



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00267**

(22) Data de depozit: **29/05/2023**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2024 BOPI nr. **11/2024**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE
AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
DIN BUCUREȘTI - USAMVB, BD. MĂRĂȘTI,
NR. 59, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SURMELI STELUȚA CAMELIA,
STR. VEDEA, NR. 6, BL. 86 AB, SC. 2, AP. 50,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SAVA BOGDAN ALEXANDRU,
STR. VEDEA, NR. 6, BL. 86 AB, SC. 2, AP. 50,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NICOLAE CARMEN GEORGETA,
STR. HRISOVULUI, NR. 3, BL. 3, SC. A, ET. 3,
AP. 15, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **FILTRE COMPOZITE STICLĂ-ZEOLIT CLINOPTILOLIT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

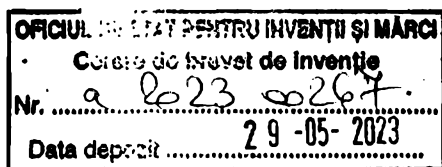
(57) Rezumat:

Invenția se referă la filtre compozite sticlă - zeolit clinoptilolit utilizate pentru înlăturarea azotului amoniacal în sistemele de acvacultură recirculante și la un procedeu de obținere a acestora. Filtrele conform invenției sunt constituite dintr-o matrice vitroasă poroasă, alcătuită din sticlă ieftină uzuală, silicatică sau borosilicatică, care conține oxizi formatori de rețea vitroasă cu următoarea compoziție exprimată în procente masice: 50...75% SiO₂ și 0...20% B₂O₃, modificatori de rețea vitroasă: 5...10% CaO, 1...5% MgO și 10...20% Na₂O, precum și oxizi care coboară temperaturile de sinterizare a sticlei: 0...25% PbO, împreună cu 5...25% procente molare de zeolit de tip clinoptilolit, care au porozitatea cuprinsă între 20...30% și densitatea de 1,7...1,85 g/cm³. Procedeu de obținere conform invenției constă în prepararea amestecului de materii prime pentru sticlă, topirea acestuia la o temperatură cuprinsă între 1250...1350°C, afinare și condiționare la 1300...1375°C, urmată de turnarea în apă a topiturii de

sticlă, pentru răcire rapidă, mojarare, sitare la o granulație a sticlei cuprinsă între 0,25...5 mm, peste care se adaugă zeolit clinoptilolit cu granulația cuprinsă între 0,1...1,5 mm, se omogenizează și se adaugă 8...12% liant de presare alcătuit dintr-o soluție care cuprinde 5...10% alcool polivinilic - APV și 90...95% H₂O, amestecul se omogenizează și se presează la 1,5...2, 5 tone forță, se sinterizează la o temperatură cuprinsă între 400...650°C, se introduce într-un tub din PVC și se lipește cu silicon comercial, filtrele astfel obținute rețin 62...96% din amoniacul total existent în apa sistemelor de acvacultură recirculante și se pot regenera după fiecare 24...48 ore de utilizare prin trecerea printr-un filtru de soluții alcaline slabe de NaOH sau KOH 0,1N, adică 4 g/l, respectiv 5,7 g/l apă.

Revendicări: 4
Figuri: 2



**CERERE BREVET****FILTRE COMPOZITE STICLĂ – ZEOLIT CLINOPTILOLIT ȘI PROCEDEU DE
OBTINERE A ACESTORA**

Invenția se referă la filtre compozite sticlă - zeolit clinoptilolit, folosite pentru înlăturarea azotului amoniacal în sistemele de acvacultură recirculante și la un procedeu de obținere a acestora.

Adoptarea în urmă cu 25 de ani a Codului de conduită privind pescuitul responsabil a dus la creșterea producției obținute din acvacultură cu 250%. Această creștere a permis acvaculturii să facă față cererii și consumului crescut de produse acvatice. Obiectivul trei al al Strategiei FAO, "Blue Transformation", se referă la dezvoltarea durabilă a acvaculturii în vederea sprijinirii obiectivelor de securitate alimentară și de satisfacere a cererii globale de alimente acvatice nutritive. Pentru atingerea acestui obiectiv este necesară o abordare adaptativă care să ia în considerare utilizarea și conservarea adecvată a biodiversității și ecosistemelor prin gestionarea responsabilă a mediului și prin utilizarea judicioasă a resurselor naturale (FAO. 2022. The State of World Fisheries and Aquaculture 2022. Towards Blue Transformation. Rome). De asemenea, la nivelul UE, este imperios solicitată găsirea de soluții pentru creșterea producției din acvacultura de apă dulce, protejarea mediului, sustenabilitatea acvaculturii, dezvoltarea comunităților locale, dezvoltarea cercetării prin realizarea și testarea de modele experimentale.

În sistemele recirculante din acvacultură o cerință de bază o reprezintă asigurarea unei calități optime a apei. Apele efluente din aceste sisteme, dar și cele din fermele piscicole au un impact negativ asupra mediului datorită contaminanților toxici pe care-i conțin.

Oxygenul dizolvat, compușii azotului – amoniac, nitriți, nitrați, dioxidul de carbon și pH-ul sunt parametri care determină calitatea apei din sistemele acvacole recirculante. O deosebită atenție trebuie acordată concentrației amoniacului, deoarece în aceste sisteme, capacitatea portantă este mare, dar posibilitatea de filtrare a apei este limitată.

În sistemele de creștere superintensivă a peștilor în sisteme de acvacultură recirculante, intensitatea hrănirii, cantitatea de proteine din furaje și cantitatea de hrană neconsumată care se descompune sunt factori care influențează direct cantitatea de azot amoniacal din bazinele de creștere. Hrana neconsumată se descompune și împreună cu dejecțiile solide, prin consumarea oxigenului dizolvat din apă, se formează azotul amoniacal. Prin asimilare în organismul peștilor, la depășirea concentrației de 0,02 ppm amoniac, se produce instalarea unei stări letargice care în final conduce la moartea populației piscicole. Pentru scăderea concentrației de

amoniac în apa din cadrul fermelor piscicole se pot folosi mai multe procedee: înlocuirea unui volum de apă uzată cu apă proaspătă, nitrificarea și folosirea proceselor de schimb ionic.

În acvacultură, la ora actuală, zeoliții, în special clinoptilolitul, sunt folosiți ca adsorbanți pentru îndepărtarea amoniacului din apă, ca schimbători de cationi pentru îndepărtarea diferiților cationi ai metalelor grele toxice și ca supliment alimentar pentru îmbunătățirea parametrilor nutriționali și de sănătate (Ghasemi Z., Souriejad I., Kazemian H., Rohani S., 2016. Application of zeolites in aquaculture industry: a review. *Reviews in Aquaculture*, 10(1): 75-95). Zeoliții folosiți în prezent în procesul de purificare al apei din acvacultură prezintă o selectivitate ridicată față de amoniac (Beler-Baykal B., Oldenburg M., Sekoulov I., 1996. The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads. *Environmental Technology*, 17: 717–726; Booker N. A., Cooney E. L., Priestley A. J., 1996. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolyte. *Water Science and Technology*, 34: 17–24; Pansini M., 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineral Deposita*, 31: 563–575). Reacția de schimb ionic dintre zeolit și componentele din apă este influențată de tipul zeolitului, dimensiunea particulelor și porilor zeolitului, raportul Si/Al și compoziția chimică a apei contaminate (Koon J. H., Kaufman W. J., 1975. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal Storage*, 47(3): 448-435; Jorgensen S. E., Libor O., Lea Graber K., Barkacs K., 1976. Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10: 213–224; Klieve J. R., Semmens M. J., 1980. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research*, 14: 161–168; Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Filipan T., 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31: 1379–1382). Cinetica reacției de schimb ionic este influențată de dimensiunea particulelor zeolitului. Cationii din soluție nu vor ajunge în pozițiile din interiorul particulelor mai mari de zeolit dacă timpul de contact dintre soluție și adsorbant nu este suficient de lung.

S-a demonstrat că prin folosirea zeolitului, în cazul toxicității letale a amoniacului, rata de supraviețuire poate fi de 100% (Farhangi M., Gholipour-Kanani H., Rostami-Charati F., 2013. Prevention of acute ammonia toxicity in bluga (*Huso huso*), using natural zeolite. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences* 5: 73–78; Ghiasi F., Jasour M.S., 2012. The effects of natural zeolite (clinoptilolte) on water quality, growth performance and nutritional parameters of fresh water aquarium fish, angel (*Pterophyllum scalare*), *International Journal of Research in Fisheries and Aquaculture* 2: 22–25).

O posibilitate de a mări rezistența mecanică și de a îmbunătăți capacitatea de absorbție a zeoliților poate fi înglobarea lor în structuri vitroase poroase, cu obținerea unor compozite

zeolit-sticlă ecologică (Elisa, M., Sava, B. A., Diaconu, A., Boroica, L., Ursu, D., Stamatina, I., Nastase, F., C. Nastase, C. (2009). Thermal properties of ecological phosphate and silicate glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 35 (6). 596–601).

Până la ora actuală au fost brevetate membrane subțiri continue, care constau dintr-un strat compozit zeolit/substrat, utilizate pentru separarea gazelor, vaporilor și lichidelor (US patent US 6818333/2004), cu o permeabilitate la n-butan de cel puțin 6×10^{-7} mol/m²s și o selectivitate de cel puțin 250 la temperatura de 180 °C. Aceste membrane au dezavantajul că necesită pompe electrice pentru trecerea apelor uzate prin ele, nu sunt rezistente mecanic și nici în timp. Alt brevet prezintă adsorbanti compoziți filtrabili pentru utilizare în aplicații de filtrare și care cuprind unul sau mai multe componente adsorbante microparticule sau coloidale, printre care și zeoliți (US Patent US 2004/0055957 A1/03.25.2004). Componentele pot fi gel de silice, argilă, zeolit, catalizator solid, alumina, polimeri adsorbanti, silicați de pământuri alcaline hidratați, legate intim de grupe funcționale de filtrare care cuprind diatomită, cenuși, perlit expandat, cenușă vulcanică, cu structuri poroase potrivite pentru filtrare. Acest tip de compozite prezintă dezavantajul lipsei de selectivitate, combinată cu rezistență mecanică slabă și uzură rapidă. Brevetul american US 7608554 B2, Oct. 27, 2009 a propus o metodă pentru producerea unui compozit stratificat din zeolit, obținut cu ajutorul unui șablon de ion tetrapropilamoniu (TPA) și sol de silice, într-o proporție de 0,015 la 0,08 moli, care presupune calcinarea șablonului pentru obținerea de straturi de compozit. Acest compozit are dezavantajul unei rezistențe mecanice slabe combinat cu acela al utilizării unui compus toxic de amoniu. A fost propusă o metodă de obținere a unui granulat zeolitic fără liant, conținând zeolit, caolin tratat termic și silicat de sodiu (Patent european EP 2 527 296 B1 28.11.2012). Acesta prezintă dezavantajul conținutului de sodiu ridicat, care împiedică reținerea azotului amoniacal.

Brevetul chinezesc CN101607810B/2012 propune un compozit pentru tratarea apelor uzate care conține zeolit și cenușă combustibilă pulverizată, care este preparat prin tehnică nesinterizată și are ca principale materii prime zeolit și cenuși combustibile pulverizate. Dezavantajul acestui tip de compozit este rezistența mecanică scăzută și eficiența de reținere slabă. Alte tipuri de membrane, semipermeabile cu zeolit, care cuprind un substrat, un strat suport și un strat selectiv sunt propuse prin brevetul american US Patent US 9216390 B2 Dec. 22, 2015. Membrana poate cuprinde, de asemenea, un strat permeabil. Metoda propune formarea un strat suport pe un substrat, îndepărtarea speciilor adsorbite de pe stratul suport, pregătirea unei soluții care conține substanțe inorganice a unui strat selectiv, punerea în contact cu stratul suport, uscarea membranei și expunerea membranei la o prelucrare termică rapidă.

Dezavantajele aceste metode constau în rezistența mecanică scăzută și în necesitatea utilizării de pompe care consumă energie electrică.

Brevetul japonez JP5856479B2 09.02.2016 se referă la compozite cu peliculă subțire sau membrane care cuprind nanoparticule și/sau alți aditivi utilizate pentru osmoza inversă sau osmoza directă pentru purificarea apei. Dezavantajele evidente ale acestor compozite sunt consumul de curent electric pentru pompele necesare trecerii fluidului prin membrane și rezistența lor mecanică slabă. Un compozit sub formă de film de zeolit, realizat dintr-o membrană de zeolit care se formează pe un suport de materie poroasă anorganică, în care membrana de zeolit conține un zeolit aluminosilicatic a fost propus prin brevetul chinezesc CN104144739B 19.12.2017. Aceleași dezavantaje, legate de folosirea pompelor și de rezistența mecanică scăzută sunt valabile și în cazul acestei membrane.

Mai recent, un alt brevet chinezesc (CN104874401/2018) a propus un nou fotocatalizator care cuprinde zeolit, alcătuit din: $\text{Nd}_{3-x}\text{Co}_x\text{TaO}_7$ (x este mai mic sau egal cu 1 și mai mare sau egal cu 0,5), preparat printr-o metodă de coprecipitare-uscarea prin pulverizare; un material nanocatalizator poros compozit $\text{Nd}_{3-x}\text{Co}_x\text{TaO}_7$ (x este mai mic sau egal cu 1 și mai mare sau egal cu 0,5)-zeolit este preparat printr-o metodă sol-gel; și $\text{Nd}_{3-x}\text{Co}_x\text{TaO}_7$ este încărcat pe un electrod comun printr-o metodă sol-gel pentru a prepara un nou fotoelectrod $\text{Nd}_{3-x}\text{Co}_x\text{TaO}_7$ (x este mai mic sau egal cu 1 și mai mare sau egal cu 0,5). Acest fotocatalizator are dezavantajul că are în compoziție elemente scumpe și potențial toxice și nu este selectiv pentru amoniacul din apele uzate.

Un brevet american și mai recent (US 10596557 B2, Mar. 24, 2020) propune o metodă de preparare a unui catalizator de denitrare de tip extrudare integrală de tip sită moleculară - compozit de oxizi multipli, care include construirea unui strat de structură organică pe suprafața unei site moleculare, cu o eficiență de denitrare mai mare de 80 % la o temperatură cuprinsă între 250 °C și 420 °C. în prezența a 10 % abur și 500 ppm dioxid sulfuric. Acest brevet are ca principale deavantaje utilizarea la temperaturi înalte cu un consum mare de energie, precum și o rezistență mecanică slabă și prezența dioxidului sulfuric periculos.

Toate aceste metode și produse au dezavantajele unei rezistențe mecanice reduse, timpi de viață scurți, lipsa selectivității, iar unele dintre ele includ compuși toxici sau periculoși. De asemenea nu este evidențiată o metodă simplă și ieftină de regenerare a acestora. Toate aceste dezavantaje sunt îndepărtate prin metoda și produsul propuse de noi, produsul fiind un compozit alcătuit dintr-o matrice vitroasă poroasă, alcătuită din sticlă ieftină uzuală, silicatică sau boro-silicatică, sinterizată la temperaturi joase împreună cu un zeolit de tip clinoptilolit.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui compozit, care constituie un filtru pentru apele uzate din sistemele de acvacultură recirculante, pentru reținerea și îndepărtarea din mediul acvatic a azotului de diferite tipuri, amoniacal sau din compuși de tip nitruri. Avantajele acestui produs și ale metodei de obținere a acestuia constau în obținerea simplă a compozitului, rezistența mecanică ridicată și fiabilitatea înaltă a acestuia, în condițiile păstrării unui mediu non-toxic și care, mai mult decât atât, scade foarte mult riscul mortalității juvenile a populației piscicole. Mai mult decât atât, regenerarea filtrului compozit este simplă și ieftină. Acest produs poate fi utilizat în orice sistem de acvacultură recirculant, cu rezultate remarcabile, ajutând la creșterea mai rapidă și păstrarea unui mediu propice stării de sănătate a populației piscicole din bazine, cu implicații pozitive asupra calității și securității alimentare.

Filtrele zeolitice compozite folosite pentru înlăturarea azotului amoniacal în sistemele controlate din acvacultură înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că sunt alcătuite dintr-o matrice vitroasă poroasă, alcătuită din sticlă uzuală, silicatică sau boro-silicatică, care conține oxizi formatori de rețea vitroasă: 50...75% dioxid de siliciu - SiO_2 și 0...20% oxid de bor - B_2O_3 , modificatori de rețea vitroasă: 5...10% oxid de calciu - CaO , 1...5% oxid de magneziu - MgO și 10...20% oxid de sodiu - Na_2O , precum și oxizi care coboară temperatura de sinterizare a sticlei: 0...25% oxid de plumb - PbO , împreună cu 5...25% zeolit de tip clinoptilolit și prin procedeul de obținere a acestui nou tip de filtre compozite, prin metoda clasică de preparare a sticlei silicatică, preparare amestec de materii prime, topire, afinare, condiționare, urmată de turnare în apă a topiturii de sticlă, pentru răcire rapidă, mojarare, sitare, urmate de adăugare zeolit, omogenizare, adăugare 8...12% liant de presare soluție de 5...10% alcool polivinilic - APV și 90...95% apă - H_2O , omogenizare, presare la 1,5...2,5 tone forță, sinterizare la 400...650 °C, introducerea în tub din PVC, lipire cu silicon, trecere ape uzate prin tub și filtru, regenerare prin trecerea prin filtru de soluții alcaline slabe la fiecare 24...48 ore.

Operațiile din cadrul procedurii de preparare a amestecului de materii prime utilizat pentru obținerea filtrelor compozite, conform invenției, sunt cele descrise în continuare.

Materiile prime se dozează gravimetric prin cântărirea materiilor prime solide pulverulente, cu ajutorul cântarelor de 10 kg și balanțelor de 2 kg și volumetric, prin dozarea cu cilindri građați cu capacitate de 1 L, a materiilor prime lichide. Materiile prime se omogenizează în mori de omogenizare sau manual, în mojar de agat sau de porțelan, timp de minim 60 minute cu introducerea materiilor prime în vasul de omogenizare în ordinea prestabilită, manual sau cu un omogenizator mecanic. Amestecul omogenizat se introduce în creuzetul de topire din alumină sinterizată. Prima etapă de tratament termic, cea de pretopire, are loc între 150°C și 700...900°C, cu creștere lentă de temperatura, de 100°C pe oră, pentru eliminarea gazelor din amestecul de

materii prime și a celor rezultate în urma reacțiilor chimice, fără a se pierde cantități însemnate din amestecul de materii prime. A doua etapă de tratament termic, cea de topire propriu-zisă, are loc la temperaturi de 900...1350°C și cuprinde mai întâi topirea amestecului de materii prime cu eliminarea gazelor reziduale, la temperaturi de 900...1300 °C, apoi afinarea topiturii, adică eliminarea din topitură a gazelor care încă mai există, prin creșterea temperaturii cu circa 50 °C, la 950...1350 °C sau prin barbotarea de gaze în topitură, omogenizarea topiturii cu agitator din alumina sinterizată, condiționarea topiturii prin staționare la temperatura de condiționare, urmată de scăderea temperaturii până la temperatura de turnare, de 800...1100 °C. Sticla se toarnă într-un recipient metalic cu apă pentru fritare, adică răcire rapidă cu solidificarea topiturii de sticlă și fărâmițarea acesteia în granule mici, friabile. Frita obținută se mojarază în mojar sau mori uzuale și se sitează la dimensiunea dorită, cuprinsă între 0,25...5 mm. Pulberea de sticlă obținută sau pulberea de sticlă achiziționată din comerț, având caracteristici similare se amestecă cu granulele de zeolit de tip clinoptilolit, cu dimensiune a granulelor de 0,1...1,5 mm, în proporție de 5...25 % zeolit în 100 % amestec compozit și se omogenizează în mojar sau moară, după care se introduce un liant de presare care este o soluție apoasă de alcool polivinilic - APV, cu o concentrație de 5...10 % APV, în proporție de 8...15 % soluție liantă de presare la 100 % amestec de presare și se omogenizează amestecul de presare obținut. Se cântărește amestecul de presare pentru a obține filtre de dimensiunile dorite. Amestecul de presare se presează în prese hidraulice, cu o forță de presare de 1...5 tone forță, în matrițe de oțel de 25...250 mm diametru și 20...100 mm înălțime. Filtrul presat se usucă în etuvă la temperatura de 90...240°C, apoi se tratează termic în cuptoare cu încălzire electrică, până la temperatura de 400...650°C, pentru eliminarea soluției liante de presare și pentru sinterizarea sticlei.

Filtrul obținut se introduce în tub din policlorură de vinil - PVC, lipindu-se cu silicon din comerț. Prin tub, deci prin filtru se trec apele uzate din care trebuie îndepărtat amoniacul. La fiecare 24...48 de ore filtrul se regenerează prin trecerea prin tub a unei soluții apoase alcalină, de hidroxid de sodiu – NaOH sau hidroxid de potasiu – KOH 0,1 N, adică 4 g/L, respectiv 5,7 g/L apă. Exemplele prezentate în continuare prezintă obținerea și eficiența acestui filtru.

Prezentarea figurilor

Figura 1. Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 (foto original)

Figura 2. Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 (foto original)

Exemplul 1

Pentru realizarea filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 s-a utilizat o sticlă silico-calco-sodică disponibilă în comerț. Compoziția oxidică gravimetrică a sticlei este prezentată în tabelul 1.

10

Tabelul 1. Compoziția sticlei pentru filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 (fișă tehnică Krystal Clear – Intex)

Nr.crt.	Oxid	Cantitate (% gravimetrice)
1	SiO ₂	72.07
2	CaO	9.54
3	MgO	3.25
4	Na ₂ O	13.79

Proprietățile pulberii de sticlă sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Proprietățile sticlei pentru filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 (fișă tehnică Krystal Clear – Intex)

Nr.crt.	Proprietate	Valoare
1	Densitate absolută	$2.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
2	Densitate în pulbere	$1.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
3	Dimensiune granule	0.25 – 0.5 mm
4	Coeficient de uniformitate	1.6

Zeolitul din componența filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 are granulația cea mai fină sub 0.125 mm, iar cea grosieră de 1,25 mm, distribuția garnulometrică fiind prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Distribuția granulometrică a zeolitului clinoptilolit folosit la filtrele compozite sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ1

Granulația (mm)	Cantitate (%)
0.5 – 1.25	6.24
0.25 – 0.50	12.39
0.125 – 0.25	1.01
Sub 0.125	0.36
Total	20

Raportul zeolit/sticlă din filtrul cod FSZ 1 este de 1:4, respectiv 20 g zeolit și 80 g sticlă.

Pulberea de sticlă s-a amestecat cu granulele de zeolit de tip clinoptilolit, în proporție de 25 % zeolit în 100 % amestec compozit și s-a omogenizat într-un mojar de porțelan timp de 30 de minute, după care s-a introdus liantul de presare. Pentru presarea și legarea granulelor a fost

utilizată o soluție de alcool polivinilic – APV 8% în apă distilată, în proporție de 10%, raportat la 100% amestec granular sticlă-zeolit. S-a omogenizat 10 minute amestecul de presare obținut. S-au cântărit 11 g amestec de presare. Amestecul de presare s-a presat în presa hidraulică, cu o forță de presare de 2,5 tone forță, într-o matriță de oțel cu diametrul de 20 mm. S-au presat filtre compozite sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 cu diametrul de cca 20 mm în crud (Figura 1). A fost utilizată o matriță din oțel. Forța de presare a fost menținută timp de 60 secunde. Filtrul presat s-a uscat în etuvă electrică, la temperatura de 110°C, timp de o oră.,

Figura 1. Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 (foto original)

Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 a fost supus tratamentului termic de sinterizare care s-a realizat într-un cuptor electric cu bare de disiliciură de molibden, tip Nabertherm – Germania și a urmărit eliminarea soluției liante de presare și sinterizarea sticlei pentru obținerea rezistenței mecanice la trecerea apei uzate. În urma tratamentului filtrul sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 și-a păstrat porozitatea necesară, de minim 20 %, pentru ca trecerea apei să fie posibilă. Tratamentul termic este prezentat în tabelul 4.

Tabelul 4. Parametrii tratamentului termic pentru obținerea filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ1

Domeniul de temperatură (°C)	Timp (ore)
110 – 250	2
250	1
250 – 600	3
600	2
600 – 20	6
Total	14

Proprietățile fizice ale filtrului sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 obținut sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Proprietățile fizice ale filtrului sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1

Proprietate	Valoare
Diametrul în crud	20.24 mm
Diametrul sinterizat	19.94 mm
Contrație diametru	1.4 %
Înălțime în crud	17.41 mm
Înălțime sinterizat	17.0 mm
Contrație înălțime	1.9 %
Masa în crud	10.35 g
Masa sinterizat	9.38 g

Proprietate	Valoare
Pierdere masă	9.4 %
Volum în crud	5.6 cm ³
Volum sinterizat	5.33 cm ³
Contrație volum	4.82 %
Densitate în crud	1.848 g/cm ³
Densitate sinterizat	1.759 g/cm ³
Densitate absolută*	2.36 g/cm ³
Volum teoretic	3.97 cm ³
Porozitate totală**	25.45 %
Porozitate deschisă***	12.47 %

* densitatea absolută a filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 a fost calculată printr-o relație aditivă simplă:

$$d_c = d_s \times m_s + d_z \times m_z \quad (1)$$

unde: d_c = densitate absolută compozit

d_s = densitate absolută sticlă

m_s = % gravimetric sticlă

d_z = densitate absolută zeolit

m_z = % gravimetric zeolit

** porozitatea totală a fost calculată cu formula:

$$P_t = \frac{V_c - V_t}{V_c} \times 100 \quad (2)$$

unde: P_t = porozitate totală

V_c = volum compozit sinterizat

V_t = volum teoretic

*** porozitatea deschisă a fost calculată cu formula:

$$P_d = \frac{P_t \times A_z}{P_z} \quad (3)$$

unde: P_d = porozitate deschisă

A_z = absorbție apă zeolit (Aquatech) = 16.21 %

P_z = porozitate totală zeolit (Aquatech)=33.08 %

Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 sinterizat a fost introdus într-un tub din PVC cu diametru de 20 mm și lipit de jur împrejur cu silicon comercial. După uscarea siliconului, timp de 24 h, în aer liber, prin tub au fost trecute de mai multe ori ape uzate, bogate în amoniac.

Eficiența de absorbție a amoniacului pentru filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 este prezentată în tabelul 6, după 10 treceri consecutive a 100 mL apă uzată, conținând 1,57 mg/L amoniac, la temperatura de 24°C.

Tabelul 6. Absorbția amoniacului la trecerea prin filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1

Parametru	Valoare inițială	Valoare finală	% absorbție
NH ₃	1,57 mg/l	0,59 mg/l	62,42

Regenerarea filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 s-a realizat prin trecerea unui litru de soluție apoasă alcalină, de hidroxid de sodiu – NaOH 0,1 N, care conține 4 g NaOH/litru apă, prin filtru.

Exemplul 2.

Procedeu este similar cu cel din exemplul 1, cu deosebirile care urmează.

Pentru obținerea filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2, prezentat în figura 2 s-a utilizat o soluție de 5% alcool polivinilic în apă distilată, în proporție de 8% raportat la 100% amestec granulat sticlă-zeolit.

Figura 2. Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 (foto original)

Tratamentul termic de sinterizare a fost efectuat la temperatura de 620°C, conform programului din tabelul 7.

Tabelul 7. Tratamentul termic al filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2

Domeniul de temperatură (°C)	Timp (ore)
20 – 110	1
110	1
110 – 250	2
250	1
250 - 620	3
620	2
620 - 20	6
Total	16

Proprietățile fizice ale filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 8. Proprietățile fizice ale filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2

Proprietate	Valoare
Diametrul în crud	20.15 mm
Diametrul sinterizat	19.73 mm
Contrație diametru	12.08 %
Înălțime în crud	16.37 mm
Înălțime sinterizat	15.77 mm
Contrație înălțime	3.67 %
Masa în crud	9.41 g
Masa sinterizat	8.69 g
Pierdere masă	7.66 %
Volum în crud	5.22 cm ³
Volum sinterizat	4,82 cm ³
Contrație volum	7.66 %
Densitate în crud	1.804 g/cm ³
Densitate sinterizat	1.804 g/cm ³
Densitate absolută	2,36 g/cm ³
Volum teoretic	3.68 cm ³
Porozitate totală	23.57 %
Porozitate deschisă	11.55 %

Filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 a fost lipit într-un tub din PVC similar metodei prezentate în exemplul 1.

Eficiența de absorbție a amoniacului pe filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 este prezentată în tabelul 9, după 10 treceri consecutive a 100 mL apă uzată, conținând 2,07 mg/L amoniac, la temperatura de 24°C.

Tabelul 9. Absorbția amoniacului la trecerea prin filtrul compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2

Parametru	Valoare inițială	Valoare finală	% absorbție
NH ₃	2,07 mg/l	0,08 mg/l	96,14

Regenerarea filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 s-a realizat identic cu regenerarea filtrului compozit sticlă - zeolit clinoptilolit cod FSZ 1.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Beler-Baykal B., Oldenburg M., Sekoulov I., 1996. The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads. *Environmental Technology*, 17: 717–726.
2. Booker N. A., Cooney E. L., Priestley A. J., 1996. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolyte. *Water Science and Technology*, 34: 17–24.
3. Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Filipan T., 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31: 1379–1382.
4. Elisa, M., Sava, B. A., Diaconu, A., Boroica, L., Ursu, D., Stamatina, I., Nastase, F., C. Nastase, C. (2009). Thermal properties of ecological phosphate and silicate glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 35 (6). 596–601. <https://doi.org/10.1134/S108765960900600>
5. FAO. 2022. The State of World Fisheries and Aquaculture 2022. Towards Blue Transformation. Rome, <https://doi.org/10.4060/cc0461en>
6. Farhangi M., Gholipour-Kanani H., Rostami-Charati F., 2013. Prevention of acute ammonia toxicity in bluga (*Huso huso*), using natural zeolite. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences* 5: 73–78.
7. Ghasemi Z., Souriejad I., Kazemian H., Rohani S., 2016. Application of zeolites in aquaculture industry: a review. *Reviews in Aquaculture*, 10(1): 75-95.
8. Ghiasi F., Jasour M.S., 2012. The effects of natural zeolite (clinoptilolite) on water quality, growth performance and nutritional parameters of fresh water aquarium fish, angel (*Pterophyllum scalare*), *International Journal of Research in Fisheries and Aquaculture* 2: 22–25.
9. Jorgensen S. E., Libor O., Lea Graber K., Barkacs K., 1976. Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10: 213–224.
10. Klieve J. R., Semmens M. J., 1980. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research*, 14: 161–168
11. Koon J. H., Kaufman W. J., 1975. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal Storage*, 47(3): 448-435.
12. Pansini M., 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineral Deposita*, 31: 563–575.
13. XXX Brevet american US 6818333/2004
14. XXX Brevet american US 2004/0055957 A1/03.25.2004
15. XXX Brevet american US 7608554 B2, Oct. 27, 2009
16. XXX Brevet european EP 2 527 296 B1 28.11.2012
17. XXX Brevet chinezesc CN101607810B/2012

4

18. XXX Brevet american US 9216390 B2 Dec. 22, 2015
19. XXX Brevet japonez JP5856479B2 09.02.2016
20. XXX Brevet chinezesc CN104144739B 19.12.2017
21. XXX Brevet chinezesc CN104874401/2018
22. XXX Brevet american US 10596557 B2 Mar. 24 , 2020

REVENDICĂRI

1. Filtre zeolitice compozite sticlă - zeolit clinoptilolit folosite pentru înlăturarea azotului amoniacal din sistemele de acvacultură recirculante, **caracterizate prin aceea că**, sunt alcătuite dintr-o matrice vitroasă poroasă, alcătuită din sticlă ieftină uzuală, silicatică sau boro-silicatică, care conține oxizi formatori de rețea vitroasă: 50...75% dioxid de siliciu - SiO_2 și 0...20% oxid de bor - B_2O_3 , modificatori de rețea vitroasă: 5...10% oxid de calciu - CaO , 1...5% oxid de magneziu - MgO și 10...20% oxid de sodiu - Na_2O , precum și oxizi care coboară temperatura de sinterizare a sticlei: 0...25% oxid de plumb - PbO , împreună cu 5...25% zeolit de tip clinoptilolit, procente molare, care au porozitatea de 20...30% și densitatea de 1,7...1,85 g/cm^3 .
2. Procedeu de obținere a filtrelor zeolitice compozite sticlă - zeolit clinoptilolit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape: preparare amestec de materii prime pentru sticlă, topire la 1250...1350 °C, afinare și condiționare la 1300...1375 °C, urmată de turnare în apă a topiturii de sticlă, pentru răcire rapidă, mojarare, sitare la o granulație a sticlei cuprinsă între 0,25...5 mm, urmate de adăugare zeolit clinoptilolit cu granulație de 0,1...1,5 mm, omogenizare, adăugare 8...12% liant de presare alcătuit dintr-o soluție care cuprinde 5...10% alcool polivinilic - APV și 90...95% apă - H_2O , omogenizare, presare la 1,5...2,5 tone forță, sinterizare la 400...650 °C, introducerea în tub din PVC și lipire cu silicon comercial.
3. Procedeu de obținere a filtrelor zeolitice compozite sticlă - zeolit clinoptilolit conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, filtrele rețin 62...96% din amoniacul total din apa sistemelor de acvacultură recirculante.
4. Procedeu de obținere a filtrelor zeolitice compozite sticlă - zeolit clinoptilolit conform revendicării 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că**, că filtrul se regenerează după fiecare 24...48 de ore de utilizare, prin trecere prin filtru de soluții alcaline slabe, de hidroxid de sodiu - NaOH sau hidroxid de potasiu - KOH 0,1 N, adică 4 g/L, respectiv 5,7 g/L apă.

DESENE EXPLICATIVE

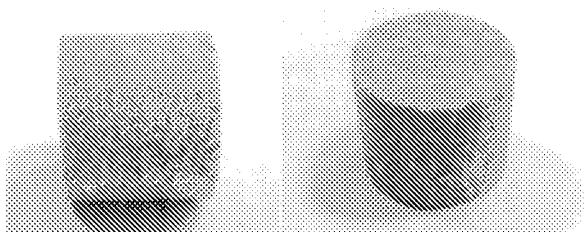


Figura 1. Filtrul compozit sticlă-zeolit clinoptilolit cod FSZ 1 (foto original)

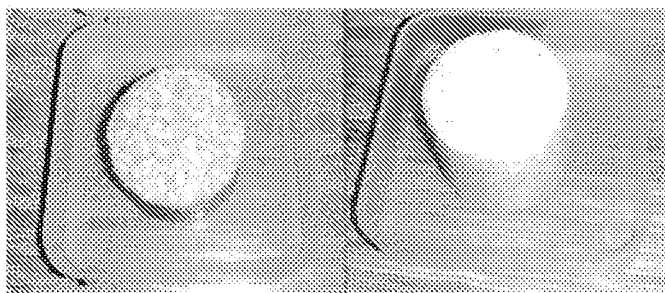


Figura 2. Filtrul compozit sticlă-zeolit clinoptilolit cod FSZ 2 (foto original)