



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00861**

(22) Data de depozit: **02/11/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/05/2021** BOPI nr. **5/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PIRVU VALERIU CRISTIAN,
STR. CĂRĂBUȘULUI NR. 28, BL. 145,
SC. C, AP. 107, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **BARBULESCU LAURA EUGENIA,
STR.INDEPENDENȚEI NR.9, ET.4, AP.24,
PANTELIMON, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 8337626 (B2); FANG SUN, WEI-LING
SUN, "A SIMULTANEOUS REMOVAL OF
BERYLLIUM AND AMMONIUM-NITROGEN
FROM SMELTING WASTEWATER IN
BENCH - AND PILOT - SCALE
BIOLOGICAL AERATED FILTER",
VOL. 210, PP. 263-270, 2012; A. RAMESH,
K. RAMA MOHAN, K. SETHAIAN & N.
VENKATESWARLU CHOUDARY,
"REMOVAL OF BERYLLIUM FROM
AQUEOUS SOLUTIONS BY ZEOLITE 4A
AND BENTONITE", SEPARATION
SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 37,
PP. 1123-1134, 2002**

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A BERILIULUI UTILIZÂND
O COLOANĂ DE RETENȚIE PE BAZĂ DE DEȘEU DE TITAN**



RO 134130 B1

1 Această invenție se referă la recuperarea beriliului utilizând o coloană de retenție pe
bază de deșeu de titan. Deșeul de titan este valorificat prin transformarea sa într-un material
3 cu suprafață nanostructurată, capabil să rețină dar să și elibereze Beriliu în vederea separării
și recuperării acestuia.

5 Este cunoscută din brevetul **US 8337626 (B2)** o metodă de eliminare a contaminării
cu beriliu dintr-un articol, metoda implică dizolvarea poliizobutilenei într-un solvent cum ar
7 fi hexanul pentru a forma o soluție de adeziv, înmuierea substratului în adeziv pentru a
produce o preforma și apoi uscarea preformei pentru a produce mediul de curățare mediile
9 de curățare sunt de obicei utilizate uscate, fără niciun agent de curățare lichid pentru a freca
suprafața articolului și a elimina contaminarea cu beriliu sub un nivel de nedetectare.

11 De asemenea este cunoscut din articolul [**“A simultaneous removal of beryllium
and ammonium-nitrogen from smelting wastewater in bench- and pilot-scale biological
13 aerated filter” - FangSun, Wei-Ling Sun, Chemical Engineering Journal, Volume 210,
1 Nov. 2012, Pag. 263-270**] faptul că se realizează investigații pentru îndepărtarea simultană
15 a beriliului și a topirii apelor uzate prin reactoare cu filtru aerat biologic, în mai multe etape
arătând că sistemul poate suporta sarcini de șoc, iar eficiența medie de îndepărtare pentru
17 beriliu a fost de 92,6%, respectiv 95,0%, extracția secvențială indică faptul că mecanismul
primar de îndepărtare în primele doua reactoare a fost prin precipitare.

19 Este cunoscut din articolul [**“Removal of beryllium from aqueous solutions by
zeolite 4A and bentonite - A. Ramesh , K. Rama Mohan , K. Seshaiyah & N.
21 Venkateswarlu Choudary, Separation Science and Technology Volume 37, 2002 - pag.
1123-1134**] faptul că adsorbția și desorbția beriliului pe zeolit 4A și bentonită a fost studiată
23 folosind studii de sorbție în serie, au fost studiați parametri precum timpul de echilibru, efectul
pH-ului și efectul dozei de adsorbant asupra adsorbției, adsorbantii au prezentat potențiale
25 bune de sorbție pentru beriliu cu o valoare maximă la pH 5,0.

27 Beriliul este un element relativ rar dar foarte toxic. Expunerea la beriliu poate cauza
pneumonie chimică, berilioză și chiar cancer [**M.O. Abd El-Magied, A. Mansour, F.A.A.
Alsayed, M.S. Atrees, S. Abd Eldayem, J. Disper Sci. Technol, 39, (2018), 1597-1605**].
29 Be este foarte apreciat în industria aeronautică, dată fiind stabilitatea termică de care se
bucură și densitatea scăzută. Este de 1,85 ori mai puțin dens decât apa ceea ce-l face să
31 înlocuiască titanul și aliajele acestuia în componentele aeronautice [**W. Speer, O.S. Es-Said,
Eng Fail Anal, 11, (2004), 895-902**]. Datorită densității scăzute și a transparenței reduse față
33 de razele X, beriliul este utilizat ca ecran de protecție în toate echipamentele ce utilizează
raze X. Este un bun candidat pentru centralele nucleare jucând rol de moderator. Aliajele
35 beriliului sunt cunoscute în industria semiconductorilor date fiind proprietățile acestora privind
elasticitatea dar și comportamentul optic [**A. Gultekin, M. Kemal Ozturk, M. Tamer, T. Bas,
37 International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements, vol.
3, (2015), pag. 340-349**]. În industria metalurgică este frecvent întâlnit la fabricarea
39 bronzurilor.

41 Fiind unul din cele mai toxice elemente neradioactive, monitorizarea lui a devenit o
problema acută de mediu. Limita de detecție a beriliului foarte joasă face posibilă
monitorizarea concentrației acestuia utilizând spectrometria ICP-OES.

43 Datorită importanței beriliului sunt descrise numeroase metode de reținere și
concentrare precum: precipitarea, schimbul de ioni, extracție lichid-lichid, extracție în faza
45 solidă [**P. Ashtari, K.M. Wang, X.H. Yang, S.J. Ahmadi, Anal Chim. Acta, 646, (2009) 123-
127**],[**A. Aziz, S. Jan, F. Waqar, B. Mohammad, M. Hakim, W. Yawar, J. Radioanal Nuci
47 Ch, 284, (2010), 117-121**]. Adsorbția beriliului este considerată cea mai eficientă și convena-
bilă tehnică din cauza simplității, fiabilității și selectivității ridicate.

RO 134130 B1

| | |
|--|------------------|
| Tehnica utilizării paturilor de adsorbție formate din diverse materiale activate (carbon, zeoliți, bentonita, polistiren, silicagel și oxizi metalici) introduse în coloane este folosită pe scară largă pentru separarea diverșilor compuși. Tendința utilizării nanomaterialor în locul celor de mai sus este în creștere [P. Liang, Y.C. Qin, B. Hu, Z.C. Jiang <i>Anal. Chem. Acta</i> , 440 , (2001)], [P. Liang, B. Hu, Z.C. Jiang, Y.C. Qin, T.Y. Peng, <i>J. Anal. At. Spectrom</i> , 16 (2001)], [P. Liang, Y.C. Qin, C. X. Li, T.Y. Peng, Z.C. Jiang, <i>Fresenius J., Anal. Chem</i> , 368 , (2000)], [J. Yin, Z.C. Jiang, G. Chang, B. Hu, <i>Anal. Chem. Acta</i> 540 , (2006)], [X. L. Pu, Z.C. Jiang, B. Hu, H.B. Wang, <i>J. At. Spectrom</i> , 19 (2004), p. 904]. | 1 3 5 7 |
| Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicărilor constă în reținerea beriliului prin adsorbție valorificând un deșeu de titan prin transformarea acestuia într-un material adsorbant. | 9 11 |
| Procedeele conform invenției se referă la obținerea unui pat de retenție pentru recuperarea beriliului valorificând un deșeu de titan prin transformarea acestuia printr-un procedeu electrochimic într-un nanomaterial adsorbant. | 13 |
| Nanomaterialul creat pentru adsorbția beriliului provine la rândul lui, dintr-un produs secundar al unei fabrici producătoare de lingouri de titan (practic un deșeu) ce pune el însuși probleme serioase de stocare în regim de asigurarea calității și protecției mediului. Această invenție soluționează și găsirea unei întrebuintări potrivite a acestui deșeu (șpan de titan nerecirculabil) alături de posibilitatea separării beriliului. | 15 17 19 |
| Procedeele conform invenției presupune: | |
| - obținerea materialului adsorbant pentru beriliu prin nanostructurarea suprafeței șpanului de titan; | 21 |
| - realizarea coloanei de retenție pe bază de șpan de titan nanostructurat; | 23 |
| - demonstrarea funcționalității coloanei de retenție a beriliului. | |
| <i>Obținerea materialului adsorbant pentru beriliu prin nanostructurarea suprafeței șpanului de titan.</i> | 25 |
| Modalitatea de obținere a materialului adsorbant presupune transformarea acestuia într-un nanomaterial prin următoarele etapele: | 27 |
| - curățarea șpanului de titan prin ultrasonare 15 min pentru îndepărtarea impurităților; | 29 |
| - anodizarea șpanului de titan la 40 V, folosind un contraelectrod de platina, timp de 2 h pentru obținerea structurii nanotubulare de dioxid de titan pe suprafața acestuia folosind ca electrolit o soluție formată din NH ₄ F 0,5%, apă bidistilată 2% și restul etilen glicol; | 31 |
| - calcinarea șpanului, astfel tratat, la temperatura de 450°C, timp de 2 h, pentru creșterea cristalinității nanoarhitecturii formate. Această structură nou creată a fost pusă în evidență prin microscopia electronică cu baleiaj (SEM) fig 1. | 33 35 |
| Fig. 1, imagine SEM cu nanoarhitectură creată pe șpanul de titan. | |
| Nanotuburile create pe suprafața șpanului de titan au rolul de a reține în interiorul lor atomii de beriliu. | 37 |
| <i>Realizarea coloanei de retenție pe bază de șpan de titan nanostructurat.</i> | 39 |
| Procedeele de reținere a beriliului este concepută utilizând o coloană de sticlă de 20 cm lungime și 5 mm diametru interior, manufacturată, în care este introdus nanomaterialul adsorbant creat conform descrierii anterioare. Toate determinările cantitative au fost făcute utilizând spectrometrul de emisie optică cu plasma cuplată inductiv (ICP-OES), legat direct la coloana cu pat adsorbant. | 41 43 |
| <i>Adsorbție și eliberare a beriliului și demonstrarea funcționalității coloanei.</i> | 45 |
| Procedeele conform invenției constă în patru etape: | |
| - activarea coloanei prin spălarea acesteia cu o soluție acidă (1% HCl); | 47 |
| - trecerea prin coloană a unei soluții sintetice de beriliu de concentrație 5 ng/ml (pregătită din soluție standard 1000 mg/L) cu pH 12 (fixarea pH-ului s-a făcut cu NaOH 0,1 n); | 49 |

RO 134130 B1

1 - spălarea coloanei cu aceeași soluție acidă (1% HCl) pentru recuperarea Beriliului;
2 - analizarea soluțiilor înainte și după trecerea prin coloană cu spectrometru pentru
3 evidențierea reținerii și recuperării beriliului.

4 Fixarea pH-ului la 12 pentru soluția sintetică a fost stabilit în urma unui studiu folosind
5 aceeași concentrație de beriliu la diverse pH-uri. Pentru evitarea eventualelor interferențe
6 au fost selectate pentru beriliu, 3 lungimi de undă diferite: 234,861 nm, 313,042 nm respectiv
7 313,107 nm. Rezultatele analizelor făcute sunt prezentate în tabelul 1 următor.

9 *Rezultatele analizelor pentru soluția sintetică de beriliu*

Tabelul 1

| Etapa | Tipul soluției | Be ng/ml 234,861 nm | Be ng/ml 313,042 nm | Be ng/ml 313,107 nm |
|---|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Activarea coloanei | Soluție acidă | 0,0743 | 0,1682 | 0,0698 |
| | Soluție acidă | 0,0610 | 0,1209 | 0,0761 |
| | Soluție acidă | 0,0328 | 0,0910 | 0,0137 |
| Trecerea prin coloană a soluției sintetice | Soluție sintetică Be 5 ng/ml | 0,0109 | 0,0078 | 0,0176 |
| Procent de reținere a Be la trecerea prin coloană | | 99,78% | 99,84% | 99,64% |
| Spălarea coloanei și recuperarea beriliului | Eluție | 4,5351 | 4,5623 | 4,5631 |
| | Eluție | 0,4410 | 0,4506 | 0,3341 |
| | Eluție | 0,2139 | 0,2138 | 0,1491 |
| | Eluție | 0,1483 | 0,1412 | 0,0480 |
| Procent de recuperare a Be după prima eluție | | 90,70 | 91,24 | 91,26 |

31 În urma trecerii prin coloană a soluției sintetice ce conține beriliu, acesta este reținut
32 în procent de peste 99%, practic total. Tubulatura de dioxid de titan creată reține cu ușurință
33 în interior ionii de beriliu, dat fiind raza atomică scăzută a acestora. La prima eluție acesta
34 este eliberat în procent de 90...92%. Următoarele 3 spălări au rolul de a îndepărta restul
35 urmelor de beriliu dar și pentru a regenera coloana pentru următoarele utilizări. Coloana se
36 poate folosi timp îndelungat, nanoarhitectura nedepreciindu-se în timpul utilizării acesteia.

37 Aceste rezultate au demonstrat capacitatea ridicată de reținere și apoi de eliberare
38 a beriliului printr-un procedeu nou ce utilizează eficient materiale ieftine obținute prin
39 valorificarea unui deșeu de titan.

RO 134130 B1

Revendicare

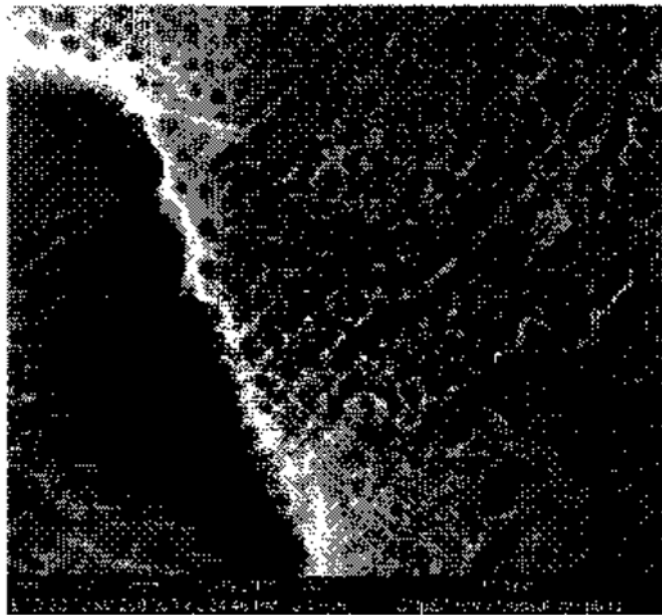
1

Procedeu de recuperare a beriliului prin adsorbție pe un pat realizat dintr-un material
metalic activat, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: obținerea 3
materialului absorbant pentru beriliu prin nanostructurarea electrochimică a suprafeței prin
formare de nanotuburi de TiO_2 , activarea coloanei cu o soluție acidă de HCl, trecerea prin 5
coloană a unei soluții cu o concentrație cunoscută de beriliu, acesta fiind reținut într-un
procent de 99%, urmată de eluția coloanei cu o soluție acidă care eliberează beriliu în 7
procent de 90...92%, făcând posibilă separarea, concentrarea și recuperarea ulterioară a 9
beriliului.

(51) Int.Cl.

C22B 3/04 (2006.01);

C22B 35/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 234/2021