



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00348**

(22) Data de depozit: **16/05/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2013 BOPI nr. **12/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **HRISTEA GABRIELA,
STR.TÂRGU NEAMȚ NR.34, BL.A 17, SC.D,
ET.1, AP.50, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **MILITARU ADRIAN GIGI, STR. ROTUNDĂ
NR.15, BL.H23, SC.2, ET.4, AP.28,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **LIPCINSKI DANIEL, STR. LABORATOR
NR.123, BL. V14, SC.2, AP.50, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**GABRIELA HRISTEA, SORIN ROȘCA,
CORNELIA PANAITESCU, M.
GRIGORESCU, "CARBON XEROGELS
SYNTHESIZED BY PYROLYSIS OF
RESORCINOL- FORMALDEHYDE
ORGANOGELS", REVISTA DE CHIMIE
(BUCUREȘTI), VOL. 58, PP. 673-676, 2007;
KR 20050022986 (A); RO 126241 A0**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL CARBONIC
COMPOZIT PENTRU DESALINIZAREA CAPACITIVĂ A APEI
DE MARE**



RO 129080 B1

1 Inventția se referă la un material carbonic compozit, pentru desalinizarea capacitivă
a apei de mare, și la un procedeu de obținere pe bază de xerogeluri carbonice, materialul
3 compozit utilizându-se ca material de electrod în sisteme de deionizare capacitivă a apei.

Este cunoscut faptul că:

5 - aerogeluri carbonice sunt materiale similare xerogelurilor carbonice, cu destinație
tratamente de desalinizare a apei de mare, aceste materiale fiind utilizate drept electrozi în
7 dispozitive de tip deionizare capacitivă (CDI); tot în acest sens, pentru desalinizarea apei de
mare au fost utilizați electrozi realizați din carbon activ (pulbere);

9 - xerogelurile carbonice sunt materiale poroase, obținute prin piroliza gelurilor umede.
Aerogelurile diferă de xerogeluri în principal prin sistemul de pori dezvoltat ca urmare
11 a metodei de eliminare a apei (la aerogeluri eliminarea apei se face în condiții supercritice;
xerogelurile se obțin prin evaporarea convectivă în vid a gelurilor precursore). Între cele
13 două materiale diferența esențială rezidă în porozitate, în sistemul de pori format în urma
procesării, care, în cazul aerogelurilor, în general, este mult mai uniform (ca dimensiuni și
15 distribuție) față de sistemul poros al xerogelurilor.

Desalinizarea capacitivă este metoda de desalinizare a apei de mare sau/și a apei
17 sărate (saramuri), prin tehnica deionizării capacitive. Deionizarea capacitivă (CDT: capacitive
deionization technology) a fost identificată și testată prima dată, ca o potențială metodă
19 alternativă de desalinizare masivă, în laboratoarele Lawrence Livermore (Berkeley, SUA).
Principiul tehnologiei CDI: electrozi cu suprafață specifică mare, încărcăți electric, pot
21 adsorbi cantitativ diferite componente ionice din apă. Până în prezent, în ciuda activității con-
siderabile de cercetare referitoare la sistemele CDI, nu s-a depășit stadiul de stație pilot,
23 instalație de laborator sau unități demonstrative pentru a se ajunge la nivelul comercializării.
Cel mai important aspect al acestei tehnologii îl constituie materialul de electrod.

25 Companii care activează în domeniul CDI: Biosource Inc. și Sabrex of Texas,
Capacitive Deionization Technology Systems Inc., ENPAR Technologies Inc. Ontaho
27 Canada. Toate tehnologiile amintite fac uz de aerogeluri carbonice ca material de electrod.

Este cunoscut, din lucrarea **Gabriela Hristea, Sorin Roșca, Cornelia Panaitescu,**
29 **M. Grigorescu, "Carbon xerogels synthesized by pyrolysis of resorcinol-formaldehyde**
organogels", Revista de chimie (București), 2007, vol. 58, nr.7, pp. 673-676, faptul că
31 sinteza unui xerogel carbonic are la bază reacția de policondensare a rezorcinolului cu
formaldehidă și bicarbonat de sodiu drept catalizator, adăugând glicerină drept agent de
33 plastifiere, pentru a preveni creșterea rapidă a ratei policondensării, apoi soluția este turnată
în fiole de sticlă și încălzită la 50...60°C, timp de 15...60 min; gelul organic rezultat este o
35 parte pus în acetonă și păstrat 1 săptămână...3 luni, apoi supus pirolizei, iar altă parte apoi
supus direct pirolizei la temperaturi cuprinse în intervalul 800...950°C, timp de 2 h, apoi răcit
37 la temperatura camerei.

Din cererea de brevet **KR 20050022986 (A)** este cunoscută o metodă de preparare
39 a unei membrane aerogel, compozit utilizat într-un proces de desalinizare care cuprinde
etape de: preparare a unei soluții cuprinzând rezorcinol, formaldehidă, solvent și catalizator,
41 imersarea unei membrane poroase în soluția coloidală, obținerea unui gel umed de gelifi-
care, uscarea și încălzirea membranei poroase.

43 De asemenea, din documentul de brevet **RO 126241 A0** este cunoscut un modul
capacitiv de desalinizare cu electrozi pe bază de xerogel carbonic, pentru îndepărtarea
45 ionilor sau impurităților din apă sau afluenți, alcătuit din șase celule formate din perechi de
electrozi, fiecare electrod constând dintr-o placă din material compozit.

47 Celule electrochimice cu electrozi de aerogel carbonic: astfel de celule electrochimice
constau în stive de electrozi (perechi de electrozi dispuși față în față) și care, sub o încărcare
49 de potențial, funcționează în mod capacitiv (pentru îndepărtarea diversilor contaminanți dintr-un
efluent lichid). Electrodializa cu membrane bipolare poate fi utilizată pentru îndepărtarea sărurilor
51 neutre în componentele lor acide sau bazice, astfel încât reciclarea să devină posibilă cu

RO 129080 B1

minime riscuri pentru mediu. Electro dializa însă nu este un proces 100% eficient, generând curenți de apă cu diluții diferite de NaNO_3 pe lângă HNO_3 și NaOH . Electrozii de aerogel carbonic pot fi utilizați pentru îndepărtarea NaNO_3 dintr-un efluent concentrat pentru reciclare într-o celulă de electro dializă. Soluțiile (apă de tratat) sunt trecute prin stive de electrozi de aerogel carbonic, fiecare având o suprafață specifică mare ($400...1000 \text{ m}^2/\text{g}$) și o rezistivitate electrică scăzută ($< 40 \text{ m}\Omega\text{cm}$). După polarizare, anionii și cationii sunt îndepărtați din electrolit de către câmpul electric impus, și menținuți în stratul dublu electric format la suprafața electrozilor. Acest proces este capabil să îndepărteze și alte impurități ca, de exemplu: metale grele dizolvate sau coloizi în suspensie.	1
Materialele cunoscute și utilizate până în prezent ca electrozi în dispozitive cu tehnologie de tip deionizare capacitivă a apei prezintă următoarele dezavantaje:	3
- carbonul activ, carbonul sticlos, spumele carbonice, diferitele tipuri de grafit sintetic și recent aerogelurile carbonice se comportă diferit în raport cu structura și proprietățile lor, atunci când sunt folosite ca electrozi în dispozitive de tratare a apei. Carbonul activ este ieftin, dar conductivitatea sa electrică este nesatisfăcătoare (aproape non conductiv), datorată, în principal caracterului său amorf. Carbonul tratat între 600 și 800°C (așa-numitul carbonul "soft") manifestă o capacitate electrochimică raportată la greutate de 2 sau 3 ori mai mare decât a grafitului, dar dezavantajul major îl reprezintă ireversibilitatea capacității electrochimice (ca valoare) și instabilitatea la revenire (poor cycle stability). Aerogelurile carbonice, deși elimină o serie din dezavantajele enumerate mai sus, presupun o tehnologie costisitoare, ce implică uscarea supercritică - la temperatura CO_2 lichid (raportat la un modul de desalinizare capacitiv - dintre toate elementele modulului, prețul electrodului este cel mai mare) și un timp îndelungat de procesare (2 săptămâni, cu tehnologia existentă pentru obținerea de masă activă la nivelul sutelor de grame).	5
Ca tehnologie, desalinizarea capacitivă are ca dezavantaje majore:	7
1. inexistența datelor operaționale pe termen lung (necesare pentru sisteme de dimensiuni industriale) și	9
2. dificultatea de a preconiza durata de viață a electrodului și/sau efectul de colmatare a electrodului, din cauza condițiilor biologice/chimice - din aceleași considerente expuse la punctul 1.	11
Problema tehnică va fi rezolvată prin obținerea unui material carbonic compozit având caracteristici fizico-chimice, morfologie și structură care să faciliteze adsorbția anumitor săruri din apa de mare.	13
Material carbonic compozit, pentru desalinizarea capacitivă a apei de mare, și procedeul de obținere a acestuia, conform invenției, pe bază de geluri organice, de tip rezorcină-formaldehidă (RF), înlătură dezavantajele mai sus menționate prin aceea că se realizează în 5 etape:	15
- în prima etapă se obține un hidrogel organic, în urma policondensării rezorcinolului (R) cu formaldehida (F) (raport molar R:F de 1:2; raport molar catalizator (C):R:C de 1:200; 1:500; 1:1000), în prezența unui catalizator bazic;	17
- în a doua etapă, o împâslitură carbonică activată în prealabil este impregnată (cu 3%) cu hidrogelul obținut în prima etapă;	19
- în a treia etapă, materialul compozit rezultat în urma impregnării este supus îmbătrânirii la 85°C , timp de 48 h;	21
- în etapa a patra, apa din materialul compozit rezultat în etapa 3 este dezlocuită printr-un schimb de solvent timp de 48 h, prin refluxare;	23
- în etapa a cincea, gelul organic rezultat în etapa a patra este supus unui tratament termic până la o temperatură maximă de $900...1000^\circ\text{C}$, în atmosferă controlată; materialul rezultat se caracterizează prin: densitate aparentă: $0,14...0,80 \text{ g}/\text{cm}^3$; S_{BET} : $100...900 \text{ m}^2/\text{g}$, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm), conductiv electric R: $0,5...10 \Omega$; capacitate electrochimică: $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2...500 \text{ mF}/\text{cm}^2$.	25

RO 129080 B1

- 1 Invenția prezintă următoarele avantaje:
- 3 - obținerea unei dimensiuni de pori controlabilă în domeniul mezo- și microporilor
(1...50 nm);
- 5 - controlul dimensiunii de pori prin schimbarea concentrației reactanților;
- 7 - suprafața specifică a xerogelului carbonic cuprinsă în intervalul 100...900 m²/g (fără
a fi impregnat în substratul pâslă carbonică);
- 9 - densitate aparentă a materialului compozit xerogel-pâslă carbonică: 0,14...
0,80 g/cm³;
- 11 - tehnologie necostisitoare (ceea ce implică un cost redus de obținere a materialului
de electrod);
- 13 - obținerea aerogelurilor carbonice - materiale similare xerogelurilor carbonice care
fac obiectul acestei invenții, și folosite în scopuri identice;
- 15 - materialele carbonice obținute sunt conductive din punct de vedere electric:
rezistență electrică de ordinul Ω (0,5... 10 Ω);
- 17 - capacitate electrochimică: 25 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$...700 mF/cm²;
- 19 - chimia suprafeței complexă - posibilități de funcționalizare.

17 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura ce
reprezintă voltametrie cicilică pentru material carbonic pe bază de xerogel carbonic testat în
19 H₂SO₄ 1M.

21 Conform invenției, pentru realizarea materialului carbonic pe bază de xerogel
carbonic, utilizat ca material de electrod, se folosesc următoarele materii prime:

- 23 - rezorcinol: 99%;
- 25 - formaldehidă: 37%;
- 27 - Na₂CO₃: 99,8% anhidru;
- 29 - împâslitură carbonică: (6,35 mm grosime, 99% C).

31 Pentru obținerea materialului carbonic conform invenției, materiile prime se dozează
și se prelucrează după tehnologia următoare:

Etapa 1

Policondensare

33 Rezorcinolul (R) solid, împreună cu soluția de formaldehidă (F), se introduc într-un
vas Berzelius prevăzut cu agitare; se pornește agitarea timp de 2 h, până la dizolvarea
completă a rezorcinolului. După dizolvare, în amestecul de reacție este introdus Na₂CO₃ (C),
amestecându-se în continuare. Amestecul de sinteză este lăsat la temperatura camerei 24 h,
în vid. Raportul molar R:F folosit este de 1:2, iar raportul molar C:R utilizat a fost de 1:200;
1:500, 1:1000.

Etapa 2

Impregnare

37 Pâsla carbonică (utilizată ca substrat pentru xerogelul organic). dezaerată inițial la
39 105°C. în vid. și activată prin tratare cu HNO₃ 30%. este impregnată cu gelul (3%) din etapa
1. prin autoclavare la 80 bari. un timp determinat.

Etapa 3

Îmbătrânire

43 Materialul compozit rezultat în urma impregnării este supus îmbătrânirii la 85°C. timp
de 48 h.

Etapa 4

Schimb de solvent

47 Apa rămasă în materialul compozit rezultat în etapa 3 este dezlocuită printr-un
schimb de solvent timp de 48 h, prin refluxare.

Etapa 5	1
<i>Piroliza</i>	
În etapa cinci, compozitul rezultat în etapa 4 este supus unui tratament termic realizat după un palier termic prestabilit, de la temperatura camerei până la o temperatură maximă de 900...1000°C, în atmosfera controlată. Viteza de încălzire: 5°C/min. Materialul obținut are consistență solidă/monolitică și forma geometrică bine definită. Gelul organic impregnat inițial în pâsla carbonică devine, la finalul acestui tratament termic, un xerogel carbonic.	3 5 7
În continuare se prezintă caracteristici ale materialului obținut conform procedurii descrise.	9
Caracteristicile materialelor carbonice, pe bază de xerogel carbonic, obținute conform invenției, sunt următoarele:	11
- densitate aparentă: 0,14...0,80 g/cm ³ ;	
- S _{BET} : 100...900 m ² /g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm);	13
- conductiv electric, rezistență electrică: 0,5...10 Ω;	
- capacitate electrochimică: 25 μF/cm ² ...700 mF/cm ² ;	15
- formă monolitică, aspect sticlos;	
- culoare: neagră.	17

RO 129080 B1

1

Revendicare

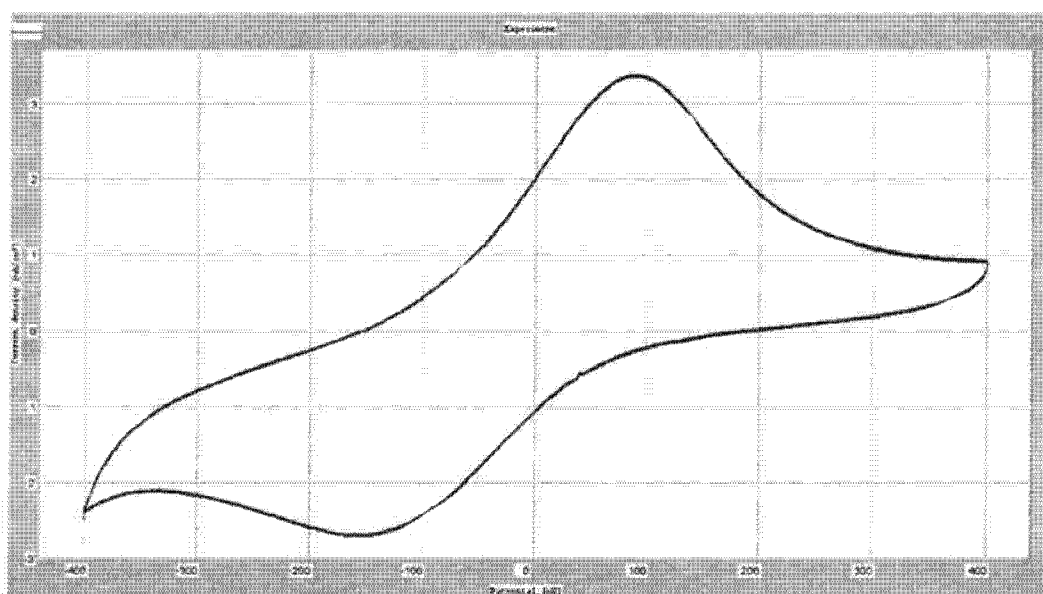
3 Procedeu de obținere a materialului carbonic, pe bază de xerogel carbonic, destinat
tratamentelor de desalinizare a apei de mare, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă,
5 se obține un hidrogel organic prin policondensarea rezorcinolului cu formaldehidă, după care
este introdus bicarbonatul de sodiu Na_2CO_3 , drept catalizator, amestecul de sinteză este
7 lăsat 24 h la temperatura camerei, în vid; în etapa a doua, o împâslitură carbonică dezaerată
inițial la 105°C , în vid, și activată prin tratare cu acid azotic HNO_3 30%, este impregnată cu
9 gelul obținut în prealabil, prin policondensare, după care compozitul rezultat este supus
îmbătrânirii timp de 48 h, la o temperatură de 85°C , apa din materialul compozit rezultat fiind
11 dezlocuită printr-un schimb de solvent timp de 48 h, prin refluxare, rezultând un gel organic
ce este supus unui tratament termic de piroliză, la o temperatură de $900\text{...}1000^\circ\text{C}$, în atmo-
13 sferă controlată.

(51) Int.Cl.

C02F 1/46 (2006.01);

C02F 1/26 (2006.01);

H01G 4/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 440/2016