



(11) **RO 134684 B1**

(51) **Int.Cl.**

B09C 1/08 (2006.01),
C09K 17/12 (2006.01),
C02F 11/14 (2006.01),
E21F 15/00 (2006.01),
C10C 3/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00217**

(22) Data de depozit: **27/04/2020**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2021 BOPI nr. **1/2021**

(73) Titular:
• **TITA MIHAELA, STR.SFÂNTA MARIA,
NR.1, BL.10A4, ET.5, AP.33, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **TITA MIHAELA, STR.SFÂNTA MARIA,
NR.1, BL.10A4, ET.5, AP.33, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(74) Mandatar:
**INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
S.R.L., STR.ALEXANDRU MORUZZI NR.6,
BL.B6, SC.2, ET.8, AP.62, SECTOR 3,
BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**ROMPETROL RAFINARE S.A. MEMORIU
DE PREZENTARE, "REABILITAREA ȘI
AMENAJAREA ZONEI DE TEREN DIN
INCITA S.C. ROMPETROL RAFINARE S.A.
- RAFINĂRIA VEGA, PLOIEȘTI, PE CARE
SUNT AMPLASATE BATALURILE
CONȚINÂND GUDROANE ACIDE ȘI
REZIDUURI PETROLIERE", CDM SMITH,
GERMANY, 2014; RO 123548 B1; JP
2007136270 (A); M. GARCIA, J.
CHIMENOS, A. FERNANDEZ, I. MIRALLES,
M. SEGARRA, F. ESPIELL, "LOW GRADE
Mg-O USED TO STABILIZE HEAVY
METALS IN HIGH CONTAMINATED
SOILS", ELSEVIER, CHEMOSPHERE,
VOL. 56, PP. 481-491, 2004**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU STABILIZAREA
ȘI ÎNCAPSULAREA IN SITU A GUDRONULUI ACID
ȘI A SOLULUI CONTAMINAT**



1 Invenția se referă la o compoziție și procedeu pentru stabilizarea și încapsularea
2 gudronului acid din batale și a solului contaminat de gudronul acid, prin procese de
3 neutralizare, solidificare și stabilizare.

4 Se cunoaște din articolul **Rompetrol Rafinare S.A. “Reabilitarea și amenajarea**
5 **zonei de teren din incinta SC Rompetrol Rafinare S.A-Rafinăria Vega, Ploiești, pe care**
6 **sunt amplasate batalurile conținând gudroane acide și reziduuri petroliere”, CDM**
7 **Smith, Germany, 24.04.2014**, un procedeu de solidificare/stabilizare (S/S) *on site in situ* de
8 gudroane acide și sol contaminat (S/S). Rețeta procedurii va include următoarele materiale:
9 cenușă zburătoare de la termocentrale 30%, ciment fără adaosuri (Portland) 5%, var hidratat
10 5%, sol 10%, și bentonită 10% (procente în greutate). Prin această metodă se dorește ca
11 gudroanele acide și solul contaminat să fie amestecate in situ folosind burghie cu diametru
12 mare. După îndepărtarea și tratarea apelor de suprafață în bataluri, gudroanele acide și
13 solurile contaminate vor fi amestecate pe loc cu aditivii corespunzători pe întreaga adâncime
14 de contaminare a solului cu sfredelire în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori.
15 Coloanele de amestecare material se vor executa astfel încât materialul să se suprapună și
16 să se întrepătrundă cu cel din coloanele învecinate rezultând înfrățirea straturilor și izolarea
17 întregii mase de contaminanți într-un bloc monolitic. Tehnologia principală pentru procesul
18 S/S *in situ* este amestecarea gudroanelor acide și a solului contaminat cu aditivii necesari.
19 La încheierea activităților de remediere, batalurile de gudroane acide stabilizate vor fi
20 acoperite cu un material geotextil de protecție, impermeabil, un strat de drenaj (nisip/pietriș,
21 0,3 m), un filtru geotextil și un strat de protecție (nisip/mâl, 0,3 m). Rezultatul va fi un material
22 cu permeabilitate redusă, levigabilitate scăzută și rezistență moderată spre înaltă, care
23 îndeplinește toate criteriile de performanță.

24 Din brevetul **RO 123548 B1** se cunoaște un procedeu pentru tratarea deșeurilor
25 petroliere acide, depozitate în bataluri, prin tratarea gudroanelor acide *in situ*, pentru
26 realizarea unui pH de 8...9, cu aditivi solizi sub formă granulară de tip ciment, urmată de
27 mărunțirea primară și neutralizarea cu omogenizare a produsului, cu 15...25% substanță
28 solidă sub formă granulară, aleasă dintre oxid de calciu, oxid de potasiu, obținând un produs,
29 cu un pH de 9,45...12, cvasisolid, după care, în a doua etapă, se prelucurează final produsul,
30 prin mărunțire, în fază solidă, până la o granulație de 6 mm și, opțional, se adaugă 10...20%
31 var pentru neutralizare, din care rezultă un produs cu o granulație de 1...4 mm, un pH de
32 până la 12, omogen, cu o putere calorică de 1500...1900 kcal/kg. În funcție de pH-ul
33 gudronului acid se stabilește raportul dintre aditivii utilizați în procesul de neutralizare.

34 Din cererea de brevet **JP 2007136270 (A)**, se cunoaște o metodă de tratare a
35 gudroanelor provenite de la deșeurile de acid sulfuric, prin adăugarea unei soluții de hidroxid
36 de sodiu sau potasiu ca un agent alcalin de neutralizare, apoi are loc mixarea prin agitare,
37 dizolvarea și tratarea printr-un tratament de neutralizare cu un zeolit, adăugare de sol
38 contaminat, oxid de calciu (var stins sau var nestins) și ciment pentru a finaliza procesul de
39 amestecare a materialului rezultat.

40 Din articolul **“Low grade Mg-O used to stabilize heavy metals in high**
41 **contaminated soils”, M.Garcia, J. Chimenos, A. Fernandez, I. Miralles, M. Segarra, F.**
42 **Espiell”, Elsevier, Chemosphere 481-491, 56 (2004)**, se cunoaște utilizarea MgO la
43 stabilizarea metalelor grele din solurile puternic contaminate. MgO acționează ca un tampon
44 la obținerea de pH-uri bazice în intervalul 9-11, minimizând solubilitatea metalelor grele și
45 evitând redizolvarea acestora când se utilizează și tratamentul cu oxid de calciu. Cantități
46 mici de oxid de magneziu sunt agenți efectivi (cu o eficacitate de peste 80%) a poluenților
47 din materialele contaminate.

Compoziția și procedeul se aplică în special gudronului acid cu TPH sub 200000 mg/kg și cu valori ale indicatorului DOC mai mici de 1000 mg/kg s.u, care nu are o compoziție uniformă. Valorile pH, THP, metale grele, TOC, DOC, sulfați pot varia din metru în metru, atât pe lungime, cât și pe adâncime.	1 3
Gudroanele acide sunt deșeuri lichide sau solide, de culoare brună, rezultate din rafinarea uleiurilor și reziduurilor de petrol și acid sulfuric, având o compoziție complexă. Produsul care a rămas în urma procesului de rafinare a fost depozitat în mod obișnuit în lagune sau batale deschise, constituind surse de poluare pentru aer, sol, subsol și ape subterane. Gudronul acid din batal este un complex de substanțe cuprinzând compuși mai mult sau mai puțin modificate sub acțiunea acidului sulfuric și compuși formați în urma reacțiilor de copolimerizare, sulfonare, adiție a compușilor nesaturați. În gudronul brut din batal se întâlnesc hidrocarburi benzenice, naftalina, antracen, fenoli, crezoli tionafte, tiofen, piridine, chinoline, carbazol, acid sulfuric, acizi sulfonici și tiosulfonici, copolimeri complecși și alte impurități din gazul de cocs sau din acidul sulfuric. Gudronul acid din batal mai conține și mici cantități de metale grele provenite din cărbuni și din acid sulfuric. Mediul fiind acid, mare parte din metalele grele din gudronul din batal se găsesc în forme solubile.	5 7 9 11 13 15
Gudronul acid depus în batal este expus în mod permanent precipitațiilor și radiațiilor solare. Precipitațiile spală treptat substanțele solubile din gudronul acid, în primul rând acidul sulfuric și acidul sulfonic, metalele grele fiind evacuate din batal, batalul constituind, deci, o sursă de poluare pentru sol și ape subterane.	17 19
Încălzirea masei din gudron din batal pe timp de vară conduce la evaporarea și evacuarea în atmosferă a substanțelor cu temperaturi de fierbere scăzute sau care sublimează (naftalina), producând astfel poluarea aerului. Dioxidul de sulf și vaporii de acid fac parte, de asemenea, din emisiile de la batalul de gudron acid.	21 23
Sub influența radiației solare au loc reacții de copolimerizare și de oxidare cu oxigenul din aer, astfel încât gudronul acid depozitat o perioadă îndelungată devine mai vâscos sau chiar solid. După decenii în aceste batale, caracteristicile gudronului variază de la cele ale unui material solid, asemănător cărbunelui din partea de jos a batalului, până la cele ale unui amestec lichid de acid sulfuric, alte produse reziduale acide și apă de ploaie la suprafață. În alte cazuri, aceste batale pot fi foarte eterogene cu stratificări diferite de deșeuri acide.	25 27 29
Cea mai periculoasă rămâne poluarea apelor subterane care poate să afecteze populația din zonele limitrofe care folosesc apa freatică pentru consum, pentru nevoi igienico sanitare sau pentru irigații.	31 33
Tratarea acestor deșeuri acide este dificilă din cauza mai multor factori. În primul rând, așa cum s-a descris anterior, deșeurile sunt foarte complexe. Așa cum se înțelege în domeniu, compoziția deșeurilor variază de la o zonă a unui batal la alta, și adesea de la o adâncime la alta în cadrul aceleiași zone dintr-un batal. În al doilea rând, conținutul de acid al gudronului variază și el, cel mai adesea de la mai puțin de 1 la 50%, dar unele gudroane sunt extrem de acide, prezentând o aciditate de 90%. În al treilea rând, atunci când aceste materiale acide sunt perturbate, pot fi emise concentrații periculoase de gaze acide, în principal dioxid de sulf și, într-o măsură mult mai mică, hidrogen sulfurat.	35 37 39 41
Singura tehnologie alternativă de eliminare a gudroanelor acide de pe platformă este coîncinerarea/incinerarea, cu condiția ca valorile levigatului obținute în urma neutralizării gudronului acid să fie acceptate de societățile care prestează aceste servicii ori depozitarea off-site a gudronului stabilizat conform Ordinului nr. 95/2005, pentru valori ale TPH mai mari de 200000 mg/kg.	43 45

1 În cazul în care valorile concentrațiilor indicatorilor analizați ai deșeurilor de gudron
acid stabilizat nu se încadrează în limitele de acceptabilitate pentru a fi incinerate, singura
3 posibilitate de eliminare a acestora este incinerarea de către societăți specializate.

Este cunoscută în Acordul de Mediu o compoziție pentru tratarea gudronului acid cu
5 următoarele ingrediente:

- ciment fără adaosuri 25% (din greutate);
- 7 - bentonită 2,5% (din greutate);
- gudron acid 36% (din greutate);
- 9 - sol lutos 18% (din greutate);
- argilă 18% (din greutate).

11 Dezavantajele aplicării acestei compoziții constau în faptul că, în urma amestecării
gudronului acid cu bentonită, sol lutos și argilă, pH-ul eluatului 1/10 L/S avea valori între 2...3
13 (mediu acid).

Tratamentul de solidificare/stabilizare aplicat gudronului acid a avut următoarele
15 dezavantaje:

- nu s-au legat chimic componentii dizolvați;
- 17 - nu s-au încapsulat particulele de substanțe contaminante într-un înveliș impermeabil;
- 19 - nu s-a fixat chimic componentii periculoși prin reducerea solubilității lor;
- nu s-a redus toxicitatea substanțelor contaminante.

21 În urma prelevărilor de probe de gudron acid a fost pusă în aplicare rețeta descrisă
conform Acordului de Mediu, s-au realizat mai multe încercări pentru obținerea procesului
23 de neutralizare prin aducerea pH-ului acid la un pH alcalin, apoi s-a încercat să se realizeze
procesul de stabilizare cu ciment fără adaosuri și restul de ingrediente precizate în rețetă
25 pentru a face priză. Pe baza rezultatelor obținute, nu s-a putut realiza procesul de stabilizare,
deoarece rețeta aplicată prezintă un conținut mare de sol lutos și argilă care nu îi conferă
27 rezistență gudronului acid ce urma să fie stabilizat. Rețeta din Acordul de Mediu nu este
aplicabilă la scopul propus, deoarece gudronul acid nu se stabilizează.

29 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea de a trata in situ
gudronul acid din batale, cu valori ale hidrocarburilor totale din petrol sub 200.000 mg/kg și
31 cu valori ale carbonului organic dizolvat mai mici de 1000 mg/kg s.u, care nu are o compoziție
uniformă, astfel încât să devină inofensiv pentru mediu, cu o creștere mică de volum
33 de până la 5%.

Compoziția pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid, conform invenției,
35 înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că cuprinde în procente de masă:

- detergent emulgator: 1...4%;
- 37 - oxid de calciu: 3...8%;
- oxid de magneziu 0,1...2%;
- 39 - bentonită: 1...2,8%;
- nisip: 2...5%;
- 41 - ciment 3...20%;
- aditivi de întărire 1%;
- 43 - absorbant 1...5%;
- hidroxid de sodiu 1...10%;
- 45 - metasilicat de sodiu 0,3...0,8%;
- restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării.

- Procedeul pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid, conform invenției, prezintă următoarele etape: 1
- Etapa 1: Îndepărtarea apelor de suprafață în batale, care vor fi colectate prin sisteme de drenuri și trimise în stația de epurare, înainte de operațiunea de stabilizare. 3
- Etapa 2: Se delimitează loturi în cadrul batalului. Se excavează gudronul acid din primul lot și apoi se amestecă și se omogenizează într-o stație de tratare a gudronului acid conectată la o stație de captare a gazelor. 5
- Etapa 3: Din gudronul omogenizat se determină, pentru primul lot, valoarea DOC, THP-ului, pH-ului și a metalelor, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare. 7
- Etapa 4: Se instalează o hotă (glugă) de aspirație la instalația de forare/mixare/dozare pentru a aspira și trata emisiile în timpul lucrărilor, evitând eliberarea lor în atmosferă. 9
- Etapa 5: Neutralizarea gudronului acid prin amestecarea *in situ* a gudronului acid și a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO 3...8%, MgO 1...2%, NaOH 1...10%, absorbant 1...5% și, metasilicat 0,3...0,8%, în funcție de compoziția chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în hăbele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compoziției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală. 11
- Etapa 6: Încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică detergent emulgator 1...4%, bentonită 1...2,8%, ciment 3...20%, nisip 2...5%, aditivii de întărire 1%, în funcție de compoziția chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în hăbele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compoziției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală. 13
- Etapa 7: Depozitarea gudronului stabilizat *in situ*, în batalul pregătit prin impermeabilizare cu geomembrane și montare a unei instalații de drenare a apei. 15
- Etapa 8: Acoperirea/închiderea amplasamentului, poate începe și desfășura secvențial, odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea palplanșelor, reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de suprafață și a precipitațiilor. 17
- După tratarea gudronului din prima zonă de lucru, se repetă procedeul pe rând, pentru gudronul din fiecare dintre următoarele zone de lucru. 19
- Se montează instalația de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște rezervoare, pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale concentrației poluanților peste valorile maxime admise. 21
- Valorile maxime admise pentru levigatul obținut din gudron sunt: 23

Tabel

Indicator	L/S = 10 l/kg (mg/kg s.u.)
As	25
Cd	5
Cr total	70
Cu	100
Pb	50
Ni	40
Ba	300
Zn	200

Indicator	L/S = 10 l/kg (mg/kg s.u.)
Mo	30
Sb	5
Se	7
DOC	1000
Cloruri	25000
Sulfatți	50000
TDS	100000

Indicator	Valoare maximă admisă
TOC	5%
pH	Minimum 6

Avantajul compoziției conform invenției, față de alte soluții tehnice cunoscute, este acela că compoziția aplicată gudronului acid produce stabilizarea gudronului, încapsularea poluanților. Avantajele soluției tehnice propuse pentru stabilizarea gudroanelor acide *in situ* sunt reprezentate de eliminarea costurilor cu manipularea, transportul, depozitarea în alte locuri decât în spațiile inițiale în care se găsește depozitat gudronul acid, respectiv în batale.

De asemenea, gudronul poate fi depozitat și în locurile din care se excavează în vederea tratării, cu condiția montării unei geomembrane care să impermeabilizeze definitiv gudronul acid stabilizat și încapsulat.

Prin această soluție tehnică, se elimină pe termen lung posibilitatea poluării tuturor factorilor de mediu, batalele în care se depozitează fiind spații sigure pentru mediu.

Avantajele prezentei invenții față de incinerare sunt eliminarea costurilor legate de transport și incinerare.

Descrierea pe scurt a figurilor:

- fig. 1, Batal 17, valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 2, Batal 17, valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 3, Batal 17, valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 4, Batal 17, valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 5, Batal 17, valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 6, Batal 17, valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 7, Batal 17, valorile As înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 8, Batal 17, valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 9, Batal 17, valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 10, Batal 17, valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 11, Batal 17, valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 12, Batal 17, valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 13, Batal 17, valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 14, Batal 17, valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 15, Batal 19, valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 16, Batal 19, valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 17, Batal 19, valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 18, Batal 19, valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 19, Batal 19, valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 20, Batal 19, valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției;
- fig. 21, Batal 19, valorile As înainte și după tratamentul conform invenției;

RO 134684 B1

- fig. 22, Batal 19, valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției;	1
- fig. 23, Batal 19, valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 24, Batal 19 - valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției;	3
- fig. 25, Batal 19, valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 26, Batal 19, valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției;	5
- fig. 27, Batal 19, valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 28, Batal 19, valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției;	7
- fig. 29, Batal 20, valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 30, Batal 20, valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției;	9
- fig. 31, Batal 20, valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 32, Batal 20, valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției;	11
- fig. 33, Batal 20, valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 34, Batal 20, valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției;	13
- fig. 35, Batal 20, valorile As înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 36, Batal 20, valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției;	15
- fig. 37, Batal 20, valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 38, Batal 20, valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției;	17
- fig. 39, Batal 20, valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 40, Batal 20, valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției;	19
- fig. 41, Batal 20, valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 42, Batal 20, valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției;	21
- fig. 43, Batal 7-12, valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 44, Batal 7-12, valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției;	23
- fig. 45, Batal 7-12, valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 46, Batal 7-12, valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției;	25
- fig. 47, Batal 7-12, valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 48, Batal 7-12, valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției;	27
- fig. 49, Batal 7-12, valorile As înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 50, Batal 7-12, valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției;	29
- fig. 51, Batal 7-12, valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 52, Batal 7-12, valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției;	31
- fig. 53, Batal 7-12, valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 54, Batal 7-12, valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției;	33
- fig. 55, Batal 7-12, valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției;	
- fig. 56, Batal 7-12, valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției.	35
În vederea stabilizării și încapsulării gudronului acid, pentru ca acesta să îndeplinească cerințele Ordinului 95/2005 și să poată fi depozitat, s-au efectuat următoarele tratamente:	37
- fiind gudroane acide, valorile pH-lui variază între 0,3...1. Pentru a putea stabili	39
gudronul se impune neutralizarea acestuia cu var hidratat prin aducerea pH-lui la valori	
alcaline (pH = 9-10) și trecerea metalelor în combinații hidrosolubile;	41
- această reacție de neutralizare, care este exotermă, produce, pe lângă aducerea	
pH-ului la valori alcaline, și modificări ale compușilor care sublimază (exemplu: naftalina),	43
precum și modificări ale structurilor catenelor de carbon (prin micșorarea acestora);	
- operațiunea de neutralizare este obligatorie, fiind și cerința legală în toate statele	45
UE pentru manipularea, transportul gudroanelor acide în vederea depozitării sau eliminării	
acestora.	47

RO 134684 B1

Compoziția pentru neutralizarea și încapsularea gudronului acid cuprinde în procente de masă:

- detergent emulgator 1...4%;
- oxid de calciu 3...8%;
- oxid de magneziu 0,1...2%;
- bentonită 1...2,8%;
- nisip 2...5%;
- ciment 3...20%;
- aditivi de întărire 1%;
- absorbant 1...5%;
- hidroxid de sodiu 1...10%;
- metasilicat de sodiu 0,3...0,8%, atunci când gudronul acid conține multă apă.

Restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării.

Detergentul emulgator are rolul de a stabiliza pH-ul și de a obține un amestec omogen al gudronului stabilizat prin efectul de rupere al catenelor de hidrocarburi și de înglobare mai rapidă și profundă a ingredientelor, prezența detergentului emulgator conduce la un grad superior de încapsulare a gudronului.

Oxidul de calciu/magneziu are un efect de neutralizare a gudronului acid.

Pe lângă neutralizarea pH-ului, oxidul de calciu sau magneziu și emulgatorul se folosesc și pentru a trece metalele din faza volatilă într-o fază stabilă.

Bentonita și cimentul sunt utilizate pentru întărirea/capsularea gudronului acid. Absorbantul este utilizat în cazul în care este necesară micșorarea volumului gudronului tratat.

Hidroxid de sodiu se utilizează pentru neutralizarea gudronului, dar reacția este puternic exotermă.

Metasilicatul se utilizează opțional, cu efect de eliminare a apei.

După finalizarea tratamentului, gudronul stabilizat se prezintă sub formă de bloc compactat, iar valorile poluanților identificați în levigatul acestuia se încadrează în valorile maxime admise conform Ordinului 95/2005. Se obține un material stabilizat și încapsulat, cu permeabilitate redusă, levigabilitate scăzută și rezistență moderată spre înaltă, care îndeplinește toate criteriile de performanță. Volumul gudronului tratat prezintă o creștere de până la 5% din volumul inițial al gudronului acid înainte de tratament. Acest aspect este deosebit de important, deoarece permite tratarea gudronului in situ, folosind doar spațiul limitat al batalelor deja existente, fără a mai fi necesar să se sape batale suplimentare pentru depozitarea surplusului.

Compoziția conform invenției a fost aplicată la gudronul acid din patru batale având următoarele caracteristici:

Caracteristică	Batal 17	Batal 19	Batal 20	Batal 7-12
Suprafață batal (m ²)	10000	10000	7000	18000
Adâncime gudron acid (m)	4	4	2	3
Volum gudron acid (m ³)	40000	40000	14000	54000
Adâncime gudron contaminat (m)	3,5	3,5	2	2,5
Volum gudron contaminat (m ³)	35000	35000	14000	45000

RO 134684 B1

Din batalele 17, 19, 20 și 7-12 s-au prelevat probe de gudron acid și s-a determinat compoziția acestora, urmărind următorii indicatori: pH, THP, metale grele, cloruri, DOC, sulfați, TDS, TOC și compararea acestora cu valorile limită impuse de Ordinul nr. 95/2005. Adâncimea de prelevare s-a încadrat în intervalul circa 5-30 cm pentru toate amplasamentele.

După introducerea gudronului acid într-o stație de tratare conectată la o stație de captare a gazelor, acesta se amestecă și se omogenizează. În funcție de valoarea THP-ului, pH-ului și a concentrațiilor metalelor, se va aplica una dintre următoarele rețete:

Ingrediente	Rețeta 1	Rețeta 2	Rețeta 3
Metasilicat de Sodiu	0,30%	0,50%	0,80%
Detergent emulgator	1%	3,5%	4,0%
Oxid de Calciu	8%	3,00%	7,00%
Oxid de magneziu	0,1%	0,2%	0,3%
Bentonită	1%	2%	2,8%
Nisip	2%	5%	3%
Ciment	3%	5%	8%
Aditivi de întărire	1%	1%	1%
Absorbant	1%	1%	1%
Hidroxid de Sodiu	1%	1%	1%

Pentru gudroane cu valori mari ale pH și valori mici ale THP, se aplică rețeta 1. Pentru gudroane cu valori mici ale pH și valori mari ale THP se utilizează, de regulă, rețeta 3. Pentru gudroanele cu valori medii, rețeta 2. Totuși, eficiența rețetei este influențată nu numai de valorile THP și pH, ci și de ceilalți indicatori, inclusiv concentrațiile diverselor metale. De aceea, în cazul în care aplicarea rețetei aleasă nu dă rezultatele așteptate și nu scade parametrii sub limitele prevăzute în Ordinul 95/2005, se alege una dintre celelalte două rețete. În cazul în care nici cea de-a doua rețetă nu dă rezultatele scontate, se utilizează cea de-a treia rețetă.

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul Batalului nr. 17 s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 24031...298446 mg/kg s.u.;
- metale cuprinse cu valori peste limitele admise:
 - cadmiu de la valori sub limita de cuantificare < LQ (0,2) la 4 mg/kg s.u.;
 - plumb între 45...4978 mg/kg s.u.;
 - cupru între 3...701 mg/kg s.u.;
 - crom total între 6...152 mg/kg s.u.;
 - arsen între 11...419 mg/kg s.u.;
 - nichel între 1...310 mg/kg s.u.;
 - mercur de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de

determinare < 0,9 la 1 mg/kg s.u.;

RO 134684 B1

- 1 - Zn între 9...62 mg/kg s.u.;
- 3 - molibden de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ (0,5) la 38 mg/kg s.u.;
- 5 - bariu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ (0,5) la 825 mg/kg s.u.;
- 7 - seleniu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ (0,5) la 3 mg/kg s.u.;
- 9 - stibiu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ (0,5) la 41 mg/kg s.u.
- 11 Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid sunt:
- 13 - pH între 0,35...2,03;
- 13 - cloruri între 51,47...2752,05 mg/kg s.u.;
- 13 - sulfatî între 172,71...85708,08 mg/kg s.u.;
- 15 - TDS între 4647,5...143767,99 mg/kg s.u.;
- 15 - DOC între 343,16...3751,92 mg/kg s.u.;
- 17 - TOC între 2,1...9,2%;
- 17 - arsen între 0,6...82 mg/kg s.u.;
- 19 - cadmiu de la valori sub limita de cuantificare < 0,0004 (LQ) la valori de 0,015 mg/kg s.u.;
- 21 - crom total între 0,14...22,66 mg/kg s.u.;
- 21 - cupru între 0,23...23,41 mg/kg s.u.;
- 23 - nichel între 0,23...34,37 mg/kg s.u.;
- 23 - plumb între 2,63...312 mg/kg s.u.;
- 25 - bariu de la valori sub limita de cuantificare < 0,002 (LQ) la valori de 520 mg/kg s.u.;
- 25 - molibden de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 la 1 mg/kg s.u.;
- 27 - stibiu de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 la 9 mg/kg s.u.;
- 29 - seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 mg/kg s.u.;
- 31 - zinc între 0,6...33 mg/kg s.u.;
- 33 - mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,003 mg/kg s.u.
- 35 După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul 1.

RO 134684 B1

Tabelul 1

Cod proba	Rețeta folosită	pH	Cloruri	Sulfatți	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Zn	Hg
223	Rețeta 2	8,7/21,5 _C	65,04	1264,69	5633,07	568,81	31,00	0,30	0,00	0,06	0,02	0,01	0,04	1,23	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003
225	Rețeta 3	8,3/21,5	113,28	1112,94	4308,16	1164,07	5,90	1,14	0,00	0,13	0,10	0,08	0,16	1,16	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003
228	Rețeta 3	9,1/21,4	144,39	1480,59	7242,96	1088,04	4,80	0,18	0,00	0,01	0,39	<LQ(0,002)	0,05	0,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,10	<0,0003
229	Rețeta 3	8,5/21,6	166,22	4494,67	4136,03	1053,60	5,40	0,18	0,00	<LQ(0,002)	0,03	<LQ(0,002)	0,03	2,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,10	<0,0003
235	Rețeta 2	9,2/21,4	150,12	1328,76	5536,51	665,28	4,20	0,36	0,00	0,02	0,10	<LQ(0,002)	0,15	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,82	<0,0003
237	Rețeta 3	9,1/21,5	405,15	1946,00	8895,00	1827,00	6,90	0,10	0,00	0,02	0,16	0,03	0,09	1,90	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,10	<0,0003
240	Rețeta 3	8,2/21,6	174,23	2535,96	11962,09	1463,00	5,40	0,18	0,00	0,01	0,03	<LQ(0,002)	0,07	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,45	<0,0003
241	Rețeta 1	8,9/21,6	163,73	303,29	5767,87	313,05	2,50	0,37	0,00	<LQ(0,002)	0,03	<LQ(0,002)	0,04	28,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	11,00	<0,0003
243	Rețeta 1	8,3/21,0	141,00	163,00	6730,00	248,00	1,80	0,17	0,00	0,01	0,01	<LQ(0,002)	0,03	8,63	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,20	<0,0003
254	Rețeta 1	8,6/21,5	133,28	382,91	3274,52	396,00	2,40	0,17	0,01	<LQ(0,002)	0,01	<LQ(0,002)	0,25	2,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,30	<0,0003
248	Rețeta 1	8,6/21,6	203,68	518,70	6853,18	224,00	1,30	0,18	0,00	0,00	0,01	<LQ(0,002)	0,05	14,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,96	<0,0003
252	Rețeta 2	8,4/21,6	110,73	2630,53	6160,49	532,00	2,20	0,19	0,00	0,10	0,03	0,02	0,04	5,20	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	6,30	<0,0003
255	Rețeta 2	8,7/21,4	152,71	1131,61	4700,29	617,00	3,20	0,12	0,00	0,00	0,01	<LQ(0,002)	0,03	11,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003
265	Rețeta 3	8,6/21,6	158,21	323,63	6511,86	1302,35	5,40	0,24	0,00	0,00	0,02	<LQ(0,002)	0,03	10,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003
273	Rețeta 1	8,9/21,6	119,89	399,37	6238,95	299,00	2,40	0,20	0,00	0,19	0,06	0,04	0,10	9,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,50	<0,0003
275	Rețeta 1	8,7/21,6	148,11	60,27	3925,97	243,23	2,30	0,12	0,00	0,02	0,02	<LQ(0,002)	0,06	2,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	3,10	<0,0003
282	Rețeta 1	8,6/21,6 _C	98,09	831,97	3760,93	343,48	3,40	0,38	0,00	0,05	0,02	<LQ(0,002)	0,02	1,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,40	<0,0003
283	Rețeta 1	9,0/21,6	89,95	61,01	2796,93	228,00	1,30	0,16	0,00	0,06	0,02	<LQ(0,002)	0,03	0,90	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,60	<0,0003
284	Rețeta 1	8,9/21,4	17,26	92,35	791,81	209,00	0,25	4,40	0,00	0,03	0,00	<LQ(0,002)	0,04	0,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003
288	Rețeta 2	8,8/21,4	460,00	2111,00	7715,00	558,00	4,10	0,84	0,01	0,52	0,26	1,00	1,40	1,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,30	<0,0003
295	Rețeta 1	9,1/21,4	241,79	879,95	4560,89	303,00	2,10	0,84	0,01	0,03	0,04	<LQ(0,002)	0,11	4,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,00	<0,0003
298	Rețeta 3	8,8/21,5	170,67	1762,46	5836,41	1251,00	5,90	0,35	0,00	0,15	0,27	0,05	0,12	2,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003
301	Rețeta 1	8,8/21,6	128,24	779,94	5477,08	422,00	5,10	0,14	0,00	0,02	0,11	0,00	0,10	3,50	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,10	<0,0003
310	Rețeta 1	8,7/21,6	310,68	4128,50	11898,66	482,00	3,10	0,43	0,01	0,18	0,05	0,12	0,32	3,10	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,50	<0,0003
311	Rețeta 1	9,3/21,7	136,25	647,80	3681,44	369,00	2,80	0,19	0,00	0,01	0,12	0,02	0,07	9,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,30	<0,0003
324	Rețeta 1	8,7/21,6	126,89	62,58	7623,85	304,00	1,40	0,23	0,00	0,02	0,10	0,03	0,23	4,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,60	<0,0003
326	Rețeta 1	8,8/21,4	21,46	88,12	3022,68	224,00	1,40	0,34	0,00	0,05	0,03	0,03	0,07	3,20	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,30	<0,0003
327	Rețeta 2	8,7/21,6	308,00	2640,00	8718,00	727,00	5,10	0,47	0,00	0,03	0,06	0,08	0,10	3,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003
333	Rețeta 1	8,9/21,5	186,75	314,25	4418,34	408,00	2,30	0,18	0,00	0,02	0,05	0,00	0,05	2,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003
334	Rețeta 1	9,1/21,5	45,29	327,33	8138,00	327,00	1,10	0,19	0,01	0,00	0,02	<LQ(0,002)	0,03	5,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003
336	Rețeta 1	8,6/21,5	79,34	1311,00	5848,90	289,00	2,40	0,43	0,00	0,26	0,04	0,04	0,07	7,60	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,78	<0,0003
339	Rețeta 2	8,7/21,7	152,00	243,00	3080,00	644,00	3,50	0,27	0,00	0,01	0,00	<LQ(0,002)	0,01	8,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,90	<0,0003
340	Rețeta 1	9,1/21,7	283,96	185,15	5698,78	458,00	3,50	0,23	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	6,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	4,50	<0,0003
351	Rețeta 2	8,9/21,7	60,47	334,12	3784,60	658,00	4,20	0,30	0,00	0,09	0,01	0,03	0,30	6,20	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,40	<0,0003
357	Rețeta 1	8,9/21,4	28,60	343,90	1899,00	414,00	3,60	0,39	0,00	0,03	0,03	0,07	0,07	4,60	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	21,70	<0,0003
358	Rețeta 1	9,1/21,4	130,77	731,79	4096,13	412,00	2,60	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	6,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,20	<0,0003
361	Rețeta 2	8,8/21,7	153,68	183,37	4071,43	528,00	2,30	0,20	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	6,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003

Exemplul 2

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul batalului nr. 19, s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 46881...344213 mg/kg s.u.;
- metale cuprinse cu valori peste limitele admise:
 - cadmiu de la valori sub limita de cuantificare < LQ(0,2) la 4 mg/kg s.u.;
 - plumb între 46...1213 mg/kg s.u.;
 - cupru între 2...191 mg/kg s.u.;
 - crom total între 0...117 mg/kg s.u.;
 - arsen între 8...174 mg/kg s.u.;
 - nichel între 5...189 mg/kg s.u.;
 - mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,9 mg/kg s.u.;
 - Zn între 5...62 mg/kg s.u.;
 - molibden de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) la 3 mg/kg s.u.;
 - bariu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) la valori 1081 mg/kg s.u.;
 - seleniu cu valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) mg/kg s.u.;
 - stibiu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) la 30 mg/kg s.u.

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid (înainte de tratament) sunt:

- pH între 0,62...3,05;
- cloruri între 89...2938 mg/kg s.u.;
- sulfatți între 368...40368 mg/kg s.u.;
- TDS între 3166...319526 mg/kg s.u.;
- DOC între 121...3216 mg/kg s.u.;
- TOC între 0,5...8,9%;
- arsen între 2,17...16,36 mg/kg s.u.;
- cadmiu între 0,003...5,27 mg/kg s.u.;
- crom cu valori între 0,055...5,96 mg/kg s.u.;
- cupru cu valori între 0,73...5,81 mg/kg s.u.;
- nichel cu valori între 0,99 de 9,80 mg/kg s.u.;
- plumb între 0,41...10,58 mg/kg s.u.;
- zinc între 0,6...22 mg/kg s.u.;
- bariu de la valori sub limita de cuantificare < 0,002(LQ) la valori de 301 mg/kg s.u.;
- molibden de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 la 1 mg/kg s.u.;
- stibiu de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 la 9 mg/kg s.u.;
- seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 mg/kg s.u.;
- zinc între 0,6...7,4 mg/kg s.u.;
- mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,003 mg/kg s.u..

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul 2:

RO 134684 B1

Tabelul 2

Cod proba	Rețeta folosită	pH	Cloruri	Sulfat	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Zn	Hg
407	Rețeta 1	9,2/21,6 _C	161,000	1159,000	3603,000	355,000	1,775	0,985	0,014	0,521	0,111	0,222	0,500	3,200	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,150	<LOQ(0,003)
413	Rețeta 2	9,3/21,5 _C	148,000	688,000	6854,000	609,000	3,045	0,244	0,009	0,109	0,080	0,059	0,000	2,600	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,440	<LOQ(0,003)
415	Rețeta 2	9,1/21,5 _C	559,000	2798,000	13734,000	771,000	3,855	0,751	0,011	0,169	0,109	0,194	0,100	2,500	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,300	<LOQ(0,003)
422	Rețeta 3	9,4/21,6 _C	233,000	504,000	6953,000	1016,000	5,080	0,482	0,007	1,222	0,175	0,120	0,000	1,400	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,150	<LOQ(0,003)
424	Rețeta 2	9,5/21,6 _C	145,000	617,000	4951,000	781,000	3,905	0,675	0,016	0,785	0,235	0,245	0,200	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,950	<LOQ(0,003)
430	Rețeta 2	8,9/21,5 _C	210,000	684,000	4393,000	649,000	3,245	0,280	0,003	0,082	0,033	0,029	0,100	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,750	<LOQ(0,003)
437	Rețeta 2	8,9/21,7 _C	89,000	925,000	2745,000	526,000	2,630	0,299	0,006	0,226	0,029	0,066	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,700	<LOQ(0,003)
438	Rețeta 2	9,1/21,7 _C	324,000	489,000	3128,000	777,000	3,885	0,243	0,005	0,237	0,041	0,042	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,680	<LOQ(0,003)
443	Rețeta 2	9,3/21,7 _C	201,000	669,000	2792,000	592,000	2,960	0,171	0,012	0,316	0,114	0,172	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,740	<LOQ(0,003)
448	Rețeta 2	9,1/21,7 _C	134,000	584,000	2744,000	679,000	3,395	0,203	0,008	0,259	0,071	0,052	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,750	<LOQ(0,002)
449	Rețeta 2	9,2/21,7 _C	250,000	1804,000	3562,000	884,000	4,420	0,394	0,006	0,276	0,051	0,076	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,770	<LOQ(0,003)
454	Rețeta 2	9,2/21,8 _C	141,000	677,000	4901,000	802,000	4,010	0,630	0,010	0,403	0,062	0,099	0,100	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,080	<LOQ(0,003)
455	Rețeta 3	9,2/21,7 _C	244,000	1151,000	4412,000	1303,000	6,515	0,310	0,008	0,260	0,053	0,085	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,080	<LOQ(0,003)
462	Rețeta 3	8,9/21,7 _C	115,000	1575,000	4375,000	1575,000	7,875	0,429	0,006	0,260	0,036	0,042	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,160	<LOQ(0,003)
465	Rețeta 3	8,9/21,7 _C	244,000	2167,000	8140,000	1037,000	5,185	0,441	0,009	0,475	0,065	0,139	0,400	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,890	<LOQ(0,003)
470	Rețeta 1	9,2/21,7 _C	386,000	1414,000	4778,000	343,000	1,715	0,144	0,003	0,222	0,090	0,080	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,440	<LOQ(0,003)
471	Rețeta 2	9,0/21,7 _C	275,000	1140,000	3024,000	620,000	3,100	0,605	0,012	0,443	0,119	0,089	0,310	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,400	<LOQ(0,003)
476	Rețeta 1	9,4/22 _C	171,000	890,000	2137,000	211,000	1,055	0,439	0,011	0,300	0,132	0,086	0,050	1,214	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,360	<LOQ(0,003)
477	Rețeta 3	9,2/22 _C	531,000	2795,000	5918,000	1274,000	6,370	2,025	0,014	0,493	0,137	0,329	0,290	1,265	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,400	<LOQ(0,003)
478	Rețeta 1	9,0/22 _C	149,000	1163,000	3284,000	215,000	1,075	0,487	0,011	0,263	0,110	0,076	0,050	1,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,754	<LOQ<0,003)
486	Rețeta 1	9,4/22 _C	211,000	473,000	2653,000	220,000	1,100	0,401	0,006	0,216	0,110	0,028	0,050	1,420	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,544	<LOQ<0,003)
488	Rețeta 2	9,5/22 _C	370,000	770,000	4852,000	627,000	3,135	1,034	0,015	1,595	0,459	0,312	0,350	1,760	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,650	<LOQ(0,003)
490	Rețeta 1	9,3/22 _C	172,000	636,000	3861,000	478,000	2,390	0,188	0,005	0,136	0,459	0,019	0,020	0,460	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,320	<LOQ(0,003)
492	Rețeta 2	9,5/22 _C	220,000	516,000	2523,000	1088,000	5,440	1,650	0,012	1,992	0,585	0,324	0,710	1,504	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,550	<LOQ(0,003)
494	Rețeta 1	9,3/22 _C	124,000	605,000	2391,000	470,000	2,350	0,361	0,005	0,222	0,092	0,050	0,040	1,345	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,050	<LOQ(0,003)
505	Rețeta 1	9,3/22 _C	659,000	4412,000	7901,000	394,000	1,970	0,235	0,009	0,087	0,051	0,102	0,040	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,150	<LOQ(0,003)
507	Rețeta 3	9,0/22 _C	255,000	3230,000	7736,000	1750,000	8,750	1,756	0,021	0,387	0,196	0,387	0,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,754	<LOQ(0,003)
511	Rețeta 2	9,1/21,9 _C	276,000	714,000	2554,000	920,000	4,600	0,444	0,007	0,347	0,062	0,096	0,070	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,848	<LOQ(0,003)
519	Rețeta 1	9,3/22 _C	302,000	614,000	2838,000	478,000	2,390	0,454	0,008	0,549	0,047	0,089	0,080	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,482	<LOQ(0,003)
520	Rețeta 2	9,0/21,8 _C	327,000	805,000	3377,000	937,000	4,685	0,314	0,005	0,165	0,037	0,018	0,090	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,526	<LOQ(0,003)
525	Rețeta 3	9,2/21,8 _C	252,000	962,000	2903,000	1030,000	5,150	0,160	0,004	0,098	0,015	0,035	0,040	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,554	<LOQ(0,003)
528	Rețeta 3	9,3/22 _C	216,000	1416,000	7936,000	1125,000	5,650	0,338	0,007	0,296	0,105	0,116	0,110	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,518	<LOQ(0,003)
530	Rețeta 2	9,1/22 _C	356,000	929,000	4743,000	711,000	3,550	0,355	0,007	0,270	0,079	0,104	0,030	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,255	<LOQ(0,003)
534	Rețeta 1	9,3/22 _C	542,000	1896,000	6031,000	153,000	0,765	1,402	0,016	1,211	0,403	0,386	0,570	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,450	<LOQ(0,003)
541	Rețeta 3	9,1/22 _C	249,000	1860,000	5136,000	1020,000	4,100	0,214	0,007	0,433	0,077	0,073	0,080	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,240	<LOQ(0,003)
543	Rețeta 2	9,0/22 _C	319,000	1139,000	3291,000	908,000	4,540	0,361	0,005	0,534	0,024	0,053	0,080	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,400	<LOQ(0,003)
550	Rețeta 2	9,2/22 _C	158,000	573,000	3165,000	943,000	4,715	0,132	0,005	0,128	0,018	0,034	0,050	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,115	<LOQ(0,002)
554	Rețeta 2	9,4/22 _C	233,000	913,000	4607,000	698,000	3,490	0,237	0,003	0,070	0,018	0,012	0,070	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,510	<LOQ(0,003)
556	Rețeta 2	9,2/22 _C	353,000	868,000	3506,000	650,000	3,250	0,457	0,003	0,415	0,055	0,060	0,030	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,245	<LOQ(0,003)
559	Rețeta 3	9,0/22 _C	924,000	2854,000	6352,000	1321,000	6,605	0,327	0,012	0,590	0,070	0,092	0,070	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,450	<LOQ(0,003)
561	Rețeta 2	9,1/22 _C	360,000	599,000	2787,000	635,000	3,175	0,271	0,009	0,613	0,083	0,112	0,090	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,405	<LOQ(0,003)
562	Rețeta 3	9,4/22 _C	278,000	1601,000	5145,000	1481,000	7,405	0,649	0,012	0,629	0,285	0,163	1,030	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,845	<LOQ(0,003)

Exemplul 3

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul batalului nr. 3, s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 32273...222967 mg/kg s.u. Metale cuprinse cu valori peste limitele admise:

- cadmiu de la valori sub limita de cuantificare < LQ(0,2) la valori de 6 mg/kg s.u.;
- plumb între 32...434 mg/kg s.u.;
- cupru între 4...115 mg/kg s.u.;
- crom total de la valori sub limita de cuantificare < 100 (0,5) la 133 mg/kg s.u.;
- arsen între 1...34 mg/kg s.u.;
- nichel între 1...28 mg/kg s.u.;
- mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,9 mg/kg s.u.;
- Zn între 2...93 mg/kg s.u.;
- molibden de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) mg/kg s.u. la valori 5 mg/kg s.u.;
- bariu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) la valori 359 mg/kg s.u.;
- seleniu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) mg/kg s.u. la valori de 1 mg/kg s.u.;
- stibiu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare < LQ(0,5) mg/kg s.u. la valori de 26 mg/kg s.u..

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid (înainte de tratament) sunt:

- pH între 0,88...3,12;
- cloruri între 56...1227 mg/kg s.u.;
- sulfatți între 707...20053 mg/kg s.u.;
- TDS între 2406...60249 mg/kg s.u.;
- DOC între 106...1555 mg/kg s.u.;
- TOC între 0,22...8,86%;
- arsen între 0,19...6,27 mg/kg s.u.;
- cadmiu între 0,010...0,09 mg/kg s.u.;
- crom cu valori între 0,10...6,97 mg/kg s.u.;
- cupru cu valori între 0,03...5,23 mg/kg s.u.;
- nichel cu valori între 0,11...8,17 mg/kg s.u.;
- plumb între 0,15...4,71 mg/kg s.u.;
- bariu de la valori sub limita de cuantificare <0,002(LQ) la valori de 154 mg/kg s.u.;
- molibden de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u. la valori de 1 mg/kg s.u.;
- stibiu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u. la 0,9 mg/kg s.u.;
- seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u.;
- zinc între 0,03...13,62 mg/kg s.u.;
- mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,003 mg/kg s.u.

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul 3.

RO 134684 B1

Tabelul 3

Cod proba	Rețeta folosită	pH	Cloruri	Sulfatți	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Za	Hg
597	Rețeta 1	9,2/21,6 _C	109,000	379,000	2274,000	173,000	1,400	0,280	<LOQ(0,002)	0,039	0,014	1,220	0,960	12,900	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,160	<LOQ(0,003)
604	Rețeta 2	9,1/21,7 _C	171,000	1175,000	9330,000	804,000	4,100	0,150	0,008	0,330	0,120	0,090	0,220	29,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,900	<LOQ(0,003)
608	Rețeta 2	9,2/21,6 _C	205,000	1921,000	10337,000	645,000	3,700	0,500	<LOQ(0,002)	0,210	0,009	0,470	0,052	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,460	<LOQ(0,003)
613	Rețeta 1	9,54/21,7 _C	105,000	713,000	3669,000	293,000	3,100	3,270	0,006	3,000	0,330	3,920	0,110	1,140	0,022	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,170	<LOQ(0,003)
618	Rețeta 2	8,92/21,8 _C	145,000	1125,000	12837,000	671,000	3,900	1,200	<LOQ(0,002)	0,900	0,085	1,140	0,054	2,190	0,030	0,070	<LOQ(0,002)	3,470	<LOQ(0,003)
621	Rețeta 1	9,33/21,9 _C	167,000	337,000	7987,000	131,000	0,900	1,060	0,009	0,820	0,110	1,310	0,096	<LOQ(0,002)	0,096	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,170	<LOQ(0,003)
626	Rețeta 2	9,1/21,7 _C	208,000	2392,000	13700,000	685,000	3,900	0,060	0,020	0,072	0,150	1,360	0,180	1,660	0,010	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,140	<LOQ(0,003)
629	Rețeta 1	9,13/21,8 _C	148,000	687,000	8777,000	262,000	1,200	0,140	<LOQ(0,002)	0,220	0,030	0,150	0,085	0,240	0,360	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,510	<LOQ(0,003)
636	Rețeta 1	9,4/21,7 _C	122,000	2091,000	6273,000	341,000	2,900	1,110	0,024	1,090	0,072	0,044	0,290	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,550	<LOQ(0,003)
641	Rețeta 1	8,85/21,7 _C	101,000	290,000	2762,000	197,000	0,800	1,470	<LOQ(0,002)	1,140	0,069	0,044	0,018	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,650	<LOQ(0,003)
644	Rețeta 2	9,4/21,7 _C	151,000	3477,000	14011,000	763,000	4,100	3,770	0,030	1,130	0,055	1,240	0,036	<LOQ(0,002)	0,810	0,085	<LOQ(0,002)	1,130	<LOQ(0,003)
645	Rețeta 1	9,47/21,7 _C	108,000	311,000	6563,000	118,000	0,600	2,140	<LOQ(0,002)	1,080	0,240	1,190	0,170	<LOQ(0,002)	0,330	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,660	<LOQ(0,003)
652	Rețeta 2	8,88/21,7 _C	161,000	3175,000	14639,000	507,000	4,700	1,110	<LOQ(0,002)	0,082	1,210	1,460	0,041	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,320	<LOQ(0,003)
655	Rețeta 1	9,19/21,6 _C	73,000	396,000	2268,000	231,000	1,200	1,940	<LOQ(0,002)	1,140	1,130	0,780	0,310	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,290	<LOQ(0,003)
658	Rețeta 2	9,1/21,7 _C	178,000	1367,000	4504,000	809,000	4,700	1,240	<LOQ(0,002)	1,600	2,110	1,350	1,730	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,010	<LOQ(0,003)
659	Rețeta 1	9,3/21,8 _C	95,000	229,000	10578,000	174,000	1,200	0,920	0,030	0,420	0,170	1,320	0,096	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,470	<LOQ(0,003)
666	Rețeta 3	9,43/21,9 _C	184,000	3562,000	13816,000	10007,000	4,900	0,950	<LOQ(0,002)	0,880	0,060	1,040	0,047	5,120	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,440	<LOQ(0,003)
669	Rețeta 1	8,7/21,7 _C	121,000	252,000	5031,000	164,000	0,600	1,1150	<LOQ(0,002)	1,320	0,085	1,140	0,270	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,490	<LOQ(0,003)
674	Rețeta 2	8,9/21,7 _C	148,000	1484,000	7858,000	644,000	3,140	1,290	<LOQ(0,002)	1,120	0,180	0,960	0,074	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,190	<LOQ(0,003)
680	Rețeta 2	9,6/21,8 _C	290,000	1324,000	8355,000	662,000	4,300	1,020	<LOQ(0,002)	1,300	0,074	3,520	0,210	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,020	<LOQ(0,003)
685	Rețeta 1	9,7/21,6 _C	131,000	1074,000	4672,000	255,000	2,200	1,040	<LOQ(0,002)	1,160	0,330	2,100	0,096	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,190	<LOQ(0,003)
692	Rețeta 2	9,43/21,5 _C	229,000	2894,000	9082,000	618,000	3,900	0,430	<LOQ(0,002)	1,070	0,470	0,220	0,150	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,015	<LOQ(0,003)
693	Rețeta 2	9,3/ _C 21,8	216,000	2143,000	6550,000	544,000	3,800	0,230	<LOQ(0,002)	1,360	0,370	0,210	0,170	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,020	<LOQ(0,003)

Exemplul 4

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul batalului nr. 4, s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 8000...287240 mg/kg s.u.;
- metale cuprinse cu valori peste limitele admise;
- cadmiu între 0...4 mg/kg s.u.;
- plumb între 50...208 mg/kg s.u.;
- cupru între 8...77 mg/kg s.u.;
- crom total între 0...4 mg/kg s.u.;
- arsen între 5...53 mg/kg s.u.;
- nichel între 5...94 mg/kg s.u.;
- mercur între 0...1 mg/kg s.u.;
- Zn între 2...64 mg/kg s.u.;
- molibden între 0...6 mg/kg s.u.;
- bariu între 13...146 mg/kg s.u.;
- seleniu între 0...0,6 mg/kg s.u.;
- stibiu între 10...39 mg/kg s.u.

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid (înainte de tratament) sunt:

- pH între 2,87...6,41;
- cloruri între 62...396 mg/kg s.u.;
- sulfatți între 231...3536 mg/kg s.u.;
- TDS între 1373...16540 mg/kg s.u.;
- DOC între 125...1778 mg/kg s.u.;
- TOC între 0,4...7,2%;
- arsen între 0,3...4,88 mg/kg s.u.;
- cadmiu între 0,010...0,096 mg/kg s.u.;
- crom total între 0,66...5,28 mg/kg s.u.;
- cupru între 0,84...5,80 mg/kg s.u.;
- nichel între 0,63...5,81 mg/kg s.u.;
- plumb între 1,49...35 mg/kg s.u.;
- bariu între 3,1...44 mg/kg s.u.;
- molibden cu valori sub limita de cuantificare < LOQ(0,002) mg/kg s.u.;
- stibiu cu valori sub limita de cuantificare < LOQ(0,002) mg/kg s.u.;
- seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,002 mg/kg s.u.;
- zinc între 1,6...29 mg/kg s.u.;
- mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare < 0,003 mg/kg s.u.

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul 4.

RO 134684 B1

Tabelul 4

Cod proba	Rețeta folosită	pH	Cloruri	Sulfatți	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Siliu	Seleniu	Zn	Hg
696	Rețeta 3	9.2/21.7 _C	83,00	381,000	1285,000	249,000	1,505	1,300	0,008	1,080	0,098	1,032	2,800	2,005	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,450	<LOQ(0,03)
697	Rețeta 2	9.20/21.7 _C	80,00	987,000	2174,000	304,000	1,804	0,439	0,002	0,896	0,923	2,030	2,100	4,420	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,050	<LOQ(0,03)
700	Rețeta 2	9.20/21.7 _C	80,00	987,000	2174,000	304,000	1,804	0,439	0,002	0,896	0,923	2,030	2,100	4,420	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,050	<LOQ(0,03)
702	Rețeta 2	9.12/21.6 _C	107,000	652,000	1856,000	437,000	2,600	0,150	0,001	0,983	1,011	2,011	1,900	4,452	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,563	<LOQ(0,03)
703	Rețeta 2	9.10/21.7 _C	56,000	228,000	781,000	781,000	0,828	0,221	0,001	1,023	1,032	2,083	2,200	1,852	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,784	<LOQ(0,03)
706	Rețeta 2	9.24/21.7 _C	172,000	765,000	1552,000	338,000	2,030	1,570	0,003	2,080	2,063	2,863	2,000	1,052	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,752	<LOQ(0,03)
709	Rețeta 2		131,000	218,000	1029,000	214,000	2,302	1,110	0,010	1,053	2,110	1,953	1,800	3,563	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,544	<LOQ(0,03)
712	Rețeta 2	8.95/21.6 _C	154,000	661,000	1697,000	319,000	1,900	0,632	0,005	0,936	0,943	1,063	1,000	4,124	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,136	<LOQ(0,03)
713	Rețeta 2	9.05/21.6 _C	96,000	168,000	629,000	125,000	0,750	0,322	0,001	0,893	0,926	1,357	1,500	5,006	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,153	<LOQ(0,03)
716	Rețeta 2	9.3/21.7 _C	196,000	853,000	2058,000	353,000	2,200	1,232	0,009	2,522	1,969	1,827	1,600	5,075	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,140	<LOQ(0,03)
719	Rețeta 3	9.05/21.7 _C	85,000	425,000	1030,000	233,000	1,403	2,823	0,005	2,786	2,089	3,432	3,800	20,514	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	12,842	<LOQ(0,03)
722	Rețeta 3	8.95/21.6 _C	167,000	1167,000	2498,000	476,000	2,836	3,110	0,009	2,611	2,358	2,731	2,800	3,124	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,758	<LOQ(0,03)
726	Rețeta 3	9.05/21.6 _C	146,000	611,000	1682,000	304,000	1,820	2,983	0,010	2,660	2,473	2,233	3,100	8,754	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	12,165	<LOQ(0,03)
729	Rețeta 2	9.4/21.7 _C	95,000	268,000	825,000	143,000	0,850	1,893	0,008	2,860	2,940	3,640	3,900	1,115	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,240	<LOQ(0,03)
732	Rețeta 2	9.12/21.6 _C	198,000	791,000	2124,000	558,000	3,350	3,143	0,015	2,893	3,123	3,730	3,900	6,121	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,241	<LOQ(0,03)
735	Rețeta 2	9.45/21.6 _C	123,000	201,000	985,000	145,000	0,850	2,630	0,010	2,830	2,948	3,055	4,600	5,322	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	11,540	<LOQ(0,03)
740	Rețeta 2	8.96/21.7 _C	195,000	717,000	1701,000	453,000	2,742	1,230	0,023	3,110	3,523	3,533	4,200	21,754	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,598	<LOQ(0,03)
742	Rețeta 1	8.99/21.7 _C	220,000	595,000	1579,000	288,000	1,728	1,662	0,062	2,850	2,984	3,423	5,100	5,861	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,554	<LOQ(0,03)
743	Rețeta 3	9.15/21.7 _C	66,000	478,000	1141,000	217,000	1,300	2,104	0,033	2,893	2,983	2,983	3,200	12,458	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,524	<LOQ(0,03)
748	Rețeta 2	9.40/21.8 _C	98,000	1353,000	2868,000	789,000	4,745	1,632	0,007	2,201	2,112	3,436	3,300	9,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,548	<LOQ(0,03)
749	Rețeta 2	9.34/21.8 _C	185,000	298,000	148,000	175,000	1,050	2,015	0,012	3,321	3,058	3,983	4,823	8,115	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,530	<LOQ(0,03)
751	Rețeta 2	9.40/21.8 _C	82,000	423,000	879,000	190,000	1,150	3,330	0,012	3,101	2,983	3,210	4,231	2,111	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,420	<LOQ(0,03)
754	Rețeta 2	9.02/21.7 _C	90,000	1034,000	2345,000	455,000	2,750	0,893	0,013	2,986	3,110	2,430	3,210	5,110	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,120	<LOQ(0,03)
755	Rețeta 2	9.35/21.7 _C	122,000	540,000	1272,000	248,000	1,490	3,330	0,009	2,227	3,214	2,140	2,200	2,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	11,146	<LOQ(0,03)
758	Rețeta 2	9.40/21.7 _C	205,000	835,000	1967,000	398,000	2,400	1,823	0,011	2,214	2,220	2,440	2,988	6,520	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,875	<LOQ(0,03)
761	Rețeta 2	9.25/21.7 _C	78,000	213,000	912,000	122,000	0,700	1,688	0,009	2,523	2,880	2,736	2,893	8,640	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	7,445	<LOQ(0,03)
764	Rețeta 2	9.40/21.8 _C	228,000	1432,000	3255,000	871,000	5,220	2,440	0,010	1,987	3,330	3,040	4,210	3,645	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,156	<LOQ(0,03)
765	Rețeta 2	9.25/21.7 _C	127,000	295,000	1035,000	206,000	1,120	1,653	0,043	3,100	2,963	3,230	3,330	11,564	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,155	<LOQ(0,03)
768	Rețeta 2	9.4/21.7 _C	108,000	940,000	1932,000	293,000	1,160	3,568	0,009	1,897	3,230	1,987	2,110	7,564	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,420	<LOQ(0,03)
770	Rețeta 2	9.15/21.7 _C	66,000	372,000	1144,000	252,000	1,530	2,253	0,010	2,423	3,110	2,173	3,860	14,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,125	<LOQ(0,03)
771	Rețeta 2	9.30/21.7 _C	134,000	235,000	864,000	82,000	0,500	1,833	0,009	3,312	2,890	2,731	3,640	5,234	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,234	<LOQ(0,03)
774	Rețeta 2	9.25/21.7 _C	100,000	472,000	1396,000	216,000	1,290	1,672	0,011	1,321	1,110	2,100	3,340	12,563	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,210	<LOQ(0,03)
775	Rețeta 2	9.3/21.7 _C	61,000	189,000	940,000	245,000	1,500	1,873	0,014	2,330	2,830	2,740	3,140	8,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,210	<LOQ(0,03)
778	Rețeta 3	9.08/21.7 _C	146,000	647,000	1900,000	299,000	1,800	2,400	0,037	2,340	2,790	2,615	3,471	15,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,300	<LOQ(0,03)
781	Rețeta 2	9.32/21.7 _C	75,000	169,000	761,000	76,000	0,505	2,889	0,029	3,410	2,540	2,140	2,730	4,520	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,250	<LOQ(0,03)
784	Rețeta 2	9.02/21.7 _C	83,000	675,000	1544,000	173,000	1,005	3,457	0,015	2,487	2,687	2,630	3,574	2,450	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,504	<LOQ(0,032)
785	Rețeta 2	9.32/21.7 _C	67,000	796,000	1854,000	199,000	1,200	0,987	0,008	3,240	2,671	3,200	3,120	3,520	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,544	<LOQ(0,03)
788	Rețeta 2	9.05/21.7 _C	144,000	1254,000	2772,000	412,000	2,450	1,874	0,041	1,620	1,473	0,876	1,430	13,810	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,352	<LOQ(0,03)
791	Rețeta 2	9.35/21.7 _C	81,000	311,000	1119,000	282,000	1,700	1,243	0,012	2,340	2,430	2,214	2,540	7,564	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,512	<LOQ(0,03)
794	Rețeta 2	8.94/21.7 _C	99,000	923,000	2015,000	344,000	2,060	1,873	0,008	1,643	2,722	2,723	3,841	6,240	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,236	<LOQ(0,03)
795	Rețeta 2	9.4/21.7 _C	56,000	225,000	614,000	89,000	0,508	2,430	0,024	1,749	2,687	2,680	2,720	9,586	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,754	<LOQ(0,03)
798	Rețeta 2	9.15/21.7 _C	133,000	785,000	1636,000	150,000	0,900	2,697	0,028	2,460	2,740	1,873	7,983	11,576	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,624	<LOQ(0,03)
801	Rețeta 2	9.35/21.7 _C	60,000	166,000	735,000	104,000	0,600	1,873	0,034	2,220	2,010	1,756	8,740	5,056	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,240	<LOQ(0,03)
806	Rețeta 3	9.05/21.6 _C	115,000	1599,000	2231,000	192,000	1,500	1,720	0,043	2,170	2,670	2,480	5,890	8,546	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,154	<LOQ(0,03)
809	Rețeta 3	9.40/21.7 _C	82,000	852,000	1970,000	315,000	1,900	3,240	0,054	3,310	3,490	3,240	6,120	2,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,744	<LOQ(0,03)
812	Rețeta 3	9.21/21.7 _C	158,000	922,000	2174,000	297,000	1,708	2,350	0,048	3,240	3,450	3,480	7,640	2,505	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,450	<LOQ(0,03)
815	Rețeta 2	9.35/21.7 _C	104,000	582,000	1769,000	232,000	1,390	0,987	0,034	3,142	4,120	3,330	4,899	8,805	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,955	<LOQ(0,03)
818	Rețeta 2	9.08/21.7 _C	166,000	1117,000	2295,000	360,000	2,150	3,110	0,018	3,342	3,087	2,440	4,793	1,212	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,214	<LOQ(0,03)

1 Procedeul conform invenției se aplică pentru stabilizarea și încapsularea gudronului
acid cu TPH sub 200.000 mg/kg și cu valori ale indicatorului DOC mai mici de 1000 mg/kg
3 s.u., folosind dispozitive de amestecare și dozare aditivi și prezintă următoarele etape:

5 Etapa 1: Îndepărtarea apelor de suprafață în batale, care vor fi colectate prin sisteme
de drenuri și trimise în stația de epurare, înainte de operațiunea de stabilizare.

7 Etapa 2: Se delimitează loturi în cadrul batalului. Se excavează gudronul acid din
primul lot și apoi se amestecă și se omogenizează într-o stație de tratare a gudronului acid
conectată la o stație de captare a gazelor.

9 Etapa 3: Din gudronul omogenizat se determină, pentru primul lot, valoarea DOC,
THP-ului, pH-ului și a metalelor, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare.

11 Etapa 4: Se instalează o hotă (glugă) de aspirație la instalația de
forare/mixare/dozare pentru a aspira și trata emisiile în timpul lucrărilor, evitând eliberarea
13 lor în atmosferă.

15 Etapa 5: Neutralizarea gudronului acid prin amestecarea *in situ* a gudronului acid și
a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO 3...8%, MgO 1...2%, NaOH 1...10%,
17 absorbant 1...5% și, opțional, metasilicat 0,3...0,8%, în funcție de compoziția chimică a
gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de
neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în
19 jos pe verticală, de mai multe ori, în hable de amestecare. De asemenea, se urmărește
omogenizarea compoziției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală.

21 Etapa 6: Încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru,
neutralizate în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică bentonită 1...2,8%, ciment
23 3...20%, nisip 2...5%, aditivi de întărire 1%, în funcție de compoziția chimică a gudronului,
evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se
25 aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală,
de mai multe ori, în hable de amestecare. Se asemenea, se urmărește omogenizarea
27 compoziției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală.

29 Etapa 7: Depozitarea gudronului stabilizat *in situ*, în batalul pregătit prin
impermeabilizare cu geomembrane și montare a unei instalații de drenare a apei.

31 Etapa 8: Acoperirea/închiderea amplasamentului, poate începe și desfășura
secvențial, odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea
33 palplanselor, reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de
suprafață și a precipitațiilor.

35 După tratarea gudronului din prima zona de lucru, se repeta procedeul pe rând,
pentru gudronul din fiecare dintre următoarele zone de lucru.

37 Se montează instalația de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște rezervoare,
pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale concentrației
poluanților peste valorile maxime admise.

39 Opțional, în cazul în care gudronul prezintă o compoziție neomogenă, se montează
niște palplanșe pentru crearea unei prime, unei a doua și unei a treia zone de lucru izolate
41 de restul batalului, dacă este cazul. Zonele de lucru se vor crea succesiv cu ajutorul
palplanselor (dacă este cazul), de la exterior spre interiorul batalului, zonele deja solidificate
43 permițând crearea de acces către zonele netratate.

45 Opțional, în situația în care masa de gudron se manifestă ca un bloc compact, se vor
folosi palplanșele pentru secționarea batalului, urmată de golirea a doua volume din batal,
unul fiind folosit pentru concasare și introducerea aditivilor, iar celălalt pentru reșezarea
47 materialului stabilizat/solidificat.

49 Luând în calcul zonele acoperite succesiv și pantele de scurgere a apelor de
suprafață sau din precipitații, se va amenaja rigola de contur aferentă zonei/batalului lucrat.
S-au prevăzut două bazine de colectare a apelor de suprafață/pluviale post-închidere, în
51 zone diferite, fiecare având un volum de 100 m³.

	1
1. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori ale hidrocarburilor totale din petrol sub 200.000 mg/kg și ale consumului carbonului organic dizolvat sub 1000 mg/kg, pe bază de oxid de calciu, bentonită, nisip, ciment, hidroxid de sodiu, caracterizată prin aceea că , aceasta cuprinde în procente de masă:	3
- detergent emulgator 1...4%;	5
- oxid de calciu 3...8%	7
- oxid de magneziu 0,1...2%;	9
- bentonită 1...2,8%	11
- nisip 2...5%	13
- ciment 3...20%	15
- aditivi de întărire 1%;	17
- absorbant 1...5%;	19
- hidroxid de sodiu 1...10%	21
- metasilicat de sodiu 0,3...0,8%, restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării.	23
2. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că , detergentul emulgator reprezintă 1%, oxidul de calciu reprezintă 8%, oxidul de magneziu 0,1%, bentonita reprezintă 1%, nisipul reprezintă 2%, cimentul reprezintă 3%, absorbantul reprezintă 1%, hidroxidul de sodiu reprezintă 1% și metasilicat de sodiu 0,3%.	19
3. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că , detergentul emulgator reprezintă 3,5%, oxidul de calciu reprezintă 3%, oxidul de magneziu 0,2%, bentonita reprezintă 2%, nisipul reprezintă 5%, cimentul reprezintă 5%, absorbantul reprezintă 1%, hidroxidul de sodiu reprezintă 1%, și metasilicat de sodiu 0,5%.	25
4. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că , detergentul emulgator reprezintă 4%, oxidul de calciu reprezintă 7%, oxidul de magneziu 0,3%, bentonita reprezintă 2,8%, nisipul reprezintă 3%, cimentul reprezintă 8%, absorbantul reprezintă 1%, hidroxidul de sodiu reprezintă 1%, și metasilicat de sodiu 0,8%.	29
5. Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid prin tratarea cu compoziția definită în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că , prezintă următoarele etape:	33
- îndepărtarea apelor de suprafață din batale, colectarea și trimiterea apelor de suprafață prin sisteme de drenuri în stația de epurare, înaintea operației de stabilizare;	35
- delimitarea loturilor în cadrul batalului, excavarea gudronului acid din primul lot și apoi amestecarea și omogenizarea într-o stație de tratare a gudronului acid conectată la o stație de captare și tratare a gazelor;	37
- determinarea pentru primul lot a valorii hidrocarburilor totale din petrol, a consumului de carbon organic, a pH-ului și a metalelor în gudronul omogenizat, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare;	39
- neutralizarea gudronului acid prin amestecarea in situ, pentru omogenizare a gudronului acid și a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO 3...8%, MgO 1...2% NaOH 1...10%, absorbant 1...5% și metasilicat de sodiu 0,3%, 0,5% și 0,8%, în funcție de compoziția chimică a gudronului din etapa anterioară, aplicarea compoziției cu rol de neutralizare pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare;	41
	43
	45
	47
	49

1 - încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate
în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică detergent emulgator 1...4%, bentonită
3 1...2,8%, ciment 3...20%, nisip 2...5%, aditivii de întărire 1%, în funcție de compoziția chimică
5 a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară, aplicarea compoziției pe
întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai
multe ori, în habele de amestecare;

7 - depozitarea gudronului stabilizat în situ;
- acoperirea, închiderea amplasamentului, poate începe și desfășura secvențial,
9 odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea unor palplanșe,
reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de suprafață și a
11 precipitațiilor, și montarea instalației de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște
rezervoare, pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale
13 concentrației poluanților peste valorile maxime admise;

6. Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării
15 5, **caracterizat prin aceea că**, în cazul în care gudronul prezintă o compoziție neomogenă,
se montează palplanșele pentru crearea unei prime, unei a doua și unei a treia zone de lucru
17 izolate de restul batalului, zonele de lucru fiind create succesiv de la exterior spre interiorul
batalului.

19 7. Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării
5, **caracterizat prin aceea că**, în situația în care masa de gudron se manifestă ca un bloc
21 compact, se vor folosi palplanșele pentru secționarea batalului, urmată de golirea a două
volume din batal, unul fiind folosit pentru concasarea și introducerea aditivilor, iar celălalt
23 pentru reșezarea materialului stabilizat și încapsulat.

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01);
C09K 17/12 (2006.01);
C02F 11/14 (2006.01);
E21F 15/00 (2006.01);
C10C 3/02 (2006.01)

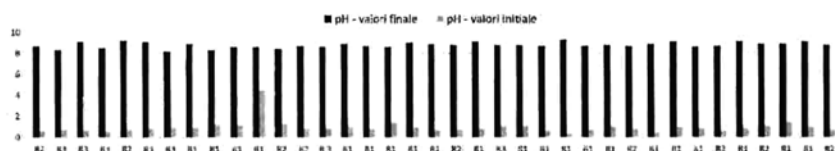


Fig. 1

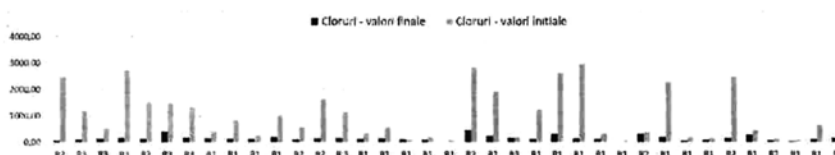


Fig. 2

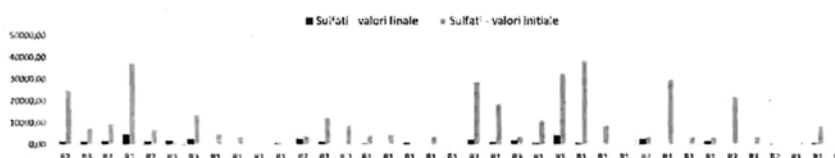


Fig. 3

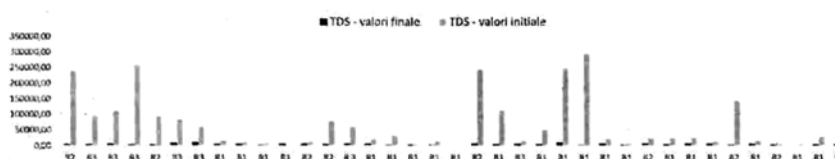


Fig. 4

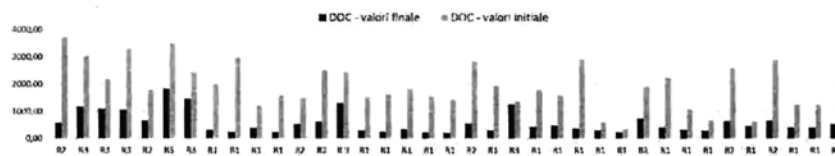


Fig. 5

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).

C09K 17/12 (2006.01).

C02F 11/14 (2006.01).

E21F 15/00 (2006.01).

C10C 3/02 (2006.01)

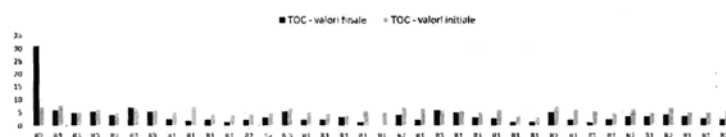


Fig. 6

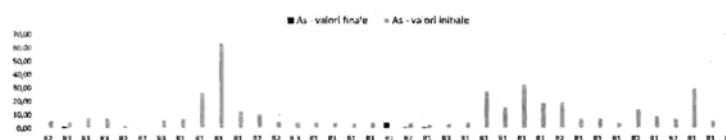


Fig. 7

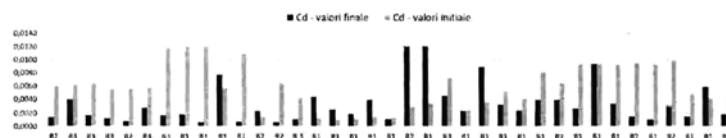


Fig. 8

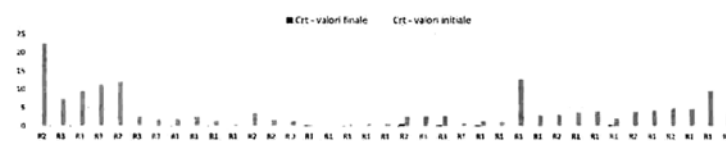


Fig. 9

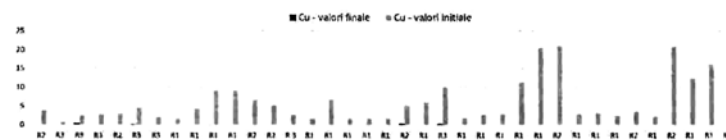


Fig. 10

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).
C09K 17/12 (2006.01).
C02F 11/14 (2006.01).
E21F 15/00 (2006.01).
C10C 3/02 (2006.01)

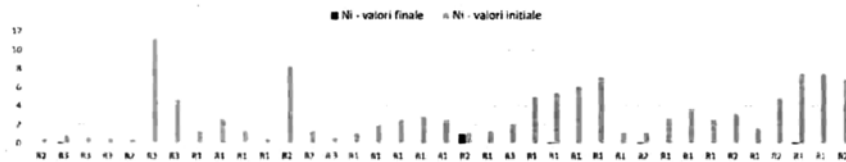


Fig. 11

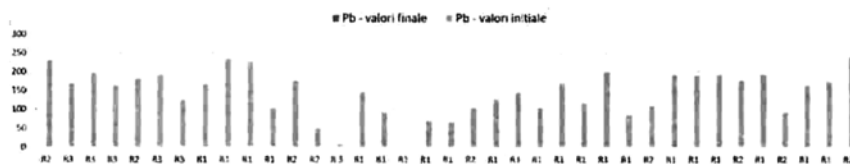


Fig. 12

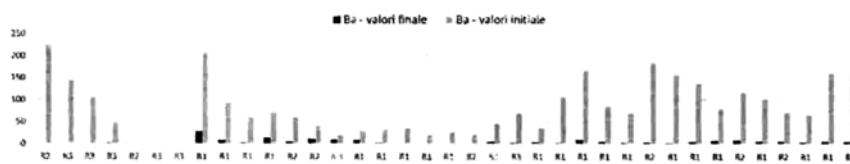


Fig. 13

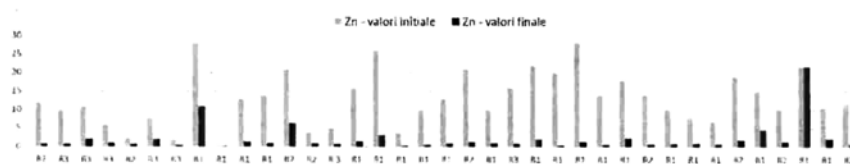


Fig. 14

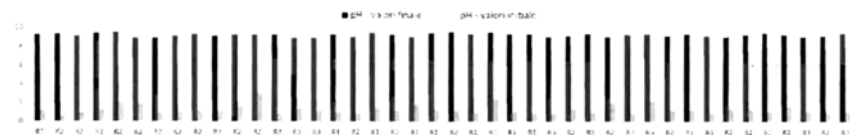


Fig. 15

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01),
C09K 17/12 (2006.01),
C02F 11/14 (2006.01),
E21F 15/00 (2006.01),
C10C 3/02 (2006.01)

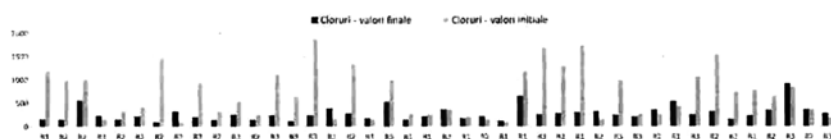


Fig. 16

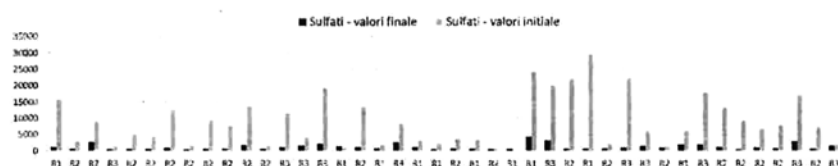


Fig. 17

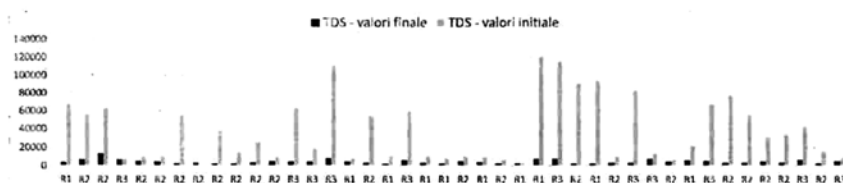


Fig. 18

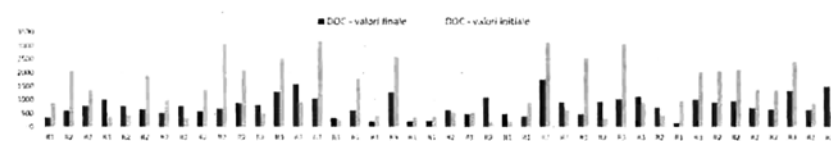


Fig. 19

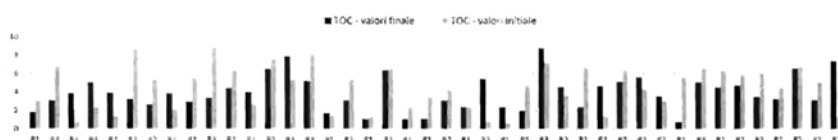


Fig. 20

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01);
C09K 17/12 (2006.01);
C02F 11/14 (2006.01);
E21F 15/00 (2006.01);
C10C 3/02 (2006.01)

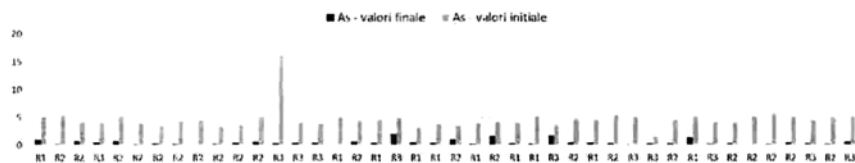


Fig. 21

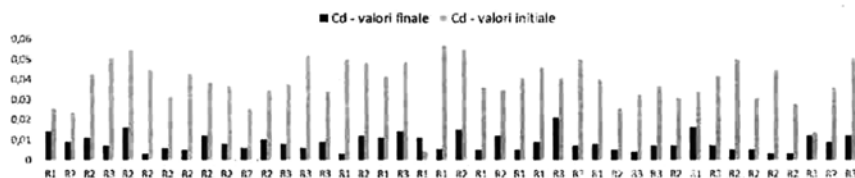


Fig. 22

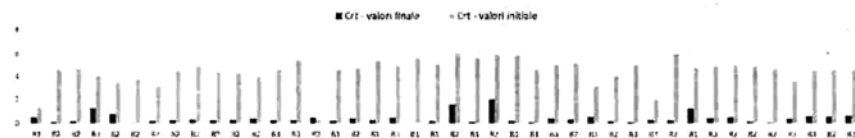


Fig. 23

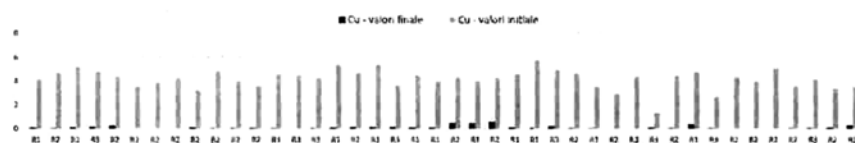


Fig. 24

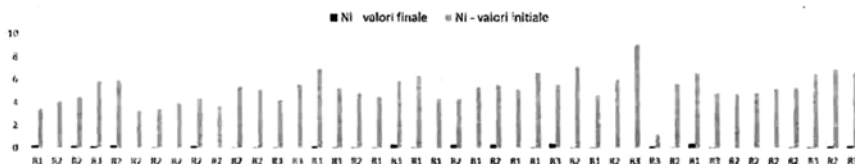


Fig. 25

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).

C09K 17/12 (2006.01);

C02F 11/14 (2006.01).

E21F 15/00 (2006.01).

C10C 3/02 (2006.01)

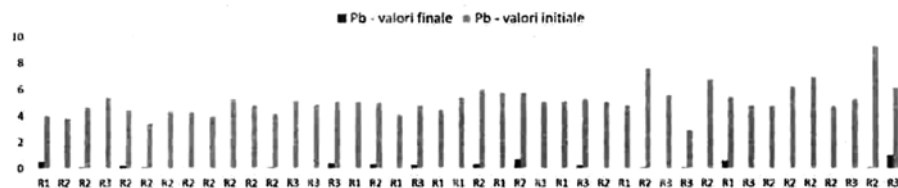


Fig. 26

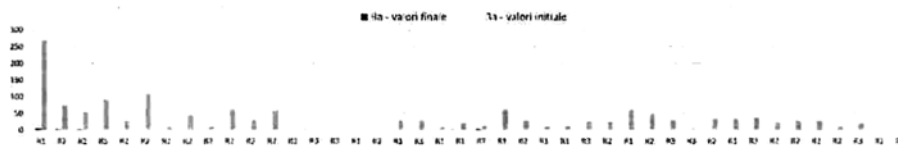


Fig. 27

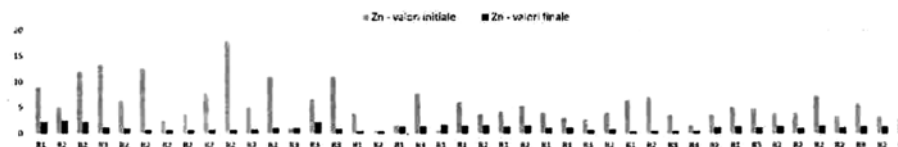


Fig. 28

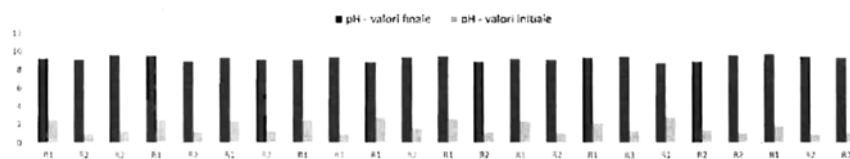


Fig. 29

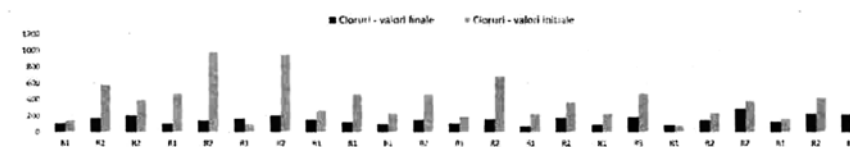


Fig. 30

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01);
C09K 17/12 (2006.01);
C02F 11/14 (2006.01);
E21F 15/00 (2006.01);
C10C 3/02 (2006.01)

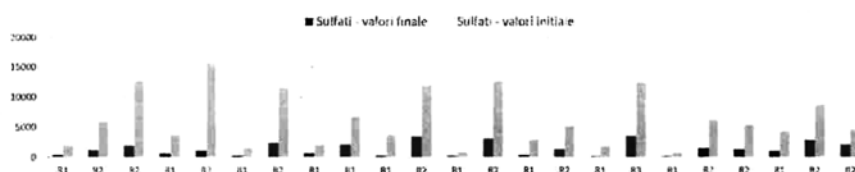


Fig. 31

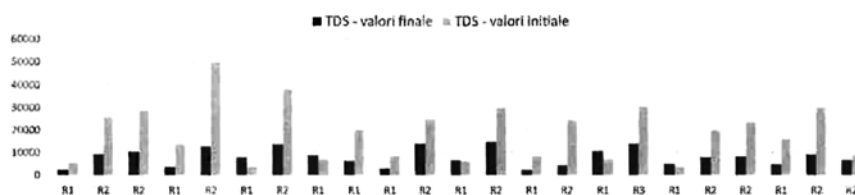


Fig. 32

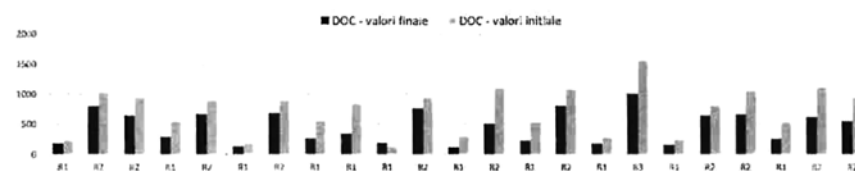


Fig. 33

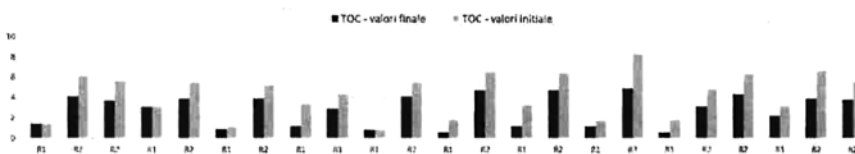


Fig. 34

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).

C09K 17/12 (2006.01);

C02F 11/14 (2006.01).

E21F 15/00 (2006.01).

C10C 3/02 (2006.01)

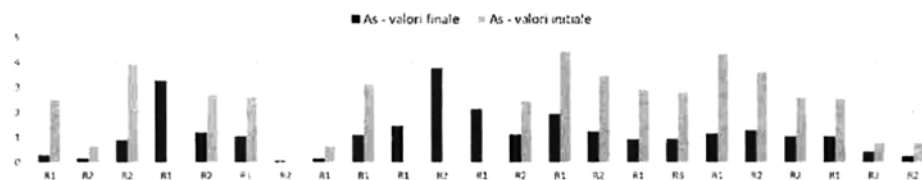


Fig. 35

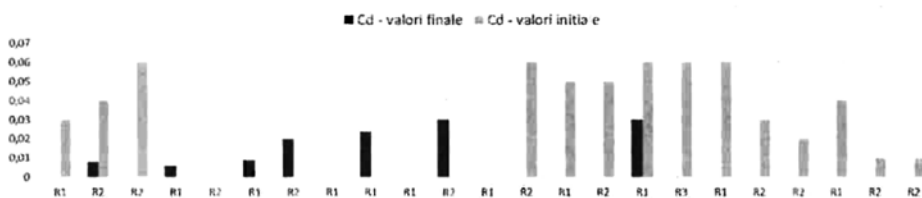


Fig. 36

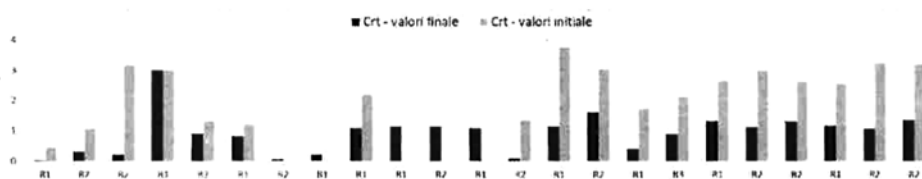


Fig. 37

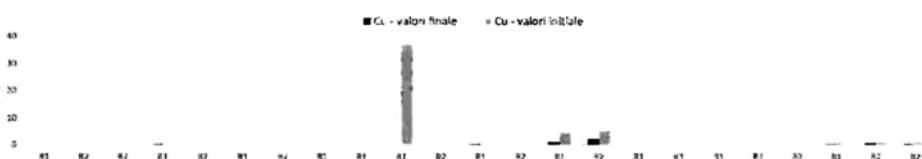


Fig. 38

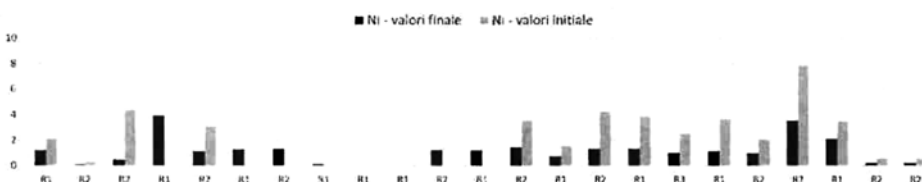


Fig. 39

RO 134684 B1

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).
C09K 17/12 (2006.01).
C02F 11/14 (2006.01).
E21F 15/00 (2006.01).
C10C 3/02 (2006.01)

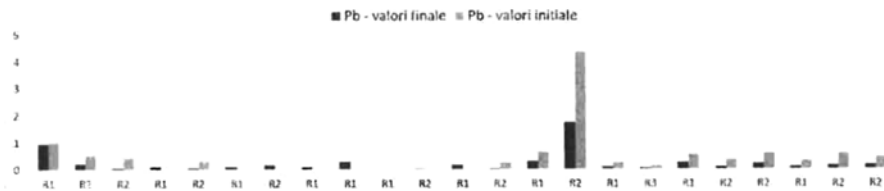


Fig. 40

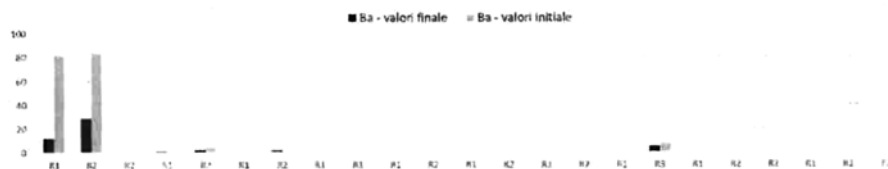


Fig. 41

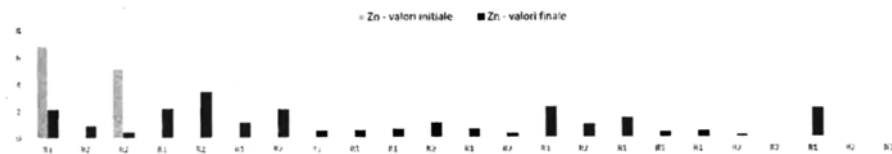


Fig. 42

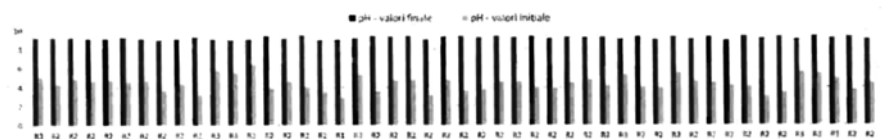


Fig. 43

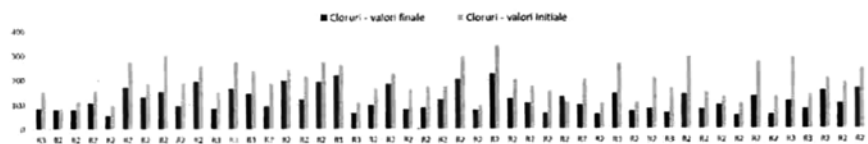


Fig. 44

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).;

C09K 17/12 (2006.01).

C02F 11/14 (2006.01).

E21F 15/00 (2006.01).

C10C 3/02 (2006.01)

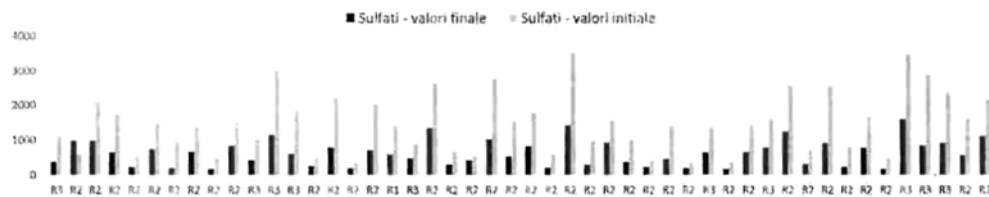


Fig. 45

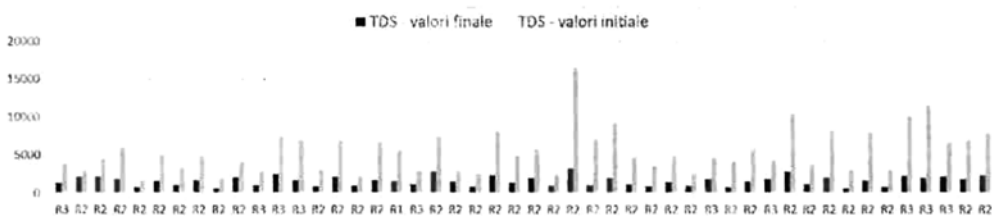


Fig. 46

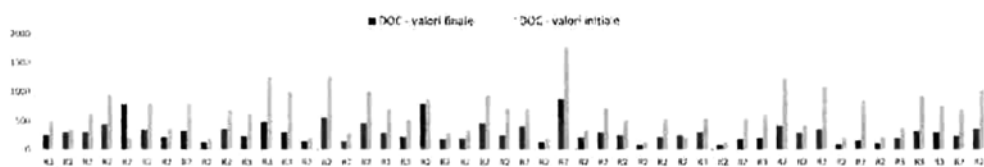


Fig. 47

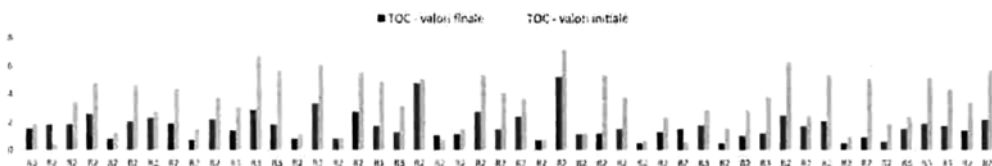


Fig. 48

RO 134684 B1

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01),
C09K 17/12 (2006.01),
C02F 11/14 (2006.01),
E21F 15/00 (2006.01),
C10C 3/02 (2006.01)

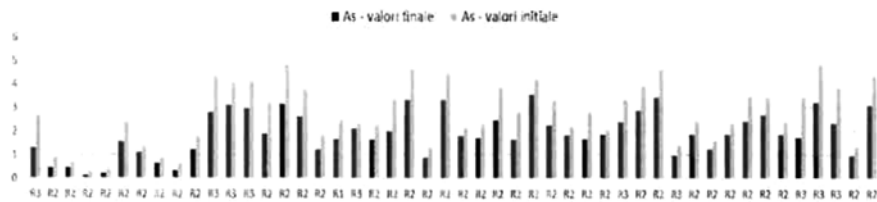


Fig. 49

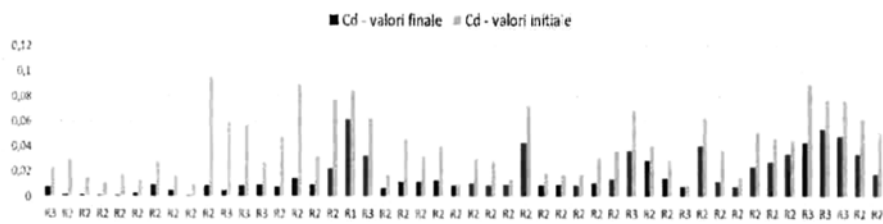


Fig. 50

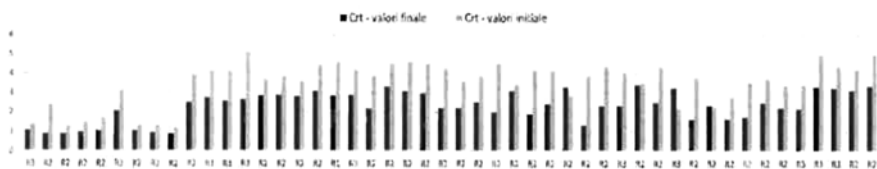


Fig. 51

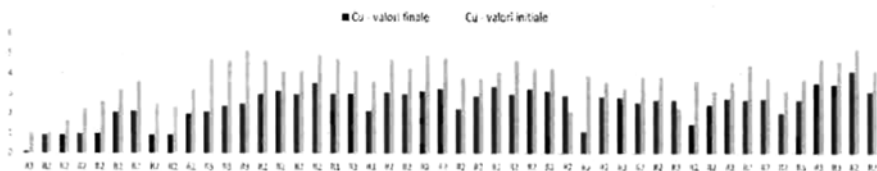


Fig. 52

(51) Int.Cl.

B09C 1/08 (2006.01).
C09K 17/12 (2006.01).
C02F 11/14 (2006.01).
E21F 15/00 (2006.01).
C10C 3/02 (2006.01)

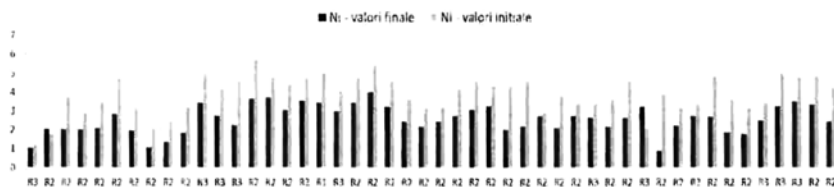


Fig. 53

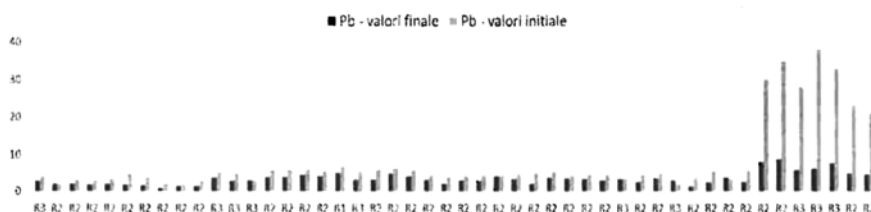


Fig. 54

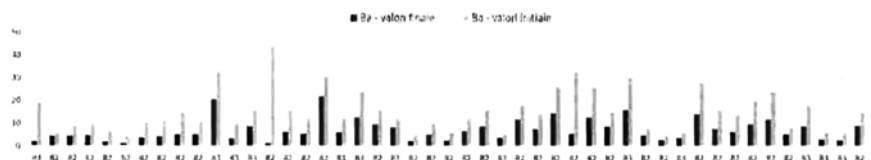


Fig. 55

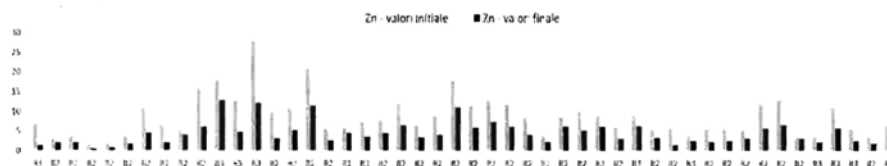


Fig. 56



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 575/2021