



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00166**

(22) Data de depozit: **31/03/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. **12/2022**

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

(72) Inventatori:
• **AȘCHILEAN IOAN**,
STR.BISERICII ORTODOXE, NR.53A, AP.1,
CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;
• **CHIOREANU GELU**, *STR. TÂRGULUI*
NR. 5, RUPEA, BV, RO;

• **BOLOȘ DORU**, *STR.AVIATOR BĂDESCU*
NR.40, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **KOVACS MELINDA HAYDEE**,
STR. AL. VLĂHUȚĂ BL. N4, NR. 31, SC. 2,
AP. 37, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **KOVACS EMOKE DALMA**,
STR. AL. VLAHUȚĂ, BL. N4, NR. 31, SC. 2,
AP. 37, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **SENILA MARIN**, *STR.IZLAZULUI NR.10,*
SC.1, AP.29, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **MATERIAL PE BAZA DE ZEOLIT NATURAL DESTINAT
REȚINERII Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr ȘI Ni DIN APE UZATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material filtrant pe bază de zeolit natural care are capacitatea de a reține Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr și Ni din apele uzate și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul filtrant conform invenției are o eficiență de retenție a metalelor exprimată în procente în greutate după cum urmează: 99,5% pentru Cs, 98% pentru Sr, 99,7% pentru Pb, 96,9% pentru Cd, 92,6% pentru Zn, 94,6 pentru Cu, 94,4% pentru Cr și 97,8 pentru Ni. Procedeu conform invenției

constă în măcinarea materialului zeolitic brut, spălarea acestuia de două ori cu apă distilată și uscarea la temperatura camerei timp de 24 ore, activarea termică a materialului zeolitic pregătit/măcinat prin expunerea la o temperatură cuprinsă între 200...650°C într-un cuptor de calcinare timp de 1...2 ore, urmată de răcirea acestuia la temperatura camerei.

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



MATERIAL PE BAZA DE ZEOLIT NATURAL DESTINAT RETINERII Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr SI Ni DIN APE UZATE

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 cu 166
Data depozit	31-03-2022

Invenția se referă la un material filtrant pe baza de zeolit natural care are capacitatea de a reține cesiul (Cs), strontiul (Sr), plumbul (Pb), cadmiul (Cd), zincul (Zn), cuprul (Cu), cromul (Cr) și nichelul (Ni) din ape uzate.

Majoritatea sectoarelor industriei metalurgice are un potențial impact negativ asupra mediului inconjurator ca urmare a producerii de metale grele. Astfel, prezenta metalelor grele în apele uzate a devenit o problemă la nivel mondial. Îndepărtarea metalelor grele din apele uzate implică un consum energetic ridicat și cerințe operationale speciale. În prezent există mai multe tehnici cum ar fi adsorbția, extracția, coagularea, schimbul de ioni, procesele membranare, etc. care sunt aplicate pentru remedierea apelor uzate. Datorită simplității de aplicare și rentabilității din punct de vedere economic, tehnica de adsorbție este considerată o metodă adecvată pentru remedierea apelor uzate. Provocarile identificate în cadrul aplicării acestei tehnici în remedierea apelor uzate sunt date de identificarea materialului adsorbant care să prezinte eficiența necesară în reținerea metalelor de interes din apele uzate. În ultimii ani, s-a acordat o atenție sporită identificării și testării materialelor naturale cu potențial adsorbant cum ar fi silicatul, nisipul, argila sau zeolitul. Îndreptarea spre astfel de materiale adsorbante este dată de proprietățile și caracteristicile naturale ale acestor materiale și costurile relativ scăzute pentru obținerea lor. Dintre acestea, zeolitul a câștigat o atenție sporită în ultima perioadă. Acest lucru se datorează caracteristicilor sale speciale cum ar fi capacitatea de schimb ionic, capacitate de hidratare-dehidratare și nu în ultimul rând capacitatea de adsorbție.

In străinătate, în stațiile de epurare ale apei uzate municipale cel mai adesea se utilizează filtre cu carbon activ sau membrane ultra-filtrante (filtrarea membranară) [1-3]. Analizând brevetele depuse în străinătate pentru materiale filtrante destinate reținerii metalelor (<https://patents.google.com>) s-au identificat următoarele brevete:

- (1.) Brevetul CN104289185B (China, 2016) – „*The granule filter material and preparation method thereof of heavy metal in a kind of adsorption water*” [4], care prezintă modul

de obtinere al unui material filtrant granular desinat retinerii metalelor grele din ape poluate. In aceasta cerere s-a propus ca nou material filtrant pe baza de amestec 50~70:30~50 cenusa, zeolit si sepiolit cu aditivii hidrotalcit de magneziu-alumina, carbon organic si lignosulfonat de magneziu. Principalele etape de obtinere al acestui material filtrant sunt: tratare acida al amestecului cenusa-zeolit-sepiolit; obtinerea carbonului organic; obtinerea granulelor cu dimensiunile cuprinse intre 3 – 6 mm; si tratamentul termic al granulelor obtinute.

- (2.) Brevetul CN103084142A (China, 2017) – „*Preparation method of modified zeolite adsorbent for removing ammonia nitrogen and heavy metals in water*” [5] in care cererea de brevet furnizeaza o metoda de preparare al unui material adsorbant pe baza de material zeolitic modificat facilitand astfel retinerea metalelor grele si al azotului amoniacal. Metoda propusa cuprinde urmatoarele etape: etapa de pregatire material zeolitic (macinare); preparare solutie de activare cu continutul de modificador chimic in domeniul 0.05 – 2.5 mol/L; activarea chimica al zeolitului cu solutia pregatita; activarea ultrasonica al materialului obtinut; spalarea si uscarea materialului obtinut.
- (3.) Cererea de brevet CN102527347B (China, 2012) – „*Magnetic chitosan/cationic surface active agent modified zeolite adsorbent and preparation method and application thereof*” [6] in care cererea de brevet prezinta o metoda de obtinere a unui material adsorbant zeolitic modificat cu chitosan magnetic. Principalele etape de obtinere al noului material zeolitic adsorbant prezentate in cererea de brevet sunt: obtinerea chitosanului magnetic; activarea chimica al materialului zeolitic cu oxid ferroferic; obtinerea mixului zeolit activat-chitosal magnetic; activarea chimica suplimentara al acestui material cu o solutie de agent activ de suprafata cationica; si activarea termica a noului material zeolitic.

Dezavantajele identificate cu privire la utilizarea acestor materiale filtrante sunt:

- pierderea eficientei materialului filtrant in timp
- capacitate redusa de retinere a strontiului, cesiului si a altor metale
- permit dezvoltarea unor biofilme cu bacterii anaerobe
- potential de reutilizare redus sau dificil
- costuri ridicate aferente tehnologiei de obtinere a acestor materiale adsorbante/filtrante.

Si la noi **in tara**, statiile de epurare utilizeaza filtre cu carbon activ si membrane ultra-filtrante (filtrarea membranara). In ceea ce priveste utilizarea materialului zeolitic natural sunt putine studii care prezinta eficienta utilizarii acestui material pentru indepartarea Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din ape uzate municipale [7].

Analizand brevetele depuse in tara (<https://ro.espacenet.com/>) pentru materiale filtrante destinate retinerii metalelor nu s-au identificat cereri de brevet pentru cuvintele cheie de cautare: „zeolit filtru metale” si „zeolit adsorbție metale”.

Scopul prezentei inventii este de a dezvolta un material filtrant pe baza de material zeolitic natural care sa permita retinerea Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate municipale. Prezenta cerere de brevet de inventie prezinta detaliat modul de obtinere a materialului filtrant pe baza de zeolit natural si eficienta acestuia de a retine Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din ape contaminate artificial.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia sunt:

- eficienta de retentie a Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate municipale este mult crescuta
- utilizarea unei infrastructuri tehnologice accesibile: procedeul de obtinere a materialului filtrant pe baza de zeolit natural nu necesita utilizarea unor echipamente sofisticate si scumpe. Acest lucru permite preluarea si implementarea acestui procedeu cu usurinta de catre firme interesate din sectorul economic cat si de catre managerii statiilor de epurare a apei uzate municipale.

Originalitate si noutate:

- material filtrant pe baza de material zeolitic natural care are capacitatea de a retine Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate municipale
- imbunatatirea proprietatilor fizico-chimice ale materialului zeolitic brut prin activarea termica a acestuia

Descrierea inventiei:

Materialul filtrant pe baza de zeolit natural care face subiectul cererii de brevet de inventie este un material zeolitic natural, activat termic care are capacitatea de a retine Cs, Sr, Pb, Cd,

Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate municipale. Etapele procesului de obtinere a acestui material filtrant includ:

1. pregatirea materialului zeolitic brut pentru etapele de activare termica si chimica
2. activarea termica a materialului zeolitic pregatit, la o temperatura cuprinsa intre 200....650 °C intr-un cuptor de calcinare, timp de 1...2 h
3. sterilizarea materialului zeolitic obtinut prin expunere la o lampa UV in nisa, timp de 5....15 min

Exemplu de aplicare a inventiei:

1. Pregatirea material zeolitic brut: etapa implica pregatirea materialului zeolitic pentru etapele de activare termica si chimica:

- 1.1 Zeolitul brut se supune macinarii pentru a obtine un material zeolitic cu dimensiunea granulelor de 0...1.5 mm
- 1.2 Materialul zeolitic macinat este spalcat de doua ori cu apa distilata dupa care se usca la temperatura camerei timp de 24 h.

2. Activarea termica a materialului zeolitic pregatit:

- 2.1 Materialul zeolitic pregatit se expune la o temperatura cuprinsa intre 200....650 °C intr-un cuptor de calcinare, timp de 1...2 h.
- 2.2 Materialul zeolitic activat termic se lasa la racit la temperatura camerei

3. Sterilizarea materialului filtrant pe baza de zeolitic natural obtinut:

- 3.1 Materialul zeolitic activat termic se spala de doua ori cu apa distilata dupa care se usca la temperatura camerei timp de 24 h
- 3.2 Materialul zeolitic uscat este expus la o lampa UV, intr-o nisa, timp de 5....15 min.

Dupa obtinerea materialului filtrant pe baza de material zeolitic natural activat termic si sterilizat in mediu artificial acesta a fost testat in vederea determinarii eficientei de adsorbție.

Testarea a constat din parcurgerea urmatoarelor etape:

1. Pregatire mediu artificial

- 1.1. Un volum de 500 mL apa distilata se contamineaza artificial cu o solutie standard de metale pentru a obtine concentratia de 10 mg/L Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni, Cs si Sr

2. Expunere material filtrant obtinut

- 2.1 1....5 g din materialul filtrant pe baza de zeolit natural activat termic a fost pus in recipiente de sticla Erlenmeyer cu un volum de 200 mL

- 2.2 peste aceste materiale zeolitice s-a adaugat un volum de 45 mL apa contaminata artificial
- 2.3 recipientele cu material filtrant zeolitic activat termic si apa contaminata au fost agitate cu un agitator orizontal la 125 rpm timp de 1 h

3. Determinarea eficientei de retinere a Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni de materialul filtrant obtinut

- a. Din fiecare recipient a fost prelevat un volum de 10 mL apa la timpii de contact: t1 – moment initial, t2 – 20 min, t3 – 40 min, t4 – 60 min
- b. Probele de apa prelevate au fost analizate cu un spectrometru de masa cu plasma cuplata inductiv (Cs) si spectrometru de emisie optica in plasma cuplata inductiv (Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni) (ICP-OES Perkin Elmer Optima 5300 DV, conform SR EN ISO 11885:2009)
- c. Rezultatele obtinute au permis calculul eficientei de adsorbție a materialului filtrant zeolitic natural activat termic, utilizabil de statiile de epurare al apei uzate municipale cu o contaminare teoretica de 10 mg/L Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni :
- Eficienta de retinere Cs: 99.5 %
 - Eficienta de retinere Sr: 98 %
 - Eficienta de retinere Pb: 99.7 %
 - Eficienta de retinere Cd: 96.9 %
 - Eficienta de retinere Zn: 92.6 %
 - Eficienta de retinere Cu: 94.6 %
 - Eficienta de retinere Cr: 94.4 %
 - Eficienta de retinere Ni: 97.8 %

Avantajele materialului filtrant pe baza de material zeolitic natural activat termic:

- *Simplu de activat*: procedeul prezentat nu necesita personal supracalificat pentru obtinerea materialului filtrant pe baza de zeolit natural activat termic destinat retinerii Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate municipale.
- *Dificultate redusa* in modul de utilizare al materialului filtrant pe baza de zeolit natural
- *leftin*: obtinerea si utilizarea acestui material filtrant nu necesita investitii tehnologice costisitoare pentru implementarea sa de catre partenerii economici

Referinte bibliografice:

- [1.] Azis K., Mavriou Z., Kerpouzas DG., Ntougias S., Melidis P. Evaluation of sand filtration and activated carbon adsorption for the post-treatment of a secondary biologically-treated fungicide-containing wastewater from fruit-packing industry. *Processes*, 9:1223, 2021. Doi: 10.3390/pr9071223
- [2.] Campos V., Buchler PM. Trace elements removal from water using modified activated carbon. *Environmental Technology*, 29(2):123-130, 2008. Doi: 10.1080.09593330802028295
- [3.] Tlili I., Alkanhal TA. Nanotechnology for water purification: electrospun nanofibrous membrane in water and wastewater treatment. *Water Resource*, 9(9):232-248, 2019. Doi: 10.2166/wrd.2019.057
- [4.] Weifang M., Chao N., Hao G., Dongmei H., Yulin Y. The granule filter material and preparation method thereof of heavy metal in a kind of adsorption water. CN104289185B, 2020
- [5.] Qun W., Guangrui S., Haishan D., Jianchuan W., Lin W., Linyan Y., Yiging L., Yadong W., Zhichao Y. Preparation method of modified zeolite adsorbent for removing ammonia nitrogen and heavy metals in water. CN10308412A, 2017
- [6.] Yanhui Z., Jianwei L. Magnetic chitosan/cationic surface active agent modified zeolite adsorbent and preparation method and application thereof. CN102527347B, 2012
- [7.] Zaharia C. Decentralized wastewater treatment systems: efficiency and its estimated impact against onsite natural water pollution status. A Romanian case study. *Process Safety and Environmental Protection*, 108:74-88, 2017

REVENDICARE

1. Procedeu pentru obtinerea unui material filtrant pe baza de material zeolitic natural, destinat retinerii Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate municipale **caracterizat prin aceea ca** include trei etape: pregatirea materialului zeolitic brut care se supune macinarii urmata de spalarea de doua ori cu apa distilata si uscare la temperatura camerei timp de 24 h, activarea termica a materialului zeolitic pregatit/macinat prin expunerea la o temperatura cuprinsa intre 200....650 °C intr-un cuptor de calcinare, timp de 1...2 h urmata de racirea acestuia la temperatura camerei pentru obtinerea materialului filtrant zeolitic destinat retinerii Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din apele uzate
2. Material filtrant pe baza zeolit natural destinat retinerii Cs, Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Cr si Ni din ape uzate municipale, obtinut conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca are o** eficienta de retentie Cs: 99.5 %, Sr: 98 %; Pb: 99.7 %; Cd: 96.9 %; Zn: 92.6 %; Cu: 94.6 %; Cr: 94.4 %; Ni: 97.8 %.