



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**M. GHEJU, I. BALCU, C. VANCEA, "AN
INVESTIGATION OF Cr(VI) REMOVAL
WITH METALIC IRON IN CO-PRESENCE
OF SAND AND/OR MnO₂", JOURNAL OF
ENVIRONMENTAL MANAGEMENT,
VOL. 170, PP. 145-151, 2016;
CN 104876318 A; WO 2007/047624**

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



1 Invenția se referă la o compoziție reactivă, cu efect sinergic, utilizată pentru îndepăr-
tarea cromului hexavalent din ape poluate.

3 Compușii cromului hexavalent (Cr^{VI}) sunt utilizați în numeroase domenii, precum:
depunerea electrolică a unor straturi decorative sau de protecție, tratarea și conservarea
5 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
7 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
9 sursă de apă potabilă [**Choppala G., Bolan N., Park J.H., *Chromium contamination and
its risk management in complex environmental settings, Advances in Agronomy, 120,***
11 **2013, 129-172**]. 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
13 ionic, procese electrochimice, procese biologice [**Barrera-Diaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu
B., *A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI)***
15 ***reduction, Journal of Hazardous Materials, 223-224, 2012, 1-12, Owiad M., Aroua M.K.,
Daud W.A.W., Baroutian S., Removal of hexavalent chromium-contaminated water and***
17 ***wastewater: a review, Water Air and Soil Pollution, 200, 2009, 103-59-77***]. Procedeu
folosit în mod uzual pentru tratarea apelor cu conținut de Cr^{VI} constă în reducerea chimică
19 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,
21 sulfiți, metabisulfii, ditioniți, fier metalic [**Gheju M., *Hexavalent chromium reduction with
zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, Water Air and Soil Pollution, 222(1-4), 2011,***
23 **103-148**]. Din păcate, utilizarea acestor reactivi prezintă o serie de dezavantaje precum: sunt
scumpi, toxici, necesită utilizarea unor instalații complexe ce solicită o monitorizare atentă.
25 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
27 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 reducător direct, dar și de capacitatea de
29 a genera alte specii reducătoare (reducători indirecti), precum cele pe bază de Fe^{II} și H_2 ; din
păcate, straturile pasivante formate de producții de coroziune precipitați la suprafața Fe^0 vor
31 îngreuna, în timp, aceste procese [**Guan X., Sun Y., Qin H., Li J., Lo I.M.C., He D., Dong
H., *The limitations of applying zero-valent iron technology în contaminants***
33 ***sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-
valent iron technology in the last two decades***” (1994-2014), **Water Research, 75, 2015,**
35 **224-248, Noubactep C., *Metallic iron for environmental remediation: a review of
reviews. Water Res. 85, 2015, 114-123, Sun Y., Li J., Huang T., Guan X., *The influences****
37 ***of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants
removal by zero-valent iron: A review***”, **Water Research, 100, 2016, 277-295**]. Ca
39 urmare, se produce o scădere rapidă în timp a capacității Fe^0 de eliminare a Cr^{VI} , ceea ce
înseamnă ca o parte importantă din Fe^0 folosit va rămâne neutilizată.

41 Pentru evitarea dezavantajelor pe care le au materialele reactive prezentate mai sus,
au fost propuse diverse compoziții pentru eliminarea Cr^{VI} din apele contaminate. Însă, și
43 aceste compoziții au, la rândul lor, o serie de dezavantaje importante, după cum urmează:

Brevetul **CN 105836925** cu titlul "*Hexavalent chromium-wastewater treatment method
45 integrating reduction, adsorption and magnetic removal*" propune utilizarea unui nano-
adsorbant, preparat prin depunerea de acizi fenolici cu moleculă mică la suprafața unor
47 nano-particule magnetice. Utilizarea acestei compoziții prezintă următoarele dezavantaje:
(1) este obținută prin metode complexe, costisitoare, de lungă durată, (2) obținerea

RO 132867 B1

compoziției implică utilizarea a numeroase substanțe scumpe și/sau toxice (pirogalol, acid galic, formamida, N,N-dimetilacetamida, etoxisilan, acetonitril, hidroxibenzotriazol, etc.), care pot reprezenta surse secundare de contaminare a apelor. 1
3

În brevetul **US 2008169238** 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. Utilizarea acestei compoziții prezintă următoarele dezavantaje: (1) este obținută prin metode complexe, costisitoare, de lungă durată, (2) obținerea compoziției implică utilizarea unor microorganisme (*Aerobacter viscosus*), care pot reprezenta surse secundare de contaminare a apelor, (3) pot fi utilizate doar pentru ape cu concentrații mici de Cr^{VI}, (4) randament mic de eliminare a Cr^{VI} (20%). 5
7
9
11

Brevetul **JP 2001058192** "*Removal of hexavalent chromium*" propune utilizarea rumegușului pentru eliminarea Cr^{VI} din soluții acide. Deși rumegușul este un deșeu ieftin, utilizarea acestui material prin acest procedeu prezintă următoarele dezavantaje majore: (1) este eficient doar în ape cu caracter puternic acid ($pH < 1$), (2) este eficient doar la temperaturi ridicate (preferabil $> 60^{\circ}C$); (3) necesită o etapă suplimentară de eliminare a Cr^{III} format prin precipitare cu un reactiv alcalin. 13
15
17

Brevetul **CN 104876318** "*Water treatment method for reducing and removing hexavalent chromium with manganese dioxide/oxalic acid substances*" se referă la un procedeu de tratare a apelor cu conținut de Cr folosind acid oxalic și MnO₂. Utilizarea acestei compoziții prezintă următoarele dezavantaje: (1) este eficient doar în ape cu caracter acid (preferabil pH 2-4), (2) implică utilizarea unor substanțe cu o anumită toxicitate (acid oxalic, oxalați), care, dacă nu sunt corect dozate, pot reprezenta surse secundare de contaminare a apelor, (3) necesită o etapă suplimentară de eliminare a Cr^{III} format prin precipitare cu un reactiv alcalin. 19
21
23
25

Brevetul **WO 2007/047624** "*Water treatment composition comprising nanostructured materials*" se referă la eliminarea unor contaminanți anorganici (As, Pb, Cr, Hg) din ape, utilizând o compoziție nanostructurată alcătuită dintr-o componentă oxidantă pe bază de (hidr)oxizi de Mn, Ag, Ti, și dintr-o componentă adsorbantă pe bază de (hidr)oxizi de Ti, Zr, Al, Fe. Utilizarea acestei compoziții prezintă următoarele dezavantaje: (1) este obținută prin metode complexe, costisitoare, de lungă durată, (2) obținerea compoziției implică utilizarea a numeroase substanțe scumpe (pe bază de Ag, Ti, Zr, La), (3) compoziția nu este specifică pentru eliminarea Cr^{VI}; (4) pot exista randamente doar parțiale de eliminare a contaminanților. 27
29
31
33

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în identificarea unor condiții tehnice care să asigure, cu costuri scăzute și randamente ridicate, eliminarea cromului hexavalent din apele poluate. 35
37

Utilizarea compoziției sinergice reactive pentru tratarea apelor poluate cu crom hexavalent conform invenției prezintă următoarele avantaje față de alte compoziții prezentate anterior ca fiind cunoscute: 39

- ambele materiale necesare obținerii compoziției sinergice sunt ieftine, disponibile pe piață, compatibile cu mediul înconjurător, cu toxicitate scăzută; pentru obținerea altor compoziții folosite în același scop (cu excepția brevetului **JP2001058192**, pentru care aplicabilitatea soluției tehnice are dezavantajele menționate mai sus) sunt folosiți reactivi mai scumpi și cu toxicitate mai ridicată; 41
43
45

- obținerea compoziției sinergice este foarte simplă, prin amestecarea mecanică a celor două componente; pentru obținerea altor compoziții (cu excepția brevetului **JP 2001058192**, pentru care aplicabilitatea soluției tehnice are dezavantajele menționate mai sus) sunt necesare metode complexe, costisitoare, de lungă durată; 47
49

RO 132867 B1

1 - utilizarea compoziției sinergice nu este limitată de o anumită valoare acidă de pH
a apei de tratat cum este cazul altor compoziții (brevetele **CN 104876318** și **JP 2001058192**);

3 - utilizarea compoziției sinergice nu este limitată de o anumită valoare minimă a
temperaturii, cum este cazul altor compoziții (brevetul **JP 2001058192**);

5 - în cazul tratării apelor cu $pH > 5$ utilizarea compoziției sinergice nu necesită utili-
zarea unor reactivi alcalini pentru precipitarea Cr^{III} rezultat; în schimb, alte compoziții
7 sinergice, care pot fi utilizate doar la valori acide de pH (brevetele **CN 104876318** și
JP 2001058192), necesită etape suplimentare de precipitare a Cr^{III} rezultat cu reactivi
9 alcalini.

Pentru obținerea compoziției sinergice reactive conform invenției se utilizează
11 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
13 de Fe de 95%; totodată elemente precum Cr, Ni, Co, dacă sunt prezente, trebuie să aibă un
conținut de maximum 1% fiecare;

15 - dioxid de mangan cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 0,5 mm, cu conținut
minim de MnO_2 de 90%.

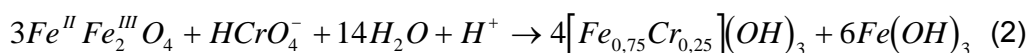
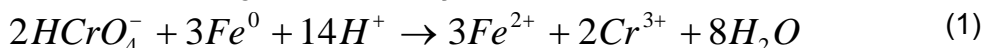
17 Compoziția sinergică reactivă pentru îndepărtarea Cr^{VI} din apele poluate conform
invenției este alcătuită dintr-un amestec de particule solide (pulberi) de fier metalic (Fe^0) și
19 dioxid de mangan (MnO_2), cu dimensiuni mai mici de 0,5 mm și condiții de puritate mențio-
nate mai sus, astfel încât procentul masic al MnO_2 în amestecul omogen să fie de $10 \div 30\%$.

21 Eliminarea Cr^{VI} în prezența compoziției sinergice reactive are loc prin o serie de
mecanisme, a căror intensitate este în funcție de pH-ul apei tratate [**Gheju M., Hexavalent
23 chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, Water Air and Soil
Pollution, 222(1-4), 2011, 103-148; Gheju M., Balcu I., Mosoarca G., "Removal of Cr(VI)
25 from aqueous solutions by adsorption on MnO_2 ", Journal of Hazardous Materials, 310,
2016, 270-277; Gheju M., Balcu I., Vancea C., An investigation of Cr(VI) removal with
27 metallic iron în the co-presence of sand and/or MnO_2 , Journal of Environmental
Management, 170, 2016, 145-151]:**

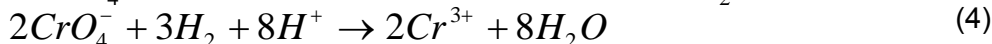
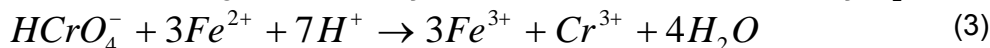
29 1) Adsorbție la suprafața Fe^0 , sau la suprafața oxizilor existenți pe Fe^0 ;

31 2) Adsorbție la suprafața MnO_2 ;

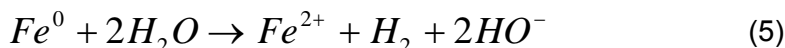
33 3) Reducere heterogenă la suprafața Fe^0 sau a oxizilor de Fe^{II} :



35 4) Reducere omogenă cu produși solubili de coroziune a Fe^0 (Fe^{II} și H_2);



37 Dintre aceste mecanisme, reducerea indirectă cu Fe^{II} este unul dintre mecanismele
41 principale care contribuie la eliminarea Cr^{VI} [**Noubactep C., Metallic iron for environmental
remediation: a review of reviews. Water Res. 85, 2015, 114-123, Gheju M., Balcu I.,
43 Vancea C., An investigation of Cr(VI) removal with metallic iron in the co-presence of
sand and/or MnO_2 , Journal of Environmental Management, 170, 2016, 145-151].
45 Principalul generator de Fe^{II} este, alături de reacția (1), procesul de coroziune al Fe^0 în
prezența apei:**



RO 132867 B1

Din pacate, generarea de Fe ^{II} este inhibată în timp din cauza formării unor straturi pasivante la suprafața Fe ⁰ .	1
Eficiența ridicată a compoziției reactive de eliminare a Cr ^{VI} din apa tratată conform invenției se datorează reacției dintre MnO ₂ și Fe ⁰ , în prezența apei [Bafghi M.S., Zakeri A., Ghasemi Z., Adeli M., <i>Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal, Hydrometallurgy</i> , 90, 2008, 207-212]:	3 5
$MnO_2 + Fe^0 + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2O \quad (6)$	7
Se observă că din reacția (6) rezultă cantități suplimentare de Fe ^{II} care vor putea, în continuare, să reducă Cr ^{VI} la Cr ^{III} conform reacției (3). Totodată, o parte din Fe ^{II} generat suplimentar, care nu a reacționat cu Cr ^{VI} , va fi adsorbit la suprafața MnO ₂ , fiind convertit succesiv în oxizi de Fe ^{III} (reacția 7) și, ulterior, în oxizi micști de Fe ^{II} și Fe ^{III} (reacția 8):	9 11 13
$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 2FeOOH + 2H^+ \quad (7)$	15
$3FeOOH + H^+ \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O \quad (8)$	17
Fe ₃ O ₄ astfel format la suprafața MnO ₂ este și el un reducător puternic, capabil să reducă Cr ^{VI} la Cr ^{III} conform reacției (2).	19
Totodată, prin captarea excesului de Fe ^{II} la suprafața MnO ₂ , se realizează ecranarea parțială a Fe ⁰ de către particulele de MnO ₂ . Deci, suprafața de contact dintre Fe ⁰ și MnO ₂ va fi afectată mai puțin de procesele de precipitare-pasivare menționate, permițând desfășurarea reacțiilor de reducere a Cr ^{VI} la Cr ^{III} .	21
Datorită faptului că aceste reacții au loc, în general, cu consum de protoni, va avea loc o creștere a pH-ului cu circa 0,5 ÷ 1 unități, fapt ce va avantaja precipitarea speciilor cationice rezultate, și deci, reținerea Cr ^{III} și Fe ^{III} format.	23 25
Cele două componente ale compoziției reactive au un efect sinergic în ceea ce privește eliminarea Cr ^{VI} , asigurând o eficiență mare de îndepărtare a poluantului și un grad avansat de utilizare a Fe ⁰ ; acest lucru se datorează faptului că prezența MnO ₂ în compoziție favorizează două mecanisme importante implicate în eliminarea Cr ^{VI} cu Fe ⁰ (reducerea cu Fe ^{II} solubil și reducerea cu Fe ₃ O ₄ solid), asigurând totodată un anumit grad de protecție al suprafeței Fe ⁰ împotriva proceselor de pasivare datorate precipitării produșilor de coroziune.	27 29 31
Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției:	33
Exemplul 1	35
Tratarea discontinuă a 500 L apă reziduală cu pH 6,5 și 40 mg/L Cr ^{VI} .	37
Pentru obținerea compoziției sinergice reactive se cântăresc 80 kg Fe ⁰ , 20 kg MnO ₂ (raport masă compoziție sinergică (kg):masă Cr(VI) de eliminat (g) = 5:1) și se adaugă într-un amestecător de pulberi, unde sunt amestecate timp de 30 min, pentru obținerea unui amestec omogen.	39
Amestecul astfel obținut este depus pe fundul unui bazin de retenție cu dimensiunile de 65 x 65 x 160 cm. În bazin este transferată apoi apa reziduală, prin scurgere lentă pe pereții bazinului, pentru a nu deranja amestecul reactiv. Este necesar un timp de contact de minimum 5 zile pentru o scădere a concentrației Cr ^{VI} la < 1 mg/L. Apa tratată poate fi extrasă din bazin prin sifonare. Amestecul reactiv poate fi reutilizat, în continuare, pentru tratarea unui alt volum de 500 L de apă reziduală. După un anumit număr de cicluri de tratare (în funcție de compoziția apei reziduale), timpul de contact necesar obținerii unei concentrații a Cr ^{VI} < 1 mg/L va începe să crească. Când timpul de contact necesar obținerii unei concentrații a Cr ^{VI} < 1 mg/L devine prea lung (când procesul de tratare devine nesustenabil din punct de vedere economic) se înlocuiește amestecul reactiv epuizat cu unul proaspăt.	41 43 45 47

RO 132867 B1

1 **Exemplul 2**

3 Tratarea continuă a 500 L apă reziduală cu pH 6,5 și 40 mg/L Cr^{VI}. Pentru obținerea
5 compoziției sinergice reactive se cântăresc 80 kg Fe⁰, 20 kg MnO₂ (raport masa compoziție
7 sinergică (kg):masa Cr(VI) de eliminat (g) = 5:1) și se adaugă într-un amestecător de pulberi,
9 unde sunt amestecate timp de 30 min, pentru obținerea unui amestec omogen. Amestecul
11 astfel obținut este introdus într-o coloană cu diametrul de 30 cm și înălțimea de 120 cm. Apa
reziduală este pompată în coloana la baza acesteia, astfel încât să se asigure un timp de
contact cu compoziția sinergică de minimum 6 h, iar apa tratată, cu o concentrație de Cr^{VI}
< 1 mg/L, este preluată la vârful coloanei. Când concentrația Cr^{VI} în apa tratată devine mai
mare de 1 mg/L, coloana se golește, se înlocuiește amestecul reactiv epuizat cu unul
proaspăt, după care procesul de tratare poate fi reluat.

RO 132867 B1

Revendicare

1

Compoziție sinergică reactivă utilizată pentru îndepărtarea cromului hexavalent din ape, **caracterizată prin aceea că**, este compusă dintr-un amestec de MnO_2 și Fe^0 , ambele componente având o granulație maximă de 0,5 mm, cu un conținut masic de 10...30% MnO_2 și 70...90% Fe^0 , care poate fi utilizată la un raport masic între compoziția sinergică (kg):Cr(VI) de eliminat (g) = 5:1, pentru tratarea apei în regim discontinuu, prin staționarea apei de tratat în bazin de retenție, în contact cu compoziția sinergică pentru o durată de minimum 5 zile, sau continuu, prin pomparea apei, în curent ascendent în coloană, prin stratul de compoziție sinergică, timpul de contact a apei de tratat cu compoziția fiind de minimum 6 h.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 365/2021