



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00511

(22) Data de depozit: 10.06.2010

(41) Data publicării cererii:
30.01.2012 BOPI nr. 1/2012

(71) Solicitant:
• COLUMBEANU ION, STR.URUGUAY
NR.5, BL.3, ET.1, AP.6, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• COLUMBEANU ADRIAN IRINEL,
STR.URUGUAY NR.5, BL.3, ET.1, AP.6,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU PREPARAREA UNUI ABSORBANT PE
BAZA UNUI AMESTEC STABILIZAT DE ANHIDRIT SOLUBIL
ȘI ANHIDRIT INSOLUBIL, ABSORBANTUL ASTFEL OBȚINUT
ȘI PROCEDEU PENTRU DEPOLUAREA DEVERSĂRIILOR DE
HIDROPOLUANȚI UTILIZÂND ACEST ABSORBANT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material absorbant, la un procedeu pentru obținerea acestuia și la un procedeu de depoluare, utilizând materialul absorbant. Materialul conform invenției constă dintr-un amestec de 75...95% anhidridă solubilă, 5...25% anhidridă puțin solubilă și până la 5% semihidrat beta, eventual, aditivi specifici. Procedeu conform invenției constă din tratarea termică în șarje sau în flux continuu, într-un tunel, în care, într-o primă etapă, gipsul este expus la o temperatură de 190...240°C, timp de până la 5 s, la o trecere de sub 1 s prin zona unor ajutaje de evacuare din camera de

ardere, când particulele sunt expuse unei temperaturi de 280...435°C, într-o a doua etapă produsul este supus unui șoc termic, prin reducerea bruscă, în 0,1...10 s, a temperaturii la 60...90°C, la o viteză de antrenare a produsului prin tunel de 4...40 m/s. Procedeu de depoluare, conform invenției, constă din pulverizarea materialului absorbant peste materialul poluant, într-o cantitate de 1,5...3 ori mai mare față de cantitatea de hidropoluant.

Revendicări: 4



18

Procedeu pentru prepararea unui absorbant pe baza unui amestec stabilizat de anhidrit solubil și anhidrit insolubil, absorbantul astfel obținut și procedeu pentru depoluarea deversărilor de hidropoluanti utilizând acest absorbant

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a unui hidroabsorbant solubil stabilizat, pe baza unui amestec de anhidridă solubilă cu mare capacitate higroscopică cu anhidridă puțin solubilă cu stabilitate menținută în timp, invenția având ca obiect și hidroabsorbantul obținut prin aplicarea acestui procedeu.

Invenția are, de asemenea ca obiect un procedeu pentru depoluarea deversărilor de hidropoluanti, atât din medii solide cât și din medii lichide, utilizând acest hidroabsorbant solubil stabilizat.

Pe baza ultimelor statistici (citate de exemplu de brevetul SUA 5244503/93) se estimează că, anual, cantitatea de produse care poluează mările și oceanele este de circa 6 milioane tone, din care:

- 35% din tancuri petroliere (25% din curățirea acestora și 10% din accidente);
- 10% din surse naturale;
- 1% din forajul marin;
- 54% din această cantitate ajunge în mări și oceane de pe uscat, prin râuri, ploii și alte efecte.

S-a stabilit că, la ora actuală, poluarea cu produse petroliere amenință echilibrul ecologic la nivel planetar.

Pentru evitarea unei catastrofe ecologice, în întreaga lume se depun eforturi pentru reducerea poluării cu produse petroliere.

Pentru evaluarea cantitativă a fenomenului, legislațiile diferitelor țări au stabilit (pentru apele reziduale) norme privind:

- concentrația maximă, admisă, de hidrocarburi;
- concentrația maximă, admisă, de materiale în suspensie;
- concentrația maximă, admisă, în fenoli etc.

Analizând posibilitățile de reducere a cantităților de produse petroliere, deversate în râuri, mări și oceane, odată cu apele reziduale, se constată că problema nu este deloc simplă.

Astfel, pe de o parte, natura produselor petroliere care poluează apele reziduale, variază de la o zonă la alta, iar, uneori chiar în cadrul aceleiași zone, variază



10-06-2010

pe parcursul unei perioade de timp. Pentru a face față acestor condiții, deosebit de variate, a fost imaginat un număr mare de procedee pentru decontaminarea apelor reziduale de produse petroliere.

Pe de altă parte, gradul de poluare cu produse petroliere a apelor reziduale, variază în limite largi de-a lungul unei perioade de timp; corelat cu gradul de poluare al acestor ape, de cele mai multe ori, instalațiile de decontaminare sunt deosebit de complexe.

În sfârșit, ca o reflectare a celor afirmate anterior, numărul de brevete în temă este deosebit de mare, iar adaptarea unei variante de decontaminare optimă pentru o situație dată impune o abordare sistematică a problemei.

O încercare de sistematizare a procedeeelor și instalațiilor de separare a produselor petroliere din apele reziduale, o găsim în brevetul PCT 87/02595; conform celor arătate în acest brevet, separarea poate fi realizată cu mijloace mecanice, biologice și/sau chimice; de asemenea, se arată că o instalație pentru decontaminarea apelor reziduale de produse petroliere poate cuprinde una sau mai multe etape de purificare, utilizând mijloace de un singur tip, sau conținând mijloace de natură diferită.

O altă sistematizare a procedeeelor și instalațiilor de separare a aceleiași gen de amestecuri este făcută în brevetul PCT 88/04193. Conform celor arătate în acest brevet, tehnologiile curente de separare și purificare a lichidelor pot fi grupate în: metode chimice, sisteme de filtrare (metode fizice) și în tehnici de schimbare de fază.

Se constată că, deși clasificarea este mai puțin generalizată decât în cazul precedent, introduce o categorie nouă de soluții, respectiv tehnicile de schimbare de fază.

O altă sistematizare, evident a aceleiași categorii de soluții, este făcută în brevetul FR. 2487690/1982; în conformitate cu cele arătate în acest brevet, separarea produselor petroliere (hidrocarburi sau uleiuri) din apă se poate face prin: gravitație, filtrare, absorbție, coalescență, filtrare cu aer (flotație), tratament biologic, tratament electrochimic, tratament fizico-chimic și prin granulare.

Se constată, pe de o parte că deși procedeele de separare sunt negrupate după natura lor (mecanice, chimice etc.) brevetul citat enumeră totuși mai multe tipuri de soluții tehnice pentru decontaminarea apelor reziduale; pe de o altă parte, sistematizarea propusă nu face o distincție netă între tipurile de procedee de separare (gravitație, filtrare, etc.) și tipurile de instalații (de ex. folosind procedee fizico-chimice).

În sfârșit, o altă sistematizare pe baza numărului de etape de purificare (decontaminare) este făcută în brevetul Ro. 79116/1982; conform acestuia, pentru

decontaminarea apelor reziduale industriale se folosesc pentru tratări tehnologice secvențiale, respectiv primară, intermediară, secundară și terțiară, gradul de purificare al apei îmbunătățindu-se după fiecare etapă.

Pe de altă parte, trebuie observat că fiecare procedeu de separare se poate dovedi eficient pentru o anumită categorie de produse (respectiv la un anumit tip și procent de hidrocarburi în apă) în timp ce pentru altele se poate dovedi total necorespunzător.

Făcînd din nou apel la brevetul FR. 2487690/1982, se observă că:

- procedeul de separare prin gravitație poate fi aplicat numai particulelor mari de ulei (hidrocarburi) în apă, fiind inutilizabil pentru uleiul fin divizat; în plus, pentru înlăturarea așa numitelor marea negre, aplicarea procedurii poate fi, eventual, doar o etapă, în prealabil trebuind recuperate apele infestate și abia apoi curățate;

- procedeul de separare a uleiului (hidrocarburilor) prin filtrare este eficace în cazul amestecurilor imiscibile avînd particulele fin divizate; în schimb provoacă colmatarea frecventă a filtrelor și implică echipamente deosebite pentru prevenirea colmatării sau, după caz, a decolmatării; ca și în cazul precedent, pentru înlăturarea marea negre, aplicarea procedurii poate fi, eventual, doar o etapă ;

- procedeul de separare prin flotație nu este aplicabil particulelor de ulei (hidrocarburi) fin divizate, implicînd și el utilizarea unor echipamente complexe;

- procedeul biologic se poate dovedi eficient în anumite condiții, dar necesită o perioadă îndelungată de tratare a amestecului, implicînd totodată, la volume mari de amestec ce necesită a fi tratat, spații extinse; și acest procedeu trebuie privit ca o ultimă fază a unor procedee mai complexe, putîndu-se aplica numai după recuperarea poluanților din mediile poluate ;

- procedeele chimice, adesea utilizînd absorbânți cu caracter lipofil, au un cost ridicat și necesită o manoperă importantă. (De altfel, și în brevetul PCT 88/04193 este subliniat faptul că procedeele chimice de separare a amestecurilor imiscibile de hidrocarburi în apă sunt costisitoare și necesită mult spațiu și manoperă.)

Toate aceste afirmații vin în susținerea celor arătate în brevetul Ro 79116/82, în sensul că, în general, pentru o bună purificare a apelor reziduale, este necesar un proces care să se desfășoare în mai multe etape, în fiecare etapă apelînd la un procedeu optim, în raport cu natura impurităților și cu conținutul de impurități al amestecului.

Așa cum am arătat, unul din procedeele de depoluare a deversărilor de hidropoluanti pe bază de hidrocarburi constă în utilizarea unor procedee chimice, un

caz particular fiind cel de utilizare a unor substanțe absorbante pentru separarea substanței/substanțelor poluante.

Prin absorbție se înțelege p[er]trunderea [n]i reparti[ti]e mai mult sau mai pu[te]in uniformă a unei substan[te]e în masa total[ă] a altei substan[te]e; substan[ta] care absoarbe se nume[ș]te absorbant, iar substan[ta] care este absorbit[ă] se nume[ș]te absorbat.

În cazul prezentei inven[ti]ii absorbatul îl reprezintă, în principal, deversările de hidrocarburi în mediul lichid, și în special în apa mărilor și oceanelor, sau de pe suprafața solului, scopul inven[ti]ei fiind descrierea unui nou absorbant, a procedurii de obținere a acestuia și celui de utilizare a acestuia pentru depoluarea mediilor lichide și solide contaminate cu hidrocarburi sau derivați ai acestora.

Literatura de brevete prezint[ă] o serie de materiale absorbante cu performan[te]e remarcabile [n]i compozi[ti]e foarte variat[ă] care pot fi împ[r]e[ri]te în mai multe grupe:

- I - absorbant[ă]i ob[te]nu[te] din materiale celulozice sau derivate ale celulozei
- II - absorbant[ă]i ob[te]nu[te] din silice ars[ă] tratată cu anumi[te] compu[și] chimici
- III - absorbant[ă]i pe baz[ă] de polimeri
- IV - alte materiale absorbante
- V - folosirea compu[ș]ilor cu con[ținut] de calciu ca agenți de îmbun[t]ire a absorb[ti]ei

În grupa a cincea sunt prezentate solu[ti]i de recuperare/indeprtare a [c]e[ri]urilor grele folosind diferi[te] compu[și] ai calciului. Din această grup[ă] exemplificăm cu brevetul EP nr. 0345668/1989 cererea de brevet Fran[ța] nr. 2 655 349/1991 și brevetul DE 4108089.

În brevetul EP nr. 0345668 – Procedeu de îndep[ă]rtare a reziduurilor petroliere din zona malurilor - este prezentat[ă] o metod[ă] de reducere a vâscozității [c]e[ri]urilor grele prin adaos de var nestins care în contact cu apa produce o degajare puternic[ă] de c[ă]ldur[ă] care determin[ă] scăderea vâscozității [c]e[ri]ului; ca urmare a reducerii vâscozității, absorb[ti]a [c]e[ri]ului se poate face mai ușor apoi cu ajutorul unor materiale granulare.

Se poate constata că, în acest brevet, materialul pe bază de calciu folosit nu este propriu-zis un absorbant, ci o substanță care ajută la îmbunătățirea acțiunii absorbant[ă]ilor folosiți.

În cererea de brevet Fran[ța] nr. 2 655 349 este descris un « Procedeu pentru neutralizarea poluării mediilor lichide sau solide prin deversări de hidrocarburi»; conform acestuia, se împrăștie pe suprafața poluată sulfat de calciu cel puțin parțial

deshidarat și se caracterizează prin aceea că se utilizează sulfat de calciu provenind din deshidratarea parțială a gipsului natural, adus la un grad de deshidratare convenabil prin tratarea termică la o temperatură cuprinsă între 100 și 170 grade și de preferință între 130 și 160 grade.

Produsul care stă la baza procedurii este un sulfat de calciu semihidratat, obținut prin deshidratarea parțială a gipsului natural; în funcție de temperatura utilizată și de durata tratamentului s-au obținut fracțiuni mai mult sau mai puțin deshidratate care au proprietăți diferite în ceea ce privește absorbția diferitelor faze ale hidrocarburilor poluante. Din descrierea brevetului menționat rezultă că temperatura optimă de deshidratare este de 135 – 140 grade celsius pe parcursul a 1 – 4 ore, efectul optim fiind obținut în urma unui tratament termic de cca 2 ore. Se obține un produs pulverulent având o granulație de 1 – 100 micrometri (și de preferință 2 – 50 micrometri) care este pulverizat peste suprafața poluată cu hidrocarburi grele, produsul pulverizat absorbind poluantul.

Și în brevetul DE 4108089 este descris un procedeu de depoluare a mediilor lichide sau solide poluate prin deversări de hidrocarburi grele; și în acest caz se folosește o pulbere de gips semihidratat care este pulverizat în unul sau mai multe straturi, având o grosime de 0,5 – 3 cm, peste zona poluată; conform acestui brevet, în cazul decontaminării solului, este indicată și pulverizarea cu apă, pentru a crea o crustă de gips poros care să absoarbă hidrocarbura poluantă; umectarea poate fi omisă dacă este umiditate suficientă pentru a forma un dihidrat. De asemenea, conform acestui brevet, cantitatea de material utilizat depinde de grosimea stratului de marea neagră, dar de regulă aceasta trebuie să fie de 2 – 4 ori mai mare decât cantitatea materialului poluant.

Deoarece greutatea specifică de petrol este 0.7 - 0.95 g / cm³, acesta plutește pe suprafața mării, în timp ce densitatea gipsului este de 1,8 g / cm³ astfel că după ce absoarbe materialul poluant (în acest caz țiteiul) acesta se depune pe fundul mării, acesta urmând a fi extras sau acoperit cu alte materiale pentru a preveni dezagregarea agregatelor de sulfat de calciu și, prin aceasta, re-poluarea mediului.

Principalul dezavantaj al acestor ultime două soluții constă în faptul că utilizează ca absorbant sulfat de calciu semihidratat cu mare potențial de rehidratare în medii umede, astfel că acesta se poate deprecia rapid, înainte de utilizare, în cazul folosirii acestuia pentru înlăturarea marelor negre din zonele oceanice și/sau marine; pe de altă parte, ambele soluții au și dezavantajul că agregatele de sulfat de calciu

impregnate cu hidrocarburile absorbite se decantează pe fundul apei (oceanului sau mării) putând redeveni surse de poluare.

Scopul invenției îl constituie obținerea unui nou material, cu caracteristici îmbunătățite, utilizat pentru înlăturarea poluării cu hidropoluanti, respectiv cu hidrocarburi grele și în special de înlăturare a marelor negre, a unui nou procedeu de fabricare a sa pe cale industrială, cât și a unui nou procedeu de depoluare a mediilor poluate cu hidropoluanti, utilizând acest material.

Procedeu pentru prepararea unui absorbant pe baza unui amestec stabilizat de anhidrit solubil și anhidrit insolubil prin tratarea termică în șarje sau în flux continuu, constă în aceea că, într-o primă etapă, de expunere, produsul tratat (gips natural sau industrial cu o granulație de până la 8 mm) este expus în tunelul de ardere la o temperatura de 190-240 grade C pentru o perioada de timp între 0,15 și 5 sec. Tot în această etapă, pe durata (de sub o secundă) de trecere a particulelor de material prin zona unor ajutaje de evacuare din camera de ardere, acestea fiind expuse unei temperaturi de 280-435 grade C, într-o a doua etapă, produsul fiind expus unui șoc termic (tot flash) temperatura reducându-se brusc (în 0,1 – 10 sec) de la 190 – 240 grade, cât avea în tunel, la 60-90 grade C, viteza de antrenare a produsului prin tunel fiind de 4 – 40 m/sec iar debitul masic fiind de 5 – 15 tone/oră, produsul obținut fiind un amestec de faze ale sulfatului de calciu ce au la interior un nucleu de anhidrida III înconjurat la suprafață de o crustă de anhidrida II, produsul având la intrare o granulometrie de până la 8 milimetri iar la ieșire de 5-20 microni, opțional, în prima etapă, simultan cu tratamentul termic, produsul este supus și unui tratament mecanic, prin impactarea particulelor materialelor de niște șicane din tunel sau de pereții acestuia.

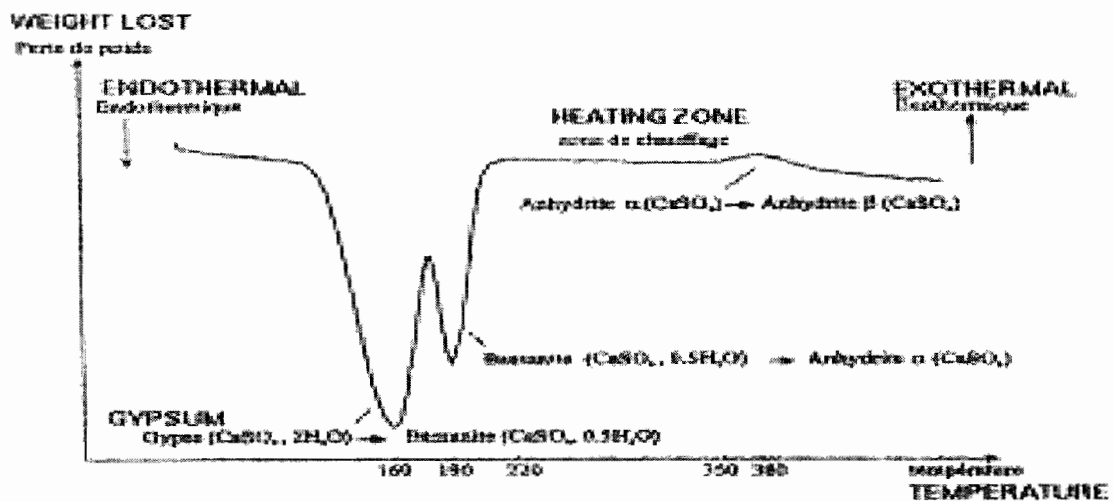
Material absorbant pe bază de sulfat de calciu deshidrat este constituit dintr-un amestec de 75 – 95% anhidridă solubilă, 5 – 25% anhidridă puțin solubilă și, opțional, 0 – 5% semihidrat beta, cărui i se pot adăuga aditivi ca de exemplu agenți tensioactivi, produsul având o granulometrie fină (5 -50 microni, preferabil 6-8 microni).

Procedeu pentru depoluarea deversărilor de hidropoluanti, utilizând ca material absorbant absorbanți pe bază de sulfat de calciu deshidratați, pulverizați pe suprafața materialului poluant constă în folosirea unui amestec de 75 – 95% anhidridă solubilă, 5 – 25% anhidridă puțin solubilă și, opțional, 0 – 5% semihidrat beta, cărui i se pot adăuga aditivi ca de exemplu agenți tensioactivi, dispersanți sau folculanți care să ajute la fărâmițarea petelor de hidropoluanti, produsul având o granulometrie fină (5 -50 microni, preferabil 6-8 microni) și care pulverizat peste materialul poluant într-o

cantitate reprezentând 1,5-3 ori cantitatea hidropoluantului, determină constituirea de nuclee de anhidridă solubilă înconjurată de cruste de anhidridă insolubilă ce le stabilizează, agregatul format în urma rehidratării și care înglobează materialul poluant fiind recuperat prin filtrare, cu ajutorul unor plase mobile, fixate pe barajele care delimitează zona poluată, sau fiind absorbit cu ajutorul unor pompe de mare capacitate.

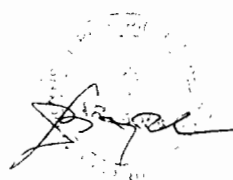
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției cu privire la procedeul de obținere a unui absorbant pe bază sulfatică și respectiv la procedeul pentru depoluarea deversarilor de hidropoluanti utilizând acest absorbant.

Din literatura de specialitate, se știe că, prin încălzire, în funcție de temperatură și de durata tratamentului se obțin grade diferite de deshidratare a sulfatului de calciu (gips natural și/sau sintetic), obținându-se fracțiuni mai mult sau mai puțin deshidratate care au proprietăți diferite în ceea ce privește absorbția apei; în literatura de specialitate se arată că (a se vedea și graficul de mai jos) printr-o injecție de energie termică, gipsul devine, în funcție de gradientul și durata tratamentului aplicat, $\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$, unde ϵ poate varia între 0 și 1, prin deshidratarea produsul trecând prin mai multe faze, fiecare din aceste faze are grade diferite de higroscopicitate, timp diferit de solidificare, rezistență mecanică diferită :



Courbe de déshydratation
DEHYDRATION CURVE

- faza denumită « α monoclinic » ($\epsilon = 0,5$), corespunzând unui gips semihidratat, dacă deshidratarea are loc la o temperatură de 110 – 140 grade celsius;
- faza de deshidratare cunoscută ca « semihidrat β » ($\epsilon = 0,5$) dacă deshidratarea are loc la o temperatură de 140 – 180 grade celsius;



- faza de deshidratare intrinsecă (moleculară) cunoscută ca anhidridă III solubilă metastabilă ($\varepsilon = 0,1 - 0,2$) dacă deshidratarea are loc la o temperatură de 190 – 350 grade celsius; anhidrida III constituie o fază metastabilă, deosebit de higroscopică și care se rehidratează rapid, devenind, în funcție de umiditatea mediului, semihidrat;
- faza de deshidratare cunoscută ca anhidrida II solubilă ($\varepsilon = 0,06 - 0,1$) dacă deshidratarea are loc la o temperatură de 350 – 380 grade celsius;
- faza de deshidratare cunoscută ca anhidridă II insolubilă ($\varepsilon = 0$) dacă deshidratarea are loc la o temperatură de peste 380 grade celsius.

Din punctul de vedere al prezentei invenții, datorită higroscopicității ridicate, utilizarea anhidridei III ar putea fi deosebit de eficientă deoarece se agregă deosebit de repede (absorbând, odată cu apa și hidrocarburile poluante), iar pe de altă parte, având o rezistență mecanică ridicată, odată trecută în faza de agregat, s-ar reduce riscul repoluării prin dezagregare; problema este că starea este puternic instabilă, și, așa cum am arătat, funcție de umiditatea mediului, prin rehidratare redevine semihidrat, iar această fază ar putea fi utilizată pentru depoluare dacă ar putea fi stabilizată.

Conform invenției, absorbantul utilizat pentru depoluarea mediilor poluate cu hidrocarburi sau derivați ai acestora este pe baza sulfatică și este obținut pe cale industrială în urma unei game multiple de tratamente cum ar fi cel termic de deshidratare sau cel termomecanic de deshidratare însoțită de impactare, ambele fiind sau nu completate prin aplicarea la sfârșitul procesului a unui șoc termic negativ.

Aceste tratamente pot fi aplicate fie pe loturi (ca de exemplu în cuptoare rotative) sau în flux continuu (ca de exemplu în diverse tipuri de instalații industriale, un caz particular fiind așa numitele instalații de tip turbo-flash), asupra sulfatului de calciu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsului) natural după cum pot fi aplicate și asupra sulfatului de calciu sintetic (denumit și industrial) cum ar fi sulfogipsul, fosfogipsul, titanogipsul, borogipsul, etc., toate aceste tipuri de gips sintetic fiind deșeuri rezultate în urma unor diverse procese industriale cum ar fi procesul de desulfurare a fumului rezultat în urma arderii cărbunelui în termocentrale (sulfogipsul), sau procesul de fabricare a îngrășamintelor chimice (fosfogipsul), etc.).

Este de subliniat că materia primă există din abundență inclusiv și sub forma unor produse reziduale, în lume existând stocuri enorme de fosfogips, situate în țările ce au avut puternice industrii de fabricare a îngrășamintelor chimice (cum ar fi Marocul sau România - la Bacău, Turnu Magurele sau Năvodari) cât și stocuri și mai mari de sulfogips acestea fiind și în continuă creștere deoarece în majoritatea țărilor dezvoltate,

cu excepția încă a României, filtrarea (desulfurarea) termocentralelor este obligatorie, fiecare din termocentrale producând minim 500.000 tone de sulfogips/an.

Așa cum am arătat, prin încălzire, se inițiază procesul de deshidratare intrinsecă (moleculară) a gipsului (natural sau sintetic) prin pierderea unei părți (funcție de parametrii și în special funcție de gradientul procesului de încălzire folosit) din cele 2 molecule de H₂O aflate în formula gipsului în stare normală de temperatură la 20 grade C.

Astfel, printr-o injecție de energie termică, gipsul CaSO₄.2 H₂O devine, funcție de gradientul și durata tratamentului aplicat, CaSO₄. ε H₂O, unde ε poate varia între 0 și 1.

De remarcat ca oricare proces de transformare a gipsului într-un astfel de absorbant se face fără degajare de CO₂, fapt deosebit de important deoarece procedeul descris este nepoluant pentru mediu.

Conform invenției, dintre toate metodele de tratare a gipsului în vederea deshidratării și care să permită obținerea diverselor faze specifice, cea optimă și recomandată constă în aplicarea următorului tratament industrial, aplicat, de preferință, prin trecerea produsului în flux continuu printr-un tunel de deshidratare:

a) într-o primă etapă, expunerea produsul tratat (gips natural sau industrial cu o granulație de până la 8 mm) este expus într-un tunelul de ardere la o temperatură de 190-240 grade C pentru o perioadă de timp între 0,15 și 5 sec. Tot în această etapă, produsul fiind antrenat în camera de ardere de un jet de aer, pentru perioade scurte de timp, trece prin zona unor ajutaje de evacuare din camera de ardere, unde temperatura este de 280-435 grade C; din acest motiv, tot în această etapă (respectiv pe durata trecerii în apropierea ajutajelor de evacuare din camera de ardere) produsul este expus - pentru o perioadă redusă de timp (de regulă « flash », respectiv pentru o durată de sub o secundă), la o temperatură cuprinsă în gama 280-435 grade C . Datorită intervalului de timp redus în care produsul este tratat termic, în literatura de specialitate această fază mai este cunoscută și ca fiind o etapă «flash» de deshidratare la o temperatură dată .

Opțional, pentru ca în această etapă produsul să sufere și un tratament mecanic, tunelul poate avea în zona corespunzătoare aplicării primei etape, niște șicane (într-o variantă forma tunelului corespunzătoare aplicării acestei etape, poate fi circulară, astfel încât produsul care trece prin tunel se va lovi de pereții corespunzători circumferinței exterioare a tunelului), astfel încât, în parcurgerea traseului, gipsul supus tratamentului să se lovească de pereții tunelului (suferind așa numitul tratament de « impactare »); ca urmare a procesului de impactare a șicanelor sau, după caz, a pereților tunelului, se

obține micronizarea particulelor de sulfat de calciu (gips natural sau industrial) de la gama de până la 8 mm admisibilă la intrare la gama 5-20 micrometri (preferabil 6-8 micrometri) obținută la ieșirea din zona tunelului, corespunzătoare aplicării acestei etape.

Ca urmare a procesului de impactare a pereților tunelului concomitent cu expunerea foarte scurtă (de tip flash) în camera de ardere a particulelor astfel micronizate la temperatura ridicată indicată mai sus (280-435 grade C), datorită gradientului diferit de temperatură aplicată exteriorului și interiorului microparticulelor, o mare parte dintre ele vor ajunge să fie constituite dintr-un nucleu de anhidridă III înconjurat de o crustă de anhidridă II ;

b) în etapa următoare produsul este expus unui șoc termic (tot flash) temperatura reducându-se brusc (în 0,1 – 10 sec) de la 190 – 240 grade, cât avea în tunel, la 60-90 grade C.

Conform invenției, în cazul tratării termice a sulfatului de calciu în flux continuu, materialul este antrenat prin tunel cu un jet de aer fierbinte, temperatura acestuia fiind cea corespunzătoare fiecărei etape descrisă anterior; viteza de antrenare a gipsului prin tunel trebuie să fie de 4 – 40 m/sec, debitul maxim prin tunel fiind de până la 5 – 15 tone/oră, de preferință 10 – 12 tone/oră.

Ca urmare a aplicării acestui tratament termic sulfatului de calciu (gips natural sau industrial) la capătul procesului se obține un amestec optim între:

- faza de deshidratare intrinsecă (moleculară) cunoscută ca anhidridă III solubilă stabilă constituită dintr-un nucleu de anhidridă III înconjurat de o crustă de anhidridă II. Această fază ($\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$, unde $\varepsilon = 0,1 - 0,2$) are cinetica de rehidratare limitată în comparație cu cea a anhidridei III solubilă metastabilă grație tratamentului de impactare aplicat în prima etapă astfel că, păstrând caracteristicile mecanice și fizice ale anhidridei III, trecerea acesteia în faza semihidratată datorită umidității atmosferice se face mult mai încet;
- faza de deshidratare cunoscută ca anhidridă II solubilă ($\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$, unde $\varepsilon = 0,06-0,1$);
- faza de deshidratare cunoscută ca anhidridă II insolubilă ($\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$, unde $\varepsilon = 0$);
- faza de deshidratare cunoscută ca semihidrat beta ($\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$, unde $\varepsilon = 0,5$).

Obținerea celor 4 faze într-un amestec optim se face prin jocul de temperaturi combinat cu impactarea mecanică, ceea ce conduce la obținerea unui amestec optim de particule din cele 4 faze împreună cu particule hibrid ce au la interior un nucleu de anhidridă III înconjurat la suprafață de o crustă de anhidridă II.



În acest caz, așa cum am arătat și cum este prezentat și în literatura de specialitate, anhidrida solubilă asigură funcția higroscopica, iar anhidrida puțin solubilă asigură stabilitatea în timp a amestecului. La sfârșit se obține un produs stabil cu granulometrie foarte fină (între 5 și 50 micrometri, preferabil între 6-8 micrometri) de particule, ce conține în amestec diferite faze de deshidratare ale sulfatului de calciu:

- 75 – 95% anhidrida solubilă ce conferă higroscopicitate,
 - 5 – 25% anhidrida puțin solubilă ce conferă stabilitate în timp a performanțelor, transportabilitate și mai ales o păstrabilitate și stocare extinsă în condiții normale de depozitare,
 - iar uneori 0 – 5% semihidrat beta ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) sau chiar slabe urme de particule de sulfat de calciu netransformat.
- acestuia i se pot adăuga aditivi ca de exemplu agenți tensioactivi, dispersanți sau folculanți care să ajute la fărâmițarea petelor de hidropoluanți.

Ca urmare a tratamentului nu se obține numai un gips semideshidratat, ci unul puternic deshidratat și, ca urmare, deosebit de higroscop, având o ganulație de 5 – 50 (preferabil 6-8) micrometri.

În acest caz, așa cum am arătat și cum este prezentat și în literatura de specialitate, anhidrida solubilă asigură funcția higroscopica, iar anhidrida puțin solubilă asigură stabilitatea în timp a amestecului.

Produsul utilizat, absorbantul pe bază sulfatică, descris, păstrează caracteristicile higroscopice ale anhidridei III metastabile, dar datorită structurii cristaline devine stabil, (asigurând astfel un termen de păstrare în saci de minim 6 luni).

Datorită acestor caracteristici, produsul poate fi folosit ca absorbant pentru depoluarea mediilor (lichide sau solide) poluate cu hidrocarburi sau derivați ai acestora.

Ca și în cazul brevetelor citate în stadiul cunoscut al tehnicii (FR 2733496 și DE 4108089) pentru depoluarea mediilor (solide sau lichide) cu hidrocarburi sau derivați ai acestora, absorbantul sulfatic obținut conform procedurii descrise anterior este pulverizat peste suprafața poluată; cantitatea de material utilizat depinde de grosimea stratului poluant, dar de regulă, datorită higroscopicității ridicate a anhidridei III solubilă stabilă (constituită dintr-un nucleu de anhidrida III înconjurat de o crustă de anhidrida II), aceasta nu trebuie să fie de 1,5 – 3 ori mai mare decât cantitatea materialului poluant.

În cazul marelor negre, în vederea aprecierii corecte a cantității necesare de hidrolizant sulfatic (utilizat în acest caz ca absorbant), de preferință pata de petrol este

mai întâi subdivizată în zone care sunt înconjurate cu baraje plutitoare, hidroliantul sulfatic fiind pulverizat pe fiecare din zonele respective.

Din punctul de vedere al prezentei invenții, datorită higroscopicității ridicate a materialului descris, în urma reacției de rehidratare cu apa conținută molecular de respectivul hidropoluant, formează un agregat (un pietris sau o crustă), cu greutatea specifică în general de peste 1.000 kg/m³ (de regulă 1500-2000 kg/m³), acest absorbant înglobând, prin absorbție în masa sa, o cantitate de hidropoluant, mai mare decât în cazul folosirii semihidraților de sulfat de calciu.

Fiind mai dens decât apa, agregatul format are tendința de a se scufunda, astfel că acesta poate fi recuperat, de exemplu cu ajutorul unor plase mobile cu ochiuri suficient de fine, fixate pe elementele constitutive ale barajelor plutitoare, încărcat în vase speciale și apoi mult mai ușor evacuat din zona poluată; în altă variantă, cu ajutorul unor pompe de mare debit, amestecul de apă și agregat (conținând materialul poluant) este absorbit și trecut apoi prin niște filtre, apa fiind evacuată, iar agregatele conținând materialul poluant sunt reținute în vederea evacuării.

Mai trebuie subliniat că, deoarece agregatele rezultate ca urmare a utilizării anhidridei III sunt mult mai rezistente mecanic decât cele rezultate din utilizarea semihidratului sulfatic pentru depoluare, eventualele agregate care nu sunt reținute prin filtrare și se depun pe fundul apei, constituind un pericol mult mai redus de recontaminare a mediului, față de soluția descrisă în brevetul DE 4108089.

Procedeul pentru depoluarea deversărilor de hidropoluanți, așa cum a fost descris poate fi utilizat atât pentru depoluarea deversărilor de hidropoluanți (cum ar fi hidrocarburile ușoare - cu până la 10 atomi de carbon, sau grele - cu peste 10 atomi de carbon, cum ar fi petrolul ușor, petrolul greu, uleiuri, etc.) dar și pentru depoluarea de alti poluanți similari ce conțin molecular apă (cum ar fi grăsimi, unsori, alte chimicale lichide sau semilichide); pe de altă parte, așa cum rezultă și din descrierea invenției, procedeul poate fi aplicat atât în medii lichide (cum ar fi ape marine, lacustre sau curgătoare, industriale, casnice, etc.) cât și pe medii solide (cum ar fi plaje, pamânt, dușumele, etc.) folosind diverse tipuri de absorbanti pe bază sulfatică.

REVENDICĂRI

1 . Procedeu pentru prepararea unui absorbant pe baza unui amestec stabilizat de anhidrit solubil și anhidrit insolubil prin tratarea termică în șarje sau în flux continuu, într-un tunel **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, expunerea produsul tratat (gips natural sau industrial cu o granulație de până la 8 mm) este expus în tunelul de ardere la o temperatura de 190-240 grade C pentru o perioada de timp între 0,15 si 5 sec, tot în această etapă, pe durata (de sub o secundă) de trecere a particulelor de material prin zona unor ajutăje de evacuare din camera de ardere, acestea fiind expuse unei temperaturi de 280-435 grade C, într-o a doua etapă, produsul fiind expus unui șoc termic (tot flash) temperatura reducându-se brusc (în 0,1 – 10 sec) de la 190 – 240 grade, cât avea în tunel, la 60-90 grade C, viteza de antrenare a produsului prin tunel fiind de 4 – 40 m/sec, iar debitul masic fiind de 5 – 15 tone/oră, produsul obținut fiind un amestec de faze ale sulfatului de calciu ce au la interior un nucleu de anhidrida III înconjurat la suprafața de o crustă de anhidrida II, produsul având la intrare o granulometrie de până la 8 milimetri, iar la ieșire de 5-20 microni.

2 . Procedeu ca la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, opțional, în prima etapă, simultan cu tratamentul termic, produsul este supus și unui tratament mecanic, prin impactarea particulelor materialelor de niște șicane din tunel sau de pereții acestuia.

3. Material absorbant pe bază de sulfat de calciu deshidrat **caracterizat prin aceea că** este un amestec de 75 – 95% anhidridă solubilă, 5 – 25% anhidridă puțin solubilă și, opțional, 0 – 5% semihidrat beta, căruia i se pot adăuga aditivi ca de exemplu agenți tensioactivi, produsul având o granulometrie fină (5 -50 microni, preferabil 6-8 microni).

4. Procedeu pentru depoluarea deversărilor de hidropoluanți, utilizând ca material absorbant absorbant pe bază de sulfat de calciu deshidratați, pulverizați pe suprafața materialului poluant **caracterizat prin aceea că** pentru depoluare este folosit un amestec de 75 – 95% anhidridă solubilă, 5 – 25% anhidridă puțin solubilă și, opțional, 0 – 5% semihidrat beta, căruia i se pot adăuga aditivi ca de exemplu agenți tensioactivi, dispersanți sau folculanți care să ajute la fărâmițarea petelor de hidropoluanți, produsul având o granulometrie fină (5 -50 microni, preferabil 6-8 microni) și care este pulverizat peste materialul poluant într-o cantitate reprezentând

1,5-3 ori cantitatea hidropoluantului, determină constituirea de nuclee de anhidridă solubilă înconjurată de cruste de anhidridă insolubilă ce le stabilizează, agregatul format în urma rehidratării și care înglobează materialul poluant fiind recuperat prin filtrare, cu ajutorul unor plase mobile, fixate pe barajele care delimitează zona poluată, sau fiind absorbit cu ajutorul unor pompe de mare capacitate.