



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PIRVU VALERIU CRISTIAN,
STR. CĂRĂBUŞULUI 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a beriliului utilizând o coloană de retenție pe bază de deșeu de titan provenit din procesul de fabricație a lingourilor de titan ale unei fabrici de profil. Procedeul conform invenției constă inițial în supunerea deșeului de titan unui tratament de nanostructurare electrochimică a suprafeței prin formare de nanotuburi de TiO_2 înainte de a fi introdus în coloana de retenție și care, la trece-

rea prin coloană, umplută cu acest material nanostructurat, a unei soluții cu o concentrație cunoscută de beriliu, acesta este reținut în procent de peste 99%, iar la eluția coloanei cu o soluție acidă eliberează beriliul în procent de 90...92%, făcând posibilă separarea, concentrarea și recuperarea beriliului.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARC
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2018 00861
Data depozit 02 -11- 2018

DESCRIEREA INVENTIEI

PROCEDEU DE RECUPERARE A BERILIULUI UTILIZAND O COLOANA DE RETENTIE PE BAZA DE DESEU DE TITAN

Aceasta inventie se refera la recuperarea beriliului utilizand o coloana de retentie pe baza de deseu de titan. Deseul de titan este valorificat prin transformarea sa intr-un material cu suprafata nanostructurata, capabil sa retina dar sa si elibereze Beriliu in vederea separarii si recuperarii acestuia.

Beriliul este un element relativ rar dar foarte toxic. Exponerea la beriliu poate cauza pneumonie chimica, berilioza si chiar cancer [1]. Este foarte apreciat in industria aeronauteasca, data fiind stabilitatea termica de care se bucura si densitatea scazuta. Este de 1,85 ori mai putin dens decat apa ceea ce-l face sa inlocuiasca titanul si aliajele acestuia in componente ale aeronautice [2]. Datorita densitatii scazute si a transparentei reduse fata de razele X, beriliul este utilizat ca ecran de protectie in toate echipamentele ce utilizeaza raze X. Este un bun candidat pentru centralele nucleare jucand rol de moderator. Aliajele beriliului sunt cunoscute in industria semiconducatorilor date fiind proprietatile acestora privind elasticitatea dar si comportamentul optic [3]. In industria metalurgica este frecvent intalnit la fabricarea bronzurilor.

Fiind unul din cele mai toxice elemente neradioactive, monitorizarea lui a devenit o problema acuta de mediu. Limita de detectie a beriliului foarte joasa face posibila monitorizarea concentratiei acestuia utilizand spectrometria ICP-OES.

Datorita importantei beriliului sunt descrise numeroase metode de retinere si concentrare precum: precipitarea, schimbul de ioni, extractie lichid-lichid, extractie in faza solida [4-7]. Adsorbția beriliului este considerata cea mai eficienta si convenabila tehnica din cauza simplitatii, fiabilitatii si selectivitatii ridicate.

Tehnica utilizarii paturilor de adsorbție formate din diverse materiale activate (carbon, zeoliti, bentonita, polistiren, silicagel si oxizi metalici) introduse in coloane este folosita pe scara larga pentru separarea diversilor compusi. Tendinta utilizarii nanomaterialor in locul celor de mai sus este in crestere [8-12].



Prezenta inventie se refera la obtinerea unui pat de retentie pentru recuperarea beriliului valorificand un deseu de titan prin transformarea acestuia printr-un procedeu electrochimic intr-un nanomaterial adsorbant.

Nanomaterialul creat pentru adsorbția Beriliului provine la randul lui, dintr-un produs secundar al unei fabrici producătoare de lingouri de titan (practic un deseu) ce pune el insusi probleme serioase de stocare in regim de asigurarea calitatii si protectiei mediului. Aceasta inventie solutioneaza si gasirea unei intrebuintari potrivite a acestui deseu (span de titan nerecirculabil) alaturi de posibilitatea separarii beriliului.

Aceasta inventie presupune:

1. Obtinerea materialului adsorbant pentru beriliu prin nanostructurarea suprafetei spanului de titan;
2. Realizarea coloanei de retentie pe baza de span de titan nanostructurat;
3. Demonstrarea functionalitatii coloanei de retentie a beriliului;

1. *Obtinerea materialului adsorbant pentru beriliu prin nanostructurarea suprafetei spanului de titan*

Modalitatea de obtinere a materialului adsorbant presupune transformarea acestuia intr-un nanomaterial prin urmatoarele etapele:

- curatarea spanului de titan prin ultrasonare 15 min. pentru indepartarea impuritatilor;
- anodizarea spanului de titan la 40V, folosind un contraelectrod de platina, timp de 2 ore pentru obtinerea structurii nananotubulare de dioxid de titan pe suprafata acestuia folosind ca electrolit o solutie formata din NH₄F 0,5%, apa bidistilata 2% si restul etilen glicol.
- calcinarea spanului, astfel tratat, la temperatura de 450 ° C, timp de doua ore, pentru cresterea cristalinitatii nanoarhitecturii formate. Acesta structura nou creata a fost pusa in evidenta prin microscopia electronica cu baleaj (SEM) fig1.



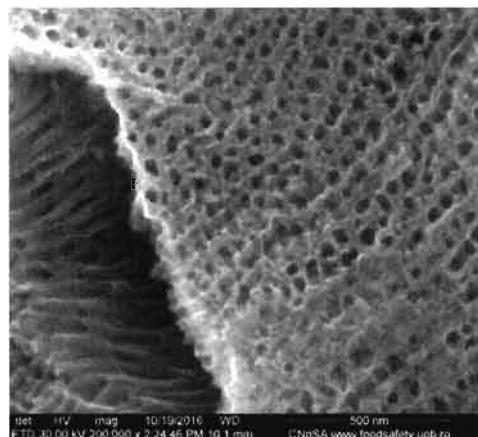


Fig.1. Imagine SEM cu nanoarhitectura creata pe spanul de titan .

Nanotuburile create pe suprafata spanului de titan au rolul de a retine in interiorul lor atomii de Beriliu.

2. Realizarea coloanei de retentie pe baza de span de titan nanostructurat

Procedura de retinere a Beriliului este conceputa utilizand o coloana de sticla de 20 cm lungime si 5mm diametru interior, manufacturata, in care este introdus nanomaterialul adsorbant creat conform descrierii anterioare. Toate determinarile cantitative au fost facute utilizand spectrometrul ICP-OES, model 700 Agilent Technologies legat direct la coloana cu pat adsorbant.

3. Adsorbtie si eliberare a beriliului si demonstrarea functionalitatii coloanei;

Procedeul de adsorbtie si eliberare a beriliului consta in patru etape:

- activarea coloanei prin spalarea acesteia cu o solutie acida (1% HCl)
- trecerea prin coloana a unei solutii sintetice de Beriliu de concentratie 5 ng/ml (pregatita din solutie standard 1000 mg/l Merck) cu pH 12 (fixarea pH-ului s-a facut cu NaOH 0.1n)
- spalarea coloanei cu aceeasi solutie acida (1%HCl) pentru recuperarea Beriliului
- analizarea solutiilor inainte si dupa trecerea prin coloana cu ICP-OES pentru evidenierea retinerii si recuperarii Beriliului.

Fixarea pH-ului la 12 pentru solutia sintetica a fost stabilit in urma unui studiu folosind aceeasi concentratie de beriliu la diverse pH-uri. Pentru evitarea eventualelor interferente au fost selectate pentru beriliu, 3 lungimi de unda diferite: 234,861 nm, 313,042 nm respectiv 313,107 nm.

Rezultatele analizelor facute sunt prezentate in tabelul nr.1. urmator.

Table nr. 1. Rezultatele analizelor pentru solutia sintetica de beriliu

Etapa	Tipul solutiei	Be ng/ml 234,861nm	Be ng/ml 313,042nm	Be ng/ml 313,107nm
Activarea coloanei	Solutie acida	0,0743	0,1682	0,0698
	Solutie acida	0,0610	0,1209	0,0761
	Solutie acida	0,0328	0,0910	0,0137
Trecerea prin coloana a solutiei sintetice	Solutie sintetica Be 5ng/ml	0,0109	0,0078	0,0176
Procent de retinere a Be la trecerea prin coloana		99,78%	99,84%	99,64%
Spalarea coloanei si recuperarea beriliului	Elutie	4,5351	4,5623	4,5631
	Elutie	0,4410	0,4506	0,3341
	Elutie	0,2139	0,2138	0,1491
	Elutie	0,1483	0,1412	0,0480
Procent de recuperare a Be dupa prima elutie		90,70□	91,24□	91,26□

In urma trecerii prin colana a solutiei sintetice ce contine Beriliu , acesta este retinut in procent de peste 99%, practic total. Tubulatura de dioxid de titan creata retine cu usurinta in interior ionii de beriliu, dat fiind raza atomica scazuta a acestora. La prima elutie acesta este eliberat in procent de 90-92%. Urmatoarele 3 spalari au rolul de a indeparta restul urmelor de Beriliu dar si pentru a regenera coloana pentru urmatoarele utilizari. Coloana se poate folosi timp indelungat, nanoarhitectura nedepreciindu-se in timpul utilizarii acesteia.

Acste rezultate au demonstrat capacitatea ridicata de retinere si apoi de eliberare a beriliului printr-un procedeu nou ce utilizeaza eficient materiale ieftine obtinute prin valorificarea unui deseu de titan.



REFERINTE:

- [1] 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.
- [2] W. Speer, O.S. Es-Said, Eng Fail Anal, 11 (2004) 895-902.
- [3]. A. Gultekin, M. Kemal Ozturk, M. Tamer, T. Bas, , International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements, 3 (2015), 340 – 349.
- [4] P. Ashtari, K.M. Wang, X.H. Yang, S.J. Ahmadi, Anal Chim Acta, 646 (2009) 123-127.
- [5] F. Sun, W.L. Sun, Chem Eng J, 210 (2012) 263-270.
- [6] A. Aziz, S. Jan, F. Waqar, B. Mohammad, M. Hakim, W. Yawar, J Radioanal Nucl Ch, 284 (2010) 117-121.
- [7] A. Ramesh, K.R. Mohan, K. Seshaiah, N.V. Choudary, Separ Sci Technol, 37 (2002) 1123-1134.
- [8]. P Liang,Y.C. Qin ,B. Hu, ,Z.C. Jiang Anal. Chem. Acta,440 (2001)
- [9].P . Liang , B. Hu, Z.C. Jiang , Y.C. Qin, T.Y. Peng, J Anal. At. Spectrom ,16 (2001)
- [10] . P Liang, Y.C. Qin, , C. X. Li, T.Y. Peng, Z.C. Jiang, Fresenius J, Anal. Chem, 368(2000).
- [11]. J. Yin, Z.C. Jiang,G. Chang, B. Hu , Anal. Chem. Acta 540 (2006)
- [12]. X. L. Pu, Z.C. Jiang, B. Hu, H.B. Wang, J At. Spectrom.19 (2004) p 904



REVENDICARI

PROCEDEU DE RECUPERARE A BERILIULUI UTILIZAND O COLOANA DE RETENTIE PE BAZA DE DESEU DE TITAN

1. Procedeu de recuperare a beriliului utilizand o coloana de retentie pe baza de deseu de titan provenit din procesul de fabricatie a lingourilor de titan al unei fabrici de profil, deseu care a fost supus unui tratament de nanostructurare electrochimica a suprafetei prin formare de nanotuburi de TiO_2 inainte de a fi introdus in coloana de retentie si care, la trecerea prin coloana umpluta cu acest material nanostructurat, a unei solutii cu o concentratie cunoscuta de beriliu , acesta este retinut in procent de peste 99% iar la elutia coloanei cu o solutie acida elibereaza beriliul in procent de 90-92% facand posibila separarea, concentrarea si recuperarea beriliului.

