



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00251**

(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;
• **SIMEDRU DORINA,** *STR.JUPITER, NR.17,*
BL.I, AP.47, BACIU, CJ, RO;
• **BĂBĂLĂU-FUSS LILIANA-VANDA,**
STR.MEHEDIȘI NR.65-67, SC.2, AP.76,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• **MOLDOVAN ANA-MARIA,** *STR.IZLAZULUI*
NR.10, SC.1, AP.29, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
ARTIMON BĂRBAT, ALEXANDRU
MARTON, "TUFURI VULCANICE
ZEOLITICE - PROPRIETĂȚI ȘI UTILIZĂRI
ÎN AGRICULTURĂ ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR", CAP. 4-11.3,
PP. 199-204, ED. DACIA, CLUJ, 1989; M.
SPRYNSKY, M. LEBEDYNETS, A.
TERZYK, P. KOWALCZYK, J. NAMIESNIK,
B. BUSZEWSKI, "AMMONIUM SORPTION
FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THE
NATURAL ZEOLITE TRANSCARPATHIAN
CLINOPTILOLITE STUDIES UNDER
DYNAMIC CONDITIONS", JOURNAL OF
COLLOID AND INTERFACE SCIENCE,
VOL. 284, PP. 408-415, 2005

(54) **METODĂ DE ACTIVARE A UNUI MATERIAL ZEOLITIC**
PENTRU UTILIZAREA CA MATERIAL DE REȚINERE
A AMONIACULUI DIN APE STĂTĂTOARE



RO 134371 B1

1 Invenția se referă la o metodă de activare a unui material zeolitic pentru utilizarea ca
material de reținere a amoniului din ape stătătoare. Metoda propusă se încadrează în
3 domeniul filtrării și epurării apelor, oferind o soluție simplă și ieftină de activare a materialului
zeolitic în vederea obținerii unui randament ridicat de reținere a amoniului din ape stătătoare.

5 Este cunoscută din articolul "**Tufuri vulcanice zeolitice - Proprietăți și utilizări în
agricultură și protecția mediului înconjurător**" - Artimon Bărbat, Alexandru Marton,
7 **Cap. 4, Cap. 11.3, pag. 199-204, Editura Dacia, Cluj, 1989** îndepărtarea sau reducerea
ionilor de amoniu din apele reziduale utilizând tufuri vulcanice, activarea termică a tufurilor
9 vulcanice zeolitice pentru utilizarea lor la epurarea apelor reziduale conținând amoniac.

11 La nivel internațional există studii de specialitate complexe privind metodele de
activare a materialului zeolitic în vederea obținerii unui randament de reținere/filtrare eficient
al amoniului din ape [M. Sprynskyy; M. Lebedynets, A. Terzyk, P. Kowalczyk, J.
13 **Namiesnik, B. Buszewski, J. Colloid Interface Sci., 284, (2005), 408-415; A. Alshameri,
C. Yan, Y. Al-Ani, A. S. Dawood, A. Ibrahim, C. Zhou, H. Wang, J. Taiwan Inst. Chem.
15 Eng., 45, (2014), 554-564; A. Alshameri, A. Ibrahim, A.M. Assabri, X. Lei, H. Wang, C.
Yan, Powder Tech., 258, (2014), 20-31; J. Huang, N. R. Kankanamge, C. Chow, D. T.
17 **Welsh, T. Li, P. R. Teasdale, J. Environ. Sci., 63, (2018), 174-197**].**

19 Aceste metode presupun: micronizarea materialului zeolitic la dimensiuni foarte mici,
adiția unor substanțe suplimentare în procesul de activare a materialului zeolitic, centri-
fugarea materialului zeolitic împreună cu soluțiile de activare la viteze de centrifugare ridicate
21 și tratarea termică la temperaturi ridicate. Aceste procese de pregătire a materialului zeolitic
implică costuri ridicate datorate:

23 - echipamentelor multiple utilizate (centrifuga, moara de micronizare performantă,
cuptor de activare pentru temperaturi înalte);
25 - soluțiilor suplimentare adăugate pentru activarea materialului zeolitic;
- a timpului și personalului necesar pentru realizarea tuturor pașilor/etapelor de
27 activare.

29 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în activarea unui material filtrant
pe bază de tuf vulcanic pentru reținerea amoniului din ape stătătoare cu un randament de
reținere a amoniului prezent în ape stătătoare cuprins în domeniul 81...99% pentru ape
31 contaminate cu valori 0,5...3,2 g/L amoniu în apă, cu o durată de activare scăzută a
materialului.

33 Metoda de activare a unui material zeolitic pentru utilizarea ca material de reținere
a amoniului din ape stătătoare se compune din următoarele etape:

35 - Prelevarea materialului zeolitic din depozitul geologic.
- Prelucrarea primară a materialului zeolitic brut: spălarea până când apa de spălare
37 își pierde opacitatea, urmată de uscarea materialului zeolitic spălat, la temperaturi reduse
50...100°C, timp de 24...48 h.

39 - Măcinarea materialului brut spălat și uscat, în vederea obținerii unei granulații de
0,5...3,5 mm.

41 - Tratarea termică a materialului zeolitic obținut la punctul 3, la temperaturi în
domeniul 120...320°C pentru o durată de 6...48 h.

43 - După finalizarea perioadei de tratare termică, proba este lăsată la răcit în exicator.

45 - După activare și răcire, materialul activat se împachetează în saci de hârtie și se
depozitează în loc ferit de umiditate, la temperaturi ambientale cuprinse între 0...40°C.

RO 134371 B1

- Tratarea apei stătătoare contaminate cu amoniu cu materialul zeolitic activat se face prin parcurgerea următoarelor etape: 1
- Determinarea calității apei referitor la indicatorul amoniu în ape. 3
 - Determinarea cantității de zeolit necesară: se calculează pentru 1 L de apă contaminată o cantitate de material zeolitic activat de 5...50 g. 5
 - Cântărirea cantității de material zeolitic activat necesară tratării. 7
 - Introducerea materialului zeolitic în saculeți și introducerea în apa contaminată a saculeților conținând materialul zeolitic activat, bine ancorati; 7
 - Înlăturarea saculeților conținând materialul zeolitic din apă după un interval de 5...10 zile. 9
 - Determinarea calității apei referitor la indicatorul amoniu în ape. 11
- Avantaje aduse de prezenta invenție:
- permite utilizarea materialului zeolitic ca material de reținere/filtrant; 13
- Materialul zeolitic este un material natural ieftin și care se găsește în abundență în România;
- permite utilizarea unei cantități mici de material zeolitic; 15
 - permite activarea ușoară și ieftină a materialului zeolitic; 17
 - permite obținerea unui randament de filtrare a amoniului din ape stătătoare ridicat într-un interval de timp scurt de contact a materialului zeolitic activat cu apă contaminată. 17
- Exemplu de aplicare - Etapele de realizare** 19
- se prelevează din depozitul geologic și se face prelucrarea primară a materialului zeolitic brut. Materialul brut este micronizat la dimensiuni de 0,5...3,5 mm apoi este spălat din abundență până când apa de spălare își modifică opacitatea, devenind complet incoloră. Materialul spălat este uscat apoi la temperaturi reduse de 50...100°C, timp de 24...48 h; 21
 - se prelevează probe de apă pentru stabilirea concentrației inițiale de amoniu a apei care urmează a fi tratată; în funcție de volumul de apă care urmează să fie tratat, se estimează cantitatea de zeolit care urmează a fi activată, între 5...50 mg/L; 23
 - se cântărește materialul zeolitic și se introduce într-un cuptor la o temperatură de 120...320°C unde este menținut timp de 6...48 h. După finalizarea perioadei de tratare termică, proba este lăsată la răcit în exicator materialul zeolitic activat care urmează a fi introdus în apa contaminată se cântărește și se introduce în saculeți, care vor fi introduși în apa contaminată pentru reținerea amoniului, pentru o perioadă de 1...10 zile; 29
 - după finalizarea perioadei de tratare se scoate saculețul cu material zeolitic activat și se analizează din nou concentrația de amoniu din apă pentru verificarea dacă aceasta se încadrează în normele de calitate referitor la indicatorul amoniu în apă. 33

Randament de reținere a amoniului

Nr. Crt.	Concentrația inițială (mg/L NH ⁴⁺)	Durata de acțiune (zile)	Concentrația finală (mg/L NH ⁴⁺)	Randament de reținere (%)
1	0,5	5	0,095	81
2.	0,5	6	0,064	87
3.	0,5	7	0,008	98
4.	0,5	8	0,008	98
5.	0,5	9	0,007	99

RO 134371 B1

Tabel (continuare)

Nr. Crt.	Concentrația inițială (mg/L NH ₄ ⁺)	Durata de acțiune (zile)	Concentrația finală (mg/L NH ₄ ⁺)	Randament de reținere (%)
6.	0,5	10	0,007	99
7.	3,2	5	0,510	84
8.	3,2	6	0,480	85
9.	3,2	7	0,240	93
10.	3,2	8	0,240	93
11.	3,2	9	0,230	93
12.	3,2	10	0,210	93

Randament de extracție = $(\text{Concentrație}_{\text{inițială}} - \text{Concentrație}_{\text{finală}}) \cdot 100 / \text{Concentrație}_{\text{inițială}}$

Material pe bază de tuf vulcanic activat termic prin metoda de activare propusă a fost testat în premieră ca material filtrat pentru reținerea amoniului din apă stătătoare, materialul fiind împachetat în săculeți care se introduc în apă contaminată la concentrații 0,5...3,2 mg amoniu în apă, pentru o durată de 5...10 zile în raport de 15-20 g material zeolitic activat/ apă contaminată are un randament de reținere cuprins între 81...99%.

Mod de lucru pentru verificarea eficacității materialului adsorbant pentru amoniu:

Preparare soluții: s-au preparat două soluții apoase sintetice impurificate controlat cu amoniu:

- concentrații mici de contaminant (0,5 mg/L NH₄⁺);
- concentrații mari de contaminant (3,2 mg/L NH₄⁺);

Punere în contact săculeții cu conținut de 15-20 g material zeolitic activat/1 L apă contaminată. După 7 zile, s-a prelevat apa și s-a analizat conținutul de amoniu prin metoda spectrofotometrică, conform metodei standardizate SRISO 7150-1:2001 (în laborator de testări acreditat conform SR EN ISO 17025:2018). Calcul eficacitate proces de reținere a amoniului, E(%), s-a calculat cu formula:

$$E\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

unde:

C₀ - concentrația inițială (mg/L);

C_e - concentrația după 7 zile de la punerea în contact cu materialul zeolitic (mg/L);

Calcul eficacitate eficiența procesului de reținere a NH₄⁺, E(%), din soluția de 3,2 mg/L NH₄⁺ s-a calculat cu formula:

$$E\% \text{ NH}_4^+ = \frac{(3,2 - 0,608)}{3,2} \cdot 100 = 81\% \quad (2)$$

Calcul eficacitate eficiența procesului de reținere a NH₄⁺, E(%), din soluția de 0,500 mg/L NH₄⁺ s-a calculat cu formula:

$$E\% \text{ NH}_4^+ = \frac{(0,500 - 0,005)}{0,500} \cdot 100 = 99\% \quad (3)$$

RO 134371 B1

Revendicări

	1
1. Metoda de activare a unui material zeolitic pentru utilizarea ca material de reținere a amoniului din ape stătătoare, caracterizată prin aceea că , cuprinde următoarele etape:	3
- Prelevarea materialului zeolitic din depozitul geologic.	5
- Prelucrarea primară a materialului zeolitic brut: spălarea până când apa de spălare își pierde opacitatea, urmată de uscarea materialului zeolitic spălat, la temperaturi reduse 50...100°C, timp de 24...48 h.	7
- Măcinarea materialului brut spălat și uscat, în vederea obținerii unei granulații de 0,5...3,5 mm.	9
- Tratarea termică a materialului zeolitic obținut, la temperaturi cuprinse între 120...320°C pentru o durată de 6...48 h.	11
- după finalizarea perioadei de tratare termică, proba este lăsată la răcit, apoi se cântărește și se introduce în saculeți, care vor fi introduși în apa contaminată pentru reținerea amoniului, pentru o perioadă de 1...10 zile;	13
2. Material zeolitic activat pentru reținerea amoniului din ape stătătoare conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că , la concentrații 0,5...3,2 mg amoniu în apă, pentru o durată de 5...10 zile, în raport de 15-20 g material zeolitic activat/litru apă contaminată, are un randament de reținere cuprins între 81...99%.	15
	17
	19



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 95/2024