



MD 3973 C2 2009.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3973** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.: **B01J 20/14** (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01D 39/06 (2006.01)
C01D 1/04 (2006.01)
C01F 7/00 (2006.01)
C01C 1/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2008 0282
(22) Data depozit: 2008.11.24

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:
2009.11.30, BOPI nr. 11/2009

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD
(72) Inventatori: ZELENȚOV Veaceslav, MD; DAȚKO Tatiana, MD; DVORNIKOVA Elena, MD
(73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD
(74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila

(54) **Procedeu de obținere a sorbentului pe bază de diatomit pentru purificare
de ionii de fluor**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a sorbentului pe bază de diatomit pentru purificarea lichidelor de ionii de fluor.

Procedeul, conform invenției, include mărunțirea diatomitului, tratarea consecutivă a acestuia cu soluție de hidroxid de sodiu de 1...3 M în raportul diatomit:bază de 0,65...1,35, la temperatura de 50...60°C timp de 30...90 min, cu soluție de sare de aluminiu de 1,25...1,50 M în raportul atomar Al:Si

5

10

2

de 1,95...2,50 la un pH mai mic de 3,5 timp de 2...5 ore la agitare și cu soluție de amoniac de 25% la un pH mai mare de 9 timp de 2...5 ore la agitare, cu spălarea ulterioară până la un pH neutru, uscarea la aer timp de 24 ore, precum și la temperatura de 120...130°C timp de 2 ore.

Revendicări: 1

MD 3973 C2 2009.11.30

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a sorbentului pe bază de diatomit pentru purificarea lichidelor de ionii de fluor și poate fi aplicată în diferite ramuri ale economiei.

5 Este cunoscut că diatomitele de calitate înaltă care conțin 60 și mai multe procente de SiO_2 posedă multe proprietăți utile - greutate volumetrică mică, termostabilitate, porozitate, conductibilitate termică și acustică joase. Ele se folosesc în calitate de adaosuri în ciment, în industriile textilă, chimică, petrolieră și alimentară ca adsorbenți și filtre.

O parte considerabilă de diatomit se utilizează la producerea pulberilor pentru filtre, în calitate de umpluturi în producerea hârtiei, maselor plastice și vopselelor, materialelor de lustruit și insecticidelor. 10 De asemenea poate fi folosit în protecția mediului ambiant și în particular, în tehnologiile de epurare a apelor reziduale, industriale și naturale de substanțe toxice organice și de ionii metalelor grele.

Pentru soluționarea sarcinilor concrete diatomitul nativ netratat se folosește rar și, de regulă, el se supune activării și modificării prin diferite metode fizico-chimice, cele mai răspândite fiind metodele de 15 tratare termică, cu acid, cu bază sau activarea combinată a diatomitului [1, 2].

Este cunoscut un procedeu de obținere a sorbentului pe bază de diatomit, care include zdrobirea diatomitului cu modificarea și tratarea termică ulterioară. Totodată, modificarea și tratarea termică se efectuează într-o singură etapă prin arderea amestecului sorbentului natural și a paielor în raport de 1:2 a volumelor lor [3].

Dezavantajul procedurii dat este folosirea în calitate de modificador a paielor în cantități mari, iar 20 procesul tratării termice necesită un consum mare de energie electrică.

Este cunoscut un procedeu de obținere a sorbentului pe bază de diatomit, care include amestecarea lui cu deșeurile din industria vinicolă (tescovină), tratarea ulterioară cu acid sulfuric cu concentrația de 2 mol/l timp de 24 ore la temperatura de 100°C , uscarea și calcinarea la temperatura de 800°C timp de 2 ore. Dezavantajul procedurii propus este durata îndelungată a procesului, folosirea reagenților agresivi 25 și a temperaturii ridicate de calcinare [4].

Este cunoscut un procedeu de obținere a materialelor de filtrare pe bază de diatomit, care include tratarea diatomitului cu apă, separarea fracției cu dimensiunile de $0,1...0,001$ mm prin obținerea suspensiilor având raportul solid:lichid egal cu 1:9 și separarea ulterioară din ele a impurităților pe parcursul sedimentării particulelor fine de nisip și argilă, clasificarea fracției finite de lucru se 30 efectuează tot prin obținerea suspensiilor și separarea fracțiilor fine pe parcursul sedimentării particulelor, calcinarea diatomitului în amestec cu carbonatul de sodiu la temperatura de $1000...1150^\circ\text{C}$ timp de 2 ore [5].

Neajunsurile acestui procedeu sunt durata îndelungată a procesului, volumul mare de muncă pentru separarea fracțiilor fine ale diatomitului, folosirea volumelor mari de apă și a temperaturilor ridicate de 35 calcinare.

Cea mai apropiată soluție este procedeul de obținere a sorbentului pe bază de diatomit, care constă în tratarea amestecului de diatomit cu soluție de 6M de NaOH la temperatura de $80...90^\circ\text{C}$ timp de 2 ore cu menținerea ulterioară în soluție de 2M de clorură de mangan (II) timp de 10 ore, acidularea cu soluție HCl până la pH-ul $1...2$; tratarea repetată cu soluție de NaOH la temperatura camerei timp de 10 40 ore, spălarea, separarea precipitatului, uscarea la aer, apoi la temperatura de $120...130^\circ\text{C}$ [6].

Drept neajuns al acestei metode se poate menționa folosirea temperaturilor ridicate de tratare a diatomitului, precum și a concentrațiilor de NaOH și durata lungă a procesului.

Problema pe care o soluționează invenția este majorarea selectivității și a capacității sorbentului față de ionii de fluor și reducerea concomitentă a energiei consumate, reagenților și a duratei procesului.

45 Procedeul, conform invenției, soluționează problema prin aceea că include mărunțirea diatomitului, tratarea consecutivă a acestuia cu soluție de hidroxid de sodiu de $1...3$ M în raportul diatomit:bază de $0,65...1,35$, la temperatura de $50...60^\circ\text{C}$ timp de $30...90$ min, cu soluție de sare de aluminiu de $1,25...1,50$ M în raportul atomic Al:Si de $1,95...2,50$ la un pH mai mic de $3,5$ timp de $2...5$ ore la agitare și cu soluție de amoniac de 25% la un pH mai mare de 9 timp de $2...5$ ore la agitare, 50 cu spălarea ulterioară până la un pH neutru, uscarea la aer timp de 24 ore, precum și la temperatura de $120...130^\circ\text{C}$ timp de 2 ore.

Rezultatul constă în obținerea sorbentului cu o selectivitate mare, majorarea capacității lui de adsorbție față de ionii fluorului de 3 ori, micșorarea consumului de reagenți și reducerea temperaturii și a timpului de tratare.

55 Procedeul propus de obținere a sorbentului pe baza substanțelor minerale naturale se realizează în felul următor.

După fărâmițarea și mărunțirea prealabilă a diatomitului până la dimensiuni concrete, separarea fracției cu compoziția granulometrică de $0,25$ mm, modificarea acestei fracții se efectuează prin 60 tratarea chimică în soluție de bază alcalină în raportul diatomit: bază de la $0,65$ până la $1,35$ cu încălzirea la o temperatură de $50...60^\circ\text{C}$ timp de $30...60$ min. După ce solidul se separă de soluție prin filtrare, el se dispersează și se menține în soluție de sare de aluminiu în raportul Al : Si de $1,95...2,5$ în mediu acid sub agitare timp de $2...5$ ore, din nou diatomitul se separă de soluție prin filtrare, se introduce în soluție de amoniac de 25% și se menține la temperatura camerei sub agitare timp de $2...5$ ore.

MD 3973 C2 2009.11.30

4

Amestecul se filtrează, diatomitul modificat se spală cu apă distilată până la reacția neutră a apelor de spălare, se usucă la aer, apoi la temperatura de 120...130°C 2 ore, se răcește în desicator cu clorură de calciu, după ce se mărunțește și se separă pentru cercetări de adsorbție fracția de 0,25 ± 0,04 mm, care se păstrează în desicator până la întrebuințare.

5 Exemple de efectuare concretă a procedurii:

Exemplul 1

La 75 ml de soluție de 3M NaOH se adaugă la agitare continuă 15 g de diatomit cu fracția de 0,25 mm în raportul SiO₂ : NaOH de 1,35, se menține sub agitare la temperatura 50°C timp de 60 min. Diatomitul se separă de soluție prin filtrare, pasta obținută se dispersează în 100 ml de soluție de sare de aluminiu de 1,5M cu raportul Al : Si de 1,95 și pH<3,5; se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 5 ore; din nou se separă solidul pe care îl introduc în 100 ml soluție de amoniac de 25% la pH>9, se menține amestecul sub agitare la temperatura camerei timp de 5 ore. Amestecul se filtrează, diatomitul modificat se spală până la pH-ul apelor de spălare neutru (pH~7), se usucă la aer 24 ore, apoi 2 ore la temperatura 120°C, se răcește în desicator cu CaCl₂, după care se mărunțește, se spală fracția 15 0,25 ± 0,04 mm, care se păstrează în desicator până la întrebuințare.

Capacitatea de adsorbție a diatomitului determinată după adsorbția ionilor de fluor alcătuiește 12,4 mmol F/g sorbent (experimentul 10 în tabel).

Exemplul 2

La 75 ml de soluție de 3M NaOH se adaugă la agitare continuă 15 g de diatomit cu fracția de 0,25 mm în raportul SiO₂ : NaOH de 1,35, se menține sub agitare la temperatura de 60°C timp de 30 min. Diatomitul se separă de soluție prin filtrare, pasta obținută se dispersează în 100 ml de soluție de sare de aluminiu de 1,25M cu raportul Al : Si de 1,60 și pH<3,5; se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 5 ore; din nou se separă solidul care este introdus în 100 ml soluție de amoniac de 25% la pH>9, se menține amestecul sub agitare la temperatura camerei timp de 5 ore. Amestecul se filtrează, diatomitul modificat se spală până la pH-ul apelor de spălare neutru (pH~7), se usucă la aer 24 ore, apoi 2 ore la temperatura 120°C, se răcește în desicator cu CaCl₂, după care se mărunțește, se separă fracția 25 de 0,25 ± 0,04 mm, care se păstrează în desicator până la întrebuințare.

Capacitatea de adsorbție a diatomitului determinată după adsorbția ionilor de fluor alcătuiește 10,5 mmol F/g sorbent (experimentul 7 în tabel).

30 Rezultatele principale ce țin de parametrilor de obținere a sorbentului, precum și datele cu privire la capacitatea de adsorbție a diatomitului modificat și a diatomitului natural a ionilor de fluor obținute în experimentele realizate sunt prezentate în tabel.

Nr. experimentului	Condițiile de modificare a diatomitului					Capacitatea de adsorbție a sorbentului, mmol F/g sorbent
	Tratarea cu soluție de NaOH			Tratarea cu soluție de sare de aluminiu Al:Si	Tratarea cu amoniac, pH	
	SiO ₂ :NaOH	Temperatura, °C	Durata procesului, min			
1	-	-	-	-	-	3,85
2	0,65	60	60	1,60	>9	9,61
3	0,65	60	30	1,60	>9	9,02
4	0,65	50	60	1,60	>9	8,60
5	0,65	50	30	1,60	>9	7,30
6	1,35	60	60	1,95	>9	12,60
7	1,35	60	30	1,60	>9	10,50
8	1,35	50	60	1,60	>9	12,20
9	1,35	50	30	1,60	>9	10,30
10	1,35	50	60	1,95	10	12,40
11	1,35	50	60	1,30	>9	8,61
12	1,35	50	60	2,50	>9	12,45
13	1,35	50	60	1,60	8,3	10,05

35

Din datele prezentate în tabel este evident că capacitatea de adsorbție optimă o posedă mostra diatomitului modificat la care capacitatea de adsorbție a ionilor de fluor alcătuiește 12,4 mmol F/g – experimentul 10, prin urmare, condițiile de sinteză a lui sunt optime, și anume: raportul SiO₂ : NaOH de 1,35, temperatura tratării amestecului 50°C, durata 60 min, raportul Al:Si de 1,95, pH-ul soluției la 40 tratare cu amoniac este egal cu 10.

Ridicarea temperaturii la tratarea cu NaOH până la 60°C puțin schimbă valoarea capacității de adsorbție a diatomitului modificat (cu 0,2 mmol/g), însă duce la o creștere suplimentară a consumului specific de energie electrică – experimentul 6.

5 Mărirea raportului Al : Si la etapa tratării diatomitului cu sare de Al până la 2,5, păstrând ceilalți parametri constanți, puțin mărește capacitatea de adsorbție (cu 0,05 mmol F/g, experimentul 12).

Dar micșorarea acestui raport Al:Si până la 1,30 conduce la reducerea considerabilă a capacității de adsorbție a sorbentului – de 1,4 ori (experimentul 11) în comparație cu sorbentul obținut în condițiile optime – experimentul 10.

10 Mărirea duratei de contactare a amestecului diatomitului cu baza alcalină până la 90 min, ceilalți parametri fiind constanți și caracteristici pentru experimentul optim, nu este însoțită de creșterea capacității de adsorbție a sorbentului, dar este legată de o cheltuie nerățională de energie electrică.

Durata contactării amestecului de diatomit cu soluția sării de modificador mai mare de 5 ore, precum și menținerea ulterioară a amestecului cu amoniac mai mult de 5 ore nu este rentabilă, deoarece aceasta nu conduce la schimbarea esențială a caracteristicilor de adsorbție ale sorbentului modificat, însă

15 necesită un consum suplimentar de energie electrică.

La tratarea diatomitului cu o bază alcalină, din el se înlătură unii oxizi - oxizii de fier, de aluminiu ș.a., asigurând eliberarea porilor, canalelor, crăpăturilor. Datorită acestui fapt se mărește suprafața specifică și caracteristicile de adsorbție ale sorbentului. La tratarea ulterioară a diatomitului activat cu ioni de aluminiu (sare de sulfat sau nitrat de aluminiu) pe suprafața lui și în volumul porilor se formează noi centre de adsorbție, cum ar fi ionii de aluminiu cu sarcină pozitivă și compușii aluminiului, de exemplu, hidroxizii lui, care se formează la etapa finală de modificare a diatomitului la tratarea cu soluție de amoniac la un pH mai mare de 9.

20 Toate aceste acțiuni duc la majorarea capacității de adsorbție a diatomitului modificat datorită formării și adsorbției atât a diferitor complecși ai aluminiului cu fluorul, cât și pe baza interacțiunii coulombiene a centrelor active pozitive și negative ale hidroxidului de aluminiu (la pH-ul 5,3...6,2) și a ionilor de fluor corespunzător.

În așa mod procedeul propus de modificare a diatomitului permite mărirea de trei ori a capacității lui de adsorbție în comparație cu diatomitul nativ, nemodificat.

30 Astfel, tratarea diatomitului inițial în condițiile expuse duce la reducerea esențială a temperaturii, consumului de reagent și a duratei procesului. Acest procedeu garantează un raport optim dintre Al și Si la etapa tratării diatomitului cu sare de aluminiu, la care adsorbentul modificat obținut posedă proprietăți selective față de ionii fluorului, asigurând înlăturarea efectivă a lor din apă.

În rezultatul tratamentului propus se obține un sorbent modificat pe bază de diatomit natural autohton cu capacitate de adsorbție față de fluor mărită.

35 Capacitatea de adsorbție a mostrelor diatomitului a fost determinată după adsorbția ionilor de fluor din soluții model pe bază tamponului de acetat de sodiu la pH-ul amestecului de 5,3...6,2. În toate experimentele capacitatea de adsorbție a diatomitului modificat se compară cu capacitatea celui natural netratat (experimentul 1, tabel).

40 Luând în considerare costul mic al diatomitului, rezervele lui industriale în republică, posibilitatea de excavare prin procedeu deschis, utilajul simplu de realizare a procesului revendicat, apare posibilitatea reală de a produce un sorbent activ, eficient și ieftin cu capacitate de adsorbție și selectivitate mare care poate fi utilizat în tehnologiile de epurare a apelor naturale și reziduale de ionii toxici ai fluorului.

(57) Revendicări:

- 5 Procedeu de obținere a sorbentului pe bază de diatomit pentru purificare de ioni de fluor care include mărunțirea diatomitului, tratarea consecutivă a acestuia cu soluție de hidroxid de sodiu de 1...3 M în raportul diatomit:bază de 0,65...1,35, la temperatura de 50...60°C timp de 30...90 min, cu soluție de sare de aluminiu de 1,25...1,50 M în raportul atomic Al:Si de 1,95...2,50 la un pH mai mic de 3,5 timp de 2...5 ore la agitare și cu soluție de amoniac de 25% la un pH mai mare de 9 timp de 2...5 ore la agitare, cu spălarea ulterioară până la un pH neutru, uscarea la aer timp de 24 ore, precum și la
- 10 temperatura de 120...130°C timp de 2 ore.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. Природные сорбенты СССР. Москва, Недра, 1990. 206 с.
2. Кердиваренко М. А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев, Cartea moldovenească, 1975, 191с.
3. RU 2002116955 A 2004.04.20
4. MD 1103 G2 1998.01.30
5. RU 2237510 C1 2004.10.10
6. Al-Degs Y., Khraisheh M. A.M., Tutunji M. F. Sorption of lead on diatomite and manganese oxides modified diatomite. Wat. Res. 2001, Vol. 35, No. 15, pp. 3724-3728

Director adjunct Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0282	
(22) Data depozit: 2008.11.24	
(51) : Int. Cl.: B01J 20/14 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01) B01D 39/06 (2006.01) C01D 1/04 (2006.01) C01F 7/00 (2006.01) C01C 1/00 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a sorbentului pe baza de diatomit pentru eliminarea ionilor de fluor (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : a) limba română: kieselgur, kieselgur, adsorbant, diatomit, amoniac, sare de aluminiu, fluor b) limba engleză: tripoly, trepel, tripolite, kieselguhr, kieselgur, diatomite, diatomaceous, infuzorial earh, opoka, aluminium, alumina, aluminous, salt, ammonia, ammonium hydrate, fluorine c) limba rusă: диатомит, кизельгур, трепел, опока, адсорбент, аммиак, соль алюминия, фтор	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)	
Int. Cl.	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
Богдевич О.П., Измайлова Д. Н., Болотин О.А. Использование модифицированных сорбентов для удаления трех и пятивалентных ионов мышьяка из водных растворов. Бюлетин Института де Геофизică și Geologie al AȘM. N 1, 2006 Găsit Internet [2009.08.25] http://igg.asm.md/surse/2006/118.pdf	

III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)

Baze de date de brevete de invenție:

MD 1993-2009

EA 1996-2009

RU 1994-2009

SU 1924-1993

Espacenet

EPATS

Baze de date de informație non-brevet

Yandex.ru

Rambler.ru

Aport.ru

Google.com

<http://www.cnaa.md>

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 1706 G2 2001.10.31	1
A	MD 1453 G2 2000.04.30	1
A	MD 1562 G2 2001.06.30	1
A	MD 1103 G2 1998.01.30	1
A	MD 1747 G2 2001.09.30	1
A	RU 2002116955 A 2004.04.20	1
A	RU 2237510 C1 2004.10.10	1
A	RU 2031705 C1 1995.03.27	1
A	RU2068395 C1 1996.10.27	1
A	RU 2316479 C1 2008.02.10	1
A	CN 1393401 A 2003.01.29	1
A	SU 1701638 A1 1991.12.30	1
A	CN 101007261 A 2007.08.01	1
A	CN 1669635 A 2005.09.21	1
A	JP 2007229551 A 2007.09.13	1
A	JP 2211244 A 1990.08.22	1
A	WO 1669635 A 2005.09.31	1
A	Al-Degs Y., Khraisheh M. A.M., Tutunji M. F. Sorption of lead on diatomite and manganese oxides modified diatomite. Wat. Res. Vol. 35, No. 15 pp. 3724-3728, 2001	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV ☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2009.09.03		
Examinatorul Colesnic Inesa		

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4