de concentrație 2,0...2,7%, timp de 14...17 h, pentru doparea cu ioni ferici, apoi sunt spălate cu o soluție de acid clorhidric de concentrație 0,7...1,1%. Bilele dopate se introduc pentru complexare într-o soluție de tensioactiv, bromură de dodeciltrimetil amoniu, de concentrație 0,8...1,3 %, timp de 10...30 min. Într-un vas dotat cu agitator (la 30...40 rot/min), apa reziduală cu un conținut de 3...4 mg/l derivați nitrofenolici este pusă în contact cu bilele, la un dozaj optim de 0,3...0,4 kg de bile alginat dopate cu ioni ferici la 100 l apă, reglându-se valoarea pH-ului între 6 și 7. Procesul de adsorbție durează între 24 și 48 h, cu o retenție a poluanților de 96,0...98,5%, iar când conținutul de nitrofenoli ajunge la 0,045...0,16 mg/l, apa epurată este separată de bile prin filtrare. Bilele încărcate cu poluanți organici sunt uscate la temperatura mediului de 20...25°C, când acestea își reduc volumul cu 75...80% și pot fi stocate în locuri special amenajate pentru deșeuri.	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

## Revendicări

1

3

1. Procedeu pentru îndepărtarea derivaților nitrofenolici din apele reziduale, cu ajutorul bilelor de alginat de calciu sau a celor de alginat de calciu dopat cu ioni ferici, **caracterizat prin aceea că** se aduce în contact apa reziduală având un conținut de 3...4 mg/l derivați nitrofenolici, cu bile de alginat de calciu cu un diametru de 1...4 mm și/sau cu bile de alginat de calciu dopat cu ioni ferici cu un diametru de 2...5 mm, într-un raport masic optim bile de alginat:apă de 0,30...0,45:100, sub agitare continuă cu o viteză de 30...40 rot/min, la pH menținut între 6 și 7, timp de 24...50 h, după care apa epurată este separată de bile prin filtrare, iar bilele încărcate cu derivați nitrofenolici sunt uscate la 20...25°C, obținându-se o micșorare a volumului acestora cu 75...81%.

5

7

9

11

13

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** bilele de alginat de calciu se prepară prin picurarea unei soluții de alginat de sodiu cu concentrația de 1,0...4,5%, într-o soluție de clorură de calciu cu concentrația de 2...5%, în care sunt menținute pentru maturare timp de 10...14 h, după care sunt introduse pentru complexare într-o soluție de bromură de dodeciltrimetil amoniu cu concentrația de 0,5...1,3%.

15

17

19

21

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** bilele de alginat dopate cu ioni ferici se obțin prin introducerea bilelor de alginat de calciu într-o soluție de clorură ferică cu concentrația de 2,0...2,7%, în care sunt menținute timp de 14...17 h, urmată de spălarea bilelor de alginat dopate cu ioni ferici rezultate, cu o soluție de acid clorhidric având concentrația de 0,7...1,1% și complexare cu soluție de bromură de dodeciltrimetil amoniu cu concentrația de 0,8...1,3%.

