



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00250**

(22) Data de depozit: **22/04/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/03/2024** BOPI nr. **3/2024**

(41) Data publicării cererii:  
**28/08/2020** BOPI nr. **8/2020**

(73) Titular:  
• **ZEOLITES PRODUCTION S.A.**,  
*STR.REPUBLICII, NR.359, RUPEA, BV, RO*

(72) Inventatori:  
• **AȘCHILEAN IOAN**, *STR.BISERICII  
ORTODOXE NR.53 A, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO*;  
• **CHIOREANU GELU**, *STR. TÂRGULUI  
NR. 5, RUPEA, BV, RO*;  
• **BOLOȘ DORU**, *STR.AVIATOR BĂDESCU  
NR.40, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO*;  
• **TÂNĂSELIA LEON-CLAUDIU**,  
*STR.TEILOR NR.4, SC.1, AP.2,  
SAT FLOREȘTI, COMUNA FLOREȘTI, CJ,  
RO*;

• **NEAG EMILIA IULIANA**, *STR.BUCIUM  
NR.15, BL.E3, AP.26, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO*;

• **TOROK ANAMARIA IULIA**,  
*STR. RÂNDUNELELOR NR.16, AP.3,  
SATU MARE, SM, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**ARTIMON BĂRBAT, ALEXANDRU  
MARTON**, "TUFURI VULCANICE  
ZEOLITICE - PROPRIETĂȚI ȘI UTILIZĂRI  
ÎN AGRICULTURĂ ȘI PROTECȚIA  
MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR", CAP. 4-11.4,  
PAG. 2015-215, ED. DACIA, CLUJ, 1989; **M.  
A. SHAVANDI ET AL**, "REMOVAL OF  
Fe(III), Mn(II) AND Zn(II) FROM PALM OIL  
MILL EFFLUENT (POME) BY NATURAL  
ZEOLITE", JOURNAL OF THE TAIWAN  
INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS,  
VOL. 43 (5), PP. 750-759, 2012

(54) **METODĂ DE ACTIVARE A UNUI MATERIAL PE BAZĂ DE  
TUF VULCANIC PENTRU UTILIZAREA SA CA MATERIAL  
FILTRANT PENTRU FIER ȘI MANGAN DIN APĂ**



# RO 134370 B1

1           Invenția se referă la o metodă de activare a unui material pe bază de tuf vulcanic  
2           pentru utilizarea sa ca material filtrant pentru fier și mangan din apă și reprezintă o alterna-  
3           tivă eficientă din punct de vedere al costurilor aferente activității de filtrare pentru ape de  
4           suprafață sau subterane. Metoda propusă se încadrează în domeniul filtrării și epurării  
5           apelor, oferind o soluție naturală și ecologică, cu un randament ridicat de reținere a fierului  
6           și manganului din ape.

7           Interesul pentru studiul zeoliților este unul crescut la nivel internațional, cu peste 5000  
8           de articole *peer-reviewed* publicate în fiecare an în reviste cu factor de impact în ultimii 5 ani.  
9           Datorită proprietăților sale, materialul zeolitic (provenit din tuf vulcanic) poate fi folosit ca filtru  
10          pentru o gamă largă de aplicații (eliminarea bacteriilor [**Stable copper-zeolite filter media  
11          for bacteria removal in stormwater**, Ya L. Li et al. *Journal of Hazardous Materials*, **273**,  
12          pp. **222-230**, **2014**], metale grele [**Heavy metal adsorption with zeolites: The role of  
13          hierarchical pore architecture**, Mei Hong et al., *Chemical Engineering Journal*, **359**, pp.  
14          **363-372**, **2019**] sau contaminanți organici [**Organic contaminants removal from industrial  
15          wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y**, Monireh SadatHosseini Hashemi et  
16          al., *Journal of Environmental Management*, **233**, pp. **785-792**, **2019**], pentru a menționa  
17          doar câteva dintre aceste aplicații). Pentru un filtru care să înlăture simultan Fe și Mn au fost  
18          identificate studii științifice, dar acestea aveau ca obiect uleiul de palmier, nu apa de  
19          suprafață sau subterană [**Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent  
20          (POME) by natural zeolite**, M. A. Shavandi et al., *Journal of the Taiwan Institute of  
21          Chemical Engineers*, **43**, (5), pp. **750-759**, **2012**]. Înainte de folosirea sa eficientă ca  
22          material filtrant, tuful vulcanic brut trebuie prelucrat în prealabil și activat (fizic sau chimic),  
23          procese care costă timp, reactivi și implicit resurse financiare.

24          Este cunoscută din articolul **Tufuri vulcanice zeolitice - Proprietăți și utilizări în  
25          agricultură și protecția mediului înconjurător” - Artimon Bărbat, Alexandru Marton,  
26          Cap. 4, Cap. 11.4, pag. 205-215, Editura Dacia, Cluj, 1989** activarea termică a tufurilor  
27          vulcanice zeolitice pentru utilizarea lor la epurarea apelor reziduale conținând metale grele  
28          și substanțe radioactive, cu referire la tufuri vulcanice zeolitice care au capacități de reținere  
29          pentru fier, cupru, zinc, plumb, mangan.

30          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în activarea unui material filtrant  
31          pe bază de tuf vulcanic pentru reținerea simultană a fierului și manganului prin filtrare  
32          mecanică cât și adsorbție în structura zeolitului.

33          Metoda de activare conform invenției a materialului zeolitic bazat pe tuf vulcanic  
34          pentru reținerea fierului și a manganului cuprinde următoarele etape:

- 35          - Prelevarea tufului vulcanic brut din situl natural (carieră).
- 36          - Prelucrare primară: sitare, spălare cu apă până când aceasta își pierde opacitatea,  
37          urmată de uscare la temperaturi reduse 40-60°C, timp de 24...48 h.
- 38          - Măcinarea materialului prelucrat primar, la granulația 2...3 mm.
- 39          - Activare termică, timp de 3...5 h la 180...220°C, răcire până la temperatura mediului  
40          ambiant.
- 41          - Materialul astfel obținut poate fi folosit ca material filtrant - pentru umplerea filtrelor  
42          destinate procesului de filtrare.

43          Avantaje aduse de invenție constau din:

- 44          - randament superior în procesul de filtrare datorită unei filtrări duble: atât mecanice,  
45          cât și prin procesul de adsorbție, rezultat al structurii tufului vulcanic activat;
- 46          - materialul zeolitic este un material natural ieftin, care se găsește din abundență în  
47          România;

# RO 134370 B1

- permite activarea simplă, rapidă și ieftină a materialului zeolitic; 1
- utilizare ecologică, procesul de filtrare efectuându-se fără reziduuri chimice. 2

## Exemplu de realizare 3

Experimentele de reținere Fe/Mn au fost realizate prin punerea în contact a unei cantități de tuf vulcanic activat de diferite granulații, în regim discontinuu, cu 100 ml soluție sintetică cu conținut de Fe/Mn. Aplicarea metodei dezvoltate presupune parcurgerea următoarelor etape: 5

- prelevarea și pregătirea primară a tufului vulcanic din depozitul geologic; 6
- măcinarea materialului brut la granulație 2...3 mm; 9
- activare termică a materialului prelucrat primar, la temperaturi de 180...220°C 10

timp de 3...5 h; 11

- materialul astfel obținut poate fi deja folosit ca material filtrant pentru fier și mangan; 12
- se prelevează o cantitate de apă și se analizează conținutul inițial de fier și mangan; 13
- se filtrează apa printr-un filtru umplut cu materialul activat conform metodei descrise; 14
- la diverse intervale de timp (în intervalul 5-60 min) s-au prelevat probe și s-a determinat concentrația de Fe și Mn prin analize chimice spectrometrice, după ce apa a trecut prin filtrul umplut cu material zeolitic activat; 15
- s-a calculat randamentul de reținere E (%) exprimat în procente, cu formula: 17

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad 19$$

unde:  $C_0$  - concentrația inițială (mg/L);  $C_e$  - concentrația la timpul t (mg/L); 21

Metal contaminant	Fe	Mn
Concentrație în apă		
Concentrație inițială, $C_0$ [mg/L]	152	51
Concentrație finală, $C_e$ [mg/L]	1	7
Randament, R [%]	99,3%	88,2%

Material pe bază de tuf vulcanic activat termic prin metoda de activare propusă a fost testat în premieră ca material filtrant pentru Fe și Mn într-un filtru, prezentat în fig. 1, atașată. Procesul de filtrare se realizează conform schemei tehnologice a filtrului (fig. 1) 25

Filtrul se umple prin conducta **8**, în sens invers de funcționare a filtrului, pentru a evacua aerul din porii materialului filtrant. 27

Filtrul se umple cu 10-15 cm mai sus decât materialul filtrant în așa fel încât la începerea procesului de filtrare apa care va fi pulverizată prin duza **13** să nu deterioreze suprafața materialului filtrant (a filtrului efectiv). 29

Apa netratată din rezervorul **1** va fi transportată prin conducta **2** cu ajutorul pompei **3** la partea superioară a cuvei filtrului, pulverizată cu ajutorul duzei **13**. 31

Această operațiune se face după încărcarea filtrului, iar înălțimea apei deasupra materialului filtrant va fi între 0,7-1,2 m coloana de apă. 33

După realizarea acestei operațiuni cu ajutorul robinetului cu debitmetru **4** și **10** se va stabili viteza apei în filtru reglându-se debitul apei în așa fel încât să corespundă tipului de filtru pentru care o să se facă experimentul, respectiv filtru lent, rapid și ultra-rapid. 35

# RO 134370 B1

1 Verificarea eficacității filtrului pentru reținerea simultană a Fe și Mn:  
2 Preparare soluții: s-au preparat trei (3) soluții apoase sintetice impurificate  
3 controlat cu:

4 Fe ( $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ );

5 Mn ( $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$ )

6 amestec Fe + Mn ( $C_0 = 2 \text{ mg/L (Fe)} + 0,5 \text{ mg/L (Mn)}$ )

7 - Calcul eficacitate filtru: eficiența procesului de reținere a Fe/Mn,  $E(\%)$ , s-a calculat  
8 cu formula:

$$9 \quad E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$$

10 unde:

11  $C_0$  - concentrația inițială (mg/L);

12  $C_e$  - concentrația la timpul t (mg/L);

13 Reținerea Fe - soluție cu conținut individual de Fe:

14 - filtrul încărcat cu materialul zeolitic activat termic (m zeolit = 2 g) a fost pus în  
15 contact cu 100 mL soluție impurificată cu Fe, timp de 1 h la 95 rpm;

16 - s-a determinat concentrația Fe din soluția sintetică înainte și după procesul de  
17 adsorbție;

18 - s-a calculat eficiența procesului de reținere a Fe.

19 Reținerea Mn - soluție cu conținut individual de Mn

20 - filtrul încărcat cu materialul zeolitic activat termic (m zeolit = 2 g) a fost pus în  
21 contact cu 100 mL soluție impurificată cu Mn, timp de 1 h la 95 rpm;

22 - s-a determinat concentrația Mn din soluția sintetică înainte și după procesul de  
23 adsorbție;

24 - s-a calculat eficiența procesului de reținere a Mn.

25 Reținere Fe + Mn - soluție cu conținut de Fe + Mn în amestec

26 - filtrul încărcat cu materialul zeolitic activat termic (m zeolit = 2 g) a fost pus în  
27 contact cu 100 mL soluție impurificată cu Fe + Mn, timp de 1 h la 95 rpm;

28 - s-a determinat concentrația Fe și Mn din soluția sintetică înainte și după procesul  
29 de adsorbție;

30 - s-a calculat eficiența procesului de reținere a Fe și Mn.

31 Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

32

33 *Rezultatele privind eficacitatea de reținere a Fe și Mn de materialul zeolitic din soluții*  
34 *impurificate sintetic (date centralizate)*

35

*Tabelul 1*

37	Nr. Crt.	Concentrație inițială	Concentrație finală (după adsorbție)	Eficacitate proces adsorbție E(%)
38	1	$C_{0 \text{ Fe}}$	$C_{0 \text{ Fe}}$	E(%)
39		2 mg/L	0,118 mg/L	94,1
40				
41	2	$C_{0 \text{ Mn}}$	$C_{0 \text{ Mn}}$	E(%)
42		0,5 mg/L	0,0225 mg/L	95,5
43				
44	3	$C_{0 \text{ Fe+Mn}}$	$C_{0 \text{ Fe+Mn}}$	E%
45		2(Fe)+0,5(Mn) mg/L	0,212 (Fe) + 0,0275 (Mn) mg/L	89,4 (Fe) + 94,5 (Mn)

# RO 134370 B1

## Revendicări

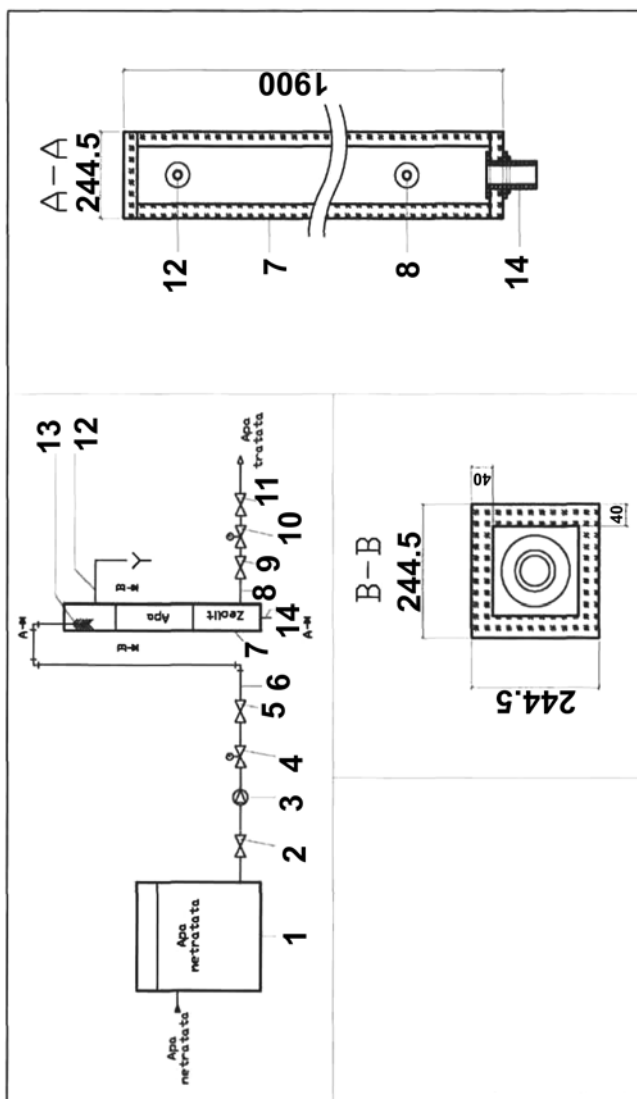
	1
1. Metodă de activare a unui material pe bază de tuf vulcanic pentru utilizarea sa ca material filtrant pentru fier și mangan din apă, <b>caracterizată prin aceea că</b> , cuprinde următoarele etape:	3
- prelucrarea primară a tufului prin sitare, spălare cu apă până când aceasta își pierde opacitatea, urmată de uscare la temperaturi reduse 40...60°C, timp de 24...48 h;	5
- măcinarea materialului prelucrat primar, la granulația 2...3 mm;	7
- activarea termică, timp de 3...5 h la 180...220°C, răcire până la temperatura mediului ambiant.	9
2. Material pe bază de tuf vulcanic, activat conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , filtrul format pe bază de tuf vulcanic activat reține simultan ionii de fier și mangan din apă cu un randament de 89...94%.	11
	13

(51) Int.Cl.

**B01J 29/04** (2006.01),

**B01J 29/90** (2006.01),

**C02F 1/42** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 94/2024