



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00260**

(22) Data de depozit: **28/04/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/10/2018** BOPI nr. **10/2018**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN  
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,  
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **GHEJU MARIUS TRAIAN,  
ALEEA CRIVAIA NR. 2, SC. B, AP. 9, ET.2,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **BALCU IONEL, STR.SEVERIN, NR.9,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **MOȘOARCĂ GIANNIN EMANUEL,  
STR.ARH.VICTOR VLAD, NR.9, AP.8,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **VANCEA COSMIN NICOLAE,  
STR.HORIA MĂCELARIU, NR.5, BL.250,  
AP.11, TIMIȘOARA, TM, RO**

(54) **COMPOZIȚIE SINERGICĂ REACTIVĂ PENTRU TRATAREA  
APELOR POLUATE CU CROM HEXAVALENT**

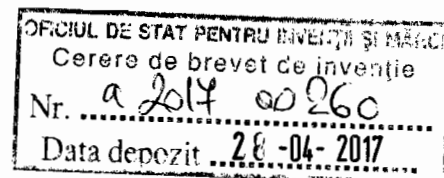
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție sinergică reactivă, pentru îndepărtarea cromului hexavalent din ape poluate. Compoziția conform invenției este constituită, în procente masice, din 10...30% MnO<sub>2</sub> și 70...90% Fe

metalic, având o granulație maximă de 0,5 mm.

Revendicări: 1





## DESCRIEREA INVENȚIEI

### COMPOZIȚIE SINERGICĂ REACTIVĂ PENTRU TRATAREA APELOR POLUATE CU CROM HEXAVALENT

Invenția se referă la o compoziție reactivă, cu efect sinergic, utilizată pentru îndepărtarea cromului hexavalent din ape poluate.

Compușii cromului hexavalent Cr(VI) sunt utilizați în numeroase domenii, precum: depunerea electrolică a unor straturi decorative sau de protecție, tratarea și conservarea lemnului, finisajul textil, controlul coroziunii etc. Deoarece Cr(VI) există sub forma unor anioni cu solubilitate, mobilitate și toxicitate extrem de ridicată, este evident faptul că îndepărtarea Cr(VI) este un proces esențial care trebuie aplicat tuturor efluenților industriali care conțin acest poluant, precum și tuturor apelor naturale contaminate cu Cr(VI) care urmează a fi folosite ca sursă de apă potabilă [1]. Dintre procedeele prin care Cr(VI) poate fi eliminat din apele contaminate pot fi amintite: procese de adsorbție, reducere la Cr(III), procese de membrane, procese de schimb ionic, procese electrochimice, procese biologice [2,3]. Procedeele folosite în mod uzual pentru tratarea apelor cu conținut de Cr(VI) constă în reducerea chimică a Cr(VI) la Cr(III), urmată de precipitarea Cr(III). Dintre reactivii reducători ce pot fi folosiți pentru reducerea Cr(VI), pot fi amintiți: săruri ale fierului divalent, dioxid de sulf, hidrogen sulfurat, sulfiți, metabisulfiți, ditioniți, fier metalic [4]. Din păcate, utilizarea acestor reactivi prezintă o serie de dezavantaje precum: sunt scumpi, toxici, necesită utilizarea unor instalații complexe ce solicită o monitorizare atentă. În cazul fierului metalic ( $Fe^0$ ), care este un reactiv ieftin și netoxic, utilizarea este limitată de existența unui dezavantaj major datorat procesului de coroziune: formarea în timp a unor straturi pasivante de oxizi/hidroxizi la suprafața  $Fe^0$ . Reactivitatea pe termen lung a  $Fe^0$  față de Cr(VI) depinde de capacitatea sa de a acționa ca donor de electroni; din păcate, straturile pasivante formate vor împiedica transferul de electroni de la suprafața  $Fe^0$  [5-7]. Ca urmare, se produce o scădere rapidă în timp a capacității  $Fe^0$  de eliminare a Cr(VI), ceea ce înseamnă că o parte importantă din  $Fe^0$  folosit va rămâne neutilizată. Pentru evitarea dezavantajelor pe care le au materialele reducătoare prezentate mai sus, au fost propuse diverse alte materiale pentru eliminarea Cr(VI) din apele contaminate. Spre exemplu, brevetul CN105836925 cu titlul "Hexavalent chromium-wastewater treatment method integrating

reduction, adsorption and magnetic removal” propune utilizarea unui nano-adsorbant, preparat prin depunerea de acizi fenolici cu moleculă mică la suprafața unor nano-particule magnetice. În brevetul US2008169238 cu titlul ”Biosorption system produced from biofilms supported in faujasite (FAU) zeolite, process obtaining it and its usage for removal of hexavalent chromium (Cr(VI))” este propusă eliminarea Cr(VI) prin utilizarea unui zeolit la suprafața căruia a fost depus un biofilm. Brevetul JP2001058192 ”Removal of hexavalent chromium” propune utilizarea rumegușului pentru eliminarea Cr(VI). Din păcate, toate aceste materiale au, la rândul lor, o serie de alte dezavantaje importante, precum: dificultatea obținerii lor, utilizarea unor bacterii care pot afecta utilizarea ulterioară a apei și/sau complexitatea proceselor de tratare a apelor care folosesc acești reactivi.

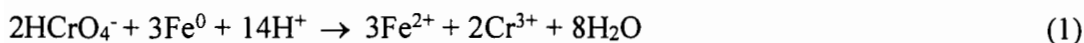
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în identificarea unor condiții tehnice care să asigure, cu costuri scăzute, randamente ridicate de eliminare a Cr(VI) din apele poluate.

Compoziția sinergică reactivă pentru îndepărtarea Cr(VI), conform invenției, este alcătuită dintr-un amestec de fier metalic ( $\text{Fe}^0$ ) și dioxid de mangan ( $\text{MnO}_2$ ), obținut prin combinarea particulelor de  $\text{Fe}^0$  și  $\text{MnO}_2$  cu dimensiuni mai mici de 0,5 mm, astfel încât procentul masic al  $\text{MnO}_2$  în amestecul rezultat să fie de 10 - 30%. Eliminarea Cr(VI) în prezența compoziției sinergice reactive are loc prin următoarele mecanisme [4,8,9]:

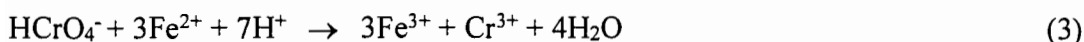
1) Adsorbție la suprafața  $\text{Fe}^0$ , sau la suprafața oxizilor existenți pe  $\text{Fe}^0$ ;

2) Adsorbție la suprafața  $\text{MnO}_2$ ;

3) Reducere heterogenă (directă) la suprafața  $\text{Fe}^0$ :



4) Reducere omogenă (indirectă) cu produși solubili de coroziune a  $\text{Fe}^0$ :

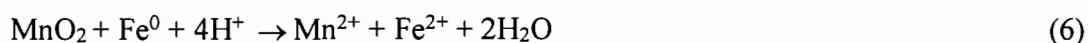




Dintre aceste mecanisme, reducerea indirectă cu  $\text{Fe}^{2+}$  este unul dintre mecanismele principale care contribuie la eliminarea  $\text{Cr(VI)}$  [6,9]. Principalul generator de  $\text{Fe}^{2+}$  este, alături de reacția (1), procesul de coroziune al  $\text{Fe}^0$  în prezența apei:



Din păcate, generarea de  $\text{Fe}^{2+}$  este inhibată în timp datorită formării unor straturi pasivante la suprafața  $\text{Fe}^0$ . Eficiența ridicată a compoziției reactive de eliminare a  $\text{Cr(VI)}$  se datorează reacției dintre  $\text{MnO}_2$  și  $\text{Fe}^0$  [10]:



Se observă că din reacția (6) rezultă cantități suplimentare de  $\text{Fe}^{2+}$  care vor putea, în continuare, să reducă  $\text{Cr(VI)}$  la  $\text{Cr(III)}$  conform reacției (3). Datorită faptului că aceste reacții au loc, în general, cu consum de protoni, va avea loc o creștere a pH-ului cu cca 0,5-1 unități, fapt ce va avantaja precipitarea speciilor cationice rezultate, și deci, reținerea  $\text{Cr(III)}$  rezultat. Deoarece particulele de  $\text{Fe}^0$  și  $\text{MnO}_2$  se găsesc în contact, o parte importantă din suprafața  $\text{Fe}^0$  va fi, în acest fel, ecranată de către particulele de  $\text{MnO}_2$ . Deci, suprafața de contact dintre  $\text{Fe}^0$  și  $\text{MnO}_2$  nu va fi afectată de procesele de precipitare menționate, permițând desfășurarea neafectată a reacției (6) care asigură  $\text{Fe}^{2+}$  necesar pentru reducerea  $\text{Cr(VI)}$  la  $\text{Cr(III)}$ .

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

- Compoziția sinergică reactivă este alcătuită din materiale ieftine, accesibile, cu toxicitate scăzută;
- Eficiență mare de eliminare a  $\text{Cr(VI)}$ ;
- Asigurarea unui grad avansat de utilizare a  $\text{Fe}^0$  în compoziția sinergică reactivă;
- Cele două componente ale compoziției reactive au un efect sinergic în ceea ce privește eliminarea  $\text{Cr(VI)}$ ;
- În cazul apelor cu  $\text{pH} > 6,5$  nu mai este necesară utilizarea unor reactivi alcalini pentru

precipitarea Cr(III) rezultat;

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției (tabelul 1).

Pentru obținerea compoziției sinergice reactive, conform invenției, se utilizează următoarele materii prime, cu caracteristicile fizico-chimice indicate mai jos:

- fier metalic cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 0,5 mm, cu un conținut minim de Fe de 95%; totodată, elemente precum Cr, Ni, Co, dacă sunt prezente, trebuie să aibă un conținut maxim de 1% fiecare;
- dioxid de mangan cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 0,5 mm, cu conținut minim de MnO<sub>2</sub> de 90%.

Pentru obținerea compoziției sinergice reactive, se cântăresc materiile prime și se adaugă într-un amestecător de pulberi, în ordinea indicată în tabelul 1, unde sunt amestecate timp de 30 de minute, pentru obținerea unui amestec omogen.

Tabelul 1. Exemple de realizare a invenției

Nr. crt.	Materia primă	Exemplul 1	Exemplul 2
		kg	kg
1	Fier metalic (Fe <sup>0</sup> )	90	70
2	Dioxid de mangan (MnO <sub>2</sub> )	10	30

## REVENDICARE

Compoziție sinergică reactivă utilizată pentru îndepărtarea cromului hexavalent din ape, **caracterizată prin aceea că**, este compusă dintr-un amestec având o granulație maximă de 0,5 mm, cu conținut masic de 10 - 30 %  $\text{MnO}_2$  și 70 - 90 %  $\text{Fe}^0$ .